



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202212047 中图分类号 X701 文献标识码 A

陆佩雯, 刘振朋, 李德国, 等. 多效热回收催化燃烧工艺对制药企业间歇性 VOCs 的处理及应用[J]. 环境工程学报, 2023, 17(4): 1274-1282. [LU Peiwen, LIU Zhenpeng, LI Deguo, et al. Treatment and application of multi-effect heat recovery catalytic combustion process to intermittent VOCs in pharmaceutical enterprises[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(4): 1274-1282.]

多效热回收催化燃烧工艺对制药企业间歇性 VOCs 的处理及应用

陆佩雯^{1,2}, 刘振朋³, 李德国³, 孙启龙⁴, 赵仕沛⁵, 陈吕军^{1,2,✉}

1. 清华大学环境学院, 北京 100084; 2. 清华大学生态文明研究中心, 北京 100084; 3. 北京大华铭科环保科技有限公司, 北京 100083; 4. 北京同仁堂科技股份有限公司, 北京 100176; 5. 河南省生态环境科学研究院, 郑州 450046

摘要 为有效处理制药行业生产过程中产生大量间歇性 VOCs, 构建由蓄热、换热、回热、补热组成的多效热回收直接催化燃烧工艺, 结合模糊 PID 温度控制策略, 以 500 g·m⁻³ 铂钯合金镀在蜂窝陶瓷载体上为催化剂, 处理某制药行业排放的间歇性有机废气, 验证该工艺在处理制药行业排放的间歇性有机废气的可行性。结果表明: 在制药行业排放的 VOCs 质量浓度为 22mg·m⁻³ 到 6293 mg·m⁻³ 较大波动条件下, 多效热回收催化燃烧工艺能稳定有效地净化制药行业排放的有机废气, 且净化后排放的 VOCs 浓度均小于 20 mg·m⁻³, 综合处理效率大于 97%; 随着排放的 VOCs 质量浓度的增高, 处理效率也越接近 100%; 采用该工艺后, 年平均运行成本为 35.72×10⁴ 元, 与传统工艺相比, 运行成本降低了 27% 以上。由此可知, 多效热回收催化燃烧工艺能够有效处理制药行业间歇性 VOCs。本研究成果可为制药行业或其他行业的间歇性 VOCs 治理提供参考。

关键词 制药行业; 直接催化燃烧; 多效热回收; VOCs; 间歇性; 模糊 PID 控制

挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 是指常温下, 沸点在 50~260 °C 范围内的有机物^[1]。目前, 我国工业源 VOCs 的排放量约占人为源 VOCs 排放量的 50% 左右^[2-3], 主要来源于石油炼化、合成材料、涂料、制药、橡胶、印刷、漆包线生产等行业^[4-7]。近年来, 随着制药行业的快速发展, 需要在生产过程中大量使用挥发性有机溶剂, 在反应体系溶解、分离提纯等过程中会产生大量 VOCs^[8]。工业排放的 VOCs 主要呈现种类多、流量大, 且呈不连续、不稳定等特点^[9-15]。

制药行业排放的 VOCs 治理方法包括燃烧净化法、吸收法、吸附法、冷凝法、生物法、光催化氧化法、等离子体净化法等^[16-22]。针对制药行业 VOCs 排放呈流量大和间歇性特点, 很难利用传统方法实现对 VOCs 质量浓度为 22~6 293 mg·m⁻³ 波动条件下的连续处理, 并使其达到排放要求。这是由于燃烧净化法需保持恒定炉内温度, 才能实现对炉内有机废气的持续燃烧净化; 而在炉内废气质量浓度小于 800 mg·m⁻³ 时, 则会停止工作, 造成燃烧间断。一种处理间歇性 VOCs 的方法是在进气口增加浓度监测设备, 当浓度较低时对进气口的冷气进行预热, 但该方法存在延时问题, 预热设备频繁启动也会增加能耗^[23]。此外, 燃烧过程需通过控制可燃物浓度来实现对温度的精准控制, 但催化燃烧过程很难用线性化模型表示^[24-25]。因此, 针对制药行业大流量、间歇性有机废气

收稿日期: 2022-12-09; 录用日期: 2023-02-09

第一作者: 陆佩雯 (1993—), 女, 硕士, 助理工程师, lupeiwen203@qq.com; ✉通信作者: 陈吕军 (1965—), 男, 博士, 教授, chenlj@tsinghua.edu.cn

的排放处理问题上,仍存在很多难点。

陈飞等^[26]通过对蓄热+换热的传统催化燃烧装备进行废气换热器、电加热棒、处理器上盖板、气流隔板、废气进口管、出口管等的改造,实现了VOCs废气净化装备连续运作,且效率更高。张跃斌等^[27]针对催化燃烧的废气采用电加热方式,采用PLC系统依温度条件精密控制,当废气温度低于设定温度下限时电热管会自动给废气加热,当废气温度高于设定温度上限时电热管会按照设定条件自动断开,并依次进行第一组加热、第二组加热,直至断开全部电源以节约电能、实现节能运行。当脱附气体中的废气浓度达到一定浓度后,基本可实现热量的自动平衡,无需开启电加热,可节约用电,是一种适合低温(约350℃)废气催化燃烧的新工艺。YU等^[28]设计了一种催化热交换器,采用燃烧空气的蓄热预热系统。该催化换热器由催化燃烧室和热交换器组成。该研究考察了空气-燃料混合气的当量比、速度、预热温等操作参数的敏感性,为催化换热器中找到稳定催化燃烧的最佳操作条件。FENG等^[29]针对微催化多孔燃烧室丙烷催化燃烧过程,建立了耦合晶格玻尔兹曼模型,揭示了微催化多孔燃烧室的燃烧机理和影响转化效率的主要因素取决于当量、燃气温度和支撑材料的性质。

