

有机废气新型处理技术研究进展

李 聪, 刘有智*, 焦伟洲

(山西省超重力化工工程技术研究中心, 山西 太原 030051)

摘要: 简要介绍了近几年我国部分城市挥发性有机化合物(VOCs)污染现状, 对新型VOCs处理技术(低温等离子处理技术、光催化处理技术、生物降解处理技术以及超重力技术)进行了详细评述, 并指出其优势和不足。指出新型处理技术, 尤其是超重力技术在节约能源和环境保护方面的显著特点, 是未来VOCs处理技术的发展方向。

关键词: VOCs; 低温等离子体; 光催化; 生物降解; 超重力

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)02-0024-03

Progress and prospects of novel treatment technologies for VOCs

LI Cong, LIU You-zhi*, JIAO Wei-zhou

(Shanxi Province Research Center of High Gravity Chemical Engineering, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The pollution situation in recent years for VOCs in some cities is briefly introduced. The novel treatment technologies of VOCs (non-thermal plasma technology, photocatalytic technology, biodegradation technology and high gravity technology) are commented in detail. The advantages and disadvantages of the methods are pointed out. Meanwhile, the new technologies, especially the high gravity technology, showing significant features in energy conservation and environmental protection, are put forward. The development trends of treatment technologies in the future are pointed out.

Key words: VOCs; non-thermal plasma; photocatalytic technology; biodegradation; high gravity

近年来,我国空气质量逐年下降,雾霾天气日益增加,而造成这种天气的主要元凶之一就是挥发性有机化合物(VOCs)。VOCs是指熔点低于室温而沸点在50~260℃具有挥发性的有机化合物。工业VOCs废气一般是作为溶剂使用而扩散到环境中的,主要来源于室内装饰过程、喷涂行业、包装印刷以及石油化工、燃料燃烧等。挥发到大气中的VOCs不仅会危害人体健康,部分有机废气还会形成光化学烟雾,从而导致雾霾天气,氟氯烃(CFC)类化合物还具有破坏臭氧层的作用。因此,世界各国尤其是发达国家纷纷颁布法律对VOCs的排放进行控制。2010年,我国首次将VOCs列为大气污染控制的重点污染物之一。

本文中综述了近几年来我国部分城市的VOCs污染现状以及处理技术的研究进展。

1 VOCs 废气的主要来源及污染现状

挥发性有机化合物是大气中普遍存在的一类化合物,常见的有甲苯、二甲苯、对-二甲苯、乙苯、苯乙烯、甲醛、乙醛等,支链脂肪酸、芳香多元酸、脂肪二元酸、正构烷醇、三酮类化合物等。VOCs主要从工业源和生活源中产生,工业源包括炼油与石化、油品(溶剂)储存、运输和销售过程、有机精细化工、涂

装、印刷、黏合、工业清洗等使用含VOCs产品的行业;生活源包括建筑装饰、餐饮服务和服装干洗^[1]。全国包装印刷行业的有机物排放总量在600万t/a以上,而喷涂行业有机物排放总量要高于包装印刷行业,据行业内的推算,2011年全国总的工业VOCs排放量应该在2000万t/a以上,达到甚至超过了全国NO_x的排放水平,而且随着国民经济的发展呈现出不断增长的趋势。我国一些城市空气中VOCs的浓度是美国城市空气浓度的5~15倍,这些污染物的排放不仅造成了资源的极大浪费,还促进城市光化学烟雾和霾的生成,部分可破坏臭氧层,间接影响区域大气环境质量^[2]。表1给出了我国部分城市大气中VOCs不同组分的质量浓度(由于郑州空气中烯烃、烷烃以及兰州空气中烯烃未检测,因此,表中没有给出相关数据)。

表1 我国部分城市大气中不同组分有机废气的质量浓度

VOCs 种类	北京	郑州	兰州	广州
苯系物	38.0	50.6	98.2	119.6
烷烃	26.6	—	—	169.6
烯烃	57.9	—	72.1	47.7
VOCs 总量	122.5	299.0	285.8	336.9

收稿日期:2013-09-26

作者简介:李聪(1989-),女,硕士生;刘有智(1958-),男,博士,教授,博士生导师,长期从事超重力技术基础理论应用研究和无机膜技术研究,通讯联系人,0351-3921986,18734135930@163.com。

