

进展与述评

控制大气污染化工技术的研究进展

李俊华 陈建军 郝吉明

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘 要 综述了控制大气污染化工技术中关于硫氧化物(SO_x)、氮氧化物(NO_x)、挥发性有机化合物(VOC)的相关控制技术和化学原理;重点评述了烟气脱硫技术、固定源氮氧化物控制技术、脱硫脱硝一体化技术、机动车尾气净化技术、挥发性有机物的污染控制等。介绍了最新研究成果,展望了控制大气污染化工技术的发展方向。

关键词 大气污染控制技术;脱硫;脱硝;SO_x;NO_x;挥发性有机化合物

中图分类号 X 511 文献标识码 A 文章编号 1000-6613(2005)07-0703-07

Recent Progress of Air Pollution Control Technology

Li Junhua, Chen Jianjun, Hao Jiming

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract In this paper, the air pollution control technologies and chemical theories of sulfur dioxide (SO_x), nitride dioxide (NO_x) and volatile organic compounds (VOC) were reviewed. The recent research progress and application were evaluated, and some problems in practical application and the further development of air pollution control technology were put forward.

Keywords air pollution control; DeSO_x; DeNO_x; SO_x; NO_x; volatile organic compounds

光化学烟雾、酸雨、温室效应以及臭氧层空洞效应,这些在全世界范围内频频发生的严重问题,与人类排放到大气中的污染物直接相关^[1,2]。目前,已经产生危害并引起人们注意的大气污染物有100种以上,其中影响范围广、对人类环境威胁较大的主要有颗粒物、硫氧化物、氮氧化物、碳氧化物及挥发性有机化合物等。

大气污染物有多种来源。固定源(燃料燃烧、工业生产)产生的大气污染物主要是氮氧化物和硫氧化物,其关键控制技术为脱硫脱硝工艺中的高效化学过程;移动源(机动车、火车、轮船、飞机等)产生的污染物主要是碳氢化合物(HC)和氮氧化物(NO_x),其污染控制策略除了改进发动机和提高油品质量外,机外净化是直接的去除污染物的有效方法,主要采用催化转化器净化尾气中的HC和NO_x;室内空气污染物主要是易挥发性有机物(VOC),如甲醛、苯系物等,控制方法主要是吸附和光催化技术。

本文介绍控制大气污染的化工工艺研究进展。

1 烟气脱硫技术

目前的脱硫技术(FGD)有上百种之多,按脱硫

剂的形态来分,烟气脱硫技术可分为干法、湿法和半干法。干法是用固态或固体吸收剂去除烟气中SO₂的方法。干式脱硫剂直接喷入反应器,产生干式的副产物,主要有活性炭法、活性氧化锰吸收法、催化氧化法、催化还原法等;湿法是用液态吸收剂去除烟气中SO₂的方法,脱硫剂以液浆形式喷入反应器,而脱硫产品也以液浆形式排出,主要有石灰石-石膏法、镁法、钠法、双碱法、氨法、海水法、磷铵肥法和催化氧化法等;半干法脱硫技术是我国开发的具有中国自主知识产权的烟气脱硫技术,该法兼有干法和湿法的一些特点,脱硫剂在湿态下脱硫在干态下处理脱硫产物,既具有湿法脱硫反应速度快、脱硫效率高的优点,又具有干法无污水、无废酸排出、脱硫产物易于处理等优点而受到人们广泛关注。半干法脱硫技术主要包括喷雾干燥脱硫技术、炉内喷射吸收剂/增温活化脱硫技术等。目前,湿法

收稿日期 2005-04-25。

基金项目 国家自然科学基金重点项目(No. 20437010)和国家“863”计划项目(2004AA649150)。

第一作者简介 李俊华(1970—),男,博士,副教授,从事环境催化与大气化学方面研究。电话 010-62782030-18; E-mail lijunhua@tsinghua.edu.cn。

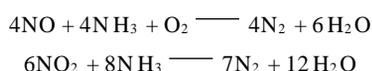
脱硫技术共占全世界 FGD 装置总量的 85 % 左右, 其中石灰-石膏法约占 36.7 %, 其他湿法脱硫技术约占 48.3 %。干法半干法约占全世界 FGD 装置总量的近 10 %。表 1 比较了主要烟气脱硫工艺的相关特点。

