



2019 《家电科技》学术年会（ASTC 2019）合肥

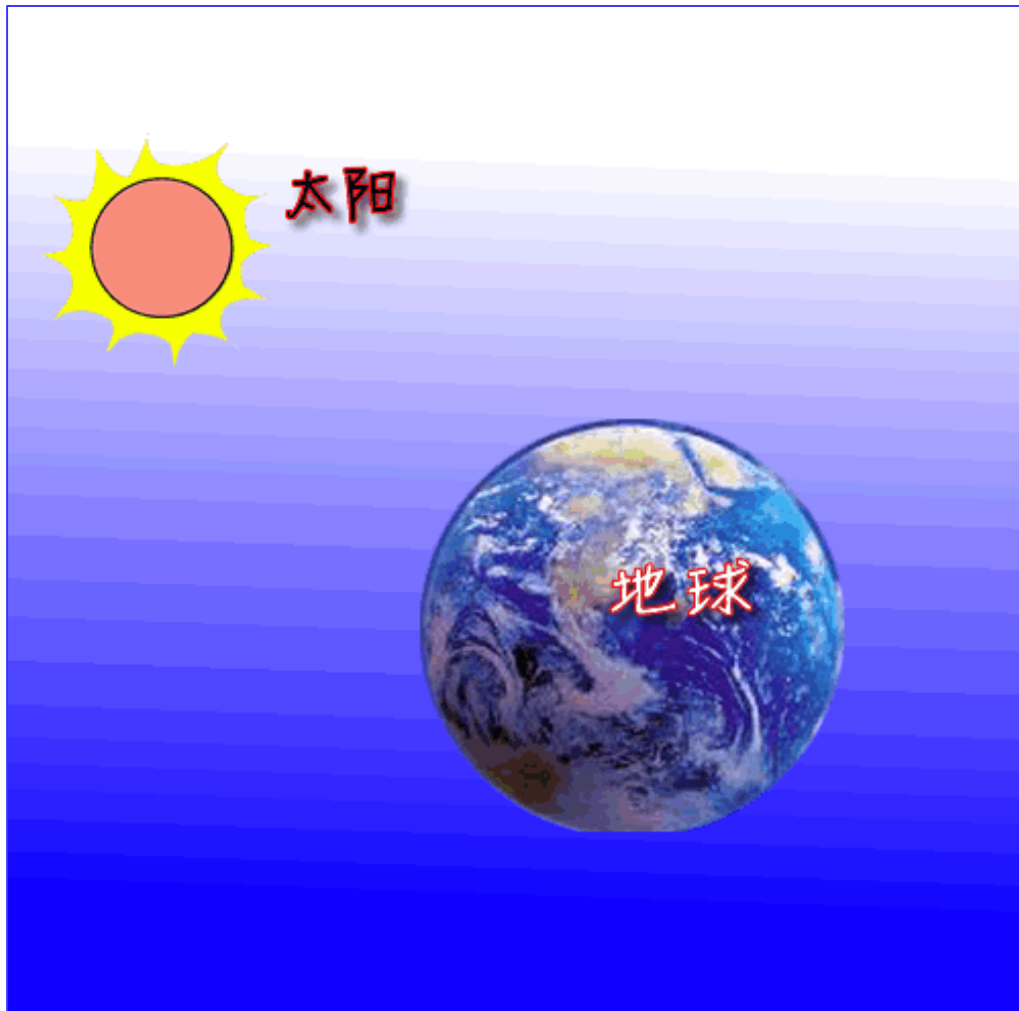
臭氧污染形势与控制技术

马金珠

中国科学院生态环境研究中心

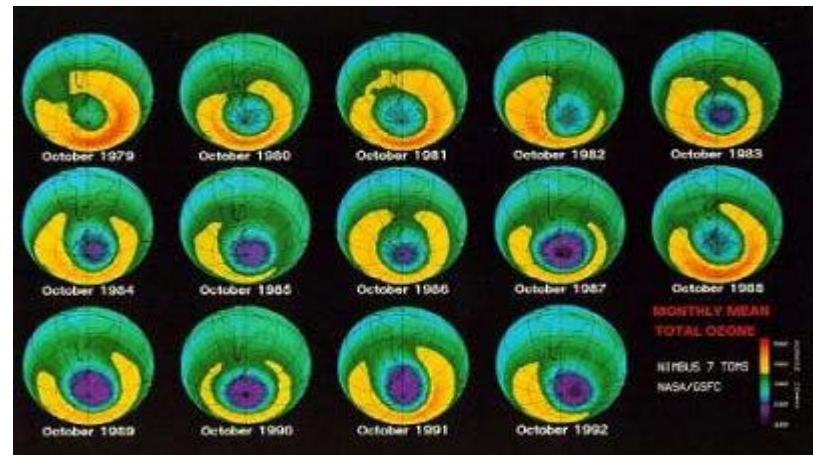


高空臭氧层对地球和人类的保护作用



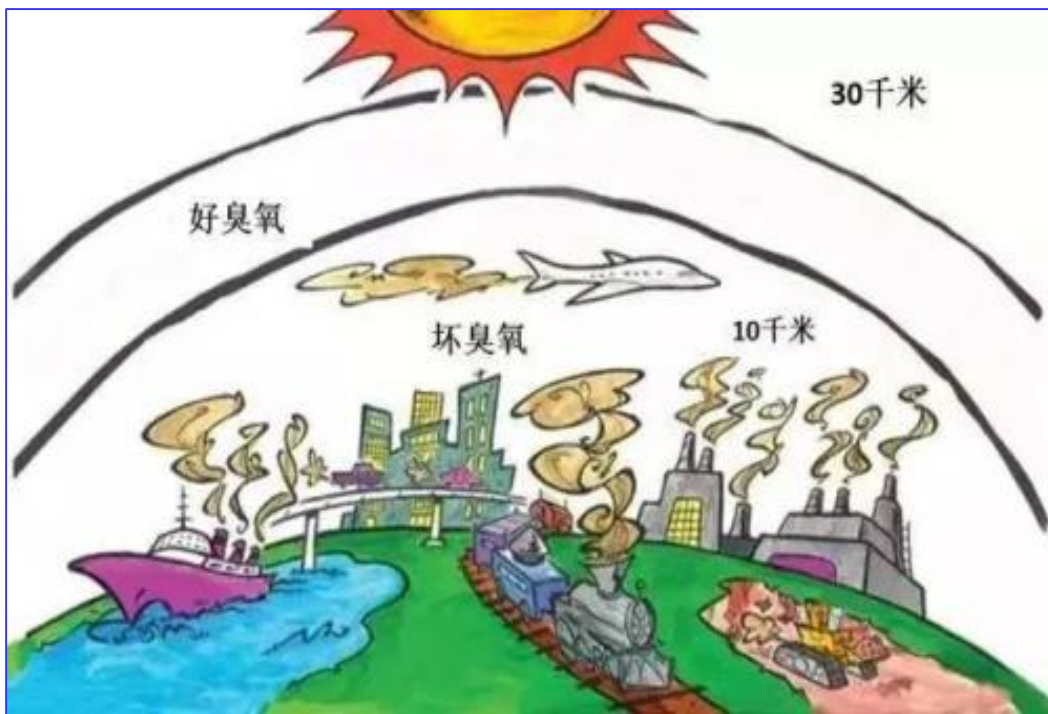
高空臭氧层是地球的保护神

- 臭氧是大气中天然存在的一种氧化性痕量气体。
- 在距地面10-35千米处存在一个高浓度的臭氧层,阻止了太阳短波紫外辐射进入近地面大气,保护了人类和地球生态系统。
- 高空臭氧层是地球的保护神,是为人类造福的佛。



臭氧层不能受破坏

近地表臭氧污染的危害



- 任何事物都有其两面性，正所谓“橘生淮南则为橘、生于淮北则为枳”。
- 在对流层中，臭氧浓度对地球环境和人类健康却是不利。

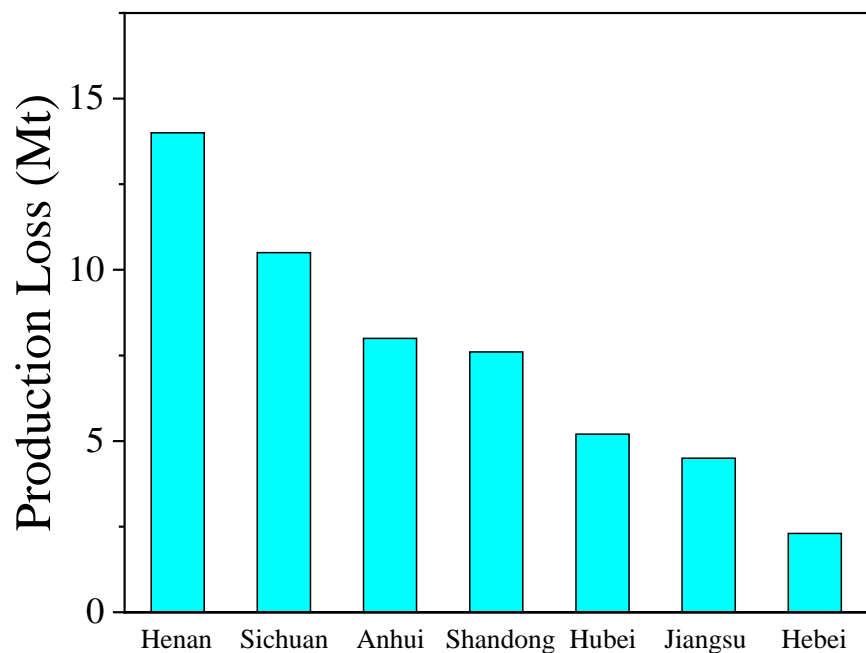
近地表臭氧污染的危害

臭氧对人体的危害

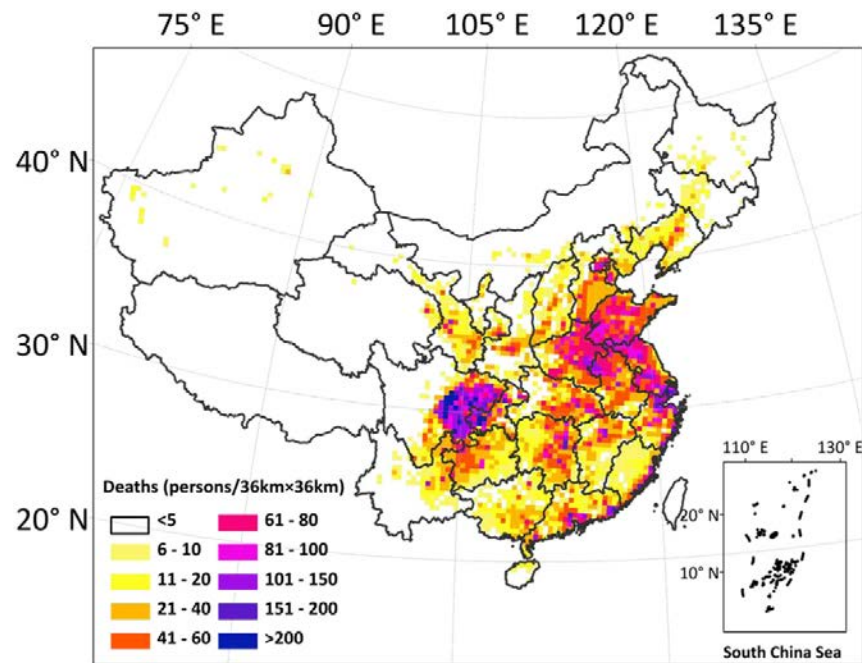


- ① 臭氧对人体的危害
呼吸系统受损、视力下降等。
- ② 臭氧对农作物的危害
臭氧降低农作物产量等。
- ③ 臭氧对材料的危害
可使织物、纸张等发脆，使橡胶老化而降低强度等。

