

Control and resource recovery of industrial volatile organic compounds

Zeli WANG^{1,2}, Xingang LI^{1,2*}, Chenggong ZHENG^{1,2}, Lin HE^{1,2}

1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

2. National Engineering Research Center of Distillation Technology, Tianjin 300072, China

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) are primary sources of atmospheric pollution. Their huge emissions cause enormous harm to both the human health and the ecological environment. Various recovery and destruction control technologies of industrial VOCs gas, including adsorption, desorption, condensation, membrane separation, regenerative thermo oxidizer (RTO), regenerative catalytic oxidizer (RCO), biofiltration, photocatalytic oxidation and non-thermal plasma oxidation, have been reviewed. Their advantages and disadvantages, range and status of industrial applications, and future research directions were analyzed from the perspective of chemical engineering. Scientific research and industrial application of various abatement methods have got lots of impressive progresses, which have greatly improved the emission reduction of VOCs. However, there are still existing some problems in the current industrial VOCs control process, such as the dilemma between recovery methods and destruction methods, the treatment of VOCs gas with low concentration, large flow rate and small VOCs molecule, the disposal of VOCs gas mixed with organic and inorganic impurity, the low efficiency of single method to control the VOCs gas and so on. The solution should be promoted by the cooperation of engineers in environmental protection field and relative chemical technology. From the technical view, the process, technology and equipment of various control methods, especially recovery methods, should be further improved. Integration and coupling of different treatment modes could improve the treatment efficiency of VOCs gas and the economic benefits while reducing the energy consumption. The best way to reduce or block the emission of VOCs was to control at the source by optimizing the equipment or find the alternatives of VOCs. It could reduce the workload in later VOCs treatment. And the reduction in unorganized emission has great significance for human health and ecological environment.

Key learning points:

- (1) Various control technologies of industrial VOCs were reviewed from the perspective of advantages and disadvantages, range and status of industrial applications, and future research directions.
- (2) The exiting problems and solutions of VOCs gas treatment were summarized, and the future research focuses were suggested to the difficult sections.
- (3) Controlling at the source was the most efficient and environmental-friendly way to reduce the emission of VOCs.

Key words: volatile organic compounds; process control; resourcilization and recovery

收稿: 2019-03-01, 修回: 2019-04-19, 网络发表: 2019-06-04, Received: 2019-03-01, Revised: 2019-04-19, Published online: 2019-06-04

基金项目: 天津市科技计划资助项目(编号: 17ZXSTSF00070)

作者简介: 王泽利(1995-), 男, 河北省承德市人, 硕士研究生, 化学工程专业, Tel: 15122656750, E-mail: 2016207487@tju.edu.cn; 李鑫钢, 通讯联系人, Tel: 13802120350, E-mail: lxxg@tju.edu.cn.

引用格式: 王泽利, 李鑫钢, 郑成功, 等. 工业挥发性有机污染物控制与资源化利用. 过程工程学报, 2019, 19(增刊 1): 35-44.

Wang Z L, Li X G, Zheng C G, et al. Control and resource recovery of industrial volatile organic compounds (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(S1): 35-44, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219159.

工业挥发性有机污染物控制与资源化利用

王泽利^{1,2}, 李鑫钢^{1,2*}, 郑成功^{1,2}, 何林^{1,2}

1. 天津大学化工学院, 天津 300072

2. 精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072

摘要: 综述了多种不同的工业挥发性有机污染物(VOCs)控制技术, 从工程应用角度分析了其适用范围、优缺点、应用现状和研究方向等。在此基础上, 针对目前工业 VOCs 控制过程存在的低浓度大风量 VOCs 处理问题、复杂 VOCs 废气体系处理问题及单一控制方法治理效率低等问题, 提出对现有工艺技术设备的优化建议、不同处理方式集成组合、源头治理等改进手段, 从宏观角度探讨了 VOCs 资源化的社会发展需求及解决方案。

要 点:

- (1) 从适用范围、优缺点、应用现状和研究热点等角度综述了不同 VOCs 控制技术。
- (2) 分析了目前 VOCs 废气治理中存在的问题及解决方案, 探讨了部分 VOCs 控制研究方向。
- (3) 从宏观角度和技术角度探讨了 VOCs 资源化路线的可行性和必然性。

关键词: 挥发性有机污染物; 过程控制; 资源化回收

中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2019)S1-0035-10

1 前 言

挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是大气污染的重要来源之一^[1]。VOCs 包含脂肪烃、芳香烃、醇类、醛类、酮类及其卤代、含氮、含硫衍生物^[2,3]。大气中的 VOCs 源于自然排放和人为排放两种方式^[4]。随着工业的发展和人类生活水平的提高, 人为排放占比日益加重^[5,6]。人为排放的 VOCs 主要来源于石化、汽车等交通工具化石燃料燃烧不完全而产生的尾气及印刷、制药、油漆、涂料、家具制造等行业在有机物使用、运输、存储过程中的泄露和排放 VOCs 废气^[7,8]。

VOCs 的挥发性会使有害物质随大气流动而扩大污染范围, 并经光化学应对大气、土壤、水源环境和人类健康产生危害^[9,10]。其中, 卤代烃的危害最常见, 其与大气臭氧在光照条件发生反应, 破坏臭氧层结构, 进而增加紫外线照射对人类健康和动植物生长的危害。VOCs 中的烃类、酮类、酯类等通过皮肤、黏膜及呼吸等形式刺激和损害人体^[11,12]。在低风速、干燥及强光照等条件下, 空气中的 VOCs 还可与 NO_x 等反应形成臭氧(O₃)及二次细颗粒物(PM_{2.5})^[13]。在重度雾霾天气中, VOCs 对细颗粒物的贡献率高达 25%以上^[14]。

VOCs 的控制方式可分为末端治理和源头控制。按照物质转化方式, 末端治理方式大致可分为两大类: 一类是回收利用技术, 即通过物理或化学方法将其回收或转化利用, 如吸附、吸收、冷凝、膜分离等; 另一类是分解或降解技术, 即通过反应将 VOCs 转化成 H₂O 和 CO₂ 等无害物质, 如燃烧技术、生物降解技术、低温等

