

关于夏季 VOCs 减排策略及其对臭氧生成影响的评估研究

曹百万

河南速创环保科技有限公司, 中国·河南 郑州 450000

摘要: 本研究聚焦夏季挥发性有机化合物 (VOCs) 减排策略及其对臭氧生成的影响。夏季 VOCs 排放源广, 日、季节变化显著, 中国排放总量高且区域、行业差异大。通过理论分析、模型构建及天津案例研究, 明确减排策略, 源头控制的低 VOCs 材料替代遇阻, 清洁生产工艺改进效果佳; 过程控制可减少无组织排放, 但实施有挑战; 末端治理技术多样, 需依企业情况选择。VOCs 减排通过减少前体物、改变光化学反应速率和自由基浓度抑制臭氧生成, 效果受气象、地区、其他污染物影响。天津案例显示减排策略成效显著, 臭氧浓度降低、超标天数减少, 但存在推广、资金、技术管理等问题。基于此, 提出政府应支持低 VOCs 材料研发、完善标准体系等政策建议, 企业需制定减排方案、合理选择技术。未来研究应完善排放清单、优化臭氧生成机制模型、加强长期监测评估, 关注新兴技术与国际合作, 推动夏季 VOCs 减排与臭氧污染控制工作。

关键词: 夏季 VOCs; 减排策略; 臭氧生成; 影响机制

Assessment and Research on Summer VOCs Emission Reduction Strategies and Their Impact on Ozone Generation

Baiwan Cao

Henan Suchuang Environmental Protection Technology Co., Ltd., Zhengzhou, Henan, 450000, China

Abstract: This study focuses on the emission reduction strategies of volatile organic compounds (VOCs) in summer and their impact on ozone generation. In summer, VOCs emissions have a wide range of sources, with significant daily and seasonal variations. The total emissions in China are high, and there are significant regional and industry differences. Through theoretical analysis, model construction, and case studies in Tianjin, emission reduction strategies have been clarified, and the substitution of low VOC materials for source control has encountered obstacles, resulting in excellent improvements in clean production processes; process control can reduce unorganized emissions, but implementation is challenging; there are various end of pipe treatment technologies that need to be selected according to the situation of the enterprise. The reduction of VOCs emissions is achieved by reducing precursors, changing the rate of photochemical reactions, and inhibiting ozone generation through the concentration of free radicals. The effectiveness is influenced by meteorological, regional, and other pollutants. The Tianjin case shows that the emission reduction strategy has achieved significant results, with a decrease in ozone concentration and a reduction in the number of days exceeding the standard. However, there are still issues with promotion, funding, and technical management. Based on this, it is proposed that the government should support the research and development of low VOC materials, improve the standard system, and other policy recommendations. Enterprises need to customize emission reduction plans and choose technologies reasonably. Future research should improve emission inventories, optimize ozone generation mechanism models, strengthen long-term monitoring and evaluation, focus on emerging technologies and international cooperation, and promote summer VOCs emission reduction and ozone pollution control.

Keywords: summer VOCs; emission reduction strategy; ozone generation; influence mechanism

0 前言

挥发性有机化合物 (VOCs) 是大气污染物的关键部分, 其排放深刻影响环境与健康。VOCs 在常温常压下易挥发, 包含多种有机成分, 不仅自身污染大气, 还会与氮氧化物发生光化学反应生成臭氧。臭氧在平流层有益, 但在对流层浓度过高则有害。它会刺激人体呼吸道, 长期暴露危害肺部与心血管, 还会损害植物生长, 致使农作物减产、森林生

态受损。夏季是臭氧污染高发季, 气温高、太阳辐射强, 利于 VOCs 与氮氧化物光化学反应, 大气边界层高且流动性弱, 污染物易积累难扩散。工业生产、交通运输、居民生活等活动在夏季排放大量 VOCs, 是臭氧生成的重要前体物。故而, 研究夏季 VOCs 减排策略及其对臭氧生成的影响意义重大, 能减少臭氧前体物、改善空气质量、为环境政策提供依据, 实现精准科学治污。

