

工业废气中甲苯处理技术研究现状与进展

崔保聪, 易红宏*, 唐晓龙, 王亚恩, 刘 潇, 李远涛

(北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:介绍了吸附法、吸收法、低温等离子体法、催化氧化以及低温等离子体协同催化等技术在甲苯处理中的应用, 并对今后的研究方向进行了展望, 指出处理甲苯的可能发展趋势。

关键词:甲苯; 吸附; 吸收; 低温等离子体技术; 催化氧化

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)02-0030-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.02.008

Status and progress of treatment technologies of toluene in industrial waste gas

CUI Bao-cong, YI Hong-hong*, TANG Xiao-long, WANG Ya-en, LIU Xiao, LI Yuan-tao

(Civil and Environmental Engineering School, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The adsorption, absorption, non-thermal plasma technique, catalytic oxidation and non-thermal plasma assisted catalysis are introduced. Their applications in toluene treatment are described as well. The development directions in the future are prospected. The possible development trend of treating toluene is also put forward.

Key words: toluene; adsorption; absorption; non-thermal plasma; catalytic oxidation

随着工业的高速发展, 大量挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 被排放到了大气中, 对环境造成了严重污染。VOCs 的种类繁多, 其中有一些化学性质比较活泼, 在一定气象条件下可与氮氧化物发生一系列光化学反应, 形成光化学烟雾^[1]和二次污染物 (如臭氧、醛、酮类以及颗粒物等), 其危害性甚至比一次污染物更大。卤代烃类 VOCs 会在大气中与臭氧发生链式反应^[2], 造成臭氧消耗形成空洞, 使得紫外辐射增强。大多数 VOCs 具有持久存在性和积累性的特点, 严重威胁着生态环境, 对人体具有致癌、致畸、致突变的危害。据统计, 全世界每年直接或间接死于因 VOCs 污染而导致的疾病的人口约 160 万, 已经成为继颗粒物、NO_x 和 SO₂ 等之后的第三大空气污染物, 是危害人们身体健康和制约社会进步发展的主要因素之一^[3]。我国政府已经在《重点区域大气污染防治“十二五”规划》和《大气污染防治行动计划》中明确指出要推进 VOCs 污染的防治, 要求重点行业现役源 VOCs 排放量减少 10% ~ 18%。作为 VOCs 中的代表性成分, 甲苯因其巨大的危害性引起了社会的广泛关注。

目前, 国内外处理甲苯的方法主要有回收法和销毁法。常用的回收法有吸附法、吸收法、冷凝技术和膜分离法; 常用的销毁法有低温等离子体法、光催

化法、催化氧化法以及低温等离子体协同催化技术。

1 回收法

1.1 吸附法

吸附法在含 VOCs 废气的处理方法中应用比较广泛, 是利用吸附剂将 VOCs 进行吸附净化处理, 然后把处理后的气体排放到大气环境中, 具有净化效率高、技术成熟、能耗低、操作简便等优点, 适用于浓度较低且流量较高的 VOCs 废气的净化处理, 具有良好的环境效益和经济效益。VOCs 去除率的高低取决于吸附剂的种类、VOCs 的组分与浓度、操作条件 (温度、压力、湿度) 等, 其中吸附剂的种类是影响吸附效果的主要因素, 常用吸附剂有活性炭、沸石、分子筛、柱状黏土、活性氧化铝、硅胶等^[4]。

与硅胶、沸石等吸附剂相比, 活性炭因具有巨大的比表面积、独特的吸附表面结构特征、较强的选择性吸附能力、良好的催化性能和表面化学性能^[5]等优点而受到科研领域的广泛关注。活性炭是许多具有吸附性能的碳基物质的总称, 几乎所有含碳物质如木材、椰子壳、核桃壳、果核等, 都可制得活性炭^[6]。

周春何等^[7]考察几种沸石分子筛以及椰壳制取的活性炭吸附剂对甲苯的吸附作用发现, 活性炭

收稿日期: 2015-07-21; 修回日期: 2015-12-08

作者简介: 崔保聪 (1990-), 男, 硕士生; 易红宏 (1976-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境催化材料、大气污染控制等研究, 通讯联系人, 010-62332747, yhhxtl@163.com。