离子体氧化技术、催化氧化技术等。

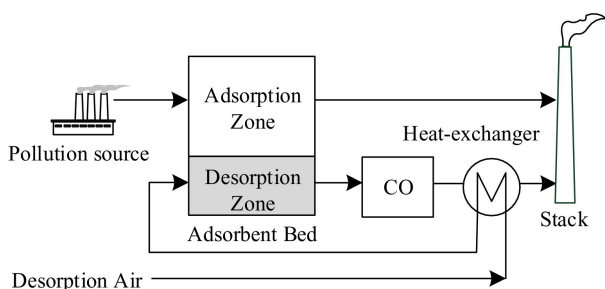
本工作从工程应用角度对现有 VOCs 治理技术的适用范围、优缺点、研究热点及发展方向进行了详细阐述和总结, 为后续相关治理工作提供参考。同时, 初步探讨了目前 VOCs 治理工作中存在的工程与研究问题和难点, 希望给未来 VOCs 治理的科研工作和工程应用提供建议和参考。

2 VOCs 末端治理技术

2.1 回收技术

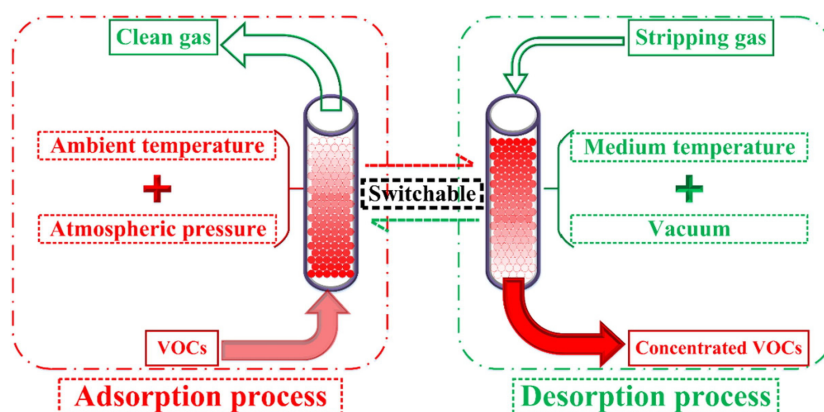
废气中的 VOCs 具有较高的回收价值且可循环利用时, 常采用回收方式将 VOCs 回收再利用, 如采用冷凝、膜分离等方式直接回收高浓度的 VOCs, 也可引入第三组分对 VOCs 进行间接回收, 即吸附和吸收等。

由于范德华力的存在, 吸附剂通常对大部分 VOCs 具有吸附作用, 使吸附技术可用于处理复杂废气体系^[15,16]。同时, 不同吸附剂由于其结构和表面性质的差异, 对不同浓度和种类的 VOCs 具有优异的吸附性能, 因此吸附剂的优选使吸附工艺适用性良好^[17,18]。微孔内极强的吸附势可较彻底地吸附低浓度废气内的 VOCs, 实现零排放^[19,20]。基于上述优点, 吸附法在 VOCs 控制中应用广泛。经吸附富集的 VOCs 在脱附后可一定程度提浓, 部分工况下经脱附提浓的废气可直接进入反应工段作为原料使用, 或将吸附作为提浓手段与氧化技术等结合(如图 1 所示)^[21]提高 VOCs 处理效率。但若回收液态 VOCs, 需将其冷凝, 通过精馏等技术分离纯化^[19]。

图 1 吸附与氧化技术组合处理 VOCs 示意图^[21]Fig.1 The schematic diagram of adsorptive concentration-catalytic (CO) oxidation^[21]

吸附剂的选择是吸附工艺的核心,理想的吸附剂应具备吸附容量大、选择性高、吸附速率和脱附速率快速、吸附热低、脱附比高、循环利用性能优良且廉价易得。工业吸附 VOCs 最常用的吸附剂为活性炭,颗粒内的大量微孔使其对各类 VOCs 的平衡吸附量均较高,同时其

廉价易得的特点满足废气处理设备投资要求^[22],但可燃性和较大的吸附热效应使其在吸附过程中具有一定的燃爆风险,限制了其在处理含氧废气或特定种类 VOCs 中的应用^[23],较强的吸水性降低了其对含湿 VOCs 的选择性。同时,活性炭内极强的吸附势使脱附过程中大部分吸附质被困在吸附剂孔道中难以脱附,脱附率低,循环利用性能差^[24]。针对此类脱附难度较高的吸附剂,常规的升温或减压操作难以获得较高的脱附效率,或所需温度和压力条件较严苛。Sui 等^[15]系统地研究了不同浓度苯系物在活性炭、硅胶等吸附剂上的吸附和脱附行为,并针对吸附剂脱附速率低、提浓效果差的问题开发出一种变温变压协同脱附技术(如图 2 所示),在中度脱附温度(55℃)下即可显著提高吸附剂的脱附效率(由 34.52%增至 68.34%),实现 VOCs 资源化回收。

图 2 变温变压协同脱附示意图^[15]Fig.2 Schematic flowchart of pressure swing adsorption (VSA) and temperature swing adsorption (TSA), synergistically^[15]

目前,对吸附技术的研究热点大多集中于开发新型吸附剂,通过改良吸附剂结构参数(比表面积、孔容积、孔径分布等)和改性内表面官能团以达到提高吸附量和 VOCs 选择性的目的^[25,26]。除现有活性炭、硅胶的改性及优化外,大量新型材料的开发(有序硅材料^[27,28]、金属有机骨架化合物^[29,30]等)引起了新一轮对 VOCs 吸附剂的研究热潮。

吸收技术要求吸收剂对 VOCs 有较大的溶解度和较高的选择性,同时吸收剂还需具备低粘度、较高的扩散系数、足够低的饱和蒸气压(难气化)、低毒、不易燃等特性^[31,32]。目前工业上常用的 VOCs 吸收剂有水、有机溶剂(柴油、洗油等矿物油)、水溶性吸收剂(酸液或碱液等)、乳状液和微乳液等,吸收过程采用与精馏技术相似的气液相传质装置,但吸收装置对尾气中的雾沫夹带量要求更高,需加装除沫装置避免净化气体中的小液滴污染环境。实际应用中,吸收剂是否合适需大量实验

提供依据,故合适吸收剂的选择一定程度上限制了吸收工艺处理 VOCs 的应用和推广。同时,一些吸收剂只对废气中部分 VOCs 组分的适用性较好^[32],后续吸收剂回收过程能耗较高且易产生废水造成二次污染。近年来,由于吸收剂的局限性,针对吸收工艺处理 VOCs 的研究较少。