2 VOCs 的新型处理技术

我国 VOCs 处理技术工作起步较早,从 20 世纪 80 年代开始催化法和吸附法就已经应用于工业治理有机废气。近 30 年来,我国工业 VOCs 处理技术和设备已有较大的发展,冷凝、吸附、吸收、催化及膜分离等传统工艺在治理工程中得到了广泛的应用。但随着我国经济发展,人们对环境质量的要求不断提高,一些环保、无二次污染和节约能源的新型处理技术(如低温等离子体处理技术、光催化处理技术、生物降解处理技术、超重力技术等)成为研究热点。

2.1 低温等离子体处理技术

低温等离子体技术又称非平衡等离子体技术,是在外加电场的作用下,通过介质放电产生大量的高能粒子,高能粒子与有机污染物分子发生一系列复杂的等离子体物理-化学反应,从而将有机污染物降解为无毒无害物质。这种处理技术主要包括电晕法、介质阻挡法、电子束照射法以及沿面放电法等。低温等离子体处理法对反应条件和物质的依赖性小,分解能力强。王银生等^[3]采用自制脉冲电晕反应器对有机污染物甲苯进行了处理,考察了气体流量、气体入口质量浓度以及脉冲频率等对净化效率的影响,实验发现,净化效果随脉冲频率增大而升高,随气体流量、进口质量浓度增大而降低。李晶欣等^[4]采用变频低温等离子体技术对甲苯进行降解,通过回归正交设计的方法得到降解率理论最大值可达到 86.64%。梁文俊等^[5]利用等离子反应器对苯和甲苯废气进行了处理,在最佳工艺条件下,甲苯的去除率达到 96.8%,苯的去除率达到 92.6%。党小庆等^[6]在介质阻挡放电条件下使用不同填料对低质量浓度甲苯进行去除,混合填料对甲苯的去除率达到了 97% 以上。Schiorlin 等^[7]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,最大去除率达到 99% 以上。另外,低温等离子体法在处理饮食油烟、降解氟氯烃(CFC)和哈隆类物质方面也取得了较好的处理效果^[8-9]。

2.2 光催化处理技术

光催化氧化法是利用催化剂的光催化活性,使吸附在其表面的 VOCs 发生氧化还原反应,最终转化为 CO_2 、 H_2O 及无机小分子物质。张浩等^[10]模拟了可见光下的室内环境,1 mg/m^3 的甲醛气体通过 Cu-TiO_2 纳米晶体进行光催化降解,经过 8.40 h 其浓度达到 I 类民用建筑标准要求。Lin 等^[11]考察了 $\text{TiO}_2/\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 光催化降解苯的性能, $\text{TiO}_2/\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

对苯的光催化降解率是纯 TiO_2 的 2 倍。Sang 等^[12]研究了水蒸汽、分子氧和反应温度对甲苯在 TiO_2 上的光催化降解率的影响,随着水蒸汽和分子氧的浓度增大甲苯的降解率变大,在温度为 45℃ 时达到最大的降解率。彭人勇等^[13]在自制的光催化气体反应体系中测试了负载 TiO_2 的活性炭纤维对甲醛的降解,紫外线增强甲醛降解率(提高 11.71%),活性炭纤维用 pH=5 的 TiO_2 溶胶浸泡作催化剂对甲醛的降解效果最好,60 min 内降解率达到 68.37%;反应器内的湿度为 81%,甲醛降解率最高,反应 60 min 后达 82.2%;随着反应时间的延长,甲醛降解率的上升幅度不断减小,最高只能达到 94.59%。目前光催化降解技术的研究方向主要集中在设计高效反应器、完善催化剂的改性和固定化技术、光催化反应的协同作用机理、光催化技术与其他处理技术的联合应用、开发高效催化剂等方面^[14]。

2.3 生物降解处理技术

生物降解处理有机废气的原理主要是利用微生物的代谢活动将 VOCs 气体转化为 CO_2 、 H_2O 以及细胞组成物的过程。处理工艺主要包括生物过滤池、生物洗涤器、生物滴滤塔以及膜生物反应器。生物降解技术最早出现在美国的研究报道中,至 20 世纪 70 年代逐渐在西方各国兴起,尤其是在荷兰、德国等欧洲国家得到大规模应用,而我国相关研究起步较晚。据统计,欧洲 21 世纪初已有 7 500 多套生物降解处理 VOCs 装置投入运行^[15]。

