

“十三五”国家重点研发计划项目基金资助

Air Purification Materials

空气净化材料

杜峰 主编



科学出版社

“十三五”国家重点研发计划项目基金资助

空气净化材料

杜峰 主编



科学出版社

北京

内 容 简 介

随着我国 PM_{2.5} 污染及雾霾天气大范围地持续出现, 空气污染监测和治理开始受到人们的普遍关注和重视。本书系统综述空气净化材料的基础定义、分类、结构、性能、制备、应用及发展趋势, 重点论述反映当代空气净化材料科学发展的前沿领域。本书旨在让读者全面系统地了解空气净化涉及的各种材料, 深刻了解不同空气污染物的污染特点及相应治理技术。全书内容丰富、难度适中, 注重理论联系实际, 以应用目标为导向, 通过净化材料的实际应用案例突出材料的应用效果, 便于相关领域人员对空气净化材料的发展建立理论与实践的双重认识。

本书不仅适合从事空气污染监测、控制、评价、治理等空气净化行业的从业者及安全、建筑、材料等专业的高校科研院所师生参阅, 而且适合民众的科普阅读。

图书在版编目(CIP)数据

空气净化材料/杜峰主编. —北京: 科学出版社, 2018

ISBN 978-7-03-056350-7

I. ①空… II. ①杜… III. ①空气净化-材料科学 IV. ①X51

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 010600 号

责任编辑: 惠 雪 曾佳佳 罗 娟 / 责任校对: 王晓茜
责任印制: 张克忠 / 封面设计: 许 瑞

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

http: //www.sciencep.com

文林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 1 月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2018 年 1 月第一次印刷 印张: 23 3/4

字数: 470 000

定价: 149.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

随着我国经济快速发展和城市化进程加快，大气污染问题已经成为实施“五位一体”国家战略布局的主要制约因素之一。近年来，经过政府和社会各界的持续努力，大气污染物排放总量在持续减少，空气质量已呈现出改善的势头。但大气污染的态势仍然严峻，由于不利气象条件、二次粒子贡献以及部分污染物源头排放治理不到位等因素，PM_{2.5}浓度下降幅度仍然有限，臭氧污染又呈加重态势，要达到新的国家环境空气质量标准要求，任务非常艰巨，必须切实加强污染防治力度，尤其源头治理和减排，以确保在短期内取得明显成效。

室内环境是人们生活、工作和社交的主要场所，人的一生有70%~90%的时间是在室内度过的，室内环境质量对人体健康、生活和工作质量具有重要的影响。研究表明，无论发达国家，还是发展中国家，室内环境质量大多劣于室外，即使在美国这样高度发达的国家，室内典型空气污染物的浓度也是室外的2倍以上。因此，近年来我国在发展绿色建筑装饰材料的同时，室内净化器、新风系统等新技术新装备正在得到广泛应用，其中发展最快、需求最迫切的是新净化材料的开发与利用。另一方面，尽管大气污染物来源复杂，包括固定源、移动源以及天然排放源等，涉及行业众多，防治策略与方法多样，但对源头治理技术的需求更为迫切，亟待围绕经济、高效、适用以及无二次污染等目标进行持续创新，其核心也是新材料、新技术和新装备的研发应用。

该书作者及其研发团队长期从事空气净化材料的研发工作，并在活性炭吸附材料、成型加工及功能化等方面取得一系列应用成果。该书基于作者多年的研究积累和实践经验，系统归纳总结了气体吸附、颗粒过滤、环境催化、抗菌防霉等空气净化功能材料，内容比较全面，基础知识与应用技术并重，相信其出版不仅对促进我国空气净化材料的科学研究具有参考价值，而且对相关技术研发和工程应用也具有实际指导作用。

张远航

中国工程院院士

2017年10月

前 言

伴随 2011 年北京 PM_{2.5} 污染“爆表”及雾霾天气在我国大范围地持续出现，空气污染和治理开始受到人们的普遍关注和重视。自 20 世纪 80 年代开始，欧洲、美国、日本等国家和地区都相继展开空气质量的研究工作。研究内容涉及空气质量的检测及评价、空气污染物对人体健康的影响、绿色环保建筑材料的研制与开发，以及空气净化技术、材料与设备等相关研究。20 世纪 90 年代以来，我国加大了对空气污染的治理力度。1993 年，国家开始实行环境标志制度；1997 年，上海市率先公布了健康型建筑涂料标准；2002 年，我国制定并实施了《室内空气质量标准》，明确提出“室内空气应无毒、无害、无异常嗅味”的要求，其中规定的参数类别包括物理性、化学性、生物性和放射性，规定控制的化学性污染物质不仅包括人们熟悉的甲醛、苯、甲苯、TVOC 等污染物质，还有可吸入颗粒物、二氧化碳、二氧化硫等 13 项其他污染物质。

