

工业挥发性有机废气治理技术及其新进展

丁成程 方凌云 夏浩

湖北铨誉科技有限公司

DOI:10.12238/eep.v3i12.1188

[摘要] 国内化工工业的发展进步为我国工业综合竞争力的提高提供了关键性的推动作用,而随着人们生活水平的日益提高,人们对化学生产技术的运用也是越来越频繁。在此大环境下,与化工生产相对应的环保负面问题接踵而至,化工行业所排放的有机废气量也赶超以往,若不能采取有效处理,将严重污染生存环境,危害人群健康。本文将有针对性的分析几类运用广泛的有机废气治理技术,进而对有机废气治理技术革新和发展方向进行讨论。

[关键词] 化工; 挥发性有机废气; 治理技术; 新进展

中图分类号: B845.65 **文献标识码:** A

前言

坚持可持续发展战略一直是我国治国路上矢志不渝的理念,而在市场经济不断进步,工业生产技术与管理水准到一定水平后,单一的提高生产效率已经不再是国家最重视的问题。如何做到提高生产效率与环境保护兼顾才是当今时代工业可持续发展的新课题。这就要求生产者采取积极应对措施,对生产过程中产生的有机废气进行科学处理,并不断完善有机废气的治理技术,减少工业生产中“三废”污染物的排放,减轻对我们赖以生存的空气、土壤以及水源的影响和危害。

1 有机废气的来源及危害

一般来说挥发性有机污染物指的是气态污染物中的一个分支,与无机废气有所不同。无机废气主要是指一些含尘废气(TSP、PM₁₀、PM_{2.5})、无机酸性废气(SO₂、NO_x、H₂S)、无机碱性废气(NH₃)和一些中性的无机有毒有害废气(CO、O₃)。而工业有机废气则主要来源于有机化工厂、制药厂、电子厂、石油炼化等使用挥发性有机物作为原料的企业在生产过程中排放出来的废气,另外在涂料行业、印刷行业、家具行业等行业也都有较大的排放量。有机废气中的污染物类型包括苯系物、卤代烃、醇、醛、醚、酮、腈、酸、酯、胺、烷烃、烯烃

等一种或多种有机物,废气中有机物浓度相对波动性也很大,所以在进行废气治理时,难度也很高。

最容易受到有机废气危害影响的无疑就是我们人类。工业生产中所产生的有机废气对人体造成的危害是多方面的,比如卤代烃、胺类和含氮元素化合物的有机废气都具有很高的致癌属性,是对人体机能破坏力极强的有机污染物;有机腈类、酸类、醚类、酮类废气极易进入呼吸道,会引发人体呼吸不顺畅,甚至出现窒息的情况,情节严重甚至可能影响到生命;醇类、醛类有机废气则会导致人体头痛、呕吐、腹泻等现象;苯类、烃类有机废气则可能对人体中枢神经造成恶劣影响,刺激到神经系统引发障碍。

2 有机废气治理技术现状

国内有机废气处理技术经过几十年的发展,取得了较为长足的发展,虽然目前国内运用广泛的方法也有很多,包括吸收、冷凝、吸附、催化氧化、热力氧化,其中不乏世界先进的治理技术,如生物法、膜处理法。但总体上来讲还存在着高效率的措施成本高,低成本的措施效率低,先进的技术实用性差,实用的技术二次污染大,污染小的工艺适用范围窄等矛盾。以下将列举几种常见的有机废气技术进行介绍:

2.1 吸附与活性炭吸附处理方法

废气吸附处理工艺的总思路是利用吸附剂将废气中的有害物质吸附去除,活性炭吸附技术是目前国内运用最广泛的实用型有机废气治理技术,利用活性炭中高度发达的孔隙结构截留污染物。目前低端的活性炭处理措施普遍采用“吸附-饱和-更换”的工艺,高端的活性炭处理措施采用“吸附-饱和-再吸附”的工艺,具体来说吸附解吸法的关键就是控制温度以及压力这两个参数的变化,按处理的需要控制吸附、解吸的过程,那么在利用吸附剂来吸附产生的污染物时,也更利于完成去除有机废气中有害物质的目的。另外吸附剂的品类繁多,活性炭算是最具性价比且适用度很高的一种物理吸附材料。其孔状结构比表面积大的特点、吸附能力强的特点十分符合对有机废气处理的要求,并且采购成本也不高,不足之处是治理效果稳定,会随着使用时间的增加而逐渐饱和,低水平的运营管理也无法保证设施始终高效运行。另外,在活性炭的基础上,也可以考虑使用价位相对更高的活性炭纤维,与其他形态的炭质吸附剂进行比较,活性炭纤维的吸附脱附速度相对更快,在更低能源消耗的条件下可吸附容量也更大,成套自动化的再生设备可以将饱和和碳纤维脱附再生,大幅减少了废弃吸附