本研究以催化燃烧法为基础,构建由蓄热、换热、回热和补热组成的多效热回收工艺,结合模糊比例积分微分(proportion integration differentiation, PID)温度控制策略,以镀在蜂窝陶瓷载体上的铂钯合金为催化剂,对VOCs进行多效热回收的直接催化燃烧,进一步将此方法应用于北京某制药厂,对该厂存在的大流量、间歇性有机废气进行处理,验证工艺可行性,以期对制药行业或其他行业的VOCs治理提供参考。

1 多效热回收催化燃烧工艺

1.1 工艺构建

多效热回收的催化燃烧装置由蓄热、换热、回热和补热4个部分组成。蓄热部分由1层陶瓷蓄热砖和5层厚度为40mm蜂窝催化层组成,放置在催化燃烧炉中间位置;换热部分由交叉的金属薄板组成,交换燃烧前后气体温度;回热部分则通过建立炉外循环,通过循环风机将一部分燃烧废气送回燃烧炉,形成对燃烧热量的回收;最后,在炉外循环路径上增加酒精燃烧机,通过调节回热风机功率,稳定循环内的温度,从而实现补热效果。由于该制药厂主要使用的溶剂为酒精,其来源方便,且废酒精较多,加上该药厂无天然气管道,故采用酒精燃烧机补热。

催化燃烧炉直径为1.8m,高度为3.8m,材质为碳钢,催化剂床的进气口为收缩结构,直径为3m,共用4个进气口,通过增大局部气体流速的方式实现多室动力平衡,平均催化床温度。催化剂采用500g·m⁻³铂钯合金,设计空速10000h⁻¹,填充在体积为2m³的蜂窝催化床上,可实现对通气量为20000m³·h⁻¹的稳定催化燃烧。换热器尺寸(长×宽×高)为1.2m×1.2m×1.6m,由0.1mm金属薄板组成,相邻换热管的间距≤10mm。循环内的加热装置由电加热器和酒精燃烧机2部分组成。其中,电加热装置尺寸(长×宽×高)为1.78m×0.68m×1.1m,仅在启炉过程使用,通过调节燃烧机的酒精流量阀,控制酒精补充量,间接调节炉内温度。

系统由三元流风机(5.5kW)提供循环内的VOCs气体压力,装置设计的最大温度为570℃,升温速度≤3℃·min⁻¹,排气压力3kPa、额定VOCs流速≥4.5m·s⁻¹。

催化炉前端采用干式过滤器尺寸(长×宽×高)为2.25m×2.25m×4m,为碳钢材质,采用不锈钢丝网+F5级布袋过滤。催化炉后端采用喷淋工艺对废气进行降温并进一步降低废气浓度。采用三级喷淋,每个喷淋塔为Φ1.5m×4.5m,塔内停留时间为3s,气液比为3‰,风速为3m·s⁻¹。配套2.2kW的水泵,流量为15m³·h⁻¹,扬程17m。主风机采用玻璃钢材质,功率30kW,风量为20000m³·h⁻¹,压力为3000Pa。

1.2 工艺流程

系统的工艺流程图如图1所示。首先,增压风机提供负压,抽取车间中的废气,通过过滤器进行过滤(F5级过滤),去除废气中的细微粉尘和杂质等颗粒物;第二,过滤后的废气经过换热器后,吸收准备排出的气体热量,实现第1次升温;第三,废气进入催化燃烧炉,VOCs经过镀有铂钯合金的蜂窝蓄热催化床,实现直接催化燃烧;第四,经过催化燃烧炉的一部分气体进入热量补充循环,经过由酒精燃烧机和电加热装置组成的补热器,通过回热风机的增压作用,再次进入催化燃烧炉;第五,另一部分气体经过换热器降温 and 喷淋塔冷却排入大气。

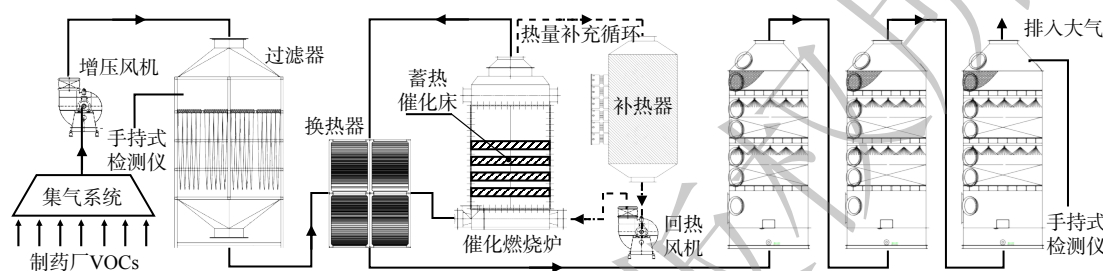


图1 多效热回收催化燃烧工艺流程图

Fig. 1 Flow diagram of multi-effect heat recovery in catalytic combustion process