冷凝技术的原理简单,发展较成熟^[33],适用于处理浓度和沸点较高的 VOCs 废气。对部分沸点较低的 VOCs,仅通过冷凝技术将 VOCs 浓度降低至环保标准所需装置末端冷凝介质的温度较低,为节约冷量、降低能耗,常将冷凝工艺与吸附等工艺结合实现 VOCs 达标排放,或采用冷凝技术回收经吸附或膜分离提浓的 VOCs 气体。冷凝技术的能耗集中在冷量消耗上,之前大部分研究集中于工艺流程的优化以节约冷量消耗,部分研究针对含湿 VOCs 处理过程中换热器结霜问题^[34]。

膜分离回收 VOCs 是近年来发展的一种新的回收

技术。膜材料对低碳烃或小分子 VOCs 具有良好的富集作用,在烯烃分离、CO₂ 分离等领域的应用前景较好。膜分离技术对原料气要求较高,如果废气不够洁净,所含粉尘和液滴等杂质易附着在膜表面,降低膜通量。此外,采用膜分离技术在设备投资、膜通量及膜的耐高温性等方面还存在较大的提升空间,以促进膜技术治理

VOCs 的工业化应用。目前,膜技术研究方向主要集中在新型膜组件的研发和现有膜组件的改良^[35,36]。部分研究^[37,38]将膜分离与催化氧化技术结合,将催化剂附着在膜基底上,利用膜的选择透过性截留 VOCs 废气中的颗粒物质,简化操作的同时可保持催化剂的高效活性(如图 3 所示)。

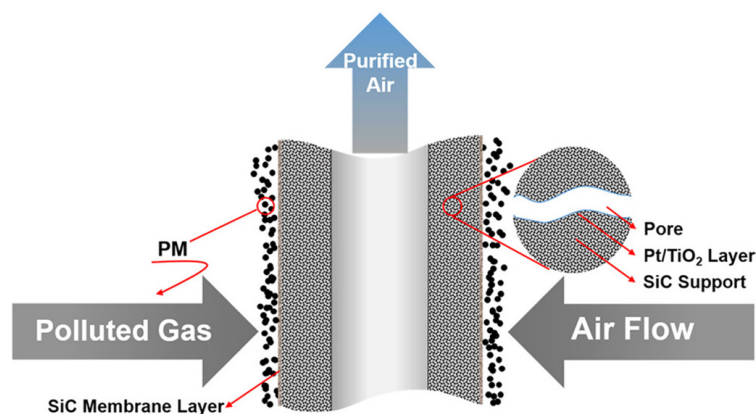


图 3 SiC@TiO₂/Pt 催化膜示意图^[37]

Fig.3 Schematic diagram of the SiC@TiO₂/Pt catalytic membrane^[37]

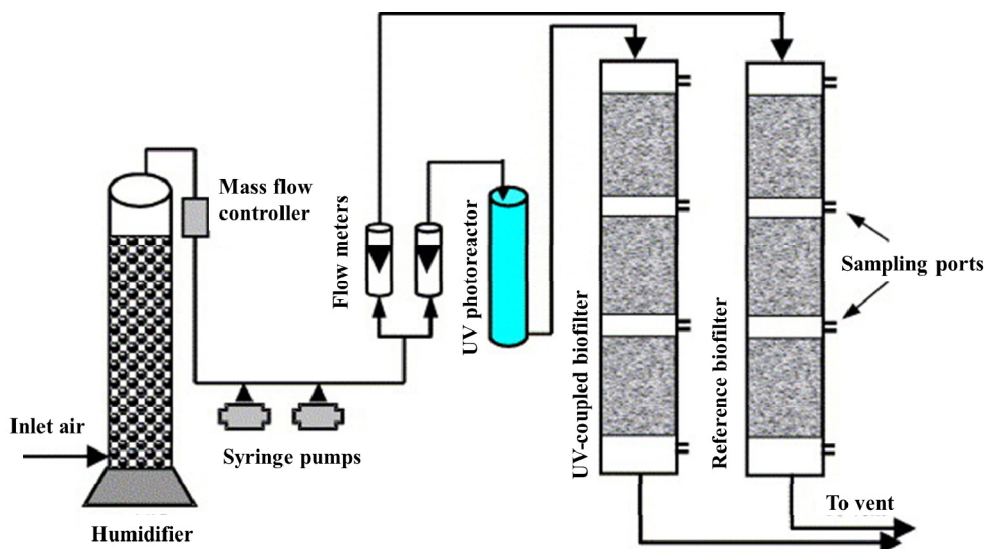
2.2 分解/降解技术

燃烧技术分为蓄热式热力燃烧(Regenerative Thermo Oxidizer, RTO)和蓄热式催化燃烧(Regenerative Catalytic Oxidizer, RCO)两大类。燃烧技术通常应用于处理只含碳、氢、氧三种原子而不含硫氮杂原子的 VOCs 废气,以避免产生 NO_x、SO_x 等大气污染物。RTO 技术常采用陶瓷填料等耐火材料作蓄热材料,蓄放热过程中系统将燃烧后的高温气体用于预热进入系统的 VOCs 废气,热回收率一般在 90% 以上,有效减少了辅助燃料的使用。由于 RTO 已广泛应用于处理工业 VOCs 废气,近年来针对性研究较少,只有部分研究针对燃烧炉内 VOCs 浓度和温度的数值模拟,旨在对其工业设计过程提供指导^[39]。RCO 技术是在 RTO 技术的基础上加入催化氧化单元以降解 VOCs 污染物,其本质是气固相催化氧化反应。催化剂的使用降低了 VOCs 降解所需的活化能和反应温度(RTO 燃烧温度大于 800℃,RCO 燃烧温度一般为 200~400℃),使其能耗低于 RTO。目前,用于 RCO 的催化剂主要分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂两类。贵金属催化剂通常将 Pt, Pd, Au 等贵金属活性组分负载于 SiO₂、分子筛、Co₃O₄ 及 MnO₃ 等载体表面,以降低贵金属的使用量,同时提高催化剂的表面积,提升活性组分的分散程度^[40]。目前,引入过渡金属对催化剂进行改性^[41]和双组分贵金属催化剂的开发^[42]是贵金属催化剂的研究热点。贵金属催化剂成本较高,同时废气中的 CO 或含硫、含氯杂质易使催化剂中毒。为降

