

# 高压静电催化耦合净化空气中的臭氧控制及其室内浓度预测模型

李帮俊, 范泽云, 张溢, 施建伟, 上官文峰\*

上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240

**摘要** 静电除尘技术由于其风阻小、 $\text{PM}_{2.5}$ 净化效率高等特点,在空气污染治理中的应用备受关注。针对民用静电式空气净化装置的高压静电模块产生臭氧的问题,对比了在不同尺寸密封舱中高压静电模块与催化模块耦合前后臭氧浓度水平。依据单空间充分混合假设下的臭氧质量守恒方程和室内臭氧浓度衰减特性,针对有静电式空气净化装置的室内环境建立了可工程实用的臭氧浓度预测模型,并结合密封舱实验对预测模型进行了验证。研究表明高压静电耦合催化模块后能使舱内臭氧浓度维持在安全限值以内。该预测模型能有效预测室内臭氧浓度,对静电式空气净化器设计有指导意义。

**关键词** 空气净化;静电;催化耦合;臭氧浓度;预测模型

中图分类号 X511 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)07-4117-08 DOI:10.12030/j.cjee.201605154

## Ozone control and concentration prediction model in high voltage electrostatic coupling catalysis for indoor air purification

LI Bangjun, FAN Zeyun, ZHANG Yi, SHI Jianwei, SHANGGUAN Wenfeng\*

School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

**Abstract** Electrostatic precipitators have attracted tremendous attention for air purification due to their high  $\text{PM}_{2.5}$  removal efficiency and low pressure drop. However, drawbacks such as the generation of hazardous ozone in high voltage modules in air purification facilities cannot be ignored. Therefore, in this study, methods for ozone concentration control and prediction were studied. In the experiment, the ozone concentration was analyzed before and after coupling of a high-voltage electrostatic module and catalyst module in airtight cabins with different dimensions. A practical prediction model of ozone concentration for indoor environments with electrostatic air cleaners was established and further experiments were carried out for validation. The mass balance equations and attenuation characteristics of ozone applied in the model establishment were based on an assumption of a well-mixed air volume. Results showed that the coupled high-voltage electrostatic module and catalyst module could effectively control the ozone concentration, keeping it below the safety limits for eight hours. It was concluded that indoor ozone concentration could be effectively predicted using the prediction model. This should provide potential guidance for air cleaner design.

**Key words** air clean; electrostatic precipitators; coupling catalysis; ozone concentration; prediction model

近年来,我国以大面积雾霾为特征的大气污染逐渐受到关注,其中以 $\text{PM}_{2.5}$ 为代表的可吸入颗粒物,成为人们普遍关心的污染物。大气环境的恶化使“室外新风”不仅不能改善室内空气质量,还会加剧室内空气的恶化。由于室内环境相对封闭,空气污染一旦发生,难以在短时间内实现自净。因此,人们越来越倾向于在室内使用空气净化器去净化室内空气污染物<sup>[1]</sup>。我国空气净化器市场呈现爆发式增长。目前,室内空气净化器主要采用以过滤和吸附为代表的机械方法和以静电集尘和负离子技术为代表的物理方法。其中,静电除尘技术因阻力小、杀菌除尘效率高和能效高的优势,具备良好的应用前景<sup>[2-4]</sup>。

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(21577088);国家重点研发计划(2017YFC0211804)

**收稿日期:**2016-05-19; **录用日期:**2016-07-06

**第一作者:**李帮俊(1992—),男,硕士研究生,研究方向:热电吸附除湿和电子器件热管理。E-mail: jdlbangjun@sjtu.edu.cn

\* 通信作者, E-mail: shangguan@sjtu.edu.cn

单一静电式除尘器不可避免的问题是高压静电场放电会产生臭氧,对人体健康造成危害。高压静电模块主要产臭氧的区域是正极电晕区,发生速率与电压以及正极放电结构有关<sup>[5]</sup>。NIU 等<sup>[6]</sup>实验测得线板式或针板式电离型空气过滤器的臭氧发生速率在 56 ~ 2 757  $\mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$  之间。《世卫组织空气质量准则》<sup>[7]</sup>中指出:当臭氧 8 h 平均浓度超过 240  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  时,将会对人体产生显著的健康危害。臭氧浓度超标是制约静电式空气净化器在室内使用的决定性因素。