魏在山等^[16]发现在玻璃生物膜填料塔中,煤渣、轻质陶块、海藻石、塑料环、陶粒、瓷环以及不锈钢环等不同填料对甲苯的净化性能最好的是海藻石,10 d 的生物净化效率为 99%,与其他填料相比,达到相同的净化率,时间缩短了 30% 以上。吴献花等^[17]向生物滴滤塔中通入 200 ~ 1 000 mg/m^3 的苯乙烯废气,当气体流量达到 0.2 ~ 0.25 L/h 时,净化效率为 90% ~ 99%,同时,他们还建立了动力学模型,模拟计算值与实验值之间的相关性,相关系数为 0.96 ~ 0.99。Juan 等^[18]把高浓度的甲苯废气通入到真菌生物过滤池中,向池中添加营养物质,得到了较好的去除效率(PE)和去除容量(EC),在生物过滤器中 ECs 最大达到了 75 ~ 95 m^3/h 。Sudeep 等^[19]经过 200 d 的稳定操作,在生物滴滤塔中将三氯乙烯(TCE)蒸气降解为乙烯。

由于生物降解处理技术在常温、常压下进行,操作条件要求低,能耗、投资和操作费用相对较少,而且无二次污染,因此,该技术在各种环保净化方法中

具有较广泛的应用前景。但是生物降解技术也存在一定的局限性,其生物降解速率有限,废气中所含的有机物需能溶于水,对具有生物毒性的物质处理效果较差^[20-22]。

2.4 超重力处理技术

超重力技术是利用高速旋转的填料转子产生强大离心力来模拟超重力环境,在此环境中汽液传质过程得到了极大强化,液体被高速旋转的填料转子切割成液丝、液滴和液膜等形式,其传质效率比传统塔设备高 1~2 个数量级,从而缩小设备尺寸、简化工艺流程路线、降低投资成本和运行操作费用^[23]。1981 年 Ramshaw 和 Mallinson 发明了超重力旋转填料床(RPB),随后超重力技术在美国、英国、印度以及中国兴起,而我国的研究主要集中在北化、中北大学、浙江大学以及台湾部分研究机构。

Lin 等^[24]使用旋转填料床在超重力场中去除气体中的异丙醇(IPA)和乙酸乙酯(EA),结果发现,异丙醇在 RPB 中的吸收过程可以将总传质单元高度(HTU)值提高 0.01~0.02 m,乙酸乙酯在 RPB 中的吸收过程可以将 HTU 值提高 0.03~0.06 m,而且气体总传质系数随着转速的增加而增大。随后, Lin 等^[25]仍以 IPA 作为 VOC 模型,对超重力旋转填料床吸收 VOCs 废气的可行性进行了中式规模的研究。当气体流量在 150~300 m³/h 时,通过 RPB 的气体总传质系数为 81~165 s⁻¹,去除率为 95%。Chiang 等^[26]对比了在旋转填料床和传统填料床中用甘油吸收乙醇的实验数据,发现超重力可以显著提高气体在黏稠介质中的传质,传质效果比传统床高 193 倍。为了降低床层中的压降,一些学者对超重力旋转填料床内的填料进行了改进。Lin 等^[27]采用叶片式填料代替之前的丝网填料,对甲醇、甲基乙基酮以及乙酸甲酯进行了吸收,由于甲醇在水中的溶解度是最高的,因此它的脱出率也是最高,为 89.8%。工业设计中 2 组分及多组分 VOCs 气体的研究是非常必要的。Hsu 等^[28]对甲醇和 1-丁醇的混合气体在超重力场中的吸收进行了探讨,研究发现,转速增大能够有效地提高气相传质系数,因此,用旋转填料床来去除废气中的挥发性有机化合物具有很好的前景。

3 结语

随着我国对环境质量要求的不断提高以及相关法案的颁布和实施,投资少、成本低、效率高、操作简单的有机废气处理技术成为工业应用研究的热点。

低温等离子体技术、光催化技术、生物降解技术以及超重力技术在节约能源和绿色环保方面具有突出的特点,其中超重力技术具有气相压降和设备体积小、操作弹性大、传质效率高(与传统塔器相比,可以提高 1~2 个数量级)等特点,成为未来有机废气处理技术的发展方向。

