

含氯挥发性有机物 (Cl-VOCs) 废气处理的研究进展

李莹^{1,2*}, 张红星^{1,2}, 闫柯乐^{1,2}, 尚祖政^{1,2}, 邹兵^{1,2}, 姜素霞^{1,2}

(1. 中石化青岛安全工程研究院, 山东 青岛 266071;

2. 化学品安全控制国家重点实验室, 山东 青岛 266071)

摘要:系统调研了Cl-VOCs废气处理的研究进展。分类介绍了Cl-VOCs废气的处理方法,如焚烧法、催化燃烧法、冷凝法、生物法、催化还原法、光化学氧化法、紫外光解法、吸收法和吸附法等;总结了不同吸附材料(活性炭、活性炭纤维、聚合物以及金属有机骨架材料)对Cl-VOCs废气的吸附性能;展望了吸附法在Cl-VOCs废气处理方面的发展前景以及研究高性能吸附材料的必要性。

关键词:有机氯代物;废气处理;吸附法;吸附材料

中图分类号:O6-1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)08-0046-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.08.011

Research progress of the treatment of waste gas containing chlorinated volatile organic compounds

LI Ying^{1,2*}, ZHANG Hong-xing^{1,2}, YAN Ke-le^{1,2}, SHANG Zu-zheng^{1,2},
ZOU Bing^{1,2}, JIANG Su-xia^{1,2}

(1. Research Institute of Safety Engineering, SINOPEC, Qingdao 266071, China;

2. State Key Laboratory of Safety and Control for Chemicals, Qingdao 266071, China)

Abstract: The methods for treating the waste gas containing chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) are reviewed, including incineration, catalytic combustion, condensation, biological method, catalytic reduction and photochemical oxidation, ultraviolet, absorption and adsorption. The properties of adsorbing Cl-VOCs with different adsorption materials, such as activated carbon, activated carbon fibers, polymers and metal-organic materials, are summarized. The application prospects of adsorption method in Cl-VOCs are outlooked. The necessity of research and development of adsorption materials with high-performance is also pointed out.

Key words: chlorinated organic compounds; waste gas treatment; adsorption methods; adsorption materials

近年来,环境污染已成为国际国内社会关注和讨论的热点问题。在各种导致环境污染的因素中,挥发性有机物 VOCs (volatile organic compounds) 已成为大气污染的一个重要源头。VOCs 包括 BTEXs (如苯、甲苯、乙苯、二甲苯)、醛类、酮类和氯化烃类等。目前,含氯挥发性有机物 (Cl-VOCs) 被广泛应用于工业、农业、农药、医药、有机合成等领域^[1]。Cl-VOCs 可分为脂肪族氯化物和芳香族氯化物,脂肪族氯化物主要可作为有机氯产品原料、有机溶剂、脱脂剂等,芳香氯化物通常用作溶剂、杀虫剂以及许多有机化合物的合成中间体。它们在使用过程中通过挥发、泄漏、排放等途径进入环境中,会造成臭氧

层的破坏、光化学烟雾和全球变暖,并且 Cl-VOCs 难于生物降解,易在生物体内累积,具有很强的致癌、致畸、致突变的“三致”作用^[2]。

在 1977 年美国公布的 129 种环境优先污染物中,有 60 种为卤代烃及其衍生物^[3];并且被美国国家环境保护局列入 17 类减少排放的高毒害化学品之一^[4]。欧共体公布的废气“黑名单”上,排在首位的是卤代物及其衍生物。我国 1989 年提出的 68 种优先控制污染物中也有 25 种为含氯挥发性有机物^[5]。

鉴于 Cl-VOCs 对人类健康和环境的危害,世界各地展开了治理 Cl-VOCs 废气的技术研究,探索出

收稿日期:2015-12-19

基金项目:中国石化安全工程研究院青年创新项目(YQ-13)

作者简介:李莹(1988-),女,博士,工程师,主要从事挥发性有机物(VOCs)吸附材料及安全功能材料的研究,通讯联系人,0532-83786441, liying_chemistry@outlook.com。

