

挥发性有机物处理技术研究进展

余淼霏¹, 米俊锋^{2*}, 杜胜男², 张学佳³

1. 辽宁石油化工大学土木工程学院, 抚顺 113001

2. 辽宁石油化工大学石油天然气工程学院, 抚顺 113001

3. 中国石油广东石化公司, 揭阳 522000

摘要 随着工业生产的发展, 挥发性有机物的排放量及污染物成分持续增加, 针对治理成分复杂、对人体危害极大的挥发性有机物, 相继涌现出多种处理工艺。介绍了典型的挥发性有机物的特点, 对比了物理、化学、生物3类处理工艺, 对其中的吸附法、等离子体法、生物滴滤法等处理技术进行了综述。通过分析当前挥发性有机物的成分及处理技术, 提出了未来挥发性有机物处理方法的改进方向和趋势。

关键词 挥发性有机物; 来源特点; 吸附法; 等离子体法; 生物技术

中国《2020年挥发性有机物治理攻坚方案》指出: 2019年, 全国337个地级及以上城市 O_3 浓度为 $148\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, 与2015年相比上升21%; 以 O_3 为首要污染物的超标天数占总超标天数的41.8%, 仅次于 $\text{PM}_{2.5}$ (占45%)。挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是工业废气的重要组成部分, 具有很高的光化学反应活性, 在光照条件下易与氮氧化物反应形成 O_3 ^[1]。VOCs成分复杂, 目前已鉴定出的VOCs有300多种, 其中有33种被美国环境保护署(EPA)列为优先控制污染物^[2]。除此之外, VOCs种类多样, 主要包括烷烃类、芳烃类、烯烃类、卤烃类、酯类、醛类、酮类和其他有机化合物^[3]。目前, 已

有多种针对VOCs治理的处理方式, 如何提升VOCs的降解效率, 已经成为当下研究热点。

1 VOCs的特性

1.1 VOCs成分复杂

工业中常见的有机废气通常为多种VOCs的混合物, 由不同成分组成的VOCs具有不同的物理化学特性, 特别是含硫、氯、溴的VOCs在大气中可能生成危害性更大的二次污染物。因此, 针对不同类型的VOCs要选用合适的工业处理方法^[4]。此外, 工业废气中还存在氮氧化物、硫氧化物粉尘等

收稿日期: 2022-04-20; 修回日期: 2023-02-20

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究项目(L2020027)

作者简介: 余淼霏, 硕士研究生, 研究方向为低温等离子体与气体污染控制工程, 电子信箱: 1151274563@qq.com; 米俊锋(通信作者), 副教授, 研究方向为低温等离子体与污水控制工程, 电子信箱: dusn606@163.com

引用格式: 余淼霏, 米俊锋, 杜胜男, 等. 挥发性有机物处理技术研究进展[J]. 科技导报, 2023, 41(11): 70-79; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2023.11.007

有害物质,部分具有腐蚀性,易造成管线管道的腐蚀^[5]。利用适宜的工艺技术不仅可以有效去除 VOCs,也可以对其他有害气体进行初步净化。

1.2 VOCs来源广泛、排放量大

近年来,中国的工业发展迅速,VOCs排放量也呈逐年递增趋势,VOCs的处理总量持续攀升,不同种类的 VOCs 来源于不同的工业行业与环节。2020 年中国生态环境统计年报统计显示,2020 年中国工业源废气的排放达到 1785.31 万 t。其中,含 VOCs 产品的使用环节占工业源排放总量的 59%;工业涂装、印刷和包装印刷、基础化学原料制造、汽油储存与运输和石油炼制是排放量贡献最大的 5 大污染源,占工业源排放总量的 54%^[6]。

1.3 VOCs易挥发、危害大

VOCs 在常温常压下是液体或固体,但其饱和蒸汽压较高且沸点仅为 50~260℃。这种特性导致在很多工业生产环节及运输环节极易发生 VOCs 的泄露与逃逸^[7]。研究发现,空气中的 VOCs 具有刺鼻气味,易引发过敏症状,严重的情况还会造成急性和慢性呼吸系统疾病。除了对人体有着严重的危害以外,VOCs 具有很强的生物积累潜力和光化学反应活性,易与氮氧化物反应形成 O₃,造成温室效应,污染大气^[8]。

2 VOCs 的处理技术

2.1 物理法

物理法即根据 VOCs 的物理化学性质,采用相应适宜技术实现气体分离进而去除,多利用过滤、吸附、膜分离、吸收等技术除去 VOCs。

2.1.1 液体吸收法

液体吸收法是使被吸收气体与吸收液充分接触,利用相似粒子间的相互作用力使 VOCs 气体分子溶于液相之中,再将液相中的气体分子进行回收或者消除的技术。提高处理效率的关键因素是找到合适的吸收剂,可以溶解大量疏水性 VOCs,最大限度地从气体向液体传质。