参考文献

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 挥发性有机物(VOCs)污染防治技术政策[S]. 2013.
- [2] 席劲瑛,武俊良,胡洪营,等. 工业 VOCs 气体处理技术应用状况调查分析[J]. 中国环境科学,2012,32(11):1955-1960.
- [3] 王银生,季学李,羌宁,等. 脉冲电晕等离子体净化有机污染物甲苯的实验研究[J]. 同济大学学报,2000,28(6):600-701.
- [4] 李晶欣,李坚,梁文俊,等. 低温等离子体降解甲苯影响因素分析[J]. 北京工业大学学报,2011,37(6):904-910.
- [5] 梁文俊,李坚,李依丽,等. 低温等离子体法去除苯和甲苯废气性能研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2005,6(5):51-55.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 竹涛,李坚,梁文俊,等. 等离子体联合技术处理挥发性有机化合物废气的研究进展[J]. 化工环保,2008,28(2):118-121.
- [9] 王玉佳,许德玄,王海军,等. 雾化电晕等离子体饮食油烟净化技术与装置[J]. 环境工程,2004,22(1):40-42.
- [10] 张浩,赵江平,王智懿. Cu-TiO₂ 光催化降解甲醛气体的研究及应用[J]. 新型建筑材料,2009,36(9):78-81.
- [11] Lin Tao, Chen Yaoqiang, Wang Heyi, et al. Photocatalytic degradation of gaseous benzene over TiO₂/Bi_xTi_{1-x}O₂: A kinetic model and degradation mechanism[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, 30(9):873-878.
- [12] Sang Bum Kim, Hyun Tae Hwang, Sung Chang Hong. Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas-solid interface of a TiO₂ photocatalyst[J]. Chemosphere, 2002, 48(4):437-444.
- [13] 彭人勇,刘淑娟,赵玉美. 活性炭纤维负载 TiO₂ 光催化降解甲醛的影响因素[J]. 环境工程学报,2009,3(7):1294-1298.
- [14] 张云,李彦峰. 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.
- [15] Van Groenestijn J W, Kraakman N J R. Recent developments in biological waste gas purification in Europe[J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 113(2):85-91.
- [16] 魏在山,孙佩石,黄若华,等. 生物法处理低浓度有机废气的填料选择研究[J]. 重庆环境科学,2001,23(2):40-41,45.
- [17] 吴献花,孙佩石,雷艳梅,等. 生物滴滤塔净化低浓度苯乙烯废气的研究[J]. 环境科学与技术,2008,31(4):5-9,32.
- [18] Juan P Maestre, Xavier Gamisans, David Gabriel, et al. Fungal biofilters for toluene biofiltration; Evaluation of the performance with four packing materials under different operating conditions[J]. Chemosphere, 2007, 67(4):684-692.

煤基甲醇芳构化技术的研究及应用进展

孙富伟, 劳国瑞, 卢秀荣, 许贤文
(中国昆仑工程公司, 北京 100037)

摘要:当前石油路线的芳烃生产面临资源短缺、建设难度大、成本高等困难,而丰富的煤炭资源与过剩的甲醇产能为甲醇芳构化提供了低成本原料。目前我国已掌握烷基化、固定床、流化床等多种形式的甲醇芳构化技术,部分技术在甲醇转化率、芳烃产率及对二甲苯选择性方面已经取得了成果,在研究与工业化方面走在了世界前列。分别对具有代表性的甲醇芳构化技术进行了概述,对各自技术的特点及技术先进性进行了简要分析,对产业发展提出建议。

关键词:芳烃(BTX);甲醇芳构化;分子筛催化剂;工艺

中图分类号:TQ54;TE62

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)02-0027-06

Research and application on coal based methanol aromatization process

SUN Fu-wei, LAO Guo-rui, LU Xiu-rong, XU Xian-wen

(China Kunlun Contracting & Engineering Corporation, Beijing 100037, China)

Abstract: Aromatics production by the oil line currently faces up with the difficulties such as resource shortage, difficult construction and high cost. However, abundant coal resources and methanol over-capacity provide a low cost raw material for methanol aromatization. At present, various forms of aromatization processes such as alkylation, fixed bed, fluidized bed, etc, have been mastered in China. Some of them have obtained the achievements in methanol conversion, aromatics yield and *p*-xylene selectivity, and leaps into the front ranks of the world in aspect of research and industrialization. The representative methanol aromatization techniques are summarized. Brief analysis on characteristics and the advancement of each technique are carried out, and the proposal for the industry development is put forward in the end.