臭氧的危害



2014年中国因臭氧污染导致的冬小麦减产量

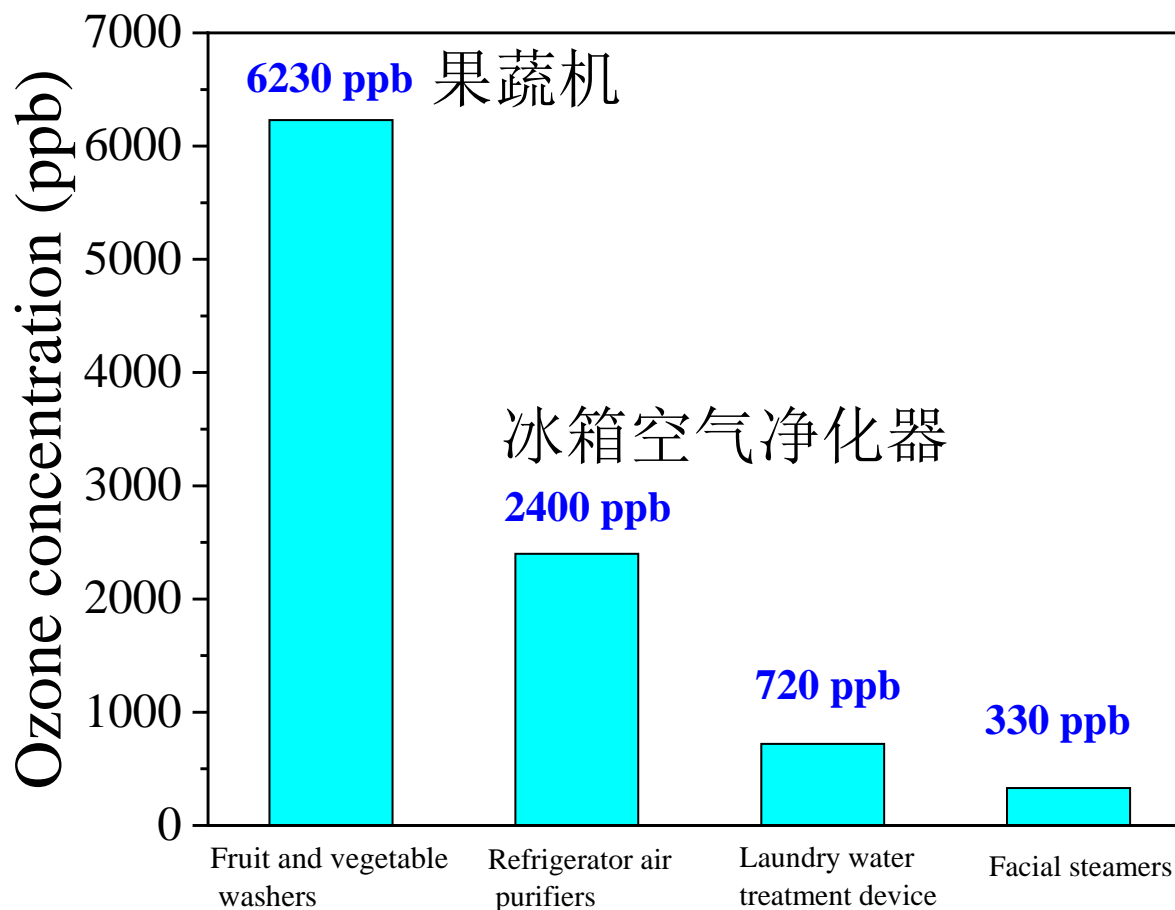


2014年中国臭氧导致的肺部疾病早死分布

臭氧造成农作物减产，导致肺部疾病相关的早死 (89,391 China in 2014.)

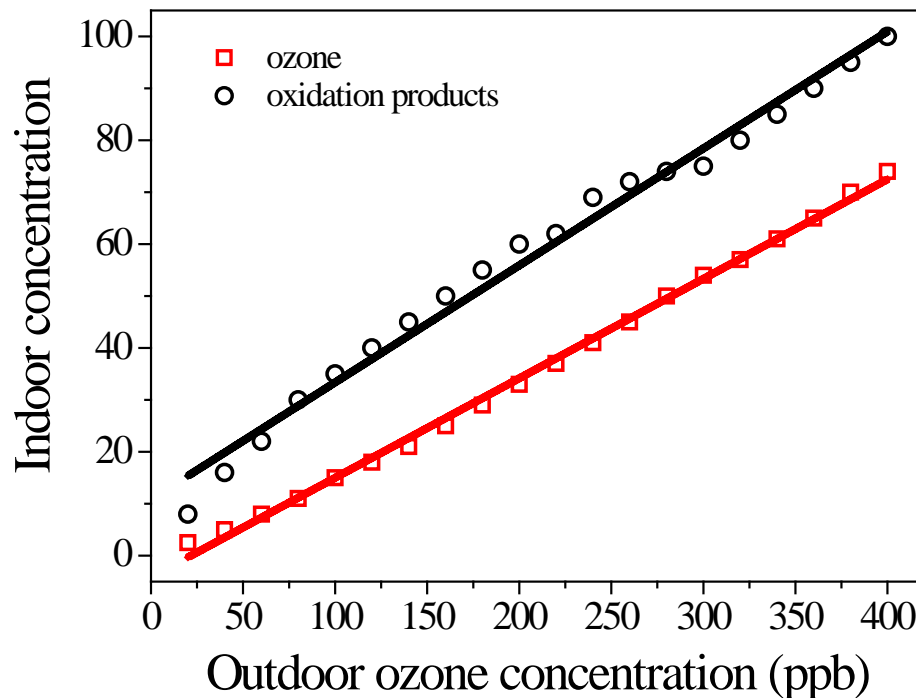
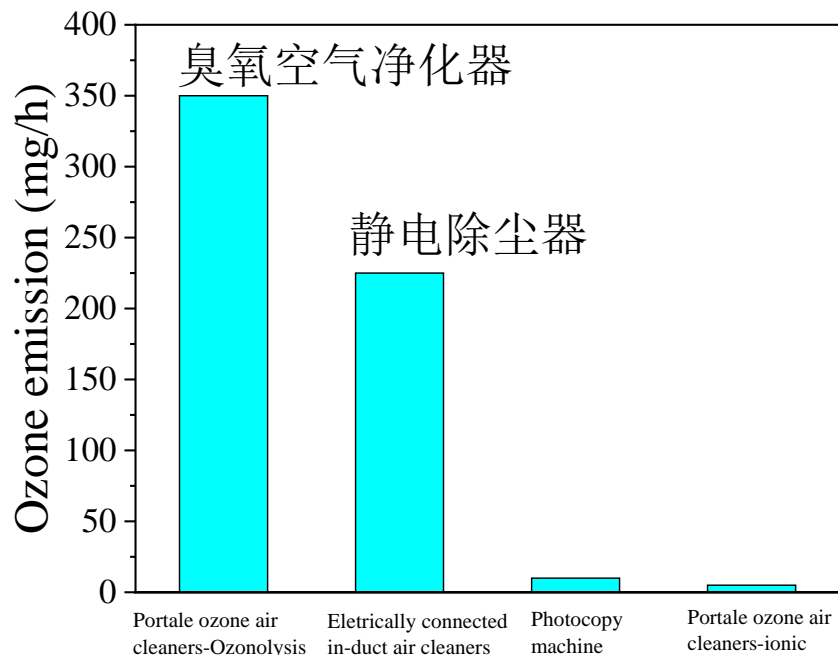
家用电器臭氧释放

臭氧浓度测定距离：5cm



果蔬清洗机、冰箱空气净化器、脸部蒸汽机、洗衣水处理装置、鞋子消毒机等均可释放臭氧，果蔬清洗机5cm处臭氧高达6230 ppb

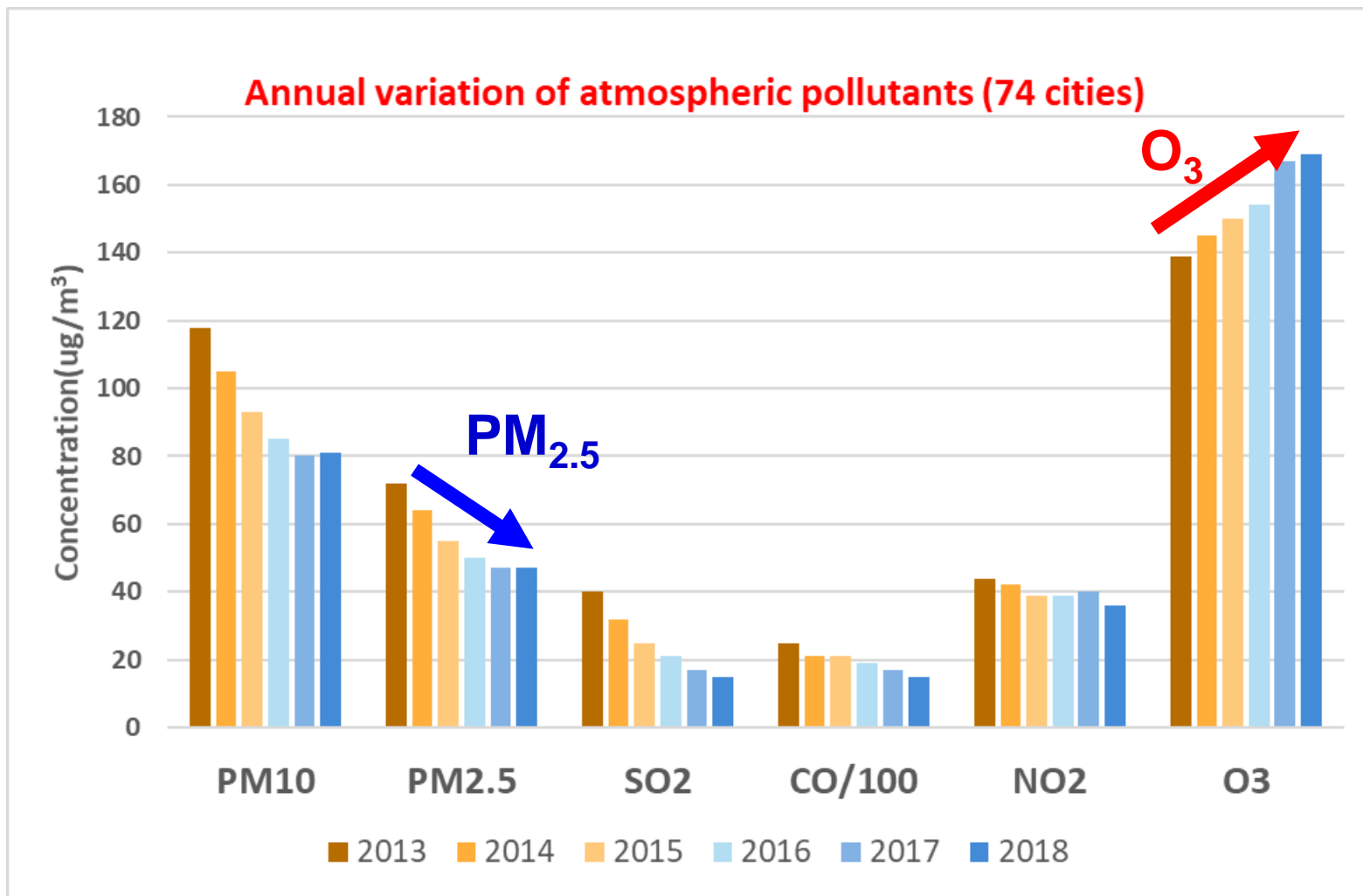
室内臭氧来源



室内臭氧源: 臭氧空气净化器、静电除尘净化器、离子风、复印机等

室外臭氧浓度的增加直接导致室内臭氧和二次污染物的增加

我国空气污染特征的演变

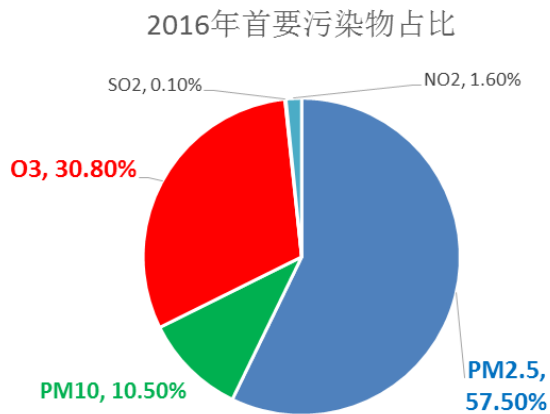
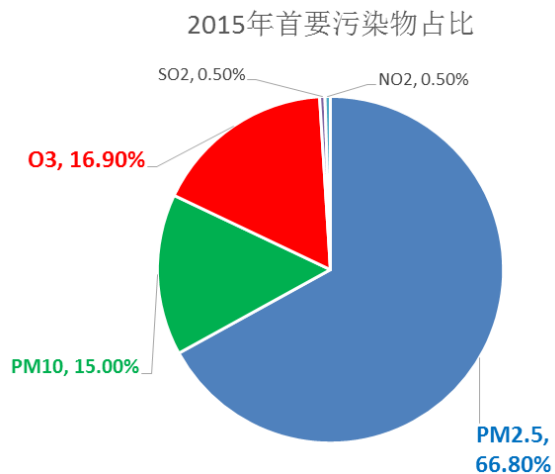


PM_{2.5}颗粒物浓度下降, 但臭氧污染呈上升趋势!