离子液体是由一种由有机阳离子与一个熔点在 373 K 或以下的反离子连接而成的新型吸收

剂^[9],在疏水性 VOCs 的治理中显示出许多优势。Alfredo 等^[10]采用静态顶空法在 298 K 下测定了 23 种疏水性离子液体中甲苯和二氯甲烷的分配系数。结果表明,离子液体对疏水性 VOCs,尤其是甲苯具有很高的亲和力。Wang 等^[11]使用 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐离子液体作为吸收剂,实现了 98.3% 的甲苯去除率。Xu 等^[12]利用量子化学计算研究了二甲基硫醚(DMS)/二甲基二硫醚(DMDS)与 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐([EMIM][Tf₂N])中阴离子/阳离子之间的结合能和弱相互作用,使新型离子液体在 25℃、60000 Pa 的条件下,对 DMS 和 DMDS 的去除效率分别可以达到 90.86% 和 93.12%。但离子液体复杂的合成步骤和高成本限制了其实际应用。深共晶溶剂(DESs)是由合适的氢键受体(HBA)组成,能够与氢键供体(HBD)形成分子间氢键,与 ILs(Ionic Liuide,离子液体)具有许多共同的物理化学特性,例如低挥发性、宽液相线范围、可调结构和不可燃性等。相较于 ILs,DESs 的生产成本较低、制造程序简单、有较高的生物相容性和可生物降解性。研究发现,在 30℃ 和 8×10⁻⁴ mL·m⁻³ 甲苯(HBA:HBD 摩尔比为 1:3)的条件下,1 g DES 可以吸收 9.94 mg 甲苯^[13]。

由此可见,ILs 存在局限性,深共晶溶剂正在成为新的绿色溶剂。但目前国内外专家对其研究较少,仍有些空白需要填补:(1) 部分亲水性 DESs 在萃取前后可能会发生分解,导致其性质发生变化,应做进一步研究;(2) DES 的黏度较大,通常需要通过旋涡、超声波等方式进行萃取,这样使得萃取效率较低,且步骤复杂。可以尝试将 DESs 和磁性纳米管结合起来,简化操作步骤,提高萃取效率。

2.1.2 吸附法

吸附法是使物质经过化学吸附或者物理吸附,从一个相分离到另一个相的表面,常用于去除大分子有机污染物。物理吸附是指在气体分子和固体吸附剂相接触时,通过分子间的范德华力相互作用,气体分子进行转移。化学吸附则是指吸附剂破坏化学键,和污染性气体发生了化学反应。吸附剂的吸附能力是决定吸附法处理效果的关键,常用吸附剂研究概况如表 1^[14-17]所示。如何通过改变吸附

表1 主要吸附材料的分类及特点

种类	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔隙容量/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	原材料	特点
活性炭	1478~3167	0.41~1.75	170~737	煤,石油沥青,木材,坚果壳等	比表面积大、官能团丰富、耐酸碱,但不适用于高温,易失活
沸石分子筛	510~1769	0.25~1.02	49~288	硅酸钠、铝酸钠等	孔径可调、疏水性高,热稳定性好,表面易改性但吸附能力较差,传质阻力高
金属有机骨架	1140~4293	0.64~2.42	240~1375	金属氧化物、有机配体物	吸附性能好、金属活性位点开放、易化学修饰,但水稳定性差
树脂	856~1645	0.39~1.78	129~835	苯乙烯、二乙烯等	具有稳定的孔隙结构和物理化学性质、表面化学基团可调节

材料的物理化学性质(即表面积、孔体积、孔径和高配体密度)来提高吸附能力成为当下研究的热点。

通过引入官能团(羧基、羰基、羟基、酚等)或活性物质(金属氧化物、有机化合物等)可以改善活性炭表面和 VOCs 之间的亲和力,增大吸附容量。Hou 等^[18]用非极性脂肪氨基酸甘氨酸浸渍椰壳活性炭(ACs)进行改性,研究了该改性方法对 ACs 理化性质和 VOCs 吸附性能的影响。结果表明,10% 甘氨酸改性活性炭对甲苯的穿透吸附量比原活性炭和 5% 氨水改性活性炭分别高 147% 和 139%,甘氨酸改性 ACs 的饱和吸附容量小于 5% 氨水改性 ACs,甘氨酸可沉积在 ACs 表面,通过自缩合形成多肽链,有利于增加 ACs 的含氮基团,增大 ACs 的表面极性。而氨改性更有利于提高比表面积和孔体积,改性后活性炭的穿透吸附量和饱和吸附量分别达到 $75.02\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $451.48\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Liu 等^[19]采用机械力化学耦合二氧化锰对粉煤灰进行球磨改性,以提高其对 VOCs 的氧化活性。微观表征表明,球磨增加了粉煤灰的比表面积,增加了二氧化锰在粉煤灰中的分散,有利于甲苯的吸附和氧化,从 5% (未处理飞灰)提高到 90% 以上,碳平衡效率超过 94%。