本书针对室内空气污染物的主要种类，重点介绍各种新型空气净化材料的基础定义、分类、结构、性能、制备、应用及发展趋势，重点论述反映当代空气净化材料科学发展的前沿领域。由于空气污染物种类多、来源广，既有室外的，又有室内的，对人体健康的影响既有短期也有长期效应，各种控制技术及材料都有其优点及不足，任何一种单一的材料都无法完成对各种空气污染物的净化治理。因此在实际运用中，为了实现对室内空气污染物的全局处理，需要根据空气污染物种类及特性，有针对性地进行材料组合，完善对各种污染物的综合处理能力，确保污染空气能够得到全面净化。

本书涉及空气净化材料章节主要包括过滤材料（第 2 章）、杀菌材料（第 3 章）、吸附材料（第 4 章）、催化材料（第 5 章）和吸收材料（第 6 章），全书内容丰富、难度适中、注重理论与实践的结合，从实际应用展开分析，并将一些新型净化材料的应用案例融于书中，以便相关领域人员对空气净化材料的发展建立整体的认识。

全书由杜峰负责书稿架构、统稿编辑。第 1 章、第 2 章、第 4 章及第 7 章由杜峰编写，第 3 章由郑玮编写，第 5 章由高卫民编写，第 6 章由邹巍巍编写。此外，马兵、邓生财、毛淑滑、赵本嘉等参与书稿文献搜集、书稿润色等，在此一并表示感谢。

由于空气净化材料涉及面广，加之受编者学术水平、时间及经验所限，书中可能有疏漏和不当之处，敬请广大读者批评指正。

杜 峰

2017年10月于南京工业大学

目 录

序

前言

1 绪论	1
1.1 空气净化常见污染物简介	1
1.1.1 悬浮颗粒物	1
1.1.2 有害气体污染	5
1.2 空气净化常见材料简介	12
1.2.1 过滤材料	12
1.2.2 抗菌材料	17
1.2.3 吸附材料	26
1.2.4 催化材料	35
1.2.5 吸收材料	42
1.3 小结	43
参考文献	44
2 过滤材料	52
2.1 背景介绍	52
2.1.1 过滤材料发展历程	52
2.1.2 过滤材料过滤机理	54
2.1.3 过滤材料性能评价	59
2.1.4 过滤材料常见工艺	63
2.2 过滤材料的主要原料	70
2.2.1 聚丙烯	70
2.2.2 聚酯	76
2.2.3 聚四氟乙烯	80
2.2.4 有机纤维混合过滤材料	83
2.2.5 无机纤维过滤材料	89
2.3 空气过滤材料典型案例	97
2.4 小结	99
参考文献	99

3 杀菌材料	103
3.1 背景介绍.....	103
3.2 杀菌材料.....	104
3.2.1 杀菌材料分类及现状.....	104
3.2.2 液体杀菌材料.....	104
3.2.3 固态杀菌材料.....	123
3.2.4 复合杀菌材料.....	149
3.3 空气杀菌材料典型案例.....	156
3.3.1 液态杀菌材料消毒及效果.....	156
3.3.2 固态杀菌材料抑菌及效果.....	159
3.4 小结.....	159
参考文献.....	160
4 吸附材料	172
4.1 背景介绍.....	172
4.2 吸附材料分类及现状.....	172
4.3 吸附材料.....	173
4.3.1 天然黏土.....	173
4.3.2 人工无机多孔材料.....	186
4.3.3 多孔碳材料.....	203
4.3.4 金属有机骨架材料.....	212
4.3.5 多孔有机材料.....	225
4.4 空气净化吸附材料典型案例.....	238
4.5 小结.....	243
参考文献.....	244
5 催化材料	254
5.1 背景介绍.....	254
5.1.1 催化材料分类及现状.....	254
5.1.2 催化材料性能评价.....	264
5.2 催化材料.....	267
5.2.1 光催化材料.....	267
5.2.2 常温催化材料.....	276
5.2.3 高温催化材料.....	282
5.3 空气净化催化材料典型案例.....	303
5.3.1 光催化除甲醛.....	303

