

室内挥发性有机化合物及其炭吸附净化

丁云飞¹ 丁 静² 杨晓西³

(1. 广州大学土木工程学院, 广东 广州 510405; 2. 华南理工大学化工学院, 广东 广州 510640;
3. 东莞理工学院化学系, 广东 东莞 523106)

摘要:新型建筑装饰材料和日用化学品的大量使用,使得挥发性有机化合物(VOCs)不断释放到室内,由此导致室内空气品质(IAQ)下降。介绍了室内空气环境中 VOCs 的来源及其去除方法,并重点介绍了炭吸附净化法的研究进展。认为活性炭纤维吸附净化 VOCs 效率高,节能效果显著,是目前改善室内空气品质最有前景的技术之一。

关键词:挥发性有机化合物;炭吸附法;活性炭;活性炭纤维

中图分类号:X701.7

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0214-04

Indoor volatile organic compounds and carbon materials for removal

DING Yun-fei¹, DING Jing², YANG Xiao-xi³

(1. School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510405, China;

2. School of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

3. Chemistry Department, Dongguan University of Technology, Dongguan 523106, China)

Abstract: Large amounts of volatile organic compounds (VOCs) are released to indoor environments because of building materials and commodities with VOCs used, and worsens indoor air quality (IAQ). This paper describes indoor VOCs and progress in research on carbon materials(activated carbon and activated carbon fibre) for VOCs removal, and thinks activated carbon fibre (ACF) for VOCs removal will be widely used because of its high adsorbing efficiency and low energy consumption, and it is significant to improve IAQ and benefit people's health by way of enhancing research program of ACF for VOCs removal and its merchandization.

Key words: volatile organic compounds; adsorption; activated carbon; activated carbon fibre

日常生活中,绝大多数人 70% 以上的时间都是在居室和公共场所的室内度过的,因此,室内空气品质(IAQ)与人体健康密切相关。随着新型建筑装饰材料和日用化学品的大量使用,使得许多化学物质不断释放到室内,由此导致 IAQ 下降已成为全世界瞩目的室内环境问题,引起各有关学科领域的广泛重视和关注。

发达国家从 20 世纪 60 年代就开始关注 IAQ 问题,但早期研究以 SO₂、NO_x、CO、悬浮颗粒物(TSP)等无机污染为主,近些年来,低浓度、高毒性的挥发性有机化合物(volatile organic compounds,简称 VOCs)在室内空气中污染影响日趋普遍,国内外的调查和研究表明,造成 IAQ 恶化的主要原因在于室内空气中 VOCs 含量过高。室内 VOCs 的含量过高将会对人体健康带来十分不良的影响,医学研究表明,VOCs 会对人体的呼吸系统、心血管系统和神经系统产生明显的不良影响,甚至还会致癌,VOCs 是产生

病态建筑物综合症(SBS)的主要原因之一。

在我国,由于新建建筑多,装修量大,虽然我国制定了《室内装饰装修材料内墙涂料中有害物质限量国家标准》(GB18582-2001),但全面执行还相当困难,IAQ 问题较发达国家严重得多。深入细致地开展室内空气中 VOCs 的污染控制研究,对美化生活环境、提高室内空气质量、保护人体健康具有十分紧迫和重要的意义。

1 室内挥发性有机化合物的来源及控制方法

1.1 来源

1989 年世界卫生组织(WHO)定义 VOCs 是一组沸点从 50℃ 至 260℃、室温下饱和蒸气压超过 133.322 Pa 的易挥发性化合物。其主要成分为烃类、氧烃类、含卤烃类、氮烃及硫烃类、低沸点的多环芳烃类等,是室内外空气中普遍存在且组成复杂的一类有机污染物。室内 VOCs 的来源主要有 2 个方

