

挥发性有机物处理技术的特点与发展

李长英, 陈明功, 盛楠, 刘启飞, 胡祖和, 方敏, 张涛

(安徽理工大学化学工程学院, 安徽 淮南 232001)

摘要: 挥发性有机物 (VOCs) 产生于有机化工生产过程及有机产品被使用的自身挥发过程, 对环境和人类健康有害。本文综述了 VOCs 的定义、来源、危害、相关法律法规和排放情况。介绍了现有 VOCs 处理技术, 包括化学氧化法、物理分离法、生物分解法、光解法、电化学法以及新兴复合型处理技术等的特点。阐述了这些技术的原理、工艺流程、优势、使用限制和市场的占有率, 其中吸附法应用最为广泛, 催化燃烧法和低温等离子法发展最快, 复合型处理技术处理效果最好且无二次污染是 VOCs 处理技术发展的一个重要方向。选择合适 VOCs 处理工艺应依据其主要成分的浓度、气体流量、物化性质等因素并考虑到整个处理工艺的经济效益。并对新兴复合型处理技术的发展趋势作了展望, 指出降低成本、简化操作是该技术进一步推广的关键。

关键词: 挥发性有机物; 技术特点; 复合型处理技术

中图分类号: X 511

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2016) 03-0917-09

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2016.03.040

The characteristics and development of volatile organic compounds treatment technology

LI Changying, CHEN Minggong, SHENG Nan, LIU Qifei, HU Zuhe, FANG Min, ZHANG Tao

(School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, Anhui, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) are formed in some organic chemical production processes and the using of these organic products, which are harmful to the environment and human health. In this paper, the definition, sources, harm, relevant laws and regulations, emission conditions of the VOCs were mainly reviewed. The characteristics of existing VOCs treatment technology mainly including the chemical oxidation technique, physical separation technique, biological decomposition technique, light decomposition technique, electrochemical technique, the new type of composite technique etc. were introduced. Then, the principle, process, advantages, restrictions of VOCs treatment technology were expounded. The adsorption technique is one of widely used method. Catalytic combustion and non-thermal plasma are fastest developing approaches. The composite technique is a new developing method and has a good result without second pollution, which is an important direction of VOCs treatment. The choice of the appropriate VOCs treatment should be based on the main ingredients of concentration, gas flow rate, physical and chemical properties etc. with the consideration of economic benefits. The outlooks of composite removal techniques were discussed. Cost reduction and simple operation are the key issues of application.

Key words: volatile organic compounds; characteristics of technology; composite technique

工业化快速发展使人们生活质量不断提高, 但带来的环境污染日益危害人类健康, 整个社会开始关注大气污染问题。挥发性有机物 (volatile organic

收稿日期: 2015-09-23; 修改稿日期: 2015-11-05。

第一作者: 李长英 (1987—), 女, 硕士研究生, 主要研究挥发性有机物处理。联系人: 陈明功, 教授, 博士, 主要研究环境化学工程。

E-mail mgchen@aust.edu.cn

compounds, VOCs) 是大气污染物重要组成部分, 2010 年国务院就将挥发性有机物列为需重点防控的大气污染物。VOCs 一般具有恶臭味, 破坏臭氧层, 引起雾霾天气, 产生光化学烟雾, 对人体健康十分有害。世界各国对该问题也日益重视, 不断研发新的 VOCs 处理技术, 同时通过立法形式严格控制排放。我国近年来颁布了一些限制 VOCs 排放的法律法规。VOCs 成分复杂, 浓度、流量等因素不同, 每种 VOCs 处理技术都有其自身的优势和使用限制, 如何选择合适的技术是 VOCs 处理工作者必须面对的问题。

1 VOCs 的定义、来源、危害

不同国家和组织对 VOCs 定义不同。美国 ASTM D3960—1998 定义为: 任何能参加大气光化学反应的有机化合物称为 VOC (挥发性有机化合物)。美国联邦环保署 (EPA) 定义为: 挥发性有机化合物是除 CO、CO₂、H₂CO₃、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外任何参加大气光化学反应的碳化物。中国国家标准 GB/T 18883—2002 《室内空气质量标准》中定义: 利用 Tenax GC 和 Tenax TA 采样, 非极性色谱柱 (极性指数小于 10) 进行分析, 保留时间在正己烷和正十六烷之间的挥发性有机化合物^[1]。北京市 DB11/501—2007《大气污染物综合排放标准》中对 VOCs 的定义为: 在 20℃ 时蒸汽压大于 0.01kPa 或在特定适用条件下具有相应挥发性的全部有机物总称。现在被大家广泛采用的是世界卫生组织定义: VOC 是熔点低于室温而沸点在 50~260℃ 之间的挥发性有机化合物总称。VOCs 主要来自于工业生产和社会生活中。工业产生 VOCs 排放量最多, 例如医药行业、石油化工行业、印刷业、电子行业、制造业等伴生大量 VOCs。其次是有机材料使用过程中自身挥发或转变而成, 例如建筑材料、油漆、地板、家具等自身挥发出 VOCs 以及交通运输中尾气的排放等。

VOCs 是有毒有害且易燃易爆的挥发性有机物, 对动植物和人类都是有害的, 其易燃易爆的性质给企业生产带来一定的安全隐患。VOCs 中碳氢化合物和氮氧化物在阳光紫外线作用下会发生一系列复杂光化学链式反应, 在该反应过程中会产生臭氧、过氧乙酰硝酸酯和高活性的自由基以及醛类、酮类、有机酸等二次污染^[2]。一次污染物和二次污染物与反应产物一起构成光化学烟雾。除此之外, 高活性自由基和其他中间产物和甲苯、二甲苯等进

一步反应产生有机气溶胶以及雾霾, 进一步破坏生态环境, 影响人类健康^[3-4]。世界卫生组织研究表明, 人类 60% 以上的疾病都和室内环境中建筑材料、家具、清洁剂等释放的挥发性有机物有关, 主要是甲醛、苯、甲苯和二甲苯等, 由于这些物质浓度低不易引起注意, 导致人产生慢性中毒、癌变危及生命^[5-7]。车内有机污染物和室内环境有机污染相似, 但是当车辆在户外受阳光照射会加剧有机物挥发的速度, 短时间内就能造成更大的危害^[8]。

