

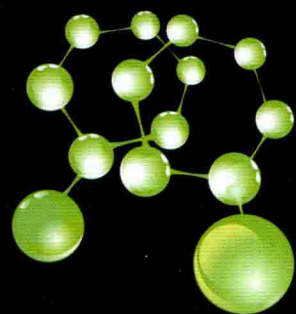
# 挥发性有机物 污染控制工程

李守信 主编 苏建华 马德刚 副主编

HUIFAXING YOUJIWU



WURAN KONGZHI GONGCHENG

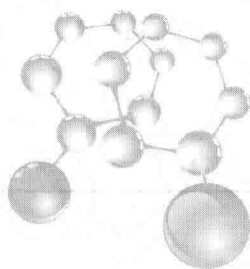


化学工业出版社

# 挥发性有机物 污染控制工程

李守信 主编 苏建华 马德刚 副主编

HUIFAXING YOUJIWU   
WURAN KONGZHI GONGCHENG



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要讲述挥发性有机物污染控制的理论和方法。首先讲解 VOCs 治理的主要工艺理论（吸收法、吸附法、催化法、生物法、燃烧法），同时穿插讲解了其他方法（冷凝法、低温等离子体、变压吸附、光解及光催化法等）的理论；书中采取理论与实践相结合的叙述方法，分别介绍了转轮浓缩、RTO、RCO 处理工艺，另外还分行业（石油化工、包装印刷、喷漆涂布等）介绍了 VOCs 的具体治理工艺，还讲述了室内 VOCs 的防治技术。最后还介绍了 VOCs 的检测技术和方法。同时书后还附上几个典型案例。给读者提供一个从理论到实践的完整的知识体系。

本书不仅有一定的理论深度，而且有实践经验的总结，是一本理论与实践紧密结合的书籍。

本书不仅是挥发性有机物污染控制、治理的培训教材，还可作为高等院校相关专业的教材，而且是从事科研、管理、工程设计及 VOCs 治理一线的工程技术人员非常实用的参考书。

#### 图书在版编目 (CIP) 数据

挥发性有机物污染控制工程/李守信主编. —北京: 化学工业出版社, 2017. 7

ISBN 978-7-122-29805-8

I. ①挥… II. ①李… III. ①挥发性有机物-有机物污染-污染控制 IV. ①X513

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 117349 号

---

责任编辑: 王文峡

文字编辑: 李 瑾

责任校对: 宋 夏

装帧设计: 王晓宇

---

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 24 $\frac{1}{2}$  字数 603 千字 2017 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

当前,我国以雾霾为特征的区域大气污染仍很严重,而挥发性有机物是导致雾霾形成的主要物质  $PM_{2.5}$  的重要前体物之一。为更有效地控制雾霾污染,国家近年来连续颁发了多项政策、法令、法规和标准,促进挥发性有机污染物的治理。为此,各地区、各部门纷纷抓紧挥发性有机物治理技术的培训工作。但是,目前这方面的系统培训教材不足,特别是结合工程实践的书籍十分缺乏。

为此,由几位在废气净化领域内长期从事 VOCs 污染控制技术研究的知名专家,组织国内有关教学、科研及长期工作在 VOCs 防治第一线的工程技术人员共同编著了这本《挥发性有机物污染控制工程》。该书不仅从理论上系统地讲述了用于挥发性有机污染物治理的吸收、吸附、催化及生物法等主要治理方法的原理,而且从工程实践上分别按照挥发性有机污染物的种类及产生的重点行业叙述了挥发性有机污染物的产生过程、治理方法选择、治理工艺的确定原则以及工程设计、施工、验收和运行管理等内容;同时对当前出现的新技术还进行了介绍,从而给读者提供了一个从理论到实践的完整的知识体系。

本书是相关高等院校、工程公司以及环境管理部门从事教学、科研、工程治理的科技人员及管理人员的一本很好的参考书。

本书的编辑出版,将为我国高等院校、工程公司、环境管理部门从事相关工作的人员提供一本很好的参考书。

中国工程院院士 王文学

2017年4月

在大气污染控制领域，继粉尘、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>之后，种类繁多的挥发性有机化合物（volatile organic compounds, VOCs），特别是有毒、有害的有机废气不仅直接对人体产生危害，而且有破坏臭氧层和产生温室效应的能力，这种情况在城市尤其突出，严重阻碍了城市发展的可持续性，因而，受到了世界各国的普遍关注。