对甲苯的吸附量最大,且吸附在活性炭上的甲苯最难脱附,说明活性炭对甲苯具有较好的吸附性能。曹晓强等^[8]利用经微波和电炉加热改性过的活性炭对甲苯进行吸附实验,结果表明,450℃的热改性主要提高了活性炭对甲苯的物理吸附性能,而850℃的改性主要提高了活性炭对甲苯的化学吸附性能,并且随着温度升高表面碱性官能团含量也相应增加。刘耀源等^[9]利用玉米秸秆制备活性炭,并研究了其改性前后对甲苯的吸附性能、脱附性能、表面性质和孔隙结构的变化。经 H₂SO₄/H₂O₂ 改性后,活性炭表面酸性官能团含量提高 150.4%,碱性官能团含量基本不变,比表面积与孔隙降低,对甲苯的吸附量降低。赵文峰等^[10]以小麦秸秆为原材料,以 ZnCl₂ 为活化剂,用微波加热辐照制备活性炭,通过改变活化时间、浸渍比、微波功率等因素制得的活性炭比表面积可以达到 1 230 m²/g,并将制备的活性炭和选取的商品活性炭用于甲苯的动态吸附实验,结果表明,单位面积秸秆活性炭和商品活性炭吸附甲苯量分别为 0.267、0.276 mg/m²,说明秸秆活性炭和商品活性炭吸附性能是相当的。

1.2 吸收法

吸收法是采用低挥发或不挥发液体为吸收剂,通过吸收装置利用废气中的 VOCs 在吸收剂中的溶解度差异(物理吸收)或化学反应特性的差异(化学吸收),使废气中的 VOCs 被吸收在吸收剂中,从而达到净化废气的目的。吸收剂是决定吸收效果好坏的关键因素,良好的吸收剂通常具有溶解度大、挥发性低、无腐蚀性、黏度低、无毒无害、不易燃、价格便宜且来源广等特点。常用的液体吸收剂有煤油、柴油、水等可溶解 VOCs 的物质,多用于浓度较高、压力较高的挥发性有机气体^[11]。

根据有机物相似相溶原理,科研人员通常用沸点较高、蒸气压较低的吸收剂来吸收处理甲苯。肖

潇等^[12]对比研究了聚乙二醇 400、硅油、二乙基羟胺、机油、0#柴油、食用油等对甲苯的吸收效果,发现在相同条件下,二乙基羟胺对甲苯的饱和吸收量最大,其次是食用油、机油、0#柴油,而聚乙二醇和硅油的吸收效果最差,说明可以选用二乙基羟胺作为甲苯的吸收剂。

1.3 冷凝技术和膜分离法

冷凝技术是最简单的回收 VOCs 的方法,其原理是将温度调控在 VOCs 的沸点以下而使其冷凝下来,从而达到回收的目的。采用冷凝技术要获得高的回收率,就要求操作系统有较高压力及较低温度,故常将冷凝系统与压缩系统结合使用,因此设备运行和操作费用较高。该方法适用于高沸点高浓度的有机废气,一般与吸收、吸附、膜分离等技术联合使用。

膜分离法是利用对 VOCs 具有一定选择性透过的渗透膜,在一定压力下使 VOCs 渗透,从而将 VOCs 去除的方法。含 VOCs 工业废气进入膜分离系统后,膜会选择性地让 VOCs 气体通过从而使 VOCs 得到富集,脱除了 VOCs 的气体停留在膜的另一侧,这样可以使排出的气体达到排放标准,而富集的 VOCs 气体可用冷凝法进行回收。膜分离法具有对不同 VOCs 的普适性强、回收效率高(可达 90%以上)、无二次污染等优点,但对设备要求高,膜材料也比较昂贵。膜分离法适用于体积分数在 0.1%以上的高浓度甲苯废气,并适合与冷凝技术联合使用。Liu 等^[13]、Sohn 等^[14]都对膜分离法处理甲苯废气做了相关报道。

2 销毁法

2.1 低温等离子体法

低温等离子体法是利用电场对电子加速,使之产生化学活性,当电子能量高于 VOCs 的化学键能

(上接第 29 页)

- [22] 郑国林,潘建,朱德庆. 含铜冶炼渣直接还原-磁选综合回收铁/铜[J]. 中国科技成果,2011,(6):49-52.
- [23] 王红玉,李克庆,倪文,等. 某高铁二次铜渣深度还原-磁选试验研究[J]. 金属矿山,2012,(11):141-144.
- [24] 王爽,倪文,王长龙,等. 铜尾渣深度还原回收铁工艺研究[J]. 金属矿山,2014,(3):156-160.
- [25] 李镇坤,文衍宣,苏静. 无烟煤直接还原铜渣中铁矿物工艺研究[J]. 无机盐工业,2014,(6):017.
- [26] 李磊,胡建杭,王华. 铜渣熔融还原炼铁过程反应热力学分析[J]. 材料导报,2011,25(14):114-117.