2 VOCs 的法律法规与排放清单

世界各国对毒害性 VOCs 排放限值和治理制定了相关法律法规, 而且标准日趋严格。美国相继颁布了《国家环境政策法》(NEPC)、《清洁空气法》(CAA)、《清洁空气州际法规》(CAIR) 和《环境空气质量标准》(NAAQS) 等, 采取多层次管理手段进行 VOCs 管控^[9]。同时各国对污染物分类更加详细, 相应的限制也更加明确。虽然中国对 VOCs 的管理开始比较晚, 但随着工业化快速发展, 相应的政策也逐渐成熟和完善。在《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》的基础上逐步对不同行业制定了专项规定, 如《乘用车内空气质量评价指南》等^[10-12]。2013 实施的《挥发性有机物污染防治技术政策》对挥发性有机物管治的源头做了范围规定, 并对产生的源头和过程以及末端治理与综合利用作了相应规范。

为进一步研究管控 VOCs, 近年来上海、北京、大连等城市建立了 VOCs 排放清单, HE 等^[13]分别对人为源和工业源 VOCs 的排放清单做了调查研究。杨威等^[14-17]在此基础上分别对大连、北京、珠三角、杭州等地的 VOCs 排放现状做了研究。可以得出, VOCs 组成复杂, 浓度和成分随地区和时间段具有较大差异, 甚至在不同季节或一天中不同时间大气中 VOCs 浓度和成分也有区别; 地区的发展模式主要决定 VOCs 主要排放源。综上所述, 在不同地区建立并及时更新 VOCs 排放清单, 可以使环保工作者根据 VOCs 特性, 结合 VOCs 处理技术、经济性能、排放标准等因素选择最优及合适的处理技术。

3 VOCs 处理技术

席劲瑛等^[18]对工业 VOCs 处理技术应用状况的调查分析可知, 催化氧化、吸附、生物法是国内外工业 VOCs 处理技术市场占有率较大的 3 种技术,

其次是等离子体技术和热力学燃烧。目前 VOCs 处理技术发展较快、种类繁多，根据其基本原理加以分类，主要有化学氧化法、物理分离法、生物法、光（催化）氧化法等。不同处理技术原理和设备不同，各具特点和技术限制。

3.1 化学氧化法

化学氧化法是用氧化性物质在一定条件下通过化学反应把挥发性有机物氧化成对环境无害的物质。

3.1.1 燃烧法

燃烧法指具有可燃性挥发性有机物和一定氧化剂（或一定的辅助燃烧剂）在一定温度下发生燃烧反应，最终生成对环境无害的物质。所有 VOCs 都可以用燃烧法处理，尤其是一些碳氢挥发性有机物最终变成 CO_2 和 H_2O 。工业领域中常见燃烧法主要有三大类：直接燃烧法、蓄热燃烧法和热力学燃烧法^[19]。其中蓄热式燃烧法中催化氧化发展迅速，应用广泛，有逐渐取代直接燃烧法的趋势。

（1）直接燃烧法 工业上把有机废气直接作为燃料燃烧的方法叫作直接燃烧法。该方法主要处理浓度比较高，难以再回收利用的挥发性有机废气，氧化剂是空气中的氧气，要求有机废气与恰当浓度空气混合才能得到理想的处理效果。高浓度有机废气如果不能与空气充分混合并充分燃烧，产物中含有二噁英类物质等有害成分，造成二次污染；空气比例过高时，燃烧温度要求较高。一般直接燃烧温度在 1100°C 左右，温度升高意味安全隐患的增加^[19]。尤其火炬燃烧会产生有害气体和热辐射，浪费能量的同时因燃烧不完全造成二次污染，应尽量减少和预防，因此直接燃烧对操作要求严格。对于低浓度有机废气不适合直接燃烧，需进行浓缩后再燃烧。

（2）蓄热燃烧法 蓄热燃烧法是对低浓度大流量有机废气进行预热处理后，在少量燃烧辅助剂作用下燃烧，冷却净化气体预热废气，属自供热系统，能耗低，处理效率达 99%。目前主要有两种燃烧系统：蓄热式热力学氧化器（RTO）和蓄热式催化氧化器（RCO）。这两种反应器的组成系统相似，均由阀门系统、蓄热室、燃烧室三部分组成，采用的都是变流向操作。蓄热燃烧可采用一室（蓄热室）、二室或多室系统，蓄热室数目越多，相应阀门灵敏度要求越高，否则废气和净化气体一起排出。目前工业上多采用两室系统，阀门切换可控制在 0.5s 内。该方法在国外兴起于 20 世纪 70 年代，现技术已成熟应用^[20]，但在我国仍属新型技术。如图 1 所示为

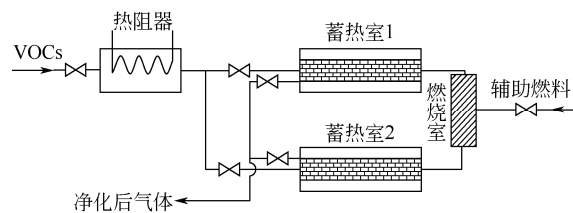


图1 双室蓄热式热力学燃烧工艺流程

双室蓄热式热力学燃烧工艺流程，先把蓄热室 1 预热到 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ ，然后通入经阻热器等预处理的 VOCs 进行预热，达到可燃温度后通入燃烧室和辅助燃料一起燃烧，燃烧后的净化气体通过蓄热室 2 进行热交换后排出，热量用于下一次废气的预热。两者不同的是 RCO 中蓄热室固定床多了一层催化剂^[21-22]，催化剂降低了起始活化能，从而降低燃烧温度，属无焰燃烧，只需预热到 $400\sim 600^\circ\text{C}$ ，热量利用率高，不会产生氮氧化物等二次污染，将逐渐代替直接燃烧。但催化燃烧 RCO 也有自身的局限，处理成分复杂的有机废气易造成催化剂中毒，降低处理效果；而且一般是贵金属催化剂，增加成本。有效处理复杂有机气体需要进一步研究完善。