5.3.2	常温除甲醛	305
5.3.3	汽车三元催化	306
5.3.4	柴油尾气催化燃烧	307
5.3.5	烟气脱硝	308
5.3.6	工业除 VOCs	309
5.4	小结	309
	参考文献	310
6	吸收材料	318
6.1	背景介绍	318
6.1.1	吸收材料发展历程	319
6.1.2	吸收材料性能评价	321
6.2	吸收材料	322
6.2.1	甲醛吸收材料	322
6.2.2	VOCs 吸收材料	328
6.2.3	NO _x 吸收材料	335
6.2.4	SO ₂ 吸收材料	339
6.2.5	CO ₂ 吸收材料	344
6.2.6	其他气体吸收材料	348
6.3	空气净化吸收材料典型治理案例	356
6.3.1	吸收材料治理甲醛	356
6.3.2	吸收材料治理 VOCs	357
6.4	小结	358
	参考文献	359
7	结论与展望	363
7.1	取得的成就	363
7.2	存在的不足	364
7.3	发展建议	364
	索引	367

1 绪 论

1.1 空气净化常见污染物简介

空气污染，又称为大气污染，按照国际标准化组织（ISO）的定义，通常是指人类活动或自然过程引起某些物质进入大气中，呈现出足够的浓度，达到足够的时间，并因此危害了人类的舒适、健康或环境的现象^[1,2]。国际上对空气污染的定義还有另一种说法：空气污染即空气中含有的一种或多种污染物，其存在量、性质及时间会伤害人类、植物及动物等生物，损害财物或干扰舒适的生活环境，如臭味的存在。换言之，只要是某种物质存在的量、性质及时间足够对人类或其他生物、财物产生影响，就可以称为空气污染物；而其存在造成的现象，就是空气污染^[3-5]。

空气污染物分为悬浮颗粒物和气态污染物两种。悬浮颗粒物有微生物和粉尘等。气态污染物有酸性气体，如二氧化硫、氮氧化物等；碱性气体，如氨气；挥发性有机气体，如甲醛、挥发性有机化合物（volatile organic compounds, VOCs）（苯系物、酮类、醇类、醛类、酸类、醚类等）、对流层臭氧和氡气。

1.1.1 悬浮颗粒物

悬浮颗粒物不是一种单一成分的污染物，而是由各种各样的人为源和自然源排放的大量成分复杂的化学物质所组成的混合物，并在粒径、形貌、化学组成、时空分布、来源、大气过程及寿命等方面均具有很大的变化。目前大气环境科学所研究的悬浮颗粒物的空气动力学直径通常为 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 。悬浮颗粒物的粒径是描述颗粒物的一个重要指标。空气中的悬浮颗粒物通常分为总悬浮颗粒物（TSP，指空气动力学当量直径 $\leq 100\mu\text{m}$ 的颗粒物）、可吸入悬浮颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ， PM_{10} 是指空气动力学当量直径 $\leq 10\mu\text{m}$ 的颗粒物， $\text{PM}_{2.5}$ 是指空气动力学当量直径 $\leq 2.5\mu\text{m}$ 的颗粒物）^[6-8]。大气悬浮颗粒物对空气质量、人体健康、大气能见度、酸沉降、云和降水、大气辐射平衡、全球气候变化、平流层和对流层大气化学过程等均产生重要影响。可以说，大气悬浮颗粒物正在深刻地改变地球环境。

根据悬浮颗粒物污染源划分：工业污染源包括火电、钢铁、建材、化工、炼油、冶金、各种锅炉、窑炉、垃圾焚烧装置等；移动污染源包括机动车、机动船

舶等；生活污染源包括饮食业、干洗业、家庭厨房、取暖煤炉、生活垃圾、城建废弃物和露天焚烧等^[9]。

悬浮颗粒物是目前室外空气常见污染物之一，也是引起雾霾天气的元凶。环境空气中的悬浮颗粒物主要包括固态和液态两种形态，主要来源于两个方面^[10, 11]：一是各种污染源和发生源向空气中直接释放的细颗粒物，包括烟尘、粉尘、扬尘、油烟、油雾、细菌微生物和花粉等；二是具有化学活性的气态污染物在空气中发生反应后生成的细颗粒物，这些活性污染物包括 SO_2 、 NO_x 、VOCs 和 NH_3 等。