补热器由电加热器和酒精燃烧机组成,电加热器仅在启炉过程中使用。控制器通过控制酒精燃烧机中酒精的摄入量,控制系统回路中的酒精浓度,稳定催化燃烧炉内的温度。VOCs净化现场照片如图2所示。

1.3 工艺温度控制方法

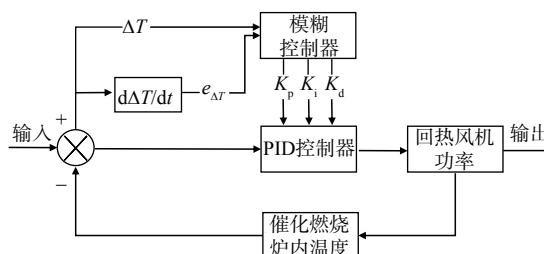
本装置中的被控对象(即催化燃烧炉内温度)为回热循环中的酒精浓度。催化燃烧过程很难用线性模型表示,多效热回收工艺的组成形式增加了控制系统的非线性度,该系统的PID参数不能通过线性化方法得到。为提升工程的可靠性,装置采用基于模糊PID温度控制策略,通过控制调节回热风机功率,调节经过酒精燃烧机的气体流量,将催化燃烧炉的炉温稳定在300~400℃,以实现炉内燃气稳定燃烧。模糊PID控制利用模糊逻辑并根据模糊规则对PID的参数进行实时优化,能克服传统PID参数无法实时调整PID参数的缺点^[30]。由于燃烧系统受到多种因素影响,难以建立准确的模型系统,使用模糊PID控制能有效提高PID控制算法的效果,提高系统稳定性及控制系统的准确度^[31-33]。

系统首先利用西门子热电偶采集模块EM AT04和K型热电偶搭建一个多通道温度数据采集平台;其次,基于西门子200SMART PLC设计软件及触摸屏操控界面组成稳定可靠的控制系统;最后根据多效热回收的催化燃烧技术工艺流程和燃烧炉内的温度变化规律,利用基于燃烧过程的模糊理论,对PID控制逻辑中的控制参数进行实时优化,构建基于温度偏差量 ΔT 的PID参数调节方法。本工艺采用基于模糊PID控制方法的控制逻辑(图3)。



图2 多效热回收催化燃烧工艺净化现场

Fig. 2 Multi-effect heat recovery in catalytic combustion process purification site



注: ΔT 为当前时刻与上一时刻温度偏差量; $e_{\Delta T} = d\Delta T/dt$ 为温度偏差的变化量; K_p 、 K_i 和 K_d 分别为控制器的比例、积分和微分因子。

图3 基于模糊PID控制方法的控制逻辑图

Fig. 3 Control logic diagram based on fuzzy PID control method

系统中的温度传感器会实时采集燃烧炉内的温度,控制系统经过计算,得到当前值与设定值的偏差(ΔT)及偏差量的变化量($e_{\Delta T}$)2个值,使用模糊理论建立比例因子 K_p 、积分因子 K_i 、微分因子 K_d 与系统偏差 ΔT 与偏差变化率 $e_{\Delta T}$ 间的关系,计算方法如式(1)~式(3)所示。

$$K_p = K'_p + f_1(\Delta T, e_{\Delta T}) = K'_p + \Delta K_p \quad (1)$$

$$K_i = K'_i + f_2(\Delta T, e_{\Delta T}) = K'_i + \Delta K_i \quad (2)$$

$$K_d = K'_d + f_3(\Delta T, e_{\Delta T}) = K'_d + \Delta K_d \quad (3)$$

在具体实现的过程中,当系统出现偏差时,将偏差与偏差变化率转化为模糊变量,通过建立的模糊规则,修正PID控制器的3个参数。系统对修正后的比例、积分、微分进行控制,直到无偏差。本装置最终修正的比例系数、积分系数和微分系数分别为 $P=0.5$ 、 $I=0.95$ 、 $D=0.08$ 。

1.4 废气的采集与检测

(1) 废气采集方法。制药厂废气使用智能双烟路烟气采样器(崂应3072型,青岛崂应环境科技有限公司)采集,采样材料为溶剂解析型活性炭采样管(盐城尊科电子仪器有限公司),分A、B两部分装入100 mg和50 mg活性炭。在采集固定污染源VOCs时,将管路连接好,参照《固定污染源废气中挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附气相色谱-质谱法 HJ 734-2014》^[34]和《环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法 HJ 584-2010》^[35],以 $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流量采集20 min,采气10 L。采集完成后,立即用密封帽将样品两端密封,于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下避光保存、运输。

