

Study on Ozone Degradation Experiment of Porous Foam Ceramic Catalytic Materials

Shu Shen^{1,2}, Xiaobin Tian³, Jingyuan Li^{1,2}, Zhongqin Yi⁴, Jiguang Wang^{1,2}, Yu Wang⁴,
Xiuyan Wang⁴, Taosheng Jin⁴

¹CATARC Automotive Test Center (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin

²China Automotive Technology Research Center Co., Ltd., Tianjin

³School of Resources & Environmental Engineering of Wuhan University of Technology, Wuhan Hubei

⁴College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin

Email: shenshu@catarc.ac.cn

Received: Dec. 31st, 2019; accepted: Jan. 13th, 2020; published: Jan. 20th, 2020

Abstract

In this study, catalyst was sprayed on the porous foam ceramic and plated into the air purification equipment. A 30 m³ environmental test chamber was used to test purifying effect of ozone. The experimental results show that the porous foam ceramic catalytic materials have good purification effect on ozone degradation in air purification equipment. In the 30 m³ environmental test chamber, the concentration of ozone was degraded from 0.731 ppm to 0.02 ppm with a 96.90% catalytic degradation efficiency when air purification equipment was working in 2-hour duration. The CADR (clean air delivery rate) is 0.8580 m³/min, which was computed by the linear fitting calculation of natural attenuation and catalytic oxidation experiment data.

Keywords

Ozone, Porous Foam Ceramics, Catalysis, Degradation, Purification

多孔泡沫陶瓷催化材料降解臭氧实验研究

沈 姝^{1,2}, 田小兵³, 李菁元^{1,2}, 易忠芹⁴, 王计广^{1,2}, 王 宇⁴, 王秀艳⁴, 金陶胜⁴

¹中汽研汽车检验中心(天津)有限公司, 天津

²中国汽车技术研究中心有限公司, 天津

³武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉

⁴南开大学环境科学与工程学院, 天津

Email: shenshu@catarc.ac.cn

收稿日期: 2019年12月31日; 录用日期: 2020年1月13日; 发布日期: 2020年1月20日

摘要

本研究以多孔泡沫陶瓷催化材料为研究对象, 将经催化剂改性的多孔泡沫陶瓷板置入空气净化设备中, 在30 m³环境试验舱中测试了该材料对臭氧的净化效果。实验结果显示, 专用于降解臭氧的多孔泡沫陶瓷催化材料在空气净化设备中有较好的净化效果。30立方舱密闭环境下, 空气净化设备工作2小时, 将臭氧的浓度由0.731 ppm降解到0.02 ppm, 催化降解效率为96.90%。对自然衰减和催化氧化实验数据进行线性拟合计算后, 可得洁净空气量CADR = 0.8580 m³/min。

关键词

臭氧, 多孔泡沫陶瓷, 催化, 降解, 净化

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着社会和经济发展以及人民生活水平的提高, 室内臭氧污染越来越严重, 长期暴露于臭氧中会引起呼吸疾病, 损伤肺功能, 加剧哮喘, 刺激眼鼻, 削弱人体对感冒等疾病的抵抗能力, 加快肺组织老化 [1] [2] [3] [4], 因此对污染气体臭氧的去除进行研究具有重要意义。

存在于大气平流层中的臭氧是有益的物质, 但在近地面上, 臭氧的强氧化性却是对人体和环境都是有害的 [5]。可引起机体的生理变化的敏感症状和其他机体症状指标变化的臭氧作用阈值浓度大约是 0.10~0.14 mg/m³, 当室内环境臭氧浓度超过 0.2 mg/m³ 时, 人体健康就会受到危害。暴露于臭氧中, 可引起机体的呼吸道、机体生化代谢及肺功能的变化, 并对肺脏的防御体系和机体的免疫功能造成危害后果 [6]。臭氧可以将甲苯氧化成苯甲醇, 苯甲醇易于继续被氧化成苯甲酸或者苯甲醛 [7], 会产生更严重的二次污染物。

