

综述与专论

挥发性有机物 VOCs 处理技术的研究进展

王 瑛

(煤科集团杭州环保研究院有限公司,浙江 杭州 311201)

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,对环境和人体健康具有严重危害。总结了国内外的VOCs处理技术现状,包括物理分离法、化学氧化法、生物降解法和组合处理技术,分析了这些技术的原理和特点,探讨了VOCs处理技术的发展趋势。

关键词:挥发性有机物;物理法;化学法;生物法;组合型处理技术。

中图分类号:X701 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2018)06-0007-05

THE RESEARCH DEVELOPMENT OF VOLATILE ORGANIC
COMPOUNDS TREATMENT TECHNOLOGY

WANG Ying

(Hangzhou Environmental Protection Research Institute of China Coal Technology &
Engineering Group, Hangzhou 311201, 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. The research progress of VOCs treatment technology was reviewed in this paper, including the physical separation technique, chemical oxidation technique, biological decomposition technique, new type of composite technique and so on. The principles, process, advantages and disadvantages of these technologies were analyzed. Then, the development direction of VOCs treatment technology in the future was discussed.

Key words: Volatile organic compounds; Physical methods; Chemical methods; Biological methods; Composite technique.

挥发性有机物 (VOCs, Volatile organic compounds)是指常压下沸点在 50 ℃~260 ℃、常温下饱和蒸汽压大于 133.32Pa、常以蒸汽形式存在于空气中的有机化合物。其主要成分有烃类、卤代烃、氧烃、氮烃、硫烃等。由于它们结构性质相似,很容易混合在一起,污染环境,危害人体健康。它与大气中的 SO₂、NO₂ 反应生成 O₃,可引起光化学烟雾,并伴随着异味、恶臭散发到空气中,对人的眼、鼻和呼吸道有刺激作用,对心、肺、肝等内脏及神经系统产生有害影响,有些则是影响人体某些器官和机体的变态反应源,甚至造成急性和慢性

中毒,可致癌、致突变,同时可导致农作物减产^[1,2]。因此,VOCs 的处理越来越受到重视,已成为大气污染控制中的一个热点。VOCs 的处理技术大致可分为物理、化学和生物三大类。

1 物理方法

物理方法主要利用 VOCs 的溶解度、沸点等物理性质,主要包括吸附、吸收、膜分离和冷凝等。通常,物理去除过程只涉及污染物的相转化或它们在介质之间的转移。但是,二次污染是物理方法的主要缺点之一。

1.1 吸附法

吸附法净化气态污染物是指利用固相吸附剂

对气体混合物中各组分吸附选择性的不同而分离气体混合物的方法,吸附过程是一个浓缩过程,气态污染物通过吸附作用被浓缩到吸附剂表面上后再进行后续处理^[9]。作为最经典和常用的气体净化技术,吸附技术也是目前工业 VOCs 治理的主流技术之一。现已被广泛应用于喷漆、制鞋、印刷、电子等行业。常用的吸附剂有活性炭、沸石、硅胶、活性氧化铝、矿物黏土、聚合物等。其中,活性炭由于其极大的比表面积和吸附容量成为目前最常用的吸附材料。

活性炭吸附法的优点有:第一,适用于低浓度的各种污染物;第二,活性炭价格不高,能耗低,工艺成本较为经济;第三,通过脱附冷凝可回收溶剂有机物;第四,应用方便,只与空气接触就可以发挥作用;第五,活性炭具有良好的耐酸碱和耐热性,化学稳定性较高。但是,活性炭吸附法也存在如下几点不足:第一,吸附量小,存在吸附饱和问题,随着吸附剂的消耗,吸附能力会减弱甚至失去吸附功能;第二,吸附选择性不高,对混合气体的吸附性可能减弱,同时也存在分子直径与活性炭孔径不匹配,造成脱附现象;第三,活性炭吸附只是将有毒有害气体转移,而非将其分解,可能造成二次污染;第四,不适用于高浓度废气,不适用于含水或含颗粒物质的废气^[4-5]。

1.2 吸收法

吸收法主要是利用清水、溶液或溶剂吸收工业废气中的挥发性有机物,使其与废气分离的方法。该法不仅能消除气态污染物,还能回收一些有用的物质,一般用以处理气体流量较大、浓度较小的 VOCs,去除效率可达 95% 以上^[6]。通常用于炼油厂、化工厂的油气回收。装卸油品时产生的油气进入吸收塔,从出口排出贫油空气,解吸塔内进行吸收液的真空解吸,解吸的吸收液再循环利用,回收塔用汽油将进入的解吸气进行回收,尾气返回吸收塔重复该过程。

吸收法工艺较为简单,设备投资较低,由于吸收介质是采用煤油和吸收液,因为没有二次污染问题。但是吸收法的回收效率较低,对于环保要求较高时,很难达到允许的油气排放标准;设备占地空间大;吸收剂消耗量较大,需不断补充^[7]。