(2) 废气检测方法。将采样管中采集好的活性炭A段和B段取出,分别倒入10 mL磨口具塞试管中,每个试管中各加入1 mL异丙醇/二硫化碳混合解析液(取98 mL二硫化碳,加入2 mL异丙醇,混匀),密闭,轻轻振动,在室温下解析1 h后取1 μL 样品消溶液注射到气相色谱-质谱联用仪(岛津GCMS-2010SE,岛津(上海)实验器材有限公司)中。

采用气相色谱-质谱联用仪进行废气组分分析,色谱柱为SH-Rtx-5石英毛细管色谱柱($30 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}\times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$),检测器为EI电子轰击源。扫描方式为全扫描,扫描范围为 $20\sim 600 \text{ amu}$;离子化能量 70 eV ;柱流量 $1.80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用程序升温方法,设置初始温度为 $35 \text{ }^\circ\text{C}$,保持3 min,接着以 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $80 \text{ }^\circ\text{C}$,保持2 min,再以 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $280 \text{ }^\circ\text{C}$,保持15 min,然后以 $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $320 \text{ }^\circ\text{C}$,保持2 min,分析时间总计48.5 min。不分流进样,进样量为 $1 \mu\text{L}$ 。载气为氦气,进样口温度 $270 \text{ }^\circ\text{C}$,离子源温度为 $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.5 现场废气质量浓度测定

现场多效热回收直接催化燃烧装置进出口的VOCs质量浓度采用手持式VOCs检测仪(PGM-7340型,华瑞科学仪器(上海)有限公司)测定,检测器为光离子化检测器。VOCs的处理效率以VOCs去除率为指标,计算方法如式(4)所示。

$$\eta = \frac{(C_{in} - C_{out})}{C_{in}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: η 为装置的VOCs去除率; C_{in} 、 C_{out} 分别为装置进气口、出气口处VOCs质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

2 结果与讨论

2.1 废气组分分析

多效热回收催化燃烧装置废气风量为 $20\,000 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$,系统流动速度稳定在 $4.63 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。通过质谱图检索识别,该基地的废气主要成分为乙醇、4-正丙基苯甲醛、 α -蒎烯、十二烷、正十四烷、2,4-二叔丁基苯酚、十七烷、二十烷、姥鲛烷、二十酸甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、二十一烷、二十二烷、间苯二甲酸二辛酯、植烷、三十二烷。废气组分成分如图4所示。根据GC-MS成分分析结果,制药厂排放的有机废气主要成分为乙醇,同时伴有其他烷类、酯类等有机化合物,VOCs成分

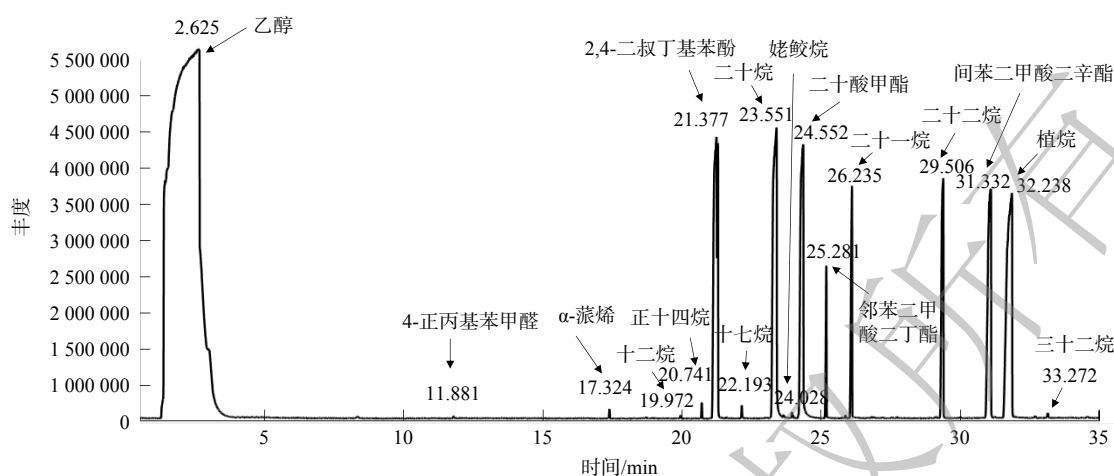


图 4 废气中有机物的 GC-MS 分析

Fig. 4 GC-MS analysis of organic compounds in waste gas

如表 1 结果所示。

2.2 处理能力验证及效率分析

制药厂现场记录了 2022 年 6 月 8 日—10 日多效热回收催化燃烧装置进气口和出气口 VOCs 质量浓度 (每隔 3 min 记录 1 次实验结果) (图 5)。这 3 d 内, 进气口 VOCs 最低质量浓度为 $22 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 最高质量浓度达到 $6\,293 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 相差 286 倍, 数据波动大。这符合有机废气呈现间歇性排放的制药行业废气排放常见特征^[36]。每日中午 VOCs 质量浓度较低, 为 24 h 内最低区间值。这是由于该药厂采用传统的人工浇泼制药溶剂的方式, 中午时间工人休息, 暂停溶剂浇泼, 但车间内还残余有机废气。每日下午 16:15 左右, VOCs 质量浓度为当日峰值, 此时段为车间最后一次浇泼制药溶剂时间, 溶剂使用量也为一天中的最大值。