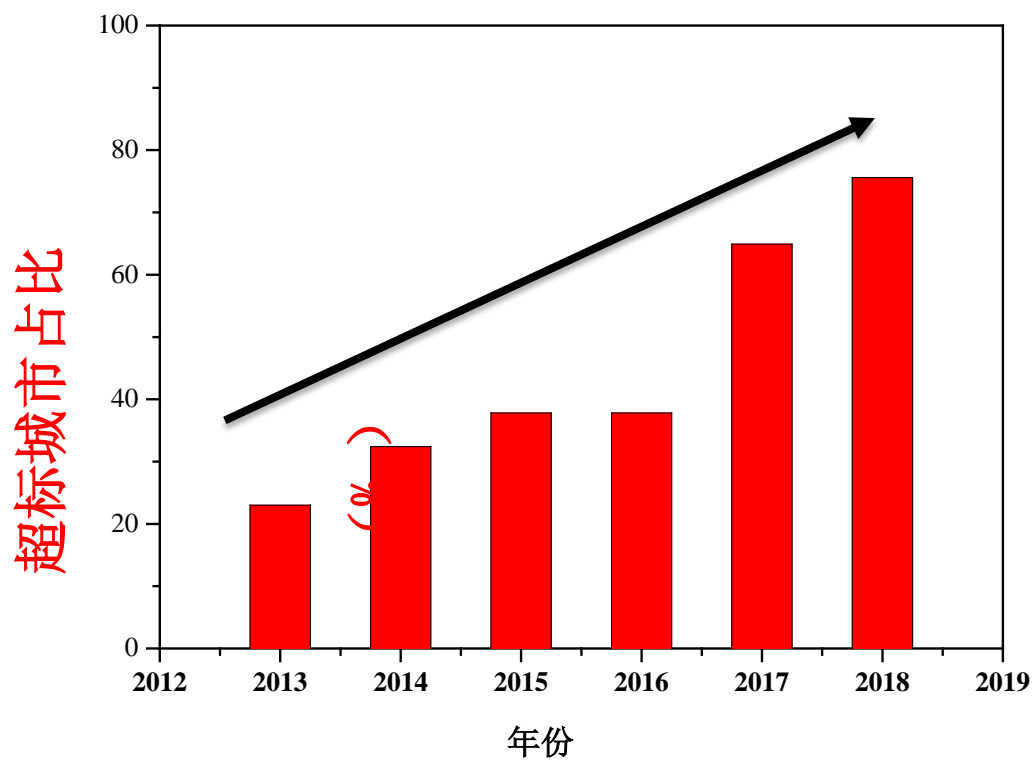
数据来源: 《环境质量公报》

我国空气污染特征的演变

全国污染天气首要污染物

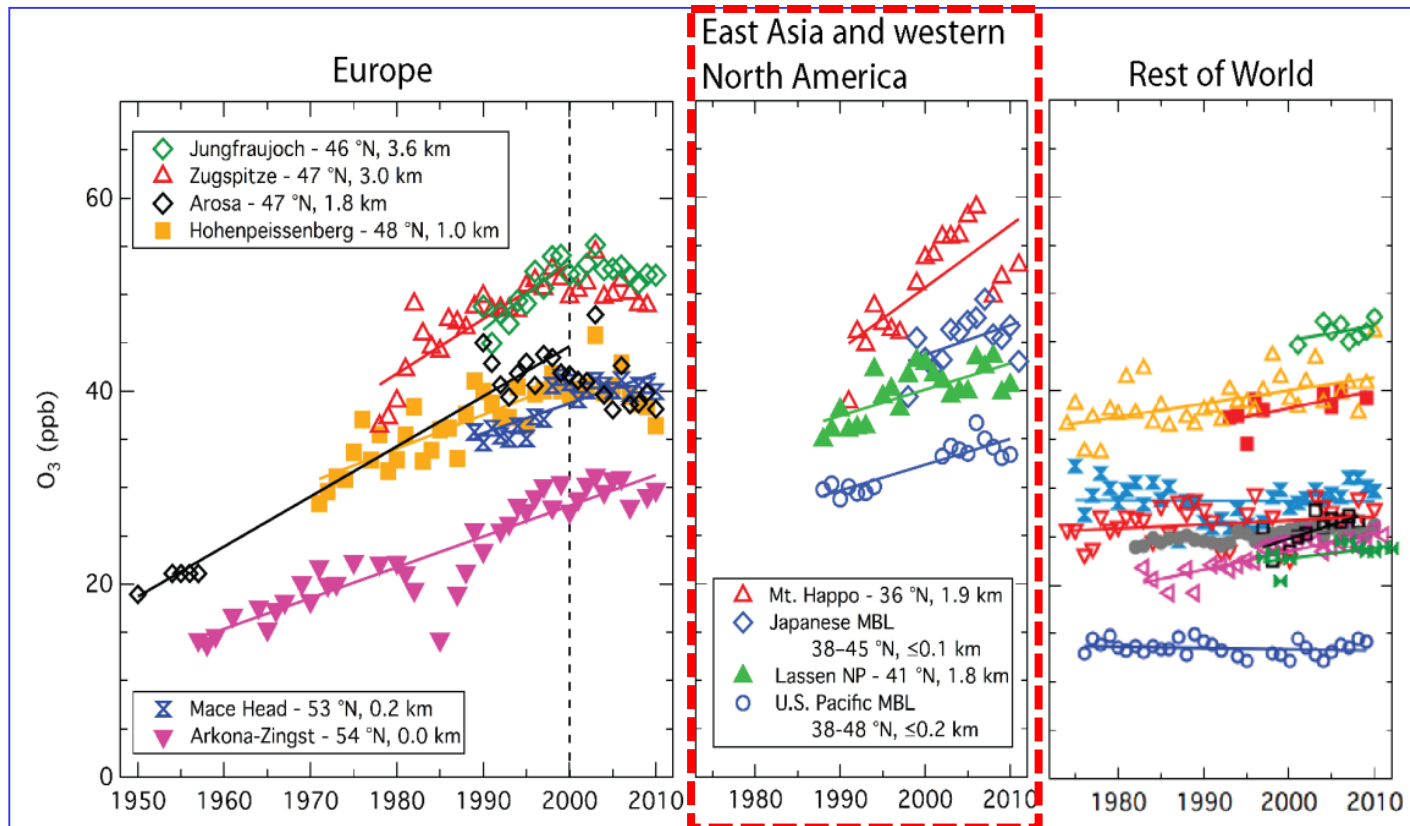


2013-2018年74城市中O₃超标城市比例逐年上升



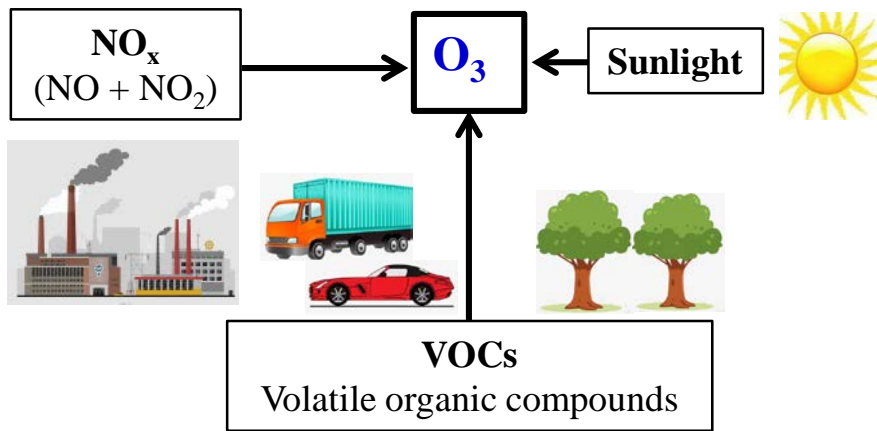
生态环境部数据

全球臭氧背景浓度上升

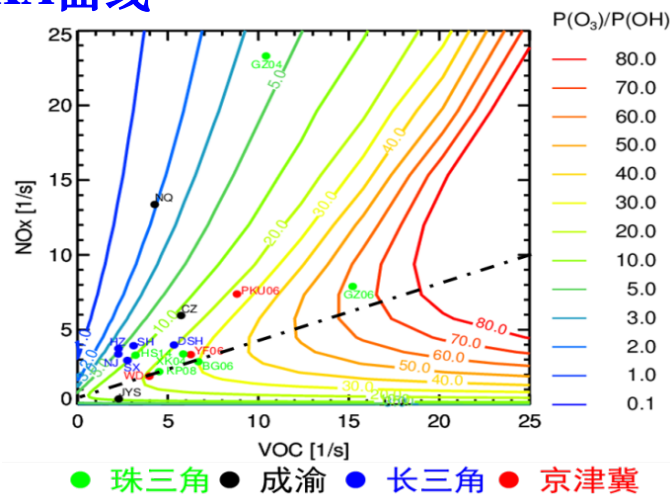


近20-30年, 全球臭氧背景浓度增加, **东亚区域** 上升速度更快, 增速高于世界其它地区. (来源: IPCC, 2013)