1.3 膜分离法

膜分离是利用天然或人工合成的膜材料分离污染物的过程,气体分子与膜接触后,在膜的表面

溶液,进而在膜两侧表面产生一个浓度梯度,由于不同气体分子通过致密膜的溶解扩散速度有所不同,使得气体分子由膜内向膜另一侧扩散,最后从膜的另一侧表面解吸,最终达到分离目的^[8]。高 VOCs 选择性的半透膜是膜分离法的关键,常用的有沸石基膜、聚合物透湿膜、氯化锂作为添加剂的聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯酰胺膜等。

膜分离技术是目前石油化工学科中前沿技术,具有投资小、见效快、流程简单、回收率高、能耗低、无二次污染等特点。但是,仍有一些缺点阻碍了膜分离法的商业化。首先,随着半透膜一侧污染物的截留,系统的压降增大,增加了运行过程中的机械阻力;第二,半渗透膜的清洗和再利用是膜分离技术领域需要解决的另一个关键问题;最后,高效膜的国产率目前仍较低^[9]。

1.4 冷凝法

冷凝法是利用物质在不同温度下具有不同饱和蒸汽压这一性质,采用降低系统温度或提高系统压力的方法,使处于蒸汽状态的污染物冷凝并从废气中分离出来的过程。适用于高浓度有机溶剂蒸汽的净化。常用于石油和天然气的回收和利用。

冷凝式油气回收设备采用多级复叠或自复叠制冷技术。冷凝法是利用物质沸点的不同进行回收,适合沸点较高的有机废气,具有回收纯度高、设备工艺简单、自动化程度高、输出的液态油可直接利用等优点。但是,单一冷凝法要达标需要降低到很低的温度,耗电量巨大,不是真正意义上的“节能减排”^[10]。

2 化学法

化学处理方法主要指 VOCs 与氧化剂或辐射发生反应降解为二氧化碳和水。焚烧、催化燃烧、臭氧氧化、等离子体处理和光催化氧化都是 VOCs 常用的化学处理方法。

2.1 燃烧法

燃烧法又可细分为直接燃烧法和催化燃烧法。直接燃烧法适合处理高浓度 VOCs 的废气,因其运行温度通常在 800℃~1200℃,工艺成本和能耗较高,且燃烧尾气中容易出现二恶英、NO_x 等副产物。由于废气中 VOCs 的浓度一般较低,仅仅依靠反应热,一般难以维持反应所需的温度,为了提高热经济性,一方面可通过改进催化剂的性能

使反应温度降低,另一方面可通过研究新型工艺技术或新型反应器以使反应能在较高的温度下自热地实现。催化燃烧法可以在远低于直接燃烧温度条件下处理低浓度的 VOCs 气体,具有净化效率高、无二次污染、能耗较低等特点,是商业上处理 VOCs 应用最有效的处理方法之一^[11]。

催化剂的选择是催化燃烧工艺的关键,一般选择贵金属(如铂、钯等)和金属氧化物(如铜、铬、锰的氧化物等)作为 VOCs 催化燃烧法的催化剂。其中铂的催化效果最佳^[12]。此外,由于催化剂价格普遍较贵,一定程度上增加了投资成本,而废气中存在的部分成分还可能导致催化剂失活。

2.2 臭氧氧化法

臭氧具有强氧化性,能把大部分的单质和化合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,快速有效地分解有机物。臭氧氧化法去除 VOCs 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 O₃ 可转化为 O₂ 对环境无污染。

低浓度臭氧处理有机废气时,通常与金属、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,可避免剩余臭氧产生二次污染^[13]。该技术操作简单,只需一台臭氧发生器和少量催化剂,大大减少了设备投资成本。此外,臭氧氧化法还具有效率高、速度快、净化彻底等优点。

2.3 等离子体技术

等离子体技术是一种通过外加电场的作用,使介质放电产生大量的高能电子,高能电子和挥发性有机物的分子经过一系列复杂的等离子物理和化学反应,进而将有机污染物降解为无毒无害的物质的方法。这一技术最大的特点就是可以高效、便捷地对多种污染物进行破坏分解,使用的设备简单、占地空间小,并且适用于多种工作环境。等离子体放电技术主要包括介质阻挡放电法、电子束照射法、电晕放电法等^[14]。用于处理 VOCs 的主要是电晕放电,其降解机制如下:在废气周围施加电场,电极空间中的电子获得能量并开始加速。运动的过程中的电子与气体分子相互碰撞,使气体分子被激发、电离或吸附电子成为高活性粒子,这些活性粒子可将 VOCs 降解、氧化成二氧化碳、水等无毒无害的物质^[15]。