基于现场数据, 分析工艺的处理能力和处理效率。在处理能力方面, 设计的多效热回收的催化燃烧工艺可应对制药行业大流量、间歇性 VOCs 排放的特点; 对比进气口、

出气口 VOCs 质量浓度有明显降低, 3 d 内出气口 VOCs 质量浓度值均小于工厂限值 ($20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$), 并低于《制药工业大气污染物排放标准》(GB 37823—2019)对 NMHC、TVOC、苯系物及某些危害大的特征污染物规定的排放限值^[37]。通过预先定义的基于模糊 PID 的控制策略中比例、积分和微分系数, 多效热回收催化燃烧装置能根据进气口 VOCs 质量浓度对补热回路中酒精摄入量进行自动调控, 从而实现对多效热回收这样复杂工艺流程中温度的间接控制, 进而有效控制出气口的 VOCs 质量浓度。在中午工人休息时间段, 通过增加补热回路中酒精浓度的方式保证催化燃烧炉的

表 1 制药厂排放的 VOCs 组分的质量浓度

Table 1 Components of VOCs emitted by the pharmaceutical factory

序号	化合物名称	气体质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$
1	乙醇	428.99
2	4-正丙基苯甲醛	17.12
3	α -蒎烯	24.03
4	十二烷	20.29
5	正十四烷	25.58
6	2,4-二叔丁基苯酚	31.99
7	十七烷	24.48
8	二十烷	29.06
9	姥鲛烷	12.98
10	二十酸甲酯	23.65
11	邻苯二甲酸二丁酯	16.44
12	二十一烷	20.17
13	二十二烷	27.21
14	间苯二甲酸二辛酯	45.27
15	植烷	57.34
16	三十二烷	30.11

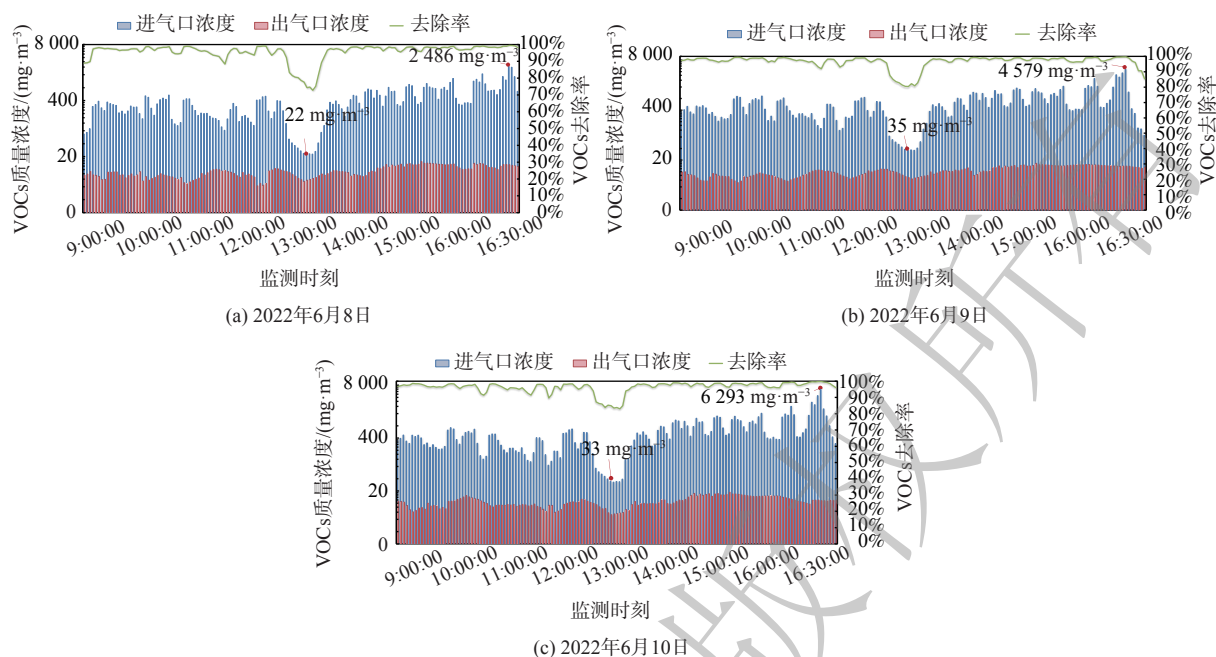


图5 多效热回收催化燃烧工艺动态去除率

Fig. 5 Dynamic removal efficiency of multi-effect heat recovery in catalytic process

正常工作,减少因启炉或电加热补热造成的成本和效率问题,可经济高效地解决因短时间工人休息或间歇性停产造成的排放处理稳定性问题,提高废气处理设备工作鲁棒性,从而提升废气处理能力。