（3）热力学燃烧法 热力学燃烧针对挥发性有机物含量很低，且废气本身不可燃情况。用其他燃料燃烧产生高温气体与废气混合停留足够时间，使废气中有机物到达一定温度后氧化分解成无害物质。该方法把有机废气当做辅助燃料而不是燃料，所以需要持续不断输入能量，这是和直接燃烧和蓄热式燃烧的最大区别。但是热力学燃烧起燃温度大大降低，在 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 之间，属于无焰燃烧，降低温度就是提高了操作的安全性。3 种燃烧工艺的特点见表 1。

3.1.2 臭氧法

臭氧具有强氧化性，能把大部分的单质和化合

表 1 3 种燃烧工艺特点的比较

参数	直接燃烧法	热力学燃烧法	蓄热式燃烧法
浓度范围/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	>5000	>5000	>5000
处理效率/%	>95	>95	>99
最终产物	CO_2 , H_2O	CO_2 , H_2O	CO_2 , H_2O
投资	较低	低	高
运行费用	低	高	较低
燃烧温度/ $^\circ\text{C}$	1100	400~600	300~500
其他	操作简单，热能浪费，产生二次污染	回收热能	气体预处理严格

物氧化成最高氧化态或产生活性粒子打开分子链,生成单质分子或固体微粒,强烈快速分解有机物。臭氧法就是利用臭氧把难溶于水、难降解的挥发性有机物氧化成易溶于水的小分子,剩余 O_3 转化为 O_2 对环境无污染。该技术主要用于工业水处理,对有机气体处理在国内外属于研究阶段,一般与吸附法或吸收法结合处理工业废气^[23]。工业臭氧发生器一般是间隙放电,在一定氧气浓度条件下,在高压电极区间的间隙内,氧气电离产生臭氧,集中收集输出高浓度臭氧。如图2,由臭氧发生器产生的 O_3 和降温到 110°C 左右的 VOCs 通入氧化反应塔,在氧化塔中反应后的气体由顶部输送到吸收塔,吸收塔的顶部喷淋系统向下喷洒液体,剩余 O_3 遇水溶解后迅速分解为 O_2 ,若氧化产物为 SO_2 、 NO_2 、 CO_2 等酸性气体,则吸收塔中采用碱性液体吸收;若氧化产生的为 NH_3 等碱性气体,吸收塔中采用弱酸性液体,氧化后气体经吸收塔由顶端排出。也有些工艺直接用活性炭吸附,吸附层代替吸收塔对 O_3 、 SO_2 、 NO_2 、 CO_2 等直接吸附,进一步净化。

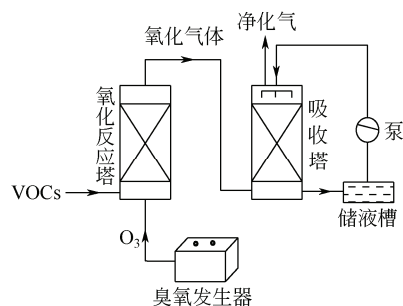


图2 臭氧氧化工艺流程

低浓度臭氧处理有机废气时与金属、金属氧化物、复合金属盐等催化剂（主要为锰氧化物和铝氧化物）联合使用,在蜂窝状陶瓷等载体上发生气相催化,避免了剩余臭氧产生二次污染。该技术操作简单,只需一台臭氧发生器和少量催化剂。低浓度臭氧和有机废气混合后先发生臭氧分解反应,这个过程只有少量有机物分解,但产生的中间产物活性氧或过氧化物和催化剂共同作用下发生有机催化氧化,把有机物彻底分解^[24-25]。

3.2 物理分离法

物理分离法指利用 VOCs 各组分的物理性质不同进行分离,一般分离出来的有机物能够回收再利用。

3.2.1 冷凝法

冷凝法利用挥发性有机物和空气凝液点不同,通过加压冷却分离挥发性有机物。该法一般处理高

浓度有机废气,低浓度有机废气需要浓缩后再进行处理。工业上一般与其他技术联用处理高浓度油气回收^[26]。冷凝过程主要分两步:废气预冷和废气冷凝。经压缩机把冷凝剂压缩后通入冷凝器和有机废气进行气液热交换进行冷却,达到一定温度后气相挥发性有机物变成液相分离出来^[27]。该技术原理简单、操作简便,是 VOCs 处理的基础技术,一般与其他方法联合使用,在国内外发展较为成熟^[28]。

3.2.2 膜分离法

20 世纪 60 年代,伴随材料科学中膜材料和膜技术发展,膜分离法已广泛应用于工业领域,主要为印染、医药、石油化工、食品加工等行业废水处理和有机溶剂回收。膜分离法利用挥发性有机物各组分通过膜的传质速率不同实现分离,在低压常温条件下气相有机物传质速率是空气的 $10\sim 100$ 倍,能高效分离有机物与空气,操作简单、节能、无相变、无二次污染,尤其适用如一些酶、药品等热敏性物质的分离回收。如图3所示,膜分离系统一般由冷却器和膜单元组成,有机废气经压缩机加压后进入冷却器,一小部分冷凝成液相直接作为溶剂继续使用,未液化部分进入膜分离器,不能通过膜的气体为洁净空气直接排出;通过膜的有机气体继续循环冷凝。膜分离法的核心单元是膜,运行费用与 VOCs 浓度无关,与气体流速成正比。因此,该方法适用于处理低浓度大流量 VOCs。目前工业应用的膜有平板膜、中空纤维膜、卷式膜,分别对应不同膜分离装置。几种膜分离装置的特点见表2。