控制高压静电式空气净化器向室内释放臭氧有两种方式:一方面可以通过降低静电除尘器电压或优化电晕线结构减少放电产生的臭氧;另一方面可以将静电模块产生的臭氧通过加热、吸附或催化反应的方式分解消除。降低电压或改变静电模块结构会削弱静电除尘器的除尘能力,热分解难以在空气流动的净化器中实现且有安全隐患,吸附法易因饱和而失效,而催化分解法因分解率高、长期有效,被研究者广泛关注<sup>[8-10]</sup>。此外,有研究表明金属氧化物可在室温下催化臭氧氧化甲醛等有机空气污染物<sup>[11-13]</sup>。本课题组近期的研究表明:催化与高压静电耦合不仅能有效消除臭氧,而且有助于对 VOCs 的去除<sup>[14-15]</sup>,在净化空气应用中具有很大潜力。

在实际应用中,臭氧控制和风险预测尤为重要。实际运行时室内臭氧浓度水平是静电式空气净化器设计中核心关注点,因此,室内臭氧浓度预测对于指导此类空气净化器设计有重要意义。然而,国内外学者对可高效去除臭氧的催化剂的相关研究大多停留在合成测试阶段,且评估指标多为臭氧一次去除率<sup>[10,16]</sup>。结合实际高压静电模块进行长时间室内臭氧浓度控制效果测试的报道较少。一些学者对室内化学污染物平衡方程模型进行了研究<sup>[17-19]</sup>,臭氧在不同室内表面材料上的沉积特性和衰减数学模型也引起广泛关注<sup>[20-22]</sup>。但是针对有静电式空气净化器的室内环境,关于臭氧变化特性和浓度预测模型未见报道。本研究在不同体积的密封舱内,对高效除臭氧的催化模块与高压静电模块耦合的净化装置,进行了臭氧 8 h 控制效果实验测试与分析。并进一步根据单空间充分混合假设下臭氧衰减特性,针对有静电式空气净化器的室内环境建立臭氧浓度预测模型,并通过密封舱实验验证预测模型。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

本文所用两台高压静电催化耦合空气净化器装置 A 与装置 B 的结构相同,参数不同,其结构如图 1 所示,空气流入进风口后分别流经初效滤网、高压静电模块、催化模块并由贯流风机引出。高压静电模块为线板式双区型,催化模块由堇青石四方孔型蜂窝陶瓷板经催化剂溶液浸泡、烘干、焙烧和冷却后制成。装置主要参数如表 1 所示。