综上所述,通过引入官能团来改变吸附剂的表面化学性质,可以使吸附材料具有较大的比表面积及稳定性,从而提高吸附剂的吸附能力。但在使用化学溶液对材料进行改性时可能会对环境造成污染,而且增加了成本。

2.1.3 膜分离法

膜分离法是在压差、浓度差或电位差的驱动下,利用气体中不同组分在 高分子材料上扩散系数不同,原料混合物所涵盖的特定组分能够借助膜孔渗透至渗透侧,而另外的组分则保留在原料侧,从而实现气体分离的物理方法^[20]。

离子液膜是将膜工艺与离子液体相结合,能促进离子液体的溶剂性能,提高膜的分离性能,在 VOCs 的去除中受到越来越多关注。Abraham 等^[21]提出了一种 IL 改性多壁碳纳米管(MWCNT)基苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)复合膜,该复合膜在甲苯选择性分离甲醇/甲苯混合物时最高分离系数达到 128.4,是 SBR 膜的 1.6 倍。研究表明,膜的选择性主要取决于 IL 凝胶与水溶液之间的分配系数。Vopicka 等^[22]研究了一种由质量百分比 20% 的偏氟乙烯-六氟丙烯和质量百分比 80% 的 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐([C2mim][NTf2])组成的凝胶膜,用于从污染空气中去除乙醇。在该系统中,乙醇蒸汽活性最高时,膜中乙醇的渗透性达到 $25\times 10^5\text{ kPa}$ 左右。此外,乙醇蒸气在膜中的吸附随温度的升高而增加。除了分配系数以外,进料浓度、温度、渗透通量和 VOCs 水分离因子也是膜性能的重要影响因素。Yi 等^[23]利用乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)接枝硅分子筛-1/PDMS 混合基质膜(MMM)从含甲醇的二元、三元和四元废水溶液中渗透蒸发回收甲醇。结果表明,随着进料中 VOCs 浓度的增加,总渗透通量增加,选择性先略有变化,

后有所下降。

综上所述,膜分离法克服了其他 VOCs 处理方法只能局限于特定 VOCs 的问题,可适用于多种混合 VOCs。但目前研究的大部分膜不耐高温,而部分工业废气(如燃煤电厂等)为高温废气,所以如何将膜分离法应用于高温高压条件是今后将要解决的难题。

2.2 化学法

化学法是通过焚烧、高压放电等方式,通过破

坏污染物的化学键来实现 VOCs 高效去除的方法。主要包含如下几种处理技术。

2.2.1 焚烧法

焚烧法是将废气加热到燃点温度以上,使有机物焚烧生成 CO₂、H₂O 等对环境危害较小的物质而达到净化目的的方法。工业领域中常见焚烧法主要有 5 类:直接焚烧法、蓄热焚烧法、多孔介质焚烧法、热力焚烧法和催化焚烧法等,5 种焚烧工艺的特点见表 2^[24-28]。

表2 5种焚烧工艺的比较

种类	处理气量/ (m ³ ·h ⁻¹)	核心设备	处理 温度/℃	处理 效率/%	热回收 效率/%	占地 面积	安全性	技术特点
直接燃烧法	1000~100000	焚烧炉与火炬	>1100	>95	40~60	较大	有明火	设备简单、运行费用低,但热效率低、易产生二次污染
蓄热燃烧法	1000~100000	蓄热式热力学氧化器	600~800	>98	95~98	较大	有明火	热量利用率高,不易产生氮氧化物等二次污染
热力燃烧法	1000~100000	焚烧炉与换热器	400~600	>96	70~85	较大	有明火	安全性较高,燃烧温度较低
催化燃烧法	10~100000	催化燃烧炉	300~450	>99	60~70	较大	无明火	效率高,无二次污染,但对废气要求高、催化剂易失活
多孔介质燃烧法	5000~100000	多孔介质燃烧器	1200~1700	>99	—	较小	无明火	燃烧效率高,无需传统换热设备进行燃烧余热回收