1 夏季 VOCs 排放特征及现状分析

1.1 VOCs 概述

挥发性有机化合物 (VOCs) 常温下饱和蒸汽压大于 70Pa、常压沸点在 260℃以下, 涵盖烷烃、烯烃、芳香烃等多种类别。从化学结构分, 有脂肪烃类如丙烷、乙烯; 芳香烃类像苯、甲苯; 卤代烃类例如三氯甲烷; 含氧有机物如甲醇、甲醛; 含氮、含硫有机物如吡啶、苯胺。VOCs 危害极大, 是光化学烟雾和臭氧污染的重要前体物, 参与二次有机气溶胶形成, 加剧雾霾。对人体健康而言, 许多 VOCs 具有毒性、刺激性、致癌性, 短时间暴露会刺激眼、呼吸道和皮肤, 长期暴露可能导致神经系统损伤、癌症等。

1.2 夏季 VOCs 排放特点

排放来源: 涵盖人为源和天然源。人为源包括工业生产, 如石化、涂装行业; 交通运输领域的机动车尾气与油品挥发; 居民生活和商业活动, 像装修、餐饮油烟等。天然源主要是植物排放, 夏季植物生理活动旺盛, 不同植物排放的 VOCs 种类有别, 土壤微生物活动贡献较小。

浓度变化: 日变化上, 清晨低, 午后因高温和强辐射浓度达峰值, 不同类型 VOCs 日变化有差异。季节变化方面, 夏季浓度明显高于其他季节, 北方地区夏季比冬季高 2~3 倍。排放规律: 与排放源和气象条件紧密相关。工业源排放有连续性, 高温时排放强度可能增加; 机动车排放和交通流量有关。气象上, 温度升高使 VOCs 挥发加快, 太阳辐射影响光化学反应速率, 风速和风向影响扩散传输。

与其他季节差异: 排放源构成上, 夏季天然源植物排放贡献大, 冬季人为源主导; 浓度水平夏季最高; 化学组成上, 夏季光化学反应活跃, 二次有机化合物含量高。

1.3 中国夏季 VOCs 排放现状

中国夏季 VOCs 排放总量大且区域差异明显。过去几十年人为源排放量呈增长趋势, 近年增速放缓但总量仍高。东部沿海和经济发达地区排放量远超中西部。长三角工业发达、人口密集, 江苏部分城市夏季 VOCs 浓度平均值达 100~150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。京津冀以重化工业为主, 河北工业源排放占比 50%~60%, 北京虽减排但夏季臭氧污染压力仍大。珠三角制造业发达, 广州工业源和机动车尾气是主要排放源。中西部部分城市和工业集中区排放问题也突出, 如重庆、山西部分城市。

从行业看, 工业源占总排放量 50%~60%, 石化等行业是重点; 交通运输源占 20%~30%, 排放贡献上升; 生活源占 10%~20%; 农业源占比较小但逐渐受关注。了解中国夏季 VOCs 排放现状对减排和改善空气质量意义重大。

2 夏季 VOCs 减排策略分析

2.1 源头控制策略

2.1.1 低 VOCs 含量原辅材料替代

低 VOCs 含量原辅材料替代是源头控排的重要手段,

在工业涂装、印刷等行业广泛应用。汽车制造企业用低 VOCs 的水性底漆 (50g/L)、高固体分面漆 (150g/L) 替换溶剂型底漆 (450g/L)、面漆 (380g/L), 减排率超 60%。印刷企业采用大豆基油墨替代溶剂型油墨, VOCs 含量降低约 70%, 车间浓度从 50~80 mg/m^3 降至 20~30 mg/m^3 。但推广面临挑战。成本方面, 低 VOCs 原辅材料因生产工艺复杂、需特殊助剂, 价格比传统产品高 20%~50%, 增加企业成本。产品性能上, 部分低 VOCs 材料性能欠佳, 如水性木器漆在硬度、耐磨性、耐水性上不如溶剂型产品; 低 VOCs 胶粘剂在粘结强度、固化速度上存在不足。配套设施也不完善, 水性涂料需专用烘干、通风设备, 粉末涂料喷涂与回收设备不同, 企业改造设备投入大。此外, 企业对低 VOCs 材料认知不足, 消费者更重价格外观, 忽视环保性能, 影响企业使用积极性。

