

河北省涉 VOCs 工业企业 常用治理技术指南

河北省生态环境应急与重污染天气预警中心

2022 年 7 月

前 言

为了进一步控制臭氧及 $PM_{2.5}$ 前体物—挥发性有机物 (VOCs) 的排放, 规范提升工业企业环境治理水平, 以环境高水平治理服务经济高质量发展, 河北省生态环境应急与重污染天气预警中心在日常帮扶、绩效评级工作中, 深入企业, 不断创新方式方法, 帮助企业梳理解答工作中遇到的问题, 并提出合理的改进建议。近期, 我中心组织河北科技大学, 在结合我省挥发性有机物 (VOCs) 治理过程中相关技术使用实际情况和国内外先进治理水平的基础上, 研究编制了《河北省涉 VOCs 工业企业常用治理技术指南》(以下简称技术指南), 规范了活性炭吸附、活性炭吸附脱附-催化燃烧、活性炭吸附-移动催化燃烧脱附、沸石分子筛转轮吸附浓缩-催化燃烧、光催化氧化五种治理技术的使用, 为保证省内工业企业治理效率提供技术指导。

一、吸附技术

（一）选用原则

通过查阅资料和实地调研，对涉 VOCs 重点行业企业的生产工艺、产排污环节、特征污染物等进行比对分析，提出以下治理技术选用原则：

1. 针对生产过程中产生的连续稳定 VOCs 废气宜选用固定床或转轮吸附处理技术，非连续性生产或产生浓度不稳定的 VOCs 废气宜选用固定床吸附处理技术。

2. 当废气 VOCs 浓度较高时，宜先采用冷凝、吸收等回收技术降低废气中 VOCs 含量，再选择适宜吸附技术；采用固定床吸附技术时，当 VOCs 产生量 > 500kg/年，宜配合具有再生、回收、销毁功能的组合处理技术。

3. 当废气中 VOCs 有回收价值时，根据情况宜选用水蒸气、热气流、氮气脱附等方法进行活性炭再生，脱附后的 VOCs 可采用冷凝或液体吸收技术进行富集回收，并确保不凝汽及未吸收废气达标排放；当废气中的 VOCs 不宜回收时，宜采用燃烧工艺进行销毁。

4. 废气中含有 SVOC（漆雾、油滴）及颗粒物时，应配备过滤、电捕集等适宜高效前处理技术，最大限度减少 SVOC 及颗粒物对吸附材料的污染；当废气中含有 CVOC（卤化挥发性有机化合物）时，选用燃烧工艺进行销毁时应控制适宜燃烧温度及废气停留时间，监控二噁英等相关污染物的排放。

(二) 吸附技术要求

1. 过滤+活性炭吸附技术

(1) 适用范围

①适用于 VOCs 产生量 $< 500\text{kg}/\text{年}$ ，排放速率 $< 0.5\text{kg}/\text{h}$ 的 VOCs 废气净化。

②颗粒活性炭废气温度 $\leq 40^\circ\text{C}$ ，湿度 $\text{RH} \leq 50\%$ ；蜂窝活性炭宜采用防水型，废气温度 $\leq 40^\circ\text{C}$ ，湿度 $\text{RH} \leq 60\%$ 。

③该吸附技术不适用于处理含苯乙烯、丙烯酸酯、环己酮、低分子有机酸等易发生聚合、氧化等反应或含有难脱附物质的废气。

④过滤后废气中的颗粒物或油烟 $< 1\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(2) 性能要求

① 预处理单元

a. 对含有酸、碱腐蚀性气体的废气应选用吸收方式进行预处理，处理后废气进行脱水除湿后进入吸附装置。

b. 预处理过滤箱结构设计合理，避免门板、折流板及挡板缝隙较大造成气流短路，宜采用胶条或结构胶密封，不得使未经过滤气体进入后续吸附工艺；多层过滤材料应按照过滤等级高低随气体流动方向由低到高布置，各层过滤材料应间隔一定距离布置，最后一级应选用高于 F7 等级的高效过滤材料，过滤后尾气中颗粒物含量 $< 1\text{mg}/\text{m}^3$ 。过滤装置两端应装压差计，终阻力一般为初阻力

