

国家环保公益项目

中国矿业大学（北京）研究生教材及学术专著出版基金项目

低温等离子体技术处理 工业源VOCs

VOCs Emission Control in Industrial Pollution Source
using Nonthermal Plasma

■ 竹 涛 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

国家环保公益项目 (201409004)

中国矿业大学 (北京) 研究生教材及学术专著出版基金项目

国家自然科学基金项目 (51108453)

中央高校基本科研业务费项目

新世纪优秀人才支持计划

北京市优秀人才培养项目

低温等离子体技术处理 工业源 VOCs

竹 涛 著

北 京

冶金工业出版社

2015

内 容 提 要

本书共分 10 章, 主要包括: 等离子体、等离子体产生方式、气相等等离子体光谱特性、等离子体技术处理 VOCs 的机理、低温等离子体反应系统优化、低温等离子体技术工况参数研究、低温等离子体协同技术研究、反应机理和反应动力学分析、低温等离子体技术的其他应用等。

本书可供环境工程专业人员阅读使用, 也可供煤炭、电力、环境保护、建筑、建材行业科研和设计部门的工程技术人员及管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

低温等离子体技术处理工业源 VOCs / 竹涛著. —北京:
冶金工业出版社, 2015. 5
ISBN 978-7-5024-6896-5

I. ①低… II. ①竹… III. ①工业气体—挥发性有机物—
空气污染控制 IV. ①X513

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 088881 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbcs@cnmp.com.cn

责任编辑 常国平 廖 丹 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6896-5

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2015 年 5 月第 1 版, 2015 年 5 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 14.25 印张; 341 千字; 213 页

46.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

序

随着我国社会经济的快速发展,出现了越来越多的环境问题。其中,大气污染问题以其污染程度深、影响范围广、治理难度大等特点尤其受到人们的关注。

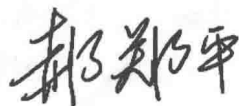
挥发性有机化合物(VOCs)是大气污染物的重要组成部分,已引起社会广泛的关注。如何有效控制和消除挥发性有机化合物的排放已成为治理目前大气污染的重点,开发出高效、经济、环境友好的挥发性有机化合物控制技术显得尤为重要。

低温等离子体技术作为一种新的VOCs处理技术,具有其自身的特点,在挥发性有机化合物控制工程领域具有很大的应用前景。

近10年来,中国矿业大学(北京)竹涛教授课题组进行了有关低温等离子体技术的研究,承担了多项国家自然科学基金项目和企业横向项目,发表相关学术论文40余篇,申请并授权相关专利8项。著者将主要研究成果著成此书,希望能够为建设资源节约型、环境友好型及生态文明型社会,推动节能、减排、降耗,发展循环经济,实现可持续发展,全面改善环境质量贡献一份力量。

本书共分10章,全面介绍了低温等离子体技术的实验及应用研究。主要针对提高污染物降解效果、提高能量利用率以及控制反应过程中有害副产物的生成这三个主要方面,研究了配合增效的催化剂制备与优化、电气参数优化、工况反应条件优化等问题;提出了低温等离子体技术最佳操作参数及最佳反应器构型;创新性地提出了用等离子体集成技术来处理工业源VOCs,为低温等离子体技术今后的发展提供了方向;全面探讨了等离子体协同催化降解VOCs废气的机理。

本书不仅可供环境工程专业人员使用,同时也可供煤炭、电力、环境保护、建筑、建材领域科研和设计部门的技术人员和管理人员以及大专院校相关专业师生阅读和参考。



中国科学院生态环境研究中心

前 言

随着工业经济的发展,石油、油漆、印刷和涂料等行业产生的挥发性有机化合物(VOCs)日渐增多,科学、高效地处理VOCs显得日益迫切。目前国内治理挥发性有机化合物采用的方法主要有吸收、吸附、催化燃烧等,这些方法面临使用设备多、实验复杂、能耗大等问题。因此,经济、高效地治理低浓度、大流量的挥发性有机化合物,除改进传统技术外,开发替代产品,寻求控制最优技术已成为解决VOCs污染的必由之路。