- [27] 李磊,胡建杭,王华. 铜渣熔融还原炼铁过程研究[J]. 过程工程学报,2011,11(1):65-71.
- [28] Bese A V, Ata O N, Celik C, et al. Determination of the optimum conditions of dissolution of copper in converter slag with chlorine gas in aqueous media[J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification,2003,42(4):291-298.
- [29] Bese A V. Effect of ultrasound on the dissolution of copper from copper converter slag by acid leaching[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2007,14(6):790-796.
- [30] 马育新. 铜渣“硫酸化焙烧-酸浸”新工艺研究[J]. 新疆有色金属,2001,24(4):29-33. ■

时,电子的不断轰击可使 VOCs 键断裂、电离,从而破坏有机物的分子结构,生成小分子的低毒或无毒物质,达到去除 VOCs 的目的^[15]。该法虽然在处理 VOCs 过程中会产生臭氧等副产物,但是具有去除效率高、处理量大等优点,适用于处理中低浓度的 VOCs 废气。

国内外科研人员对低温等离子体去除甲苯做了大量文献报道,实验条件下去除甲苯过程虽然会产生一些副产物,但是总体而言去除效率是比较高的。Schiorlin 等^[16]在常压条件下,采用脉冲电晕法产生的低温等离子体来去除空气中的甲苯,去除率高达 99%。党小庆等^[17]在陶瓷环、分子筛和混合填料填充条件下,比较了低温等离子体对甲苯的去除率和臭氧的产生量,并研究了在混合填料填充时外加不同电压,低温等离子体去除甲苯的过程。研究表明,外加电压相同时,填充混合填料对甲苯的去除率最高,可达 97% 以上,且产生的臭氧量最小;当外加电压为 18 kV 时,填充混合填料获得较高去除率的同时,臭氧产生量最小。

2.2 光催化氧化法

作为日益受到重视的污染治理新技术,光催化氧化法对 VOCs 降解效率高达 90% 以上。光催化法是利用光催化剂与 VOCs 接触,催化剂受光照后产生电子空穴对,经过氧化等一系列反应在催化剂表面生成水和二氧化碳的降解方法^[18]。光催化氧化法具有反应条件较温和,催化剂无毒,能量消耗低,操作方便,成本较低,不产生副产物,用过的催化剂可再生后循环使用,对大多数污染物均可以净化等优点,适用于处理低浓度的 VOCs 废气,并且有较好的除臭效果。光催化剂是利用光催化氧化处理 VOCs 的关键,常用的光催化剂有 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 WO_3 、 BaTiO_3 等,其中,由于 TiO_2 具有较高的催化活性和稳定性、无毒、价格低廉易制备等优点而得到广泛研究和应用。然而,由于光催化氧化法现在只能针对低浓度的 VOCs 进行处理,同时存在催化剂失活、催化剂难以固定等缺点,因此该技术现阶段还处于实验室小型反应系统向大规模工业化发展的阶段,要投入实际应用还有待继续研究^[19]。

2.3 催化氧化技术

燃烧法通常分为热力燃烧和催化燃烧(催化氧化)。热力燃烧所需温度一般在 700℃ 以上,高温下 VOCs 彻底分解,效率可达 95% ~ 99%;催化氧化是在较低温度(250 ~ 500℃)下,利用催化剂使 VOCs 氧化分解为二氧化碳和水,并产生大量热的无焰燃

烧技术,是典型的气-固催化反应。与热力燃烧技术相比,催化氧化技术具有安全性好、能量消耗少、净化效率较高、无二次污染、适用范围广、更加经济^[20]等优点。因此,在对节能与环保的要求日益迫切的形势下,催化氧化在治理 VOCs 方面具有较强的发展潜力。