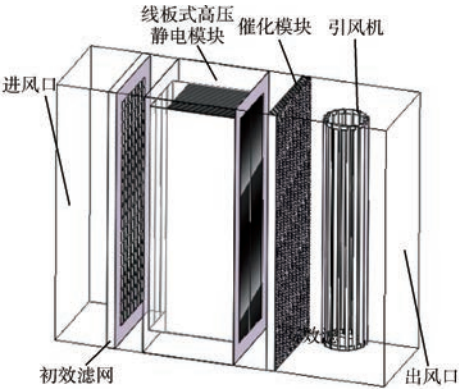


图 1 空气净化装置结构示意图

Fig. 1 Structure of air purification device

表 1 净化装置主要参数  
Table 1 Main parameters of prototypes

| 参数项目       | 净化装置 A                                 | 净化装置 B                                  |
|------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| 外观尺寸       | 470 mm × 320 mm × 120 mm               | 850 mm × 130 mm × 300 mm                |
| 出口平均风速     | 3.57 m · s <sup>-1</sup>               | 1.59 m · s <sup>-1</sup>                |
| 风量         | 84.82 m <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> | 391.00 m <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> |
| 静电模块臭氧发生速率 | 8.30 mg · h <sup>-1</sup>              | 27.95 mg · h <sup>-1</sup>              |
| 催化模块尺寸     | 192 mm × 96 mm × 12 mm                 | 600 mm × 100 mm × 12 mm                 |
| 臭氧一次去除率    | 59.00% (12.1 °C 82% RH)                | 37.90% (14 °C 74% RH)                   |
| 空速         | 383 500 h <sup>-1</sup>                | 5 430 600 h <sup>-1</sup>               |

本文实验所用密封舱 I 内部尺寸为 1.50 m×1.77 m×1.09 m,体积约 3 m<sup>3</sup>,内壁面为不锈钢材质,舱内顶部装有混风风扇,舱壁面开采样孔;密封舱 II 内部尺寸为 4.6 m×25 m×2.7 m,体积约 62.1 m<sup>3</sup>,内壁面为铝合金材质。

1.2 密封舱臭氧自然衰减实验

用臭氧发生器向密封舱充入臭氧,停止发生后开启混风风扇将舱内臭氧混合均匀,用 THERMO FISHER MODEL49i(精度 1.0 ppb)臭氧分析仪监测舱内臭氧浓度值。

1.3 臭氧控制效果实验

将空气净化装置放置于密封舱正中间,关闭密封舱后启动空气净化装置,臭氧分析仪记录舱内臭氧浓度值;将净化装置中的催化模块替换为相同尺寸的无催化剂蜂窝陶瓷板,重复以上实验,作为对照组。相关实验条件如表 2 所示。

表 2 实验条件  
Table 2 Experiment conditions

| 参数项目   | 装置 A 于密封舱 I |        | 装置 B 于密封舱 II |        |
|--------|-------------|--------|--------------|--------|
| 催化模块   | 无           | 有      | 无            | 有      |
| 温度     | 12.8 ℃      | 15.3 ℃ | 26 ℃         | 25 ℃   |
| 相对湿度   | 36% RH      | 34% RH | 80% RH       | 74% RH |
| 测点高度   | 85 cm       |        | 115 cm       |        |
| 测点距出风口 | 30 cm       |        | 85 cm        |        |

1.4 臭氧浓度预测数学模型

NAZAROFF 等<sup>[23]</sup>提出室内空气化学污染物数学模型可概括为(1)的形式:

$$\frac{dC}{dt} = S - LC$$

(1)

式中  $C$  代表污染物浓度;  $S$  代表全部污染来源包括直接释放、空间传输和化学反应生成;  $L$  代表全部污染物去除包括化学反应、空间传输和表面材料吸附。

ADAMS 等<sup>[19]</sup>建立了预测建筑内部臭氧浓度的数学模型,该模型针对于可考虑为内部气体充分混合的独立空间并具有典型的通风系统的建筑。其他学者在研究室内臭氧浓度和其他化学污染物<sup>[24-25]</sup>时也建立了类似的基本质量守恒方程:

$$V \frac{dC_i}{dt} = (1 - \eta_{ox})f_{ox}C_0 + (1 - \eta_{ix})f_{ix}C_i + f_{oi}C_0 - f_{io}C_i + S - \sum_{j=1}^n \nu_j A_j C_i$$

(2)

式中:下标  $i$ 、 $o$ 、 $x$  分别代表室内、室外和机械通风系统;  $V$  为空间体积;  $C$  为臭氧浓度;  $t$  为时间;  $\eta$  为臭氧去除效率;  $f$  为空气体积流率;  $S$  为室内臭氧发生源的臭氧发生速率;  $\nu_j$  为第  $j$  个表面单位面积臭氧沉积速率;  $A_j$  为第  $j$  个表面的表面积。