虽然等离子体技术处理 VOCs 的效率高,特

别是对芳烃的去除效率极高,但它的能耗较高,而且其去除效率受实验条件限制较大,尤其与电极电压、反应器结构、气体浓度、气体流量等影响较大。

2.4 光催化氧化法

光催化氧化法主要是利用 TiO₂、ZnO、ZnS、CdS、Fe₂O₃ 和 SnO₂ 等^[16]催化剂的光催化性,氧化吸附在催化剂表面的 VOCs,利用特定波长的光(通常为紫外光)照射光催化剂,激发出高能活性粒子,并与水、氧发生化学反应,生成具有极强氧化能力的自由基活性物质,将吸附在催化剂表面上的有机物氧化为二氧化碳和水等无毒无害的物质。Ao^[17]等采用了光催化法用以去除甲醛的研究,发现甲醛的去除效率达到了 80%,当实验环境中存在 NO 时,甲醛的去除效率达到了 85%。此外,光催化氧化法还可将正庚烷分解为二氧化碳和水,正庚烷的去除效率高达 99.7%^[18]。

光催化氧化法具有选择性高、反应条件温和(常温常压)、催化剂无毒且可循环再生、操作简便、无二次污染、对大部分 VOCs 均具有净化能力等优点,但同时也存在反应速率慢、光电转化效率低、催化剂易失活等缺点。

近年来,已有不少针对光催化氧化法的以上缺点的解决方案,如对二氧化钛进行掺杂、贵金属表面沉积、半导体复合、表面光敏化或超强酸化及微波制备等,以提高二氧化钛的光催化量子效率或可见光的利用率;采用溶胶-凝胶法、金属有机化学气相沉积法、阴极电沉积法等多种方法,并通过改变干燥、焙烧等条件以制备既牢固又具有优良光催化活性的 Ti/O 膜;把微波场、热催化、等离子体等技术与光催化耦合,应用于有机污染物的气相光催化降解,以提高光催化过程的效率等。

3 生物法

生物降解技术最早应用于脱臭,近年来逐渐发展成为 VOCs 的新型污染控制技术。VOCs 生物净化技术实质上就是通过附着在反应器内填料上的微生物,在新陈代谢过程中将废气中的污染物转化为二氧化碳、水等无机物和微生物细胞质的过程。其中,含硫恶臭污染物中的硫转化为硫化氢并进一步转化为硫酸盐,含氮污染物中的氮转化为硝酸盐或氮气。

生物法去除 VOCs 具有效果好、投资及运行

费用低、易于管理、安全性好、无二次污染等优点,同时,废气生物处理吸收剂的再生可直接通过吸收剂中微生物的作用来实现,并不需要像催化吸收、吸附那样专门的设备,从而简化了工艺流程和设备,降低了运行操作费用。但是其缺点也十分明显:氧化分解速率较慢,占地面积较大。对温度、pH 等条件要求极为严格。

常见的生物法处理工艺包括生物过滤法、生物滴滤法和生物洗涤法^[9]。目前,生物过滤法在工业中的应用最为广泛,适用于处理气量大、浓度低的废气,有较强的抗冲击负荷能力,但因其需要很大的接触面积,因此设备结构相对复杂,运行费用较高。生物洗涤法适用于处理气量较小、浓度大、易溶且生物代谢速率较低的废气,技术成熟,但是需要其他化学物质配合净化,进料系统稍复杂,对有些难于氧化的恶臭物质难以脱净;生物滴滤法因其具有可调节微生物营养供给和生长环境的优势成为近年来研究的热点。适用于处理负荷较高、降解后会生产有毒有害物质的 VOCs,且去除效率较高,但是由于其建造和操作比生物过滤床和洗涤床复杂,故设备投资成本较高^[20]。

4 组合型处理技术

由于 VOCs 废气成分及性质的复杂性和单一治理技术的局限性,在大多数情况下,采用单一技术往往难以达到治理要求,而且也是不经济的。利用不同治理技术的优势,采用组合治理工艺不仅可以满足排放要求,同时可以降低净化设备的运行费用。

例如,等离子体和催化剂的组合不仅提高了 VOCs 的去除效率,而且减少了不良副产物的产生^[21]。在空气中去除苯、甲苯和对二甲苯的实验表明^[22],等离子体催化混合系统对苯(94%)、甲苯(97%)和对二甲苯(95%)的去除效率比单独的等离子体系统的去除效率高得多,单独系统对苯、甲苯和对二甲苯的去除效率分别只有 2%、19%和 49%。将生物法与光催化氧化法结合,可以提高处理系统对具有不同特性的 VOCs 的选择性,因为生物滤池对亲水性的 VOCs 具有很高的去除效率,而光催化氧化法对 VOCs 的选择性则较弱,将生物滤池作为光催化氧化法的预处理装置,He 等^[23]研究了与涂料相关的 VOCs (乙基乙烷、甲苯、乙苯、二甲苯和三甲苯异构体)的去除效率分别为