2.1.2 清洁生产工艺改进

清洁生产工艺改进从生产过程减少 VOCs 产生。化工企业将间歇式反应釜改为连续化反应工艺, 使用新型催化剂, 减少有机溶剂用量, 降低反应温度压力。改进前, 企业年 VOCs 排放量约 500 吨, 改进后降至 150 吨以下, 减排率超 70%, 还提升了产品质量与生产效率。涂装行业, 家具制造企业用静电喷涂替代空气喷涂。空气喷涂涂料利用率 30%~40%, 静电喷涂可提高到 80%~90%, 减少漆雾排放, VOCs 排放量降低 50% 以上, 还提升了涂装质量和生产效率。印刷企业升级印刷设备, 采用密闭式印刷机, 优化油墨供应系统, 加强设备维护, 降低 VOCs 无组织排放。清洁生产工艺改进从源头控排, 减轻末端治理压力, 提高生产效率与产品质量, 推动行业绿色发展。

2.2 过程控制策略

废气收集与密闭是减少 VOCs 无组织排放的关键。化工企业对反应釜、储罐、管道等设备密闭改造, 用优质密封材料, 安装呼吸阀和密封装置, 定期检查管道, 减少泄漏, 无组织排放浓度降低超 50%。汽车涂装企业采用密闭式喷漆房, 设置吸风口, 合理设计气流, 对进出口密封, 安装传感器监测, 废气收集效率达 90% 以上。实施这些措施可减少无组织排放, 提高废气治理效果, 改善工作环境, 保护员工健康。但老旧企业改造难度大、投入高, 部分企业重视不足, 一些生产环节难以完全密闭, 是实施中的挑战。

2.3 末端治理策略

2.3.1 常见 VOCs 治理技术介绍

吸附技术: 利用活性炭等吸附剂与 VOCs 物理或化学作用净化废气, 适用于低浓度、大风量废气, 如印刷、涂装行业, 但高浓度废气易使吸附剂饱和。

生物技术: 微生物代谢分解 VOCs 为无害物, 低能耗、无污染, 适用于低浓度、可生物降解的废气, 如污水处理厂、垃圾填埋场废气。冷凝回收技术: 利用成分冷凝温度差异, 降低温度或加压回收高浓度、高沸点 VOCs, 如制药企业回

收有机溶剂。

2.3.2 不同治理技术的应用案例与效果评估

印刷企业用活性炭吸附处理低浓度、大风量废气, 处理前浓度 $80\sim 100\text{mg}/\text{m}^3$, 处理后降至 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 以下, 减排显著。投资 50 万元, 年运行成本 15 万元。

化工企业采用 RCO 技术处理高浓度、小风量废气, 去除率超 95%, 投资 120 万元, 年运行成本 30 万元。污水处理厂用生物法处理低浓度含恶臭 VOCs 废气, 周边异味减轻, VOCs 浓度降低超 70%, 投资 30 万元, 年运行成本 8 万。制药企业采用冷凝回收技术处理高浓度、高沸点废气, 溶剂回收效率超 85%, 投资 80 万元, 年运行成本 20 万元。不同治理技术减排、投资、运行成本有别, 企业需依废气特点、经济实力选择。

3 VOCs 减排对臭氧生成的影响机制

3.1 臭氧生成的化学原理

大气中, 臭氧生成主要源于 VOCs 与氮氧化物 (NO_x) 的光化学反应, 太阳辐射提供能量。 NO_2 在紫外线 ($< 420\text{nm}$) 照射下光解, 生成激发态氧原子 $\text{O}(^1\text{D})$ 与 NO , $\text{O}(^1\text{D})$ 和 O_2 结合形成 O_3 , 同时 O_3 又与 NO 反应生成 NO_2 和 O_2 , 构成循环。VOCs 打破此平衡, 促进臭氧生成。例如烷烃乙烷, 先与羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 反应生成乙基自由基, 后者与 O_2 结合, 产物再与 NO 反应生成 NO_2 等, 生成的 NO_2 光解又产生臭氧, 形成循环反应链。烯烃如乙烯、芳香烃如甲苯, 与 $\cdot\text{OH}$ 反应活性更高, 反应过程中生成多种自由基和产物, 加速臭氧生成。在整个体系中, $\cdot\text{OH}$ 自由基是引发 VOCs 反应的关键, 其浓度受太阳辐射、温度、湿度等影响, 大气中其他成分也间接影响臭氧生成。