焚烧法对反应器要求较高,通常需要较高的反应温度,因此需要研究合适的催化剂来催化氧化反应降低直接焚烧过程的工作温度。Liu 等^[29]将季铵表面活性剂中的铵离子静电吸附在 ZSM-5 单层片之间,可控地嵌入 Pt 纳米颗粒,然后进行煅烧制备了一种新型催化剂 Pt@ZSM-5 纳米片(Pt@PZN-2)。研究发现,Pt@PZN-2 在甲苯转化率 98% 时的温度仅为 176℃,分别比 Pt/ZN-2 和 ZSM-5 低 24℃和 34℃。Fang 等^[30]人通过用钴离子对二次结构单元(SBU)进行调制和重构,成功地合成了各种三维(3D)钴基金属有机框架。研究发现,由 Co-MOFs-MNS 前驱体经铈离子湿法浸渍而成的 CeCoOx-MNS 具有更多的 Co³⁺和 Ce³⁺物种和丰富的表面弱酸位点,使其可在 249℃的条件下实现甲苯的 100% 转化。

综上所述,合适的催化剂可以降低焚烧法的反应温度,提高 VOCs 的降解效率,但催化剂易失活,

且催化剂可能反应生成危害性更大的有毒气体。因此,在实际应用中,针对不同种类的 VOCs,需选取合适的催化剂,避免形成二次污染。

2.2.2 低温等离子法

低温等离子体主要是通过高压放电产生高能高动能自由电子,与背景气体分子或原子发生非弹性碰撞,使气体分子激发、电离和自由基化,产生 O·、OH·、N·和 O₃ 等,这些活性基团与污染物分子发生氧化还原反应,短时间内就将其降解为 CO₂、H₂O 及小分子有机物^[31]。

单独降解 VOCs 技术存在降解效率低、副产物产生率高、能量利用率低等技术缺陷。Zhang 等^[32]采用浸渍法制备了氧化镍和黄铁矿(NiO/Pyr)复合材料,并应用于介质阻挡放电(DBD)催化脱除气态苯乙烯。结果表明,当苯乙烯初始浓度为 240 mg·m⁻³ 时,催化系统的降解效率比裸 DBD 系统提高了 11.7%。Wu 等^[33]用简单的 Ce 原位掺杂法制备了一

系列高比表面积($68.6\sim 85.6\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)的 $\text{Ba}_{1-x}\text{CexTiO}_3$ 钙钛矿型催化剂,研究表明,甲苯的分解效率最高可达到100%, CO_x 选择性为98.1%,大大降低了副产物的生成。这是因为 O_2 分子通过电子转移过程在活性位点($\text{Ti}_3\text{-VO}$)处被吸附和激活,在钙钛矿表面形成超氧化物,增强了甲苯的分解和中间氧化能力。

由此可见,引入催化剂可以改变放电状态、激发新的活性自由基、提供反应位点,从而提升降解效率,降低碳氧化物的选择性,减少副产物的生成,所以低温等离子体协同催化剂日益成为人们研究的重点。

2.2.3 光催化氧化法

紫外光分解法是高能紫外光线辐射出大量高密度光子,有机废气在与光子碰撞时,键能小于光量子的化学键会发生断裂等反应,生成对环境危害较低的 CO_2 、 H_2O 或中间体。光催化氧化法是在光分解的基础上加入了催化剂,但催化剂表面残留物的积累会导致光催化活性逐渐降低,从而降低VOCs的降解效率。

Zhou等^[34]通过2步加载 TiO_2 量子点(QD)在 TiO_2 纳米颗粒表面构建了量子级催化区域。结果表明,从 TiO_2 颗粒到 TiO_2 量子点形成了向上的带弯曲,促进了量子点侧空穴的积累(图1^[34])。此外,量子点和周围的衬底 TiO_2 形成了量子尺度的催化区

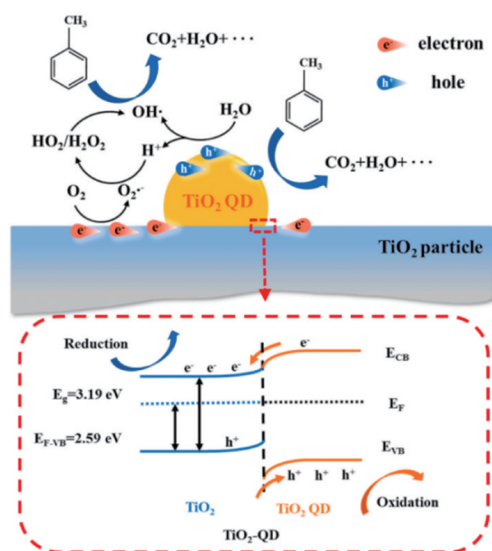


图1 TiO_2 量子点的能带结构示意图和反应机理

域,提高了电子-空穴对和相应中间体的反应概率,使得甲苯在量子点负载的 TiO_2 中的矿化效率达到95.8%。为了进一步提高降解效率,Mahmood等^[35]开发并优化了碳量子点修饰的 TiO_2 纳米颗粒,以考察其在含芳香环的气相混合VOCs(例如苯、甲苯和对二甲苯)的光催化氧化中的潜在用途。实验发现,当质量百分比为0.5%的碳量子点修饰在 TiO_2 上时,64%的混合VOCs被光降解,而纯 TiO_2 仅表现出44%的光降解效率。