表 1 主要烟气脱硫工艺比较^[3~5]

烟气脱硫工艺	主要特点	主要优点	主要缺点或问题
湿法脱硫			
石灰石-石膏法	SO ₂ 在吸收塔内与石灰石浆液进行气液接触, 生成 CaSO ₃ 或 CaSO ₄	脱硫率高达 95 %、运行稳定、采用强制氧化方式产生的石膏市场效益高	能耗高、易结垢, 设备易腐蚀
镁法	用 MgO 的浆液吸收 SO ₂ , 生成亚硫酸镁和少量硫酸镁, 然后送流化床加热回收 MgO 和 SO ₂	脱硫效率高、易回收硫、运行稳定可靠、不积垢、不堵塞	成本高, 只能在镁矿丰富地区推广
钠法	脱硫剂与 SO ₂ 反应能力强、溶解度高、副产物溶于水	运行可靠、简便, 易于自动控制; 还具有吸收其他酸性气体的良好性能	成本高, 脱硫的经济性差; 副产品水溶液必须进行处理
双碱法	钠基或镁基作脱硫吸附剂, 钙基吸收副产物	脱硫剂可重复再生使用, 仅消耗石灰石, 产生高纯度石膏副产品	系统较复杂, 投资高, 占地多
氨法	氨水作吸收剂, 脱硫副产物是硫酸铵	脱硫效率高, 副产物可作农肥	设备易腐蚀, 容易造成二次污染
干法脱硫			
循环流化床法 (CFB-FGD)	通过吸收剂多次再循环, 延长吸收剂与烟气的接触时间, 以达到高效脱硫的目的	负荷变化适应性强、系统简单, 造价较低, 脱硫效率可达 80 % ~ 90 %	脱硫和除尘相互影响, 运行控制要求较高; 处理烟气量不如湿法系统大
半干法脱硫	脱硫剂在湿态下脱硫, 在干燥状态下再生	脱硫速度快、效率高、无污水无废酸排除、副产物易于处理	脱硫效率不如湿法高, 脱硫剂利用率低

2 固定源氮氧化物控制技术

固定源 NO_x 控制技术分为低 NO_x 燃烧技术和烟气脱硝技术。在燃烧过程中排放的众多污染物中, NO_x 是唯一可以通过改进燃烧方式来降低其排放量的气体污染物, 低 NO_x 排放燃烧技术即是通过改进锅炉燃烧运行参数、采用空气分级燃烧、燃料分级燃烧等技术, 抑制燃烧过程中 NO_x 的最终排放量, 是比较经济且合理的降低 NO_x 排放的技术措施。烟气脱硝技术主要包括选择性催化还原法 (SCR)、固体吸附-再生法等, 其中 NH₃ 选择性催化还原法是目前研究、应用较多的脱除 NO_x 的方法。SCR 主要有催化反应器、催化剂和 NH₃ 储存及喷射系统组成。目前主要采用 V₂O₅ → TiO₂ 催化剂, 活性组分涂于蜂窝形块状陶瓷或金属制成的蜂窝形块状载体上, 主要的选择性反应有^[6~8]:



美国 Engelhard 公司于 1959 年申请了 NH₃ 选择性催化还原技术的发明专利, 日本率先于 1979 年建立了工业规模的 DeNO_x 装置并投入商业运

行, 1990 年在世界发达国家得到广泛应用, 在推广 SCR 法初期, 曾遇到催化剂被烟气中的粉尘磨损、阻塞, 受 SO₂ 毒害失活及形成的酸式硫酸铵腐蚀设备等问题, 后来由于操作条件的优化, 催化剂及其载体的改进, 使 SCR 技术日趋成熟并开始普遍受欢迎。目前尚感不足的是它的投资和操作费用仍偏高。

3 脱硫脱硝一体化技术研究

我国 SO₂ 排放得到一定程度的控制, 但 NO_x 排放量却在快速增加。人们希望在脱硫的同时能够脱除 NO_x, 因此, 开发联合脱硫脱氮的新技术、新设备已成为烟气净化技术发展的总趋势。目前国际上将可同时净化 NO_x 和 SO₂ 的过程称为 NO_xSO 过程, 不少国家的政府和大型企业正在资助这类研究, 并取得了较大进展^[9~12]。

