

含氯挥发性有机废气治理技术及市场应用前景

李 豪 付林林 (河北桐榕环境科技有限公司, 河北 石家庄 050000)

张 寒 (河北科技大学, 河北 石家庄 050018)

摘 要: 含氯挥发性有机物 (Chlorinated Volatile Organic Compounds 简称: CVOCs) 是一种重要的化工原材料, 其燃烧分解会产生氯化氢、光气, 甚至二噁英等污染物, 对环境造成严重的破坏, 对人体产生致癌性和毒性。随着大规模污染修复、深度治理市场的兴起; 对排放废气、废水中的含氯有机物进行更高效的处理正处于并将持续处于快速增长阶段。针对含氯挥发性有机物的高效、低耗、经济、可持续的创新技术需求迫切, 协同创新技术-微波催化氧化并将具有广阔的市场应用前景。

关键词: 含氯挥发性有机物; 废气治理; 微波催化氧化技术; 市场应用前景

中图分类号: X51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5167 (2025) 025-0014-03

Chlorine-containing volatile organic waste gas treatment technology and market application prospects

Li Hao, Fu Linlin (Hebei Tongrong Environmental Technology Co., Ltd. Shijiazhuang, Hebei 050000, China)

Zhang Han (Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: Chlorine-containing volatile organic compounds (abbreviated as CVOCs) are an important type of chemical raw material. Their combustion and decomposition can produce pollutants such as hydrogen chloride, phosgene, and even dioxins, causing severe damage to the environment and generating carcinogenicity and toxicity to the human body. With the rise of the large-scale pollution remediation and in-depth treatment market; The more efficient treatment of chlorine-containing organic compounds in the discharged waste gas and wastewater is in and will continue to be in a stage of rapid growth. There is an urgent need for innovative technologies that are efficient, low-consumption, economical and sustainable for chlorine-containing volatile organic compounds. The collaborative innovation technology - microwave catalytic oxidation will have broad market application prospects.

Key words: Chlorine-containing volatile organic compounds; Waste gas treatment; Microwave catalytic oxidation technology; Market application prospect

2012 年以来, 我国城市大范围出现不同程度的雾霾 (PM_{2.5}) 污染, 而挥发性有机化合物^[1] (Volatile Organic Compounds, 简称: VOCs) 作为 PM_{2.5} 和 O₃ 形成的重要前驱物, 越来越受到大家的关注。常见的 VOCs 主要有芳香烃, 烷烃, 含氧挥发性有机物, 含卤素挥发性有机物和含氮、含硫挥发性有机物五大类。工业排放含氯挥发性有机物主要是化工行业, 石油行业, 制药行业^[2、3] 等, 其中二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿是典型的含氯挥发性有机物代表。因含氯挥发性有机物具有较大的臭氧生产潜势和环境危害性, 对其治理越来越受到重视, 已成为 VOCs 治理的重要方向之一。

2017 年生态环境部发布的《优先控制化学品名录 (第一批)》中就包括二氯甲烷; 2019 年, 生态环境部发布的《有毒有害大气污染物名录 (2018)》明确提出对二氯甲烷的控制要求; 2022 年, 二氯甲烷被列入《重点管控新污染物清单 (2023 年版)》。我国对于二氯甲烷等含氯挥发性有机物, 正实施高效治理与严格管控。将会对企业的可持续发展、生态环境的保

护、生命的健康安全具有重要的意义。

1 常见的含氯废气治理技术概述

目前国内外对含氯有机废气治理技术主要分为回收法和销毁法两大类。其中回收法主要以物理变化为主, 物质的性质不变, 可循环使用, 具有良好的经济效益, 成为当前治理的首选工艺。销毁法主要是通过热力方法将含氯化合物进行销毁处理, 产物为二氧化碳、氯化氢、水, 光气或二噁英等, 因其产物的不可控性、且存在二次污染、设备腐蚀等问题, 其使用受到较大限制。

1.1 回收技术工艺

1.1.1 吸收回收工艺

吸收法是利用低挥发或不挥发液体作吸收剂, 利用其溶解性通过气液相接触对气相中的污染物进行溶解吸收, 废气中污染物的分离, 实现净化排放。该方法适用于废气量较大、浓度较高、高温、高压、含杂质工况的废气净化处理。选择合适的吸收剂是效果好坏的关键, 往往因为吸收剂选择不当造成整体的净化

效率低、污染物无法去除或去除率低,废气无法达到设计要求。同时单一的吸收工艺也会造成大量吸收饱和和吸收液的存在,形成二次污染。通常采用吸收工艺的多配有解吸-精馏工序组合使用,对吸收剂进行再生循环使用,实现吸收工艺的良好经济性。但如此以来系统的整体设备投资大大增加,系统操作难度更大,对人员技术水平要求也更专业。