1.1.1.1 粉尘

《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)规定，总悬浮颗粒物(TSP)是指 $100\mu\text{m}$ 以下的微粒，即小于 $10\mu\text{m}$ 的飘尘及大于 $10\mu\text{m}$ 的降尘的总称，习惯称为“粉尘”。长期吸入高浓度粉尘可产生不良影响，其中最严重的是尘肺。由于尘肺纤维化病变有进行性和不可逆性的特点，迄今为止，尚未找到有效的治疗方法，因此尘肺严重影响劳动者的劳动能力和寿命。据某地调查，接触沙尘工人的平均寿命为 55 岁，较一般居民的平均寿命短 10 年以上，粉尘会在呼吸道沉积下来，虽然人体对粉尘有清除功能，但若吸入粉尘量过大或者长期吸入粉尘，鼻黏膜、气管、支气管纤毛上皮受损，吞噬粉尘的巨噬细胞数量相对不足，或巨噬细胞吞噬过多粉尘而不能移动，或细胞中毒崩解死亡，使清除功能受损，导致肺内粉尘沉积量逐渐增加，从而引起各种肺病^[12-14]。

不同行业有不同的排放标准，要求也不尽相同，有的采用单位体积的粉尘含量来控制，一般采用每立方米排放物中的尘含量来控制，即 g/m^3 ，有的则以时间计，一般是控制单位时间内排出的粉尘总量，即 kg/h ，理解为每小时最大允许排粉尘总量不许超过该值^[15-17]。表 1-1 是《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)关于粉尘的要求^[17]，表 1-2 是《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB 9078—1996)关于粉尘的要求^[18]。

表 1-1 《大气污染物综合排放标准》关于粉尘的要求

污染物	最高允许排放浓度 (mg/m^3)	最高允许排放速率			无组织排放监控浓度限值	
		排气筒高度/m	二级 (kg/h)	三级 (kg/h)	监控点	浓度/(mg/m^3)
颗粒物	22 (炭黑尘、染料尘)	15	0.60	0.87	周界外浓度最高点	肉眼不可见
		20	1.0	1.5		
		30	4.0	5.9		
		40	6.8	10		

续表

污染物	最高允许排放浓度 (mg/m^3)	最高允许排放速率			无组织排放监控浓度限值	
		排气筒高 度/m	二级 (kg/h)	三级 (kg/h)	监控点	浓度/ (mg/m^3)
80 (玻璃棉尘、石英 粉尘、矿渣棉尘)		15	2.2	3.1	无组织排放源上风向 设参照点, 下风向设 监控点	2.0 (监控点与参照点 浓度差值)
		20	3.7	5.3		
		30	14	21		
		40	25	37		
颗粒物	150 (其他)	15	4.1	5.9	无组织排放源上风向 设参照点, 下风向设 监控点	5.0 (监控点与参照点 浓度差值)
		20	6.9	10		
		30	27	40		
		40	46	69		
		50	70	110		
		60	100	150		

表 1-2 《工业炉窑大气污染物排放标准》关于粉尘的要求

设置方式	炉窑类别	无组织排放烟(粉)尘最高允许浓度/ (mg/m^3)
车间厂房	熔炼炉、铁矿烧结炉	25
	其他炉窑	5
露天 (或有顶无围墙)	各种工业炉窑	5

