

大气污染控制技术
与策略丛书

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

挥发性有机污染物排放控制 过程、材料与技术

Pollution Control of Volatile Organic Compounds:
Processes, Materials and Technologies

郝郑平等 编著



科学出版社

“十三五”国家重点出版物出版规划项目
大气污染控制技术与策略丛书

挥发性有机污染物排放控制 过程、材料与技术

郝郑平等 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书主要针对挥发性有机污染物控制的过程、材料与技术进行研究与总结,主要包括挥发性有机污染物催化氧化过程与技术、挥发性有机物的吸脱附过程与技术、挥发性有机污染物生物处理过程与技术、挥发性有机污染物等离子体降解过程与技术、其他挥发性有机污染物净化过程与协同控制技术等内容。

本书主要适用于环境科学与工程及相关领域的研究人员、技术人员、工程师、研究生和大专院校的学生等。

图书在版编目(CIP)数据

挥发性有机污染物排放控制过程、材料与技术/郝郑平等编著. —北京:科学出版社, 2016.9

(大气污染控制技术与策略丛书)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

ISBN 978-7-03-050066-3

I. ①挥… II. ①郝… III. ①挥发物—有机污染物—污染防治—研究—中国 IV. ①X7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 229612 号

责任编辑:李明楠 宁 倩/责任校对:贾伟娟

责任印制:肖 兴/封面设计:黄华斌

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>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

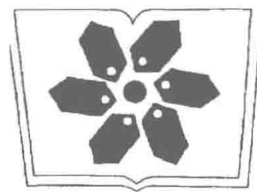
2016 年 9 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2016 年 9 月第一次印刷 印张:16 1/2

字数:330 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



中国科学院科学出版基金资助出版

丛书编委会

主 编：郝吉明

副主编（按姓氏汉语拼音排序）：

柴发合 陈运法 贺克斌 李 锋
刘文清 朱 彤

编 委（按姓氏汉语拼音排序）：

白志鹏 鲍晓峰 曹军骥 冯银厂
高 翔 葛茂发 郝郑平 贺 泓
宁 平 王春霞 王金南 王书肖
王新明 王自发 吴忠标 谢绍东
杨 新 杨 震 姚 强 叶代启
张朝林 张小曳 张寅平 朱天乐

丛 书 序

当前,我国大气污染形势严峻,灰霾天气频繁发生。以可吸入颗粒物(PM_{10})、细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)为特征污染物的区域性大气环境问题日益突出,大气污染已呈现出多污染源多污染物叠加、城市与区域污染复合、污染与气候变化交叉等显著特征。

发达国家在近百年不同发展阶段出现的大气环境问题,我国却在近 20 年间集中爆发,使问题的严重性和复杂性不仅在于排污总量的增加和生态破坏范围的扩大,还表现为生态与环境问题的耦合交互影响,其威胁和风险也更加巨大。可以说,我国大气环境保护的复杂性和严峻性是历史上任何国家工业化过程中所不曾遇到过的。

为改善空气质量和保护公众健康,2013 年 9 月,国务院正式发布了《大气污染防治行动计划》,简称为“大气十条”。该计划由国务院牵头,环境保护部、国家发展和改革委员会等多部委参与,被誉为我国有史以来力度最大的空气清洁行动。“大气十条”明确提出了 2017 年全国与重点区域空气质量改善目标,以及配套的十条 35 项具体措施。从国家层面上对城市与区域大气污染防治进行了全方位、分层次的战略布局。

中国大气污染控制技术与对策研究始于 20 世纪 80 年代。2000 年以后科技部首先启动“北京市大气污染控制对策研究”,之后在 863 计划和科技支撑计划中加大了投入,研究范围也从“两控区”(酸雨区和二氧化硫控制区)扩展至京津冀、珠江三角洲、长江三角洲等重点地区;各级政府不断加大大气污染控制的力度,从达标战略研究到区域污染联防联控研究;国家自然科学基金委员会近年来从面上项目、重点项目到重大项目、重大研究计划各个层次上给予立项支持。这些研究取得丰硕成果,使我国的大气污染成因与控制研究取得了长足进步,有力支撑了我国大气污染防治的综合防治。