挥发性有机物的身影最早出现在美国洛杉矶。20世纪40~50年代，人们发现每年夏季的正午或午后，天空经常会出现一片混沌不清的浅蓝色烟雾，而远离城市1公里外的松林成片枯死，柑橘产量减产；更多的居民开始患上各种眼疾和呼吸道疾病。

经美国科学家研究发现，这是一种新型大气污染，是由汽车尾气和其他工业生产排放出来的大量碳氢化合物和氮氧化物，在阳光紫外线作用下，最终变成了让人致病或致命的毒气。从美国洛杉矶光化学烟雾事件到21世纪，关于大气挥发性有机物质（VOCs）的研究，仍属世界最前沿科学领域。

近期研究又发现，形成雾霾的主要污染物是PM<sub>2.5</sub>，它能被肺吸收并进入血液，对人体危害很大。而大气中的挥发性有机物是形成PM<sub>2.5</sub>的前驱物。

因此，挥发性有机物的处理越来越受到世界各国的重视，许多发达国家都颁布了相应的法令，限制VOCs的排放。同时挥发性有机物处理已经成为大气污染控制中的一个热点，日益严格的环境标准（如欧洲标准EN ISO 11890-2: 2006）使得对挥发性有机物的处理显得尤为重要。

在我国，对于主要挥发性有机物的污染，国家早有严格的排放标准，各地，尤其是北京、广州、深圳等均发布了更加严格的排放标准。国家对于挥发性有机污染物治理也早有方针政策发布，尤其是2010年5月，在国务院办公厅转发环境保护部等部门《关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量指导意见的通知》（国办发〔2010〕33号）文件中，首次把挥发性有机化合物与二氧化硫、氮氧化物、颗粒物并列确定为大气污染联防联控的重点污染物，有力地推动了全国挥发性有机污染物的治理步伐。2012年在《重点区域大气污染防治“十二五”规划》中提出，全面展开挥发性有机物污染防治工作，确定了重点区域挥发性有机物污染防治目标。2013年9月，国务院发布《大气污染防治行动计划》，对VOCs的污染防治工作提出了一些具体的要求。2014年国家 and 地方都明显加强了挥发性有机物污染防治政策法规和管理制度体系的制定、修订工作。

自此，在国家众多政策的指引下，更是掀起了挥发性有机物污染治理的高潮。2014年3月5日，国家科技部与环保部联合发布了《大气污染防治先进技术汇编》；2015年5月，中国环保产业协会废气净化委员会又在京召开了“第五届全国挥发性有机污染物（VOCs）减排与控制会议”，进一步推进了挥发性有机物的治理高潮。之后，国家相关

部门还颁布浓度排放限值，具体规定挥发性有机物排放的限制性浓度指标。截至2016年9月，颁布了《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570—2015)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)和《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572—2015)等14项挥发性有机物排放标准。这些标准，不仅增加了很多原来在其他标准中没有出现的挥发性有机物的排放限值，而且对原有污染物的排放限值的规定更加严格。除此之外，国家还规定了许可证和排污收费制度。根据《排污许可证管理暂行办法》(2015年1月1日起实施)，同时2015年10月1日起实施的《挥发性有机物排污收费试点方案》规定，在石油化工和包装印刷两个行业实行收费。紧接着，各省、自治区、直辖市也都相继出台了收费管理办法。

为达到理想的治理效果，圆满完成VOCs削减任务，还需要在工程技术上进行规范指导。为此，2013年环保部发布了《吸附法工业有机废气治理工程技术规范》(HJ 2026—2013)和《催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范》(HJ 2027—2013)，2014年启动了《蓄热燃烧法工业有机废气治理工程技术规范(RTO)》的制定工作。为企业进行环境工程设计、污染治理工程运行维护，以及环保部门进行污染物排放管理提供了技术依据。同时，也为规范环境工程建设市场，以及保证治理工程质量提供了统一的技术规范。2016年12月12日，国家环境保护部又发表了2016年75号公告，公布了2016年国家先进污染防治技术目录(VOCs防治领域)，目录中共提供了18项需要在挥发性有机物防治领域中创新和推广的重点项目，进一步明确了挥发性有机物防治领域中国家重点关注的技术。这将进一步集中全国的力量，解决国内目前存在的挥发性有机物污染的问题。可以预见，全国对挥发性有机物的治理高潮很可能会持续二十年之久。