的 1.5-2 倍,当压差表显示超标或过滤材料表面可见附着物过多时,应更换或清理过滤装置,并完善台账记录,妥善处理废吸附材料。

②蜂窝状活性炭吸附单元

a.蜂窝活性炭层表观流速宜 $< 1.2\text{m/s}$ 。

b.吸附装置设计的总压力损失宜 $< 600\text{Pa}$ 。

c.采用一次性活性炭吸附工艺的,应选择碘值 $\geq 650\text{mg/g}$ 的活性炭。

d.蜂窝状活性炭的横向强度不应低于 0.3MPa ,纵向强度不应低于 0.8MPa 。

e.蜂窝活性炭填充量与每小时处理废气量体积之比宜 $\leq 1:5000$,每 $1\text{万 Nm}^3/\text{h}$ 废气处理蜂窝活性炭吸附截面积宜 $\leq 2.3\text{m}^2$ 。

f.活性炭层穿透厚度宜 $> 500\text{mm}$ 。

③颗粒活性炭吸附单元

a.吸附单元吸附废气表观流速宜控制在 $0.2\text{m/s}-0.6\text{m/s}$ 。

b.吸附单元的压力损失宜 $< 2500\text{Pa}$ 。

c.每台颗粒活性炭吸附箱体(罐体)气体流量范围宜选择 $500\text{m}^3/\text{h}-20000\text{m}^3/\text{h}$ 。

d.颗粒活性炭宜选择柱状活性炭, $\phi \leq 5\text{mm}$,碘值 $\geq 800\text{mg/g}$ 。

e.活性炭填充量与每小时处理废气量体积之比宜 $\leq 1:7000$,每 $1\text{万 Nm}^3/\text{h}$ 废气处理颗粒活性炭吸附截面积宜 $\leq 4.6\text{m}^2$ 。

f.活性炭层穿透厚度宜 $> 400\text{mm}$ 。

(3) 设备要求

①活性炭吸附设备部件的结构设计合理，气体流通顺畅、无短路、无死角。

②活性炭吸附装置金属材质应进行防腐处理，连接处均应严密不漏气。

③活性炭吸附设备应设置装卸碳孔，内置均风装置。

(4) 安全要求

①每个活性炭箱体（罐体）的碳层及吸附排气口应设置至少 1 处温度传感器，并具备温度显示及超温声光报警功能。

②活性炭装置消防及安全疏散设计应按照 GB50140 及 GB50016 的规定要求进行设计，设备安全性能应满足相关国家、地方及行业安全技术规范。

③高浓度 VOCs 废气采用活性炭吸附相关技术处理装置的，应安装阻火器（防火阀），并提供质量证明文件。

(5) 运行管理

①企业应制定合理的过滤装置运行维护规程，定期更换过滤材料，保障活性炭在低颗粒物、低含水率条件下使用。

②企业购买活性炭时，应要求活性炭生产单位提供带有产品碘值、CTC、比表面积等性能参数的合格证明。

③活性炭更换时间可参照以下方法确定：

a.采用活性炭吸附技术的企业应在处理设备进气和出气管道

上设置气体采样口，采样口的设置应符合《环境保护产品技术要求工业废气吸附净化装置 HJT386-2007》的要求，便于日常监测活性炭吸附效率。当出口废气浓度 \geq 排放限值的 70%时，应及时更换活性炭，并做好相应台账更换记录及危废入库记录。