式(2)虽然详细反应了室内臭氧浓度变化规律,但是包含的变量繁多,其中室外臭氧浓度非定常值且难以按一定规律预测,机械通风系统空气流率和臭氧去除率难以测定和计算。而工程人员或净化器设计者需要一种既满足一定预测精度又方便计算,同时针对有静电式空气净化装置的室内环境建立的臭氧浓度预测模型。因此,需要对方程(2)进行合理简化并在等式右端加入静电式空气净化器的存在引入的臭氧源和催化模块对臭氧的去除项。为了将方程经合理简化为可实际工程计算,需满足以下假设:

- 1)单体式静电空气净化装置通常用于家居或办公环境的独立空间,且净化器会使室内空气强制循环(通常 5 次·h<sup>-1</sup>),因此,假设空间内臭氧浓度混合均匀,方程中臭氧浓度为空间内平均值;
- 2)使用净化装置时通常紧闭门窗,忽略通过门窗的空气交换对室内臭氧浓度的影响;
- 3)实际室内机械通风系统间歇运行,为了便于计算,假设机械通风系统在计算时间区间内为连续均

匀运行,即空气交换率为一常数,DRUZI<sup>[19]</sup>指出一定的空气交换率下室内外臭氧浓度满足一定的比例关系,因此,可以假设在计算时间区间内室内外臭氧浓度关系满足式(3):

$$C_0 = K_1 C \quad (3)$$

式中:  $K_1$  为常数;  $C_0$  为室外臭氧浓度;  $C$  为室内臭氧浓度。

同时 NAZAROFF 等<sup>[18]</sup>和 REISS 等<sup>[20]</sup>认为室内外空气交换引起的室内臭氧浓度变化满足式(4):

$$\frac{dC}{dt} = R(C_0 - C) \quad (4)$$

因此,式(4)又可改写为:

$$\frac{dC}{dt} = R(K_1 - 1)C \quad (5)$$

4) 国内外学者<sup>[21-23]</sup>普遍认为臭氧在室内表面材料上的沉积规律满足方程:

$$\frac{dC}{dt} = -\nu_d \frac{A}{V} C \quad (6)$$

式中:  $\nu_d$  为干沉降速率;国内外学者<sup>[24,26]</sup>使用的卧室、办公室等室内环境表面积与体积之比  $A/V$  通常在  $2.8 \sim 3.3 \text{ m}^{-1}$  之间。因此,可以假设对于同一类室内环境,式(6)可简化为:

$$\frac{dC}{dt} = -K_2 C \quad (7)$$

式中:  $K_2$  为只与室内表面材料和空间相关的常数。

5) 温湿度对于催化模块去除臭氧和表面材料吸附臭氧均有影响,但是可以认为在计算时间区间内温湿度相对稳定,忽略其在此区间内对催化模块一次去除率和表面材料臭氧吸附率的影响。

6) 假设静电式空气净化装置风量和臭氧发生速率保持恒定,其产生的臭氧会立刻通过催化模块,并以恒定的去除率(虽与催化剂活性和厚度有关,但风洞实验表明同一催化模块臭氧一次去除率在其寿命期内基本保持恒定,且与臭氧浓度无关)被去除后与室内空气混合。

综合以上分析,用简化后的式(5)、(7)代入式(2),并将净化装置引入的项代入式(2)右端,经整理后得到有高压静模块和臭氧去除模块的空气净化装置运行的室内臭氧浓度预测方程:

$$V \frac{dC}{dt} = (1 - \eta)S - \eta FC - VKC \quad (8)$$

式中:  $V$  为室内空间体积,  $\text{m}^3$ ;  $C$  为室内臭氧浓度,  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $t$  为时间,  $\text{h}$ ;  $\eta$  为催化模块臭氧一次去除率;  $S$  为高压静电模块臭氧发生速率,  $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$ ;  $F$  为净化器风量,  $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ;  $K$  为室内臭氧浓度综合衰减系数,  $\text{h}^{-1}$ 。综合衰减系数  $K$  包括臭氧在室内表面材料的沉积,机械送风系统引起的臭氧衰减。