在处理效率方面,现场VOCs处理综合处理效率(去除率)达97%以上,且VOCs处理效率受进气口质量浓度影响(图5)。当进气口VOCs质量浓度为 $22\sim 27\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,VOCs处理效率为70%~80%;当进气口VOCs质量浓度为 $31\sim 89\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,VOCs处理效率为80%~90%;当进气口VOCs质量浓度为 $98\sim 178\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,VOCs处理效率为90%~95%;当进气口VOCs质量浓度大于 $180\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,VOCs处理效率大于95%;当进气口VOCs质量浓度大于 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,VOCs处理效率能稳定达到98%以上。由于该系统使用基于模糊PID方法的控制策略,将催化燃烧炉的温度控制在 $300\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$,当进气口VOCs质量浓度越高,催化燃烧炉内燃料量越大,燃烧释放热量更多,催化剂床层温度随之升高,从而有利于VOCs处理效率的提升。

2.3 VOCs去除率与进气口VOCs质量浓度关系分析

3个检测日中得到的数据具有高度相似性。图6为该制药厂6月9日VOCs去除率随进气口VOCs质量浓度的变化。由于多效热回收催化燃烧工艺在补热回路中增加了酒精燃烧机进行补热,当进气口输入的VOCs质量浓度较低时,仍可保证催化燃烧炉的正常工作。

一方面,由于补热回路中酒精燃烧机的补热作用及基于模糊PID理论的控制策略,使得当进气口VOCs质量浓度较低时,去除效率不低于80%;另一方面,随着进气口质量浓度提高,多效热回收催化燃烧工艺VOCs去

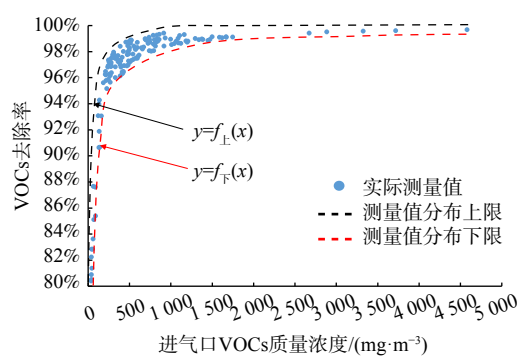


图6 VOCs去除率随进气口VOCs质量浓度变化散点图

Fig. 6 Scatter plot of VOCs removal rate changing with inlet VOCs concentration

除率接近 100%。此外, VOCs 质量浓度和去除率关系散点被包含在 2 条指数函数曲线中。这 2 条曲线通过 2 阶指数函数拟合, 测量值分布的上限和下限曲线表达式即式 (5) 和式 (6)。

$$f_{\text{上}}(x) = 95.5 \times e^{x \times 9.198 \times 10^{-6}} - 123.3 \times e^{-x \times 0.0127} \quad (5)$$

$$f_{\text{下}}(x) = 91.04 \times e^{x \times 1.898 \times 10^{-6}} - 126.6 \times e^{-x \times 0.0072} \quad (6)$$

图 6 阐明了多效热回收催化燃烧工艺对 VOCs 去除率随进气口浓度的变化趋势。一方面, 由于测量时新更换了催化燃烧炉内的催化剂, 该函数体现了系统的理想去除能力, 物理意义为系统在不同进气口浓度下的最大去除能力。通过测量某一时刻进气口质量浓度, 并将其带入式 (5) 和式 (6), 可计算得到去除率。将计算得出的去除率和理想条件进行对比, 可评估催化剂的催化能力, 为催化剂的更换提供量化指标。另一方面, 将离散的测量点转化成连续曲线, 为后续催化燃烧的研究提供对比依据, 并对装置的改进、升级和工艺设计优化提供数据基础。

2.4 运行成本分析

将本工艺与同等处理规模的传统工艺“分子筛吸附+催化燃烧+喷淋”工艺进行对比, 分析其运行经济性, 结果见表 2。

表 2 本工艺与传统工艺年运行费用对比

Table 2 Comparison of annual operating cost between this process and traditional process

项目	本工艺费用/万元	传统工艺费用/万元	运行情况说明
电费	17.37	29.13	本工艺的电费消耗主要是电加热器 (100 kW) 启炉工作时预热 15~30 min, 以及风机和水泵的使用。催化燃烧炉正常工作时只消耗风机功率。传统工艺电耗主要在启动阶段、脱附阶段、维持炉温、风机和水泵的使用
吸附剂使用	0	9.3	传统工艺需要使用分子筛作为吸附剂, 约 2 a 更换 1 次
滤材消耗	1.92	1.92	材料种类和消耗均相同, 主要为 F5 级过滤器更换
催化剂使用	8	8	催化剂为铂钯合金催化剂, 材料种类和消耗均相同, 一般 3~5 年更换一次, 按 5 a 更换 2 次计算, 每次消耗 2 m ³
危废处理	0.52	0.52	使用过的催化剂属于危废, 按 5 a 处理 2 次计算
燃料消耗	7.8	0	本工艺中补热器工作时, 需要消耗燃料酒精, 每月的酒精消耗量大约为 6.5 t
喷淋塔	0.11	0.11	3 台水泵, 耗水量为 15 m ³ ·h ⁻¹
人工成本	0	0.05	传统工艺需要工人更换分子筛, 2 a 更换 1 次, 一次需要 2 人
合计	35.72	49.03	无