膜分离工艺主要有蒸气渗透、气体膜分离、膜

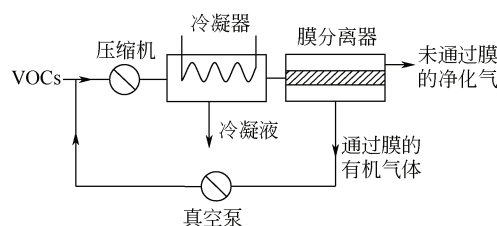


图3 膜分离技术工艺原理

表2 膜分离装置特点

膜分离装置	特点
板式结构	由多层膜叠合而成,结构简单,组装方便,易于操作和清洗
中空纤维结构	单位体积内膜的填充密度高,单位容积的生产能力大
卷式结构	中空纤维细,膜填充密度高,占地面积小,防止纤维断裂对气体的预处理要求严格

基吸收。蒸气渗透是冷却的有机物蒸气直接通过膜进行分离，不破坏有机物的化学结构，尤其适用于有机溶剂回收。气体膜分离是气体在一定压差推动下使废气通过膜单元，分离速度较快。膜基吸收是气-液或液-液接触两相分别在膜两侧，吸收相通过膜对有机废气吸收，强化了膜分离效果。该处理技术无污染，回收效率高。分离膜与 VOCs 有很强的相互作用，需要膜的耐受性很高，降低制造和运行成本是该技术进一步推广应用的关键^[29-30]。

3.2.3 吸附法

吸附法可分为物理吸附和化学吸附，利用吸附性物质对有机废气进行吸附净化，对复杂 VOCs 的处理可物理和化学方法联合使用。一般有机废气吸附为物理过程，吸附剂为比表面积大、内部疏松多孔固体。如活性炭、分子筛、氧化铝等，这些吸附剂进行吸附后可进行解析脱附循环使用。活性炭以及活性炭纤维是工业上多用的吸附剂。常见吸附剂的比较见表 3。吸附法操作简单，选择性比高，净化率高，可用于有机物回收利用和废气预处理。常见工业吸附装置有转子吸附器、流化床吸附器、固定床吸附器和移动床吸附器。根据挥发废气成分不同，预处理后改变温度、压力等因素，提高吸附效率。一般活性炭吸附脱附系统组成如图 4 所示，由气体预处理、吸附、循环加热脱附、冷凝回收和自主控制阀门等。VOCs 通过热阻器等预处理后进入吸附段达标后排出，吸附段一般有两个或两个以上的吸附罐并联，实现气体吸附连续操作。吸附层饱和后切换再生循环回路，通入惰性气体 N_2 ，加热器进行加热形成高温循环气流对吸附层进行脱附，通过分流冷凝器对有机气体进行冷凝回收利用。

该工艺一次性投入较少，但吸附剂一般寿命不长，需要不断更换，运行成本高，解析脱附过程可

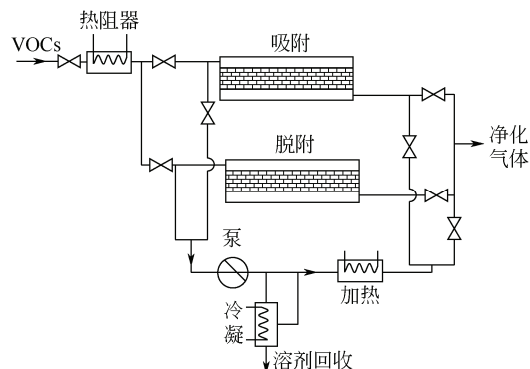


图 4 吸附工艺原理

产生二次污染^[31-33]，因此吸附剂脱附技术是降低成本和减少二次污染的关键，目前工业采用活性炭吸附集中再生技术解决这个问题。吸附剂吸附 VOCs 同时极易吸收气体中的水分，导致吸附饱和，故工业上吸附法处理的气体湿度不能太大。对一些低浓度、大气量的有机废气可初步吸附浓缩后再进行冷凝回收或催化燃烧等，与其他技术一起联合使用，消除其弊端^[34]。

3.2.4 吸收法

吸收法有物理和化学吸收两种途径。物理吸收法是利用物理性质差异进行分离，根据相似相溶和溶解度原理，吸收剂一般选用与挥发性有机物性质相近的非极性或弱极性液体，沸点高、挥发性低且化学性质稳定，能够长期使用。常见吸收剂有以柴油和洗油为主的矿物油、水型复合溶剂（例如水-洗油、水-表面活性剂-助剂）及高沸点有机溶剂^[35]。除易溶于水的有机挥发性气体以水或液相有机物为溶剂进行物理吸收外，其他情况以酸液、碱液为溶剂进行化学吸收。主要吸收剂特点见表 4。

吸收法工艺成熟，操作简便，吸收效率高，绝大多数挥发性有机物都能处理，广泛应用于工业领域。除水溶性较好的有机物直接用水作溶剂吸收外，

表 3 常见吸附材料比较

参数	颗粒活性炭	分子筛	活性氧化铝	活性炭纤维
比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	800~1500	300~1000	210~360	1500~2500
孔径/nm	10~40	30~130	180~450	1~10
再生温度/ $^{\circ}C$	100~200	200~350	175~315	120~150
使用寿命	循环再生 3~5 次	3~5 年	2~4 年	5 年左右
再生方法	蒸气解析	蒸气解析	NaO 或 $Al_2(SO_4)_3$ 再生	蒸气或热 空气再生

表 4 主要吸收剂特点

类别	吸收剂	特点
矿物油	轻柴油、机油、洗油、白油等	吸收容量高，组分复杂，易挥发，造成损失同时产生二次污染，价格高
高沸有机溶剂	邻苯二甲酸酯类、己二酸酯类、聚乙二醇类、硅油类、酚类等	吸收效率高，难度大，液体分布不均匀，设备压差大，价格高等
水型复合溶剂	水洗油、水-白油、水-废机油、水-表面活性剂、水-酸、水-碱等	吸收效果稍低，价格低，挥发损失少，无二次污染