作为环境保护工作者，作者根据多年从事教学、科研以及工程实践的经验，编著了这本《挥发性有机物污染控制工程》，专门论述挥发性有机污染物的控制原理和治理方法。

本书共分十四章。第一章绪论，主要讲述：挥发性有机污染物的定义、分类和危害；挥发性有机污染物的排放源和排放状况；挥发性有机污染物治理的难度；挥发性有机污染物治理现状和发展趋势以及国家发布的相关政策。第二章讲述了挥发性有机污染物的排放源及排放量的估算方法。第三~第五章分别从理论上讲述了吸附、催化以及微生物净化的基本理论和在挥发性有机污染物治理上的应用，其中还包括主要处理装置的设计、计算。第六、第七章讲述挥发性有机污染物的回收工艺，其中包括传统工艺及近年出现的新工艺，对一些典型的高浓度VOCs的回收技术进行了简单介绍。第八章讲述了燃烧及催化燃烧处理挥发性有机物，其中包括燃烧及催化燃烧、蓄热燃烧及蓄热催化燃烧技术，介绍了蓄热燃烧用蓄热体，还讲述了吸附浓缩(包括转轮)-催化燃烧成套技术。第九章讲述了处理挥发性有机污染物的其他技术，包括光催化与光解技术、低温等离子体技术以及新出现的高温脉冲反应器(PDR)技术。第十~十二章分别讲述了石化行业、包装印刷行业及喷涂行业挥发性有机污染物的治理技术和工艺。第十三章讲述了室内空气污染控制技术。第十四章对挥发性有机污染物的检测技术进行了大致的介绍。最后附上几个挥发性有机物污染治理的典型案例分析。

本书由李守信任主编，苏建华、马德刚任副主编。参加编写的人员如下。

第一章：李守信(华北电力大学环境科学与工程学院)、马德刚(天津大学环境科

学与工程学院)、张杰(中国环境报)

第二章:罗鑫(福州大学)

第三章:李守信、马德刚

第四章:李守信、马德刚

第五章:王永仪(青岛金海晟环保设备有限公司)、李守信

第六章:马德刚、康志杰(福建嘉园环保有限公司)、李守信、姚小龙(北京工商大学)、栗广勇(大连欧科膜技术工程有限公司)

第七章:李守信、陈青松(天津大拇指环境工程有限公司)

第八章:苏建华(中国新时代国际工程有限公司)、车晓轩[蓝太克环保科技(上海)有限公司]、李泽清(福建嘉园环保有限公司)

第九章:李守信、姚小龙

第十章:马德刚、葛怡君(中石化上海高桥石化分公司)、冯玺瑜[赛默飞世尔科技(中国)有限公司]、张建明(中国乐凯集团设计研究院)

第十一章:陈志雄(加拿大铝业包装有限公司)

第十二章:苏建华

第十三章:马德刚

第十四章:王卫红(天津七一二通信广播有限公司)、马德刚

全书由李守信、马德刚统稿,本书最后由李守信修改定稿。

特别值得提出的是,本书由中国大气污染控制领域首席科学家、中国工程院院士王文兴教授作序。王文兴院士在序中对本书作出了中肯的评价。国家环境咨询委员会、环保部科学技术委员会陈尚芹副秘书长一直关心和支持着本书的编写工作。在此对他们表示衷心的感谢!

本书是在国内知名的挥发性有机物污染治理专家、中国环保产业协会废气净化委员会秘书长栾志强教授的积极倡导和大力支持下组织编写的。在编写过程中,得到了中国环境保护产业协会、中华环保联合会、中国环境报以及天津大学郭静教授、中南大学李立清教授、清华大学马永亮教授以及中国矿业大学解强教授等同行专家的指导以及众多企业的支持和协助。正是由于众多的指导、支持和帮助,才使本书的编写工作得以顺利进行。在此一并表示衷心的感谢!