面,一是由建材、家具以及装修过程中使用的粘剂、化学涂料等释放,另一个来源是室外空气中的VOCs进入室内。

据日本政府的一个调查小组经过检测后宣布,日本大约有30%的住宅因为使用有害化学物质而引发“新居综合症”^[1],其调查内容是以甲醛、甲苯、二甲苯和乙苯等4种化学物质为对象,使用检测仪器对4500户住宅进行检测,取得上述有害气体在室内空气中24h的平均浓度,结果显示:27.3%的住宅中甲醛、12.3%的住宅中甲苯和0.13%的住宅中二甲苯都明显超标。

李延红等^[2]对新装修的住宅进行了调查,结果显示,竣工6个月内的住宅,有47.4%的居留者感觉有眼刺激症状,5.9%的居留者感觉有上呼吸道刺激症状;竣工6~12个月的住宅,统计数值分别为29.6%和4.0%,而对照组的统计数值仅为4.6%和0.6%。由此可见,在进行住宅装修过程中使用的大量化学物质,散发的VOCs对室内IAQ有很大影响,并且影响时间很长。

Huang等^[3]建立了数学模型来模拟干燥的建筑材料中VOCs的释放率问题,模型考虑了材料内部的质量扩散过程和边界层的对流与扩散过程,将模拟结果与实验进行了比较,结果显示,空气流速对

VOCs的释放率有较大影响,随着速度的增大,扩散率也显著增大。

在我国,目前城市室外大气中的VOCs的浓度也很高,使得VOCs得以通过通风进入室内,导致IAQ下降。在城市区域内,机动车尾气成为室外最主要的VOCs污染源,对机动车尾气的分析结果表明,其VOCs主要是单环芳烃和低碳数脂肪烃,如苯、甲苯、二甲苯和碳数为6~11的正烷烃、支链烷烃、环烷烃等,多环芳烃以菲和苯并芘为主。

龚幸颐等^[4]对北京大学校园区室内VOCs研究发现,室内总VOCs浓度中由室外汽车尾气产生的以芳香烃和烷烃为主的VOCs占76%~92%,可见,受室外汽车尾气污染明显的室外空气必然会通过通风换气使室内VOCs浓度升高。

王思跃等^[5]报道北京的大气中苯、氯仿和苯乙烯等可致癌物在大气中的含量已经远远超过美国和加拿大1989年推荐的长时间暴露癌变可能性最高值,其中北京1995年大气中苯日平均含量就已经高出美国推荐值的44%,1999年第一季度实测平均值已经超出美国1.5倍,1999年第一季度阴雾天气下测定平均值,也比美国、加拿大1989年推荐的短时间暴露癌变可能性危险值高得多,其中氯甲烷比美国推荐值高5.2倍,比加拿大推荐值高45倍。苯乙

(上接第213页)

泥废料和其他PTA回收料约3000~4000t。年产出干燥的固体PTA成品料约1000t,其他PTA半成品料2000t/a。

干燥的PTA固体料为白色粉粒料,经分析其中的PTA质量分数为90%~96%,可作为电缆增塑剂、防老化剂或鞣革剂等产品的原料^[5],但不能直接作为聚酯纤维生产的原料。

建设PTA废料精制与干燥装置共投资约50万元,投产后若满负荷生产,年销售收入增加近100万元。在不增加其他管理费用和销售费用的前提下,当年可回收全部投资,正常生产后年增利润50万元以上。

3 结语

现有装置对PTA污泥废料的开发利用还不彻底,特别是回收所得的固体PTA产品,只是作为一般的工业级产品对外销售,还没有能够真正实现工业化、大规模的深度加工和利用,经济效益显然不是最佳。最理想方案是按照一体化的经营策略,继续

进行深加工。以目前的原料量估算,完全可以建设2000t/a以上的助剂生产装置。

对PTA生产中外排废料的处理,虽有不少专利文献报道其回收利用方法,但在国内还没有一家企业正式进行大规模的工业化生产,在国外一般都是采用焚烧法和深埋法解决环保问题,但在国内则不适用,因焚烧法技术不过关,难以实现长周期、高负荷运行,而深埋法则因土地资源紧张而难以实现。所以,PTA废料精制与干燥装置建成后,不但彻底解决了PTA污泥废料可能造成的环境污染问题,而且创造了一定的经济效益。