大部分吸收剂为具有一定毒性和污染性的有机溶剂,在吸收后续工艺产生二次污染,因此选择合适溶剂至关重要^[36-37]。填料吸收塔和喷淋吸收塔为工业上常见的两种吸收设备。图5为填料吸收塔工艺流程,循环吸收剂经泵送到吸收塔顶部喷淋到填料上,底部通入的废气经过填料和吸收剂充分接触后排出,该工艺的关键是选择填料,一般选用通量大、压降小、效率高,可在低压下使用的填料。图6为喷淋吸收塔工艺流程,循环利用的吸收液由顶部与液体逆向流喷淋,增加气液的传质面积和接触时间,气相通过旋风除尘器进一步净化后排出。

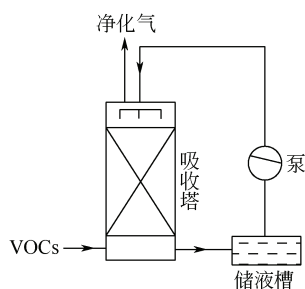


图5 填料吸收塔工艺流程

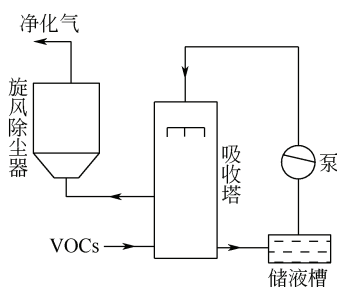
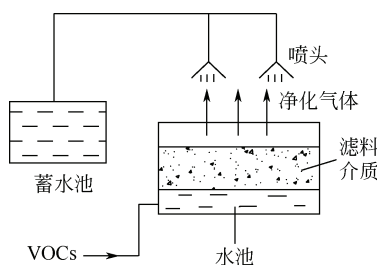
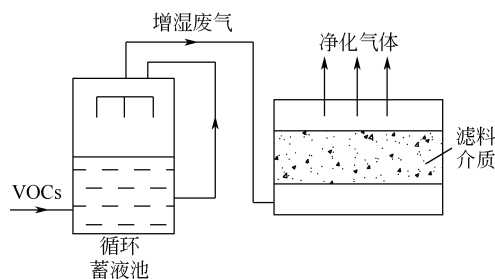
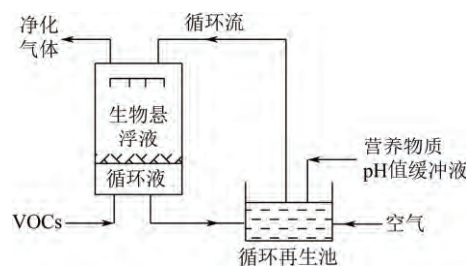


图6 喷淋吸收塔工艺流程

3.3 生物法

欧洲国家用燃烧法处理低浓度、毒性 VOCs 时燃料费用很高,而工艺简单、无二次污染等优势的生物法兴起解决了该问题。将 VOCs 通过有孔、潮湿的附有微生物的滤料介质,有机物作为能源物质参与微生物的新陈代谢被分解成 CO_2 和 H_2O 。滤料介质一般为疏松多空、适宜微生物生长、对水分有很强保持能力的物质,如肥料、活性泥、合成材料(颗粒活性炭、塑料滤料、陶瓷滤料等)。该技术刚开始用于工业 VOCs 处理时滤料介质为土壤或肥料,但是土壤和肥料在使用后期会出现软化,滤床发生开口和断裂,影响处理效果,逐渐被合成滤料介质取代。合成滤料维护管理方便,但对接种条件、水量、pH 值的控制以及营养物质要求升高。该方法

无二次污染,能耗低,适用于处理低浓度的有机废气。工业生产中主要有3种工艺:①生物滴滤池,如图7所示,生物池顶部有一个喷洒系统保持滤料介质湿度,底部有一个废液池,废气通过废液池增湿后经过滤料介质时被微生物分解成为净化气体排出,滤料介质有流动的液相通过对 pH 值和营养物质容易控制^[38];②生物过滤池与生物滴滤池的结构相似,如图8所示, VOCs 先通过循环喷淋的蓄液池增湿后通入填料介质的底部,净化后的气体由生物池顶部排除^[39];③生物洗涤池是在前两种工艺基础上发展而来,由惰性填料的传质洗涤池和生物循环再生池组成,如图9所示, VOCs 直接由生物洗涤池的底部经循环液进入过滤床与微生物接触,净化后从洗涤池上部排出,循环液直接进入再生循环池再生后循环使用^[40]。在这3种工艺中,过滤床厚度约1m,面积大小取决于处理废气的浓度和流量。滤料介质性质决定处理效果。其次,菌群的培养需要时间长且要连续操作,对温度、压强、液相酸碱

图7 生物滴滤池^[38]图8 生物过滤池^[39]图9 生物洗涤池^[40]

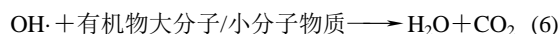
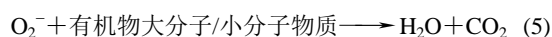
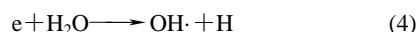
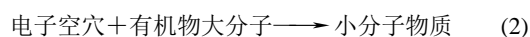
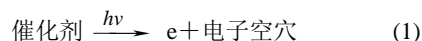
性、营养物质等要求严格。目前菌种对复杂、化学稳定性强的有机物难以降解。例如芳香族化合物、有机氯化物、有机硫化物等难降解,故该技术的发展趋势是培养和筛选出适应能力强、分解能力高、培养周期短的菌群。

3.4 光解法

光解法是在光照射下直接或通过一定光催化剂分解有机废气的方法,主要有紫外光分解法和光催化氧化法,是处理多种难降解、低浓度有机化合物的新技术,可使目标污染物结构和物化性质发生变化,同时生成 H_2O 、 CO_2 和其他小分子物质。紫外光解法一般作为化学预处理手段,可显著改善难降解有机物的水溶性和可生物降解性^[41],光催化氧化则常作为废气处理的后续工序消除二次污染的产生。