材料的产生,降低了二次污染。

2.2 液体吸收处理方法

液体吸收法称得上是在有机废气处理工艺中极具代表性的方法,是有效控制挥发性有机物大气污染的重要措施。

它的基础的原理指的是,在让有机废气和吸收剂得到充分接触的同时,通过吸收剂去吸收包含的有害物质的气流,吸收的过程中存在相似相溶的物理过程,也存在中和、络合等化学过程,吸收剂包括中性吸收剂、酸性吸收剂、碱洗吸收剂、有机吸收剂。

中性水基的吸收工艺可以处理的废气包括水溶性有机物,如甲醇、乙醇、丙酮、甲醛,对能够与水混溶的有机物通常有较好的吸收效果。酸性水基吸收工艺可以处理的废气通常是带有胺基且溶于水的碱性的有机废气,如乙二胺、苯胺。碱性水基吸收工艺常用作处理带有羧基的酸性废气,如乙酸,也用于处理含-CN的有机废气,-OH可以破坏C、N之间的化学键,有效的降低毒性。同时,水基的酸、碱吸收法也可以处理混入HCl、H₂S、NH₃等无机酸碱的有机废气。一般以水为基础的中性、酸、碱性吸收剂是不做回收的,可以通过静置分离、沉淀等简单处理后返回循环系统使用,重复使用时需要适当补充水和酸、碱物质。但大多数情况下,饱和的吸收废液则作为废水送往污水站处理,废弃的吸收液和简单处理分离的有机物或沉淀渣属于二次污染物,应根据其性质进行合理的处置。

有机吸收剂分类方式较多,按有机物分子的化学键类型可以分为极性有机吸收剂和非极性有机吸收剂,按照吸收剂的酸碱性质可分为酸性有机吸收剂和碱性有机吸收剂,按照其工作环境下的状态可划分为液体、半固体和固体有机吸收剂,按沸点可以分为高沸点和低沸点吸收剂,其他细分方法不胜枚举。应用最广泛的是液体极性有机吸收剂和非极性有机吸收剂,均是利用相似相溶的原理吸收废气中的有害物质。

有机吸收剂的回收公寓与水基吸收剂回收工艺相比应用较少,有机吸收剂工艺要从被吸收物质的价值、吸收剂的

成本和废弃物处理等诸多方面考虑,使用有机溶剂作为吸收剂的工艺需要增加溶剂回收的步骤,可以通过蒸馏、精馏、萃取等工艺吸收剂中去除吸附的有害物质实现吸收剂的再生,再生溶剂可循环多次使用,高浓度的被吸附物被解析后还可以作为副产品或原料返回生产使用。

有机吸附回收工艺需要先进的自动化控制设备,在运行过程中需要操作人员有娴熟的专业技能,能够及时对吸收液饱和程度进行定时定点检测,按时完成吸收液的再生和吸附物质回收,往往这个过程会比较复杂,投入的时间精力相对也会更多,对于组分中没有太高回收价值的废气而言,有机吸收工艺得不偿失。因此,选择有机吸收工艺需要综合考虑工艺的技术、经济和环境可行性。

2.3 氧化法

氧化法一般比较多运用对处理那些有毒、有害且没有回收价值的可燃有机气体,常见热氧化工艺包括燃烧氧化和催化氧化。燃烧氧化分为蓄热式热力焚烧炉(Regenerative Thermal Oxidizers,简称RTO)和直接热力焚烧炉(Direct Fired Thermal Oxidizer,简称DFTO),催化氧化分为催化氧化炉(Catalytic Oxidizer,简称CO)和蓄热式催化氧化炉(Regenerative Catalytic Oxidation,简称RCO)。