综上所述,催化剂可以提高VOCs的降解效率,但也存在催化剂失活这种现象。在催化反应中,催化剂的失活可能会受到催化剂性能变化、中间产物或副产物中毒的影响。例如,在苯的催化降解过程中,焦炭会沉积在催化剂表面,导致催化剂失活。催化剂失活导致整体去除效率显著降低,并产生中间副产物。此外,当催化剂频繁再生或更换时,系统的运行成本将显著增加。由于再生困难且不经济,因此如何提高催化剂性能是今后研究的重点。

2.3 生物法

生物法主要是利用细菌和真菌等微生物将废气中的有机成分氧化分解成简单无机物。在生物系统中,微生物作为催化剂,利用有机废气作为营养物质供自身繁殖,产生二氧化碳和水,主要包含生物过滤法、生物洗涤法、生物膜法等。

2.3.1 生物过滤法

生物过滤法是将废气先通入水中,去除可溶性废气和颗粒物,随后将增温加湿后的废气通入附着微生物填料的反应器主体被吸附并降解。生物过滤法无喷淋装置,自身传质较困难,如何提高自身传质能力成为研究的重点。Han等^[36]建立了一种以硅油和水为原料的新型双液相生物滤池(TLPB)处理气态二氯甲烷(图2^[36])。实验在生物过滤池顶端喷淋水与硅油,使得气相与微生物相之间形成硅油-水膜,减小难溶废气的传质阻力,从而增强双液相生物滤池的去除性能。研究表明,在200 d的运行期间,TLPB的平均去除率为85%,高于单液相生物滤池(63%)。

2.3.2 生物膜法

生物膜法是将废气通入膜生物反应器中,气相

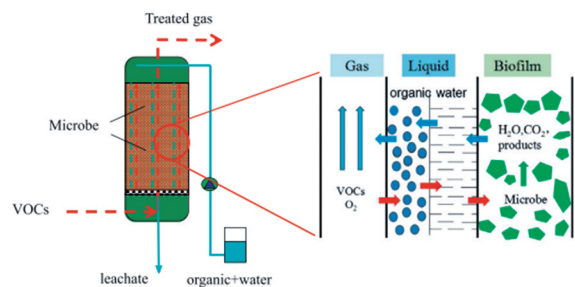


图2 双液相生物滤池(TLPB)原理示意

侧的污染物通过膜,向液相一侧扩散,随即在紧贴 在另一侧膜表面上的生物膜中被微生物降解,并最终生成CO₂和H₂O。空气膜生物反应器是一种新型 反应器,它具有较大的气液表面积,可以增强污染 物和氧的传质能力,使其在小反应堆配置下以高加 载速率下运行,解决了传统生物填充床占地面积大 等缺点。

Prikyai 等^[37]评估了一种空气膜生物反应器在 实验室条件下处理气相甲醇的性能。在稳态条件 下,空床停留时间越低,气相甲醇的降解效率越低。 增大入口加载速率时,气相甲醇溶解到水中,部分 气相甲醇被剥离到液相,去除效率也随之增大。当 入口加载速率达到1916 g·m⁻³·h⁻¹(空床停留时间 30 s)时,去除效率最大(98%)。微生物结构分析 的结果表明,甲醇降解过程中将假丝酵母TBRC 217 菌株转变为黄杆菌,有助于提高气相甲醇的去 除率。

2.3.3 生物滴滤法

生物滴滤法是在生物过滤法的基础上增加了

滴滤系统投加营养液,用来调控微生物相pH值与 湿度,淋滤出难代谢产物^[38]。填料主要为微生物提 供附着生存环境、增加气体停留时间以令污染物被 生物膜充分吸收,所以研究出机械强度大、生物亲 和的填料是提高降解效率的关键。

Dewidar 等^[39]研究了接种混合真菌聚生体的生 物滴滤器(BTF)来同时去除2-乙基己醇和丙二醇 单甲醚(PGME)。研究表明当拉伸入口负荷率 (LR)分别为15.7和32 g·m⁻³·h⁻¹时,去除效率分别 为98.5%和99%。一旦2-乙基己醇的LR增加到 48 g·m⁻³·h⁻¹,底物就受到了抑制,同时去除效率从 99.2%突然下降到62.3%。但通过重新接种100 mg·L⁻¹表面活性素,可以将2-乙基己醇的去除效率 恢复到92.7%。

综上所述,不同的VOCs可以表现出对抗性、 协同性和中性相互作用。由于毒性、微生物之间的 竞争、分解代谢抑制、滞后阶段和酶的底物竞争等 因素,使得混合VOCs更难去除。所以通过增溶、 增加某些物种的丰度、诱导效应和/或共代谢是提 高降解效率的关键。

