

文章编号: 1672 - 058X(2009)01 - 0035 - 05

可挥发性有机化合物废气治理技术及其新进展

余成洲, 张贤明*, 张春媚

(重庆工商大学 废油资源化技术与装备教育部工程研究中心, 重庆 400067)

摘要:可挥发性有机化合物是指在常温下饱和蒸汽压约大于 70 Pa,常压下沸点低于 260 的有机化合物,简称 VOCs(Volatile Organic Compounds);简述了 VOCs的来源和危害;介绍了溶剂吸收法、吸附法、热破坏法、生物膜法等常见的 VOCs废气传统治理技术,及近几年来发展起来的新治理技术,如电晕法、光氧化分解法、等离子体分解法和膜分离法;并提出了今后 VOCs废气治理技术研究将朝着运行稳定、能耗低、操作简单、制造成本低、管理维护简易等方向发展。

关键词:可挥发性有机化合物;治理技术;废气

中图分类号: X 701 **文献标识码:** A

可挥发性有机化合物是指在常温下饱和蒸汽压约大于 70 Pa,常压下沸点低于 260 的有机化合物,简称 VOCs(Volatile Organic Compounds),它是石油化工、涂料装饰、印刷工业、电子制造、表面防腐、制鞋、交通运输以及各种化工生产过程中排放废气中的主要污染物。随着工业发展和人们生活水平的提高,VOCs的排放量与日剧增,并具有范围广、排放量大、种类多、毒性强等特点,有机废气的主要来源见表 1。

表 1 挥发性有机废气的主要来源^[1]

废气物质	主要来源
硫醇类	制浆造纸、炼油制气、制药、合成树脂和橡胶、合成纤维
胺类	水产加工、畜产加工、皮革、油脂化工、饲料、骨胶生产
吡啶类	粪便、生活污水处理、炼焦、屠宰、肉类腐烂
醛类	炼油、石化、医药、铸造、内燃机排气、垃圾处理
醇类	石化、林产化工、铸造、制药、合成材料和洗涤剂
酚类	钢铁、焦化、燃料、制药、合成材料及香料
酮类	溶剂、涂料、油脂、石化、炼油、合成材料
醚类	溶剂、医药、合成纤维与橡胶、炸药、软片
酯类	合成纤维、合成树脂、涂料、粘合剂
脂肪酸	石化、油脂、皮革、酿造、制药、制皂、合成洗涤剂
有机卤素衍生物	合成树脂、合成橡胶、溶剂、灭火器材、制冷剂

VOCs的无处理排放,不仅对大气环境造成破坏,而且对人身也会造成伤害。其危害主要表现在 3 个方面^[2]: (1) 使空气中臭氧含量超标。在地面有机挥发性物质与氮氧化物在阳光照射下生成臭氧,我国臭氧工业卫生标准为 0.30 mg/m³,空气中臭氧浓度过高会对人产生不适,严重的会导致人体皮肤癌变和肺气肿;(2) 消耗高空臭氧层。用于表面前处理过程中清洗油污的溶剂,如氟利昂及含氯溶剂(如 1,1,1-三氯乙烷等)等消耗臭氧,使空气中臭氧层变薄,使紫外线辐射到地球表面上的量增加,会对生命体造成危害;

收稿日期: 2008 - 11 - 16;修回日期: 2008 - 12 - 13。

作者简介:余成洲(1984 -),男,重庆云阳人,硕士研究生,从事油液污染治理技术研究。

通讯作者:张贤明,研究员,硕士生导师,从事油液污染治理技术及设备研究, E-mail: zxm@chinaalj.com

(3) 毒性大。许多常用的有机溶剂,如二甲苯、甲苯、甲乙酮等都有相当大的毒性,对人的眼、鼻、呼吸道有刺激作用,对心、肺、肝等内脏及神经系统产生有害影响,造成急性和慢性中毒,甚至致癌和致突变。因此对环境中 VOCs 的治理是必要的,有着重要的现实意义。

1 常见的 VOCs 治理技术

对 VOCs 的治理,人们已经开发出了一些卓有成效的治理技术,在这些技术中,广泛采用并研究较多的有溶剂吸收法、吸附法、热破坏法和生物膜法等。

(1) 溶剂吸收法。在环境工程中,吸收法是控制大气污染的重要手段之一。该方法是以液体溶剂作为吸收剂,使废气中的有害成分被液体吸收,从而达到净化的目的,其吸收过程是气相和液相之间进行气体分子扩散或者是湍流扩散进行物质转移^[3]。由于吸收法治理气态污染物技术成熟,设计及操作经验丰富,适用性强,对处理大风量、常温、低浓度有机废气比较有效且费用低,而且能将污染物转化为有用产品,不足在于吸收剂后处理投资大,对有机成分选择性大,易出现二次污染。影响吸收效率的因素主要有:有机物在吸收剂中的溶解度;有机废气的浓度;吸收器的结构形式,如填料塔、喷淋塔;液气比、温度等操作参数。