Key words: BTX aromatics; methanol aromatization; molecular sieve catalysts; process

BTX 芳烃(Benzene, Toluene, Xylene)是石油化工重要的基本原料,其中对二甲苯(PX)需求最大。随着国内PX下游PTA、聚酯生产能力的迅速扩张,市场上PX供给严重不足,至2012年,我国对二甲苯对外依存度已高达44.1%,供需缺口进一步加大^[1-2]。目前工业上通过石油路线的石脑油重整、乙烯裂解和轻烃芳构化等方法来制取PX,受热力学平衡限制,得到的C₈芳烃产物中通常仅含有质量分数约24%的PX,需要经过吸附分离或者结晶分离进一步处理提浓,造成了原料的损耗与成本的提升。此外,传统工艺生产PX项目工程建设难度大、生产技术门槛高、投资大,受原料石脑油资源限制较多^[3-4]。当前我国石油资源紧张及消费需求的增加造成了生产芳烃的原料石脑油、轻柴油等资源短缺,必须寻求新途径替代传统的石油路线生产芳烃产品。

与此形成鲜明对比的是国内煤炭资源丰富,主要以煤为原料生产的甲醇产能严重过剩。结合我国“缺油、少气、富煤”的基本国情,利用丰富的煤炭资源合成甲醇,研究和开发甲醇催化转化制备芳烃

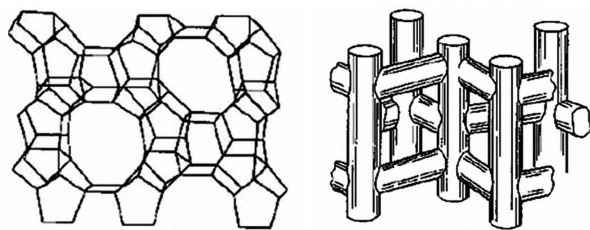
(MTA)工艺,可以在生产环节就获得高浓度PX,提高甲醇下游产品的附加值,从而有效减少芳烃产品对石油的依赖性^[5-6]。目前我国自主研发的甲醇芳构化技术正逐步进入产业化阶段,部分技术已经初步实现工业化,无论从研发还是生产都走在了世界前列。

现有技术大体可分为3种:①从甲醇起步,以生产芳烃BTX为目的的甲醇芳构化技术;②以生产对二甲苯为目的的甲苯甲基化技术;③以生产芳烃联产烯烃的组合技术。本文中概述了国内外具有代表性的甲醇芳构化工艺及各自特点,以期后续研究者提供有价值的参考。

1 甲醇转化制芳烃催化剂

目前国内外众多甲醇芳构化技术均采用了ZSM-5择形分子筛作为催化剂,此种催化剂包含直型及“Z”字型2种交叉孔道,如图1^[7]所示。其孔口由十元(氧)环构成,交叉处的孔空间直径为0.9 nm^[8],独特的分子筛孔道使其具备特殊的择形反应性能。其十元环的孔口尺寸与BTX轻芳烃的

分子尺寸相当,仅允许烃类馏程的烃分子进入其中,将烃类产物碳链限制在 10 个碳以内,更长的烃分子不能穿过通道,且在进一步的反应中被打断。孔道尺寸的限制能够有效抑制乙苯及重芳烃的生成,提高芳烃的选择性;其内部三维孔道结构有利于反应物、产物的扩散与抑制积碳的形成^[9]。



(a) 正面示意图

(b) 三维立体示意图

图 1 ZSM-5 沸石结构示意图

为了提高 ZSM-5 催化剂的活性,在其表面负载了一定的 Ag、Zn、Mo、Ga 等金属^[10-11],负载金属在芳构化过程中具有脱氢环化的作用,是催化剂中生成芳烃的重要部位。但是金属负载总量不宜过多,过多的金属会占据分子筛的酸性位,使其酸性降低,不利于烃类的齐聚和环化,并还会在氢气气氛下还原金属,从而不利于发挥其脱氢和活化功能^[12-14]。