本书适用于各级环境保护管理部门用于“挥发性有机物控制、治理”的培训教材,还可作为高等院校环境工程专业及其他相关专业的教材或参考教材。也可作为从事大气污染控制工程、特别是从事挥发性有机物治理的工程设计、科研和管理的工程技术人员的参考用书。

如果本书的出版对广大读者有所裨益,对我国的大气污染特别是挥发性有机物污染的控制有所帮助,将使我们感到莫大的欣慰。

由于作者水平有限,书中疏漏之处在所难免,敬请各位专家、同行及广大读者批评指正。

编著者

2017年4月

## 第一章 绪论

第一节 挥发性有机物的定义、分类、来源和危害 .....	1
第二节 挥发性有机污染物治理现状及发展趋势 .....	3
一、挥发性有机污染物治理技术分类 .....	3
二、挥发性有机污染物治理的难度 .....	6
三、国内挥发性有机污染物治理的现状 .....	7
四、国内挥发性有机污染物治理发展趋势 .....	8
第三节 国家发布的相关政策 .....	9
一、历史情况 .....	9
二、“十二五”时期颁布了一些指导性政策 .....	9
三、进入“十三五”，VOCs 污染防治政策初具体系 .....	10
四、政策法规还需完善 .....	11

## 第二章 挥发性有机污染物产生量的一般估算方法

第一节 有组织排放和无组织排放的估算 .....	13
一、有组织排放的估算方法 .....	13
二、无组织排放的估算方法 .....	16
第二节 主要工业部门 VOCs 排放量的估算 .....	19
一、工业源 VOCs 主要产污环节 .....	20
二、工业污染源 VOCs 排放量估算 .....	26

## 第三章 吸附法治理挥发性有机污染物

第一节 吸附和吸附剂 .....	29
一、物理吸附与化学吸附 .....	30
二、吸附剂 .....	31
三、影响气体吸附的因素 .....	42
第二节 吸附法基础 .....	44
一、吸附平衡 .....	44
二、吸附速度 .....	49
三、吸附剂的脱附与劣化现象 .....	51



第三节	吸附剂及吸附装置的选择 .....	54
一、	吸附剂的选择 .....	54
二、	吸附装置的选择 .....	55
三、	吸附器净化效率的计算与选择 .....	62
第四节	固定床吸附过程的计算 .....	63
一、	固定床吸附器的吸附过程 .....	63
二、	希洛夫近似计算法 .....	65
三、	透过曲线计算法 .....	67
四、	经验估算法 .....	72
五、	固定床吸附器床层压降估算 .....	73
第五节	移动床吸附过程的计算 .....	75
一、	移动床吸附器直径的计算 .....	75
二、	移动床吸附器吸附剂用量的计算 .....	76
三、	移动床吸附器吸附层高度的计算 .....	77
第六节	流化床吸附过程的计算 .....	79
一、	流化床吸附器操作气速的计算 .....	80
二、	流化床吸附器直径的计算 .....	83
三、	流化床吸附器床层高度与吸附器总高度的计算 .....	83
四、	流化床吸附器设计举例——用活性炭流化床吸附器回收苯蒸气的设计计算 .....	84
第七节	吸附法治理挥发性有机物 .....	86
一、	挥发性有机物的吸附材料 .....	86
二、	活性炭的吸附热 .....	87
三、	吸附法净化挥发性有机物的工艺流程 .....	90
四、	脱附时水蒸气、空气及热量的消耗计算 .....	92
五、	恶臭物质的吸附净化 .....	94

## 第四章 催化法治理挥发性有机污染物

第一节	催化法基础 .....	97
一、	催化剂的组成 .....	98
二、	催化剂的表面与孔结构 .....	99
三、	催化剂的性能 .....	101
四、	催化剂的种类 .....	104
五、	催化剂的表征 .....	105
六、	挥发性有机污染物治理工程中常用的催化剂 .....	107
第二节	催化理论 .....	108
一、	催化作用 .....	108
二、	催化作用原理 .....	110
第三节	气-固相催化反应过程及动力学方程 .....	113
一、	气-固相催化反应过程及浓度分布 .....	113

二、表面化学反应速率与动力学方程	115
三、气-固相催化反应宏观动力学方程	119
第四节 处理挥发性有机物催化反应器及工艺系统配置	120
一、处理挥发性有机物的催化反应器	120
二、气-固相催化反应系统的配置和调控	124
第五节 固定床绝热催化反应器设计计算	126
一、固定床绝热催化反应器催化剂体积的计算	126
二、固定床催化反应器压降的计算	131
三、固定床催化反应器温升的计算	133
四、固定床催化反应器设计的注意事项	133
第六节 挥发性有机污染物的催化净化	134
一、催化燃烧法净化挥发性有机物	134
二、催化燃烧法脱臭	136
三、蓄热催化燃烧技术简介	137