鉴于工业源VOCs排放量大、浓度较低等特点,低温等离子体技术在处理VOCs方面比传统的处理方法更具优势。为了尽快实现该技术的商业化应用,中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院大气污染控制课题组(以下简称课题组)从2005年起,在低温等离子体技术应用研究领域已开展了将近10年的研究,并承担了相关的国家自然科学基金项目和企业横向项目,我们把主要研究成果著成此书,希望能够为建设资源节约型、环境友好型及生态文明型社会,推动节能、减排、降耗,发展循环经济,实现可持续发展,全面改善环境质量提供一份力量。

本书第1章主要介绍了VOCs的概念、来源及危害,同时介绍了目前VOCs的治理技术,通过各类技术性能的比较,选用了低温等离子体技术处理工业源VOCs。第2章简述了等离子体的概念和特征,并提供了低温等离子体的特征参数与判据,为读者对等离子体的认知打好基础。第3章详细论述了气体放电的特性与原理、低温等离子体主要产生方法及生成途径。由于低温等离子体的特殊性能及较高的降解能力,其在处理气态污染物等方面具有很好的应用前景。第4章着重介绍了电晕放电、流光放电、辉光放电、火花放电及电弧放电时所产生的各类光谱特性,通过对辐射光谱的测量分析,可以发现五种气体放电形式及过程中所形成的放电通道中粒子密度、温度以及粒子成分等重要参数各不相同。第5章论述了低温等离子体技术处理VOCs的降解机理。低温等离子体能够有效降解大分子的VOC分子,使之转化为无害的无机小分子物质。第6章主要研究了低温等离子体反应器结构优化、电源电路优化,并确定了反应系

统最优化方案；同时，针对高频电源下反应器发热问题进行了探讨，并建立了能量模型，希望能够有效提高反应能量利用效率，降低热损失。第7章优化了低温等离子体降解 VOCs 的反应工况参数，提出并确定了该技术商业化产品的最佳操作参数及最佳反应器构型。第8章对低温等离子协同技术展开了研究，包括等离子体-吸附联合、等离子体-催化联合、等离子体-铁电联合等技术，在此基础上提出等离子体-吸附+催化+铁电体集成技术来处理工业源 VOCs，并取得了一定的进展，为低温等离子体今后的发展提供了方向。第9章以甲苯降解为例，采用色谱-质谱连用和红外光谱对该反应器净化尾气及结焦产物进行了分析，首次较为全面地探讨了等离子体协同催化降解甲苯废气的机理，并进行了反应动力学分析；结果表明，等离子体集成技术，可以有效地降低反应副产物，具有广阔的应用前景。第10章描述了低温等离子体技术的其他应用，包括我们和其他学者所做的应用性研究，希望能够为低温等离子体技术得到更广泛的应用提供参考和借鉴。

本书的撰写和出版得到“国家环保公益项目(201409004)”、“中国矿业大学(北京)研究生教材及学术专著出版基金项目”、“国家自然科学基金项目(51108453)”、“中央高校基本科研业务费项目”、“新世纪优秀人才支持计划”、“北京市优秀人才培养项目”资助。参与本书撰写工作的还有本课题组的陈锐、李汉卿、和嫻嫻、杜双杰、夏妮、李笑阳、赵文娟、王晓佳、吴世琪、陆玲、周金兰、尹辰贤，在此表示感谢，同时也对书中所引用文献作者表示诚挚的谢意。

本书可供环境工程专业人员阅读使用，也可供煤炭、电力、环境保护、建筑、建材行业科研和设计部门的工程技术人员及管理人员参考。

由于作者学术水平有限，不足之处在所难免，希望读者批评指正。

作 者
2015 年 1 月

目 录

1 绪论	1
1.1 挥发性有机化合物(VOCs)的概念、来源及危害	1
1.1.1 VOCs 的概念	1
1.1.2 VOCs 的工业来源	2
1.1.3 VOCs 的危害	2
1.2 我国 VOCs 污染现状及对策	3
1.3 VOCs 治理技术	4
1.3.1 吸附法	5
1.3.2 吸收法	5
1.3.3 冷凝法	6
1.3.4 膜分离法	6
1.3.5 燃烧法	6
1.3.6 生物法	8
1.3.7 光催化法	9
1.3.8 低温等离子体法	9
1.3.9 几种 VOCs 处理方法性能比较	10
1.4 结语	11
参考文献	12
2 等离子体	13
2.1 等离子体的概念	13
2.1.1 物质的三态变化	13
2.1.2 物质第四态——等离子体	14
2.2 等离子体的分类	15
2.2.1 按存在分类	15
2.2.2 按电离度分类	15
2.2.3 按粒子密度分类	15
2.2.4 按热力学平衡分类	15
2.3 等离子体特征	16
2.3.1 等离子体整体特性	16
2.3.2 等离子体准电中性	17
2.3.3 等离子体鞘层	18