3 组合技术

由于废气成分复杂,而单一治理技术具有一 定的局限性(表3^[40]),为提高VOCs的净化效率和再利 用率,实际应用中常采用组合工艺。例如,对于高 浓度的VOCs废气,通常先采用吸收或者冷凝等回

表3 各类技术特性

技术类型	工艺技术	适用浓度/ (mg·m ⁻³)	适用气量/ (m ³ ·h ⁻¹)	核心 设备	适宜温度/ ℃	常见问题	二次污染	优缺点
物理技术	吸附法	2000~10000 (低湿度)	1000~ 150000	吸附床	<45	高沸点组 分难脱附	废吸附剂	几乎适用于所有 种类VOCs,但在再 生过程中再次释放
	液体吸收法	<1000	1000~ 100000	吸收塔	—	吸收液消 耗高	废吸收液	设备流程简单但 适用范围有限,吸收 剂需再生
	冷凝法	>10000 (高沸点)	<3000	冷凝器	—	处理气量 小	不凝气	无需化学用品但 运行费用较高

表3 各类技术特性(续)

技术类型	工艺技术	适用浓度/ (mg·m ⁻³)	适用气量/ (m ³ ·h ⁻¹)	核心 设备	适宜 温度/℃	常见问题	二次污染	优缺点
物理技术	膜分离法	>5000(高 回收价值)	<3000	膜组件	<60	膜通量 低、不耐高 温	污染少	回收率较高,净化 效果好但对膜的要求 高,成本高
	燃烧法	>2000(成 分复杂)	10~ 100000	焚烧炉与 火炬,换热器	>700	安全 性差、催化 剂中毒	未完全 氧化物	能耗较高、适用于 高温、高浓度 VOCs
化学技术	等离子体法	<500	1000~ 20000	等 离 子 体 反应器	<80	离子管结 痂	少量氧 化物和臭 氧	需要高压设备,占 地面积大,但反应速 率较快
	光催化法	<500	10~ 100000	光解-催化 反应器	<250	催化剂失 活	少	无需化学用品但反 应速率较慢
	生物过滤	500~1000 (水溶性 差)	1000~ 150000	填料床	10~45	填料易老 化,易填堵	无	
生物技术	生物滴滤	1000~5000 (亲水)	1000~ 100000	填料床	10~45	易产生污 泥,生物过 量积累	需处理 废水	对微生物生存环境 要求较高,装置体积 大,反应周期长
	膜生物反应 器	<500 (负荷高)	<3000	膜组件	10~45	膜通量低 生物质积累	污染少	

收类技术进行气体的回收利用,再用吸附或者光催化等销毁类技术进行低浓度的有机物分子去除。

Wantz 等^[41]发现了一种非水相液体(NAPL),在进入两相分配生物反应器(TPPB)之前,可通过单独的气液接触器吸收去除气流中的 VOCs。NAPL 目标 VOCs 具有比水更高的亲和力,并且含有微生物和其生长所需的营养物质的水相。因此,这种反应器可以用于去除水中可溶性较差的化合物,并提高其生物降解率。Saoud 等^[42]研究了一种适用于光催化等离子体工艺的商用玻璃纤维组织(涂有 TiO₂ 的玻璃纤维组织)用来在光催化和介质阻挡放电(DBD)两者耦合的方式下降解丁烷-2,3-二酮和庚烷-2-酮,原理如图 3。研究发现,这 2 种氧化技术的协同作用可以提高降解效率(等离子体降解效率为 5.09%,光催化降解效率为 24.39%,结合性降解效率为 35.15%)控制氧化副产物的形成。

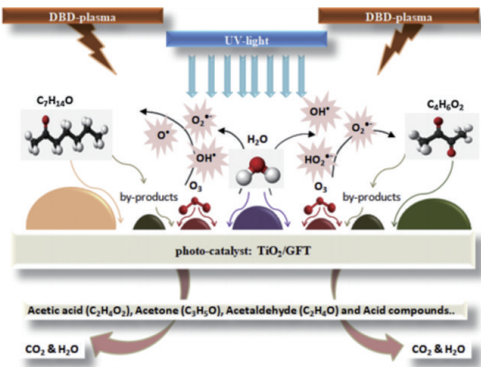


图3 在 DBD-等离子体/光催化体系下去除丁烷-2,3-二酮和庚烷-2-酮的机理

4 结论

VOCs 成分复杂,对人体和环境危害极大,由于 VOCs 种类繁多、特性各不相同,针对不同种类的污染物应针对其特点采取相应的处理技术。但各类

技术具有不同程度的局限性,除了研发出新材料新技术等提高单一技术的降解效率,应探究采取吸附法、等离子体放电技术、膜改性技术及多种方式并存的联合技术,改进载体特性并发挥不同技术的协同效应,以实现更优的降解效果的同时减少二次污染。虽然组合技术有着更好的处理效果,但其昂贵的造价及运行成本使其无法广泛应用于工业领域中,如何降低成本、使工艺操作趋于简单化,是以后重点关注的方向。