低催化剂成本,提高其对杂质的耐受性,大量研究采用 Mn 基、Cu 基、Ce 基的非贵金属催化剂代替贵金属催化剂。常用的非贵金属催化剂有钙钛矿结构、尖晶石结构、复合过渡金属氧化物催化剂、负载型催化剂等^[43]。目前对非贵金属催化剂的研究主要集中于改性催化剂和合成新型催化剂以提高催化活性及高温稳定性^[44,45]。

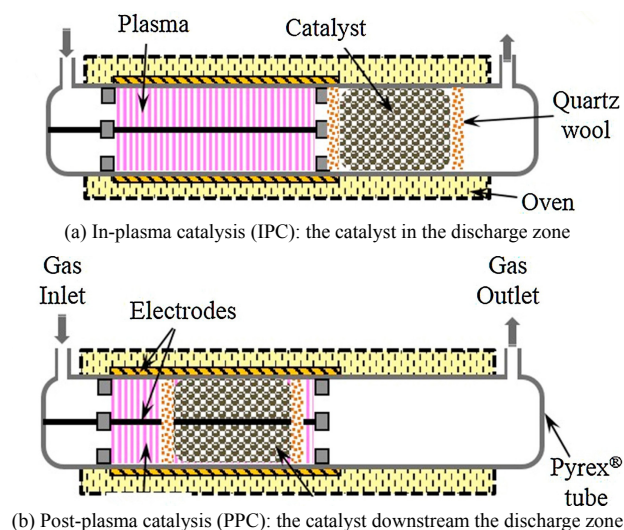
生物降解技术采用微生物对 VOCs 进行降解转化,最常用的反应器形式有生物过滤、生物滴滤、生物洗涤等,其对低浓度 VOCs 处理效率较高^[46]。生物降解技术最早用于处理含硫化物和氨气等废气,随着技术的发展逐渐用于处理 VOCs^[47,48],对水溶性 VOCs 的处理效率较好,由于气液两相之间的传质阻力使其对非水溶性 VOCs 的降解速率偏低^[49]。因此,大部分研究工作在降低疏水 VOCs 气液相间的传质阻力,如采用添加表面活性剂、真菌生物催化等手段对 VOCs 进行降解^[50]。此外,还有学者提出将生物降解与紫外光处理结合(如图 4 所示)^[51]或与生物酶降解、磁场辅助降解等结合^[52,53],可将难处理的 VOCs 转化成中间小分子,增加生物降解的处理效率。

光催化氧化法对部分 VOCs 净化效果显著,且反应条件温和,可在常温常压下进行,适用于处理量较小、浓度较低的有机废气净化^[54]。但光催化反应对光照要求苛刻,中间产物沉积在催化剂表面会降低催化剂对有机物的分解效率,甚至造成催化剂中毒。另外,催化剂本身存在量子效率低、固定困难等问题。光催化法的核心

图4 紫外-生物过滤集成流程示意图^[51]Fig.4 Experimental set-up for the integrated UV-biofiltration experiments^[51]

在于催化剂的选择与开发，目前最常用的光催化剂是 TiO_2 ^[55]，新型催化剂还有金属、金属氧化物或非金属元素等负载的复合光催化剂等^[53,56]。有研究^[20]将光催化剂与吸附剂耦合，利用吸附剂的吸附作用增强光催化剂的反应效率，同时利用光催化将 VOCs 反应降解成小分子，促进吸附。

低温等离子体氧化法是通过高强度电场中产生的自由电子和自由基，将活化的 VOCs 转化为小分子，适于处理中低流量、低浓度的 VOCs^[57]，工业上处理苯系 VOCs 有一定效果。但该方法降解 VOCs 仍存在降解不完全、效率低、产生多种副产物等问题，大多数研究将其与吸附技术(见图5)^[58]或催化氧化技术(见图6)^[59]等组合，进一步提高 VOCs 的降解效率，减少副产物生成。但研究大多集中于等离子体与催化剂的相互作用机理、VOCs 的氧化机理理论研究和实验室规模的小试研究，组合技术的工业化较少^[60]。

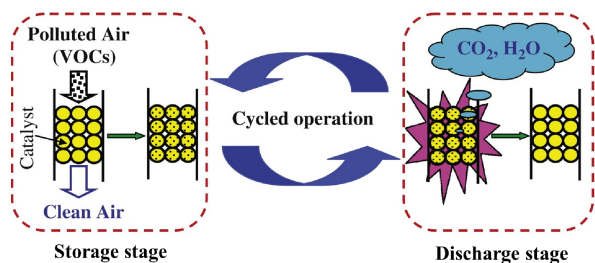
图6 等离子体-催化处理 VOCs 原理示意图^[59]Fig.6 Schematic of the plasma-catalytic reactor^[59]

3 VOCs 废气治理中存在的问题及解决方案

挥发性有机污染物的控制已成为国内环保关注的重点，控制与资源化技术的优化与创新研究势在必行。目前，对 VOCs 的治理已取得了显著成效，但面对废气中 VOCs 种类繁多、实际工况条件复杂多变等问题，治理过程仍需通过多方面的研究与创新来推进。

3.1 含卤、硫、氮 VOCs 的处理方案

销毁技术在处理只含 C, H, O 三种元素的 VOCs 时，完全反应产物为 CO_2 和 H_2O ，而处理含卤素或硫氮杂原子的 VOCs 时，部分销毁技术易产生二次污染物或有害

图5 循环吸附储放-等离子体催化处理 VOCs 原理示意图^[58]Fig.5 The working principle of the (cycled storage-discharge) CSD plasma catalytic process for VOCs removal^[58]

产物,限制了其在处理此类 VOCs 中的应用。

目前,针对含卤 VOCs 的销毁技术研究主要集中于催化燃烧^[61]、电化学技术^[62]、光催化氧化技术、生物降解技术等。催化燃烧技术可将含卤有机物完全氧化为 CO₂、H₂O 和 HCl^[63],燃烧尾气用碱洗或水洗去除 HCl,可实现尾气达标排放,常用的催化剂有铈、钛、钴与过渡金属的混合氧化物等。含硫、含氮的 VOCs 多为有刺激性气味的气体,生物降解技术对其处理效果良好,可将含硫、含氮 VOCs 完全氧化为稳定的硫酸盐、硝酸盐或亚硝酸盐,其它氧化技术处理则易产生硫氮氧化污染物^[64]。销毁技术处理含杂原子 VOCs 过程中产生的污染物或副产物需后续处理,一定程度增加了能耗和费用。与销毁技术相比,回收技术不会增加额外的工艺过程,目前针对此类 VOCs 的回收研究主要集中在高效回收剂(吸收剂、吸附剂)的开发^[65,66],旨在降低回收剂的使用量,提高回收剂寿命。

