

环境监测中的大气环境 VOCs 监测及治理

鲍春泉 张婷 顾佳希 胡丽娟

DOI:10.12238/eep.v7i3.1940

[摘要] VOCs 属于有害气体中的一种有机污染物, 其主要是指沸点在 50~260°C 以及室温饱和气压大于 133.3Pa 的易挥发性的有机化合物, 其成分比较复杂(包括烃类、氨、硫化物、醛类等), 并且存在污染大气环境以及损害人类健康的危害性。并且挥发性有机物的有效治理是我国“十四五”规划的大气环境治理重点。VOCs 是大气环境污染的主要形式之一, 所以为了提升 VOCs 治理能力, 必须合理应用有效监测技术对其做好监测工作。因此需要合理选用监测技术, 对其做好监测工作, 从而为 VOCs 治理提供科学依据。

[关键词] VOCs; 来源形式; 危害; 环境监测; 大气环境; 监测; 应用; 治理方法

中图分类号: X83 文献标识码: A

Monitoring and remediation of atmospheric VOCs in environmental monitoring

Chunquan Bao Ting Zhang Jiaxi Gu Lijuan Hu

[Abstract] VOCs belong to a type of organic pollutant in harmful gases, mainly referring to volatile organic compounds with boiling points between 50–260 °C and room temperature saturation pressure greater than 133.3Pa. Their composition is relatively complex (including hydrocarbons, ammonia, sulfides, aldehydes, etc.), and they have the potential to pollute the atmospheric environment and harm human health. And the effective treatment of volatile organic compounds is a key focus of atmospheric environmental governance in China's 14th Five Year Plan. VOCs are one of the main forms of atmospheric environmental pollution, so in order to improve the ability to control VOCs, it is necessary to reasonably apply effective monitoring technologies to do a good job in monitoring them. Therefore, it is necessary to choose monitoring technologies reasonably and carry out monitoring work well, in order to provide scientific basis for VOCs governance.

[Key words] VOCs; Source form; Hazards; Environmental monitoring; Atmospheric environment; Monitoring; Application; Governance methods

VOCs 的组成成分和空气中的二氧化氮发生反应后, 会形成臭氧、光化学烟雾以及硫化氢等刺激性气味的气体, 严重损害人类的身体健康(比如对耳鼻喉、呼吸系统以及神经系统等的损害)。随着社会经济的持续进步发展与工业化程度的不断提高, 使得我国大气环境因工业废水、塑料环境污染等各种原因, 导致大气环境的 VOCs 成分变得日趋复杂, 其浓度也渐趋增高。为了加强大气环境的有效治理, 必须做好大气环境的 VOCs 监测工作, 以掌握了解 VOCs 对自然环境与人体健康的危害程度, 旨在提升大气环境质量。为了保证大气环境的 VOCs 监测成效, 就必须熟悉掌握其监测方法, 从而为治理 VOCs 提供科学的参考依据。

1 VOCs 来源形式与危害说明

VOCs 的来源形式主要包括人为来源与自然来源。相关资料分析, 就其在全球的排放总量而言, 人为来源排放比自然来源排放要少很多。并且 VOCs 的人为来源形式主要有固定型、非组织型、流动型等。而固体废弃物和矿物燃料燃烧、金属熔炼以及机动交通工具所排出的尾气是最主要污染源。其中机动交通工