常见的除尘方法有静电除尘、湿式除尘、过滤式除尘、机械式除尘, 表 1-3 是常见的除尘方法对比^[19]。

表 1-3 常用除尘方法

技术方法	原理	特点
机械式除尘	通过质量力的作用达到除尘的目的	适用于非黏性及非纤维性粉尘的去除, 对大于 $5\mu\text{m}$ 以上的颗粒具有较高的去除效率, 且可用于高温烟气的净化, 缺点是对细小尘粒 ($<5\mu\text{m}$) 的去除效率较低
过滤式除尘	含尘气体通过多孔滤料, 把气体中的尘粒截留下来, 使气体得到净化	属于高效除尘器, 除尘效率大于 99%, 对细粉有很强的捕集作用, 对颗粒性质及气量适应性强。缺点是不适于处理含油、含水及黏结性粉尘, 同时也不适于处理高温含尘气体
湿式除尘	也称为洗涤除尘。用液体(一般为水)洗涤含尘气体, 使气体得到净化	除尘效率高, 在处理高温、易燃、易爆气体时安全性好, 在除尘的同时还可去除气体中的有害物。缺点是用水量大, 易产生腐蚀性液体, 产生的废液或泥浆需进行处理, 并可能造成二次污染。在寒冷地区和季节, 易结冰
静电除尘	利用高压电场产生的静电力(库仑力)作用实现固体粒子或液体粒子与气流分离, 使气体得到净化	对细微粉尘及雾状液滴捕集性能优异, 除尘效率达 99% 以上, 阻力小、能耗低、处理气量大, 又可应用于高温、高压的场合。缺点是设备庞大, 占地面积大, 投资费用高

每一种除尘技术均存在一定的优缺点,应根据实际需要选择合适的除尘技术。

1.1.1.2 微生物

严重雾霾的快速形成和扩散与微生物的快速繁殖密切相关^[20],在雾霾治理过程中,要深入研究雾霾中微生物的种群和分类,筛选起主要作用的微生物,确定其种群的区域性集聚地,探索区域与雾霾相关联微生物群的发生规律和治理办法,针对性地制定治理措施。

微生物是空气生态系统中的重要生物组成部分,主要来源于土壤、水体、动植物和人类;此外,污水处理、动物饲养、发酵和农业活动等也是空气微生物的重要来源^[21]。微生物在空气中多以气溶胶形式存在,是固态或液态微粒悬浮在气体介质中的一类分散体系。微生物以单独悬浮状态或附于固体颗粒(尘埃)和液体微粒上在空气中悬浮形成生物气溶胶(microbiological aerosol)。可简单划分为细菌(bacterial)气溶胶、病毒(viral)气溶胶、真菌(fungi)气溶胶,胶粒粒径为 $10^{-3} \sim 10^2 \mu\text{m}$ 不等,其中小于 $10 \mu\text{m}$ 的粒子能被动物呼吸系统吸入而称为可吸入颗粒物,细菌微生物是空气中 $\text{PM}_{2.5}$ 及 PM_{10} 物质组成的一部分^[22]。

根据致病程度,微生物大体可分为非致病性、条件性致病及致病性三类,其中非致病性微生物占大部分。微生物气溶胶中的非致病性微生物在高浓度下能对基体产生极大危害,包括致基体免疫负荷过重、对疫苗的免疫应答力下降、抗病力降低等;条件性致病微生物在适当条件下可能致病,病原体气溶胶粒子不仅能破坏呼吸道微生态环境,而且会引起严重呼吸道疾病,如过敏性鼻炎、支气管炎、过敏性肺炎、流感等。除呼吸道感染外,微生物气溶胶可经消化道、皮肤伤口、黏膜侵染人体,引起肠胃炎、皮肤病等。病原微生物不仅对人体健康产生不利影响,而且能对动植物造成巨大危害,广泛影响世界范围内的农业和畜牧业^[23]。

在常规环境中,非致病性微生物占空气微生物的绝大部分,据《室内空气质量标准》(GB/T 18883—2002)要求,室内空气中微生物菌落不得超过 $2500\text{CFU}/\text{m}^3$ 。然而在一些高传染场合,如医院等,对微生物污染做了更为严格的限定。《医院消毒卫生标准》(GB 15982—2012)中规定I类洁净环境微生物气溶胶浓度需控制在小于等于 $150\text{CFU}/\text{m}^3$,不得检出致病微生物。随着人们对空气质量的日益关注,微生物污染管控从原有的菌落总数限定,逐步转成某类微生物尤其是致病微生物的监控,如《公共场所卫生检验方法 第3部分:空气微生物》(GB/T 18204.3—2013)中对空气微生物的检测要求不仅包括细菌总数,还引入真菌总数、 β -溶血性链球菌(GB/T 18203—2000规定溶血性链球菌浓度 $\leq 36\text{CFU}/\text{m}^3$)、嗜肺军团菌等检测指标^[24]。

空气消毒是切断空气致病微生物传播途径,预防和控制感染和疾病最有效、最直接的方法。特别是当以空气传播为主的传染病发生时,为了有效切断传播途

径,空气消毒显得极其重要。因此如何进行有效的空气消毒,预防空气致病微生物一直是医学界关注的重要问题。

目前,常用的空气消毒方法有物理、化学和中草药消毒方法。化学消毒剂虽然种类繁多,但大部分有毒性作用;电子类消毒器及层流设备等物理消毒设备价格昂贵,都在不同程度上限制了空气消毒的实施和推广应用^[25-27]。