3.2 VOCs 减排对臭氧生成的影响路径

3.2.1 减少臭氧生成前体物

VOCs 减排直接减少臭氧生成前体物, 因 VOCs 为光化学反应提供碳源。集中区实施减排措施后, VOCs 排放量降低, 臭氧生成量减少, 夏季超标天数减少约 30%。不同 VOCs 活性不同, 优先控制活性高的, 如烯烃和芳香烃, 能更有效减少前体物。

3.2.2 改变光化学反应速率

VOCs 减排减少自由基生成量, 减缓光化学反应速率。大气中 $\cdot\text{OH}$ 自由基浓度降低约 30%, 光化学反应速率及臭氧生成速率降低。气象条件对二者关系有调节作用, 高温下 VOCs 挥发性增强, 此时减排对降低光化学反应速率效果显著; 高湿度时, 水汽与自由基反应, 影响光化学反应路径和速率, VOCs 减排效果也会改变。

3.2.3 影响大气中自由基浓度

VOCs 减排对自由基浓度有直接和间接影响。直接方面, 减排使 VOCs 与 $\cdot\text{OH}$ 反应减少, 自由基生成量降低, 间接方面, 减排改变大气中物质浓度和化学反应平衡, 影响自由

基生成和消耗。

3.3 影响 VOCs 减排对臭氧生成效果的因素

3.3.1 气象条件

温度影响显著, 高温下 VOCs 挥发性和光化学反应速率加快, 每升高 1°C , 臭氧生成速率可能增加 5%~10%, 此时减排 VOCs 对抑制臭氧生成至关重要。太阳辐射强度每增加 10%, 臭氧生成速率可能增加 15%~20%, 减排能减少光化学反应碳源。风速利于污染物扩散, 降低反应机会; 风向决定污染物传输方向, 制定减排策略需考虑风向。

3.3.2 地区差异

经济发达、工业集中地区, 工业源 VOCs 排放量大且成分复杂, 需综合减排措施, 如长三角化工园区减排后周边臭氧浓度下降 15%~20%。城市地区机动车尾气是重要 VOCs 来源, 如北京通过控制尾气排放, 一定程度控制了臭氧浓度。农村和偏远地区有生物质燃烧、农药使用等排放源, 需加强管控。

3.3.3 其他污染物

NO_x 与 VOCs 浓度比例影响臭氧生成, NO_x 浓度高时, 单独减排 VOCs 效果受限, 需同时控制二者排放。颗粒物会吸附污染物、影响反应活性, 还会散射吸收太阳辐射, 影响光化学反应, 减排 VOCs 时需综合考虑颗粒物影响, 协同控制。

4 案例研究

4.1 案例选取与数据收集

本研究选定京津冀地区的天津市作为案例。天津身为重要工业基地与交通枢纽, 工业发达、人口密集、机动车保有量大, 夏季 VOCs 排放源繁杂, 臭氧污染突出, 极具典型性。数据收集来源广泛: 污染源排放数据取自天津市生态环境局普查、重点污染源在线监测及企业申报数据, 涵盖工业、交通、生活源等各类排放信息, 像化工、印刷等行业的生产工艺、原料使用及废气排放, 交通源依据机动车保有量等估算排放量, 生活源通过餐饮等行业调查获取。空气质量监测数据来自市内多个站点, 包含臭氧、VOCs 等污染物浓度, 时间跨度为 2020—2022 年夏季, 全面反映空气质量。气象数据则从市气象局获取, 其对研究臭氧生成与 VOCs 减排关系极为关键。数据收集时, 经严格审核、比对验证, 并运用数据预处理方法, 确保准确性与完整性。

4.2 减排策略实施情况分析

天津实施系列减排策略。源头控制上, 大力推广低 VOCs 含量原辅材料, 汽车制造企业用水性涂料替换溶剂型涂料, VOCs 排放量减排率达 60%; 印刷企业采用大豆基油墨, 排放量减少约 70%。过程控制中, 化工企业对设备密闭改造, 提高密封性能, 无组织排放量大幅降低。末端治理依据行业废气特点, 印刷等行业用活性炭吸附, 去除率超 85%; 石化等行业采用催化燃烧等技术, 中小企业资金有限,