Bell [8] 等人在美国 95 个城市社区臭氧短期暴露于人群死亡风险关系研究中采用了多种浓度度量方式, 结果显示日浓度每增加 5.1 μg/m³ (10 ppb)、每日 8 h 浓度每增加 7.65 μg/m³ (15 ppb) 和每日 1 h 浓度每增加 10.2 μg/m³ (20 ppb), 人群死亡风险分别增加 0.52% (95%CL: 0.27%~0.77%)、0.64% (95%CL: 0.41%~0.86%)、0.67% (95%CL: 0.42%~0.92%)。

臭氧净化技术 [9]-[14] 目前主要的分解方法热分解法、电磁波辐射分解法、药液吸收法、活性炭法、催化分解法大多数均停留于实验室研究阶段, 投入市场生产应用还存在一定的困难。因此, 还需进一步研发更为高效、实用、经济的净化技术来解决室内臭氧污染问题。

多孔陶瓷由于具有透过性高、比表面积大、低密度、低热传导率以及耐高温、耐腐蚀等优点而被应用于汽车尾气处理。工业污水处理, 熔融金属过滤, 催化剂载体, 隔热隔音材料等; 近年来, 多孔陶瓷的应用领域又扩展到航空领域、电子领域、医用材料领域及生物化学领域等 [15]。其在臭氧净化方面也有一定的应用。

2. 实验部分

2.1. 实验系统与设备

2.1.1. 实验系统

实验系统——30 m³实验舱。环境舱的容积为 30 m³，尺寸为 3.5 m × 3.4 m × 2.5 m，均匀度不小于 80%，相交的二平面处采用不小于 100 mm 的圆弧过渡，内壁采用化学惰性的，无吸附的不锈钢材料，双采样管设置，设有双回样管，采样管和回样管均为不锈钢管，采样点位于实验舱中心，回样点在距离舱内壁不大于 0.5 m 处。其结构如图 1 所示。

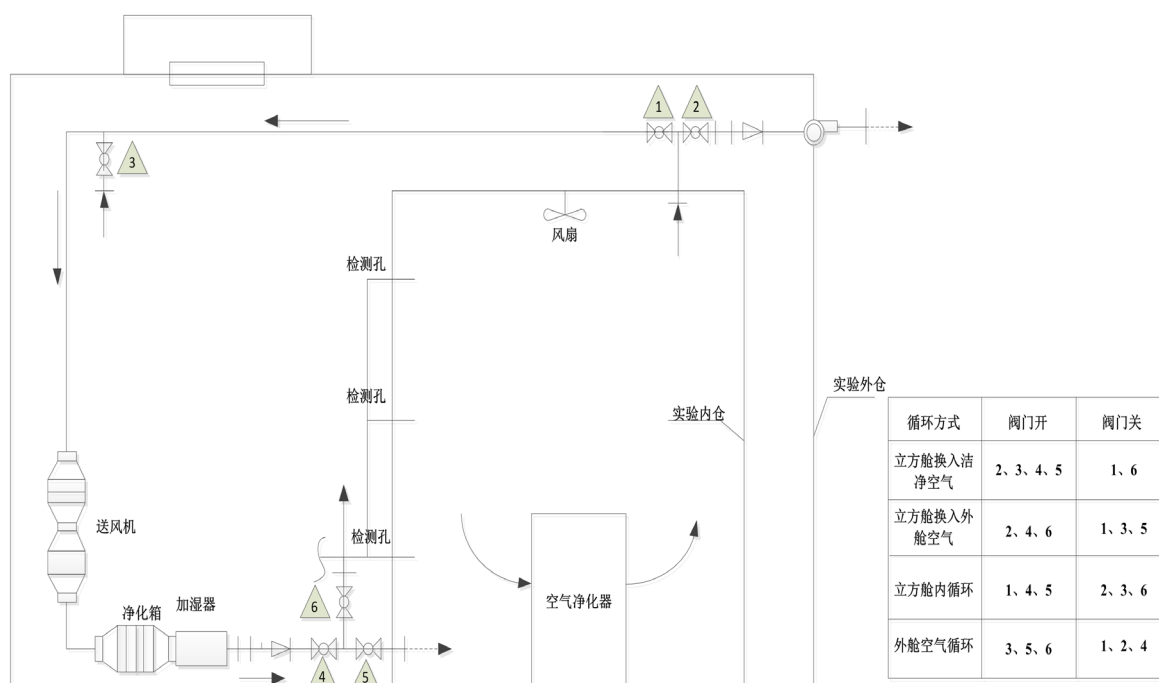


Figure 1. Inner structure of 30 m³ environmental test chamber

图 1. 30 m³ 环境实验舱示意图

2.1.2. 实验设备

1) 臭氧发生器(OA-Y)