1.1.2 冷凝回收工艺

冷凝法的原理是基于不同有机物质在不同温度下饱和蒸汽压存在差异,通过采取降温、加压等方式对气态物质进行处理。污染物发生相变转化为液态,通过气液分离实现有机物的回收。该方法尤其适用于小风量、高浓度、高沸点且回收价值高的气体处理。通过低温+超低温降温冷凝、加压降温冷凝方式进行的物质回收,只是物质物理形态的变化,因此回收物质纯度、经济价值、物质循环利用率均比较高,采用该方法治理的废气项目均具有良好的经济效益。但是该工艺对于大风量、低浓度工况的适用性较差,存在投资过大、处理成本高、占地面积大的问题。对于大风量、低浓度工况其往往与吸附浓缩工艺组合使用,解决其单独使用成本高、投资大的问题。

1.1.3 吸附回收工艺

吸附法的技术逻辑是依托吸附材料的高表面积特性及其内部孔隙的特殊构造,实现对废气污染物的捕获与富集。当前工程应用中常见的吸附材料类型包含颗粒活性炭、活性炭纤维、沸石分子筛、活性氧化铝、硅胶及金属有机骨架化合物(MOFs)等功能材料。该技术具备适用领域广泛、操作流程简便的显著优势,然而当吸附材料达到饱和吸附状态后,需通过再生工艺恢复其吸附性能,且由于材料更换周期较短,不仅导致应用成本显著增加,还伴随较为突出的二次污染风险。

1.1.4 膜回收工艺

VOCs容易透过膜、空气难以透过膜。通过加压方式提供气体通过压力,实现空气和VOCs成分分离。该技术具有高效、低能耗、操作安全等优点,是目前世界上最先进的VOCs回收技术之一。但是其处理含氯挥发性有机物时易造成设备和膜腐蚀等问题,加之膜设备组件价格高,因此往往此类设备投资高昂,仅适用于高浓度、小风量工况使用。该技术常常与冷凝回收技术组合使用,常见的组合使用技术:深度冷凝(液氮冷凝、机械冷凝)+膜富集、压缩冷凝+膜富集等。

1.2 销毁技术工艺

1.2.1 热力高温焚烧

对于缺乏回收利用价值的污染物,热力焚烧技术

是当前常用的处理手段。该方法通过高温燃烧将含氯挥发性有机物(CVOCs)转化为氯化氢和二氧化碳,但在处理含氯芳香烃类物质时,燃烧过程易生成二噁英等剧毒副产物,因此需在后端配置急冷处理等工艺以抑制此类污染物的生成;而针对低浓度、低热值的含氯烃类废气,该技术存在运行能耗过高、后续固废处理压力较大。针对低浓度废气,即便采用浓缩手段提升浓度,仍需消耗大量辅助燃料维持焚烧温度,能源消耗占运行成本比重过高,在“双碳”背景下的能耗劣势愈发凸显。燃烧生成的酸性气体对设备材质要求严苛,需采用耐腐蚀性强的特殊材料,不仅推高初期设备投入,还因材料损耗加快导致运维频率增加、使用寿命缩短。此外,废气中若含有硫、硅等杂质成分,易引发蓄热体结垢或催化单元失效,影响系统持续运行,且对成分波动较大的废气适应性不足,燃烧过程中氯含量的突然变化可能导致腐蚀加剧或反应不完全,存在安全与达标排放的双重隐患。

1.2.2 热力催化氧化

热力催化氧化法,起燃温度低、去除效率高、选择性良好且副产物较少等优势。选择合适的催化剂成为治理的关键所在。用于处理CVOCs的催化剂对抗氯性要求较高,氯中毒是催化氧化技术发展中的主要拦路虎,开发高抗氯型催化剂成为催化氧化技术治理CVOCs成分的关键。热力催化氧化技术在处理低浓度CVOCs时可以与吸附浓缩技术组合使用,实现低浓度、大风量废气的低耗、高效处理。

1.2.3 光催化氧化

光催化氧化法是在紫外光和触媒催化剂的共同作用下产生就有强氧化性的羟基和臭氧等活性氧化物质,在其强氧化作用下将VOCs氧化为CO₂和H₂O。这是由于紫外光具有较强的辐射能力,在以纳米二氧化钛为主的催化剂作用下产生电子跃迁,放出高能量电子,除会生成相应产物外,往往还会产生光气、盐酸气等毒性更强的含氯副产物,且催化剂的处理效率普遍偏低。该技术适用于处理低浓度、小风量、高活性的VOCs。

1.2.4 还原脱氯技术

CVOCs中的Cl元素是高毒性产物及其对催化剂和设备造成损害的关键所在,脱氯还原技术则是一种有效的解毒方式。从脱氯反应机制来看,脱氯过程主要遵循加氢脱卤与还原性 β -消除两种路径,而CVOCs的分子结构特征直接决定了其脱卤反应活性及具体作用机制。然而,该技术在应用中面临不少挑战:所使用的催化剂以贵金属氧化物为主,导致成本较高;处理过程中易出现氯中毒现象,且反应条件