一般来说,催化剂是影响催化氧化效率最主要的因素。催化剂的性能主要取决于它的化学组成和结构,即使制备原料的化学成分和用量相同,催化剂的催化性能也会随着制备方法的不同而存在很大差异^[21]。按所含活性组分来分,催化剂可分为贵金属催化剂和非贵金属氧化物催化剂 2 类^[22]。贵金属催化剂以其优异的催化活性^[23]被广泛应用于 VOCs 的催化燃烧中,但贵金属价格比较高。非贵金属氧化物催化剂的催化活性虽然不及贵金属,但是价格相对低廉,因此,非贵金属氧化物催化剂有着广阔的应用前景。杨全等^[24]研究微波辅助复合载体催化剂 Cu-Mn-Ce 对甲苯的催化机能时发现,在催化剂中添加少许 SiC 可以明显提高催化剂的低温活性和催化机能。刘海楠等^[25]采用溶胶-凝胶法和传统浸渍法制备了 TiO_2 -分子筛复合载体及复合载体负载过渡金属与稀土元素催化剂,并通过微波辅助催化氧化甲苯的性能实验研究其活性时发现,在复合载体吸附、吸波性能与多相活性组分催化的共同作用下,微波辅助 Cu-Mn-Ce/ TiO_2 -分子筛催化剂催化燃烧甲苯的彻底燃烧温度仅是 175℃,甲苯去除率高达 99%。Chen 等^[26]制备 Pt/KZSM-5-100 催化剂并进行甲苯催化氧化实验,发现其对甲苯等 VOCs 表现出较好的催化活性。Wang 等^[27]制备了多孔球形 LaMnO_3 和立方体 LaMnO_3 催化剂,结果表明, LaMnO_3 对甲苯具有较高的催化活性,且立方体晶形 LaMnO_3 的催化活性明显高于多孔球形的催化活性。Ma 等^[28]用堇青石负载锰铁复合氧化物进行催化氧化甲苯实验时发现,当活性组分负载质量分数为 10%,铁锰物质的量比为 4:6,焙烧温度为 500℃ 时,催化剂表现出了最佳的催化活性。

2.4 低温等离子体协同催化技术

近年来,低温等离子体协同催化净化技术去除 VOCs 的多相催化成为研究热点,该技术将低温等离子体技术和催化技术相结合,具有净化率高、能耗较低、使用简便、副产物产生量少和反应时间短等优点,为处理低浓度大风量的 VOCs 废气提供了崭新的方法。龙千明等^[29]考察低温等离子体与贵金属催化剂结合起来去除甲苯的效果时发现,无催化剂

时甲苯去除率为 57.3%,有催化剂时提高到了 88.5%,说明贵金属催化剂对低温等离子体法去除甲苯有明显的促进作用。廖晓斌等^[30]在常温常压下,研究介质阻挡放电(DBD)分别与 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 、 Co_2O_3 催化剂联用去除甲苯的效果时发现, DBD 与 Fe_2O_3 联用去除甲苯的效率最高,其次是 MnO_2 、 CuO 、 Co_2O_3 。

3 总结及展望

介绍了吸附法、吸收法、冷凝技术、膜分离法、低温等离子法、光催化法、催化氧化以及低温等离子体协同催化技术等,在甲苯等 VOCs 废气处理中的应用。因为各技术都有自己的优点和缺点,所以在选择处理方法时,要综合考虑工业废气中甲苯等 VOCs 的浓度、生产情况、净化要求、经济和能耗等因素。对于处理甲苯等 VOCs 的研究今后可能会集中在以下几个方面:①冷凝法和膜分离技术联合;②催化氧化;③低温等离子体协同催化技术。

