

## 工业源常见VOCs治理技术的研究进展

随着经济不断发展，工业生产会产生大量的挥发性有机化合物(VOCs)，VOCs不经过有效处理排放到大气中，会产生严重的环境问题，影响人们的健康。本文综述了2010年以来工业源VOCs治理的几种常见方法(如燃烧法、低温等离子体法、光催化氧化法和生物法)的研究进展，阐述上述方法的优缺点、适用范围、去除效果和存在的问题，以期对工业源VOCs治理方法研究和应用提供有益参考。

随着工业化不断发展和严重的空气雾霾，人们越来越关注环境空气质量。有些VOCs不但有毒，而且还存在致癌风险，如苯和甲醛等。有些VOCs经过光化学氧化后生成光化学烟雾和二次有机气溶胶，其中二次有机气溶胶是PM2.5的重要组成部分，光化学烟雾和PM2.5会形成灰霾天气现象，对大气能见度产生不良影响；有些VOCs(如氟氯昂)会直接消耗大气层中的臭氧，造成臭氧空洞。近几年，工业源VOCs治理技术又有了更大的发展。

### 1 燃烧法

燃烧法主要有直接燃烧、蓄热燃烧、催化燃烧和蓄热催化燃烧四种。

直接燃烧法工艺简单、净化效率高、燃烧产物主要是H<sub>2</sub>O和CO<sub>2</sub>等。直接燃烧的运行温度一般大于750℃，能耗高，还会产生NO<sub>x</sub>等二次污染物。当VOCs浓度小于1000ppm时，仅靠自身燃烧产生的热量无法维持燃烧，需要添加辅助燃料。

萧琦等研制出了新式多蓄热室旋转蓄热式热氧化器，该氧化器对VOCs的处理效率为96%，比常规热力焚烧炉节能70%~90%；但是处理较高浓度VOCs，排放不达标。蓄热燃烧法对实际医药化工有机废气中的甲苯、甲醇、二氯甲烷、乙醚和四氢呋喃的去除率分别为88.0%、94.8%、95.3%、96.8%和94.6%，可达标排放，但也存在较多问题，如进气口传感器和陶瓷体易被堵塞，阀门易腐蚀等。

催化燃烧法具有燃烧温度低(通常小于400℃)，净化效率高，副产物(如NO<sub>x</sub>和二噁英)生成量少，对低浓度(<1000ppm)VOCs也有催化氧化效果等优点。相对于单一金属催化剂，复合金属氧化物催化剂能发挥协同效应，大大提升催化性能。

现在主要使用负载型催化剂，因为催化剂的催化性能不仅取决于纳米金属离子的活性成分，还取决于负载材料，负载材料通过影响催化剂表面活性组分的分散度，从而影响催化剂活性。分子筛(如ZSM-5、MCM-41和SBA-15)是常见的负载材料之一，为了解决传统分子筛孔径小和强烈阻碍传质的难题，合成出了具有快速传质性能的介孔分子筛。

阳离子会影响介孔分子筛的催化燃烧性能，ChunyuChen等制备出不同阳离子负载的Pt-R/Meso-AZSM-5(A=H<sup>+</sup>，Na<sup>+</sup>，K<sup>+</sup>，和Cs<sup>+</sup>)催化剂，其中Pt-R/Meso-KZSM-5在175℃下催化燃烧甲苯的去除率达到98%，而且这种催化剂很稳定，可以忽略水和二氧化碳对其的抑制作用。

在蓄热燃烧法的基础上衍生出蓄热催化燃烧法。姚伟卿等采用Pd/Zr-Mn-O/载体催化剂在流向变换反应器中催化燃烧甲苯，甲苯浓度为800~3200mg/m<sup>3</sup>，去除率大于96.5%，而且催化剂的活性要比传统固定床的高10%左右。流向变换催化燃烧反应器集固定床催化反应器和蓄热换热床于一体，明显提高热回收率。未来应开发出高活性、高稳定性、高机械强度、价格低廉、疏水性能和抗中毒性能良好的催化剂，提高其催化活性。

### 2 低温等离子体法

低温等离子体法操作条件温和(常温、常压)，处理VOCs种类广(除卤代烃外)，对低浓度VOCs(<100mg/m<sup>3</sup>)处理效率大于90%。但是单一的低温等离子体法产生较多的二次污染产物(如NO<sub>x</sub>、脂肪烃、HCN、CH<sub>3</sub>CN和O<sub>3</sub>等)，而且能源效率和矿化率低。低温等离子体协同催化剂方法能量效率更高，O<sub>3</sub>浓度大大降低，CO<sub>2</sub>选择性更高，副产物种类更少和浓度更低，因而受到更大关注。

低温等离子体放电的方式常见的是介质阻挡放电法。研究发现提高催化剂的臭氧分解能力、介电常数和吸附性都有助于降解VOCs。为提高催化剂介电常数，一般使用铁电体催化剂；为提高催化剂的吸附性，可在反应器中填充吸附剂或者将催化剂负载在吸附剂上。

催化剂表面吸附VOCs，增加了VOCs的停留时间，加大了VOCs分子与活性粒子的碰撞机率，从而提高能量效率、去除率和CO<sub>2</sub>的选择性。另外，催化剂的吸附性对污染物的降解途径影响很大，催化剂吸附性较弱，则降解过程主要在气相中进行；当吸附剂吸附性较强时，那么VOCs先被吸附在催化剂表面生成中间产物，然后脱附，再与活性粒子反应进一步氧化。