多种处理方法,其中较为成熟的技术有焚烧法、催化燃烧法、冷凝法、生物法、催化还原法、光化学氧化法、紫外光解法、吸收法和吸附法等。

1 常见含氯挥发性有机物(Cl-VOCs)废气的处理方法

1.1 焚烧法

焚烧法是处理 Cl-VOCs 的有效方法,将有机氯转变为 HCl,热回收尾气后通过膜吸收来回收盐酸。采用焚烧法处理含氯有机废气时,必须严格控制焚烧温度和停留时间,以避免二噁英等剧毒物质的产生。焚烧法一般用于处理高浓度废气,通常会具有腐蚀性气体或不完全燃烧时产生毒性更大的 Cl-VOCs,如光气、二噁英和呋喃等^[6]。此外,焚烧法投资巨大,运行成本高昂,不适用于处理低浓度的 Cl-VOCs 废气。

1.2 催化燃烧法

鉴于焚烧法巨大的能耗和运行成本限制了它的应用,近年来催化燃烧法处理含氯有机废气成为了一个研究热点。常用的催化剂有钙铁矿复氧化物^[7]、金属氧化物^[8]、贵金属^[9]等。催化剂种类、催化燃烧温度、水蒸汽含量等因素都会影响含氯有机废气的处理效率。催化燃烧法对特定有机氯化物可以取得理想的处理效果,但是燃烧温度较高,COCl₂等有害不完全燃烧产物的生成,催化剂因焦结、积碳、氯化而失活是尚待解决的问题^[10]。

1.3 冷凝法

冷凝法适用于处理高浓度、高沸点的 Cl-VOCs 废气,且可以达到回收原料的目的。例如,采用冷凝法处理平均浓度为 2 541 mg/m³ 的对硝基氯苯废气,回收率达到 98%^[11]。但冷凝法一般要求废气浓度较高,无法处理低浓度废气,且处理低沸点低饱和蒸气压气体时能耗较大。另外,废气经冷凝法处理后一般达不到排放标准,所以只作为车间预处理使用。

1.4 生物法

生物法处理 Cl-VOCs 的原理是将有机氯化物通过生物滤池、生物滤塔中微生物的新陈代谢作用,将有机氯化物分解转化。生物法具有设备简单、运行成本低、二次污染少等优点,但对生物毒性较大的 Cl-VOCs 而言,其本身毒性将降低微生物的活性,甚至杀死微生物,降低了生物法的效率。目前已有不少报道指出在实验室内对某种单一有机氯化物模

拟废气采用生物法处理取得良好的效果^[12]。但当废气中含有多种有机物时,微生物会优先分解易降解的有机氯化物,这对于难降解的含氯有机物是不利的^[13]。

1.5 催化还原法

催化还原法处理 Cl-VOCs 废气的报道较多,分为单金属催化还原脱氯和双金属还原脱氯。关于零价单金属铁体系通过还原消除来降解 Cl-VOCs 的报道很多,金属铁大多数情况下能有效地脱氯生成烯烃,但有时会生成含氯烯烃,并且反应速率很慢。而在铁的表面沉积另一种金属如 Cu、Ni、Pd、Pt 等形成双金属体系可加快反应速率^[14-15]。双金属还原脱氯是将金属还原与催化加氢相结合, Ni、Pd、Pt 等金属都是良好的加氢催化剂,它们在 H₂ 的转移过程中起重要作用,而产生的 H₂ 又强化了铁的还原作用。

1.6 氧化法

氧化法可很好地降解 Cl-VOCs,使 Cl-VOCs 降解为毒性小的小分子物质,易于生物降解等。氧化法包括 Fenton 氧化、臭氧氧化、光催化氧化等。例如浙江大学金一中课题组^[16]考察了 UV、H₂O₂ 和 Fenton 等单一及组合氧化工艺氧化降解二氯甲烷的技术可行性,其降解效果较好。此外,考察了 UV/H₂O₂ 体系氧化降解二氯甲烷的动力学特性,在紫外光强度稳定、液相反应物分布均匀且 H₂O₂ 过量的条件下,该氧化降解过程遵循准一级反应动力学方程。但是氧化技术面临着效率低、成本较高的问题,需进一步研究如何提高效率降低成本。