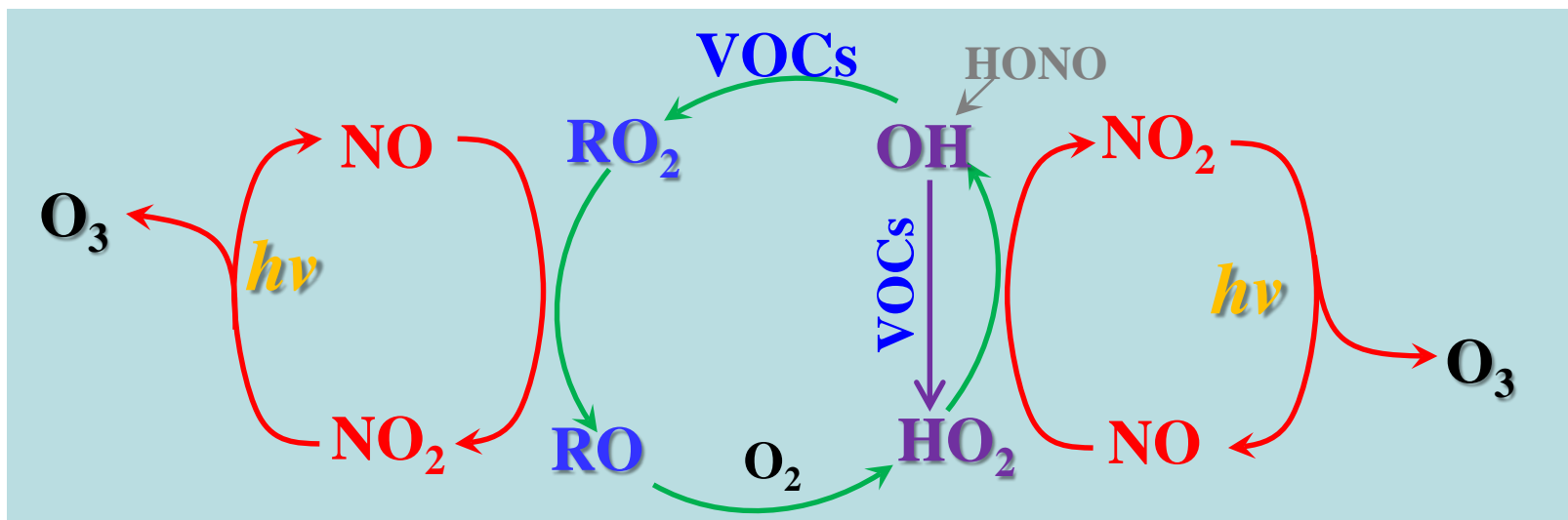
臭氧形成与EKMA 曲线



EMKA 曲线



臭氧光化学循环

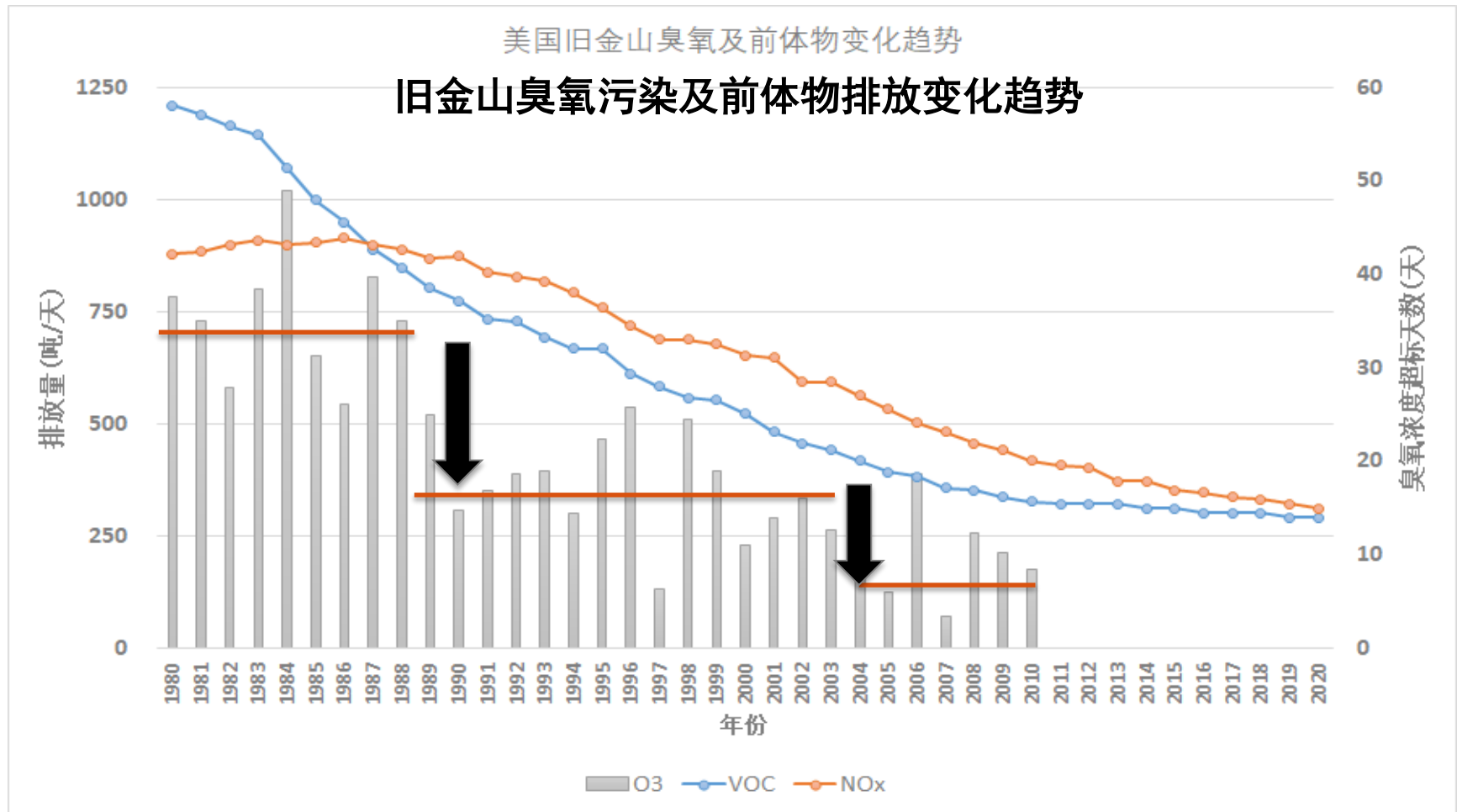


前体物NO_x 和VOCs的精准控制!

国际光化学污染控制经验

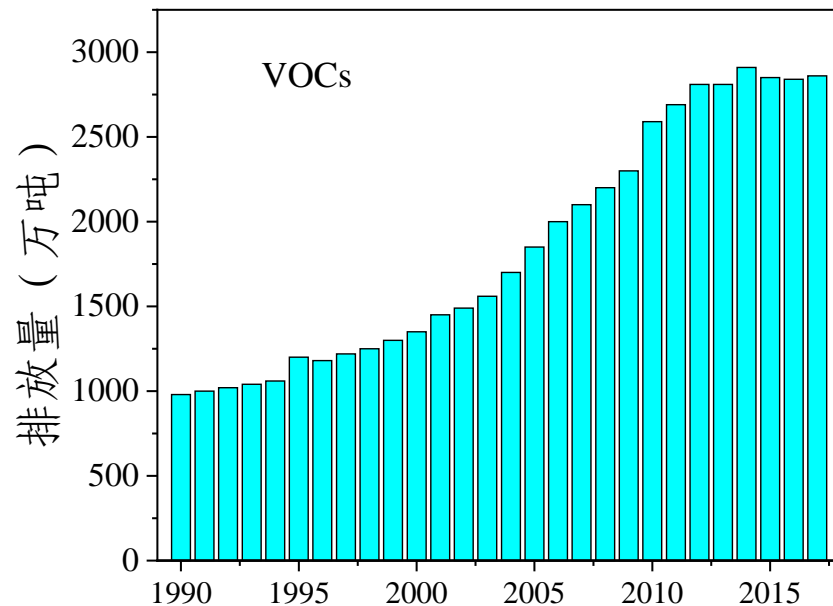
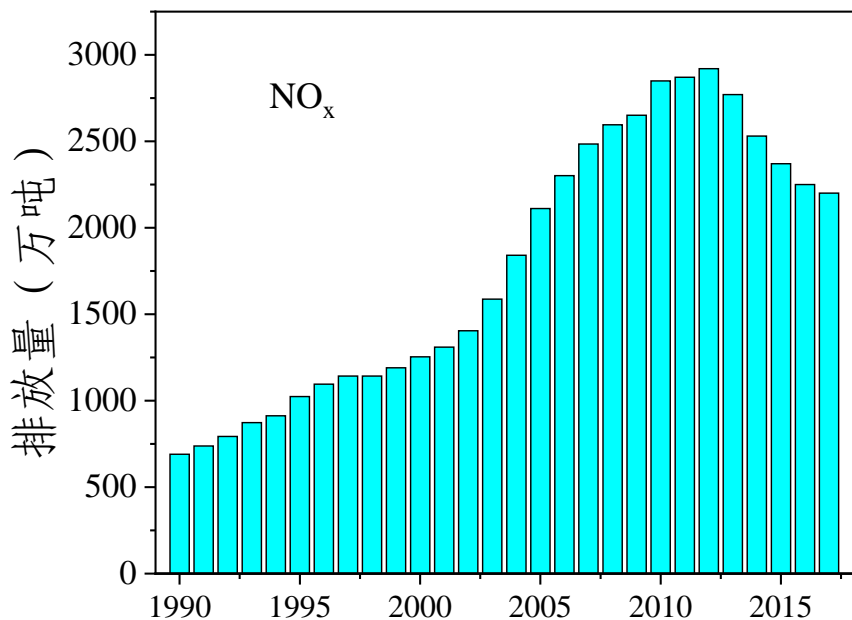
美国旧金山

- 花费30年，排放降低80%，但污染天数仅降低20-30%



我国光化学污染控制现状

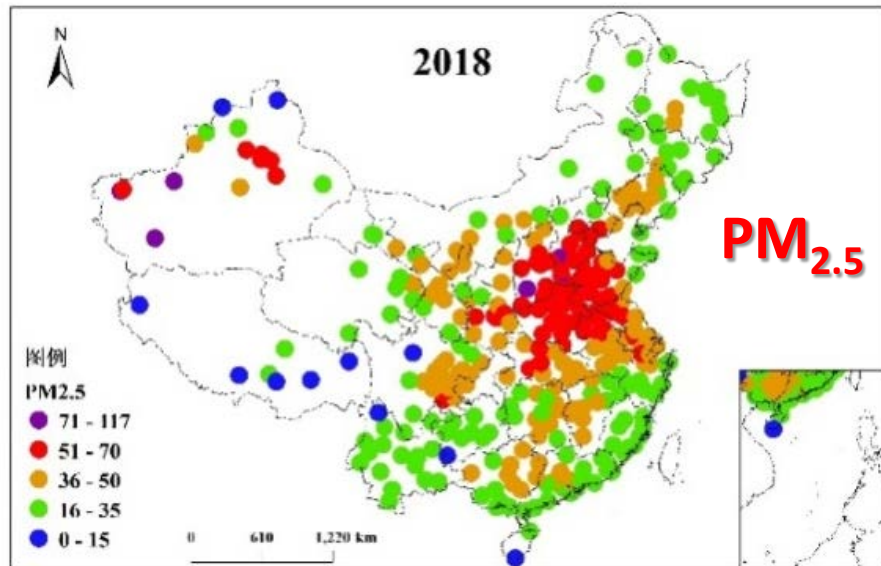
两个光化学烟雾重要前体物：**NO_x** 和**VOCs** 排放量变化趋势



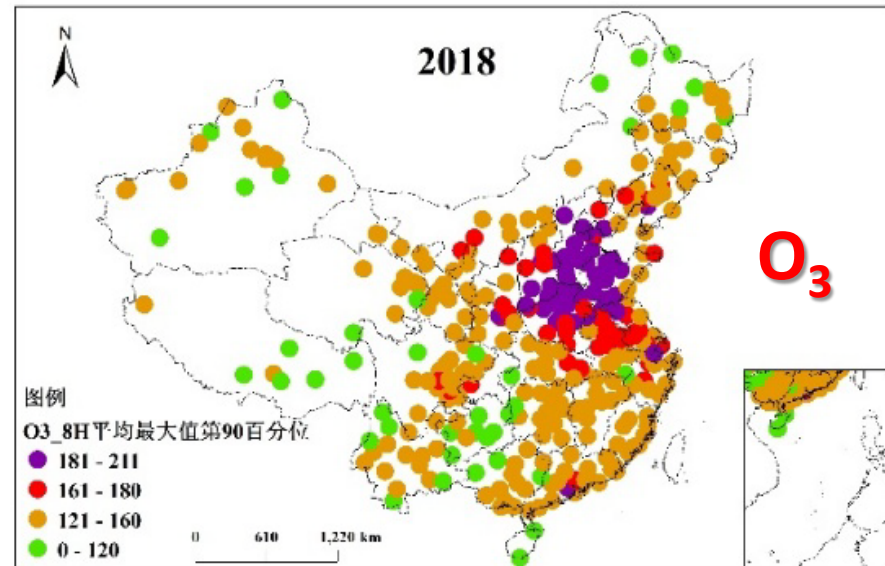
NO_x：有下降趋势但排放仍然高位运行

VOCs：排放量大，总量尚未得到有效控制

新的挑战：高浓度PM_{2.5}和O₃共存



Annual average PM_{2.5} in 338 Cities in 2018



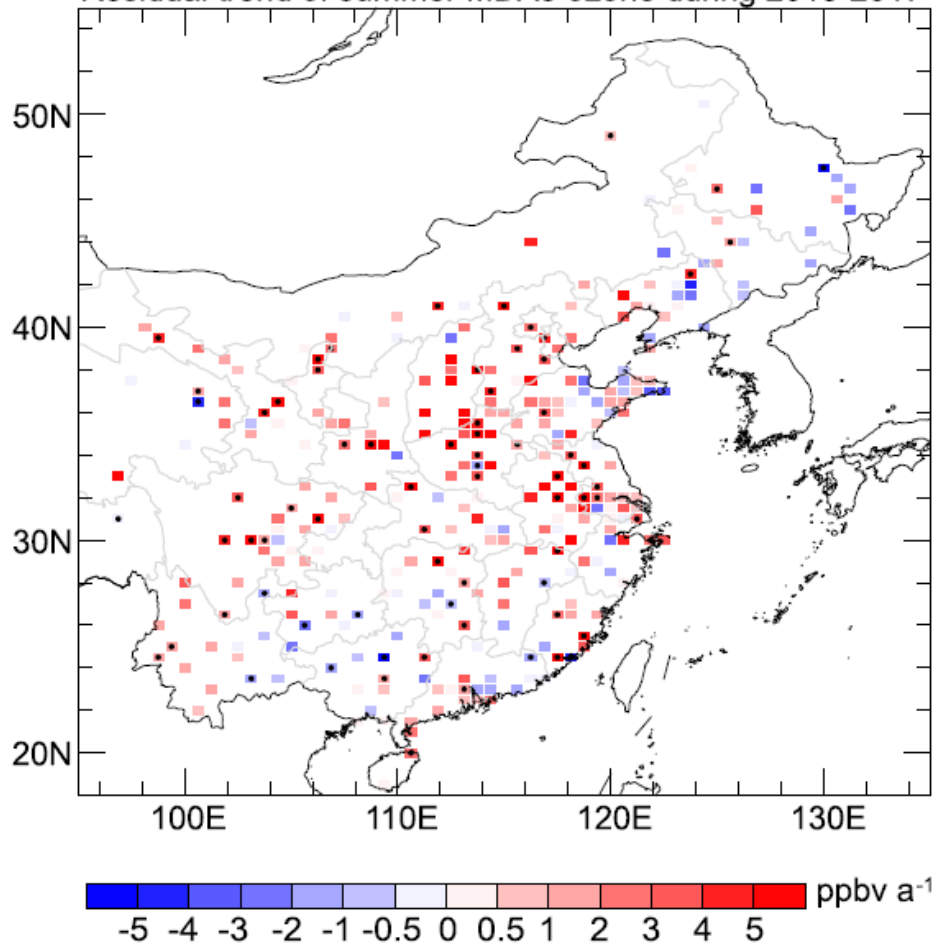
Annual average O₃(8h) in 338 Cities in 2018

- 发达国家没有经历过的复杂情况
- 协同控制臭氧和颗粒物
- 巨大的挑战

我国污染控制情况(2013-2017)

大气污染防治行动计划 (2013-2017)

Residual trend of summer MDA8 ozone during 2013-2017



	2013-2017年
NO _x	-21%
VOCs	+2%
SO ₂	-59%
PM _{2.5}	-41% (North China Plain)
O₃	+1-3ppbv/yr

Proceedings of the National Academy of Sciences **2018**, 201812168.