2 甲醇转化制芳烃及反应机理

甲醇转化制芳烃及反应机理主要包括 3 个关键步骤:甲醇脱水生成二甲醚;甲醇或二甲醚脱水生成烯烃;烯烃最终经过聚合、烷基化、裂解、异构化、环化、氢转移等过程转化为芳烃和烷烃^[15]。其中甲醇脱水生成二甲醚转化生成轻烯烃是控制步骤,具体

反应机理有碳烯机理、甲基碳离子机理、氧正离子机理、自由基机理和烃池机理等多种观点,至今仍未形成统一^[16-17]。其中,烃池机理目前被广为接受,如图 2 所示。该机理^[18]认为甲醇首先在催化剂上形成一些不饱和度很高的大分子质量烃类,一方面作为活性中心不断与甲醇反应引入其甲基基团,另一方面大分子烃类自身进行脱烷基反应,生成乙烯、丙烯等轻烯烃。

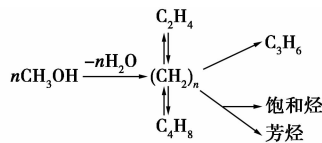


图 2 烃池机理示意图

理论上若甲醇完全转化为芳烃,则每生产 1 t 苯、甲苯或二甲苯分别需要消耗甲醇 2.46、2.43、2.4 t,同时副产大量的氢气和水。而实际过程中还伴有其他副反应的发生,使得芳烃的总选择性降低,通常需要 3 t 以上甲醇才能获得 1 t BTX,而通过对反应历程的控制及对中间产物进行回流反应,可有效降低甲醇消耗。

3 甲醇转化制芳烃工艺进展

3.1 MOBILE 烷基化反应技术

由甲醇或二甲醚制取芳烃最初见于 Mobil 公司于 20 世纪 70 年代年开发的 MTG (methanol to gasoline) 技术,即甲醇转化为汽油的路线是世界上甲醇制烃领域最早实现工业化的路线^[19]。之后几十年, Mobil 公司对该技术进行了不断地创新改进^[20-21]。Chin 等^[22]进行了“磷氧化物修饰的分子筛催化剂

[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2004, 37 (12): 1471 - 1477.

[25] Lin Chia-chang, Wei Tzu-ying, Hsu Shu-kang, *et al.* Performance of a pilot-scale cross-flow rotating packed bed in removing VOCs from waste gas streams [J]. Separation and Purification Technology, 2006, 52 (2): 274 - 279.

[26] Chiang Chia-ying, Chen Yu-shao, Liang Mao-shih, *et al.* Absorption of ethanol into water and glycerol/water solution in a rotating packed bed [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2009, 40 (4): 418 - 423.

[27] Lin Chia-chang, Lin Yu-chiao, Chien Kuo-shin. VOCs absorption in rotating packed beds equipped with blade packings [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 15 (6): 813 - 818.

[28] Hsu Ling-jung, Lin Chia-chang. Binary VOCs absorption in a rotating packed bed with blade packings [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 98: 175 - 182. ■

(上接第 26 页)

[19] Sudeep C Papat, Marc A Deshusses. Analysis of the rate-limiting step of an anaerobic biotrickling filter removing TCE vapors [J]. Process Biochemistry, 2010, 45 (4): 549 - 555.

[20] Leethochawalit M, Bustard M T, Wright P C, *et al.* Novel vapor-phase biofiltration and catalytic combustion of volatile organic compounds [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40 (23): 5334 - 5341.

[21] 席劲瑛. 生物过滤塔处理挥发性有机气体的研究 [D]. 北京: 清华大学, 2005.

[22] 郑江玲, 胡俊, 张丽丽, 等. VOCs 生物净化技术研究现状与发展趋势 [J]. 环境科学与技术, 2012, 35 (8): 81 - 87.

[23] 焦伟洲, 刘有智, 祁贵生. 超重力旋转床填料结构研究进展 [J]. 天然气化工, 2008, 33 (6): 67 - 72.

[24] Lin Chia-chang, Wei Tzu-ying, Liu Wen-tzong, *et al.* Removal of VOCs from Gaseous Streams in a high-voidage rotating packed bed