## 第五章 生物法处理挥发性有机污染物

第一节 概述	138
一、生物过滤法的历史和与物理化学方法的比较	138
二、生物法处理挥发性有机物的原理及所用微生物	140
第二节 挥发性有机物生物法处理工艺	145
一、挥发性有机物生物处理工艺	145
二、常见的 VOCs 生物处理工艺的比较	148
三、生物法处理挥发性有机物的动力学模型	149
四、生物过滤法处理挥发性有机物的影响因素	151
五、生物过滤法处理混合挥发性有机物的研究	160
六、生物过滤反应器的性能参数	161
七、系统启动及冲击负荷对系统的影响	162
八、运行成本	162
第三节 用于净化挥发性有机物的环境生物工程制剂	163

## 第六章 挥发性有机物回收技术

第一节 冷凝法回收挥发性有机物	166
一、概述	166
二、冷凝法中制冷剂的选择	168
三、冷凝法的应用——介绍两个冷凝法流程	168
四、冷凝和吸附集成回收 VOCs 工艺系统简介	169
第二节 吸收法回收挥发性有机物技术	170
一、吸收法基础	170

二、气体吸收设备	172
三、吸收法处理挥发性有机物的吸收剂	175
第三节 吸附法回收挥发性有机物	176
一、吸附-水蒸气脱附-冷凝回收工艺	176
二、吸附-氮气脱附-冷凝回收系统	179
第四节 挥发性有机物回收新技术简介	180
一、变压吸附回收 VOCs 技术	180
二、干气回收技术	189
三、浅冷油吸收技术回收 VOCs	192
四、膜分离回收 VOCs 技术	193

## 第七章 高浓度挥发性有机物的回收技术

第一节 PVC 行业精馏塔排放氯乙烯的回收技术	207
一、颗粒活性炭吸附法回收氯乙烯工艺	208
二、活性碳纤维吸附法回收氯乙烯工艺	209
三、变压吸附法回收氯乙烯工艺	211
四、膜分离法回收氯乙烯工艺	211
第二节 黏胶纤维行业 $H_2S$ 和 $CS_2$ 的回收	214
一、黏胶纤维生产废气中 $CS_2$ 、 $H_2S$ 的来源	214
二、黏胶纤维生产废气中 $CS_2$ 、 $H_2S$ 的常用回收技术	215
三、黏胶纤维生产废气中 $CS_2$ 、 $H_2S$ 回收技术案例介绍	220

## 第八章 燃烧法治理挥发性有机污染物

第一节 燃烧及催化燃烧	224
一、挥发性有机物燃烧转化原理及燃烧动力学	224
二、直接燃烧和热力燃烧	227
三、催化燃烧概述	231
四、催化燃烧系统设计	234
五、催化燃烧反应器与净化系统的设计	235
第二节 蓄热燃烧(RTO)和蓄热催化燃烧(RCO)	240
一、蓄热燃烧	240
二、蓄热催化燃烧	245
第三节 蓄热燃烧用的蓄热体	247
一、蓄热体在 RTO 装置中的作用和装置对蓄热体的要求	247
二、蓄热体的材料	248
三、蓄热体的结构类型和几何特性	249
第四节 吸附浓缩-催化燃烧组合技术	252
一、吸附浓缩-催化燃烧技术的工艺原理及流程	252

二、吸附浓缩-催化燃烧设备 .....	253
三、转轮吸附浓缩装置 .....	255

## 第九章 处理挥发性有机污染物的其他技术简介

第一节 光解与光催化技术 .....	258
一、光解技术 .....	258
二、光催化技术 .....	259
第二节 低温等离子体技术 .....	262
一、定义及分类 .....	262
二、低温等离子体形成过程及发生技术 .....	263
三、低温等离子体技术的应用 .....	268
第三节 高温脉冲反应器(PDR)技术简介 .....	270
一、PDR 装置的主要组成 .....	270
二、PDR 特点 .....	271
三、VOCs 气体 PDR 工作原理 .....	271
四、PDR 的应用 .....	271