3.1 SO₂ 氧化结合选择性催化还原 NO_x 一体化技术

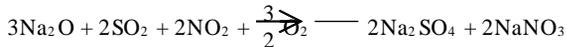
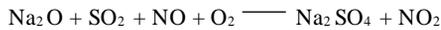
SO₂ 氧化结合选择性催化还原 NO_x 一体化工艺过程如下: 烟气经除尘后进入除 NO_x 和 SO₂ 一体化反应器, 采用 SCR 法用 NH₃ 选择性催化还原 NO_x, 同时在 V₂O₅ 催化剂上将 SO₂ 氧化为 SO₃,

然后用水吸收、浓缩得到 93 % 的工业硫酸。

该过程所用的 V_2O_5 催化剂在电厂负荷变化及烟气温度的波动时，都能保持 95 % 以上的 SO_2 转化率，而且可以容许烟气中较高的 SO_2 初始含量。

3.2 再生式脱除 SO_2 和 NO_x 的化学技术

该工艺为一种干式吸附再生工艺，采用 Na_2CO_3 浸渍过的具有较大比表面的 $\gamma-Al_2O_3$ 圆球作吸附剂，当烟气进入吸附反应器后，烟气中 NO_x (NO 和 NO_2) 和 SO_2 与吸附剂发生如下反应：



吸附剂吸附 NO_x 、 SO_2 饱和后，用高温空气加热使其放出 NO_x ，然后将含氮烟气再循环至锅炉。这时由于燃烧室中的 NO_x 浓度大，从而抑制了 NO_x 的形成速率，而且还在燃烧室的富燃料区中依靠 $CH \cdot$ 、 $CH_2 \cdot$ 等还原基将部分 NO_x 还原为 N_2 。硫化物在高温下与 CH_4 反应生成含有高浓度的 SO_2 和 H_2S 气体排出，所排出的气体在专门的装置中变成副产品硫磺。经过上述再生处理后的吸附剂冷却后返回吸附器重复使用。该技术可脱除 97 % 的 SO_2 和 70 % 的 NO_x ，不仅效率高，而且副产硫磺或硫酸。目前该技术尚在试验阶段，商业性质的实验厂有望在不久的将来实现。

3.3 等离子体烟气脱硫脱硝技术

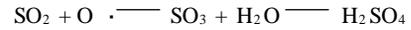
近年来，等离子体脱硫脱硝技术越来越引起人们的重视。与传统脱硫脱硝方法相比，等离子体烟气脱硫脱硝是一种高效率、低成本的新方法，也是国际上公认的最有前途的新一代脱硫脱硝技术。根据高能电子的来源，等离子体可分为电子束照射法和脉冲电晕等离子体法。

电子束法脱硫电子束照射法是靠大功率电子枪产生的高能电子 (400 ~ 800 keV) 脱硫。利用电子辐照燃烧后的废气，使其中的 SO_2 、 NO_x 、 H_2O 、 O_2 等气体分子激活、电离甚至裂解产生强氧化性物质 (如 $OH \cdot$ 、 $HO_2 \cdot$ 、 O 等活性粒子)，并氧化 SO_2 和 NO_x ，形成 H_2SO_4 和 HNO_3 ，再通入氨与之反应生成可作为农用化肥的硫酸铵和硝酸铵。其主要特点是：不产生废水废渣，能同时脱硫脱硝，脱硫率可达 90 % 以上，脱硝率达 80 % 或更高，而且脱硫脱氮具有反应速率快、耗水量小、不需要排水处理设施、副产品可以作肥料、设备适应性强、占地面积小、便于操作控制等特点。该工艺的主要化学反应过程包括：

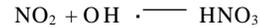
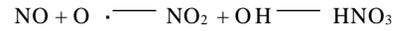
自由基生成



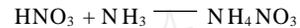
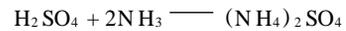
SO_2 氧化并生成 H_2SO_4



NO_x 氧化并生成硝酸



酸与氨反应生成硫酸铵和硝酸铵



脉冲电晕法是 20 世纪 80 年代日本学者 Masuda 在研究电子束法过程中提出的，属于干法脱硫。其机理与电子束法基本相同。脉冲电晕等离子体法是靠脉冲高压电源在普通反应器中形成等离子体，产生高能电子 (5 ~ 20eV)。两者主要区别是：后者利用快速上升的窄脉冲电场加速而得到高能电子形成非平衡等离子体状态，产生大量的活性粒子，而驱动离子的能耗极小，因而较前者能量利用率高，同时获得较高的脱硫脱硝效率。到目前为止，日本、美国、意大利、韩国、加拿大、俄罗斯等国都进行了大量的研究工作。国内从 20 世纪 80 年代后期开始进行研究，已取得了一定的研究成果^[14,15]。