参考文献(References)

- [1] Nguyen H P, Mi J P, Sang B K, et al. Effective dielectric barrier discharge reactor operation for decomposition of volatile organic compounds[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 198: 1232–1238.
- [2] 代雪萍, 王焱, 谢晓峰, 等. 挥发性有机物治理技术研究现状[J]. *材料工程*, 2020, 48(11): 8.
- [3] Zhang G, Liu Y, Zheng S, et al. Adsorption of volatile organic compounds onto natural porous minerals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 317–324.
- [4] 叶代启, 刘锐源, 田俊泰. 我国挥发性有机物排放量变化趋势及政策研究[J]. *环境保护*, 2020(15): 23–26.
- [5] 盛楠, 魏周好胜, 陈明功, 等. 喷漆废气处理技术研究进展[J]. *化工进展*, 2017, 36(4): 1434–1447.
- [6] 梁小明, 孙西勃, 徐建铁, 等. 中国工业源挥发性有机物排放清单[J]. *环境科学*, 2020, 41(11): 6–14.
- [7] 刘忠生, 王海波, 王新, 等. 炼油厂储罐 VOCs 和恶臭治理新技术[J]. *炼油技术与工程*, 2018, 48(6): 60–64.
- [8] Tan Z, Lu K, Jiang M, et al. Exploring ozone pollution in Chengdu, southwestern China: A case study from radical chemistry to O_3 -VOC- NO_x sensitivity[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636: 775–786.
- [9] Liu X, Chen Y, Zeng S, et al. Structure optimization of tailored ionic liquids and process simulation for shale gas separation[J]. *AIChE Journal*, 2020, 66(2): 18.
- [10] Alfredo-Santiago R C, Pierre-François B, Solène Guihéneuf, et al. Assessment of VOC absorption in hydrophobic ionic liquids: Measurement of partition and diffusion coefficients and simulation of a packed column[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 1416–1426.
- [11] Wang W, Ma X, Grimes S, et al. Study on the absorbability, regeneration characteristics and thermal stability of ionic liquids for VOCs removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 353–359.
- [12] Xu R N, Dai C G, Mu M L, et al. Highly efficient capture of odorous sulfur-based VOCs by ionic liquids[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123507.
- [13] Chen C C, Huang Y H, Huang S M, et al. Hydrophobic deep eutectic solvents as attractive media for low-concentration hydrophobic VOC capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130420.
- [14] 庄瑞杰, 于庆君, 唐晓龙, 等. 介孔硅基分子筛吸附去除挥发性有机化合物的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(15): 15013–15020.
- [15] Li X, Zhang L, Yang Z, et al. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235: 116213.
- [16] Zhu L, Shen D, Luo K H. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 122102.
- [17] Yang C, Guo M, Pi Y, et al. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 1128–1153.
- [18] Hou B, Zhao Y, Sun W, et al. Glycine based modification of activated carbons for VOCs adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2021, 7: 100126.
- [19] Liu J, Shi N, Wang T, et al. Significant enhancement of VOCs conversion by facile mechanochemistry coupled MnO_2 modified fly ash: Mechanism and application[J]. *Fuel*, 2021, 304: 121443.
- [20] 沈永恒. 咪唑类离子液体改性聚偏氟乙烯膜制备及其对制药废水中 VOCs 分离研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2021.
- [21] Abraham J, Jose T, Moni G, et al. Ionic liquid modified multiwalled carbon nanotube embedded styrene butadiene rubber membranes for the selective removal of toluene from toluene/methanol mixture via pervaporation[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 95: 594–601.
- [22] Vopicka O, Moravkova L, Vejrazka J, et al. Ethanol sorption and permeation in fluoropolymer gel membrane containing 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquid[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2015, 94: 72–77.
- [23] Yi S, Wan Y. Volatile organic compounds (VOCs) recovery from aqueous solutions via pervaporation with vinyl-