参考文献

- [1] 孙静琅. 聚酯工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985. 232.
- [2] 国家医药管理局上海医药设计院. 化工工艺手册[M]. 修订版. 北京: 化学工业出版社, 1989. 294.
- [3] 化工机械手册编辑委员会. 化工机械手册[M]. 天津: 天津大学出版社, 1991. 8-9.
- [4] 天津大学化工原理教研室. 化工原理(上)[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1983. 120.
- [5] 俞志明. 中国化工产品大全[M]. 北京: 中国物资出版社, 1994. 620. ■

烯为大气中恶臭物质,并具有较强的光化学活性,发达国家对此种物质在大气中的含量限制在很低的水平,而北京大气中苯乙烯的年平均体积分数在 5×10^{-9} 以上,污染高峰时可达 50×10^{-9} 。

1.2 控制方法

图 1 是降低室内 VOCs 浓度、改善 IAQ 的途径和方法。使用 VOCs 零排放的建材或装修材料,采用源头治理最为理想,但近期难以实现。加大室内新风量虽然可降低室内 VOCs 浓度,但空调或采暖能耗也将明显增加,且有的地区部分时段室外大气中 VOCs 浓度也比较高,即使加大新风量,也难以改善室内空气品质。因此在我国目前的情况下采用空气净化器消除室内 VOCs 是比较行之有效的方法。

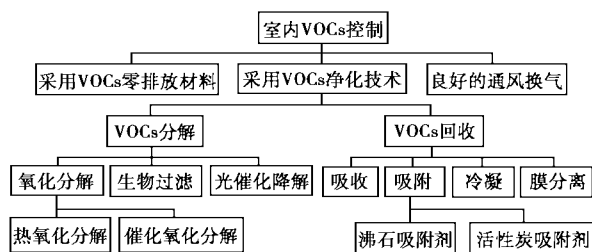


图 1 降低室内 VOCs 浓度、改善 IAQ 的途径和方法

目前常规处理低浓度挥发性有机物的方法是半导体纳米材料光催化分解法和活性炭吸附法。使用半导体纳米光催化材料消除 VOCs 是近年来兴起的一项新技术,自 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现在受辐照的 TiO_2 上可以持续发生水的氧化还原反应并产生氢以来,半导体光催化得到了进一步的研究^[6]。由于它具有能耗低、操作简便、反应条件温和、可减少二次污染以及能够连续工作的优点,其应用日益受到人们的重视。但对于利用纳米 TiO_2 光催化分解 VOCs 这一极具应用前景的方法,由于其关键机理问题还没解决,离市场化还有一定距离。目前有效处理低浓度挥发性有机物的方法是采用炭吸附法。

2 炭吸附法净化挥发性有机化合物

由于对人和环境的危害,挥发性有机化合物(VOCs)在环境控制领域上受到了极大的关注。目前处理低浓度 VOCs 的有效方法之一就是采用炭吸附法。活性炭用于空气净化多年,它主要被加工成颗粒状或粉末状,用来去除空气中的有机气体和气味。目前粉末状活性炭逐渐被活性炭纤维取代。

2.1 活性炭吸附

活性炭带有不同种的孔结构,通常能够由多种

材料经炭化和活化制备,如泥煤、煤炭、坚果壳、褐煤、锯末、合成聚合物等。

活性炭吸附 VOCs 的能力在很大程度上依赖于其表面微孔。Chiang 等^[7]研究了 3 种由不同原料制成的活性炭的孔结构及其在吸附 VOCs 时的依赖性,泥煤基活性炭的 VOCs 吸附量几乎不依赖于温度,通过对活性炭吸附四氯化碳、三氯甲烷、苯、二氯甲烷的研究,发现由于高的吸附热和吸附过程中的低的熵变,苯是最易吸附的。陈秋燕等^[8]研究了影响活性炭吸附苯系物的条件,用苯、甲苯、二甲苯作为 VOCs 的代表物,研究 VOCs 浓度、物化性质及气流量对活性炭吸附的影响。