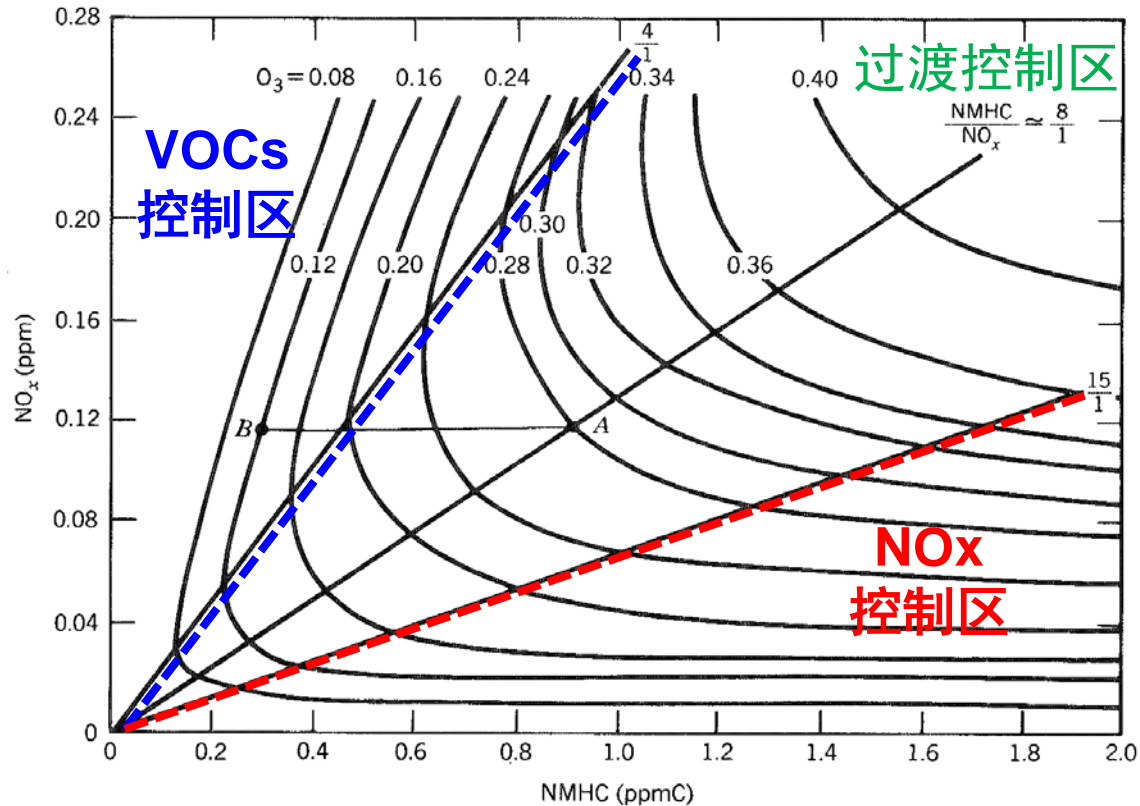
成效:

显著降低 : NO_x (-21%), SO₂ (-59%),
PM_{2.5} (-41%)

上升: VOCs (+2%) , O₃ (+1-3ppbv/yr)

臭氧控制策略：基于EKMA曲线？

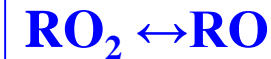
O₃浓度等高线(EKMA模型)



Key process:



Critical process:



Initiative process:



□ **关键污染物：NO_x或VOCs？**

大多数城市处于VOCs控制区，但是控制NO_x可能更可行有效

O₃的直接分解？

臭氧的性质

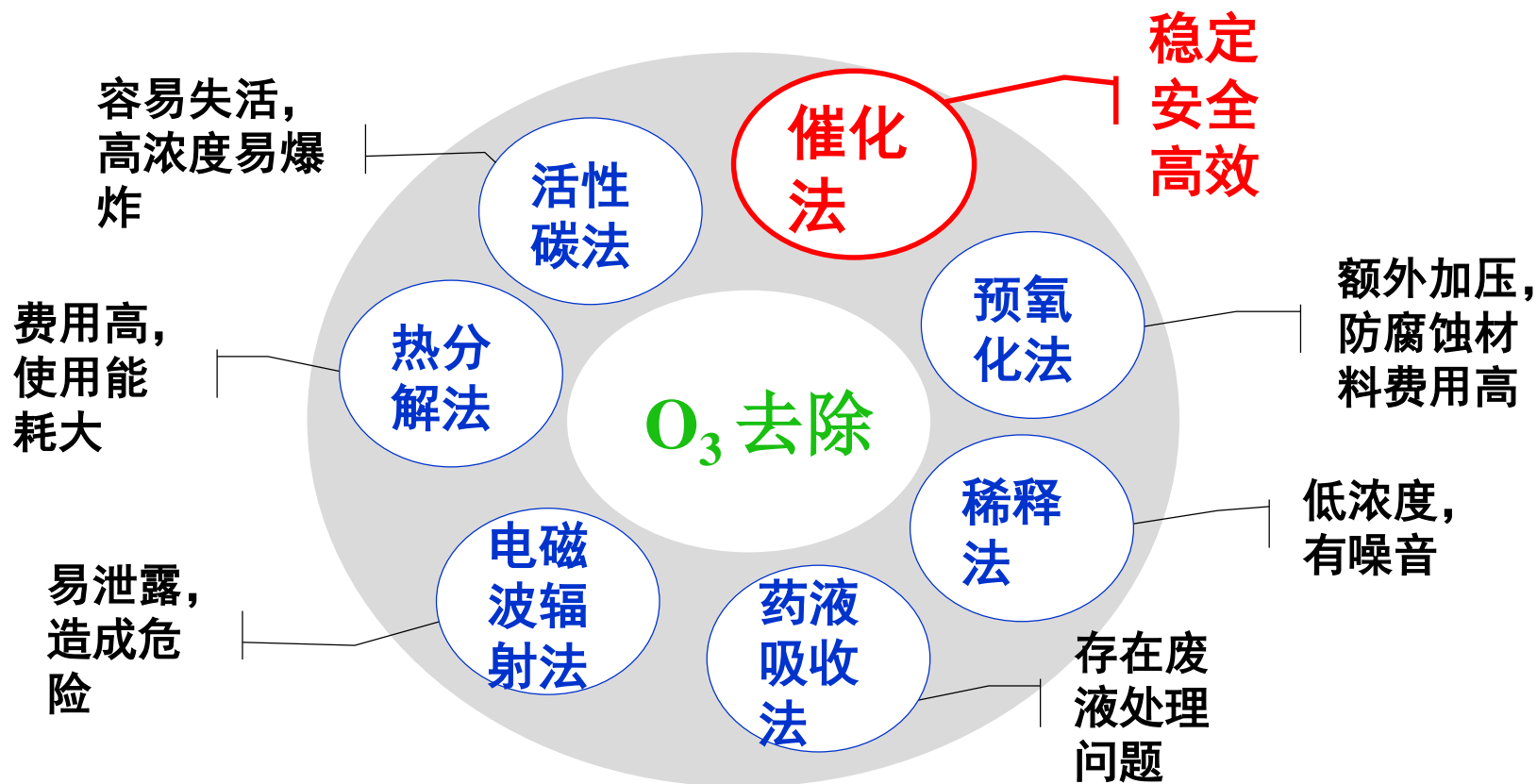
臭氧热力学上不稳定，臭氧分解过程放热：



不同温度下臭氧的半衰期

温度(°C)	半衰期
-50	3-months
-35	18-days
-25	8-days
20	3-days
120	1.5-hours
250	1.5-seconds

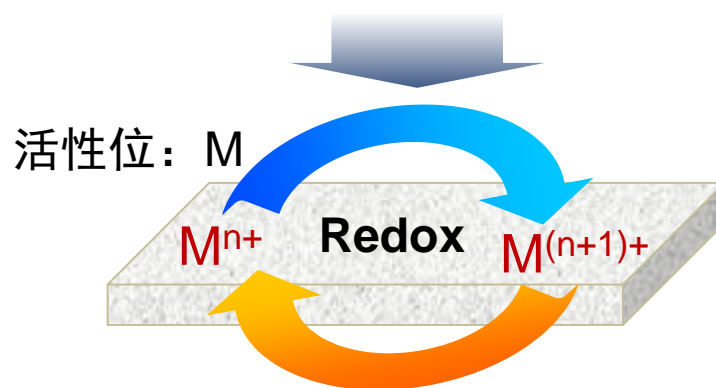
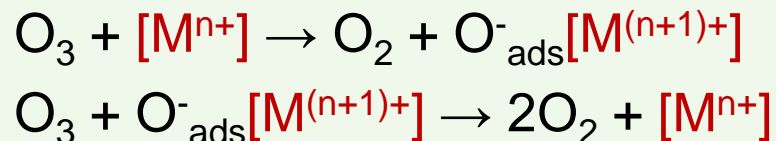
臭氧的处理方法



催化分解是去除臭氧的有效方法

金属氧化物催化剂上O₃的催化分解

金属氧化物催化剂上O₃的催化分解机理



催化剂设计：变价金属氧化物、高比表面积。

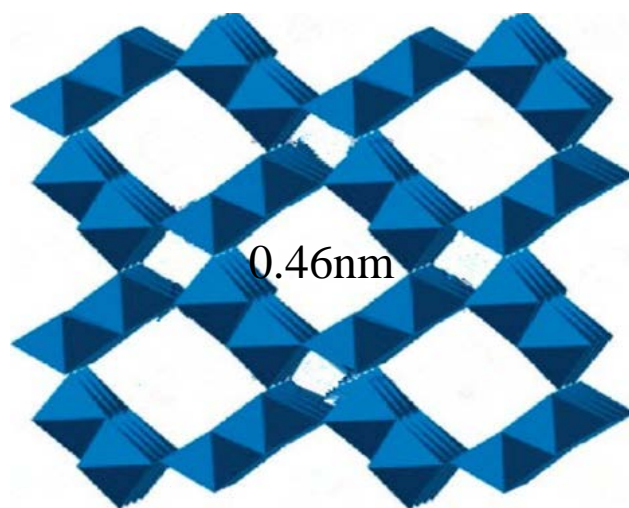
- 传统催化剂在高空速、高湿度和低温下活性较差
- 开发新型高效臭氧分解材料

锰氧化物分子筛 (OMS-2)

Cryptomelane-Type Manganese Oxide (OMS-2)

隐钾锰矿分子筛 (MnO_6 八面体分子筛)