1.1.2 有害气体污染

1.1.2.1 挥发性物质

1) 挥发性有机化合物

挥发性有机化合物(VOCs)是一类普遍存在于室内外空气中的污染物。VOCs在美国的 ASTM D3960-98 标准中定义为任何能参与大气光化学反应的有机化合物;美国联邦环保署(EPA)将 VOCs 定义为除一氧化碳、二氧化碳、碳酸、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外,任何参与大气光化学反应的碳化合物;世界卫生组织(WHO)在 1989 年认为总挥发性有机化合物(TVOC)为熔点低于室温且沸点为 50~260℃的 VOCs 的总称。

VOCs 的成分比较复杂,主要包括烃类、醇类、酯类、醛类、酮类、卤代烃以及低沸点的芳香族化合物等。工业上,其来源主要包括石油化工、造纸、纺织、制药等行业排放的有机废气^[28]。建筑材料、室内装饰材料及生活、办公用品等是室内 VOCs 的主要产生源;同时,计算机、打印机等设备及烹饪过程等亦会产生一部分 VOCs 污染。

VOCs 污染较重时对环境生态和人类健康都会造成严重危害^[29,30],主要表现在:某些 VOCs 在紫外线的激发下,能与大气中的 NO_x 发生光化学反应,形成毒性更大的光化学烟雾;某些 VOCs 对人体的毒性很大,一定浓度的 VOCs 对呼吸道、眼、鼻等人体感官有刺激性,容易造成急性或慢性中毒,甚至可致癌或引发突变。长期处在 VOCs 污染环境中,将导致机体免疫水平失调,影响中枢神经系统功能,出现头晕、头痛、嗜睡、无力、胸闷等自觉症状;还可能影响消化系统,出现食欲不振、恶心等,严重时可损伤肝脏和造血系统^[31]。为此,针对 VOCs 污染,《室内空气质量标准》(GB/T 18883—2002)以 TVOC 限量指标规定居室空气 VOCs 浓度不得超过 0.60mg/m³。

低沸点芳香族化合物苯、甲苯、二甲苯等是与甲醛并重的 VOCs 中的典型污染物,该污染亦称为苯系物污染,多源于油漆、涂料、胶黏剂、防水材料等释放与富集,装饰程度较高的轿车等常为苯系物污染重灾区。因为具有脂溶性的特点,可以通过完好无损的皮肤进入人体,对皮肤有刺激作用,能诱发人的染色体畸变,

国际卫生组织已经把苯系物定为强烈致癌物质。浓度很高的苯蒸气具有麻醉作用，短时间内可使人昏迷，发生急性中毒，甚至可导致生命危险。长期吸入高浓度的苯系物蒸气，会破坏人体的循环系统和造血机能，导致白血病。此外，妇女对苯系物的吸入反应格外敏感，妊娠期妇女长期吸入苯系物会导致胎儿发育畸形和流产^[32]。鉴于苯系物的危害性巨大，《室内空气质量标准》(GB/T 18883—2002)分别对苯、甲苯和二甲苯浓度做了限定，分别不得超过 $0.11\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $0.20\text{mg}/\text{m}^3$ 及 $0.20\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2) 甲醛

甲醛是 VOCs 中最为典型的有害气体，它是一种全身性毒物，是室内环境污染的罪魁祸首之一，1995 年甲醛就被国际癌症研究机构确定为可以致癌，在我国有毒化学品优先控制名单上高居第二位，已经被世界卫生组织确定为致癌和致畸形物质，是公认的变态反应源，也是潜在的强致突变物之一。甲醛污染多见于室内，主要来源为：室内装饰的胶合板、细木工板、中密度纤维板和刨花板等人造板材；甲醛黏合剂；含甲醛组分并可能释放的其他各类装饰材料；香烟、燃料及有机材料的燃烧等^[33-35]。