针对含卤、含硫、含氮 VOCs,各类销毁技术和回收技术的选择和取舍应在满足排放标准的前提下比较其经济性,尽可能降低经济成本。销毁技术应尽量采用能生成稳定无害产物或二次污染物种类较少、易处理的技术,以降低后续流程的复杂程度。

3.2 低浓度、大风量、小分子 VOCs 废气的处理

对高浓度且具有较高经济价值的 VOCs 废气,通常采用冷凝、吸附-冷凝组合、膜分离及吸收等方式对其进行回收再利用,能为工厂带来较高的经济效益。而小风量、低浓度 VOCs 废气处理方式的选择则需考虑废气种类、回收价值等因素,以经济消耗为依据对各类处理方式进行评定。一般而言,种类单一、价格较高的 VOCs 可采用吸附-冷凝等方式回收,而复杂低浓度废气中 VOCs 再利用难度大,回收的经济效益相对较低,目前一般采取销毁技术将其除去。

低浓度、大风量 VOCs 废气治理存在投资成本、运行费用高等问题,目前对这类废气工业上应用 RTO 和 RCO 技术效果较好,但由于废气中 VOCs 浓度较低,需持续补充大量燃料以维持反应温度,能耗较大。虽然氧化燃烧将 VOCs 转化为 CO₂ 和 H₂O 等小分子,但大量排放终归是弊端,浪费资源,尤其针对大风量废气中 VOCs 种类较单一、回收价值较高的工况,采用回收技术投资成本和运行费用又较高,未来研究的主要方向:(1) 低浓度 VOCs 组分的高效富集;(2) 大风量气体处理设备小型化;(3) 富集后的气体(或液体)分离与资源化。

除此之外,低浓度下,大部分低沸点、小分子量的 VOCs 经济性回收处理也是难题之一。从材料、设备、

工艺角度出发,将低成本回收利用此类 VOCs 废气是未来值得思考和攻关的难题。

3.3 VOCs 废气中成分复杂的问题

科学研究中往往采用单组分 VOCs 研究处理方法的效率。而实际工业中 VOCs 来源复杂,废气中所含 VOCs 组分通常不只一种。不同种类 VOCs 往往存在较大差异,如极性 VOCs 与非极性 VOCs 的混合物、烃类物质有机物和非烃类有机物(含卤素原子、氮原子或硫原子等)的混合物。目前针对此类混合 VOCs 处理的研究较少。

吸附(或吸收)过程中,极性 VOCs 和非极性 VOCs 对吸附剂(或吸收溶剂)的作用力存在差异,导致吸附剂(或吸收溶剂)对混合 VOCs 的吸附(或吸收)往往具有选择性。而烃类有机物和非烃类有机物混合采用销毁法则易产生二次污染。由此可见,未来的研究方向应集中针对工业中出现概率较高的 VOCs 混合物,通过对现有吸附剂的改性或合成新型吸附剂提高对多组分混合 VOCs 的吸附量。而采用回收方法得到的多组分 VOCs 凝液由于成分复杂往往难以直接利用,且回收量较少、分离的设备和人工投资较大,自行分离经济效益差。建议可与 VOCs 的生产工厂合作,将多组分 VOCs 凝液用作精馏或萃取等设备的原料,在不影响原设备运行的基础上,对 VOCs 凝液分离利用。

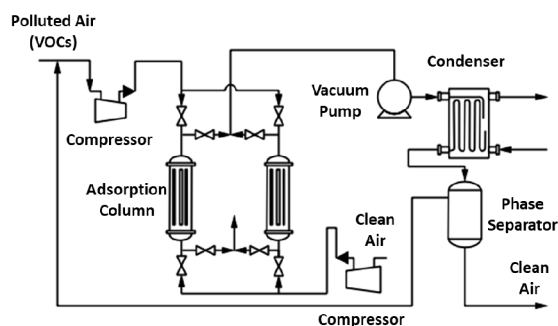
此外,VOCs 废气中可能混入一些无机废气,如氯化氢、氮和硫的氧化物、水蒸气等,或含粉尘颗粒物、液滴或高粘度物质等。此类 VOCs 往往对处理设备或材料有一定危害,使催化剂失活或中毒、降低吸附剂对目标 VOCs 的吸附量和选择性。工业应用中通常先进行预处理,如用水或其它溶剂吸收 VOCs 废气杂质、用干燥吸附剂除水。未来的研究还应努力提高设备和材料对杂质的耐受性。

3.4 末端控制过程中组合技术的开发与设计

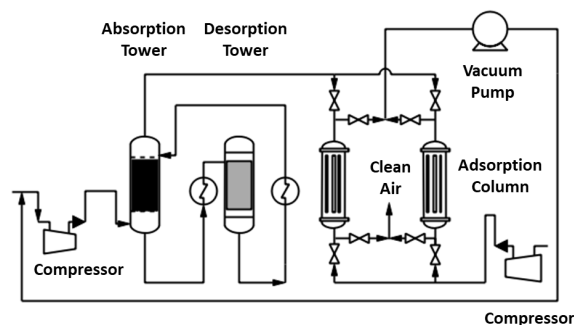
实际生产过程中,需根据 VOCs 废气的物性组成,包括 VOCs 种类、浓度范围、含水量、流量、粉尘颗粒物或其它易燃易爆杂质含量、生产现场状况等,设计治理方案。但由于 VOCs 废气来源多样、种类各异、气体流量不同,单一治理方法由于其自身特性及实际工况的约束性,通常难以达到严格的环保排放要求,需多种技术组合。如采用销毁技术对卤代烃、含硫、含氮 VOCs 进行处理会产生酸性气体,需结合吸收或反应进行转化,才能达到排放指标。回收储罐呼吸阀尾气,单纯采用冷凝难以达标,且成本较高,采用吸附或膜分离与冷凝技术结合则可在综合成本相对较低的情况下达标排放。如图 7(a)所示,利用吸附-冷凝技术处理含甲苯、