规则的孔道，
大的比表面积

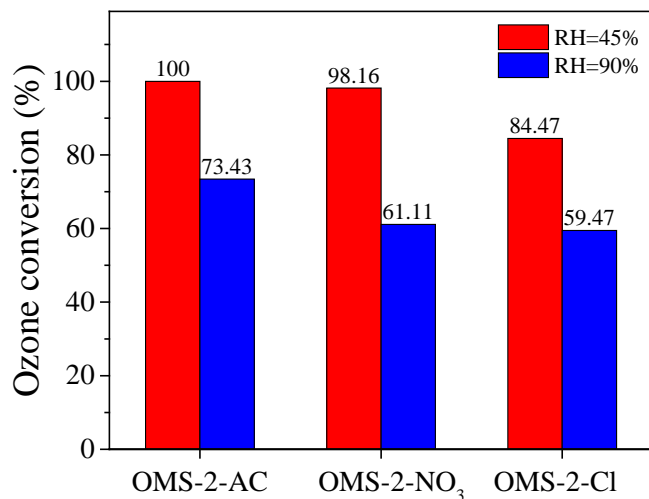


不同价态的锰：
 Mn^{2+} , Mn^{3+} , and
 Mn^{4+}

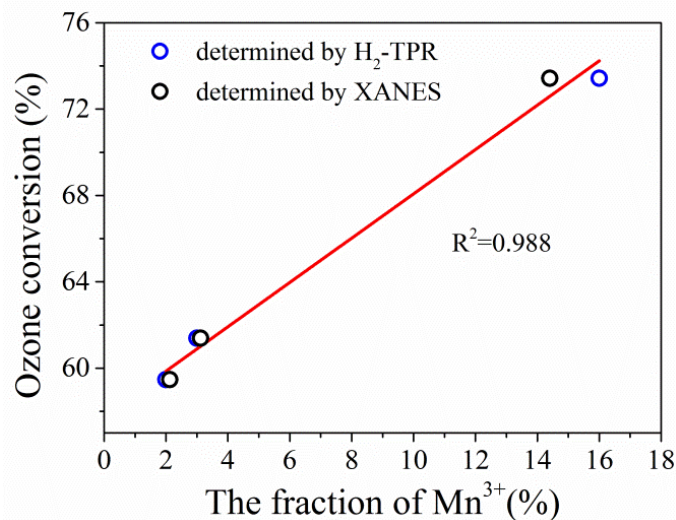
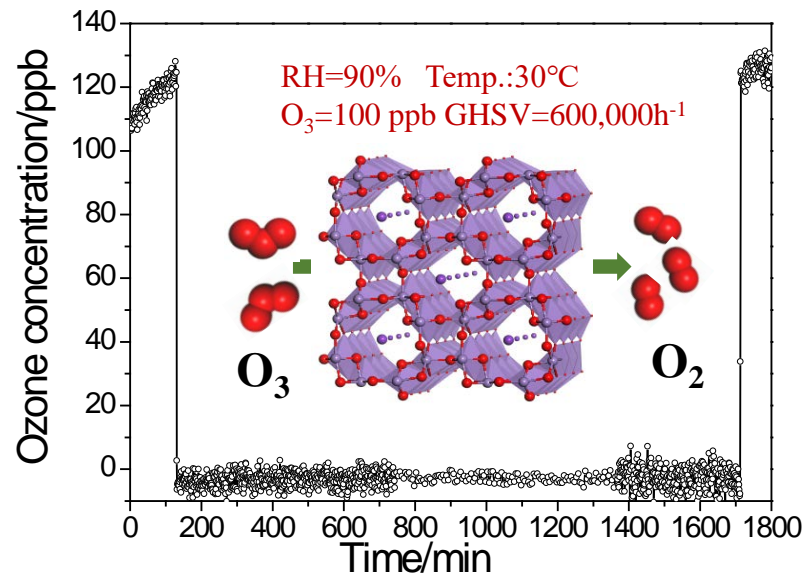
MnO_6 octahedral molecular sieve (OMS-2)

- 锰氧化物分子筛大的比表面积和混合价态有利于臭氧的分解

OMS-2 分解臭氧活性

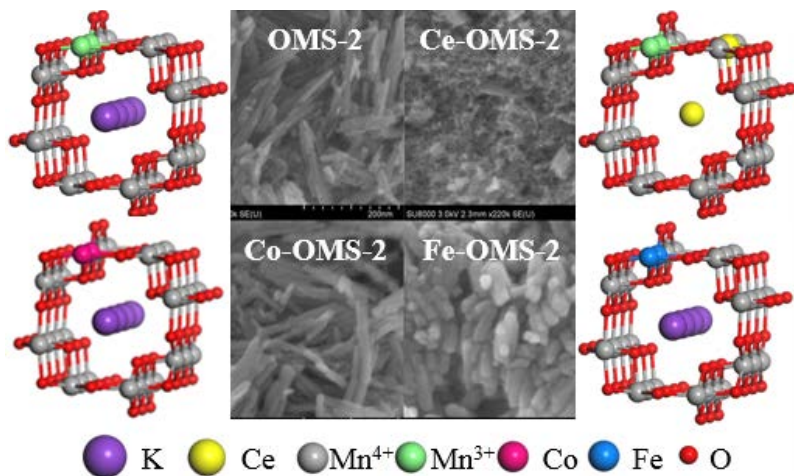


Conditions: GHSV:600000h⁻¹ Ozone:40±2 ppm

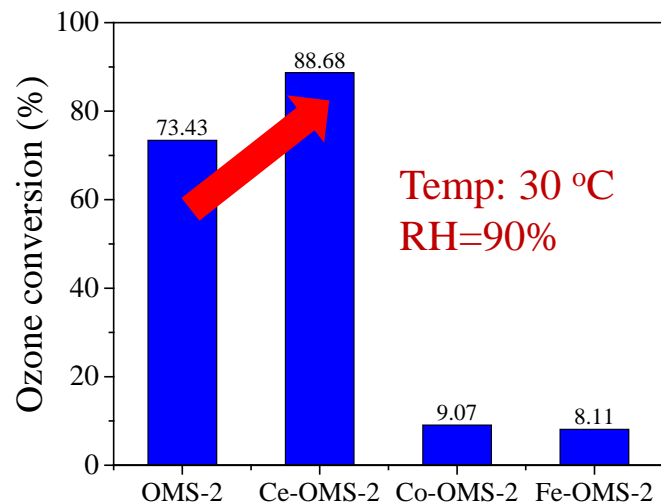


- ✓ 对高空速高浓度臭氧表现出优异分解活性。
- ✓ 在90%的相对湿度，60万空速的条件下，室温能100%分解100ppb的臭氧。
- ✓ 催化剂中三价锰（氧空位）的含量决定了催化剂分解臭氧的活性。

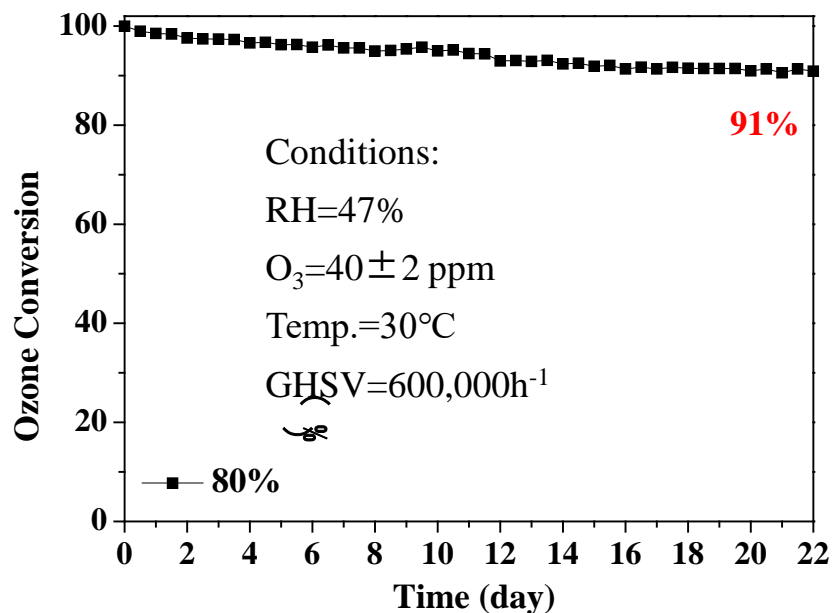
M-OMS-2 分解臭氧活性



Transition metal doping

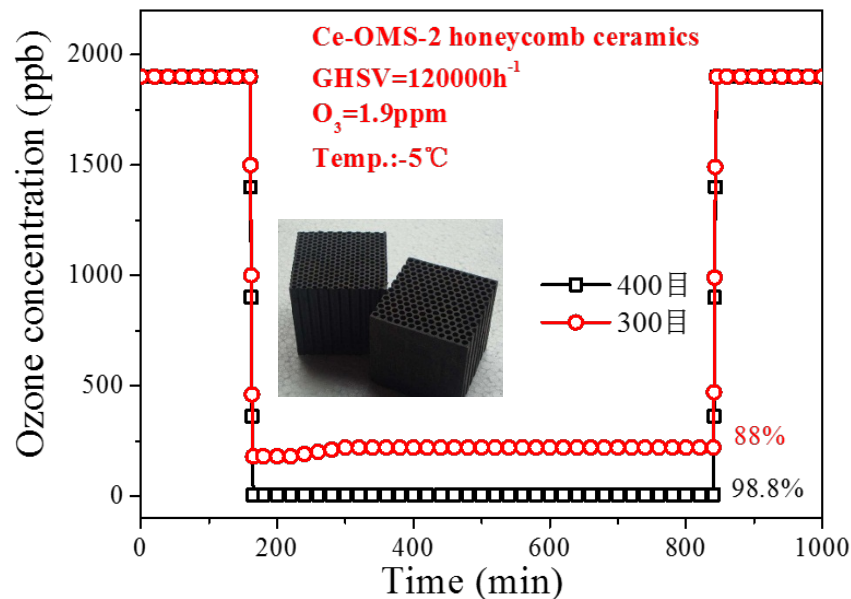
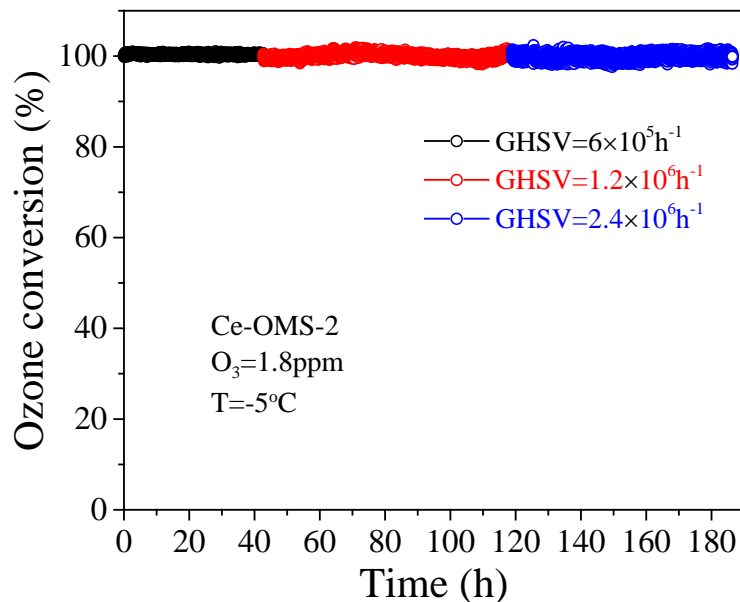


Conditions: GHSV:600000h⁻¹ Ozone:40±2ppm



- ✓ Ce的原位掺杂，提高了催化剂的三价锰含量，并进一步提升了高湿度条件下的活性。
- ✓ Ce-OMS-2连续测试22天仍能保持90%以上的活性。
- ✓ Ce-OMS-2在高空速、高湿度下具有很好的应用前景。

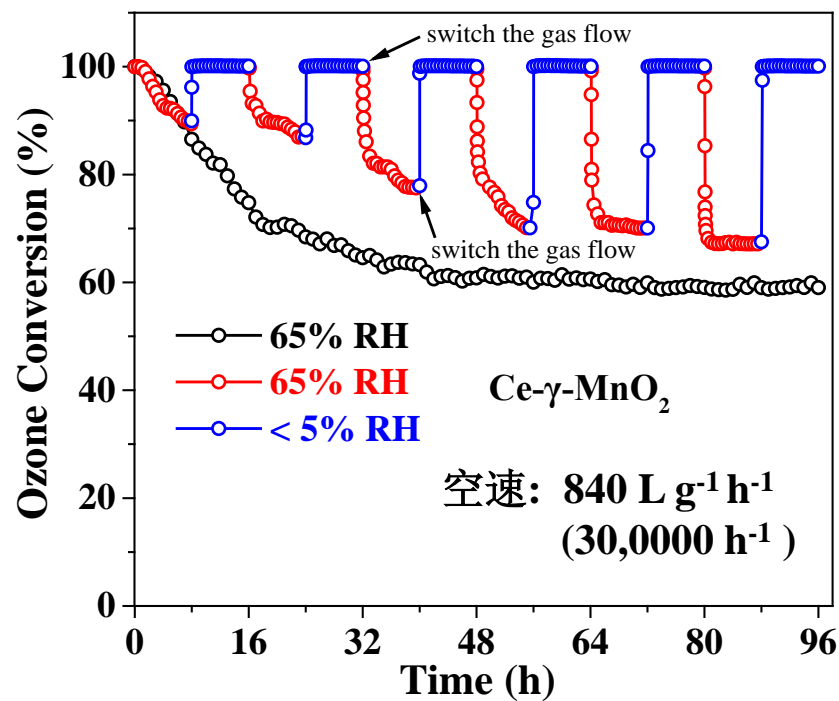
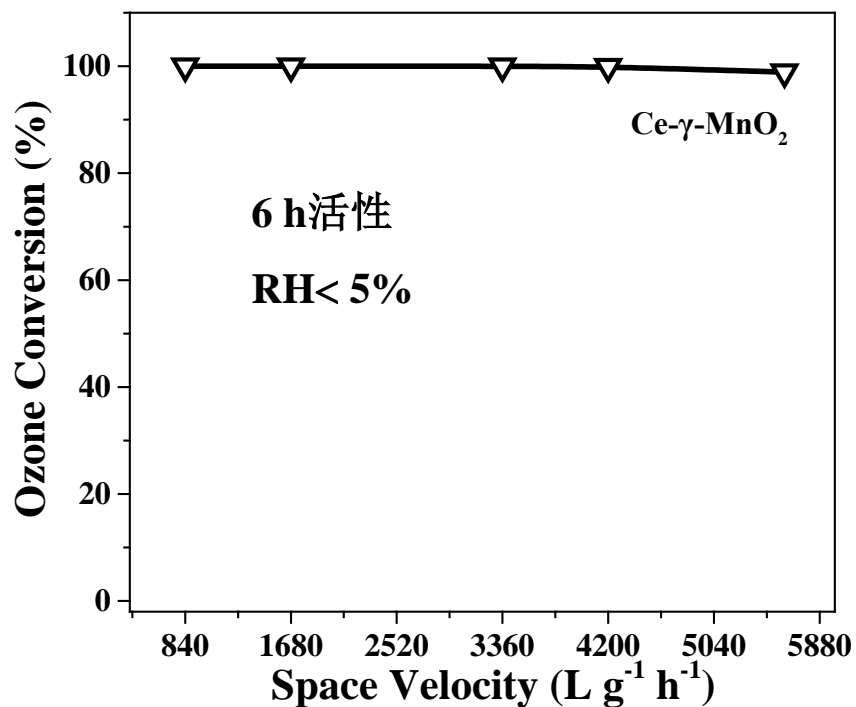
Ce-OMS-2在低温和高空速下的活性