甲醛不仅能引发眼刺激、头痛、咳嗽、过敏性鼻炎和支气管炎，造成肝脏、心肌、肺和肾脏神经毒性损伤，还会导致失眠、精神不集中、记忆力下降、情绪反常、食欲不振、流产和不孕等，甚至能引发鼻咽癌、结肠癌、脑瘤等疾病，还是一种典型的气道和眼部的刺激性气态污染物。甲醛是学术界公认的多重化学物敏感症的化学致敏物，是一种环境致敏原，可引起皮肤致敏化，甲醛诱导性哮喘已经成为我国一种典型疾病。甲醛能降低机体各个器官的抗氧化能力，导致器官的氧化损伤，浓度越高，损伤越严重。甲醛可以与空气中的离子性氯化物反应产生致癌物（二氯甲基醚）。不仅如此，甲醛亦被证实对生殖系统有一定毒性作用，长期接触可引发受孕推迟、孕妇流产等问题，并具有遗传毒性，可引起 DNA 损伤。在所有接触者中，对老人、小孩和孕妇危害最大^[36]。

鉴于甲醛污染的普遍性、长久性以及较大的危害性，甲醛一直是室内空气污染管控的重点，我国《室内空气质量标准》(GB/T 18883—2002)规定居室空气中甲醛卫生标准（最高容许浓度）为 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ ，而《民用建筑工程室内环境污染控制规范》(GB 50325—2010)中规定住宅居室空气中最高容许浓度为 $0.08\text{mg}/\text{m}^3$ 。

总的来说，VOCs 的处理方法主要有两类^[37]：一类是回收法，回收法是通过物理方法，在一定温度、压力下，用选择性吸附剂和选择性渗透膜等方法来分离挥发性有机化合物，主要包括活性炭吸附、变压吸附、冷凝法和生物膜法等；另一类是消除法，消除法是通过化学或生物反应，用光、热、催化剂和微生物等将有机物转化为水和二氧化碳，主要包括热氧化、催化燃烧、生物氧化、电晕法、等离子体分解法、光分解法等。对于每一种方法，其适用范围、去除性能、投资

运行费用等多方面的因素,皆制约了单元处理技术的应用。目前,除了推广有机物的单元处理技术,还重点开发不同处理技术的组合,以达到提高去除效率、降低去除成本、减少二次污染的目的。

1.1.2.2 酸性气体

酸性气体是指煤转化过程中产生的硫氧化物(SO_x)、氮氧化物(NO_x)、硫化氢(H_2S)及二氧化碳(CO_2)等气体。酸性气体能与碱作用生成盐。有些酸性气体对人类是有害的,如空气在污染的情况下,就含有二氧化硫(SO_2)、三氧化硫(SO_3)等,这些气体在下雨天与氧气(O_2)等发生化学反应,生成硫酸这种强酸性化学物质,硫酸具有强腐蚀作用,对地面的物体会产生腐蚀,这就是酸雨,酸雨对树木的影响最大,可以致死,严重影响人类生存环境,所以受到全世界特别关注。已采取许多措施来减少生产污染空气的工厂,同时发展绿色经济,倡导绿色生活^[38,39]。

1) 氮氧化物

空气氮氧化物(NO_x)污染主要以 NO 和 NO_2 为主。而室内空气中的 NO_x 主要源于烹饪过程中煤气、液化石油气、煤炭的燃烧、吸烟以及室外 NO_x 扩散入内等^[40-42]。

NO_2 在室温下为有刺激性气味的红棕色气体,易溶于水,易损害呼吸道。吸入气体初期仅有轻微的眼及上呼吸道刺激症状,如咽部不适、干咳等。经长时间潜伏期后发生迟发型肺水肿、成人呼吸窘迫综合征,出现胸闷、呼吸窘迫、咳嗽、咯泡沫痰、紫绀等,可并发气胸和纵隔气肿。儿童暴露在 NO_2 中,对其肺功能和呼吸系统的危害更大。 NO 为无色无味气体,是难溶于水的有毒气体,但 NO 化学性质非常活泼,在空气中会很快转变为 NO_2 产生刺激作用,高浓度 NO 可致高铁血红蛋白血症。 NO_x 不仅对人体伤害极大,对生态环境也有极大的危害,可以生成光化学烟雾、形成酸雨、破坏臭氧层等^[43-45]。