- triethoxysilane-grafted-silicalite-1/polydimethylsiloxane mixed matrix membrane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 1639–1646.
- [24] Kamal M S, Razzak S A, Hossain M M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)—A review[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 140: 117–134.
- [25] 户英杰, 王志强, 程星星, 等. 燃烧处理挥发性有机污染物的研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37(1): 319–329.
- [26] 李长英, 陈明功, 盛楠, 等. 挥发性有机物处理技术的特点与发展[J]. *化工进展*, 2016, 35(3): 917–925.
- [27] Lü L, Wang S, Ding Y, et al. Mechanistic insights into the contribution of Lewis acidity to brominated VOCs combustion over titanium oxide supported Ru catalyst[J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 128112.
- [28] Zhang Z X, Jiang Z, Wen F, et al. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review[J]. *Catalysis Today*, 2016, 264: 270–278.
- [29] Liu G, Tian Y, Zhang B, et al. Catalytic combustion of VOC on sandwich-structured Pt@ZSM-5 nanosheets prepared by controllable intercalation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 367: 568–576.
- [30] Dong F, Han W G, Guo Y, et al. CeCoOx-MNS catalyst derived from three-dimensional mesh nanosheet Co-based metal-organic frameworks for highly efficient catalytic combustion of VOCs—ScienceDirect[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 405: 126948.
- [31] Han F, Li M, Zhong H, et al. Product analysis and mechanism of toluene degradation by low temperature plasma with single dielectric barrier discharge[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2020, 24(9): 673–682.
- [32] Zhang Q, Xie L, Lu J, et al. Catalytic removal of gaseous styrene using DBD combined with NiO/Pyrite composite[J]. *Solid State Sciences*, 2020, 102: 106167.
- [33] Wu K, Sun Y, Liu J, et al. Nonthermal plasma catalysis for toluene decomposition over BaTiO₃-based catalysts by Ce doping at A-sites: The role of surface-reactive oxygen species[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405: 124156.
- [34] Zhou L L, Shen Z Z, Wang S B, et al. Construction of quantum-scale catalytic regions on anatase TiO₂ nanoparticles by loading TiO₂ quantum dots for the photocatalytic degradation of VOCs[J]. *Ceramics International*, 2021, 47: 21090–21098.
- [35] Mahmood A, Shi G S, Wang Z, et al. Carbon quantum dots-TiO₂ nanocomposite as an efficient photocatalyst for the photodegradation of aromatic ring-containing mixed VOCs: An experimental and DFT studies of adsorption and electronic structure of the interface—ScienceDirect[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 401: 123402.
- [36] Han M F, Wang C, Yan F. Treatment of hydrophobic volatile organic compounds using two-liquid phase biofilters[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 641(1): 1447–1454.
- [37] Prikyai K, Watsuntorn W, Rene E R, et al. Performance of an air membrane bioreactor for methanol removal under steady and transient state conditions[J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127514.
- [38] Rolewicz-Kalińska A, Lelicińska-Serafin K, Manczarski P. Volatile organic compounds, ammonia and hydrogen sulphide removal using a two-stage membrane biofiltration process[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2021, 165: 69–80.
- [39] Dewidar A A, Sorial G A. Effect of surfactin on removal of semi-volatile organic compound: Emphasis on enhanced biofiltration performance[J]. *Environmental Research*, 2020, 193(8): 110532.
- [40] 武宁, 杨忠凯, 李玉, 等. 挥发性有机物治理技术研究进展[J]. *现代化工*, 2020, 40(2): 17–22.
- [41] Wantz E, Kane A, Lhuissier M, et al. A mathematical model for VOCs removal in a treatment process coupling absorption and biodegradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130106.
- [42] Saoud W A, Assadi A A, Kane A, et al. Integrated process for the removal of indoor VOCs from food industry manufacturing: Elimination of Butane-2, 3-dione and Heptan-2-one by cold plasma-photocatalysis combination[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, 386: 112071.

Research progress of volatile organic compounds treatment technologies

YU Miaofei¹, MI Junfeng^{2*}, DU Shengnan², ZHANG Xuejia³

1. College of Civil Engineering, Liaoning University of Petrochemical Technology, Fushun 113001, China

2. College of Petroleum and Natural Gas Engineering, Liaoning University of Petrochemical Technology, Fushun 113001, China

3. Petrochina Guangdong Petrochemical Company, Jieyang 522000, China

Abstract With the development of industrial production, the emission of volatile organic compounds and pollutant components continue to increase. A variety of technologies and processes for treatment of VOCs have emerged. This paper briefs the typical characteristics of VOCs, summarizes and compares corresponding physical, chemical and biological treatment technologies, and summarizes in detail the treatment technologies such as adsorption, plasma and biological methods. The traditional treatment technology has low cost, mature technology and large processing capacity, but it can not meet the current situation of industrial production, especially decomposition of a variety of mixed polluting gases. Emerging technologies and combined technologies have the advantages of high purification efficiency, no secondary pollution and low energy consumption, which will be a continuous research hotspot in the future. By analyzing the current emission characteristics of VOCs and the corresponding treatment technologies, this paper discusses the most significant advantages and disadvantages of each technology as well as the difficulties that need to be overcome in the future. Finally, the future improvement direction and trend of VOCs treatment methods are put forward.

Keywords volatile organic compounds; source characteristics; adsorption method; plasma method; biotechnology ●



(责任编辑 王丽娜)