在学科内容上,由硫氧化物、氮氧化物、挥发性有机物及氨等气态污染物的污染特征扩展到气溶胶科学,从酸沉降控制延伸至区域性复合大气污染的联防联控,由固定污染源治理技术推广到机动车污染物的控制技术研究,逐步深化和开拓了研究的领域,使大气污染控制技术与策略研究的层次不断攀升。

鉴于我国大气环境污染的复杂性和严峻性，我国大气污染控制技术与策略领域研究的成果无疑也应该是世界独特的，总结和凝聚我国大气污染控制方面已有的研究成果，形成共识，已成为当前最迫切的任务。

我们希望本丛书的出版，能够大大促进大气污染控制科学技术成果、科研理论体系、研究方法手段、基础数据的系统化归纳和总结，通过系统化的知识促进我国大气污染控制科学技术的新发展、新突破，从而推动大气污染控制科学研究进程和技术产业化的进程，为我国大气污染控制相关基础学科和技术领域的科技工作者和广大师生等，提供一套重要的参考文献。



2015年1月

序 一

挥发性有机污染物 (VOCs) 组成十分复杂, 包括许多种不同的有机物。作为 $\text{PM}_{2.5}$ 和臭氧形成的重要前驱物, VOCs 已经逐渐引起了政府和公众重视, 其减排与控制刻不容缓。

郝郑平研究员主要从事有关工业污染减排控制、环境工程、催化科学、纳米孔材料、环境政策方面的研究和开发的工作。在挥发性有机污染物污染控制材料、过程工艺、反应机理、技术工程等方面取得了一些重要的研究成果。与众多的合作单位一起不断努力, 逐渐形成一支有关挥发性有机污染物减排控制的研究队伍。他同时兼任中国环保产业协会废气净化委员会秘书长, 组织成立了 VOCs 减排与控制技术创新联盟, 在技术创新和工程应用等方面做了不少工作。

该书对挥发性有机物 VOCs 控制的过程、材料、技术和组合技术进行了比较全面和深入的总结, 主要包括挥发性有机污染物催化氧化过程与技术、挥发性有机物的吸脱附过程与技术、挥发性有机污染物生物处理过程与技术、挥发性有机污染物等离子体降解过程与技术、其他挥发性有机污染物净化过程与协同控制技术等内容。该书作为挥发性有机物减排与控制领域正式出版的第一本应用型学术著作, 具有较高的学术价值和应用价值, 对从事本领域研究的科研人员和工程技术人员具有指导和借鉴意义。



清华大学 环境学院

2016 年 8 月

序 二

挥发性有机化合物 VOCs 是一类重要的大气污染物，不仅会引起光化学烟雾等大气污染，同时也会严重影响到人类的身体健康，因此 VOCs 的污染控制已引起社会各界的广泛关注。在挥发性有机污染物 VOCs 的污染防治方面，和发达国家相比我国起步较晚，目前我国的科学研究还不能很好地支撑我国挥发性有机污染物的减排与控制，因此 VOCs 污染控制技术的研究开发需要进一步深入扩展。

中国科学院生态环境研究中心是国内较早系统开展 VOCs 污染控制的研究单位之一，承担完成了包括国家和部委挥发性有机物控制领域多个重要的项目课题，围绕着 VOCs 污染控制的材料、过程、技术、设备、工程等多方面，进行了比较系统的研究与开发工作，并与众多的合作单位一起不断努力，逐渐形成了一支有关挥发性有机污染物减排控制的研究队伍，取得了具有创新性和应用价值的重要研究成果，开发的相关污染控制技术已得到了实际工程应用。该书总结了作者、合作单位和国内外科学工作者多年来的研究成果，具有较高的学术水平，相信该书的出版不仅对环境科学与工程领域的研究人员有所借鉴，也会对相关领域的工程技术人员有很好的参考价值。