## 第十章 石油化工行业挥发性有机物污染治理技术

第一节 石油化工行业 VOCs 排放特点及治理要求 .....	273
一、石油化工行业 VOCs 排放的特点 .....	273
二、石化行业 VOCs 治理的要求 .....	274
第二节 LDAR 技术在石化行业的应用 .....	275
一、LDAR 工作意义及实施目标 .....	275
二、实施 LDAR 的原则 .....	276
三、LDAR 实施流程 .....	277
四、密封点精简计划 .....	282
第三节 精馏塔尾气回收技术 .....	284
一、精馏塔简介 .....	284
二、精馏塔顶尾气中 VOCs 含量高的原因 .....	284
三、对精馏塔顶冷凝系统的改造 .....	286
第四节 固定源油气回收技术 .....	289
一、概述 .....	289
二、目前普遍采用的油气回收技术 .....	291
三、油气回收系统工艺 .....	295
四、加油站油气回收 .....	296
五、案例——装车油气回收系统设计 .....	299

## 第十一章 包装印刷行业挥发性有机污染物的治理

第一节 包装印刷的基本知识和行业概况 .....	307
--------------------------	-----

一、包装印刷基本知识 .....	307
二、我国包装印刷行业概况 .....	308
三、复合软包装印刷的生产过程 .....	308
第二节 包装印刷生产中 VOCs 的治理 .....	313
一、包装印刷生产中 VOCs 的主要来源及排放特点 .....	313
二、包装印刷行业排放的 VOCs 治理技术 .....	314

## 第十二章 喷涂行业挥发性有机污染物治理技术

第一节 喷漆行业挥发性有机污染物治理 .....	317
一、喷漆行业排放的挥发性有机物的特点与治理概况 .....	317
二、喷漆废气处理 .....	318
三、电子行业喷涂废气净化实例 .....	319
四、汽车涂装行业有机废气净化实例 .....	323
第二节 涂布行业挥发性有机污染物治理 .....	326
一、涂布行业挥发性有机物排放的状况及特点 .....	326
二、涂布机工作过程与废气净化 .....	328

## 第十三章 室内空气中挥发性有机物污染控制措施

第一节 室内空气质量 .....	331
第二节 室内空气污染定义、来源和危害 .....	332
一、室内空气污染及室内空气污染物 .....	332
二、室内空气污染物的来源 .....	333
三、室内空气污染的危害 .....	335
第三节 室内空气污染控制措施 .....	336
一、室内空气污染源控制技术 .....	336
二、室内空气污染的通风控制 .....	338
三、室内空气净化技术 .....	340

## 第十四章 挥发性有机物检测技术简介

第一节 挥发性有机污染物排放控制标准 .....	343
一、挥发性有机污染物排放控制标准的发展 .....	343
二、挥发性有机废物排放控制标准制/修订的新趋势 .....	345
第二节 挥发性有机污染物监测技术规范 .....	346
一、监测技术的发展及所包括的内容 .....	346
二、监测的方法体系 .....	347
第三节 挥发性有机污染物实验室分析检测技术和设备 .....	348
一、样品采集和富集 .....	349
二、实验室分析气相色谱法 .....	350

三、气相色谱-质谱联用法分析有机气体 .....	352
第四节 挥发性有机物现场检测和在线监测 .....	355
一、对挥发性有机物的快速现场检测 .....	355
二、固定源挥发性有机物在线检测技术和设备 .....	356

## 附录 挥发性有机污染物治理典型案例

### 主要参考文献

# 第一章

## 绪论

### 第一节

## 挥发性有机物的定义、分类、来源和危害

随着现代化进程的加速，进入大气中的低沸点的挥发性有机化合物（volatile organic compounds, VOCs）越来越多，根据联合国世界卫生组织的定义，沸点为以蒸气形式存在于空气中的一类有机物为挥发性有机物（VOCs）。即在常温下饱和蒸气压大于 71Pa，常压下沸点低于 260℃的有机化合物；也有将常压下沸点低于 100℃或 25℃时饱和蒸气压大于 133Pa 的有机化合物称为挥发性有机物。除此之外，美国、欧盟等国家和组织对挥发性有机物都有自己的定义。

① 世界卫生组织（WHO，1989）总挥发性有机化合物（TVOC）是熔点低于室温而沸点在 50~260℃的挥发性有机化合物的总称。

② 欧盟 EU 官方定义为在 20℃条件下，蒸气压大于 0.01kPa 的所有有机物；而在涂料行业中定义为在常压下，沸点或初馏点低于或等于 250℃的任何有机化合物。