3.4 烟气中 NO_x 和 SO_2 催化消除技术

利用烟气中未完全燃烧的组分 (还原剂)，在催化剂作用下，将 SO_2 选择性催化还原为单质硫，这样即能消除 SO_2 污染，又能回收固态元素硫。技术关键是开发高效的催化剂和优化还原剂，使得 SO_2 在氧气过量情况下能够还原为元素硫，同时需要解决的问题还有还原过程的干扰问题和催化剂中毒问题。

燃煤烟气中常常同时含有 SO_2 和 NO_x ，如何同步消除这两种有害物质一直是科技工作者和工业界感兴趣的课题。开发同步还原 NO_x 和 SO_2 的催化剂，研究脱硝脱硫的高效脱除反应的催化反应机理、中间产物和中毒机理，是难度较大的科学问题。

4 机动车尾气净化技术

机动车 (包括汽油车和柴油车) 尾气是光化学烟雾污染的主要污染源，汽油车排放的污染物主要来源于排气管、曲轴箱、燃料箱和化油箱，与汽油车相比，柴油车主要由排气管排放污染物。污染物主

要包括 CO、碳氢化合物 (HC)、NO_x、SO_x、VOC 和微细颗粒等。美国交通源排放的 CO、NO_x 和 HC 分别占到该国家排放总量的 62.6%、38.2% 和 34.3%。近年来,在我国主要城市汽车排放污染物所占份额甚至高于这个水平。

4.1 三效催化剂净化技术

目前,广泛应用高效催化转化器将汽车尾气中的 CO、HC 与 NO_x 进行化学处理,转化为无害的 CO₂、H₂O 和 N₂。催化转化器有几种类型。早期为氧化型催化转化器,也称二元催化转化器,只能净化汽车尾气中的 CO 和 HC。现在汽车上广泛应用的是能同时转化 CO、HC 与 NO_x 的三元催化转化器。其原理是利用排气中残留的或另外供给的二次空气中的 O₂ 使 CO 和 HC 完全氧化,利用排气中 CO、HC 等作为还原剂,使 NO 还原。采用三元催化转化器必须应用排气氧传感器的闭环控制的电控汽油喷射系统,使发动机工作的理论空燃比 (A/F) 为 14.7。若混合气体过稀,只能有效净化 CO 和 HC;若混合气过浓,则只能有效净化 NO_x。

4.2 柴油车尾气净化技术

柴油车排放的 HC 和 CO 量很少,但其 NO_x 排放量明显高于汽油机,而且微细颗粒物排放量相当高,约为汽油机的 5~7 倍。目前对柴油尾气净化的实用方法有两种,即颗粒捕集器和氧化型催化转化器。颗粒捕集器是公认的目前解决柴油机颗粒物污染的主要手段,它利用各种材料的滤芯,通过扩散、沉降和碰撞等机理来捕集柴油机排气中的颗粒物。在颗粒捕集器中,过滤器的再生技术是关键技术。氧化型催化转化器一般选用贵金属 Pt 和 Pd 为活性组分,以整体蜂窝状物作为载体。氧化型催化转化器可氧化 30%~80% HC 及 40%~90% CO,同时可氧化颗粒物中大部分可溶性有机物(SOF),对减少颗粒物排放也有一定效果,一般不能降低 NO_x 排放。另外,柴油中的硫燃烧后生成 SO₂,SO₂ 经氧化变为 SO₃,SO₃ 与柴油车尾气中的其他组分化合生成硫酸或硫酸盐。氧化催化剂的效果越好,生成的硫酸盐也就越多,从而增加了柴油机尾气中微粒的排放。

柴油车尾气中的颗粒物和 NO_x 的净化一直是控制柴油车尾气排放的难题,目前,以过滤器捕集的碳颗粒物作为还原剂,在催化剂上将捕集碳颗粒物-催化燃烧再生-催化还原 NO_x 一体化技术(又称“四效催化剂”)是一条比较理想的途径。刘光辉等^[16]以 γ -Al₂O₃ 作为中间层的 Cu_{0.95}K_{0.05}Fe₂O₃