中国科学院化学研究所

2016 年 8 月

序 三

挥发性有机污染物 VOCs 是一类组成十分复杂的有机化合物，是导致我国高浓度 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 形成的重要前驱污染物，其污染排放复杂、涉及行业众多。挥发性有机物污染的减排控制不仅涉及标准法规、政策制度，也涉及排放特征、控制材料、工艺过程、技术设备、工程应用等多个方面。然而目前的科学研究成果尚不能很好地支撑我国挥发性有机污染物的减排和控制。

郝郑平研究员作为本领域的专家，持续在挥发性有机污染物控制方面进行了十多年的努力和探索，在 VOCs 污染控制的基础研究、过程工艺、设备集成和推广应用等多方面取得了一定的成果，也形成了一些系统的科学认识。同时，他也积极为政府、行业和组织做了不少技术咨询和支撑服务；组织制定了国家挥发性有机污染防治的技术政策和工程技术规范；参与国家发展改革委员会和财政部有关挥发性有机物排污收费政策的制定；组织召开过五届全国挥发性有机污染物减排与控制会议，在行业内有一定的影响力，为推动重点行业排放治理、促进挥发性有机污染物 VOCs 的减排与控制做了一些努力和贡献。

郝郑平研究员酝酿此书已久，书中主要学术内容建立在其团队十几年的大量研究工作基础之上，根基深厚，同时参考大量国内外文献，并邀请行业内专家共同编撰，具有较高的学术价值和应用价值。该书对相关科研人员、大专院校学生的学习有一定的借鉴意义，对从地方和企业综合考虑选择适宜的治理技术有一定指导意义。



北京大学 环境科学与工程学院

2016 年 8 月

前言

PM_{2.5} 与臭氧是我国现阶段大气污染最突出的问题，挥发性有机物（VOCs）是导致大气环境恶化的关键，我国挥发性有机物污染控制面临着严峻的挑战。

中国科学院生态环境研究中心是国内较早系统开展 VOCs 污染控制的研究单位之一，在过去的二十多年间，特别是在近十多年来，先后组织承担完成了多个挥发性有机物控制领域重要的项目课题（如十五 863、十一五 863、十二五 863 项目课题），在挥发性有机物污染减排控制方面进行了比较系统的研究开发工作，形成了一支有关挥发性有机污染物减排控制的研究队伍，取得了具有创新性和应用价值的研究成果。本书主要作者就是来自这支研究队伍，本书内容是他们对国内外挥发性有机污染物控制过程材料与技术领域多年来的研究结果与成果的总结。本书力图涵盖挥发性有机污染物控制过程、材料与技术的各个方面，主要包括挥发性有机污染物催化氧化过程与技术、挥发性有机物的吸脱附过程与技术、挥发性有机污染物生物处理过程与技术、挥发性有机污染物等离子体降解过程与技术、其他挥发性有机污染物净化过程与协同控制技术等内容。本书的作者主要是来自中国科学院生态环境研究中心、西安交通大学、浙江工业大学、北京化工大学等单位的一线科研人员，对相关的领域有一定的研究经验积累和较为深入的理解。第 1 章由郝郑平编写，第 2 章由何炽、郝郑平编写，第 3 章由王刚、郝郑平编写，第 4 章由王家德、张丽丽编写，第 5 章由豆宝娟、竹涛编写，第 6 章由郝郑平编写。相信本书的出版不仅对环境科学与工程领域的研究人员、技术人员、研究生有所借鉴，也会对相关领域的科研、技术和工程人员有参考的价值。

由于本书所涉及的领域较宽，难免有挂一漏万和重复赘述之处。尽管我们试图涵盖挥发性有机污染物控制过程、材料与技术的诸多方面，但由于作者的专业水平和认知有限，书中观点存在的不完全成熟、疏漏甚至错误之处，还请读者批评指正。