③ 欧洲溶剂工业集团（ESIG）蒸气压 0.01kPa 相当于烃类溶剂的沸点大约 216℃。

④ 澳大利亚国家污染物清单（Australian National Pollution Inventory）在 20℃条件下蒸气压大于 0.01kPa 的所有有机物。

⑤ 美国国家环保局（EPA）除 CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、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合物。

⑥ 美国材料与试验协会 ASTM D3960—98 标准（涂料及相关涂层中挥发性有机化合物含量测定的标准实施规范）任何能参加大气光化学反应的有机化合物。

⑦ 国际标准《色漆和清漆》ISO 4618:2014（通用术语）原则上，在常温常压下，任何能自发挥发的有机液体和/或固体。

⑧ 德国标准化学会《色漆和清漆》DIN 55649—2000 标准在通常压力条件下，沸点或初馏点低于或等于 250℃的任何有机化合物。

挥发性有机物按其化学结构的不同，可分为八类：烷类，芳香烃类，烯类，卤烃类，酯类，醛类，酮类，其他。挥发性有机物的主要成分有烃类、卤代烃、氧烃和氮烃，它包括苯系物、有机氯化物、氟利昂系列、有机酮、胺、醇、醚、酯、酸和石油烃化合物等。

挥发性有机物主要来源于化工和石油化工、制药、包装印刷、造纸、涂料装饰、表

面防腐、交通运输、电镀、纺织等行业排放的废气，包括各种烃类、卤代烃类、醇类、酮类、醛类、醚类、酸类和胺类等。这些污染物的排放不仅造成了资源的极大浪费，而且严重地污染了环境。在室内装饰过程中，挥发性有机物主要来自油漆、涂料和胶黏剂。

挥发性有机物分子量较小，在通常条件下容易气化。它们可在有机物质的生成过程中形成，也可以在有机物质发生化学分解或生物学降解的过程中形成，还可以在引进化合物使用过程中形成，并逸入大气。挥发性有机物的含量和种类往往因测定方法和条件的不同而异。

挥发性有机物具有相对强的活性，是一种性质比较活泼的气体，导致它们在大气中既可以以一次挥发物的气态存在，又可以在紫外线照射下，在  $PM_{10}$  颗粒物中发生无穷无尽的变化，再次生成为固态、液态或二者并存的二次颗粒物，且参与反应的这些化合物寿命还相对较长，可以随着风吹雨淋等天气变化，或者飘移扩散，或者进入水体和土壤，污染环境。

近年研究发现， $PM_{2.5}$  与挥发性有机污染物有直接关系。在  $PM_{2.5}$  形成之前，作为前驱物的 VOCs（挥发性有机物），它们和  $SO_2$ 、 $NO_x$  生成的硫酸盐、硝酸盐一起，在光的作用下，发生一系列的光化学反应，生成以  $PM_{2.5}$  细小颗粒物为主的霾。当大气湿度超过 90% 且温度较低时，就形成了雾，于是就产生了雾霾。雾在气温升高时容易消散，但是，霾却会长期漂浮在大气中。近几年，低浓度、高毒性的 VOCs 在  $PM_{2.5}$  中的比重上升很快，因而使细粒子污染渐趋于严重。

在我国，20 世纪 80 年代之前，大气污染主要表现为煤烟型污染，即以二氧化硫和颗粒物污染为主，然而 80 年代之后，城市化加速，经济规模扩张，各大城市机动车保有量也随之迅猛增长，珠三角、长三角、京津冀等经济发达地区大气污染日趋严重，雾霾天变得越来越多，这使得臭氧和  $PM_{2.5}$  所代表的细粒子污染，渐渐发展为大城市和区域空气污染的首要大敌。

挥发性有机物对人体健康的影响有直接效应，更多的是间接效应。中国工程院院士唐孝炎教授指出，挥发性有机物是一大类化合物的总称，它在大气中实际包含了成千上万种微量有机挥发物，比如目前科学家在 VOCs 中能分辨出的就有正构烷烃、支链脂肪酸、正构烷醇、脂肪二元酸、芳香多元酸、多环芳香烃（PAHs）、异构烷烃、三酮类化合物等几百种。一旦出现细粒子污染的雾霾天气，近地大气中的细粒子无时无刻不在产生光化学反应，生活在地面的人群和其他动植物，则无时无刻不在呼吸交换气体，于是造成大量有毒有害物质进入人体沉积，使人体健康受损。