b.活性炭更换周期估算：

$$T = \frac{G \times 10\%}{C \times Q \times T_1}$$

式中：

T——更换周期，d；

G——活性炭重量，t；

C——废气排放浓度，mg/m³；

Q——风量，m³/h；

T₁——生产时间，h/d。

2.过滤+活性炭吸附脱附+催化燃烧技术

(1) 适用范围

①VOCs 产生量 > 500kg/年，脱附周期 > 72 小时。

②过滤后废气中的颗粒物或油烟 < 1mg/m³。

(2) 性能要求

① 预处理单元

a.对含有酸、碱腐蚀性气体的废气可选用吸收方式进行预处理，处理后废气进行脱水除湿后进入吸附装置。

b.预处理过滤箱结构设计合理，避免门板、折流板及挡板缝隙较大造成气流短路，宜采用胶条或结构胶密封，不得使未经过滤气体进入后续吸附工艺；多层过滤材料应按照过滤等级高低随气体流动方向由低到高布置，各层过滤材料应间隔一定距离布置，最后一级应选用高于 F7 等级的高效过滤材料，过滤后尾气中颗粒物含量 $<1\text{mg}/\text{m}^3$ 。过滤装置两端应装压差计，终阻力一般为初阻力的 1.5-2 倍，当压差表显示超标或表面可见附着物过多时，应更换或清理过滤装置，并完善台账记录，妥善处理废吸附材料类。

②蜂窝状活性炭吸附单元

- a.蜂窝活性炭层表观流速宜 $<1.2\text{m}/\text{s}$ 。
- b.吸附装置设计的总压力损失宜 $<600\text{Pa}$ 。
- c.蜂窝活性炭碘值 $\geq 650\text{ mg}/\text{g}$ 的，比表面积应不低于 $750\text{m}^2/\text{g}$ 。
- d.蜂窝状活性炭的横向强度不应 $<0.3\text{MPa}$ ，纵向强度不应低于 0.8MPa 。
- e.蜂窝活性炭填充量与每小时处理废气量体积之比应 $<1:5000$ ，每 1 万 Nm^3/h 废气处理蜂窝活性炭吸附截面积宜 $<2.3\text{m}^2$ 。
- f.活性炭层穿透厚度宜 $>500\text{mm}$ 。

③颗粒活性炭吸附单元

- a.吸附单元吸附废气表观流速宜控制在 $0.2\text{m}/\text{s}-0.6\text{m}/\text{s}$ 。
- b.吸附单元的压力损失宜 $<2500\text{Pa}$ 。
- c.每台颗粒活性炭吸附箱体（罐体）气体流量范围宜选择 $<$

20000m³/h。

d.颗粒活性炭宜选择柱状活性炭， $\phi \leq 5\text{mm}$ ，碘值 $\geq 800\text{mg/g}$ 。

e.活性炭填充量与每小时处理废气量体积之比宜 $\leq 1:7000$ ，每
1 万 Nm³/h 废气处理颗粒活性炭吸附截面积宜 $\leq 4.6\text{m}^2$ 。

f.采用热空气脱附时，脱附空气温度宜控制不高于 120℃。

g.活性炭层穿透厚度宜 $> 400\text{mm}$ 。

④ 催化燃烧炉

a.催化燃烧设备应具有保温措施，保证设备表面温度不高于
60℃，并设置高温警示标识。

b.催化剂应有质检部门出具的合格证明。

c.使用温度不低于 300℃，不宜超过 450℃，并能承受 900℃ 短
期高温冲击。

d.设计空速 $> 10000\text{h}^{-1}$ ，但不应 $> 40000\text{h}^{-1}$ 。

e.使用贵金属（铂、钯等）催化剂时活性组分的含量 $\geq 0.1\%$ ；
使用金属氧化物（铜、铬、锰等）催化剂时活性组含量 $\geq 5\%$ 。

f.正常工况下，催化剂使用寿命 $\leq 8500\text{h}$ 。

g.催化燃烧设备宜具有换热功能，换热效率不宜低于 50%。

（3）设备要求

①活性炭吸附设备部件的结构设计合理，气体流通顺畅、无
短路、无死角。

②活性炭吸附装置金属材质应进行防腐处理，连接处均应严

密不漏气。

③活性炭吸附设备应设置装卸碳孔，内置均风装置。

④每个吸附箱（罐）设置独立热电偶监控温度，可显示活性炭脱附时的床层中心温度，吸附箱（罐）较大时，宜采用多点式温度监控。

⑤活性炭吸附脱附箱体及管道应设置保温层，运行时吸附装置、管道外表面温度不应高于 50℃；活性炭层中心脱附温度不宜高于 110℃，脱附后的活性炭层应降温后再投入下一轮吸附使用。

⑥电器控制柜，应符合电控柜设计 GB50058 的要求，可独立显示每个活性炭脱附箱和催化燃烧室温度、脱附时间等参数，具备报警功能，并具备 1 年以上脱附运行记录保存功能，脱附记录应包括活性炭床层温度、催化床层温度及脱附时间等参数内容。