1.7 紫外光解法

Shen 等^[17]利用 254 nm 低压汞灯辐照的 UV 光耦合 O₃ 去除氯代甲烷和氯代乙烷,取得了一定的效果,表明 UV 光强度和目标污染物分子的氯取代个数对去除效率影响较大;Chen 等^[18]在 185 nm 低压 UV 汞灯辐照下,氯仿可通过光解被去除。魏莹莹等^[19]考察了真空紫外(VUV)光解去除二氯甲烷的工艺特性,证明当进气浓度 200 mg/m³、停留时间 90 s、相对湿度控制 75%~85% 时,光解效果最佳,并探讨其氧化作用及污染物转化机理。但是目前国内关于有机氯化物的 UV 光解机理还未见报道。

1.8 吸收法

吸收法具有操作简便,对废气温度、杂质含量要求不高,安全简便的优点。一般企业和安全及环保管理部门都采用吸收法来处理 Cl-VOCs 废气,其最

大的优点就是运行管理方便、安全性好。但是,吸收法净化效率较低,尤其是对非水溶性溶剂,吸收法几乎无法净化。采用有机吸收液吸收,可以提高非水溶性溶剂的吸收效率,但是有机吸收液挥发本身会成为新的废气污染源。

1.9 吸附法

吸附技术是处理回收 Cl-VOCs 废气的有效技术,吸附材料是吸附技术的核心,整个吸附过程的运行效率在很大程度上取决于吸附材料的性能。多孔材料具有巨大的比表面积和孔容,是最常使用的脱除 Cl-VOCs 的吸附剂,常用吸附剂包括活性炭、活性炭纤维、分子筛、树脂以及金属有机骨架材料(MOFs)等。吸附法因吸附材料的多样性被广泛关注,目前吸附法正处在技术革新之中。

2 吸附法常用吸附剂

2.1 活性炭

华南理工大学李忠课题组^[20]研究了不同金属离子改性活性炭对二氯甲烷/三氯甲烷吸附性能的影响,并应用软硬酸碱理论进行了分析。三氯甲烷和二氯甲烷属于硬碱,当活性炭表面负载硬酸类金属离子 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} ,增大了活性炭表面的硬酸性,对三氯甲烷和二氯甲烷的吸附能力加强; Ag^+ 属于软酸,它的负载局部增强了活性炭表面的软酸性,降低了其对三氯甲烷和二氯甲烷的吸附能力。

台湾 Chung 课题组^[21]采用麻风树种制成的活性炭作为吸附剂,二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、氯苯作为代表 Cl-VOCs,考察了 Cl-VOCs 中氯原子的个数与活性炭吸附容量之间的关系。随着 Cl-VOCs 中氯原子数目的增多,被活性炭吸附量也随之增加,即吸附量与分子质量呈正比。另外,位阻和结构在活性炭吸附相同氯原子数的不同 Cl-VOCs 的过程中也是很重要的影响因素。

2.2 活性炭纤维

李守信等^[22]报道了活性炭纤维在回收高浓度二氯乙烷废气方面的运用,该装置能将氯乙烯生成过程中产生的浓度高达 200 mg/L 的二氯乙烷废气回收 98% 以上,且运行稳定。

Tsai 等^[23]对比了活性炭和活性炭纤维不同吸附剂对氯仿等 VOCs 的吸附性能,由于活性炭纤维具有更大的比表面积,显示出更高的氯仿吸附容量。

2.3 聚合物

浙江大学金一中课题组^[24]采用大孔树脂吸附

二氯甲烷废气,考察了热空气法和溶液洗涤法对大孔树脂再生效果的比较。溶液洗涤再生法的再生效果要优于热空气再生法,但从实际工程的应用性考虑,热空气法具有更好的经济性、可操作性、可回收性和环保性。华南理工大学韦朝海课题组^[25-26]以聚羟基丁酸酯(PHB)为原料制备了仿生吸附剂(PHBBMA),PHBBMA 是一种无毒、安全、高效、环境友好的仿生吸附剂,对于氯苯和邻氯硝基苯有很好的吸附效果,可以用于有机氯化物的吸附。