2.3.4 等离子体扩散过程	19
2.3.5 等离子体辐射	19
2.4 等离子体特征参数与判据	20
2.4.1 等离子体密度和电离度	21
2.4.2 等离子体温度	21
2.4.3 沙哈方程	22
2.4.4 德拜屏蔽与德拜长度	22
2.4.5 等离子体频率	22
2.4.6 等离子体导电性和介电性	23
2.4.7 等离子体判据	23
2.5 结语	24
参考文献	25

3 等离子体产生方式 26

3.1 等离子体的主要发生方法	26
3.1.1 气体放电法特性与原理	26
3.1.2 汤森放电	27
3.1.3 帕邢定律	28
3.1.4 气体原子的激发转移和消电离	29
3.1.5 气体击穿——罗可夫斯基理论	29
3.1.6 击穿电压的影响因素	32
3.2 等离子体的主要生成途径	32
3.2.1 电子束照射	33
3.2.2 介质阻挡放电	34
3.2.3 沿面放电	37
3.2.4 电晕放电	39
3.2.5 辉光放电	44
3.2.6 弧光放电	47
3.2.7 微波放电	55
3.3 结语	62
参考文献	63

4 气相等离子体光谱特性 64

4.1 电晕放电光谱特性	65
4.2 流光放电光谱特性	68
4.3 辉光放电光谱特性	69
4.4 火花放电光谱特性	71
4.5 电弧放电光谱特性	73

4.6 结语	75
参考文献	75

5 等离子体技术处理 VOCs 的机理 78

5.1 电晕放电	78
5.1.1 正电晕	78
5.1.2 负电晕	79
5.1.3 交变电场电晕放电	80
5.1.4 电晕放电起晕电场的计算	82
5.2 流注理论	82
5.2.1 空间电荷对电场的畸变	82
5.2.2 正流注的形成	83
5.2.3 负流注的形成	84
5.3 介质阻挡放电	85
5.3.1 介质阻挡放电的发生过程	85
5.3.2 介质阻挡放电的能量和电场的计算	87
5.4 电子、离子、自由基和臭氧的形成	87
5.4.1 放电等离子体的重要基元反应过程	87
5.4.2 电子所得的能量和羟基与臭氧的形成	88
5.5 VOCs 分子降解过程	90
5.6 结语	92
参考文献	92

6 低温等离子体反应系统优化 94

6.1 实验装置	94
6.2 等离子体反应器	94
6.3 实验电源及电路	95
6.4 反应器结构研究	98
6.4.1 反应器直径对降解率的影响	98
6.4.2 放电极直径对降解率的影响	99
6.4.3 放电极材料对降解率的影响	100
6.4.4 反应器材质对降解率的影响	101
6.4.5 反应区长度对降解率的影响	103
6.5 高频电源下的反应器发热研究	104
6.5.1 研究方法	104
6.5.2 实验结果	105
6.5.3 实验现象分析	106
6.5.4 模型建立	107

6.6 电源比较实验研究	108
6.6.1 直流电与交流电的比较实验	108
6.6.2 交流电源电气参数对降解率的影响	109
6.7 结语	114
参考文献	114

7 低温等离子体技术工况参数研究 116

7.1 反应器空塔实验	116
7.1.1 电压对降解效果的影响	116
7.1.2 入口浓度对去除效果的影响	117
7.1.3 气体流速对去除效果的影响	117
7.1.4 功率对去除效果的影响	118
7.2 反应器内有填料的相关实验	119
7.2.1 电场强度对降解率的影响	119
7.2.2 气体流速对降解率的影响	119
7.2.3 入口浓度对降解率的影响	120
7.2.4 填料对降解率的影响	120
7.3 工况参数与臭氧浓度的关系	121
7.3.1 电场强度对臭氧浓度的影响	122
7.3.2 气体流速对臭氧浓度的影响	122
7.3.3 入口浓度对臭氧浓度的影响	123
7.3.4 填料对臭氧浓度的影响	123
7.4 填料对气体放电性能的影响	124
7.4.1 填料对气体放电强度的影响	124
7.4.2 填料与能量分配之间的关系	125
7.5 结语	126
参考文献	127