挥发性有机物对人体健康的影响主要是刺激眼睛和呼吸道，使皮肤过敏，使人产生头痛、咽痛与乏力，其中还包含了很多致癌、致畸和致突变物质。当居室中 VOCs 浓度超过一定浓度时，在短时间内人们感到头痛、恶心、呕吐、四肢乏力，严重时会出现抽搐、昏迷、记忆力减退。VOCs 伤害人的肝脏、肾脏、大脑和神经系统。居室内挥发性有机物污染近年来已引起各国重视。我国《民用建筑室内环境污染控制规范》规定室内空气中 TVOCs 的含量，已经成为评价居室空气质量是否合格的一项重要项目。在此标准中规定的 TVOC 含量为：I 类民用建筑工程为  $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ ，II 类民用建筑工程为  $0.6\text{mg}/\text{m}^3$ 。



## 第二节

# 挥发性有机污染物治理现状及发展趋势

### 一、挥发性有机物污染治理技术分类

挥发性有机物处理技术大体上可以分为两大类：一类是回收技术；另一类是消除技术。回收技术是通过物理方法，在一定温度、压力下，用选择性吸收剂、吸附剂或选择性渗透膜等方法来分离挥发性有机物，主要包括吸附法、吸收法、冷凝法和膜分离法等。消除技术是通过化学或生物反应等，在光、热、催化剂和微生物等的作用下将有机物转化为水和二氧化碳，主要包括燃烧法、低温等离子体分解法、生物法、光化学氧化法以及催化氧化法等。

#### 1. 挥发性有机物回收技术

(1) 吸收法 吸收法是采用低挥发或不挥发性溶剂对气相污染物进行吸收，再利用有机分子和吸收剂物理性质的差异进行分离的气相污染物控制技术。吸收法可用来处理挥发性有机物气体的气体流量范围一般为  $3000\sim 150000\text{m}^3/\text{h}$ ，浓度范围  $0.05\%\sim 0.5\%$ （体积分数），去除率可达  $95\%\sim 98\%$ 。对于特定的吸收设备来说，吸收剂的选择是决定有机气体吸收处理效果的关键。对于低浓度的苯类气体而言，在 20 世纪 80 年代多采用轻柴油作为吸收剂，去除率一般在  $70\%$  左右。吸收法处理苯类有机废气的原理，主要是利用苯类能与大部分油类物质互溶的特点，用高沸点、低饱和蒸气压的油类作为吸收剂来吸收废气中的苯类有机物。也有采用复合吸收液 [水、无苯柴油、添加 MOA（乳化剂）助剂的邻苯二甲酸二丁酯、DH27（多肽）] 处理低浓度苯类气体，处理效果明显好于传统的吸收液，去除率大于  $85\%$ 。德国专利采用硅油吸收苯类有机气体，并蒸馏回收，效果非常好。近年来，日本有人利用环糊精作为有机卤化物的吸收剂，这种吸收剂具有无毒、无污染、高解吸率、节省回收能源、可反复使用的特点。

吸收法的优点是工艺流程简单、吸收剂价格便宜、投资少、运行费用低，适用于废气量较大、浓度较高、温度较低和压力较高情况下气相污染物的处理，在喷漆、绝缘材料、粘接、金属清洗、化工等行业得到了比较广泛的应用；其缺点是设备要求较高，需要定期更换吸收剂，同时设备易受腐蚀。

目前，许多新技术的出现，逐渐取代了吸收法在处理挥发性有机物方面的应用。

(2) 冷凝法 利用物质在不同温度下具有不同饱和蒸气压这一性质，采用降温、加压的方法，使气态的有机物冷凝而与废气分离。该法特别适用于处理体积分数在  $1\%$  以上的有机蒸气，在理论上可达很高的净化程度。但当体积分数低于  $10^{-4}$  时采取冷冻措施，这使得运行成本大大提高。在工业生产中，一般要求挥发性有机物浓度在  $0.5\%$  以上时方采用冷凝法回收，其回收率在  $50\%\sim 85\%$  之间。

根据物质的临界温度和临界压力的概念，冷凝过程可在恒定温度条件下用增大压力的办法来实现，也可在恒定压力条件下用降低温度的办法来实现。采用冷凝法，能使废气得到很高程度的净化；但是高的净化要求，往往是室温下的冷却水所不能达到的，净化要求愈高，