⑦VOCs 脱附后经催化燃烧设备净化后部分排气应直接连接至排气筒，其排风量应和补冷风量相匹配，补冷风机风压和脱附风机风压相吻合，不应使用轴流风机。

⑧催化燃烧设备电加热棒线缆须用耐高温线缆，并设置金属软管保护，环境温度不宜高于 160℃、不得接触废气。

⑨催化燃烧炉体宜采用负压运行，减少高浓废气泄露。

（4）安全要求

①活性炭箱体（罐体）的碳层及吸附排气口应设置至少 1 处温度传感器，并具备温度显示及超温声光报警功能。

②活性炭装置消防及安全疏散设计应按照 GB50140 及 GB50016 的规定要求进行设计，设备安全性能应满足相关国家、地方及行业安全技术规范。

③脱附产生的气体中 VOCs 浓度不应超过爆炸下限的 25%，高浓度 VOCs 废气采用活性炭吸附相关技术处理装置的，宜安装阻火器（防火阀），并提供质量证明文件。

④活性炭吸附脱附箱体及催化燃烧设备应设置必要的泄爆孔，保证设备安全运行。

⑤催化燃烧设备应设置在距离安全区 30 米之外。

⑥催化燃烧装置应始终按设计温度运行，并安装燃烧温度连续监控系统。

⑦催化燃烧装置脱附进气管道应安装阻火器（防火阀），并具备质量证明文件。

⑧设备与控制柜之间的连接线必须有金属软管保护，催化燃烧装置置于室外时安装符合《建筑物防雷设计规范》GB50057 规定的避雷装置，消防及安全疏散条件应按照 GB50140 及 GB50016 的规定要求进行设计。

⑨催化燃烧装置的脱附风机、电机和仪表的防爆等级应符合 GB50058 的规定，防护等级应符合 GB/T4208 的规定。

（5）运行管理

①企业应制定合理的过滤装置定期更换过滤材料运行维护规

程，保障活性炭在低颗粒物、低含水率条件下使用。

②企业购买活性炭时，应要求活性炭生产单位提供带有产品碘值、CTC、比表面积等性能参数的合格证明。

③活性炭更换时间可参照以下方法确定：

处理设备进气和出气管道上应设置气体采样口，采样口的设置应符合《环境保护产品技术要求工业废气吸附净化装置 HJT386-2007》的要求，便于日常监测活性炭吸附效率。当活性炭吸附性能明显下降时，应及时更换活性炭，并做好相应台账更换记录及危废入库记录。

④运行记录符合《排污单位环境管理台账及排污许可证执行报告技术规范 总则》（HJ944），纸质台账记录包括催化燃烧室温度、过滤材料更换频次、吸附剂更换频次、吸附脱附时间及温度、催化剂更换频次等，与设备存储记录一致。

⑤第三方检测报告中应包含吸附和脱附状态时的排放口污染物浓度，并注明生产工况。

3.过滤+活性炭吸附+移动催化燃烧脱附（MRCO）技术

（1）适用范围

①适用于排污节点 VOCs 产生量 < 1000kg/年，非甲烷总烃初始浓度 < 120mg/m³ 的废气净化。

②过滤后废气中的颗粒物或油烟 < 1mg/m³。

（2）性能要求

① 预处理

活性炭吸附装置前应设置多级过滤装置（过滤等级不低于F7），有效过滤废气中的颗粒物或油烟，过滤装置两端应加装压差计进行监测，根据过滤材料终期压降及时更换。

② 吸附介质采用活性炭、沸石分子筛、大孔吸附树脂、硅胶等。

采用活性炭吸附材料的：

a. 颗粒活性炭填充量与废气处理风量之比宜 $\leq 1:5000$ ，蜂窝活性炭填充量与废气处理风量之比宜 $\leq 1:3500$ 。

b. 宜选择颗粒活性炭 $\phi \leq 5\text{mm}$ 的柱状活性炭，碘值 $\geq 800\text{mg/g}$ ，四氯化碳吸附值（CTC） ≥ 60 ；蜂窝活性炭碘值 $\geq 650\text{mg/g}$ ，四氯化碳吸附值（CTC） ≥ 50 。