8 低温等离子体协同技术研究 128

8.1 低温等离子体协同技术研究现状与分析	128
8.1.1 等离子体-吸附剂联合技术	128
8.1.2 等离子体-催化剂联合技术	129
8.1.3 等离子体-铁电性物质联合技术	129
8.1.4 联合装置	130
8.1.5 机理研究	130
8.1.6 国内外研究现状分析	131
8.2 协同效应下降解效果的评价标准	131
8.3 吸附增效等离子体降解实验	132

8.3.1 吸附和脱附降解实验	132
8.3.2 吸附增效机理研究	133
8.4 催化协同等离子体降解实验	137
8.4.1 纳米 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化协同等离子体降解实验	137
8.4.2 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化协同等离子体降解实验	145
8.4.3 纳米 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对比试验	148
8.5 铁电体协同等离子体降解实验	150
8.5.1 典型铁电体协同等离子体降解实验	150
8.5.2 改性铁电体协同等离子体降解实验	155
8.6 吸附-铁电体-纳米催化协同降解实验	160
8.6.1 复合催化剂对降解率的影响	160
8.6.2 复合催化剂对臭氧浓度的影响	161
8.6.3 复合催化剂对等离子体能量效率的影响	161
8.7 结语	162
参考文献	163

9 反应机理和反应动力学分析

167

9.1 检测分析方法	167
9.1.1 净化尾气监测方法	167
9.1.2 产物臭氧测定方法	167
9.1.3 表面结焦产物测定方法	168
9.2 反应产物分析	168
9.2.1 色谱检测结果分析	168
9.2.2 质谱检测结果分析	168
9.2.3 尾气的红外吸收图谱分析	169
9.3 结焦产物分析	170
9.4 反应机理分析	172
9.5 等离子体反应动力学分析	176
9.5.1 高能电子撞击反应速率常数	176
9.5.2 吸附和脱附反应速率	177
9.6 结语	179
参考文献	179

10 低温等离子体技术的其他应用

181

10.1 污水处理厂低温等离子体除臭技术	181
10.1.1 实验装置	181
10.1.2 实验方法及评价指标	181
10.1.3 低温等离子体除臭机理	182

10.1.4	电场强度 E 与恶臭气体净化效率 η 之间的关系	183
10.1.5	等离子体反应过程的放电参量研究	184
10.1.6	功率 P 与恶臭气体净化效率 η 之间的关系	185
10.1.7	结语	186
10.2	卷烟厂低温等离子体除臭技术	186
10.2.1	试验系统及条件	186
10.2.2	净化原理	187
10.2.3	低温等离子体技术除臭效率测定	187
10.2.4	气体流量变化对异味气体处理效率的影响	188
10.2.5	等离子体设备电源功率变化对异味气体处理效率的影响	188
10.2.6	结语	189
10.3	等离子体技术脱附再生活性炭纤维	189
10.3.1	实验材料和方法	190
10.3.2	频率 f 与脱附率 η 和损失率 ζ 的关系	190
10.3.3	电场强度 E 与脱附率 η 和损失率 ζ 的关系	190
10.3.4	功率 P 与脱附率 η 和损失率 ζ 的关系	191
10.3.5	脱附时间 t 与脱附率 η 和损失率 ζ 的关系	192
10.3.6	机理分析	192
10.3.7	结语	192
10.4	低温等离子体技术在废水处理中的应用	193
10.4.1	低温等离子体技术处理废水的反应机理	193
10.4.2	低温等离子体反应装置	193
10.4.3	低温等离子体技术处理有机废水	195
10.4.4	催化剂协同应用	196
10.4.5	结语	197
10.5	低温等离子体技术在固体废物处理中的应用	197
10.5.1	低温等离子体技术处理固体废物的实验初探	197
10.5.2	结语	199
10.6	低温等离子体技术在材料表面改性中的应用	199
10.6.1	低温等离子体在金属材料表面改性中的应用	199
10.6.2	低温等离子体在对聚合物材料的表面改性中的应用	200
10.6.3	低温等离子体在生物功能材料的表面改性中的应用	202
10.6.4	结语	202
10.7	低温等离子体技术在催化剂领域的应用	203
10.7.1	等离子体制备催化剂	203
10.7.2	催化剂再生	206
10.7.3	在等离子体反应系统中添加催化剂	206
10.7.4	结语	207
	参考文献	207