吸收法的关键是吸收剂的选择,根据有机物种类及生产工艺条件的不同,选择溶解度大、不易挥发、价廉的吸收剂,常用吸收剂有水、液体石油类物质。吸收剂选择是否合理,需要通过专门的研究实验。如郑连英等人^[4]采用气相色谱法选择从工业有机废气中去除苯和甲苯的吸收剂。许锦翔等人^[5]用 BDO 作吸收剂,对含苯废气进行治理,系统考察了苯进口浓度、BDO 喷淋量、吸收温度、液气比等因素对吸收效率的影响,并通过实验确定最佳的工艺参数,实验结果表明采用 BDO 吸收剂能够实现对苯废气的达标排放。邱挺等人^[6]利用一种新型吸收剂 FBDO 治理有机废气,实验结果表明,采用 FBDO 新型吸收剂可以有效解决乙酸丁酯、丁酮等新污染物治理问题,实现达标排放。

(2) 吸附法。在处理有机废气的方法中,吸附法也是控制大气污染的重要手段之一,被广泛应用于低浓度、高通量的 VOCs 处理。吸附法是利用某些具有吸附能力的物质如活性炭、硅胶、沸石分子筛、活性氧化铝等吸附有害成分而达到消除有害污染的目的。与其他方法相比,其优点是去除效率高、能耗低、工艺成熟、脱附后溶剂可回收等;其主要缺点是设备庞大,流程复杂,投资后运行费用较高且有二次污染产生,当废气中有胶粒物质或其他杂质时,吸附剂易中毒。其吸附效果主要取决于吸附剂性质、气相污染物种和吸附系统工艺条件(如操作温度、湿度、压力等因素)。目前活性炭是应用最广的吸附剂,如金一中等人^[7]研究了活性炭吸附苯、甲苯废气,结果表明活性炭可以有效地净化苯、甲苯类废气。活性炭是固定吸附法吸附苯系物这类非极性有机物适合的吸附剂,要广泛应用还需要进一步改善,为此张丽丹等人^[8]根据活性炭对苯系物的吸附特性及活性炭的本质,通过对活性炭进行酸碱改性处理,溶去活性炭中的酸碱可溶物质,同时不破坏活性炭的骨架结构,而达到大大提高了活性炭比表面积及对苯系物的吸附量的目的。

(3) 热破坏法。热破坏法是目前应用比较广泛也是研究较多的 VOCs 处理方法,可以分为直接燃烧法、催化燃烧法和浓缩燃烧法。其破坏机理是氧化、热裂解和热分解,从而达到治理 VOCs 的目的。适合小风量,高浓度,连续排放的场合。其优点是设备简单,投资少,操作方便,占地面积少,可以回收利用热能,净化彻底;催化燃烧,起燃温度低;其缺点是有燃烧爆炸危险,热力燃烧需消耗燃料,不能回收溶剂,催化燃烧的催化剂成本高,还存在中毒和寿命问题。

直接燃烧法是利用有机气相污染物易燃性质进行处理的一种方法,又称火焰燃烧。它是把可燃的有机气相污染当作燃料来燃烧的一种方法。该法适合处理高浓度有机气相污染物,燃烧温度控制在 1 100 以上,去除效率达 95% 以上。对于低浓度有机废气采用燃烧法来处理还需加入辅助燃料,其处理效率可达到 99%。

催化燃烧法是一种类似热氧化的方式来处理有机气相污染物的,处理有机物是用铂、钯等贵金属催化剂及过渡金属氧化物催化剂来代替火焰,操作温度较热氧化低一半,通常为 250 ~ 500 。催化剂在催化燃烧系统中起着重要作用。目前使用的金属催化剂主要有 Pt、Pd,非金属催化剂有过渡族元素钴、稀土等。近年来,无论是国内还是国外,催化剂的研制均进行得较多,而且多集中于非贵金属催化剂。如孙欣欣等人^[9]研

究制备了用于催化燃烧净化含丙烯腈废气的金属氧化物 - 贵金属、金属氧化物、非贵金属三种类型的催化剂,初步评价了其对丙烯腈的催化氧化效果,并与现有的国产负载贵金属催化剂进行了比较,实验结果表明,所制备的催化剂对丙烯腈废气净化具有较好的催化氧化性能。