低温等离子体协同催化剂法治理VOCs的突出问题是去除率与能耗之间的矛盾。另外，低温等离子体协同催化剂法还会产生一些二次污染物，仅考虑VOCs降解率也是不足的。为实现低温等离子体协同催化剂法工业应用，在考虑能源效率和副产物的条件下，提高VOCs的去除率；研究副产物形成和降解机理，使降解反应更有选择性。

### 3光催化氧化法

光催化氧化法具有反应条件温和(常温、常压)，无选择性地氧化VOCs，并同时降解多种VOCs，投资和运行成本低，设备和操作简单等优点，特别适于处理低浓度VOCs(<1000mg/m<sup>3</sup>)。根据所使用的光源主波长，可分为紫外光催化氧化法和可见光催化氧化法。

TiO<sub>2</sub>是最常用的光催化剂，普遍使用的紫外光波长为185nm、254nm和356nm，其中波长200nm的紫外光称为真空紫外光。真空紫外光能产生O<sub>3</sub>，强化光催化氧化降解VOCs，降解效果比254nm波长的催化降解效果好。臭氧协同光催化氧化降解VOCs的效果也优于单独的臭氧降解。但是真空紫外光催化氧化法的出气O<sub>3</sub>浓度高，可以考虑使用对O<sub>3</sub>分解能力较高的物质掺杂TiO<sub>2</sub>，降低出气O<sub>3</sub>浓度。

以TiO<sub>2</sub>为光催化剂的紫外光催化氧化法存在去除率和光能利用率不高等不足。因此，通过对TiO<sub>2</sub>进行改性，使TiO<sub>2</sub>拓宽光谱响应范围，并且抑制光生空穴和电子复合，提高光能利用率和去除率，改性的方法有掺杂、重金属沉积、敏化和半导体复合等。

为了克服悬浮态催化剂易聚团失活的缺点，以及提高催化剂分散度和催化性能，催化剂通常负载在比表面积大的材料上，如泡沫金属材料、分子筛、和中空纤维膜等。针对金属氧化物难以固定的问题，可将TiO<sub>2</sub>结构做成纳米微球形式，研究发现多孔纳米TiO<sub>2</sub>微球吸附能力强，能强化随后的光催化氧化反应，并发挥协同作用。

光催化降解法的研究方向主要集中在寻找更为高效的催化剂，提高VOCs的去除率；寻找合适载体，完善催化剂固定化方法；深入开展可见光催化氧化法研究。

### 4生物法

生物法处理水溶性VOCs的净化效果好，反应条件温和，能耗小，无二次污染，投资和运行费用低等优点，在工业上广泛用于处理大风量、低浓度、对生物无毒性的有机废气。

生物滴滤法(biotricklingfilter, BTF)能有效去除中低浓度的VOCs混合气体和包含H<sub>2</sub>S的有机废气，而且在瞬时工况条件下去除多组分含氯VOCs也有高度弹性。在长期运行中，生物滴滤法出现堵塞和运行性能恶化现象，主要宏观原因是生物量的过量累积、非均匀性分布及生物膜活性降低。

研究发现通入微量臭氧明显强化微生物的代谢活性，控制微生物生长量，减缓填料床层孔隙率减小，使生物量沿BTF径向分布相对均匀，抑制填料层堵塞，延长了BTF的运行周期，提高污染物的去除负荷和矿化率。

相对于普通的生物滴滤池，用表面活性剂和金属离子强化后的生物滴滤池罕见出现过量的生物累积，这或将为处理高浓度疏水性VOCs提供新的解决办法。

膜生物反应器可以克服传统生物法(生物洗涤、生物过滤和生物滴滤法)传质速率低、停留时间长和反应器体积大等问题，适合处理低浓度、连续态或者瞬时态的VOCs混合气。膜材料决定了膜生物反应器去除高度疏水性VOCs的性能，近年来研究的膜材料主要是疏水性聚合物中空纤维膜，如PDMS膜、聚乙烯膜和聚砜膜等。

值得注意的是，膜生物反应器应用于处理多组分VOCs气体时，存在一种气体抑制另一种气体降解的现象，类似于生物滴滤池。因此，在应用膜生物反应器降解VOCs混合气体时，需要慎重考虑气体混合类型及气体之间的相互作用。

两相分配生物反应器耦合了吸附和生物降解功能，比传统生物法具有传质速率高、可以降解疏水性VOCs和吸附部

分VOCs以降低它们对微生物的生物毒性等优点，表现出较好的发展前景。

传统生物法得到广泛的研究及应用，但是存在传质速率低、停留时间长和反应器体积大等问题。膜生物反应器和两相生物反应器可以克服上述问题，但是降解效果有待进一步提高，两相分配生物反应器发展的关键还在于找到安全、高效的非水相。

## 5结语

随着新大气法的出台，VOCs排污收费以及公众对环境空气质量的高度关注，VOCs治理领域面临着巨大的发展机遇。燃烧法、低温等离子体法、光催化氧化法和生物法是工业源中比较常见的VOCs治理技术，然而单一的处理技术的降解效果还不尽人意，还需要继续深入研究。

实际应用中普遍使用两种或以上技术的组合，以弥补单一技术的不足。因此，在选用治理法的时候，应先根据有机废气的物种特性、进口浓度、风量和温湿度等条件，结合每种处理方法的适用范围、去除效果、初次投资和运营成本等，最终确定处理方法。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/136672.html>