为有效控制 NO_x 的排放,降低其对大气、环境造成的污染,我国在《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)中具体规定了 NO_2 的排放浓度一级标准日均浓度不得高于 $80\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)中强调硝酸、氮肥、炸药等企业 NO_x 的排放应采取控制措施,明确废气中 NO_x 浓度 $\leq 0.15\text{mg}/\text{m}^3$;《室内空气质量标准》(GB/T 18883—2002)则规定室内空气中 NO_x (以 NO_2 计)1h均值最高容许浓度为 $0.24\text{mg}/\text{m}^3$ ^[46-48]。

2) 二氧化硫

二氧化硫(SO_2)是无色气体,有强烈刺激性气味,是大气主要污染物之一。大气中 SO_2 的产生既来自天然释放又来自人为污染。天然源的 SO_2 主要来自陆地

和海洋生物残体的腐解和火山喷发等；人为源的 SO_2 主要来自化石燃料的燃烧，如煤炭、石油、天然气等。室内 SO_2 主要来自于厨房与取暖设备所用的矿物燃料与石油液化气的燃烧，这是由于煤和石油通常含有硫化物，燃烧时会生成 SO_2 ，因此燃煤、燃气、燃油、取暖等成为室内 SO_2 的主要来源。尤其是冬季，我国北方的家庭中，取暖的同时密闭室内空间；我国农村地区，燃煤比较普遍，都造成室内 SO_2 浓度较高。其次，含硫杀虫剂、杀菌剂、漂白剂和还原剂等，常用于家庭清洁用品及食物防腐剂，亦是室内 SO_2 的来源之一^[49]。

SO_2 对人体健康产生影响主要通过两种途径：一是 SO_2 气体本身刺激，二是 SO_2 易被湿润的黏膜表面吸收生成亚硫酸、硫酸，对眼及呼吸道黏膜有强烈的刺激作用。轻度中毒时，发生流泪、畏光、咳嗽，咽喉灼痛等；严重中毒可在数小时内发生肺水肿。长期暴露于室内 SO_2 中可导致人体呼吸系统慢性疾病，严重时促使肺功能急性降低^[50-54]。

为此， SO_2 作为室内污染物之一列入管控范围，我国《室内空气质量标准》(GB/T 18883—2002) 规定居室空气中 SO_2 容许浓度为 $0.50\text{mg}/\text{m}^3$ 。

3) 硫化氢

硫化氢 (H_2S) 气体是一种无色、高毒的酸性有害气体。它能在空气中燃烧，与空气混合可形成爆炸物，对人体有剧毒，对金属设备有腐蚀性。 H_2S 污染钻井时使 pH 迅速降低，钻井液发生絮凝。 H_2S 很少用于工业生产中，一般作为某些化学反应和蛋白质自然分解过程的产物；作为某些天然物质的成分或杂质，经常存在于多种生产过程中以及自然界中。如采矿、提炼铜、镍、钴等（尤其是硫化矿），煤的低温焦化，含硫石油的开采和提炼；橡胶、人造丝、鞣革、硫化染料、颜料、甜菜制糖、动物胶等工业中都有 H_2S 的产生；开挖整治沼泽地、沟渠、水井、下水道、隧道，以及清除垃圾、污物、粪便等作业^[55-57]。

有报告称人的嗅觉阈为 $0.012\sim 0.03\text{mg}/\text{m}^3$ 或 $0.14\text{mg}/\text{m}^3$ ，远低于引起危害的最低浓度。起初嗅味的增强与浓度的升高成正比，当浓度超过 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 时，浓度继续增高，嗅味反而减弱，在高浓度时很快引起嗅觉疲劳而不能觉察 H_2S 的存在，故不能依靠嗅味强烈与否来判断有无危险浓度的存在^[58]。

H_2S 能够直接妨碍肌体对氧的摄取和运输。从而细胞内呼吸酶失去活力，造成细胞缺氧窒息死亡， H_2S 的毒性很强，人的绝对致死浓度为 $1000\text{mg}/\text{m}^3$ 。当空气中 H_2S 浓度为 $10\sim 15\text{mg}/\text{L}$ 时，人们出现中毒症状，国家标准《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分 化学有害因素》(GBZ 2.1—2007) 中明确指出 H_2S 最高容许浓度为 $10\text{mg}/\text{m}^3$ ^[59]。

净化酸性气体一般有以下三种方法^[60, 61]：①化学吸收法，即通过化学吸收剂与酸性气体进行化学反应而达到吸收的目的。这类方法一般不受操作压力的限制，对 SO_2 等酸性气体的净化度高，但它们通常对杂质的适应性小，溶剂解吸时所需