对式(8)进行求解,得到有高压静模块和臭氧去除模块的空气净化装置运行的室内臭氧浓度预测模型:

$$C = \frac{(1 - \eta)S}{\eta F + KV} + \left[ C_0 - \frac{(1 - \eta)S}{\eta F + KV} \right] e^{-\left(\frac{\eta F}{V} + K\right)t} \quad (9)$$

式中:  $C_0$  为室内臭氧初始浓度,  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

当室内无高压静电模块和臭氧去除模块时,即  $S = 0$ ,  $\eta = 0$ ,式(10)表示室内臭氧浓度衰减模型:

$$C = C_0 e^{-Kt} \quad (10)$$

HEINZ 等<sup>[27]</sup>对不同壁面材料、门窗紧闭的室内臭氧浓度监测实验结果与该方程类似。因此,系数  $K$  可以通过实验测量有一定初始浓度臭氧,无臭氧发生源和去除模块的室内的臭氧浓度值,经指数拟合得到。

式(9)中室内空间体积  $V$  为已知量;催化模块臭氧一次去除率  $\eta$ , 高压静电模块臭氧发生速率  $S$ , 净化装置风量  $F$  为已知参数;室内臭氧初始浓度  $C_0$  可以通过实验测得或根据实时室外臭氧浓度按比例估算;室内臭氧浓度综合衰减系数可经室内臭氧浓度衰减实验数据拟合或根据室内表面材料臭氧吸附参数估算得到。因此,在简单的实验和估算基础上,就能够预测在有高压静模块和臭氧去除模块的空气净化装

置运行的室内臭氧浓度随时间的变化规律。

2 结果与讨论

2.1 臭氧浓度控制效果

《室内空气中臭氧卫生标准》<sup>[28]</sup>规定室内 1 h 平均最高容许臭氧浓度为  $0.1\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,而《室内空气质量标准》<sup>[29]</sup>规定 1 h 平均最高容许浓度为  $0.16\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。《世卫组织空气质量准则》<sup>[7]</sup>中规定臭氧每日最高 8 h 平均浓度准则值为  $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,过渡时期目标为  $160\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。综合以上标准,本文选择  $0.1\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 作为室内臭氧浓度安全限值。

图 2 为装置 A 在密封舱 I 中有、无催化模块时臭氧浓度变化监测结果。由图 1 可知,当装置 A 中无催化模块时,仅高压静电模块工作,装置运行后,密封舱 I 内臭氧浓度呈线性增加,2.83 h 后增加至  $3.638\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,严重超出安全限值  $0.1\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;当装置 A 装有催化模块运行后,臭氧浓度增加先快后慢,然后稳定在一定浓度,0.5 h 内臭氧浓度由  $8.56\times 10^{-3}\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 增加至  $0.070\text{ 6 mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,然后始终保持在  $0.066\text{ 3 mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 附近波动,历时 7 h 后臭氧浓度仍能保持稳定在安全限值以内。

国际上通常规定空气循环净化设备需在 1 h 内将室内空气循环 5 次,按此标准计算,样机 A 的适用空间体积应该为  $17\text{ m}^3$  左右,而实验舱体积仅有  $3\text{ m}^3$ ,可以设想如果在合适的空间中运行净化装置 A,臭氧发生量相同的情况下,臭氧浓度会更低,说明催化模块对臭氧的去除效果能很好地满足对静电模块产生的臭氧的去除要求。

图 3 为装置 B 在密封舱 II 中有、无催化模块时臭氧浓度变化监测结果。由图 3 可知,无催化模块时,密封舱 II 内臭氧浓度在 7.55 h 内增加至  $0.321\text{ 0 mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;有催化模块时,舱内臭氧浓度先缓慢上升后趋于稳定,7.55 h 内未超过  $0.085\text{ 6 mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