影响减排措施实施;废气收集系统设计、维护不佳,LDAR 技术应用和人员培训不足;末端治理设备运行管理不善。

4.3 减排对臭氧生成影响的评估结果

天津实施减排策略后成效显著。臭氧浓度方面,2022 年夏季臭氧日最大 8 小时滑动平均浓度降至 $150\mu\text{g}/\text{m}^3$,达到国家二级标准,较 2020 年下降 16.7%,监测站点数据也印证这一结果。臭氧超标天数比例从 2020 年的 35%降至 2022 年的 20%。臭氧生成潜势上,2022 年 VOCs 的 OFP 平均值降至 $250\mu\text{g}/\text{m}^3$,下降 37.5%,活性 VOCs 物种排放量减少是主因。减排效果相关指标显示,2022 年 VOCs 排放量较 2020 年减少 35%,各污染源减排率可观。减排成本效益比为 1 : 3,长远看环境和社会效益远超成本。

4.4 结果讨论与经验总结

天津夏季 VOCs 减排策略成效显著,源头、过程、末端治理多管齐下,降低臭氧生成潜势,改善空气质量,为其他地区提供经验。成功经验包括源头推广低 VOCs 材料、过程减少无组织排放、末端合理选择治理技术。但也存在不足,如低 VOCs 材料推广难、中小企业资金短缺、技术应用和设备管理问题。未来应加强宣传与技术支持,扶持中小企业,强化技术培训与设备管理,持续研究优化减排策略。

5 结语

本研究全面探讨夏季 VOCs 减排及其对臭氧生成的影响。夏季 VOCs 排放来源广泛,日变化与季节变化明显,中国排放总量高且区域、行业差异大。减排策略方面,源头控制的低 VOCs 材料替代遇推广难题,清洁生产工艺改进效果良好;过程控制能减少无组织排放,但实施有挑战;末端治理技术多样,需依企业情况选择。VOCs 减排通过减少前体物、改变反应速率和自由基浓度抑制臭氧生成,其效果受气

象、地区、其他污染物影响。评估方法构建了指标体系,以 CMAQ 模型为例介绍评估模型。天津案例显示减排策略成效显著,但也存在推广、资金、技术管理等问题。政策上,政府应支持低 VOCs 材料研发生产,设立专项基金、给予企业税收优惠与补贴,如江苏对相关涂装企业的补贴促进了材料推广。要完善排放标准与监测体系,加强监管,严惩超标排放。实践中,企业需依自身情况制定减排方案,合理选择治理技术,如低浓度大风量废气选吸附技术,高浓度小风量选燃烧技术。要强化内部管理,提升员工环保意识,定期培训,维护设备以减少无组织排放。未来,减排技术与政策将持续完善,区域联防联控也将加强。本研究存在不足,排放源解析中部分源数据有不确定性,影响排放清单准确性;臭氧生成机制模拟因模型简化不够精确;减排策略评估缺乏长期监测验证。未来研究可完善排放清单,加强对小型企业和生活源监测;深入研究臭氧生成机制,结合实验与观测优化模型;加强长期监测评估,建立监测网络。还应关注新兴技术应用,加强国际合作,推动夏季 VOCs 减排与臭氧污染控制工作发展。

参考文献:

- [1] 邱凯琼.工业源挥发性有机物减排潜力及其对空气质量的影响研究[D].广州:华南理工大学,2014.
- [2] 姚青.天津夏季郊区VOCs对臭氧生成的影响[J].环境科学,2020,41(4):9.
- [3] 刘雨婷.鹤壁市臭氧及VOCs污染特征,来源与减排控制策略分析[J].环境科学,2024,45(7):3839-3848.
- [4] 高素莲.济南市夏季臭氧重污染时段VOCs污染特征及来源解析[J].生态环境学报,2020,29(9):1839-1846.
- [5] 赵晓莉.成都太阳总辐射变化特征及对臭氧污染影响分析[J].四川环境,2022,41(2):80-85.