紫外光分解法是直接通过高能紫外光线所激发的光能降解有机污染物。激发后紫外光辐射出大量高密度光子,且波长越短能量越高。有机废气与光子碰撞会发生开环、断裂等生成对环境无害的小分子或中间体。该技术核心在于能产生稳定波长和强度的紫外光,目前真空紫外光分解法等处理效果较好。

光催化氧化法是光催化剂在光照下把有机物进行分解为 H_2O 和 CO_2 等无害物质。光催化剂一般是化学性质稳定、光催化活性高、无毒、抗化学和光腐蚀的纳米半导体,常见光催化剂有 CdS 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 等,目前 TiO_2 应用最广泛。光子能量大于催化剂吸收能量,催化剂表面价带电子发生能量跃迁产生光电子和电子空穴,电子空穴具有强氧化性,把催化剂表面吸附的有机污染物氧化分解。当催化剂表面环境中有 O_2 和 H_2O 时,光电子与 O_2 结合形成超氧负离子 O_2^- ,与 H_2O 结合形成活性自由基 $\text{OH}\cdot$, O_2^- 和 $\text{OH}\cdot$ 具有强氧化性,进一步加强了对有机物氧化分解。具体的氧化反应如式(1)~式(6)。



由于光催化剂无污染,对部分有机物效率很高,但是当催化剂表面有机物浓度过高时,会造成催化剂失去活性,因此该方法适用于低浓度、小气量的室内空气净化,不适用大规模的工业应用。该技术

的关键是对光催化剂改性,提高对光的普适性和抗毒性,提高使用寿命,降低成本^[41-42]。

3.5 低温等离子体法

等离子体法通过高能电子或其他活性离子对挥发性有机物通过激发、电解等一系列反应降解成中间小分子甚至是 CO_2 和 H_2O 等环境友好型小分子。目前处理 VOCs 等离子体工艺有两种主要工艺:电子束辐射工艺和高压气体放电工艺。两种工艺的主要区别是高能电子产生途径不同。电子束辐射工艺通过电子加速器,例如电子束二极管等产生稳定电子束,能量利用率相对较高。高压气体放电工艺是利用高能电场放电电离气体,产生包括电子在内的活性物质和中间活性物质等高浓度离子体,实现对有机物降解过程,但等离子体不稳定,若条件控制不好,则相应的产物不稳定。

3.5.1 电子束辐射工艺

在一定电场中产生的高能电子束被有机废气中的 N_2 、 O_2 、水蒸气等吸收变成 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{N}\cdot$ 等初级活性离子和次级电子后,与挥发性有机物相互作用发生一系列链式反应。挥发性有机物发生电离和激发,从而分解成小分子,尤其针对低浓度卤代烃、苯系物和多环芳香烃处理效果明显。该技术电子发生器电压、频率、反应器结构、废气流速和浓度以及湿度都影响处理效果;如果有机物不能彻底分解,则中间副产物毒性更大,因此控制产物的稳定是该技术的发展方向^[43-44]。

3.5.2 高压气体放电工艺

常压下通过脉冲放电、辉光放电、介质阻挡放电、滑弧放电、微波放电等放电形式产生一定的高压电场,激发出高能电子(2~20eV)和一些活性自由基($\text{O}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{N}\cdot$),这些高能电子和活性自由基和空气中的挥发性有机物相互作用使其裂解,最终成为 CO_2 和 H_2O 对环境对人体无害的物质。低温等离子处理技术目前工业实用领域主要在烟气中污染物的处理,如脱硫和对氮氧化物处理。近年来在苯系物这类难降解有机物处理中也取得不错成效,尤其对低浓度 VOCs 处理效果较好。但低温等离子体同样最终产物不易控制,设备生产成本较高,需要对等离子体的反应机理作更深研究,达到在较低电压下产生密度大且稳定的等离子体流以提高废气处理效果,同时改进设备,降低成本^[45-46]。

4 展望

综上所述,各种 VOCs 处理技术应根据 VOCs

的基本理化性质、浓度和气体流量首要因素选择合适的工艺。当气体浓度较大时,一般考虑物理分离法回收再利用。对于不能回收利用的有机废气,在浓度大于 $1000\text{mg}/\text{m}^3$ 时采用燃烧法;浓度小于 $500\text{mg}/\text{m}^3$ 采用等离子体技术和吸收法。吸附法的使用浓度范围相对其他技术较大,吸附法可以处理 $500\sim 10000\text{mg}/\text{m}^3$ 浓度范围内的 VOCs,生物法可以处理 $500\sim 2000\text{mg}/\text{m}^3$ 浓度范围的有机废气。冷凝法和膜处理技术对废气流量的限制要求较大(一般处理流量小于 $3000\text{m}^3/\text{h}$),其他处理技术对流量的范围限制不大,催化燃烧法、吸附法、生物法等都能处理 $1000\sim 50000\text{m}^3/\text{h}$ 流量范围的有机废气^[18]。根据浓度和流量两个因素可以初步选择处理方法,最终处理方法需综合考虑 VOCs 的性质来决定。VOCs 主要成分为含硫化物或胺类等有机有味气体时,首选方法是吸附法或生物法进行除臭。对于含硫、氮 VOCs,为了避免终产物 SO_2 、 NO_2 的二次污染,除采用催化燃烧法之外,一般不采用化学氧化法进行处理,而是通过低温等离子体进行脱硫、脱硝反应,再结合催化剂吸附气体或者吸收法对产生的酸性或碱性气体进行吸收。光解法、化学氧化法主要适用于氧化后终产物为 CO_2 和 H_2O 的碳氢化合物。而对于含有苯系物这类难降解的 VOCs,主要采用臭氧法或电化学技术。单一的处理技术只有在 VOCs 的成分主要是碳氢化合物时,才能达到理想的处理效果。由于吸附法和吸收法等操作简单、运行费用较低,而新型的处理技术一次投入和运行的费用相对较高,因此目前工业上大部分仍采用传统的处理技术。而新兴企业通常采用几种技术联合处理,取长补短。这是 VOCs 处理技术的一个发展趋势。