本书的顺利出版，特别是书中观点和认识的形成与深化，得益于国家和部委项目课题的连续支持，这些项目课题的实施，在很大程度上凝聚了挥发性有机污染物减排控制的研究队伍，奠定了相关科学与技术的发展基础，提升了本领域的研究水平和国际影响力。

科学出版社编辑为本书付出了辛勤劳动，相关学者和研究生在本书的写作过程中给予了很大的帮助，在此一并表示感谢。

郝郑平

中国科学院生态环境研究中心

2016年8月

目 录

丛书序

序一

序二

序三

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 挥发性有机物简介	1
1.2 我国挥发性有机物的污染现状及特征	2
1.3 挥发性有机物的危害及影响	3
1.4 挥发性有机物排放控制相关标准	4
1.5 挥发性有机物控制的政策、材料与技术	7
参考文献	9
第 2 章 挥发性有机污染物催化氧化过程与技术	12
2.1 催化氧化技术简介	12
2.2 催化剂种类及研究进展	13
2.2.1 贵金属催化剂	14
2.2.2 过渡金属氧化物催化剂	36
2.2.3 沸石分子筛和改性柱撑黏土催化剂	55
2.3 VOCs 氧化效率的影响因素	57
2.3.1 载体的性质	57
2.3.2 催化氧化反应条件	59
2.3.3 催化剂的制备过程	60
2.3.4 活性相的分散	61
2.4 VOCs 催化反应动力学与氧化机理	62
2.4.1 催化氧化反应动力学	62
2.4.2 VOCs 氧化过程与机理	64
2.5 VOCs 催化氧化技术的工业应用与展望	71
参考文献	73
第 3 章 挥发性有机物的吸脱附过程与技术	94

3.1 吸附技术简介	94
3.1.1 吸附法基本原理	94
3.1.2 吸附平衡	95
3.1.3 吸附量	96
3.1.4 吸附等温线	96
3.2 吸附材料	98
3.2.1 吸附剂的评价方法	98
3.2.2 常见的吸附剂种类	108
3.3 VOCs 吸附的影响因素	117
3.3.1 吸附剂	117
3.3.2 吸附质	119
3.3.3 吸附条件	121
3.4 VOCs 吸附过程与机制	123
3.4.1 吸附模型	123
3.4.2 VOCs 吸附动力学	127
参考文献	135
第 4 章 挥发性有机污染物生物处理过程与技术	148
4.1 生物净化技术简介	148
4.1.1 发展历史	148
4.1.2 净化原理	148
4.2 生物净化的材料	150
4.2.1 具有降解能力的微生物	150
4.2.2 生物填料	155
4.3 生物净化工艺	158
4.3.1 生物洗涤工艺	159
4.3.2 生物过滤工艺	160
4.3.3 生物滴滤工艺	162
4.3.4 新型生物净化工艺	165
4.4 影响生物降解的因素	174
4.4.1 温度	174
4.4.2 湿度	175
4.4.3 pH	177
4.4.4 营养物质、废气成分及浓度	177
4.4.5 生物量	179
4.5 生物净化理论模型	180