1 绪 论

随着科学技术的飞速发展,化学品生产规模和品种的扩大极为迅速,化学品在人类生活中占据了重要的地位。与此同时,少数化学品给生态环境和人体健康带来了严重危害,特别是挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)所引起的污染危害。据美国政府对大气中人为污染物的统计, VOCs 年排放量仅次于 CO 、 SO_x 、 NO_x , 成为又一重要的大气污染物。交通运输部门、工业生产部门的 VOCs 排放量占 VOCs 总排量的 76.6%, 成为 VOCs 污染的主要行业。鉴于 VOCs 污染的日趋严重和人们对其危害的逐步认识, 各国相继制定了一系列法规, 要求削减 VOCs 的排放量。

目前国内外治理挥发性有机化合物采用的方法主要有吸收、吸附、催化燃烧等, 这些方法都面临使用设备多、实验复杂、能耗大等问题。因此, 经济、高效地治理低浓度、大流量的挥发性有机化合物, 除改进传统技术外, 开发替代产品, 寻求控制最优技术已成为解决 VOCs 污染的必由之路。

基于这一背景, 研究采用低温等离子体技术处理工业源 VOCs, 通过重点考察影响降解率的主要因素, 与催化剂相结合的协同效应, 高频、工频、中频交流等不同电源的比较, 反应器的评价等, 表明该技术能有效治理低浓度 VOCs, 同时具有实验流程短、运行效率高、能耗低、适用范围广等优点, 为该技术进行进一步研究奠定了坚实的基础。

1.1 挥发性有机化合物(VOCs)的概念、来源及危害

1.1.1 VOCs 的概念

挥发性有机化合物(VOCs)是一大类有机污染物, 是指在常温下饱和蒸气压约大于 70.91 Pa, 常压下沸点小于 260°C 的有机化合物^[1]。从环境监测的角度来讲, 它是以氢火焰离子检测器测出的非甲烷烃类检出物的总称, 主要包括烃类、氧烃类、卤代烃类、氮烃及硫烃类化合物^[2]。世界卫生组织(WHO, 1989)对总挥发性有机物(TVOC)的定义是熔点低于室温, 沸点在 $50 \sim 260^\circ\text{C}$ 之间的挥发性有机化合物的总称^[3]。

VOCs 种类繁多, 按其组成和特性的不同可分为以下五类化合物^[4~6]:

- (1) 烃类, 包括烷烃、烯烃和芳烃等;
- (2) 含氧有机物, 如醛、醇、酮及酯等;
- (3) 含氮有机物, 如胺、酰胺和腈等;
- (4) 含卤有机物, 包括卤代烃、酰氯等;
- (5) 含硫有机物, 包括硫醇、硫醚、硫脲、硫酚及二硫化碳等。

常见 VOCs 分类见表 1-1。

表 1-1 常见 VOCs 分类

类 别	常 见 有 机 物
脂肪类碳氢化合物	丁烷、正己烷
芳香类碳氢化合物	苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯
氯化碳氢化合物	二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烷、四氯乙烯、四氯化碳
酮、醛、醇、多元醇	丙酮、丁酮、环己酮、甲基异丁基酮、甲醛、乙醛、甲醇、异丁醇
醚、酚、环氧类化合物	乙醚、甲酚、苯酚、环氧乙烷、环氧丙烷
酯、酸类化合物	醋酸乙酯、醋酸丁酯、乙酸
胺、腈类化合物	二甲基甲酰胺、丙烯腈
其他	氯氟碳化物、氯氟烃、甲基溴