催化剂-颗粒物捕集器(DPF)复合体,在程序升温的过程中观察到了同时催化去除颗粒物和 NO_x 的效果。另外,在燃料中添加具有催化作用的添加剂,例如在燃料中添加金属有机物,利用金属有机物燃烧后产生的金属氧化物作催化剂,催化燃烧颗粒物也是一种值得探索研究的技术。

4.3 稀燃汽车尾气中 NO_x 净化

随着全球能源危机的来临,为节约能源,降低油耗,工业界发明了发动机稀薄燃烧技术。稀薄燃烧(lean burn),即在燃料燃烧时加入过量空气,发动机实际空燃比远远超过理论空燃比(14.6)。这样一方面可以显著提高燃料的利用率,改善燃油经济性;另一方面还能极大地减少尾气中 CO、HC 等有害物质的排放。但稀薄燃烧技术同时存在着严重的缺点,即可能产生较多的 NO_x(90%左右为 NO),并且尾气中氧的浓度较高(一般高于 5%),使得目前普遍使用的三效催化剂不能适用于稀燃发动机排放的 NO_x 的净化。与此同时,工业发达国家在近年内相继制订和执行新的排放标准,对 NO_x 的排放限制日趋严格。因此,如何治理稀燃(富氧)条件下的 NO_x 成为一个新的研究热点^[17,18]。

4.3.1 碳氢(HC)选择性催化还原 NO_x

HC 选择性催化还原 NO_x 是由 Iwamoto 和 Held 等于 20 世纪 90 年代初提出,目前已成为全球范围的一个研究热点。对碳氢选择催化还原 NO_x 的反应过程各文献有不同的报道。通常认为 O₂ 和 NO、HC 分别在催化剂表面发生反应,生成无机氮氧化物(NO_x)和含氧有机物(C_xH_yO_z),NO_x 和 C_xH_yO_z 在催化剂表面进一步反应,生成有机氮氧化物物种,N₂ 是由有机氮氧化物物种通过氧化还原反应生成。

催化剂研究是碳氢选择催化还原 NO_x 的核心问题。其所涉及的催化剂大致分为 3 类,即贵金属、分子筛和金属氧化物催化剂,其优缺点如表 2 所示,由表 2 可见,分子筛催化剂水热稳定性差,难于应用。贵金属催化剂低温活性和抗 SO₂ 性能好,但活性温度窗口窄并且反应过程中有较多的副产物如 N₂O、NO₂ 等生成。这些副产物都具有较大的毒性或危害性^[19,20]。金属氧化物催化剂的活性温度一般在 400~450℃,而且其催化活性也有待进一步改善和提高。可见单一类型的催化剂发挥作用的温度范围都很狭窄^[21,22]。

富氧条件下碳氢选择性催化还原是有效的净化 NO 方法,技术关键仍然是研制高活性和稳定性的

表 2 三类主要催化剂特点比较

催化剂类型	优点	缺点
贵金属	低温活性高, 水热稳定性好	活性温度窗口窄, 产生 N_2O
分子筛	中温活性好, 活性温度窗口宽	水热稳定性差
金属氧化物	高温活性好, 水热稳定性好	低温活性差

催化剂。迄今为止, 单催化组分和单一类型的催化剂很难在实际稀燃排气温度(约 150 ~ 500)和 H_2O 及 SO_2 存在下有效地净化 NO 。为了满足实际要求, 根据不同催化剂碳氢选择性催化还原 NO 的特点和反应机理, 通过不同活性组分的组合及还原剂的匹配, 发挥不同催化中心的协同效应, 对 NO 的选择性还原可产生良好的效果。