在处理复杂 VOCs 的各种工艺中,废气的预处理至关重要,直接决定处理效率和处理设备的运行费用和使用寿命。另外,对处理后废气的后续处理也同样重要,否则带来二次污染。一般 2~3 种技术联合处理 VOCs,对于低浓度废气可采用新兴的光解法、等离子体技术联合使用。目前比较成功的复合工艺有紫外光解和光催化剂协同处理技术、等离子体与光催化剂耦合、等离子体协同催化处理技术、等离子体与吸收法相结合处理有机废气以及光催化剂与生物法的联合^[47-53]。对于浓度较高的有机废气,先使用吸附法、吸收法、冷凝法等对气体进行预处理,再通过处理低浓度有机废气的方法进行后续处理,防止二次污染。例如图 10 为协同氧化技

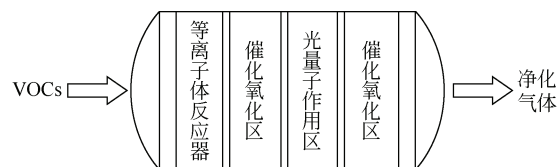


图 10 协同氧化技术

术 (synergism oxidation technologies, SOTS), 该技术采用等离子体裂解反应、紫外光光解反应、 O_3 高级氧化反应和光催化反应。几个反应之间相互协同促进,相互转化效应,处理有机废气效果较明显。

在这些联用技术中,催化剂一般都用在后续处理上,既对残余气体进一步分解又起到吸附作用。因此对新型催化剂的研究也将是 VOCs 处理技术的一个重要研究方向。

5 结 语

VOCs 处理技术在不断创新的同时将向复合型处理工艺发展,这样使各种技术在发挥自身优势同时,相互协同突破适用范围限制,在提高效率的同时减少二次污染。新型处理技术和传统处理技术虽然工艺都已成熟,联合使用效果显著却未广泛应用于工业领域的重要原因是一次性投资费用大,运行成本较高,操作难度加大。如何降低成本,使工艺操作趋于简单化,在高效处理 VOCs 同时取得最优的经济效益是复合型处理技术推广的一个重要因素。

参 考 文 献

- [1] 中国质量监督检验检疫总局. 室内空气质量标准: GB/T18883—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [2] 吴兑. 灰霾天气的形成与演化[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(3): 157-161.
- [3] KHANCHI A, HEBBERN C A, ZHU J P, et al. Exposure to volatile organic compounds and associated health risk in windsor, Canada[J]. Atmospheric Environment, 2015, 20(9): 152-159.
- [4] 侯美伶, 王杨君. 灰霾期间气溶胶的污染特征[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(2): 6-11.
- [5] YAO Zhiliang, SHEN Xiaobao, YE Yu, et al. On-road emission characteristics of VOCs from diesel trucks in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2014, 103: 87-93.
- [6] SARIGIANNIS D A, KARAKITSIOS S P, GOTTI A, et al. Exposure to major volatile organic compounds carbonyls in European indoor environments and associated health risk[J]. Environment International, 2011, 4(37): 743-765.
- [7] HUANG Binbin, LEI Chao, WEI Chaohai. Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOC) in environment sources, potential human health impact and current remediation technologies[J]. Environment International, 2014, 71(10): 118-138.
- [8] 张坚, 陈霖勋. 汽车挥发性有机物的采样分析及其防治对策[J]. 海峡科学, 2010(12): 152-155.
- [9] 杨员, 张新民, 徐立荣, 等. 美国大气挥发性有机物控制历程对