具是最重要的 VOCs 来源, 主要是源于其燃油以及涂料等。VOCs 的自然来源形式主要是由于植物排放、森林草原着火以及火山喷发等。

大气环境的 VOCs 是一种具有特殊气味或刺激作用的有毒物质, 如苯、氯乙烯等, 其中的一部分被 WHO 列为致癌物质。单一物质的毒性并不能反映出挥发性有机物对人体的总体影响。然而挥发性有机化合物种类繁多, 在对 22 种挥发性有机化合物的健康影响研究中, 得到的结论是, 挥发性有机化合物的可识别和可疑危害主要有: 嗅觉失调、感官刺激, 局部组织炎症、过敏反应和神经系统影响。目前室内装饰材料的使用是影响城市空气质量的重要因素之一, 室内空气中的 VOCs 以装饰材料为主, 装饰材料的 VOCs 含量随装饰年限的增加而减少。同时在装修后的室内空气中, 监测率最高的是苯、甲苯等苯同系物, 乙酸乙酯等低分子脂质物质, 以及环己酮、戊二醛等低分子醛、酮和乙烯。由于其成分、来源及毒性等多个因素的影响, 导致了室内 VOCs 污染问题的复杂性。并且其污染所引发的一系列问题, 已成为人们普遍

关心的问题。因此为了做好VOCs的治理工作,需要积极使用绿色、洁净、环保的装饰材料,以保证社会民众的健康安全。

2 环境监测中常用的大气环境VOCs监测技术应用

2.1 气相色谱技术的应用

气相色谱技术在VOCs监测中的应用,具有显著优势(比如灵敏度高、分析速度快、应用范围广等),特别是在多组分混合物的监测时,可以有效对其进行开展定性与定量检测分析。气相色谱-质谱法属于当前应用非常广泛的通用型监测法,对于VOCs监测来说有着非常重要的意义。其一般是结合实际,和氢火焰离子检测器(FID)、电子捕获检测器(ECD)、质谱检测器(MS)和光离子化检测器(PID)等开展联合运用。通过选用的不同检测器,使得气相色谱功能得到不断提高与监测范围的扩大。在最近的多年研究当中,有学者依托该监测方法,对某油罐区大气当中的VOCs含量和具体类别进行分析,获得了非常显著的成果。不过也有缺陷和不足存在,比方说样品获取难度大,运输管理不够科学与完备,对样品的储存存在不合理操作等情况,出现了样品交叉感染等问题。针对复杂样品的预先处理,不仅仅会花费很多的时间和精力,还会提高资金要求。并且在具体的分析环节,挥发性有机物及溶液和其他气体发生反应,样品采集的难度极大,前期处置非常困难,会给结果准确性带来直接影响。所以在具体的监测环节必须要最大程度上减少该反应的影响,尽可能来消除误差。

2.2 VOCs在线监测技术的应用

VOCs的活性较高,在样品采集与分析时,会出现不同的影响因素,从而造成VOCs监测结果的误差。如果运用VOCs在线监测技术,则可以规避很多影响因素的制约,以提升VOCs监测成效。目前按照国家对挥发性有机物监测的要求,在具备条件的城市建议在城市主导风向的上风向、背景点、VOCs高浓度点位于下风向点位增设VOCs在线监测点,在线设备可以增强臭氧前体物VOCs的监测能力,可以全面掌握城市VOCs的分布及变化,说清臭氧污染成因及来源,随着VOCs监测行业的不断发展,在线监测的方式已经成熟,在线监测技术主要有在线色谱技术(可搭配不同监测器,氢火焰离子化监测器(FID)、光离子化监测器(PID)、电子捕获监测器(ECD)等)。FID由于其可靠性、经济性等优点而应用广泛)、在线质谱技术(TOF、QMS等)以及色谱-质谱联用技术(GCMS)等。此外,还有傅立叶红外光谱、差分光学吸收光谱(DOAs)、非分散红外吸收光谱(NDIR)、离子迁移谱(IMS)等。上述说明了VOCs在线监测技术的有效应用,不仅能够规避诸多影响因素的干扰,可以对其开展实时监测,还可以确保监测结果的准确度。

2.3 光谱法的应用

光谱法主要利用物质光谱对物质进行鉴别,从而对化学成分及有关含量进行确定的一种方式。如果有不同的待测组分,应选择对应波段范围及合适的处理方式,这样可对待测物质的浓度进行精准监测。光谱法的应用具有监测周期短、响应速度快、操作简单等特点。但其在实际应用过程中,存在灵敏度较低