4.5.1 扩散-生物降解模型	181
4.5.2 吸附-生物降解模型	182
4.5.3 真菌滤塔降解模型	182
4.6 生物净化法存在的问题与发展趋势	183
4.6.1 降解菌的研究	183
4.6.2 生物填料	184
4.6.3 新型生物净化工艺与设备	184
参考文献	184
第 5 章 挥发性有机污染物等离子体降解过程与技术	191
5.1 等离子体及其降解 VOCs 的反应过程	191
5.1.1 等离子体简介	191
5.1.2 放电等离子体的重要基元反应过程	192
5.1.3 电子所得的能量及臭氧的形成	193
5.1.4 VOCs 的等离子体降解过程	194
5.2 单纯等离子体的 VOCs 降解技术	195
5.2.1 等离子体反应器	195
5.2.2 典型 VOCs 的等离子体降解过程	197
5.3 等离子体联合催化 VOCs 的降解技术	199
5.3.1 等离子体催化反应器结构	200
5.3.2 等离子体催化过程中的物理化学作用	201
5.3.3 典型 VOCs 的等离子体催化降解过程	205
5.4 等离子体降解 VOCs 的关键工艺参数	208
5.4.1 湿度	208
5.4.2 温度	209
5.4.3 VOCs 的初始浓度	210
5.4.4 氧含量	210
5.4.5 气体流速	211
参考文献	211
第 6 章 其他挥发性有机污染物净化过程与协同控制技术	219
6.1 挥发性有机污染物的回收过程与技术	219
6.1.1 吸收技术	219
6.1.2 冷凝技术	221
6.1.3 膜分离技术	222
6.2 挥发性有机污染物的销毁过程与技术	224
6.2.1 热力燃烧技术	225

6.2.2 光催化降解技术	225
6.3 挥发性有机污染物的多技术联合控制过程与技术	229
6.3.1 吸附浓缩-催化氧化技术	229
6.3.2 吸附浓缩-冷凝技术	231
6.3.3 吸附-光催化技术	233
6.3.4 吸附-吸收技术	234
6.3.5 等离子体-光催化技术	235
6.4 VOCs 治理技术的综合评估	236
参考文献	239

第1章 绪 论

1.1 挥发性有机物简介

挥发性有机化合物，英文名称为 **volatile organic compounds**，简称 **VOCs**，是一类具有挥发性的有机化合物的统称。目前，国际上的一些国家、国际组织和机构对 **VOCs** 的定义不尽相同，例如，欧盟将 **VOCs** 定义为标准压力 101.325kPa 下，沸点不大于 250℃ 的所有有机化合物^[1]；国际标准化组织将 **VOCs** 定义为常温常压条件下，能够自主挥发的有机液体和/或固体^[2]；美国国家环境保护局则是从光化学反应的角度将 **VOCs** 定义为参与大气光化学反应的所有含碳化合物。而我国则通常采用的是世界卫生组织的定义，即 **VOCs** 是指沸点为 50~260℃ 的一系列易挥发性化合物。

按照挥发性有机物结构的不同，可将 **VOCs** 分为以下几类：烷类、芳烃类、烯类、卤烃类、酯类、醛类、酮类和其他化合物。表 1-1 列出了一些常见的 **VOCs** 种类。

表 1-1 一些常见的挥发性有机物（VOCs）

分类	挥发性有机物（VOCs）
烷烃	戊烷（pentane）、正己烷（ <i>n</i> -hexane）、环己烷（cyclohexane）
烯烃	丙烯（propylene）、丁烯（butene）、环己烯（cyclohexene）
芳烃类	苯（benzene）、甲苯（toluene）、乙苯（ethyl benzene）、二甲苯（xylene）
卤烃类	二氯甲烷（dichloromethane）、四氯化碳（carbon tetrachloride）、二氯乙烯（dichloroethylene）
酯类	乙酸乙酯（ethyl acetate）、乙酸丁酯（butyl acetate）
醛类	甲醛（formaldehyde）、乙醛（acetaldehyde）
酮类	丙酮（acetone）、甲基乙基甲酮（methyl ethyl ketone）、丁酮（butanone）、环己酮（cyclohexanone）
其他化合物	乙醚（diethyl ether）、四氢呋喃（tetrahydrofuran）

除了按照结构分类外，世界卫生组织也按照沸点的不同，将 **VOCs** 分为易挥发性有机物（very volatile organic compounds, **VVOCs**）、挥发性有机物和半挥发性有机物（semi volatile organic compounds, **SVOCs**），其分类依据及示例污染物见表 1-2。实际中，一般还是统称为 **VOCs**。