强化吸附过程的热质传递是改善活性炭吸附 VOCs 性能的重要途径。Chiang 等^[9]研究了苯和丁酮在 7 种不同的活性炭样品上吸附的热力学参数,得到了苯和丁酮吸附热、焓、自由能和熵,结果显示,苯的吸附热大于丁酮的吸附热,苯更易吸附在活性炭上。Wang 等^[10]对活性炭吸附碳氢化合物时在多孔炭颗粒中发生的几种不同的质量传递机理进行了研究。Do 等^[11]对活性炭吸附甲烷、乙烷、丙烷时的表面扩散率进行了研究。Fiani 等^[12]对活性炭吸附 n -丁烷进行了研究,发现温度和吸附质分压力对吸附动力学和吸附容量有较大的影响,温度在吸附过程中发生了强烈的变化,并建立了吸附过程动态模型描述了热质传递现象。

目前,在 VOCs 净化技术中影响粉末状活性炭使用的最大问题是空气通过活性炭层时过大的阻力,过大的阻力直接导致了空气输送系统能耗的增加。因此,使用活性炭纤维代替粉末状活性炭是炭吸附净化 VOCs 技术从理论到实践的突破。

2.2 活性炭纤维吸附

活性炭纤维是一种性能优于活性炭的高效活性炭吸附材料和环保工程材料。与传统的粒状活性炭(GAC)相比,具有吸附容量高,吸附、脱附速度快,低浓度下的吸附性能更突出等优点。说明吸附特性最重要的参数是比表面积,比表面积越高,吸附能力越大,其中微孔起到很重要的作用。

活性炭纤维有 70% 微孔(活性炭仅 10%),其比表面积达 $2\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$ (粉尘状活性炭为 $1\ 000 \sim 1\ 200\ \text{m}^2/\text{g}$)。它是由纤维状前驱体,经一定的程序炭化活化而成。较发达的比表面积和较窄的孔径分布使得它具有较快的吸附脱附速度和较大的吸附容量,并具有耐酸碱耐腐蚀特性,使得其问世就得到人们广泛的关注和深入的研究。

用作活性炭纤维前驱体的有机纤维主要有纤维素基、聚丙烯腈基、酚醛基、沥青基、聚乙烯醇基、苯乙烯/烯炔共聚物和木质素纤维等。由于是纤维状,它可加工成纸、毯、布等形状,易于成型、不粉化,在振动条件下不会产生装填松动或过分密实的情况。活性炭纤维超过50%的碳原子位于内外表面,构筑成独特的吸附结构,被称为表面性固体。它是一种典型的微孔炭,孔隙直接开口于纤维表面,超微粒子以各种方式结合在一起,形成丰富的纳米空间。

Navari 等^[13]对由聚合物原材料炭化和活化制成活性炭纤维吸附 VOCs 进行了研究,以二甲苯、乙酸乙酯和全氯乙烯作为测试气体,研究表明,活性炭纤维的比表面积强烈地影响二甲苯的吸附量,吸附量随比表面积增加而增加,但乙酸乙酯的吸附量则与比表面积的变化没有多大关系,此外被吸附气体的物理化学性质对吸附也有很大影响,越易挥发的气体,吸附容量越低。

Fuertes 等^[14]研究了活性炭纤维吸附 VOCs 时吸附剂的比表面积、被吸附气体类型、浓度和速度等过程变量对吸附性能的影响。结果显示,在 30℃ 下吸附 *n*-丁烷时,当吸附质浓度较高时,吸附量是吸附剂孔容积的函数,当吸附质浓度较低时,吸附量主要依赖于吸附剂的孔尺寸分布。另外,这种活性炭纤维在吸附不同吸附质时,对高浓度吸附质,吸附量与吸附质的性质无关仅与孔容相关,对低浓度吸附质,吸附量可依据吸附质的等张比容和极化率精确预测。