- 中国的启示[J]. 环境科学与管理, 2015, 40 (1): 1-4.
- [10] 全国人民代表大会常务委员会. 中华人民共和国环境保护法(中华人民共和国七届主席令第二十二号)[M]. 北京: 法律出版社, 2015.
- [11] 全国人民代表大会常务委员会. 中华人民共和国大气污染防治法(中华人民共和国主席令第三十一号)[M]. 北京: 法律出版社, 2015.
- [12] 环境保护部科技标准司. 乘用车内空气质量评价指南: GB/T 27630—2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [13] HE Qiusheng, YAN Yulong, LI Hongyan, et al. Characteristics and reactivity of volatile organic compounds from non-coal emission sources in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 115: 153-162.
- [14] 杨威. 大连市 VOC 现状调查与研究[J]. 环境与可持续发展, 2014, 39 (5): 175-177.
- [15] 夏芬美, 李红, 李金娟, 等. 北京市东城区夏季环境中苯系物污染特征与健康风险评[J]. 生态毒理学报, 2014, 9 (6): 1041-1052.
- [16] WEI W, CHENG S Y, LI G H, et al. Characteristics of ozone and ozone precursors (VOCs and NO_x) around a petroleum refinery in Beijing, China [J]. *Environmental Sciences*, 2014, 42 (13): 332-342.
- [17] 余宇帆, 卢清, 郑君瑜, 等. 珠江三角洲地区重点 VOC 排放行业的排放清单[J]. 中国环境科学, 2011, 31 (2): 195-201.
- [18] 席劲瑛, 武俊良, 胡洪营, 等. 工业 VOCs 气体处理技术应用状况调查分析[J]. 中国环境科学, 2012, 32 (11): 1955-1960.
- [19] 李胜超, 刘明华, 潘正现. 新型酒精废液浓缩燃烧处理技术与应用[J]. 环境工程, 2006, 24 (6): 90-93.
- [20] 马晓驰, 陆勇兵, 孙斌, 等. 蓄热式热氧化器在顺酐行业中的应用[J]. 化工机械, 2010, 37 (6): 772-773.
- [21] 张建萍, 项菲. 浅析蓄热式热力氧化技术处理挥发性有机废气[J]. 环保技术, 2014, 45 (3): 36-39.
- [22] ZHANG Jie, ZHANG Changbin, HE Hong, et al. Remarkable promotion effect of trace suffation on OMS-2 nanorod catalysts for the catalytic combustion of ethanol[J]. *Journal of Environment Sciences (China)*, 2015, 35: 69-75.
- [23] JECHA David, BRUMMER Vladimir, LESTINSKY Pavel, et al. Effective abatement of VOC and CO from acrylic acid and related production waste gas by catalytic oxidation[J]. *Clean Techn. Environ. Policy*, 2014, 16: 1329-1338.
- [24] 陆建海, 朱虹顾, 震宇. 催化臭氧氧化有机废气处理技术研究进展 [J]. 工业催化, 2014, 9 (22): 655-657.
- [25] 代绍凯, 徐文青, 陶文亮, 等. 臭氧氧化法应用于燃煤烟气同时脱硫脱硝脱汞的实验研究[J]. 大气污染防治, 2014 (10): 85-90.
- [26] 黄维秋, 石莉, 胡志伦, 等. 冷凝和吸附集成技术回收有机废气[J]. 化学工程, 2012, 40 (6): 16-20.
- [27] 郑新, 李红旗, 张伟, 等. 冷凝法甲苯回收系统性能研究与优化[J]. 制冷技术, 2014, 43 (2): 68-73.
- [28] 李成, 李俊明, 王补宣. 油气冷凝回收特性及换热器结构分析[J]. 石油炼制与化工, 2012, 41 (12): 38-45.
- [29] 由涛, 陈龙祥, 张庆文, 等. 脱除废水中挥发性有机化合物的渗透汽化复合膜研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28 (9): 1653-1657.
- [30] 吕伯昇, 赖春芳, 盛新江. 烟气 CO₂ 膜吸收技术及工艺因素分析 [J]. 化工进展, 2011, 30 (3): 649-657.
- [31] 刘海艳, 易红宏, 唐晓龙. 分子筛吸附脱除燃煤烟气硫磺的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 31 (6): 1347-1353.
- [32] CLOIREC P L. Adsorption onto activated carbon fiber cloth and electrothermal desorption of volatile organic compound (VOCs): a specific review[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2012, 20 (3): 461-468.
- [33] BAURL G B, BESWICKL O, SPRING J, et al. Activated carbon fibers for efficient VOC removal from diluted streams: the role of surface functionalities[J]. *Adsorption*, 2015, 21: 255-264.
- [34] 竹涛, 何绪文, 徐东耀, 等. 吸附增效低温等离子体法去除甲苯废气的研究[J]. 环境污染与防治, 2010, 32 (2): 37-45.
- [35] 林宇耀. 吸收法处理医药化工行业 VOCs 实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [36] YI Fenyun, LIN Xiaodan, CHEN Shuixia, et al. Adsorption of VOC on modified activated carbon fiber[J]. *Journal of Porous Mater.*, 2009, 16: 521-526.
- [37] 张自督. 超重力法吸收治理甲苯废气研究[D]. 太原: 中北大学, 2014.
- [38] 苑宏英, 郭静. 工业废气的生物处理方法[J]. 天津城市建设学院学报, 2002, 3 (8): 177-179.
- [39] 唐沙颖, 徐校良, 黄琼. 生物法处理有机废气的研究进展[J]. 现代化工, 2012, 32 (10): 29-34.
- [40] 沙昊雷, 谢国建, 陈金媛. 生物过滤塔处理实验室废气[J]. 环境工程学报, 2012, 6 (10): 3709-3714.
- [41] JING Zhi, CHEN MingXia, SHI Jianwei, et al. Catalysis removal of indoor volatile organic compounds in room temperature: from photocatalysis to active species assistance catalysis[J]. *Catal. Surv. Asia*, 2015, 19: 1-16.
- [42] 魏荟荟. 真空紫外光解二氯甲烷的去除特性及机理研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2011.
- [43] 张娟琴, 袁大伟, 郑宪清, 等. 电子束辐照技术在化学污染物处理中的应用[J]. 环境科技, 2012, 25 (3): 76-80.
- [44] JEON E C, KIM K J, KIM C J, et al. Novel hybrid technology for VOC control using an electron beam and catalyst[J]. *Res. Chem. Intermed.*, 2008, 34 (8/9): 863-870.
- [45] 胡辉, 李胜利, 杨长河, 等. 放电等离子体处理挥发性有机物的研究进展[J]. 高压电技术, 2002, 28 (3): 43-47.
- [46] RUDOLPH R, FRANCKE P, MIESSNER H. Concentration dependence of VOC decomposition by dielectric barrier discharges[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2002, 22 (3): 401-413.
- [47] YANG S B, CHUN H H, TAYADE R J, et al. Iron-functionalized titanium dioxide on flexible glass fibers for photocatalysis of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene (BTEx) under visible or ultraviolet-light irradiation[J]. *The Air and Waste Management Association*, 2015, 65 (3): 365-373.
- [48] MACIUA A, DUPEYRAT C B, TATIBOU J M, et al. Synergetic effect by coupling photocatalysis with plasma for low VOCs concentration removal from air[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 125 (21): 432-438.
- [49] PALAU J, ASSADIA A, PENY R J M, et al. Isovaleraldehyde degradation using UV photocatalytic and dielectric barrier discharge reactors, and their combinations[J]. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2015, 299: 110-117.
- [50] PANGILINAN C D, KURNIAWAN W, SALIM C, et al. Effect of Ag/TiO₂ catalyst preparation on gas-phase benzene decomposition using non-thermal plasma driven catalysis under oxygen plasma[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2015, 12: 1-16.
- [51] LI Yizhuo, FAN Zeyun, SHI Jianwei, et al. Post plasma-catalysis for VOCs degradation over different phase structure MnO₂ catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 24 (1): 251-258.
- [52] 梁敏妍. 光催化-生物法处理挥发性有机物的试验研究[D]. 广州: 中山大学, 2010.
- [53] 曹阳, 刘音, 林培真, 等. 紫外-生物过滤法处理工业挥发性有机物的研究进展[J]. 化学与生物工程, 2013, 30 (10): 7-9.