4.3.2 储存还原型催化技术

吸附-还原型催化技术 (NO_x Storage - Reduction, NSR) 是在以三效催化剂为基础发展起来的一种适用稀薄燃烧汽车 NO_x 污染控制的一种新途径。吸附-储存催化剂的工作原理是一个吸附还原循环过程: 在稀燃(富氧)状况下 NO 及 HC 被氧化成 NO_2 及 CO_2 ; 随后 NO_2 转化为硝酸盐储存, 而在富燃料条件下, 碳氢化合物吸附在 Pt 的位置, NO_2 从硝酸盐中释放出来, 被 HC 还原为 N_2 。反应过程要求 NO_x 在 100 ~ 300 区间有大的吸附容量, 同时在较高的温度(最高为 500)下 NO_x 又可以很方便地脱出。该技术的关键在于 NO_x 的吸附催化剂, 一般需有一种氧化性和一种碱性金属元素形成复合氧化物^[25,26]。研究发现储存组分的碱度与吸附 NO 的能力成正比, 但是, 碳氢化合物的氧化性随碱度增大而降低。 Pt 和 BaO 的粒径及其它们间的距离是制约 NO 吸附储存的另一个因素, 相互接触的小粒子比大粒子的吸附量高。

吸附-还原型催化剂是将贵金属(主要是 Pt)、一些碱金属和碱土金属(Na^+ , K^+ , Ba^{2+})及稀土氧化物(以 La_2O_3 为主)浸渍在 Al_2O_3 上^[27-31]。文献报道中丰田公司研制的 $Pt/BaO-Al_2O_3$ 、尖晶石结构的 $BaAl_2O_4$ 、钙钛矿结构的 $BaSnO_3$ 、以及 $Y-Ba-Cu-O$ 、 $Y-Sr-Co-O$ 、 $Ba-Cu-O$ 、 $Ba-Cu-Mn-O$ 、 $Mn-Y-O$ 、 $Mn-Zr-O$ 、 $Pt-Zr-Al-O$ 体系均表现出良好的 NO_x 吸附还原性质。

目前, 该技术存在的问题主要是 SO_2 及 CO_2 引起的催化剂失活问题^[32]。酸性气体 SO_2 、 CO_2

可以与吸附剂中的碱性金属元素形成难分解的硫酸盐、碳酸盐而阻碍 NO_x 的吸收与还原过程。丰田公司的产品也因抗硫性问题而没能进入欧洲市场。可见, 探明催化剂的中毒机理, 提高抗硫性能是今后研究吸附-还原 NO_x 技术的重点。

4.3.3 低温等离子体协同催化技术

近年来, 国外出现了一种新兴的物理与化学相结合的稀燃发动机尾气处理技术——低温等离子体(NTP)协同催化净化 NO_x 技术^[33,34]。将 NTP 技术应用于汽车尾气治理领域是一种全新概念。低温等离子体技术具有净化效率高、能耗低以及无二次污染等特点, 发展前景广阔。美国汽车工程协会曾经将低温等离子体汽车尾气排放控制技术列为 2000 年世界汽车工业十大技术之一。

该方法主要是利用等离子体发生器放电技术活化一种或几种反应物, 使脱氮反应顺利进行完全。例如等离子体辅助 NO 直接分解, NO 在等离子体中氧化为 NO_2 , 与烃发生催化还原或者烃类分子经等离子体过程形成活性自由基碎片与 NO 发生反应脱氮等。众多的研究结果表明, 在等离子体辅助下, NO 可以得到高效的转化^[35-40]。另外等离子体发生器装置并不复杂, 有可能安装在汽车发动机旁, 对汽车尾气处理起到良好的辅助作用。该方法中能量效率以及活性离子及反应的识别尚待深入研究。

5 VOC 污染控制

随着有机化工产品的广泛应用, 进入大气的有机污染物越来越多, 主要是低沸点、挥发性的有机物。目前常规的控制方法有燃烧法、吸收法、吸附法、冷凝法、电晕法等。表 3 比较了常规 VOC 控制技术的特点和存在的问题^[41-45]。

另外, 吸附-解吸-催化燃烧法处理 VOC 是目前比较成熟的方法, 在国内外均已有的工业应用, 但也存在投资大、维修不便、催化剂容易中毒等缺点。生物法处理 VOC 废气是 20 世纪 80 年代开发的新技术, 目前国外的生物法以生物滤池系统使用较多, 我国在这方面的研究还处于起步阶段, 虽然许多单位开展了这方面的研究, 但未见有实际应用的报道。脉冲电晕放电法治理有机废气被认为是很有前途的方法, 与常规技术相比具有工艺简单、流程短、可操作性好的特点, 特别是在节能方面有很大的潜力, 但目前的研究仅停留在实验室阶段, 需要开展工业化试验研究。