对活性炭纤维进行表面改性和修饰也能提高其吸附性能。Rong 等^[15]采用空气氧化方法对活性炭纤维孔表面的化学性质进行了修饰,结果显示对活性炭纤维采用氧化处理后,在吸附甲醛时能显著增加吸附容量和穿透时间。此外,活性炭纤维的制备条件对其微观吸附特性也有较大影响,Lillo-Ródenas 等^[16]研究了利用不同前驱体材料制备了窄孔高孔容活性炭的活化方法,用这种活化方法所制得的活性炭能高效去除 VOCs。

活性炭纤维本身所具有的巨大比表面积和优异的吸附性能,特别是在低浓度下的吸附性能使其

在 VOCs 净化方面具有独特的优势,加大对其研究力度将极大地推动 VOCs 净化技术的发展。

3 结语

随着有机产品的大量使用和室外环境中的 VOCs 浓度的不断升高,室内环境中 VOCs 的污染越来越严重,控制 VOCs 污染,改善 IAQ 已成为当务之急。活性炭纤维以其对低浓度 VOCs 高净化效率和显著的节能优势而成为改善 IAQ 最有前景的技术之一。加大对其研究力度,使其尽早市场化,对于美化生活环境、保护人体健康具有十分紧迫和重要的意义。

参考文献

- [1] 蔡敏钊,林雪南.[J].中国涂料,2002,(1):18-20.
- [2] 李延红,薄萍,朱颖俐,等.[J].中国公共卫生,1999,15(8):751-752.
- [3] Huang Hongyu, Haghghat F.[J].Building and Environment,2002,37(1):1127-1138.
- [4] 龚幸颀,白郁华,虞江平,等.[J].环境科学研究,1998,11(6):21-25.
- [5] 王跃思,周立,王明心,等.[J].气候与环境研究,2000,5(1):13-19.
- [6] 尚静,杜尧国,徐自立.[J].环境污染治理技术与设备,2000,1(3):67-76.
- [7] Chiang Yu-chun, Chiang Pen-chi, Huang Chin-pao.[J].Carbon,2001,39(4):523-534.
- [8] 陈秋燕,袁文辉,关建郁.[J].华南理工大学学报,2000,28(10):117-120.
- [9] Chiang H L, Huang C P, Chiang P C.[J].Chemosphere,2002,46(1):143-152.
- [10] Wang K, Qiao S, HU X, et al.[J].Adsorption,2001,7(1):51-63.
- [11] DO D D, DO H D.[J].Adsorption,2001,7(3):189-209.
- [12] Fiani E, Perier-Cambry L, Thomas G.[J].Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2000,60(2):557-570.
- [13] Navari P, Marchal D, Ginestet A.[J].Filtration and Separation,2001,38(1):33-40.
- [14] Fuertes A B, Marbán G, Nevskaja D M.[J].Carbon,2003,41(1):87-96.
- [15] Rong Haiqin, Ryu Zhenyu, Zheng Jingtang, et al.[J].Carbon,2002,40(13):2291-2300.
- [16] Lillo-Ródenas M A, Carratalá-Abril J, Cazorla-Amorós D, et al.[J].Fuel Processing Technology,2002,77-78:331-336. ■

《百余种医药中间体生产、技术与市场分析咨询报告》

该资料汇集了百种以上常用重要医药中间体的国内生产建设形势、生产工艺技术进展及市场前景分析的最新资料,每种产品独立成篇。内容新颖,数据翔实,分析权威。其中有80%以上的中间体为医药、农药、染料等精细化工生产共用的中间体,因此该资料对于化工中间体和精细化工生产、研究、经营等单位具有重要的参考价值。该资料于2004年4月编辑出版,大16开本,约500页,计100万字,定价人民币480元,读者可来函来电索要订单,电话:010-64444090/4095 转 839,837~842,电子信箱:hsum@cheminfo.gov.cn,传真:010-64437104,联系人:胡世明。