1.1.2 VOCs 的工业来源

由于煤、石油、天然气是有机化合物的三大重要来源,因而工业上常见的含有机化合物的废气大多数来自以煤、石油、天然气为燃料或原料的工业,或者与它们有关的化学工业。

工业生产中 VOCs 的主要排放源(工艺过程或设备)有:特殊化学品生产,聚合物和树脂生产,工业溶剂生产,农药和除莠剂生产,油漆和涂料生产,橡胶和轮胎生产,石油炼制,石油化工氧化工艺,石油化工储罐,泡沫塑料生产,酚醛树脂浸渍工艺,塑料橡胶层压工艺,玻璃钢生产,磁带涂层,电视电脑机壳、仪表、汽车壳和部件、飞机喷漆,金属漆包线生产,半导体生产,纸和纤维喷涂,纸和塑料印刷。在这些工艺过程或设备中排放的 VOCs 的种类见表 1-2^[7],其中芳烃类、醇类、酯类、醛类等作为工业溶剂广泛使用,因而排放量很大。

表 1-2 工业生产中排放的 VOCs 的种类

分 类	VOCs
烷烃类	乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、环己烷
烯烃类	乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、异戊二烯、环戊烯
芳香烃及其衍生物	苯、甲苯、二甲苯、乙苯、异丙苯、苯乙烯、苯酚
醇	甲醇、乙醇、异戊二醇、丁醇、戊醇
脂肪烃	丙烯酸甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、醋酸乙烯
醛和酮类	甲醛、乙醛、丙酮、丁酮、甲基丙酮、乙基丙酮
胺和酰胺	苯胺、二甲基甲酰胺
酸和酸酐	乙酸、丙酸、丁酸、乙二酸、邻苯二甲酸酐
乙二醇衍生物	甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲氧基丙醇

1.1.3 VOCs 的危害

VOCs 具有挥发性、广泛性和多样性,所以对环境 and 人类的影响与危害也是多方面的,如图 1-1 所示。

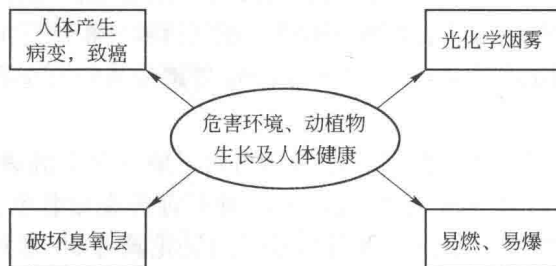


图 1-1 VOCs 对环境、动植物生长及人体健康的危害

(1) VOCs 是光化学氧化剂, 它可使大气酸性化, 增加臭氧的浓度, 造成温室效应。

(2) 很多 VOCs 属于易燃、易爆类化合物, 给企业生产造成较大隐患。

(3) 卤烃类 VOCs 破坏大气的臭氧层。一些 VOCs 可在大气中长期存在, 扩散到臭氧层, 与臭氧发生化学反应, 消耗臭氧, 形成臭氧空洞, 同时使紫外线的作用在地面上得到加强, 如氯氟碳化物 (CFCs)。

(4) VOCs 具有致癌性、毒性和恶臭等性质^[8]。大气中的某些多环芳烃、芳香胺、树脂化合物、醛和亚硝胺等有害物质对有机体有致癌作用或者产生真性瘤作用, 例如苯可以导致血细胞的癌变, 故 BACR (美国癌症研究协会) 将苯列为可疑潜在致癌物质; 某些芳香胺、醛、卤代烷烃及其衍生物、氯乙烯则对有机体有诱变作用, 长期接触卤代烃会引起肝脾肿大、神经系统及消化系统的疾病, 它还有致癌作用, 可诱发肝癌或肝血管内瘤等。而且, 当大气中有几种有毒物质共存时, 由于毒性的加和作用, 所产生的危害要大得多, 如丙酮、丙烯醛和邻苯二甲酸酐, 丙酮和酚等^[9]。表 1-3 列出了挥发性有机化合物的致病症状^[7]。