臭氧产量为 7 g/h，臭氧浓度为 15~30 mg/m³，臭氧气源为空气源，设备电源(220 V-50 Hz)，设备功率为 130 W，工作定时由欧姆龙 DHC48S-S 循环型继电器控制，工作时长约 10~60 分钟，青岛艺博净化设备有限公司生产。

操作方法：将臭氧发生器放置在平稳、散热良好的位置，与环境舱进气孔连接；将臭氧发生器电源线与 220 V 交流电连接；开启控制面板上的黑色开关。

设备中的空气压缩泵和臭氧发生单元及散热风扇开始工作运转，臭氧出气孔会有臭氧气体吹出。

2) 臭氧气体检测仪

GT901 臭氧分析仪为深圳市科尔诺电子科技有限公司生产。

3) 空气净化设备

本研究使用额定风量 160 m³/h 的空气净化设备来测定 30 m³ 舱内泡沫陶瓷催化材料对臭氧的净化效果。实验条件为室温和当地大气压。

2.2. 催化剂的表征方法

本研究采用扫描电子显微镜技术(SEM)探测催化剂的形貌和颗粒度大小。

电子显微镜:

- a) 型号: JSM-7500F(日本电子株式会社(JEOL)生产);
- b) 分辨率: 3.0 nm@1 kV, 1.2 nm@30 kV;
- c) 加速电压: 0.1~30 kV 连续可调;
- d) 溅射电流: 10, 20, 30, 40 mA;
- e) 溅射: 铂金。

2.3. 催化剂的评价方法

净化效果评价指标主要可分为两类: 一类是对空气净化产品自身性能的评价, 如一次通过效率(single-pass efficiency)、洁净空气量(clean air delivery rate, CADR) [16] [17] [18] [19]和有害副产物产生量等性能; 另一类是对净化产品在实验舱中对于污染物的去除效果的评价, 如 24 小时的污染物去除率等。

洁净空气量是表示空气净化器所能提供不含某一特定污染物的空气量(m^3/h), 它实际上是对污染物浓度的稀释效果, 将其定义为净化器一次通过效率与通过净化器的空气流量的乘积, 如下(公式 1)所示:

$$\text{CADR} = G\varepsilon \quad (1)$$

其中 G 表示空气净化器的风量, m^3/h 。

关于一次通过效率和 CADR 的测量, 现有标准或规范主要采取环境舱检测法[16] [18] [20], 通过获得污染物在环境舱中的衰减曲线来求解一次通过效率, 进而得到 CADR。具体计算方法如下(公式 2, 3):

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (2)$$

$$\varepsilon = \frac{V}{C} (K_e - K_n) \quad (3)$$

其中, t 表示时间, C_t 表示在时间 t 时的污染物浓度, C_0 表示在初始时刻的浓度, V 表示环境舱体积, G 表示净化器体积风量, k 表示衰减常数, 下标 n 表示没有净化器时的自然衰减, e 则表示有净化器时的总衰减。

3. 实验结果及分析

3.1. 催化剂的表征

为探测专用于降解臭氧的催化的形貌和颗粒度, 对其进行电子显微镜图扫描(SEM), 如图 2。

图 2(a)扫描电镜图(10^4 倍)、图 b 扫描电镜图(2×10^4 倍), 可以看出该催化剂大体呈球状结构; 图 2(c)和图 2(d)是扫描电镜图(5×10^4 倍), 可以看出该催化剂是由小球体结构结合而成的, 粒径大小不一。图 2(e)扫描电镜图(10^5 倍), 图 2(f)是扫描电镜图(1.5×10^5 倍), 可以看出球体结构由杆状堆叠而成。