较为严苛, 这些因素共同增加了工业化应用的难度。

2 高效、低耗含氯废气治理技术概述

2.1 生物法

生物法依托嗜氯微生物(如脱氯菌、产甲烷菌)的代谢作用, 将氯代挥发性有机物(CVOCs)降解为 CO_2 、HCl及无害中间体, 适用于中低浓度($\leq 1000\text{mg}/\text{m}^3$)、易生物降解的氯代烃废气(如二氯甲烷、氯乙烷)治理。该技术通过生物滤池、生物滴滤塔等装置, 在温和条件(常温、常压)下实现污染物去除, 具有能耗低(仅为热力氧化法的1/5~1/3)、运行成本低(约0.3~0.8元/ m^3)、二次污染风险小等优势, 尤其适配医药农药合成、氯代溶剂生产等行业的低浓度尾气处理。市场前景方面, 随着环保标准趋严及“双碳”目标驱动, 生物法因低碳特性在印刷包装、电子化学品清洗等领域的应用快速拓展。针对难降解CVOCs, 耦合生物强化技术(如共代谢基质投加、基因工程菌驯化)的改良工艺不断突破技术瓶颈, 预计未来五年市场规模年复合增长率达20%以上, 在中低浓度废气治理场景中的占有率将提升至25%, 成为替代传统高耗能工艺的重要选择。

2.2 协同法

协同法通过耦合吸附-催化氧化、冷凝-生物处理等技术, 形成“预处理-深度净化”复合工艺, 突破单一技术在效率与能耗上的局限, 适用于成分复杂的含氯挥发性有机废气(CVOCs)治理。其核心优势在于技术间协同增效: 如吸附富集低浓度废气后低温催化氧化, 可将二氯甲烷等去除率提升至95%以上, 能耗较单一工艺降低30%~40%; 冷凝回收高浓度氯代溶剂后结合生物降解, 实现资源回收与达标排放双重目标。市场前景方面, 随着医药化工、电子制造等行业对混排废气治理需求激增, 以及“双碳”政策推动下低碳技术偏好, 协同法因兼具高效性与经济性, 在二氯乙烷、三氯乙烯等高毒性CVOCs治理场景中快速渗透。预计未来五年, 该技术在细分市场的占有率将从当前15%提升至30%以上, 尤其适配新建项目的一体化治理需求与现有设施的提标改造, 成为中高浓度复杂废气治理的主流选择之一。

3 含氯废气微波法治理新技术展望

含氯废气微波法治理新技术——微波催化氧化技术, 微波是频率处于300 MHz至300 GHz、波长介于1m到1mm之间的高频电磁波, 具备高频性、热物性及非热效应等特性。如在微波场中采用纳米级的 Co_3O_4 用于甲苯气体的催化氧化, 发现在微波场中材料具有的吸波特性可使催化剂表面产生热点, 进而对催化剂的低温催化活性起到促进作用。有研究者通过

水热法制备合成可快速低耗加热的 MnO_2 催化剂, 结果发现在微波功率为300W, 停留时间为0.15s时甲苯的去除率能够达到98%。也有研究者制备了二氧化钛复合型催化剂 $\text{Cu-Mn-Ce}/\text{TiO}_2$ 分子筛, 并将其运用于微波场下催化氧化甲苯的实验, 实现了在175℃低温下对甲苯达到99%的去除率。未来开发合适的微波催化氧化催化剂, 实现对含氯化合物的彻底分解或氯离子替代, 实现微波催化氧化技术高效低耗运行。

微波催化氧化凭借其高效、节能、深度氧化、快速启停等独特优势, 在VOCs治理市场, 特别是低浓度大风量、处理要求高(低副产物)、场地受限、间歇运行或特定难降解VOCs场景下, 具有不可替代的潜力和广阔的应用前景。其技术特性高度契合未来环保治理对高效、节能、低碳的要求, 市场前景非常光明且充满想象空间。

4 CVOCs治理技术未来市场展望

随着环保法规和排放标准的日益严格及公众环保意识的提高, 含氯挥发性有机废气的治理技术在未来市场应用中将面临重要的发展机遇和挑战。在传统冷凝回收为主导的技术基础上不断创新优化, 新型制冷剂、新换热器形式、现协同组合方式的探索与应用也将成为未来市场发展的重要方向。随着对抗氯催化剂反应前后催化剂的物理、化学性质的研究和催化剂失活机理探究, 明确微波对催化剂活性和稳定性的促进作用机理, 开发出新型催化剂, 微波催化氧化技术也将得到推广应用, 尤其微波催化氧化的高效、节能、深度氧化、快速启停等独特优势,

在未来治理市场将得到飞速发展和广泛应用, 该类技术市场前景具有极其光明的未来。同时随着国家生态文明建设战略、“双碳”目标以及人民对美好生活环境追求的推动下, 行业内对CVOCs排放控制的要求也将越来越高, 终将推动CVOCs治理技术升级及设备的更新, 未来几年将是CVOCs治理技术市场格局形成和快速扩张的关键时期。

参考文献:

- [1] 王梦璇, 田建立, 宋岚, 等. “利剑斩污”行动下石家庄市挥发性有机物的污染特性变化研究[J]. 河北工业科技, 2019, 36(2): 142-148.
- [2] Y. L. GUO, M. C. WEN, G. Y. LI, et al. Recent Advances in VOC Elimination by Catalytic Oxidation Technology onto Various Nanoparticles Catalysts: A Critical Review. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 281: 119447.
- [3] 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.