此外, 一些 VOCs 本身就是引起温室效应的物质, 例如甲烷, 它产生温室效应是 CO_2 的 23 倍。

表 1-3 VOCs 的致病症状

影 响	症 状	致病有机污染物举例
自律神经障碍	出汗异常、手足发冷、易疲劳	丁醇、丙酮、烃类
神经障碍	失眠、烦躁、痴呆、没精神	苯、甲苯、环己酮
末梢神经障碍	运动障碍、四肢末端感觉异常	丙酮
呼吸道障碍	喉痛、口干、咳嗽	醋酸丁酯、200 号溶剂
消化器官障碍	腹泻、便秘、恶心	甲醛、200 号溶剂、甲苯、二甲苯
视觉障碍	结膜发炎	200 号溶剂、醋酸丁酯、醋酸乙酯、甲醛、丙酮
免疫系统障碍	皮炎、哮喘、自身免疫病变	氯苯、200 号溶剂

1.2 我国 VOCs 污染现状及对策

目前, 随着经济的发展, 我国化工行业也都得到了长足的发展。由于一些企业环保意识薄弱, 或者因为技术粗糙, 特别是很多小型化工企业在生产管理过程中缺乏科学的认

识，导致环境被严重破坏。例如由于车间有机废气的浓度过高而致使本厂的职工发病率高、丧失劳动能力等的事在报纸上屡见不鲜；废气排放和扩散后危害周围居民的身体健 康，由此引起的民事纠纷时有发生。在兰州、上海等地的某些大型石化工业区都曾出现过 化学烟雾现象^[10]。

1984 年美国环保局（EPA）把“有毒化学物质污染与公众健康问题”列为各种环境 污染问题之首，公布了 21 种工业污染点源和 65 种有毒污染物名单，前者有化学品制造， 油漆、油墨及胶黏剂制造等工业，后者包括苯、四氯化碳等 30 多种 VOCs。1996 年美国 环境优先污染物“黑名单”中的污染物已经增加到 189 种^[11]。1996 年日本立法限制 53 种 VOCs 的排放，2002 年限制 149 种 VOCs 的排放。我国在 1989 年公布了环境保护法，1993 年公布了 52 种应优先控制的有毒化学品名单。同时我国也颁布了一些有机污染物的排放 标准，如 1993 年颁布的《恶臭污染物排放标准》^[12]和 1996 年颁布的《大气污染物综合排 放标准》^[13]。在《大气污染物综合排放标准》中规定了 14 类 VOCs 的最高允许排放浓度、 最高允许排放速率和无组织排放限度值，对于各类有机污染物的排放做出了严格的规定。

现有的有机废气治理技术存在诸多的问题，特别是低浓度、大流量的有机废气尚缺乏经 济、有效的治理方法。由于治理的成本问题，致使许多企业对有机废气治理的积极性不高， 这是造成有机废气污染日益严重的主要原因。为此，需要探索寻求经济高效的治理方法。

1.3 VOCs 治理技术

VOCs 治理技术基本上可以分为两类^[14]：第一类是以改进工艺技术、更换设备和防止 泄漏为主的预防性措施；第二类是以末端治理为主的控制性措施。VOCs 治理技术树状简 图如图 1-2 所示。