3.2. 30 m^3 实验舱内的实验结果与分析

多功能复合催化剂改性多孔泡沫陶瓷可降解甲醛、臭氧、苯等空气污染物, 将其与专用于降解臭氧催化剂改性多孔泡沫陶瓷, 利用空气净化设备, 在相同标况下, 进行除臭氧对比测试实验。图 3 为其在 30 立方舱中 120 分钟内两者的净化效率变化情况。

从图 3 中可以看出, 在 120 分钟内, 使用多功能催化剂时, 空气净化设备将臭氧的浓度由 0.753 ppm 降解到 0.09 ppm , 催化降解效率为 88.30% ; 使用降解臭氧的陶瓷催化剂时, 空气净化设备将臭氧的浓度由 0.731 ppm 降解到 0.02 ppm , 催化降解效率为 96.90% 。专用于降解臭氧的多孔泡沫陶瓷催化剂净化效果比多功能型催化剂更为显著。

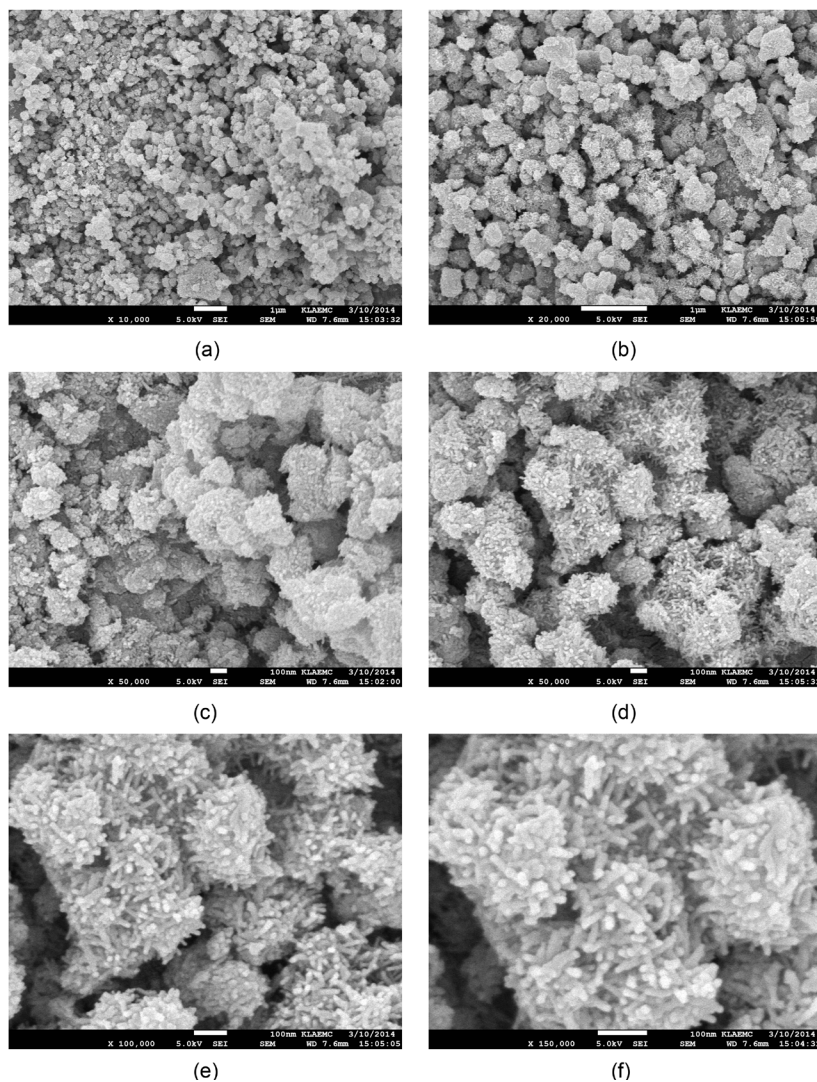


Figure 2. The SEM Characterization (a, b, c, d, e, f) of catalyst (dedicated to degrade ozone)
图 2. 催化剂(专用于降解臭氧) SEM 表征(a, b, c, d, e, f)