乙酸乙酯、乙醇、DMF 二氯甲烷等的混合废气，脱附提浓后的气体经压缩冷凝后回收，不凝气返回吸附系统循环以保证排放气体达标；如图 7(b)所示，利用吸收-吸附技术处理混合 VOCs 废气，废气经吸收塔吸收后，塔顶气相送往吸附系统吸附后可达标排放，脱附后的气体返回吸收塔循环吸收，塔底液相经油水分离即可回收不溶性 VOCs。组合技术还包括吸附-燃烧处理技术[图 7(c)]、膜分离-吸附处理技术[图 7(d)]、吸附-光催化氧

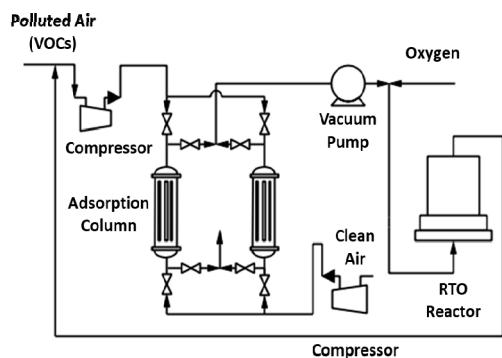
化处理技术、膜分离-生物过滤处理技术、低温等离子体-催化氧化处理技术等。通过不同技术的组合，可在有效除去或资源化回收 VOCs 的同时，减少设备投资和运行成本。因此，根据不同工况，开发组合处理技术将是未来 VOCs 治理技术的发展方向之一。在制药行业、农药生产行业、精细化工、胶带生产与涂料生产行业、石化、煤化工行业类似的工况还很多，制定处理方案时需思考与提升。



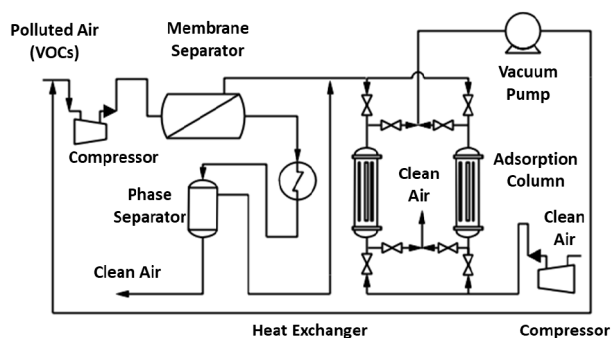
(a) Adsorption-condensation process



(b) Absorption-adsorption process



(c) Adsorption-RTO process



(d) Membrane separation-adsorption process

图 7 VOCs 处理组合工艺流程
Fig.7 Combined process of VOCs treatment

3.5 源头减排

源头控制是治理 VOCs 最理想的方法，即在 VOCs 的来源上减少其排放，主要的治理手段有减少 VOCs 原料的使用，如采用水性油漆代替油性油漆、开发低挥发性的绿色溶剂降低传统挥发性溶剂的使用等。部分研究还考虑改进相应的工艺和设备，如改进加油站的油枪结构、回收加油过程中产生的 VOCs 废气或加强工业设备的密封性、降低跑冒滴漏的发生概率等；对喷涂或其它行业内溶剂挥发产生的 VOCs 废气，在保证装置正常运转的前提下可使其在体系内循环使用，以降低 VOCs 废气的产生量。源头治理技术可降低后期治理的规模和费用，减少人力物力的消耗。同时，降低 VOCs 废气的排放量对人类健康和生态环境具有重要意义。

3.6 资源循环利用

目前的处理方法大致分为资源回收和销毁两方面，但选择销毁还是回收却一直是行业内争论的话题，受多方面因素影响，导致目前较混乱。VOCs 是一类具有较高利用价值的化学品，有些甚至是经过多重复杂过程才能产生的，过程消耗大量能量和物质，若能将其循环使用，将会造福社会和人类。

从技术及物质平衡的角度考虑，部分销毁技术目前较成熟，工业化程度及处理效率较高，但其全过程为净输出、净消耗过程，VOCs 基本转化为 CO_2 和 H_2O 排放至空气中，造成大量的温室气体，且由于该过程时常需要补燃(或生物降解所需的营养剂、或等离子所需的电能)，不可避免地带来额外的投入与消耗，有时甚至带来二次污染。而回收则是将 VOCs 从废气中分离出来加以循环利用，减少环境污染、资源消耗及生产成本，逐

渐受到企业和政府的重视。但目前实际工业的应用中,存在部分回收过程的代价高于回收物质的价值,导致回收技术难以推广而选用销毁技术。针对实际工况,开发低成本、高效的回收技术是未来 VOCs 治理领域的重要研究方向。通过回收设备或材料性能的提升、设备标准化集约化制造、VOCs 凝液和失活吸附剂的区域集中式处理与纯化等,可进一步推进 VOCs 大范围回收,实现 VOCs 资源化循环利用(见图 8)。

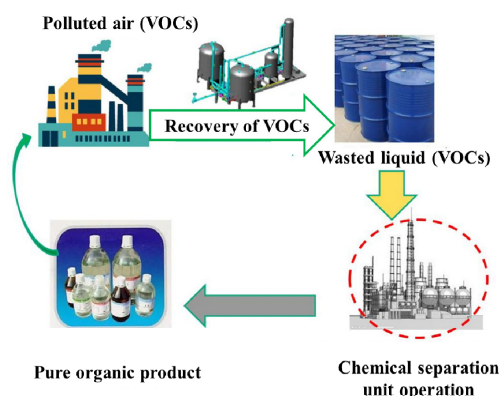


图 8 VOCs 资源化回收示意图

Fig.8 Schematic of VOCs resource recovery

4 结语与展望

VOCs 治理是大气环境治理的重要组成部分,近年来通过国家大力引导和鼓励,VOCs 治理已取得较大进展,各种治理方法的科学研究和工业化应用皆取得了显著的进展,使 VOCs 的减排得到较大改善。但在治理过程中也暴露出不少问题,对不同技术的选择存在诸多争议,特殊工况下治理方案的选择及复杂 VOCs 废气的同步治理等需环保领域及相关技术人员进行合作,共同推进;治理技术仍存在较大的改进空间,低成本、高效、集成式的处理技术及装备亟待研发,不同技术之间的组合也是未来 VOCs 治理的重要方向。当然,最好的方法是从源头上降低或阻断 VOCs 的产生,这是 VOCs 控制的根本。

参考文献

- [1] Salar-Garcia M J, Ortiz-Martinez V M, Hernandez-Fernandez F J, et al. Ionic liquid technology to recover volatile organic compounds (VOCs) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321: 484–499.
- [2] Giaya A, Thompson R W, Denkwicz R. Liquid and vapor phase adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic molecular sieves [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 40(1/3): 205–218.
- [3] Veerapandian S K P, De Geyter N, Giraudon J M, et al. The use of zeolites for VOCs abatement by combining non-thermal plasma, adsorption, and/or catalysis: a review [J]. *Catalysts*, 2019, 9(1): 98–138.