南京大学龙超课题组^[27-28]研究了超高交联吸附树脂(NDA-201)对气体二氯甲烷、三氯乙烯(TCE)的静态吸附行为,结果表明,在吸附过程中微孔填充起着很重要的作用。并开发了二氯甲烷废气超高交联树脂吸附回收工艺并建立工业化装置,处理效果良好、运行稳定。该课题组^[29]合成了 4-叔丁基苯乙烯-苯乙烯-二乙烯苯超高交联树脂(LC-1)作为吸附剂,去除 Cl-VOCs 废气。LC-1 含氧官能团是市售超高交联吸附树脂(NDA-201)的 1/4,水蒸汽实验表明,LC-1 的疏水表面积比 NDA-201 大。分别考察了在干湿条件下 LC-1 对三氯乙烯、氯仿和 1,2-二氯乙烯 3 种 Cl-VOCs 的吸附性能。LC-1 对 3 种 Cl-VOCs 具有很好的吸附能力,并且即使在高湿度情况下,并没有影响对氯化物的吸附。由于高疏水表面,LC-1 是一种非常有前途的从高湿度气流中脱出 VOCs 的吸附剂。

2.4 MOFs 材料

美国 Yaghi 课题组^[30]考察了 MOF-5 材料对氯代甲烷的吸附性能。在 295 K 条件下,吸附量分别为 1 211(CH_2Cl_2)、1 367($CHCl_3$)、1 472(CCl_4) mg/g,是传统吸附材料(如活性炭、分子筛等)的 4~10 倍,表现出极其优异的 Cl-VOCs 吸附性能。

3 展望

随着经济和社会的发展,含氯挥发性有机物(Cl-VOCs)被广泛应用于工业、农业、农药、医药、有机合成等领域,但是 Cl-VOCs 是一类难降解并具有极大危害的有机化合物,危害人体健康和破坏生态环境。在众多处理 Cl-VOCs 废气的技术中,吸附法因吸附材料的多样性而被广泛关注。随着活性炭、活性炭纤维、沸石材料在废气处理方面的广泛应用,一些新型的吸附材料如具有吸附性能的聚合物(大孔树脂和聚羟基脂肪酸酯等)和具有巨大比表面积金属有机骨架材料(MOFs)也逐渐被应用并

将成为今后吸附法处理有机废气的研究热点。另外,在活性炭、分子筛等孔道丰富的多孔载体上负载适当的聚合物,增强与有机废气的亲和能力,提高吸附材料的吸附性能也应是日后不可忽略的研究方向。