c. 再生周期不宜 < 3 个月。

（3）设备要求

① 活性炭吸附器应做好保温，保温层应满足高温再生时设备表面温度 $\leq 60^\circ\text{C}$ ；设备设置便捷装卸碳孔，内置均风装置，吸附器内表观流速应控制 $< 1.2\text{m/s}$ ，整体吸附装置压力损失 $\leq 2.5\text{kpa}$ ，配置吸附进出口阀门泄漏量 $< 1\%$ 。活性炭吸附器内胆壁厚 $> 2\text{mm}$ ，设备满焊无泄漏，考虑热胀冷缩变形应设置合理补偿；设备加装安全监测仪器-温度监控、消防喷淋、连锁控制系统等。

② 移动催化燃烧脱附（MRCO）设备应设置防爆孔，保证设

备安全运行；保温措施，保证设备表面温度不高于 60℃；具有换热功能。

催化剂应有质检部门出具的合格证明，并足额添加，催化剂应满足：

a.使用温度为 200℃-700℃，并能承受 900℃短期高温冲击。

b.设计空速宜 $> 10000\text{h}^{-1}$ ，但不宜 $> 40000\text{h}^{-1}$ 。

c.正常工况下，催化剂使用寿命应在 8500h 以上。

d.使用贵金属（铂、钯等）催化剂时活性组分的含量 $\geq 0.1\%$ ；使用金属氧化物（铜、铬、锰等）催化剂时活性组含量 $\geq 5\%$ 。

③移动催化燃烧脱附（MRCO）系统配备快装式对接口，脱附时和移动催化燃烧脱附车装置相匹配。净化后废气通过快接口连接排污单位烟囱达标排放。

④移动催化燃烧脱附（MRCO）设备的燃烧温度不低于 300℃；进入燃烧室的气体温度应达到各组分在该催化剂上的起燃温度，催化燃烧室温度设置按照混合气体中起燃温度最高的组分确定。

⑤移动催化燃烧脱附（MRCO）设备可采用天然气或电作为加热源，应满足操作简便、易控、升温迅速，配备安全联锁，采用天然气作热源的应每年进行 ≤ 1 次氮氧化物排放监测。

（4）安全要求

①活性炭吸附装置应配合移动催化燃烧脱附装置使用，应严格执行压力损失、活性炭碘值、填充量、使用周期、脱附频率、

催化燃烧温度和再生期间全过程排放监测及运行安全要求。

②对于活性炭吸附剂，移动脱附热气流温度应低于 120℃。

③在吸附操作周期内，当吸附装置内温度超过 70℃时，应自动报警，并立即启动降温措施。

④活性炭脱附后气流中有机物的浓度应严格控制在其爆炸极限下限的 25%以下，设备安全应满足相关国家、地方及行业安全技术规范。

(5) 运行管理

①该技术应具备信息化平台监管功能，活性炭使用、脱附、更换和再生期间污染物排放实时监测数据、台账记录、影像资料等纳入平台监管。

②活性炭再生期间应进行废气排放实时监测或委托具有资质的第三方检测机构连续取样检测。数据上传至信息化监管平台存储和调阅，并保存 5 年以上；第三方检测机构出具 CMA 认证检测报告，报告留存 5 年以上。

③移动催化燃烧脱附（MRCO）设备控制系统，应符合《爆炸危险环境电力装置设计规范》（GB50058-2014）要求，系统显示吸附器活性炭床层和催化燃烧室温度，进入催化燃烧室的废气浓度、催化燃烧后的排放浓度、同时系统具备报警、数据记录等功能。

4.沸石分子筛转轮吸附浓缩+催化燃烧技术

(1) 适用范围

①沸石分子筛转轮浓缩装置一般适用于风量范围在5000-200000 m³/h(单台), VOCs 浓度 < 1500 mg/m³ 的废气的治理, 并确保转轮吸附后废气达标排放。