- ✓ Ce-OMS-2 在**60万到240万空速**-5°C的条件下对**1.8ppm**臭氧实现**100%**的分解，并且**180h**内不失活。
- ✓ 将催化剂涂覆在蜂窝陶瓷载体上，在**12万空速**，**-5°C**条件下，对**1.8ppm**的臭氧达到**98.8%**的分解。

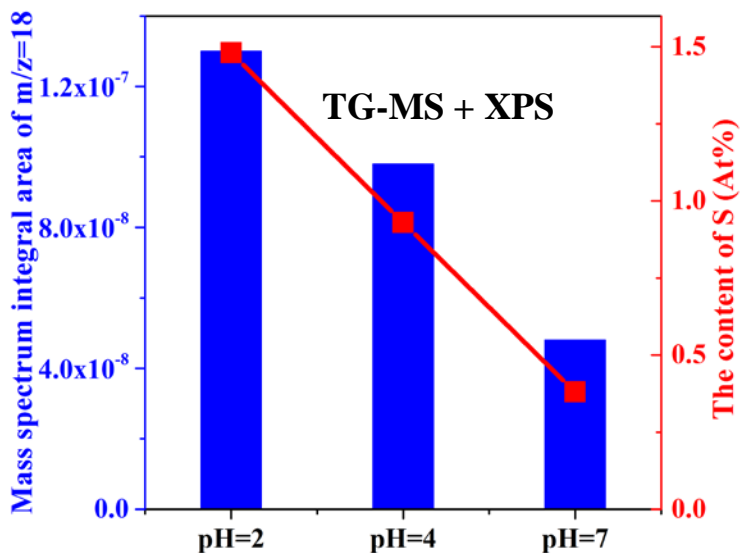
相对湿度影响Ce-Mn催化剂活性机制

Conditions: $C_{O_3}=40$ ppm, $T=30$ °C



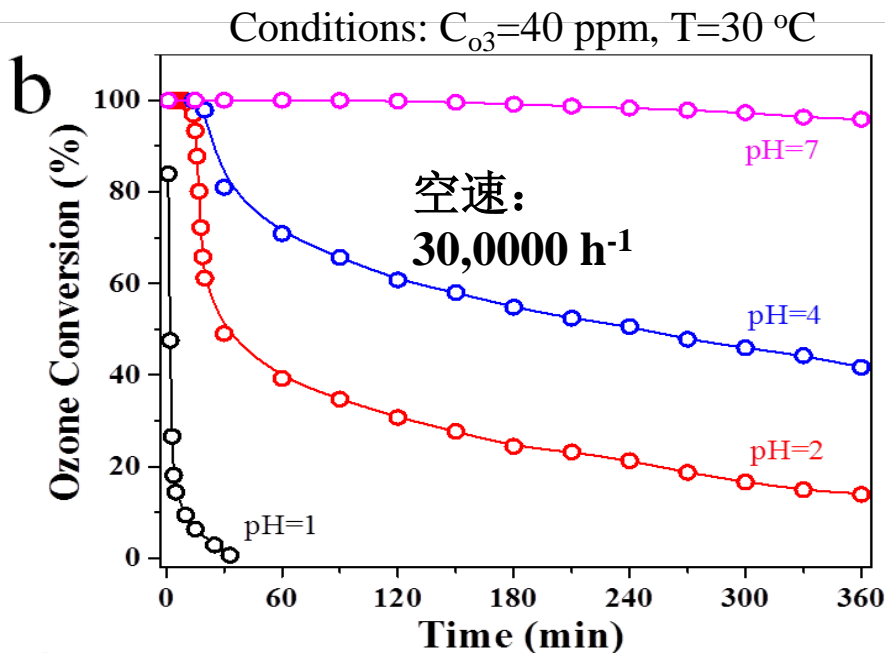
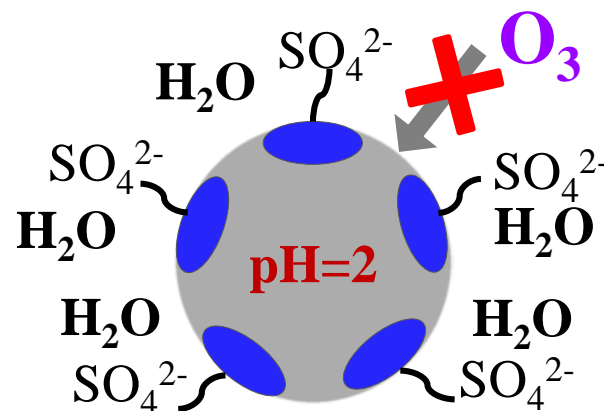
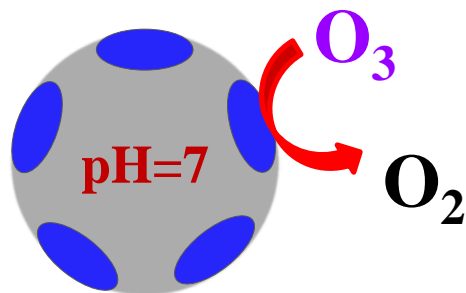
✓ 湿气流条件下, O_3 和 H_2O 分子竞争吸附导致催化剂活性下降

残留硫酸根影响Ce-Mn催化剂活性机制



残留的酸根离子决定催化剂疏水性

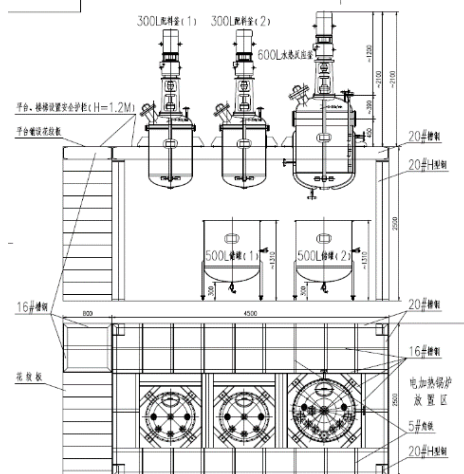
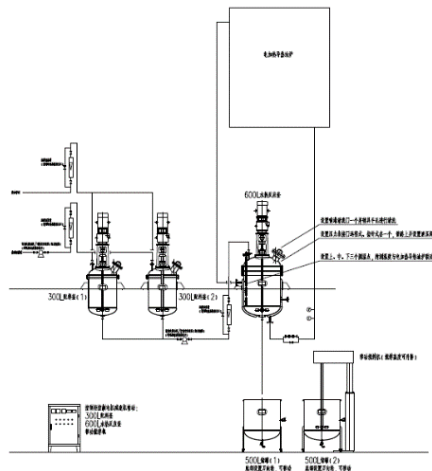
● Oxygen Vacancy



✓ 残留硫酸根促进了湿气流条件下催化剂表面 H_2O 分子的竞争吸附导致催化剂活性下降

锰基催化剂中试生产

◆徐州鼓楼区中试生产基地（年产3000kg）



气氛炉



烘烤箱



反应釜



干燥设备



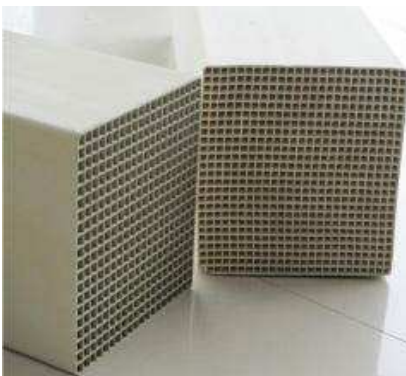
纯水设备



球磨机

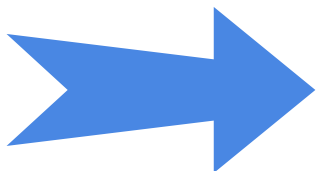
锰基催化剂涂覆成型

催化剂涂覆技术



不同规格的蜂窝陶瓷载体

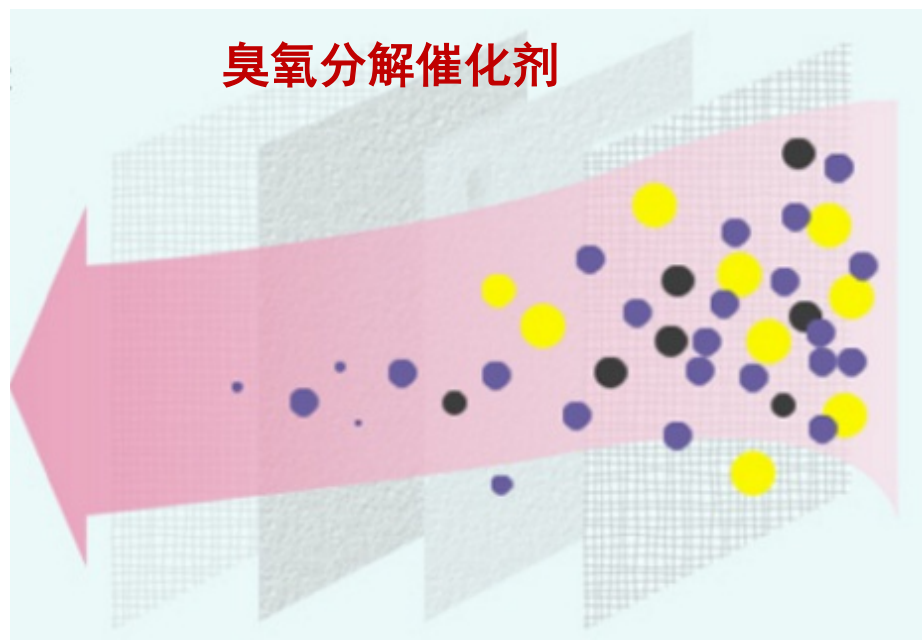
涂覆



批量涂覆臭氧催化剂模块

锰基催化剂应用

臭氧分解催化剂应用于个人防护产品 (口罩)