- [4] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(12/14): 2063–2101.
- [5] Qiu K Q, Yang L X, Lin J M, et al. Historical industrial emissions of non-methane volatile organic compounds in China for the period of 1980–2010 [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 86: 102–112.
- [6] Wei W, Wang S X, Hao J M, et al. Trends of chemical speciation profiles of anthropogenic volatile organic compounds emissions in China, 2005–2020 [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2014, 8(1): 27–41.
- [7] Tang J H, Chu K W, Chan L Y, et al. Non-methane hydrocarbon emission profiles from printing and electronic industrial processes and its implications on the ambient atmosphere in the Pearl River Delta, South China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2014, 5(1): 151–160.
- [8] Wei W, Wang S X, Chatani S, et al. Emission and speciation of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(20): 4976–4988.
- [9] Liu F, Liu Y, Jiang D S, et al. Health risk assessment of semi-volatile organic pollutants in Lhasa River China [J]. *Ecotoxicology*, 2014, 23(4): 567–576.
- [10] Geng F H, Zhao C S, Tang X, et al. Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai: a case study [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(5): 989–1001.
- [11] Duffy E, Morrin A. Endogenous and microbial volatile organic compounds in cutaneous health and disease [J]. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 111: 163–172.
- [12] Salthammer T, Zhang Y P, Mo J H, et al. Assessing human exposure to organic pollutants in the indoor environment [J]. *Angewandte Chemie—International Edition*, 2018, 57(38): 12228–12263.
- [13] Kim D Y, Kim J W. Development of a speciated, hourly, and gridded air pollutants emission modeling system—a case study on the precursors of photochemical smog in the Seoul Metropolitan Area, Korea [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2000, 50(3): 340–347.
- [14] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. *Nature*, 2014, 514(7521): 218–222.
- [15] Sui H, Liu J J, He L, et al. Adsorption and desorption of binary mixture of acetone and ethyl acetate on silica gel [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 197: 185–194.
- [16] Chuang C L, Chiang P C, Chang E E. Modeling VOCs adsorption onto activated carbon [J]. *Chemosphere*, 2003, 53(1): 17–27.
- [17] Zhu J, Zhan H L, Zhao K, et al. Competitive and synergistic adsorption of binary volatile organic compound mixtures on activated carbon [J]. *Chinese Physics B*, 2019, 28(2): 1–5.
- [18] Wang H Y, Wang B D, Li J H, et al. Adsorption equilibrium and thermodynamics of acetaldehyde/acetone on activated carbon [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 209: 535–541.
- [19] Sui H, An P, Li X G, et al. Removal and recovery of o-xylene by silica gel using vacuum swing adsorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 232–242.
- [20] Zou W X, Gao B, Ok Y S, et al. Integrated adsorption and photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) using carbon-based nanocomposites: a critical review [J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 845–859.
- [21] Zhang Z X, Jiang Z, Shangguan W F. Low-temperature catalysis for