且设备维护成本相对较高等不足。在VOCs监测中,常见的光谱分析方法有:差分吸收光谱法(DOAS)等形式。

2.4 飞行时间质谱技术的应用

飞行时间质谱技术是较为常见的VOCs监测技术,其主要是依托飞行时间质谱仪来监测挥发性有机物。该仪器的原理主要是通过质子与电荷间的作用,建立脉冲电场,在电场当中对电场内离子运行时间进行有效计算,以及汇总,从而达到监测目标。在对挥发性有机物VOCs的监测过程中,飞行时间质谱技术以监测速度最快的优势特点,使其在各种监测方法中脱颖而出。其主要是利用飞行时间质谱仪器可以快速地对大气中的挥发性有机物VOCs进行监测和计算,有效提高了监测挥发性有机物VOCs的效率。但由于飞行时间质谱技术的原理是电子和电荷,质谱图电场会制约VOCs监测结果,对监测人员操作和监测结果的准确性也有一定的影响。

3 环境监测中常用的大气环境VOCs治理方法

3.1 光分解法

光分解法是通过光的直接照射与催化剂作用,使VOCs得到充分分解。光分解法治理VOCs的原理为:在光波照射下,光催化剂产生羟基自由基(-OH),羟基自由基具有强氧化性,可以氧化分解VOCs,并生成水、二氧化碳与无机物等。由于气相中具有较高的分子扩散、较高的质量传输速率以及简单的链反应,利用光分解技术治理VOCs具有效率高、分解彻底,是治理VOCs较为理想的技术之一。

3.2 消化吸收法

由于VOCs对柴油机或车用汽油等有机溶剂都存在着很大的溶解度,所以可选用此类有机溶剂对VOCs进行吸附处理,而且经过吸附处理后的有机溶剂仍可作为汽车燃料和油漆稀释剂,不至于产生浪费。与其他方式比较,此方式处理VOCs不仅能够保证好的处理效率,同时操作简便、成本低。但要小心消化吸收后还会留下部分的蒸发废气,这主要由于有机溶剂本身就存在着很大的挥发性,而无法把VOCs彻底处理干净,特别是在高热条件下,消化率会遭受更大影响。

3.3 活力吸附法

为了达到对自然大气环境的VOCs高效处理,生物活性吸收技术有着突出的应用意义,采用生物活性炭、沸石、硅藻土等材料作为生物活性碳吸附剂,对工业尾气实施有效处理,从而能够降低工业VOCs的含量限值,同时满足国家对有机尾气的排放标准。此外,通过吸附处理的气体,以及分析后的可回收产物也能够回收并进行生产。

3.4 低温等离子体法

低温等离子体法是VOCs治理的新兴技术之一,其具有广阔的应用前景。低温等离子体法是一种在外部电场综合作用之下把介质变成高能离子,然后通过高能粒子破坏VOCs化学键,破坏其分子结构,以达到VOCs治理目的。在整个放电历程当中,电子温度非常高,不过重离子的温度处在较低水平,从整体上看,该体系处在低温状态,因而有了低温等离子体的称谓。低温等离子

体降解污染物的原理是利用活性粒子在极短时间范围内分解污染分子,通过后续各类反应的发生有效降解污染物。VOCs的传统处理法比方说吸附法、燃烧法等在处理低浓度VOCs的过程当中有其局限性,通过光催化降解挥发性的有机物往往会面临严重的催化剂失活问题。整体来说因为该技术的实践操作非常简便快捷,不会带来较高的能耗,处理效率较高的特点被经常运用到处理大气环境中挥发性有机物VOCs,利用低温等离子体法,对有机物VOCs进行处理操作较为简单,比较适用于浓度小,有气味的挥发性有机物VOCs,且在处理过程中不会产生对环境有污染的产物。