➤ 臭氧的一次性通过分解率超过90%。

锰基催化剂应用

臭氧分解催化剂在空气净化器中应用



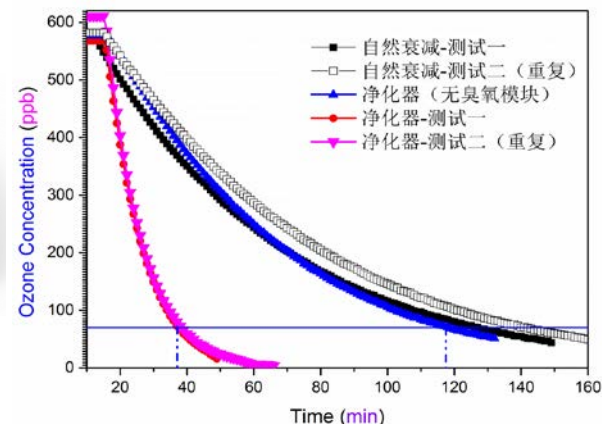
金砖款



小风量款



车载款



空气净化器臭氧分解效率

- 已完成一款空气净化器的制作，并赞助金砖厦门会议。
- Mini型和两款车载净化器第一批量产已出货。
- 部分空净产品已在市场上销售。



锰基催化剂应用

臭氧分解催化剂在新风系统中应用



新风机风量约为800立方米每小时，线速度为10米每秒

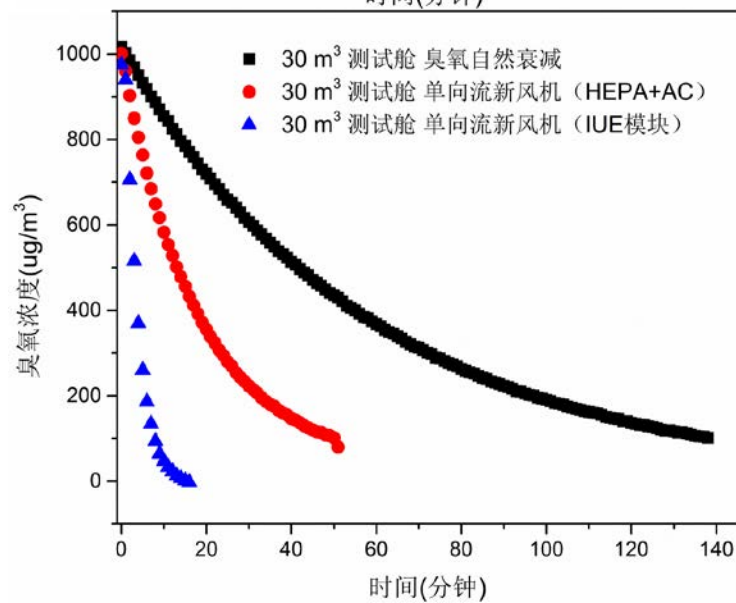
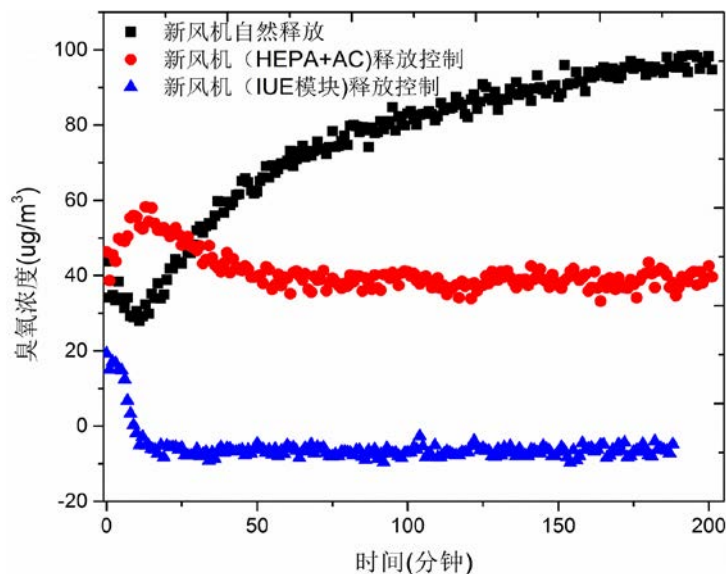
空气动力测试平台上的新风机样机

450*280*45毫米，5.67升，臭氧催化剂涂覆总量为150克



30立方米测试舱内测试的新风机样机

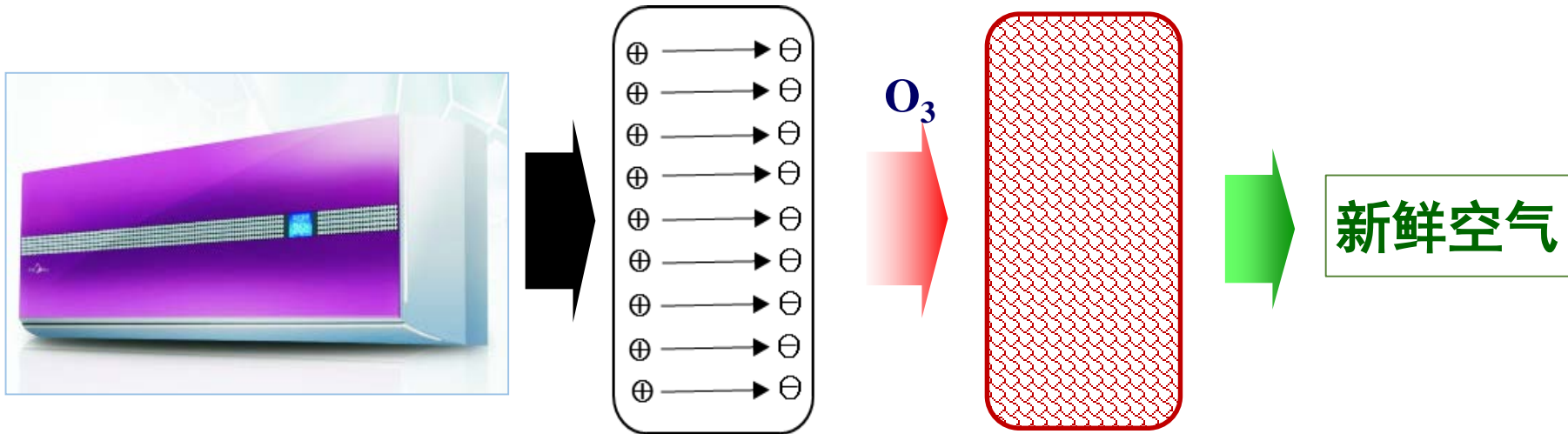
臭氧1000微克每立方米，温度为25°C，相对湿度为60%



锰基催化剂应用

离子风空调臭氧分解

($O_3=1\text{ppm}$, $\text{GHSV}=3.6 \times 10^5\text{h}^{-1}$, $\sim 100\%$)



离子风空调

高压放电产生离子
风 + O_3

臭氧分解单元

新鲜空气

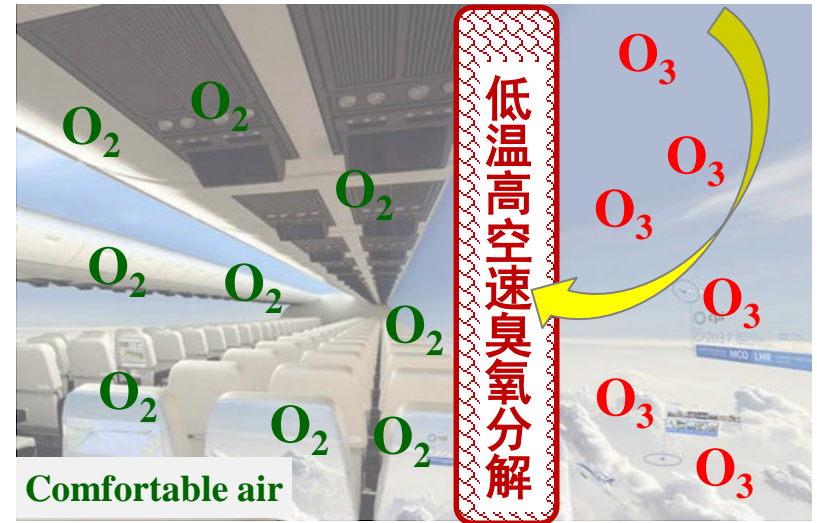
- 36万空速条件下，对1ppm臭氧的接近100%的分解，达到室内空气的国标。

锰基催化剂应用

波音飞机机舱臭氧分解应用
($O_3=1.8\text{ppm}$, $GHSV=2.4\times 10^6\text{h}^{-1}$, **99.8%**)



机舱空气受外界臭氧污染

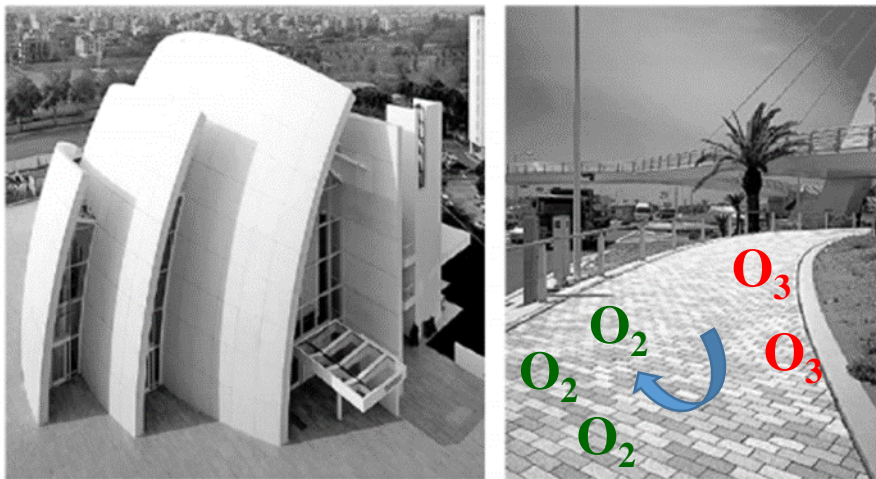


臭氧分解单元

- 催化剂在**低温** (-5°C) 和**超高空速** (240万空速)下对1.8ppm臭氧达到**99.8%**的分解效率, 能够满足飞机高空飞行的舱内空气达标, 有望应用于飞机上。

应用前景

建筑物表面或机动车散热片涂覆臭氧分解催化剂实现
大气臭氧的催化净化



建筑或路面催化分解臭氧



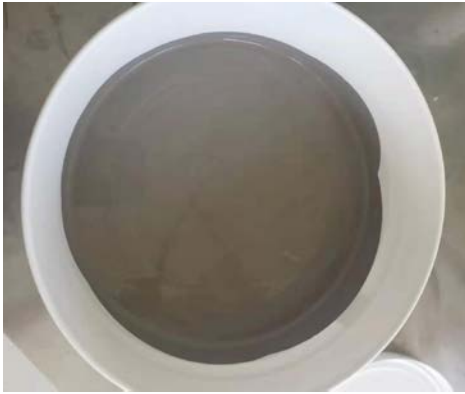
“移动净化器”

Speed=60km h⁻¹ , GHSV=3×10⁶h⁻¹

应用前景

臭氧去除外墙涂料的开发与初步试验

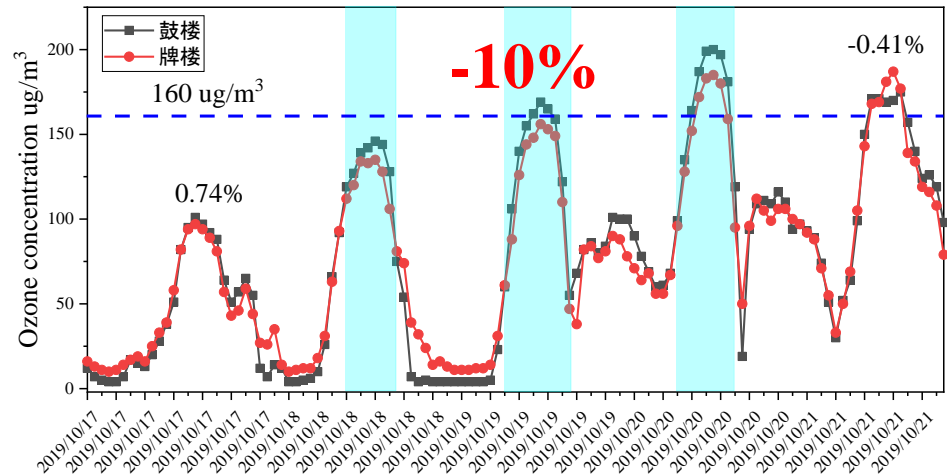
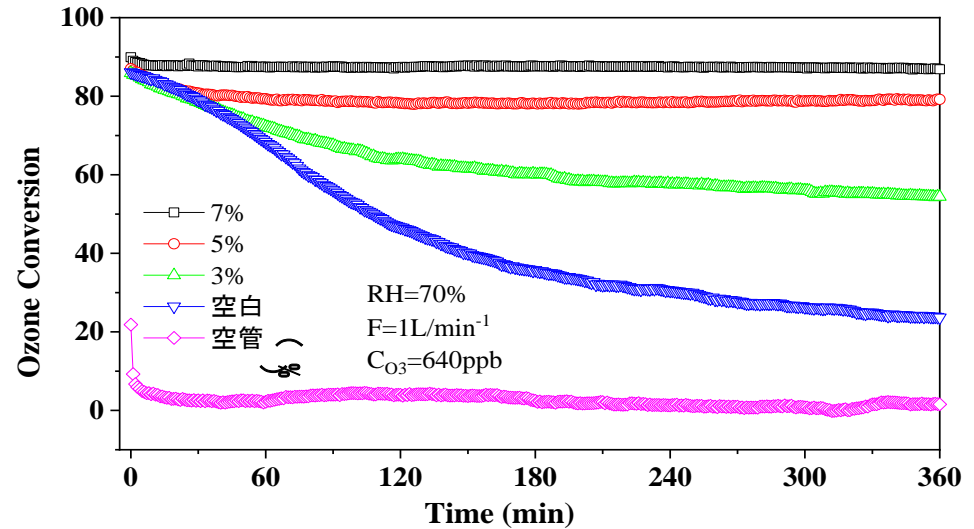
新型涂料开发



鼓楼区外场测试



涂料实验室测试 (-80%)





中国科学院生态环境研究中心

Research Center for Eco-Environmental Sciences, CAS

谢谢大家!