- VOCs removal in technology and application: a state-of-the-art review [J]. *Catalysis Today*, 2016, 264: 270–278.
- [22] Bedane A H, Guo T X, Eic M, et al. Adsorption of volatile organic compounds on peanut shell activated carbon [J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2019, 97(1): 238–246.
- [23] Nastaj J, Aleksandrak T. Adsorption isotherms of water, propan-2-ol, and methylbenzene vapors on grade 03 silica gel, gorbonorit 4 activated carbon, and HiSiv 3000 zeolite [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2013, 58(9): 2629–2641.
- [24] Wang H N, Tang M, Han L, et al. Synthesis of hollow organosiliceous spheres for volatile organic compound removal [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(45): 19298–19307.
- [25] Wang X, Guo Q J, Kong T T. Tetraethylenepentamine-modified MCM-41/silica gel with hierarchical mesoporous structure for CO₂ capture [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273: 472–480.
- [26] Hu P, Liang X P, Yaseen M, et al. Preparation of highly-hydrophobic novel N-coordinated UiO-66(Zr) with dopamine via fast mechano-chemical method for (CHO-/Cl-)-VOCs competitive adsorption in humid environment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 608–618.
- [27] Hu Q, Li J J, Hao Z P, et al. Dynamic adsorption of volatile organic compounds on organofunctionalized SBA-15 materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 149(1/3): 281–288.
- [28] Vinh-Thang H, Huang Q L, Eic M, et al. Adsorption of C-7 hydrocarbons on biporous SBA-15 mesoporous silica [J]. *Langmuir*, 2005, 21(11): 5094–5101.
- [29] Bobbitt N S, Mendonca M L, Howarth A J, et al. Metal-organic frameworks for the removal of toxic industrial chemicals and chemical warfare agents [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(11): 3357–3385.
- [30] Kinik F P, Uzun A, Keskin S. Ionic liquid/metal-organic framework composites: from synthesis to applications [J]. *Chemsuschem*, 2017, 10(14): 2842–2863.
- [31] Ozturk B, Yilmaz D. Absorptive removal of volatile organic compounds from flue gas streams [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2006, 84(B5): 391–398.
- [32] Sui H, Zhang T, Cui J X, et al. Novel off-gas treatment technology to remove volatile organic compounds with high concentration [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(9): 2594–2603.
- [33] Parmar G R, Rao N N. Emerging control technologies for volatile organic compounds [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2009, 39(1): 41–78.
- [34] Liang J R, Sun L, Li T X. A novel defrosting method in gasoline vapor recovery application [J]. *Energy*, 2018, 163: 751–765.
- [35] Ranjbaran F, Kamio E, Matsuyama H. Toluene vapor removal using an inorganic/organic double-network ion gel membrane [J]. *Separation Science and Technology*, 2018, 53(17): 2840–2851.
- [36] Cichowska-Kopczynska I, Joskowska M, Debski B, et al. Separation of toluene from gas phase using supported imidazolium ionic liquid membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 566: 367–373.
- [37] Li C, Zhang F, Feng S S, et al. SiC@TiO₂/Pt catalytic membrane for collaborative removal of VOCs and nanoparticles [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(31): 10564–10571.
- [38] Cuo Z X, Den Y Z, Li W H, et al. Monolithic Mn/Ce-based catalyst of fibrous ceramic membrane for complete oxidation of benzene [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 456: 594–601.
- [39] Hao X W, Li R X, Wang J, et al. Numerical simulation of a regenerative thermal oxidizer for volatile organic compounds treatment [J]. *Environmental Engineering Research*, 2018, 23(4): 397–405.
- [40] 高寒, 董艳春, 周术元. 贵金属催化剂催化燃烧挥发性有机物(VOCs)的研究进展 [J]. *环境工程*, 2019, 37(3): 136–141.
- Gao H, Dong Y C, Zhou S Y. Catalytic combustion of volatile organic compounds by noble metals catalysts [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(3): 136–141.
- [41] Zhao S, Li K Z, Jiang S, et al. Pd-Co based spinel oxides derived from Pd nanoparticles immobilized on layered double hydroxides for toluene combustion [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 236–248.
- [42] Wang H, Yang W, Tian P H, et al. A highly active and anti-coking Pd-Pt/SiO₂ catalyst for catalytic combustion of toluene at low temperature [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 529: 60–67.
- [43] 李磊, 李怿, 王龙延, 等. VOCs 催化燃烧的非贵金属催化剂研究进展 [J]. *化工环保*, 2018, 38(1): 25–32.
- Li L, Li Y, Wang L Y, et al. Research progresses on non-nobel metal catalyst for catalytic combustion of VOCs [J]. *Environmental Protection of Chemical Industrial*, 2018, 38(1): 25–32.
- [44] Li B, Yang Q L, Peng Y, et al. Enhanced low-temperature activity of LaMnO₃ for toluene oxidation: the effect of treatment with an acidic KMnO₄ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 92–99.
- [45] Mei J, Xie J K, Sun Y N, et al. Design of Co₃O₄/CeO₂-Co₃O₄ hierarchical binary oxides for the catalytic oxidation of dibromomethane [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 73: 134–141.
- [46] Vergara-Fernandez A, Revah S, Moreno-Casas P, et al. Biofiltration of volatile organic compounds using fungi and its conceptual and mathematical modeling [J]. *Biotechnology Advances*, 2018, 36(4): 1079–1093.
- [47] Hassan A A, Sorial G. Biological treatment of benzene in a controlled trickle bed air biofilter [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(10): 1315–1321.
- [48] Vikrant K, Kim K H, Szulejko J E, et al. Bio-filters for the treatment of VOCs and odors—a review [J]. *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 2017, 11(3): 139–152.
- [49] Srivastva N, Singh R S, Upadhyay S N, et al. Degradation kinetics and metabolites in continuous biodegradation of isoprene [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 206: 275–278.
- [50] Kumar A, Dewulf J, Vercruyssen A, et al. Performance of a composite membrane bioreactor treating toluene vapors: Inocula selection, reactor performance and behavior under transient conditions [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(8): 2381–2387.
- [51] Moussavi G, Mohseni M. Using UV pretreatment to enhance biofiltration of mixtures of aromatic VOCs [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1/2): 59–66.
- [52] Yang C P, Qian H, Li X, et al. Simultaneous removal of multicomponent VOCs in biofilters [J]. *Trends in Biotechnology*, 2018, 36(7): 673–685.
- [53] Wu H, Yan H Y, Quan Y, et al. Recent progress and perspectives in biotrickling filters for VOCs and odorous gases treatment [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 222: 409–419.
- [54] Jiang Z, Chen M X, Shi J W, et al. Catalysis removal of indoor volatile organic compounds in room temperature: from photocatalysis to active species assistance catalysis [J]. *Catalysis*

- Surveys from Asia, 2015, 19(1): 1–16.
- [55] Fiorenza R, Bellardita M, D'Urso L, et al. Au/TiO₂–CeO₂ catalysts for photocatalytic water splitting and VOCs oxidation reactions [J]. Catalysts, 2016, 6(8): 121–134.
- [56] Papoulis D. Halloysite based nanocomposites and photocatalysis: a review [J]. Applied Clay Science, 2019, 168: 164–174.
- [57] Zhu T, Wan Y D, Li H R, et al. VOCs decomposition via modified ferroelectric packed bed dielectric barrier discharge plasma [J]. Ieee Transactions on Plasma Science, 2011, 39(8): 1695–1700.
- [58] Zhao D Z, Li X S, Shi C, et al. Low-concentration formaldehyde removal from air using a cycled storage–discharge (CSD) plasma catalytic process [J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(17): 3922–3929.
- [59] Huu T P, Gil S, Da Costa P, et al. Plasma–catalytic hybrid reactor: application to methane removal [J]. Catalysis Today, 2015, 257: 86–92.
- [60] Wang B F, Xu X X, Xu W C, et al. The mechanism of non-thermal plasma catalysis on volatile organic compounds removal [J]. Catalysis Surveys from Asia, 2018, 22(2): 73–94.
- [61] Yang P, Li J, Bao L F, et al. Adsorption/catalytic combustion of toxic 1,2-dichloroethane on multifunctional Nb₂O₅–TiO₂ composite metal oxides [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 1400–1410.
- [62] Lei C, Liang F Y, Li J, et al. Electrochemical reductive dechlorination of chlorinated volatile organic compounds (Cl–VOCs): effects of molecular structure on the dehalogenation reactivity and mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 1054–1064.
- [63] Dai C H, Zhou Y Y, Peng H, et al. Current progress in remediation of chlorinated volatile organic compounds: a review [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 62: 106–119.
- [64] Raj I, Vaidya A N, Pandey R A, et al. Recent advancements in the mitigation of obnoxious nitrogenous gases [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 205: 319–336.
- [65] Zheng Y, Chu F C, Zhang B, et al. Ultrahigh adsorption capacities of carbon tetrachloride on MIL-101 and MIL-101/graphene oxide composites [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 263: 71–76.
- [66] Zhao X Y, Zeng X L, Qin Y, et al. An experimental and theoretical study of the adsorption removal of toluene and chlorobenzene on coconut shell derived carbon [J]. Chemosphere, 2018, 206: 285–292.