3.5 电晕法

电晕是带电体表面在气体或者液体介质中发生局部放电的一种现象,会生成臭氧、硝氧化物等物质,并与有机物发生氧化反应。VOCs的电晕技术是指采用陡峭锋面、高电压的脉冲电流,在室温常压条件下,形成不稳定的等离子体,并释放出大量的高能电子与活性颗粒,对VOCs及其中的有毒成分进行氧化降解,达到对VOCs进行无害化处置的目的。

3.6 冷凝法

冷凝法是一种用于对各种挥发性有机物进行液化与回收的特殊气体进行处理的技术。例如,当工业排出尾气中的VOCs结露温度极低时,可通过增压方式改善其凝结效果。冷凝方式按其接触方式可划分为两类:一类是气体与冷却介质之间的壁面或管壁接触;另外一类是接触式凝结方法,它是指利用喷射塔来保证排气与冷却剂的充分接触。采用这种方法,运行费用很高,尽管该技术只适合在狭小的空间内进行,但是其对工人的熟练程度和工作温度都有很高的要求。当前有关冷凝技术的研究多以节能降耗为主。

3.7 热损伤方法

热破坏法是挥发性有机废气治理中应用较为广泛的技术,在VOCs的治理方面,目前普遍采用的是热解法,其主要方法有催化燃烧法和直接燃烧法。该技术利用催化燃烧、直接燃烧、裂解、氧化等多种手段,对VOCs进行降解,使VOCs发生分解、聚合、自由基等反应,达到减少VOCs含量,消除VOCs危害的目的。在处理低浓度VOCs时,采用热损伤方法可以取得较好的结果,其中直接燃烧方法的去除率较高,可达99%以上。催化剂是一种对挥发

性有机物进行净化的过程。目前,催化材料以金属及金属盐类为主,但其处理费用高昂。近年来,由于科研投入的持续增加,在催化剂方面有了长足的进步,使得该技术在工业上的使用越来越成熟、越来越稳定。

4 结束语

综上所述,基于大气环境污染的现状以及VOCs对人类健康的危害性,必须加强对其进行监测与治理。因此为了提升环境监测中的大气环境VOCs监测水平与治理能力,本文从VOCs来源形式及其危害出发,对环境监测中常用的大气环境VOCs监测技术(比如气相色谱技术的应用、VOCs在线监测技术的应用、光谱法的应用以及飞行时间质谱技术的应用等),以及治理方法(低温等离子体法、光分解法、消化吸收法、活力吸附法、冷凝法、热损伤方法以及电晕法等)等进行了说明,旨在提升环境监测中的大气环境VOCs监测技术水平与治理能力。

[参考文献]

- [1] 韩彩云,赵欣,单艳红,等.我国大气VOCs的监测技术和污染特征研究进展[J].生态与农村环境学报,2018,(02):114-123.
- [2] 蒋霞.固定污染源挥发性有机物监测现状分析[J].广东化工,2019,46(15):148-149.
- [3] 姜琳,丁艳.VOCs废气危害及处理技术浅析[J].绿色环保建材,2021,(07):56-58.
- [4] 吴磊.环境空气挥发性有机物(VOCs)的有效监测[J].环境与发展,2020,(05):2.
- [5] 曾人宽.有机废气治理技术及其研究进展[J].化工设计通讯,2020,46(12):156-157.
- [6] 吴建明.涉VOCs小微印染化工企业的用电监控系统[J].化工管理,2020,(19):60-61.
- [7] 高婷.试析工业废气在线监测技术研究及应用[J].资源节约与环保,2020,(04):90.
- [8] 涂盟.基于在线监测大数据的废气重点企业超标排放规律研究[D].南京大学,2019.
- [9] 刘蓉.工业废气排口VOCs在线监测系统的智能化应用技术[J].大氮肥,2021,(05):350-354+357.
- [10] 罗兴华,吴东凯,廖有为.涉VOCs企业废气在线监测技术应用研究[J].皮革制作与环保科技,2023,(18):72-73+76.