②进入沸石分子筛转轮浓缩装置的废气温度宜 < 45℃。

③进入沸石分子筛转轮浓缩装置的废气相对湿度 < 85%。

④进入沸石分子筛转轮浓缩装置的废气中不宜含有粉尘、油烟类物质、高沸点类物质、易发生聚合反应的物质、使分子筛性能退化的酸碱腐蚀性物质等。

(2) 性能要求

①浓缩装置的沸石分子筛宜采用对挥发性有机物有选择性吸收的疏水性分子筛, 动态吸水率宜 < 10%。

②沸石分子筛转轮吸附区表观流速宜 < 4.5m/s。

③沸石分子筛转轮之前废气至少要达到 F7 级过滤, 保障进入沸石分子筛转轮的废气中颗粒物含量 < 1mg/m³。

④正常工况下, 沸石分子筛转轮浓缩装置净化效率 ≥ 90% (浓度越低, 净化效率越难保障)。

⑤沸石分子筛转轮浓缩装置的浓缩倍率范围宜为 5-30 倍。

(3) 设备要求

①电器控制柜要求同上。

②催化剂使用铂钯贵金属, 要求负载量 350-850g/m³, 空速范

围 16000h^{-1} - 25000h^{-1} ，处理浓度范围 $\leq 6\text{g}$ ，催化床温度 $\geq 300^{\circ}\text{C}$ ，催化剂处理效率 $\geq 90\%$ 。

③沸石分子筛转轮吸附浓缩催化燃烧系统具有独立的 PLC 控制系统，运行过程中，应具有数据纪录保存功能，纪录时间间隔 $\leq 1\text{min}$ ，保存时间不低于 1 年。纪录参数包括但不限于以下内容：主风机频率、脱附风机频率、废气温湿度、冷却出口温度、脱附进出口温度、吸附区压差、脱附区压差、过滤装置压差、催化剂前后温度、换热器前后温度。

(4) 安全要求

①沸石分子筛转轮浓缩装置脱附温度宜在 $180\text{-}220^{\circ}\text{C}$ ，高温脱附模式沸石分子筛转轮最高脱附温度不应超过 300°C 。

②沸石分子筛转轮浓缩后气体的浓度不得超过爆炸下限的 25%。

③浓缩装置安装区域内应按规定设置消防设施。

④沸石分子筛转轮的沸石分子筛应具有耐高温及不燃特性。

⑤沸石分子筛转轮的沸石分子筛在使用过程中不应脱落，从而会影响处理效率。

(5) 运行管理

①沸石分子筛转轮浓缩装置设施台账应纪录：沸石分子筛转轮巡检时间（一周至少巡检一次），过滤材料更换时间，密封材料更换时间，催化剂更换时间，沸石分子筛转轮更换时间以及其他

维修记录。

②三方检测报告中应包含催化燃烧设备进出口浓度和净化效率。

二、光催化氧化技术

（一）选用原则

①适用于恶臭、异味治理。

②适用于企业 VOCs 排放量 < 100kg/年或原辅料中 VOCs 含量 < 10%的工序废气处理。

（二）技术要求

（1）适用范围

①工作温度 < 40℃；环境湿度 ≤ 95%。

②不可安装于有易燃、易爆气体的室内空间。

（2）性能要求

①按要求与初效或中效过滤器配合使用，根据实际运行情况定期更换滤材。

②光催化剂层应由蜂窝状或两组 3 层含纳米级二氧化钛物质喷涂在基材上所组成，以保证能发挥最大氧化效应，每组光催化层均应被紫外灯光照射，其使用寿命应保证 ≥ 3 年。

③治理设施通过法兰与排风风管连接，所有接口应密封。

④处理装置末端应设置臭氧消除装置，出口尾气含臭氧量宜控制 < 2.0ppm，以防止产生近地臭氧污染。

(3) 安全要求

治理设施电源应水平安装于风管机排风风机之间，电源应接地。

(4) 运行管理

①建立治理设施运维管理制度，包括启停时间、引风系统密闭情况、设备状态、风机运转情况、催化剂更换及添加情况、滤料更换情况等内容。

②每隔 1 个月或视现状而定，定期清洁管壁，去除油烟和粉尘。按设备运行时间（5000-8000 小时）定时更换 UV 灯管和光触媒板，或添加催化剂，确保损坏部件及时更换。