注: 依据该制药厂及某环保企业 2019—2022 年相关数据统计。

本工艺的运行成本主要包括: 电费、滤材消耗、催化剂使用、危废处理、燃料消耗、自来水消耗。与“分子筛吸附+催化燃烧+喷淋”相比, 本工艺无需使用吸附剂, 没有人工费用, 电费更低, 能够实现自动化控制, 在操作上也更简便。在考虑折旧等消耗后, 按年运行 4 800 h 计算, 得到本工艺的年平均运行成本为 35.72 万元。与传统工艺相比, 运行成本降低了至少 27%。

3 结论

1) 采用多效热回收的催化燃烧工艺能有效解决制药厂 VOCs 排放超标问题。现场数据证明, 以蓄热、换热、回热和补热组成的多效热回收催化燃烧装置能解决制药企业大流量、间歇性 VOCs 排放问题。

2) 催化燃烧工艺和多效热回收装置对制药厂 VOCs 的综合处理效率大于 97%。处理效率受进气口质量浓度影响, 当进气口 VOCs 质量浓度大于 1 000 mg·m⁻³ 时, VOCs 处理效率能稳定达到

98%以上。随着进气口VOCs质量浓度的提高,VOCs处理效率接近100%。

3)与传统“分子筛吸附+催化燃烧+喷淋”工艺相比,多效热回收催化燃烧工艺无需使用吸附剂,没有人工费用,电费更低,能实现自动化控制,操作也更为简便。本工艺的年平均运行成本为35.72万元。与传统工艺相比,运行成本降低了至少27%。

4)由于催化燃烧和多效热回收过程很难用线性模型进行模拟,处理间歇性有机废气的排放问题不能根据实时排放状态进行精准补热,但针对燃烧过程和多效热回收流程的分段精细化建模能进一步提升处理效率,并降低成本。

参考文献

- [1] WU X Q, HAN R, LIU Q L. A review of confined-structure catalysts in the catalytic oxidation of VOCs: synthesis, characterization, and applications[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(16): 5374-5387.
- [2] 席劲瑛, 胡洪营, 武俊良, 等. 不同行业点源产生VOCs气体的特征分析[J]. *环境科学研究*, 2014, 27(2): 134-138.
- [3] 梁小明, 张嘉妮, 陈小方, 等. 我国人为源挥发性有机物反应性排放清单[J]. *环境科学*, 2017, 38(3): 845-854.
- [4] 景盛翱, 王红丽, 朱海林, 等. 典型工业源VOCs治理现状及排放组成特征[J]. *环境科学*, 2018, 39(7): 3090-3095.
- [5] YANG, ALLEN E R. Biofiltration control of hydrogen sulfide: 1. Design and operational parameters[J]. *Air & Waste*, 1994, 44(77): 863-868.
- [6] WANG C, XI J Y, HU H Y, et al. Simulative effects of ozone on a biofilter treating gaseous is chlorobenzene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(24): 9407-9412.
- [7] 王灿, 胡洪营, 席劲瑛. 城市污水处理厂恶臭污染及其评价体系[J]. *给水排水*, 2005, 31(9): 15-19.
- [8] 何华飞, 王浙明, 许明珠. 制药行业VOCs排放特征及控制对策研究: 以浙江为例[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(12): 2271-2277.
- [9] 蒋旻曦, 肖立峰, 蔡宇翔. 医药行业VOCs治理概述[J]. *环境影响评价*, 2015, 37(5): 92-96.
- [10] 都基峻, 羌宁, 曾萍, 等. 《制药工业大气污染物排放标准》(GB 37823—2019)解读[J]. *环境监控与预警*, 2020, 12(1): 1-8.
- [11] 王东升, 朱新梦, 杨晓芳, 等. 生物发酵制药行业VOCs和异味污染特征与防控技术的现状与展望[J]. *环境科学*, 2019, 40(4): 1-12.
- [12] 徐志荣, 王浙明, 许明珠, 等. 浙江省制药行业典型挥发性有机物臭氧产生潜力分析及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2013, 34(5): 1864-1870.
- [13] 王洪华, 邢书彬, 周保华, 等. 河北省制药行业污染防治现状及对策[J]. *河北工业科技*, 2010, 27(5): 355-360.
- [14] 赵晓辉, 郭伯钊, 赵校峰. 化学合成制药行业有机废气来源分析与防治技术研究[J]. *河南科技*, 2014(14): 46-47.
- [15] 邢书彬, 修光利, 陈艳卿. 混装制剂类制药行业污染特征与控制标准研究[J]. *环境科学与管理*, 2009, 34(10): 8-13.
- [16] 王东升, 朱新梦, 杨晓芳, 等. 生物发酵制药VOCs与异味治理技术研究与发展[J]. *环境科学*, 2019, 40(4): 1990-1998.
- [17] 张涛. 石家庄制药行业VOCs及恶臭排放特征及其数据库的建立研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2014.
- [18] HU J, ZHANG L L, CHEN J M, et al. Performance and microbial analysis of a biotrickling filter inoculated by a specific bacteria consortium for removal of a simulated mixture of pharmaceutical volatile organic compounds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 757-765.
- [19] 魏亚楠. 制药行业挥发性有机物(VOCs)监测方法体系研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2017.
- [20] 陈雨雪. 制药过程安全与环保[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- [21] 王珊, 陈明功, 梁丽丽. 制药行业废气治理技术研究进展[J]. *长春师范大学学报*, 2021, 40(12): 76-87.
- [22] 孟宪政, 庄瑞杰, 于庆君, 等. 制药行业有机废气催化燃烧研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(2): 789-799.
- [23] 郝吉明, 马广大, 王书肖. 大气污染控制工程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [24] 陈广华, 李梦凡, 张健. 模糊PID改进算法在热重分析仪炉温控制中的应用[J]. *北京交通大学学报*, 2019, 43(5): 94-101.
- [25] 李喜武, 徐博, 袁月明. 自适应模糊PID算法仔猪床温度控制系统研究[J]. *中国农机化学报*, 2020, 41(10): 48-53.
- [26] 陈飞, 岳仁亮, 吴傲立, 等. VOCs催化燃烧过程装备改进与技术浅析[J]. *中国设备工程*, 2018(13): 94-96.
- [27] 张跃斌, 李荣锋. 一种催化燃烧新控制工艺分析[J]. *设备管理与维修*, 2022(21): 157-159.
- [28] YU S, SEO Y, SONG K, et al. Development of a catalytic combustor with heat exchanger[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2003, 20: 457-460.
- [29] FENG X B, XU H J. Modeling the propane combustion process within a micro-catalytic porous combustor by using the lattice Boltzmann method[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020(139): 2659-2677.
- [30] 宁晨阳. 基于模糊PID的步进式加热炉燃烧控制方法研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [31] 刘晔, 徐赞, 亢旭辉, 等. 基于PLC和模糊PID的温度控制系统的设计[J]. *工业控制计算*, 2021, 34(9): 110-111.
- [32] 谷洋洋, 李来春, 张绍娟. 基于智能PID控制的燃气锅炉燃烧控制系统