表 3 VOC 控制技术特点比较

控制技术	作用原理	处理对象	存在问题
燃烧法	将 VOC 在燃烧室内燃烧	低燃点 VOC	产生 SO _x 、NO _x 等二次污染
吸收法	将 VOC 气体溶于水或化学吸收液中	脂肪酸、胺类或其他易溶于水的 VOC	可能产生二次污染
吸附法	用吸附剂对 VOC 进行吸附净化	高吸附焓 VOC	吸附剂再生、可能存在二次污染
冷凝法	调节温度和压力使某些 VOC 过饱和而凝结	低沸点 VOC	回收时 VOC 往往处于“爆炸极限”的浓度范围内, 对设备要求较高
电晕法	利用非平衡等离子体产生 OH·、O ₃ 等活性粒子, 与 VOC 反应	所有 VOC	长时间稳定操作和催化效率低

纳米 TiO₂ 光催化剂是一种非常有前途的功能材料, 催化降解 VOC 有着巨大的开发潜能和广阔的应用前景。但在实际应用方面尚存在 3 方面的问题有待深入研究: 一是纳米 TiO₂ 光催化剂的固定化技术需要完善; 二是 TiO₂ 光催化剂的催化效率需要进一步提高; 三是如何拓宽激活 TiO₂ 的光谱范围。

6 结语与展望

(1) 大气污染物关系到人类的生存环境, 限制主要大气污染物的排放法规愈来愈严格, 必须不断研究和开发新的高效去除 SO_x、NO_x 和 VOC 的化学化工原理和控制技术。

(2) 固定源烟气的湿法、半干法和干法三类脱硫工艺和氨气选择性催化还原脱硝技术已被工业界应用。人们希望脱硫的同时脱除 NO_x, 因此, 今后开发联合脱硫脱氮的新化学方法、工程理论、新技术、新设备, 将成为烟气净化技术发展的总趋势。

(3) 移动源汽车尾气三效催化转换器能够高效净化理论空燃比的汽车尾气, 但稀燃汽油机和柴油车氮氧化物去除是一大难题, 解决低温活性和 SO₂ 中毒是稀燃催化技术推广应用的关键。等离子体辅助的催化技术可以显著改善低温活性, 是一个新的研究热点。

(4) 如何净化室内主要空气污染物, 如甲醛、苯系物等, 直接关系到人体健康。目前各种净化方法各有优缺点, 光催化技术是长期去除污染物的有效措施, 应大力开发。

参 考 文 献

- 1 钱易, 唐孝炎. 环境保护与可持续发展 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000. 57~65
- 2 郝吉明, 马广大. 大气污染控制工程 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002. 1~28
- 3 郝吉明, 王书肖, 陆永琪. 燃煤二氧化硫污染控制技术手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001

- 4 缪天成. [J]. 硫酸工业, 2000, (1): 1~9
- 5 Hao J M, Wang S X. [J]. *J. Environ. Sci. Health (Part A)*, 2000, 35: 1901~1914
- 6 Hao J M, Tian H Z, Lu Y Q. [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36: 552~560
- 7 Caraba R M, Masters S G, Eriksen K M, et al. [J]. *Appl. Catal. (B)*, 2001, 34: 191~200
- 8 Casagrande L, Lietti L, Nova I, et al. [J]. *Appl. Catal. (B)*, 1999, 22: 63~77
- 9 李立清. [J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, (1): 32~37
- 10 Centinkaya B, Sahlin R K, Abma W R, et al. [J]. *Hydrocarbon Process*, 2000, 79: 55~62
- 11 颜峥, 余刚, 顾璠. [J]. 能源研究与利用, 2001, (3): 31~34
- 12 邵德荣. [J]. 环境科学进展, 1999, (7): 125~135
- 13 Song C S, Ma X L. [J]. *Appl. Catal. (B)*, 2003, 41: 207~238
- 14 赵君科, 王保健, 任先文等. [J]. 环境工程, 2001, 19 (6): 43~46
- 15 扈群, 白敏冬, 白希尧. [J]. 大连海事大学学报, 2000, 26 (3): 87~90
- 16 刘光辉, 黄震. [J]. 科学通报, 2002, 41 (21): 1620~1623
- 17 Roh é R, Pitchon V. [J]. *Topics in Catalysis*, 2001, 16/17: 311~315
- 18 刘光辉, 黄震. [J]. 科学通报, 2002, 41: 1620~1623
- 19 Burch R, Breen J P, Meunier F C. [J]. *Appl. Catal. (B)*, 2002, 39: 283~303
- 20 Shimizu K, Satsuma A, Hattori T. [J]. *Catalysis Surveys from Japan*, 2000, (4): 115~121
- 21 李俊华, 郝吉明, 傅立新等. [J]. 高等学校化学学报, 2003, 24: 2060~2065
- 22 Huang H Y, Long R Q, Yang R T. [J]. *Appl. Catal. (B)*, 2001, 33: 127~136
- 23 Li Junhua, Hao Jiming, Fu Lixin, et al. [J]. *Appl. Catal. (A)*, 2004, 265 (1): 43~52
- 24 Liu Zhiming, Hao Jiming, Fu Lixin, et al. [J]. *Appl. Catal. (B)*, 2004, 48: 37~48
- 25 Li YJ, Roth S, Dettling J, Beutel T. [J]. *Topics in Catalysis*, 2001, 16/17: 139~144
- 26 Machida M. [J]. *Catalysis Surveys from Japan*, 2002, 5 (2): 91~102
- 27 Nakatsuji T, Yasukawa R, Tabata K, et al. Highly Durable NO_x Reduction System and Catalysts for NO_x Storage Reduction System [C]. SAE, 980932, 1998
- 28 Guyon M, Blanche P, Bert C, et al. NO_x - trap System Development