在催化剂作用下臭氧获得有效控制的原因来自两方面:1)绝大多数臭氧直接分解为氧气;2)当有 VOCs 存在时,在催化剂作用下部分臭氧将会作用于有机物的氧化分解。在臭氧与 VOCs 的反应中,催化剂中锰离子 ( $\text{Mn}^{n+}$ ) 的变价起到重要作用<sup>[14-15,30]</sup>。

2.2 预测模型验证

为了验证经简化后的模型的确可用于实际工程计算且具有较高的预测精度。本文将空气净化装置在 2 种尺寸的密封舱中运行后的臭氧变化曲线与预测曲线进行了对比。

图 4 为密封舱 I 中臭氧浓度衰减曲线,经拟合得到衰减方程为:

$$C = 0.191\text{ 4e}^{-\frac{t}{3.302\text{ 4}}} + 0.010\text{ 6}$$

(11)

对比方程(10)和(11)可知,密封舱 I 中臭氧浓度综合衰减系数  $K = 1/3.302\text{ 4}$ 。已知以下参数:

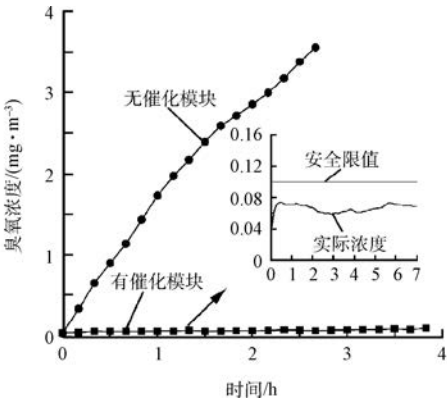


图 2 装置 A 在密封舱 I 中臭氧控制效果  
Fig. 2 Control effect of ozone in airtight cabin I

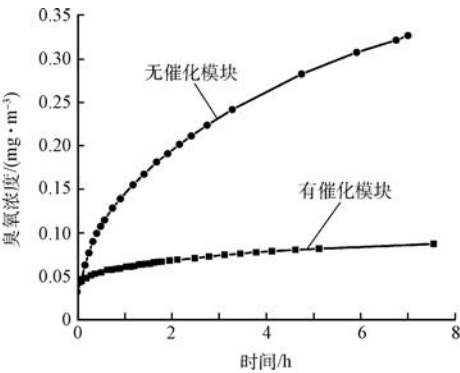


图 3 装置 B 在密封舱 II 中臭氧控制效果  
Fig. 3 Control effect of ozone in airtight cabin II

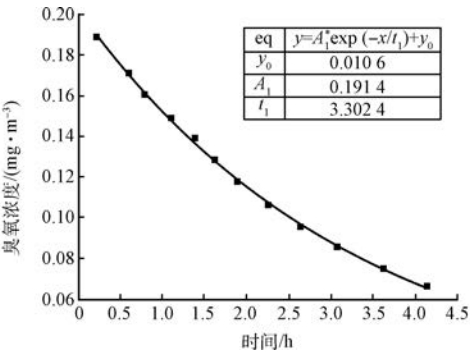


图 4 密封舱 I 中臭氧自然衰减曲线 (14.2 ℃, 52% RH)  
Fig. 4 Ozone natural decay curve in airtight cabin I

$V = 2.89 \text{ m}^3, \eta = 0.59, S = 8.30 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}, F = 84.82 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}, C_0 = 8.56 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}.$