- 研究[J]. 热能动力工程, 2015, 30(3): 413-417.
- [33] 熊昌炯, 王春荣, 夏尔冬. 基于改进PID算法的加热炉温度控制研究[J]. 中国设备工程, 2022(12): 101-102.
- [34] 环境保护部. 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附气相色谱-质谱法: HJ 734-2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [35] 环境保护部. 环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法 HJ 584-2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [36] 张丹庆, 卜龙利, 陈瑾, 等. 微波催化燃烧技术处理印刷包装行业 VOCs[J]. 环境工程学报, 2022, 16(2): 524-534.
- [37] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 制药工业大气污染物排放标准: GB 37823—2019[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2019.
- (责任编辑: 靳炜)

Treatment and application of multi-effect heat recovery catalytic combustion process to intermittent VOCs in pharmaceutical enterprises

LU Peiwen^{1,2}, LIU Zhenpeng³, LI Deguo³, SUN Qilong⁴, ZHAO Shipai⁵, CHEN Lyujun^{1,2,*}

1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Center for Ecological Civilization, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Beijing Dahua Mingke Environmental Protection Technology Co., Ltd, Beijing 100083, China; 4. Beijing Tongrentang Technology Co., Ltd, Beijing 100176, China; 5. Henan Academy of Environmental Sciences, Zhengzhou 450046, China

*Corresponding author, E-mail: chenlj@tsinghua.edu.cn

Abstract In order to effectively deal with a large number of intermittent VOCs generated in the production process of the pharmaceutical industry, a direct catalytic combustion process of multi-effect heat recovery composed of heat storage, heat exchange, heat recovery and heat supplement was constructed. Combined with the fuzzy PID temperature control strategy, 500 g·m⁻³ platinum-palladium alloy plated on honeycomb ceramic carrier was used as a catalyst to treat intermittent organic waste gas discharged from a pharmaceutical industry. As a result, the feasibility of this technology in processing intermittent organic waste gas discharged from the pharmaceutical industry was verified. The results showed that under the condition that the mass concentration of VOCs emitted by the pharmaceutical industry fluctuated greatly from 22 mg·m⁻³ to 6 293 mg·m⁻³, the multi-effect heat recovery in catalytic combustion process could stably and effectively purify the organic waste gas emitted by the pharmaceutical industry, and the VOCs emitted after purification. The concentration was less than 20 mg·m⁻³, and the comprehensive treatment efficiency was more than 97%. with the increase of VOCs mass concentration, the treatment efficiency was close to 100%. Using this technology, the average annual operating cost of this process was 357 200 yuan, which was reduced by more than 27% compared with the traditional process. In conclusion, the multi-effect heat recovery in catalytic combustion process could effectively treat intermittent VOCs in the pharmaceutical industry, and this study can provide a reference for the treatment of intermittent VOCs in the pharmaceutical industry, and also for other industries.

Keywords pharmaceutical industry; direct catalytic combustion; multi-effect heat recovery; VOCs; intermittent; fuzzy PID control