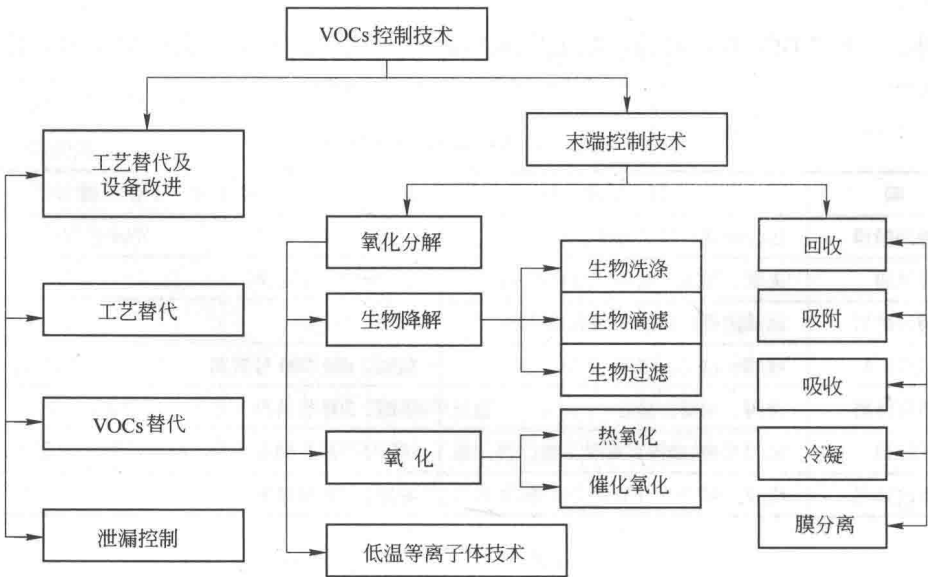


图 1-2 VOCs 治理技术树状简图

由图 1-2 可知，VOCs 末端治理基本上分为两大类，第一类是采用物理方法将 VOCs

回收, 第二类是通过化学反应、生化反应等将 VOCs 氧化分解为无毒或低毒物质。目前广泛应用的回收方法主要有吸附法、吸收法、冷凝法、膜分离法, 不过 VOCs 末端控制更多的还是采用氧化分解的方法, 主要包括燃烧法、生物法、光催化氧化法以及近年来新兴的等离子体处理技术等。

1.3.1 吸附法

吸附法早已用于 VOCs 的回收处理, 尤其是活性炭吸附法已经广泛应用于苯系物、卤代烃的吸附处理^[15]。吸附法去除 VOCs 的原理是利用比表面积非常大的粒状活性炭、碳纤维、沸石等吸附剂的多孔结构, 将 VOCs 分子截留。当废气通过吸附床时, VOCs 就被吸附在孔内, 使气体得到净化。

优点: 净化效率高, 对低浓度的 VOCs 的处理效率能达到 90%; 可回收有用成分; 设备简单; 操作方便。

缺点: 吸附剂的容量小, 需要的吸附剂量大, 设备庞大; 吸附后的吸附剂不仅需要定期再生处理和更换, 而且在此过程中, VOCs 有散逸的风险; 由于全过程的复杂性, 费用相对较高。

1.3.2 吸收法

吸收技术是一种成熟的化工单元操作过程, 适合于大气量、中等浓度的含 VOCs 废气的处理^[16]。吸收法是利用液体吸收剂与废气直接接触而将 VOCs 转移到吸收剂中。它利用废气中一种或多种污染物组分在吸收剂中溶解度的不同, 或与吸收剂中组分发生选择性化学反应, 达到控制污染的目的。

常用的吸收设备如图 1-3 所示。含 VOCs 的气体由底部进入吸收塔, 在上升的过程中与来自塔顶的吸收剂逆流接触而被吸收, 被净化后的气体由塔顶排出, 吸收了 VOCs 的吸收剂通过热交换器后, 进入汽提塔顶部, 在温度高于吸收温度或压力低于吸收压力时得以解吸, 吸收剂经过溶剂冷凝器后进入吸收塔循环使用。解吸出的 VOCs 气体经过冷凝器、气液分离器后以纯 VOCs 气体的形式离开汽提塔, 被进一步回收利用。

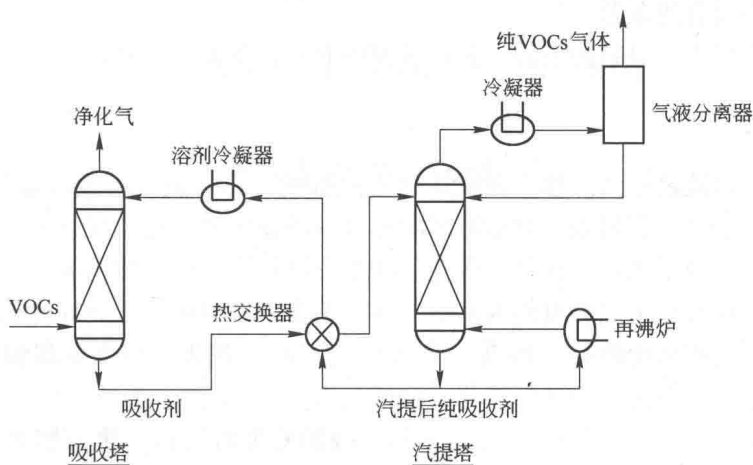


图 1-3 VOCs 吸收工艺