79.4%~99.8%(平均 95.6%),高于单独的光催化氧化(平均 88.7%)和生物滤池体系(平均 73.7%)。

5 结论

综上所述,各种 VOCs 处理技术应根据 VOCs 的基本理化性质、浓度、气体流量等因素选择最合适的工艺。未来的 VOCs 处理技术必将在不断创新的同时向组合型处理工艺发展,使得各种技术在发挥自身优势的同时,相互协同突破各自限制,在提高效率的同时减少二次污染。此外,虽然现在某些技术工艺相互组合后去除效果显著,但仍未广泛应用于工业领域中,其中最大的原因是一次性投资费用大、运行成本较高、操作难度较大,如何降低成本,使工艺操作趋于简单化,在高效处理 VOCs 的同时取得最优的经济效益是组合型处理技术推广的一个重要因素。

参考文献

- [1] 周驰,王丽洁. 挥发性有机废气治理技术进展分析[J]. 资源与环境,2018,44(2):208-209.
- [2] 汪涵,郭桂悦,周玉莹,等. 挥发性有机废气治理技术的现状与发展[J]. 化工进展,2016,28(10):1833-1841.
- [3] 栾志强,郝郑平,王喜芹. 工业固定源 VOCs 治理技术分析评估[J]. 环境科学,2015,32(12):3476-3486.
- [4] 李守信,宋剑飞. 挥发性有机化合物处理技术的研究进展[J]. 化工环保,2010,28(1):1-7.
- [5] 张泽忠. 物理活化法生物炭吸附 VOCs 性能研究[D]. 大连海事大学,2017.
- [6] Salager J L, Anton R E, Sanatini D A, et al. Enhancing solubilization in microemulsions—state of the art and current trends[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2005,8(1):3-21.
- [7] 张旭东. 工业有机废气污染治理技术及其进展探讨[J]. 环境研究与监测,2015,18(1):24-26.
- [8] 曹义鸣,左莉,介兴明,等. 有机蒸气膜分离过程[J]. 化工进展,2015,24(5):464-470.
- [9] 王建宏,陈家庆,曹建树. 硅橡胶复合膜回收烃类 VOCs 研究[J]. 环境工程,2010,28(S1):434-437.
- [10] 缪志华,张林,王蒙,等. 冷凝法油气回收技术与应用[J]. 低温与超导,2011,39(6):48-52.
- [11] 黎维彬,龚浩. 催化燃烧去除 VOCs 污染物的最新进展[J]. 物理化学学报,2010,26(4):885-894.
- [12] 土丽敏,储伟,陈慕华,等. 挥发性有机化合物催化燃烧用铂基催化剂的研究进展[J]. 现代化工,2016,26(5):24-28.
- [13] Jecha D, Brummer V, Lestinsky P, et al. Effective abatement of VOC and CO from acrylic acid and related production waste gas by catalytic oxidation [J]. Clean Technologies & Environmental Policy, 2014, 16 (7) :1329-1338.

- [14] 李洁,李坚,金毓崧,等. 低温等离子体技术处理挥发性有机物[J]. 环境污染治理技术与设备,2006,7(6):101-105.
- [15] 林云琴,林和健,王德汉. 低温等离子体技术及其在 VOCs 处理中的应用[J]. 城市环境与城市生态,2015,18(5):26-29.
- [16] Mo J, Zhang Y, Xu Q, et al. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review [J]. Atmospheric Environment, 2009, 43 (14) :2229-2246.
- [17] Ao C H, Lee S C, Yu J Z, et al. Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO₂: effects on the presences of NO, SO₂ and VOCs[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2004, 54 (1) :41-50.
- [18] Shang J, Du Y, Xu Z. Photocatalytic oxidation of heptane in the gas-phase over TiO₂[J]. Chemosphere, 2002, 46 (1) :93-99.
- [19] 唐颖稼,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.
- [20] 孙珮石,王洁,吴献花. 生物法净化处理低浓度挥发性有机及恶臭气体[J]. 环境工程,2016,24(3):38-41.
- [21] Delagrangé S, Pinard L, Tatibouet, J M. Combination of a non-thermal plasma and a catalyst for toluene removal from air: Manganese based oxide catalysts [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2006, 68 (3) :92-98.
- [22] Fan X, Zhu T L, Wang M Y, et al. Removal of low-concentration BTX in air using a combined plasma catalysis system [J]. Chemosphere, 2009, 75 (10) :1301-6.
- [23] He Z, Li J, Chen J, et al. Treatment of organic waste gas in a paint plant by combined technique of biotrickling filtration with photocatalytic oxidation [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 200-202 (34) :645-653.