燃烧氧化法指的是在辅助燃料协助下,让废气中有机物达到发生氧化燃烧反应所需要的最低温度,直以明火焚烧的方式破坏有机物,生成无机的物质,从而消除污染,废气中主要成分是燃烧后产生的CO₂、H₂O,但也会因废气中掺入S、N、Cl等有害元素生成SO_x、NO_x和二噁英等二次污染物。

催化氧化法是将废气通过再热器或蓄热室将废气中有害物质加热到发生催化氧化反应的最低温度,利用催化剂去降低催化燃烧所需要的温度。在一些金属催化剂如Pt、Pd、Ni等参与的氧化反应环境中,使废气中的有机污染物与氧化剂(通常是空气)发生的氧化反应,所以催化燃烧法是没有火焰的燃烧,具有

安全性更佳的特点的,催化氧化燃烧相对于燃烧氧化法的工艺而言另一明显优点是在320℃以下的低温燃烧条件下,N、Cl等有害元素不会产生大量的二次污染物。

但是催化氧化法也有其不足之处,主要是工艺条件要求苛刻,不允许在有机废气中包含尘粒以及雾滴,必须先对有机废气进行有效的预处理,才能保证系统的稳定运行。另外,催化氧化法要求废气中有机污染物的成分相对稳定,多变的因素容易影响运行效果和污染物去除率。

2.4 生物技术

上世纪80年代起,使用生物法处理恶臭气体在欧洲得到较快的发展和推广,我国使用生物法处理臭气是20世纪90年代兴起的,目前已广泛运用于各类污水处理厂和生活垃圾预处理工厂的恶臭气体处理,生物法处理工艺可处理废气量在100~100000m³/h,浓度范围为0~1000ppmv的混合有机废气,污染物的去除效率一般大于90%。运行期间无需补充吸收液,也无溶剂再生过程,不用更换吸附剂和催化剂,可以有效避免二次污染。

生物技术处理有机废气的实质是通过微生物生命代谢来完成有机物的降解过程,降解过程中有氧化、还原、水解、脱羧基等多种生化反应。微生物的生存条件是决定工艺适用性和运行效果的关键。生存条件是指温度、水分、养分、氧浓度、酸碱度和生物毒性等,过于苛刻的生存条件会造成微生物大量死亡,影响处理效率甚至失效。例如,生物法处理的有机废气要保持合适的温度,低温型微生物最适合温度为15~30℃,中温型微生物耐受温度为20~45℃,高温型微生物耐受温度在55~75℃,有少数高温型微生物在80℃时仍然有较高的生物活性。因此根据废气的性质选择相适应微生物是采用生物技术的重要考量因素。

生物处理工艺根据生物介质的性质不同,可分为生物过滤、生物洗涤和膜生物反应器三种形式。生物过滤使用固态介质,又分为生物滤池和生物滴滤池,废气通过固态生物床或填料层的过程中,

废气中有害物质被转化为无害物质后排放。生物洗涤的实质是用水将废气中的有机物喷淋洗涤下来,洗涤后的废气达标排放,吸收有机物的吸收水进入反应器进行生化反应,处理后的吸收液返回喷淋使用。膜生物技术是由并联的中空纤维膜管组成,微生物在管内液相中生长,废气中的有机物扩散进入液相,在微生物作用下得到分解。此外将活性污泥法、生物转鼓等原本用于废水处理的工艺应用应用于废气处理的也有报道。

3 挥发性有机废气治理技术的革新

现有的有机废气治理技术对于工业挥发性有机物废气污染防治和改善生态环境质量均起到了重要作用,但在操作便利性、运行稳定性、能源消耗量和产生二次污染等方面还存在一些问题,对现有的有机废气处理工艺进行技术革新是不断提高治理效率、改善运行稳定性、减少二次污染和降低能源消耗的现实出路。

我们可以通过跨学科联合,不断改善操作便利性,充分利用传感和计算机技术,实施监控系统内各项运行参数,通过软件分析后发出相应的操作指令。实现废气治理措施的自动运行,确保设施能够及时改变运行状态应对废气参数的波动,同步提升了操作的便利性和稳定性。