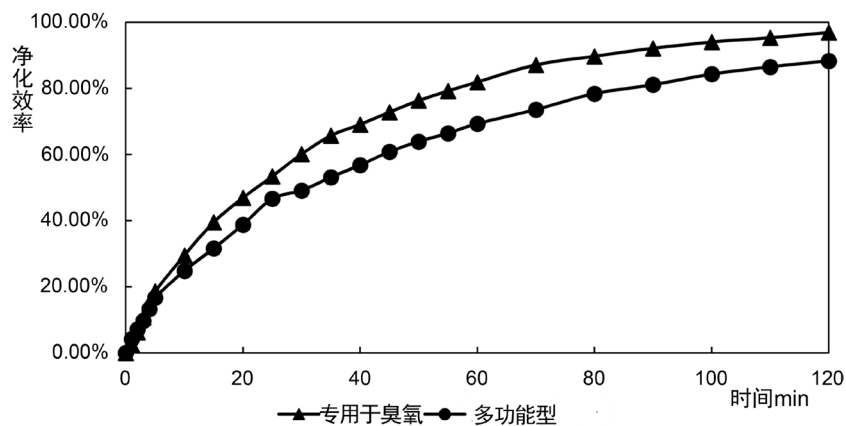


Figure 3. The comparison of purification effect between multifunctional catalyst and dedicated ozone degradation catalysts modified porous foam ceramic catalyst

图 3. 多功能催化剂与专用降解臭氧催化剂分别改性的多孔泡沫陶瓷催化剂的净化效果比较

3.3. 30 m³ 实验舱内多孔泡沫陶瓷板的性能评价

催化剂反应净化效果的评价方法采用洁净空气量法(CADR), 表 1 是某空气净化设备的实验数据说明洁净空气量法的具体应用。

Table 1. County level planning schedule
表 1. 县域等级规划一览表

自然衰减			催化氧化		
t/min	Ct/ppm	Ln	t/min	Ct/ppm	Ln
0	0.991	—	0	0.731	—
10	0.989	-0.0020	10	0.515	-0.3502
20	0.986	-0.0051	20	0.388	-0.6334
30	0.982	-0.0091	30	0.292	-0.9177
40	0.98	-0.0112	40	0.226	-1.1739
50	0.977	-0.0142	50	0.173	-1.4411
60	0.974	-0.0173	60	0.132	-1.7116
70	0.973	-0.0183	70	0.094	-2.0511
80	0.972	-0.0194	80	0.075	-2.2769
90	0.97	-0.0214	90	0.058	-2.5340
100	0.968	-0.0235	100	0.044	-2.8102
110	0.966	-0.0256	110	0.034	-3.0681
120	0.965	-0.0266	120	0.02	-3.5987

对自然衰减和催化氧化实验数据进行线性拟合, 即可得到: $K_e = 0.0288$, $K_n = 0.0002$, 计算可得洁净空气量 $CADR = 0.8580 \text{ m}^3/\text{min}$ 。

4. 结论

本文在 30 m³ 的环境实验舱内进行了催化降解臭氧的实验。主要结果如下:

文章主要分析了专用于降解臭氧的多孔泡沫陶瓷催化材料对于臭氧的降解效果, 实验结果显示专用于降解臭氧的多孔泡沫陶瓷板在该空气净化设备中有较好的净化效果, 60 min 净化效率达到了 80%。

同时对比了专用于降解臭氧催化剂改性的多孔泡沫陶瓷板与多功能型催化剂改性的多孔泡沫陶瓷板在 2 h 内对臭氧的净化效果, 结果表明专用于降解臭氧的多孔泡沫陶瓷催化剂净化效果比多功能型催化剂更为显著。

采用洁净空气量法对实验数据进行处理, 评价催化材料去除臭氧污染物的能力, 经计算得到洁净空气量 $CADR$ 为 $0.8580 \text{ m}^3/\text{min}$ 。

负载催化材料的多孔泡沫陶瓷板用于空气净化设备中具有良好的性能, 在室内空气污染日益严重的情况下, 多孔泡沫陶瓷催化材料必将会在空气净化领域发挥较为重要的作用。

参考文献

- [1] 李君灵, 孟紫强. 我国大气环境毒理学研究新进展[J]. 生态毒理学报, 2012, 7(2): 133-139.
- [2] 闫美霖, 李焜焜, 刘晓途, 等. 我国臭氧短期暴露的人群健康效应研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2012, 29(8): 752-761.