参考文献

- [1] 刘云,刘红霞,李秀丽. 低温等离子体协同催化降解 VOCs 的研究进展[J]. 环境科学与技术,2012,35(S1):116-119.
- [2] Kerminen V M, Virkkula A, Hillamo R, *et al.* Secondary organics and atmospheric cloud condensation nuclei production[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984—2012), 2000, 105(D7):9255-9264.
- [3] 龙文露. 低浓度挥发性有机物在球形活性炭上的吸脱附研究[D]. 上海:华东理工大学,2013.
- [4] 张云,李彦锋. 环境中 VOCs 的污染现状及处理技术研究进展[J]. 化工环保,2009,29(5):411-415.
- [5] 张星,朱景洋,穆远庆. 挥发性有机物污染控制技术研究进展[J]. 化学工程与装备,2011,10(10):165-166.
- [6] 王力,彭清涛,丛继信. 室内空气中甲醛污染治理方法的研究进展[J]. 北方环境,2012,27(5):231-233.
- [7] 周春何,卢晗锋,曾立,等. 沸石分子筛和活性炭吸附/脱附甲苯性能对比[J]. 环境污染与防治,2009,31(4):38-41,44.
- [8] 曹晓强,黄学敏,刘胜荣,等. 2 种改性活性炭对甲苯吸附性能的研究[J]. 环境科学,2008,29(10):2868-2873.
- [9] 刘耀源,邹长武,刘莎,等. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 改性玉米秸秆活性炭对甲苯吸附性能的影响[J]. 科学技术与工程,2014,14(23):126-129.
- [10] 赵文峰,曹利,黄学敏. 微波制备秸秆活性炭及其对甲苯吸附性能的研究[J]. 环境科学与技术,2014,37(10):108-111,116.
- [11] 李明哲,黄正宏,康飞宇. 挥发性有机物的控制技术进展[J]. 化学工业与工程,2015,32(3):2-9.
- [12] 肖潇,晏波,傅家谟. 几种有机废气吸收液对甲苯吸收效果的对比[J]. 环境工程学报,2013,7(3):1072-1078.
- [13] Liu Y J, Feng X, Lawless D. Separation of gasoline vapor from nitrogen by hollow fiber composite membranes for VOC emission control[J]. *Journal of membrane science*, 2006, 271(1):114-124.
- [14] Sohn W I, Ryu D H, Oh S J, *et al.* A study on the development of composite membranes for the separation of organic vapors[J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 175(2):163-170.
- [15] Schmid S, Jecklin M C, Zenobi R. Degradation of volatile organic compounds in a non-thermal plasma air purifier[J]. *Chemosphere*, 2010, 79(2):124-130.
- [16] Schiorlin M, Marotta E, Rea M, *et al.* Comparison of toluene removal in air at atmospheric conditions by different corona discharges[J]. *Environmental science & technology*, 2009, 43(24):9386-9392.
- [17] 党小庆,刘晓,黄家玉,等. 吸附联合低温等离子体法去除甲苯废气[J]. 环境工程学报,2012,6(9):3223-3228.
- [18] Mo J H, Zhang Y P, Xu Q J, *et al.* Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(14):2229-2246.
- [19] 汪涵,郭桂悦,周玉莹,等. 挥发性有机废气治理技术的现状与进展[J]. 化工进展,2009,28(10):1833-1841.
- [20] de Rivas B, López-Fonseca R, Sampedro C, *et al.* Catalytic behaviour of thermally aged Ce/Zr mixed oxides for the purification of chlorinated VOC-containing gas streams[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 90(3):545-555.
- [21] 徐铭遥. 单元式 $\text{CuMn}_2\text{CeO}_x/\text{Cord}$ 催化剂的研制及其对甲苯催化燃烧性能[D]. 广州:华南理工大学,2011.
- [22] 牛茜,李兵,徐校良,等. 催化燃烧法处理挥发性有机化合物研究进展[J]. 现代化工,2013,33(11):19-23.
- [23] Hosseini M, Barakat T, Cousin R, *et al.* Catalytic performance of core-shell and alloy Pd-Au nanoparticles for total oxidation of VOC: The effect of metal deposition[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111(2):218-224.
- [24] 杨全,张浩,卜龙利. 复合载体负载型催化剂制备及其微波辅助催化氧化甲苯性能试验[J]. 西安建筑科技大学学报:自然科学版,2014,46(1):131-136.
- [25] 刘海楠,卜龙利,王晓晖,等. 二氧化钛复合型催化剂制备及其微波辅助催化氧化甲苯性能[J]. 环境科学学报,2013,33(6):1720-1727.
- [26] Chen C Y, Wang X, Zhang J, *et al.* Superior performance in catalytic combustion of toluene over KZSM-5 zeolite supported platinum catalyst[J]. *Catalysis Letters*, 2014, 144(11):1851-1859.
- [27] Wang Y Z, Xie S H, Deng J G, *et al.* Morphologically controlled synthesis of porous spherical and cubic LaMnO_3 with high activity for the catalytic removal of toluene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(20):17394-17401.
- [28] Ma W J, Huang Q, Xu Y, *et al.* Catalytic combustion of toluene over Fe-Mn mixed oxides supported on cordierite[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(1):277-281.
- [29] 龙千明,刘媛,范洪波,等. 低温等离子体催化处理甲苯气体[J]. 化工进展,2010,29(7):1350-1357.
- [30] 廖晓斌,郭玉芳,叶代启. 不同金属氧化物对等离子体降解甲苯的作用研究[J]. 环境科学学报,2010,30(9):1824-1832. ■