提高污染物的去除效率和降低二次污染的研究可以从研发先进的吸附材料、专用的吸收溶液和高效的催化剂等方面开展。先进的吸附材料是指吸附能力更强、吸附容量更大和便于再生的吸附剂,先进的吸附材料有利于保障污染物去除效率,通过降低更换频次来控制吸附剂的成本投入和二次物的产生。

专用的吸收溶液是指针对不同类型有机废气中组分差异,定制化设计的吸收剂。专用吸收剂的应用可以实现最大

化的污染物捕集效率,同时能够通过充分再生和合理利用或处置分离物来控制二次污染,且作为先进吸收剂本身要低毒、安全和不易损耗,降低环境危害和使用成本。

高效的催化剂则是提升催化氧化工艺污染物处理效率的关键因素,在更温和的氧化条件下实现污染物向无害物质的转变,可以减少二次污染物的产生并降低辅助能源的消耗。

在改进单项技术的同时,我们还可以尝试采用冷凝、吸收、吸附和氧化的联合工艺处理复杂的有机废气,如已经在行业能广泛运用的“吸收+RTO”组合工艺,前段采用工艺去除废气中硫化氢、氨和氯化氢之类的常见有害物质,避免催化剂中毒,确保系统高效运行。还有“活性炭吸附-脱附浓缩+RCO”组合工艺,将低浓度的有机废气中的可燃有害组分富集后,再用热脱附形成高浓度的有机废气进入RCO处理,该系统采用热量回收和电辅助加热,基本不用补充辅助燃料。

总之,相关工作人员应当在尊重科学的基础上大胆尝试研究,不断革新现有成熟的有机废气处理技术,实现高效低耗、节能减排创新目标。

4 挥发性有机废气治理新技术的展望

目前国内外广泛研究和实践挥发性有机废气治理新技术为膜分离技术,膜分离是以选择性透过膜为分离介质,在外力推动下对混合物进行分离、提纯、浓缩的一种分离技术,细分类型包括微滤、超滤、反渗透、纳滤、气体分离、渗透气化、电渗析等等。膜技术分离过程无相变、高效、节能、无污染、工艺简单、常温操作等诸多优势。使用膜分离技术处理挥发性有机废气则是利用膜元件的选择性透过的原理将有机组分和空气组分分开,已有的膜分离技术应用

实例基本分布在欧美发达国家,通常用于回收废气中CFCs、HCFCs、氯乙烯和石油烃等高价值物质,国内应用的实例较少。针对不同类型的有机废气,因气制宜的采取膜分离技术,既有消除污染的环境效益,又有回收废气中有价物质的经济效益,该技术研究和应用对VOCs治理技术发展意义重大。

5 结束语

挥发性有机物种类繁多、理化性质各异造成挥发性的有机废气性质也各不相同。现有的有机废气处理技术在应对不同性质废气时各有优劣,因此在设计挥发性有机物处理工艺时要充分考虑废气的流量、温度、酸碱性、水溶性、生物毒性、降解难度等因素,结合国家关于挥发性有机物污染防治政策和排放标准要求,以及处理措施的技术、经济可行性,选择最佳解决方案。同时应加强挥发性有机废气治理技术的研究和转化,将更加节能高效、减排降耗的治理技术应用有机废气治理中来,为消除有机污染,提升大气环境质量,改善人居环境作贡献。

【参考文献】

- [1]杜芳芳.大气环境中挥发性有机废气治理技术发展研究[J].山西化工,2020(1):158-159.
- [2]盛祥.挥发性有机废气治理技术的现状与进展[J].环境与发展,2020(2):75.
- [3]尹维东,乔惠贤,陈魁学,等.蜂窝状活性炭在大流量有机废气治理技术中的应用[J].环境科学研究,2000(5):27-30.
- [4]吴定凯.有机废气处理技术新进展[J].建筑工程技术与设计,2020(36):2672.
- [5]高宏俊.有机废气治理技术的研究进展[J].资源节约与环保,2013(6):148-149.
- [6]田森林,宁平.有机废气治理技术及其新进展[J].环境科学动态,2000(1):23-28.
- [7]刘莱娥.膜分离技术[M].北京:化学工业出版社,1998:8-10.