- [3] Fiedler, N., Laumbach, R., Kelly-McNeil, K., *et al.* (2005) Health Effects of a Mixture of Indoor Air Volatile Organics, Their Ozone Oxidation Products, and Stress. *Environmental Health Perspectives*, **113**, 1542-1548. <https://doi.org/10.1289/ehp.8132>
- [4] Breyse Patrick N, Buckley Timothy J, D'Ann Williams, *et al.* (2005) Indoor Exposures to Air Pollutants and Allergens in the Homes of Asthmatic Children in Inner-City Baltimore. *Environmental Research*, **98**, 167-176. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2004.07.018>
- [5] 金陶胜, 辛严超, 殷小鸽, 等. 大气臭氧: 天然分布、人为影响及其健康损害[J]. 科技导报, 2018, 36(15): 39-47.
- [6] 尹学钧, 董苍转. 臭氧的毒性及其毒作用机理研究进展[J]. 国外医学(卫生学分册), 1994, 21(5): 277-281.
- [7] 刘俊杰, 李艳菊, 裴晶晶. 室内臭氧与甲苯相互反应产生超细颗粒物的研究[J]. 天津大学学报, 2008, 41(10): 1258-1262.
- [8] Bell, M.L., Mcdermott, A., Zeger, S.L., *et al.* (2004) Ozone and Short-Term Mortality in 95 US Urban Communities, 1987-2000. *JAMA: The Journal of the American Medical Association*, **292**, 2372-2378.
- [9] 贺攀科, 杨建军, 杨冬梅, 等. Au/TiO₂光催化分解臭氧[J]. 催化学报, 2006, 27(1): 71-74.
- [10] 傅嘉媛, 冯易君, 钟兵, 等. 催化分解臭氧的方法及催化剂性能概述[J]. 四川环境, 2001, 20(1): 35-39.
- [11] 余会发, 陈崇来, 王月娟, 等. NiO/Mn₃O₄整体式催化剂催化分解臭氧的性能[J]. 应用化学, 2019, 36(6): 698-703.
- [12] 李伟, 孙德智, 刘长安, 等. 活性炭负载复合催化剂分解臭氧的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(5): 624-626+630.
- [13] 张竞杰, 张彭义, 张博, 等. 活性炭负载金催化分解空气中低浓度臭氧[J]. 催化学报, 2008, 29(4): 335-340.
- [14] 贾静波. 用于臭氧尾气处理的催化剂的制备与表征[D]: [博士学位论文]. 北京: 清华大学, 2016.
- [15] 韩永生, 李建保, 魏强民. 多空泡沫陶瓷材料应用及制备的研究进展[J]. 材料导报, 2003, 16(3): 26-29.
- [16] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T18801-2008 空气净化器[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [17] Shaughnessy, R.J. and Sextro, R.G. (2006) What Is an Effective Portable Air Cleaning Device? A Review. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, **3**, 169-181. <https://doi.org/10.1080/15459620600580129>
- [18] ANSI/AHAM Standard AC-1 (2005) Method for Measuring Performance of Portable Household Electric Cord-Connected Room Air Cleaners. Association of Home Appliance Manufacturers.
- [19] Nelson, P.R., Sears, S.B. and Heavner, D.L. (1993) Application of Methods for Evaluating Air Cleaner Performance. *Indoor and Built Environment*, **2**, 111-117. <https://doi.org/10.1177/1420326X9300200207>
- [20] Nazaroff, W.W. (2000) Effectiveness of Air Cleaning Technologies. *Proceedings of Healthy Buildings*, **2**, 49-54.