浓缩燃烧法是先利用吸附法净化有机废气,再将脱吸的有机物用燃烧法处理。近年来研制的纤维状活性炭具有吸附速度快、再生容易等特点,用它制成的旋转式蜂轮吸附器,一般可将废气浓缩到 1/20 至 1/10。此方法适用于低浓度大风量有机废气净化。

(4) 生物膜法。生物膜法是利用微生物的新陈代谢过程对多种有机物和某些无机物进行生物降解,生成 CO_2 和 H_2O ^[10],进而有效去除工业废气中的污染物质。生物膜法具有设备简单,运行维护费用低,无二次污染等优点,但对成分复杂的废气或难以降解的 VOC,去除效果较差。体积大和停留时间长是生物膜法的主要问题。一般认为生物膜法净化有机废气经历 3 个步骤:有机废气成分首先同水接触并溶于水中(即由气膜扩散进入液膜);溶解于液膜中的有机成分在浓度差的推动下进一步扩散至生物膜,进而被其中的微生物捕捉并吸收;进入微生物体内的有机污染物在其自身的代谢过程中被作为能源和营养物质被分解,经生物化学反应最终转化为无害的化合物(CO_2 , H_2O 和中性盐)。

生物膜法的主要设备为生物过滤器和生物滴滤过滤器,生物过滤器主要采用吸附法填料,如土壤、改性活性炭、改性硅藻土等,而生物滴滤过滤器主要采用如粗碎石、塑料蜂窝状填料、塑料波纹板料等不具有大孔隙的填料。选用不同的填料其降解有机废气的效果也有所不同。李章良等人^[11]采用轻质陶块作为填料,能有效地去除高流量负荷低浓度甲苯废气,出口甲苯浓度低于国标对现有企业的排放标准。柳知非等人^[12]采用陶粒作为滴滤塔填料净化苯乙烯废气,实验结果表明,苯乙烯净化效率可达到 90% 以上。

2 VOCs 治理技术新进展

近年又出现了一些新技术,如电晕法、光氧化分解法、等离子体分解法、膜分离法等^[13],这些新技术逐步应用于挥发性有机废气的实际处理之中。

(1) 电晕法。脉冲电晕放电激发等离子体化学反应过程,目前被认为是脱除气相有害物质很有前途的方法。其基本原理是通过前沿陡峭、脉冲窄(纳秒级)的高压脉冲电晕放电,能在常温、常压下获得非平衡等离子体,即产生大量高能电子和 O、OH 等活性粒子,与有害物质分子进行氧化、降解反应,使污染物最终转化为无害物。该方法运行工艺简单,维护方便、能耗低,比传统方法更经济有效。其存在的问题是,该技术还处于实验室研究阶段,处理量较小,还有一些有害副产物产生,如 NO_x 、 CO 、 O_3 等。胡平等人^[14]实验研究了脉冲电晕法去除甲苯废气,实验表明:甲苯去除率随脉冲峰值电压、脉冲频率增大而升高,随气体流量、气体进口质量浓度增大而降低;对低浓度、大流量的甲苯废气能达到较好的去除效果,最高去除率可达 85.4%。浙江大学环境科学与工程系晏乃强等人^[15]将电晕和催化结合起来治理甲苯废气,实验条件下实现了电晕与催化二技术的结合,证实了使用催化剂的有效性,在 $V_p = 42 \text{ kV}$ 、 $Q = 500 \text{ mL/min}$ 时,催化剂 Mn 和 Fe 可分别使甲苯去除率提高 27% 和 23%;对线 - 板式和线 - 筒式 2 类结构的电晕反应器做了改进,增强了甲苯去除的有效性,去除率可达 80% 以上,最高则近 97%;在 2 类反应器中线 - 筒式的性能略优于线 - 板式,线 - 筒式中催化剂的效果更明显。

(2) 光氧化分解法。光分解气态有机物主要有两种形式:一种是直接光照(用合适波长)使有机物分解;另一种是在催化剂存在下,光照气态有机物使之分解^[16]其基本原理就是有机废气在特定波长的光照下,辅以光催化剂(如 TiO_2)的作用,使 H_2O 生成 $\cdot\text{OH}$,然后 $\cdot\text{OH}$ 将有机物氧化成 CO_2 、 HO_2 。光催化氧化法能将 VOC 较为彻底无机化,副产物少,但是其存在着催化剂的失活、催化剂难以固定,且催化剂固定化后催化效率降低的缺点,因此该技术目前尚未商业化。日本的田中启一和山口伸一郎等人^[17]对利用紫外线光分解气态有机物做了研究,结果表明,在气体情况下,有机氯化物和氟氯碳在 185 nm 紫外光照射下,进行气相光解,两种物质都能在极短的时间内分解,而且有机卤化物的分解速度大于氟氯碳。三氯乙烯几秒钟内即能分解成最终产物 CO_2 、 Cl_2 、 F_2 等,光分解可产生 1,1,1 - 三氯乙烯、醋酸等中间产物,同时可通过 NaOH 溶液处理或延长滞留时间等手段达到最终除去。张彭义^[18]等人将经过碳黑改性的 TiO_2 负载在铝片或不锈钢网