参考文献

- [1] De Pedro Z M, Gomez-Sainero L M, Gonzalez-Serrano E, *et al.* Gas phase hydrodechlorination of dichloromethane at low concentrations with palladium/carbon catalysts [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006, 45: 7760 - 7766.
- [2] Iranpour R, Coxa H, Deshusses M, *et al.* Literature review of air pollution control biofilters and biotrickling filters for odor and volatile organic compound removal [J]. *Environmental Progress*, 2005, 24: 254 - 267.
- [3] 周文敏. 环境优先污染物 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 27 - 51.
- [4] Dobrzynska E, Posniak M, Szewczynska M, *et al.* Chlorinated volatile organic compounds-old, however, actual analytical and toxicological problem [J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2010, 40: 41 - 57.
- [5] 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定 [J]. *环境科学研究*, 1991, 4(6): 9 - 12.
- [6] Buekens A, Huang H. Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, 62: 1 - 33.
- [7] 刘亚芹, 蔡文祥, 余中平, 等. 钙铁矿型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂对氯苯催化燃烧的性能研究 [J]. *浙江工业大学学报*, 2007, 35(5): 477 - 481.
- [8] 高典楠, 王胜, 张纯希, 等. 氯离子及水蒸气对 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂甲烷燃烧性能的影响 [J]. *催化学报*, 2008, 29(12): 1221 - 1225.
- [9] 王幸宜, 戴启广, 郑翎. MCM-41 负载的 La, Ce 和 Pt 催化剂上三氯乙烯的低温催化燃烧 [J]. *催化学报*, 2006, 27(6): 468 - 470.
- [10] 王学海, 方向展. 国外催化燃烧含氯挥发性有机物催化剂研究进展 [J]. *当代化工*, 2008, 37(1): 46 - 48.
- [11] 孙力, 高瑛, 刘春祥. 对硝基氯苯废气治理研究 [J]. *环境工程*, 2001, 19(4): 38 - 39.
- [12] Ryding J M, Puhakka J A, Strand S E, *et al.* Degradation of chlorinated phenols by a toluene enriched microbial culture [J]. *Water Research*, 1994, 28(9): 1897 - 1906.
- [13] Lu C, Lin M R, We Y. Removal of EATX from waste gases by a trickle bed air biofilter [J]. *Environmental and Engineering*, 2001, 127(10): 946 - 951.
- [14] Grittini C, Malcomson M, Fernando Q, *et al.* Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of a Pd/Fe bimetallic system [J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29: 2898 - 2900.
- [15] 何小娟, 李旭东, 汤明皋, 等. 零价铁、镍铁、铜铁双金属对四氯乙烯的脱氯性能研究 [J]. *化工环保*, 2006, 26(6): 451 - 456.
- [16] 周天潇, 金一中, 徐涛. 吸收-光化学氧化法处理二氯甲烷废气研究 [J]. *浙江大学学报: 理学版*, 2014, 41(2): 191 - 194.
- [17] Shen Y S, Ku Y. Treatment of gas-phase volatile organic compounds (VOCs) by the UV/O₃ process [J]. *Chemosphere*, 1999, 38: 1855 - 1866.
- [18] Chen F Y, Pehkonen S, Ray M B. Kinetics and mechanisms of UV-photodegradation of chlorinated organics in the gas phase [J]. *Water Research*, 2002, 36: 4203 - 4214.
- [19] 魏莹莹, 於建明, 孙鹏飞, 等. 真空紫外光解二氯甲烷的影响因素研究 [J]. *浙江工业大学学报*, 2012, 40(4): 414 - 417.
- [20] 夏启斌, 黄思思, 肖利民, 等. 金属离子改性活性炭对二氯甲烷/三氯甲烷吸附性能的影响 [J]. *功能材料*, 2009, 11(40): 1911 - 1914.
- [21] Hsu S H, Huang C S, Chung T W, *et al.* Adsorption of chlorinated volatile organic compounds using activated carbon made from *Jatropha curcas* seeds [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45: 2526 - 2530.
- [22] 李守信, 胡玉亭, 宋立民. 氯乙烯生产废气中高浓度二氯乙烷的吸附回收 [J]. *化工环保*, 2003, 23(2): 119 - 120.
- [23] Tsai J H, Chiang H M, Huang G Y, *et al.* Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge-derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154: 1183 - 1191.
- [24] 周天潇. 大孔树脂吸附法处理二氯甲烷废气研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [25] Zhang X X, Wei C H, He Q C, *et al.* Preparation and characterization of biomimetic adsorbent from poly-3-hydroxybutyrate [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(8): 1267 - 1272.
- [26] Zhang X X, Wei C H, He Q C, *et al.* Enrichment of chlorobenzene and *o*-nitrochlorobenzene on biomimetic adsorbent prepared by poly-3-hydroxybutyrate (PHB) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177: 508 - 515.
- [27] 宋晓飞, 章亮, 邵绍良, 等. 超高交联树脂吸附二氯甲烷蒸气的平衡和动力学特性及应用离子交换与吸附 [J]. 2013, 29(4): 289 - 296.
- [28] 刘鹏, 龙超, 李莹, 等. 超高交联吸附树脂对气体中三氯乙烯的吸附研究离子交换与吸附 [J]. 2009, 25(5): 411 - 418.
- [29] Long C, Liu P, Li Y, *et al.* Characterization of hydrophobic hypercrosslinked polymer as an adsorbent for removal of chlorinated volatile organic compounds [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45: 4506 - 4512.
- [30] Eddaoudi M, Li H, Yaghi O M. Highly porous and stable metal-organic frameworks: Structure design and sorption properties [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2000, 122(7): 1391 - 1397. ■