- and Characterization for Diesel Engines Emission Control [C]. SAE, 2000-01-2910, 2000
- 29 Miyoshi N, Matsumoto S, Katoh K, et al. Development of New Concept Three-way Catalyst for Automotive Lean Burn Engines [C]. SAE, 950809, 1995
- 30 Brogan M S, Brisley R J, Moore J S, et al. Evaluation of NO_x Adsorber Catalyst Systems to Reduce Emissions of Lean Running Gasoline Engines [C]. SAE, 962045, 1996
- 31 Brogan M S, Clark A D, Brisley R J. Recent Progress in NO_x Trap Technology [C]. SAE 980933, 1998
- 32 Mahzoul H, Limousy L, Brillhac J F, et al. [J]. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2000, 56: 179~193
- 33 Yu R C, Cole A S, Stroia B J, et al. Development of Diesel Exhaust after Treatment System for Tier Emissions [C]. SAE, 2002-01-1867, 2002
- 34 Penetrante B M, Brusasco R M, Merrit B T, et al. Sulfur Tolerance of Selective Partial Oxidation of NO to NO₂ in Plasma, Non-thermal Plasma for Exhaust Emission Control: NO_x, HC, and Particulates [C]. SAE, 1999-01-3687, 1999
- 35 Miessner Hans, Francke Klaus-petter, Rudolph Rolf. [J]. *Appl. Catal. (B)*, 2002, 36: 53~62
- 36 Chae J O. [J]. *J. Electrostatics*, 2003, 57: 251~262
- 37 Li Ruinian, Yan Keping, Miao Jinsong, Wu Xiaoli. [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 1998, 53: 1529~1540
- 38 Stefan Broer, Thomas Hammer. [J]. *Appl. Catal. (B)*, 2000, 28: 101~111
- 39 Haiyan Sun, Felix H, Nasciuti A, et al. [J]. *Chemosphere*, 1998, 37: 2351~2359
- 40 Oda Tetsuji, Kato Tomohide, Takahashi Tadashi, et al. [J]. *J. Electrostatics*, 1997, 42: 151~157
- 41 Ruddy E N, Carroll L A. [J]. *Chem. Enging. Prog.*, 1993, 89 (7): 28~34
- 42 Kozlov D V, Panchenko A A, Bavykin D V, et al. [J]. *Russ. Chem. Bull. (International Edition)*, 2003, 52: 1100~1105
- 43 Pezolt D J, Collock S J, Johnson H A, et al. [J]. *Chem. Enging. Prog.*, 1997, 16 (1): 16~22
- 44 尚静, 杜尧国, 许国力. [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2000, 1 (3): 67~76
- 45 Tryba B, Morawski A W, Inagaki M. [J]. *Appl. Catal. (B)*, 2003, 46: 203~208

(编辑 王改云)