上,用低压汞灯作光源,在甲苯为 $10 \sim 14 \text{ mg/m}^3$ 时得到了 $80\% \sim 88\%$ 的去除率。

(3) 等离子体分解法。近年来,等离子体分解法去除气态污染物正成为新的研究热点。该技术是利用介质阻挡放电(DBD)产生的非平衡态等离子体对常压下流动态含有机化合物的废气进行处理。优点在于处理效率高、能量利用率高、设备维护简单、费用低,但有处理量小,易产生二次污染物等缺点。郑光云等人^[19]研究表明非平衡态等离子体对甲苯的降解有一定的工业有机污染治理价值,在实际应用过程中电压、流量的变化都会影响到甲苯的降解率。蒋洁敏等人^[20]研究了 DBD 与氧化铂催化氧化结合对苯的协同降解,研究表明:DBD - 氧化铂催化降解苯能提高能源的利用率,在极间电压为 2700 V 时苯的降解率提高了 54% 。

(4) 膜分离法。膜分离法是指采用半透性的聚合膜从废气中将有机废气分离出来的一种方法,它具有流程简单、能耗小、无二次污染等特点,适用于较高浓度 VOCs 气体的分离与回收,一般要求体积分数在 0.1% 以上,其工艺通常由压缩冷凝和膜分离等操作组成。气体加压冷凝后的排气进入膜分离组件,在此,那些未冷凝的有机气体透过半透膜分离。这些特殊设计的半透膜对空气的透过性要好于有机废气蒸汽 $10 \sim 100$ 倍,最终分离成的气量很小的浓集气回流到系统入口重新压缩冷凝净化,而气量很大的净化气排放。膜分离方法可用于处理很多类型的污染物,包括苯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、二氯甲烷、1, 1, 1 - 三氯甲烷、三氯乙烯、溴代甲烷、氯乙烯等。膜分离工艺最有希望的应用之处是用于净化那些冷凝和活性炭吸附效果不好的低沸点有机物和氯代有机物。其优于炭吸附之处在于省去了解吸和浓缩气进一步处理的麻烦。这项技术最初应用于浓度 1% 以上、气量小于 $350 \text{ m}^3/\text{h}$ 的场合,希望能应用于更宽的有机废气浓度和气量范围。因此,降低膜成本,提高处理能力,成为膜分离法待解决的问题和研究方向。

3 结 语

VOCs 的治理在环保治理工程领域发展时间不长,目前常见的治理技术有溶剂吸收法、吸附法、热破坏法、生物膜法等,但工艺仍然不够成熟,或多或少地存在一些缺陷,如运行不稳定、能耗高、操作复杂、制造成本高、管理维护工作量大等^[21]。随着环保技术的不断发展,近年来出现了电晕法、光氧化分解法、等离子体分解法、膜分离法等 VOCs 治理新技术。今后, VOCs 治理技术将朝着运行稳定、能耗低、操作简单、制造成本低、管理维护简易等方向发展。

参考文献:

- [1] DRAGT A. B techniques for air pollution abatement and odour control policies [M]. Proceedings of an international symposium, Masstricht, Amsterdam, 1991
- [2] KEV N L. WHITL L. Air pollution control [J]. Metal finishing, 1993, 91 (5A): 195 - 204
- [3] 郑顺兴. 涂装车间废气的治理 [J]. 涂料工业, 2006, 36 (10): 32 - 35
- [4] 郑连英. 用气相色谱法选择从工业有机废气中去除苯和甲苯的吸收剂 [J]. 环境科学, 1987, 8 (6): 47 - 49
- [5] 许锦翔. BDO 吸收剂治理含苯废气的实验研究 [J]. 化学工程与装备, 2006 (5): 64 - 67
- [6] 邱挺, 刁春燕, 王良恩. FBDO 新型吸收剂治理有机废气的工艺研究 [J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2005, 33 (1): 105 - 110
- [7] 金一中, 徐灏, 谢裕坛. 活性炭吸附吸附苯、甲苯废气的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2004, 18 (2): 258 - 262
- [8] 张丽丹, 赵晓鹏, 马群, 等. 改性活性炭对苯废气吸附性能的研究 [J]. 新型炭材料, 1978, 17 (2): 41 - 44
- [9] 孙欣欣, 张金昌, 李成岳. 催化燃烧方法净化丙烯腈废气的催化剂的实验研究 [J]. 北京化工大学学报, 2004, 31 (1): 44 - 46
- [10] KIARED K, BIEAU L, BRIEZNSKIR. Biological elimination of VOC in bio-filter [J]. Environmental Progress, 1996, 15 (3): 148 - 152
- [11] 李章良, 孙珮石. 生物法净化处理高流量负荷下低浓度甲苯废气初探 [J]. 贵州环保科技, 2003, 9 (3): 1 - 5
- [12] 柳知非, 盖丽娜, 卫静, 等. 生物法净化底浓度苯乙烯有机废气填料的选择及运行功效 [J]. 污染防治技术, 2007, 20 (2): 18 - 20
- [13] 奚旦立, 孙欲生, 刘秀英. 环境监测 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001
- [14] 胡平, 孙春宝, 丁德玲. 脉冲电晕法去除甲苯废气的研究 [J]. 安全与环境工程, 2007, 14 (2): 68 - 71
- [15] 晏乃强, 吴祖成, 施耀, 等. 电晕 - 催化技术治理甲苯废气的实验研究 [J]. 云南环境科学, 1999, 20 (1): 11 - 14

- [16] OOLD S Environ[J]. Programe ,1996, 15 (3): 141 - 147
- [17] KOSASKO M. AirWaste Manage[J]. Assior, 1995, 40 (2): 254 - 259
- [18] 张彭义,梁夫艳,陈清,等. 低浓度甲苯的气相光催化降解研究 [J]. 环境化学, 2003, 24 (6): 54 - 58
- [19] 郑光云,侯健,蒋洁敏,等. 非平衡态等离子体降解流动态低浓度甲苯废气的研究 [J]. 复旦大学学报:自然科学版, 2001, 40 (4): 364 - 367
- [20] 蒋洁敏,吴玉萍,侯惠奇. 氧化铂对 DBD处理含苯废气的影响研究 [J]. 化学世界, 2002 (增刊): 89 - 90
- [21] 徐志毅. 环境保护技术和设备 [M]. 上海:上海交通大学出版社, 1999

The technology and new development of treatment of waste VOCs

YU Cheng - zhou, ZHANG Xián - mǐng, ZHANG Chun - mei

(Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment of Ministry of Education, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: When saturated vapor pressure is higher than 70Pa at room temperature and the boiling point is below 260 at atmospheric pressure, organic compounds will be known as Volatile Organic Compounds which we call VOCs for short. This paper stated the source and endangement of VOCs; the traditional treatment technology such as using adsorption, thermal damage and biological membrane in VOCs was expounded; in recent years, the development of new technology such as corona method, photo - oxidation decomposition method, the decomposition of plasma membrane separation was introduced; moreover, this paper proposed the developing directions of future research in treatment technology of waste VOCs which will be running towards stability, low power consumption, easy to manufacture in low - cost and with easy maintenance.

Keywords: VOCs; treatment technology; waste gas

责任编辑:代晓红

(上接第 18 页)

Controlled delivery of drug assembled in the nano - pores of ordered mesoporous silica

ZHANG Hai - dong¹, WANG Yu - dan²

(1. Laboratory of Catalysis and Functional Materials, Engineering Research Centre for Waste Oil Recovery Technology and Equipment, Ministry of Education, Chongqing Technology and Business University, Xuefu Ave., Nanb District, Chongqing, 400067, China; 2. Hongqing Research Institute of Environmental Science, Qishan Ave., Jiangbei District, Chongqing, 400020, China)

Abstract: Research on ordered mesoporous silica materials for controlled delivery of drug has experienced an outstanding increase during recent years, particularly after the successful synthesis of ordered mesoporous silica materials like SBA - 15, MCM - 41. In the field of drug delivery, ordered mesoporous silica materials take the heat due to many special advantages like non - toxicity, huge specific area and pore volume, highly ordered channels, narrow distribution of pore size, excellent hydrothermal stability, high biocompatibility and tunable structure. This minireview deals with the advances in this field by presenting a summary of the synthesis of ordered mesoporous silica materials, the assembly of drug molecular in the nano - pore of such materials, the studies on the controlled delivery of the drug assembled in nano - pores. Specific attention has been paid on the effect of two main factors, the specific area and pore structure of ordered mesoporous silica materials, on the delivery of drug.

Keywords: ordered mesoporous materials; controlled delivery; drug

责任编辑:代晓红