将以上参数统一单位并代入式(9)后,得到密封舱 I 中臭氧浓度预测方程:

$$C = 0.0668 - 0.0583e^{-17.6190t} \tag{12}$$

将装置 A 在密封舱 I 中运行测得的臭氧浓度曲线和预测曲线进行对比如图 5。对比结果显示,装置 A 在密封舱 I 中运行 7 h,舱内臭氧实测浓度曲线与利用室内臭氧浓度预测模型计算出的曲线有较好的吻合度,实测数据的拟合曲线基本与预测曲线重合。实测曲线显示,装置 A 开启后,舱内臭氧浓度先逐渐上升,0.5 h 左右达到最大值,之后臭氧浓度在  $0.0674 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  上下波动,波动幅度为  $\pm 8.8 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。预测曲线显示,舱内浓度同样在前 0.5 h 逐渐上升,然后稳定在  $0.0668 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。对实测数据和预测曲线积分,得到 7 h 内实测舱内臭氧浓度均值为  $0.0659 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,预测浓度均值为  $0.0659 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。说明在装置 A 在密封舱 I 运行情况下,预测模型对臭氧均值的预测精度可以保证,且预测模型对整个过程中每个时刻臭氧浓度的变化均能准确预测。

图 6 所示为密封舱 II 中臭氧浓度衰减曲线,经拟合得到衰减方程:

$$C = 0.0565e^{-\frac{t}{0.8692}} + 0.0292 \tag{13}$$

对比式(10)和(13)可知,密封舱 II 中臭氧浓度综合衰减系数  $K = 1/0.8692$ 。已知以下参数:

$V = 62.1 \text{ m}^3, \eta = 0.38, S = 27.95 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}, F = 391 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}, C_0 = 0.0432 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}.$

将以上参数统一单位并代入式(9)后,得到密封舱 II 中臭氧浓度预测方程:

$$C = 0.0788 - 0.0356e^{-3.5431t} \tag{14}$$

将装置 B 在密封舱 II 中运行测得的臭氧浓度曲线和预测曲线进行对比,其结果如图 7 所示。对比结果显示:装置 B 在密封舱 II 中运行 7.55 h,舱内臭氧浓度由初始  $0.0428 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  逐渐增加至  $0.0856 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。预测曲线显示,装置 B 开启后舱内臭氧浓度逐渐上升,1.5 h 后达到最大值,之后臭氧浓度基本保持在  $0.0788 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。实测数据与预测曲线相比,预测最大偏差  $0.018 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  左右,2.5 h 后预测值与实测值偏差在  $\pm 8.7 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  以内,即对于装置 B 运行的后半段舱内臭氧浓度预测比前期臭氧浓度预测准确。对实测曲线和预测曲线积分,得到 7.55 h 内舱内实测臭氧浓度均值为  $0.0745 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,预测浓度均值为  $0.0767 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,平均浓度预测偏差 2.95%。

由于预测结果代表室内每一时刻臭氧平均浓

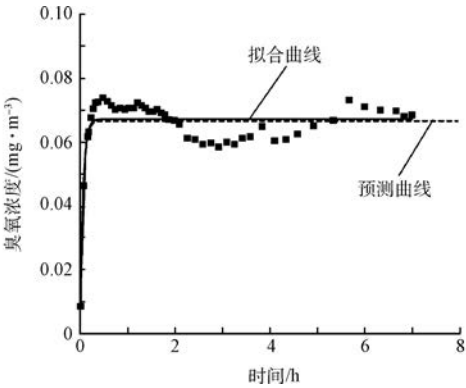


图 5 密封舱 I 中臭氧浓度预测与实验对比  
Fig. 5 Contrast of prediction and experimental of ozone concentration in airtight cabin I

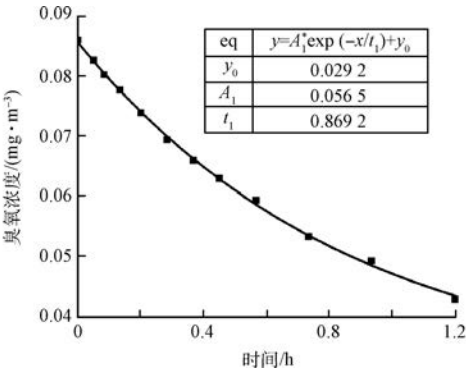


图 6 密封舱 II 中臭氧自然衰减曲线(23 ℃,77% RH)  
Fig. 6 Ozone natural decay curve in airtight cabin II

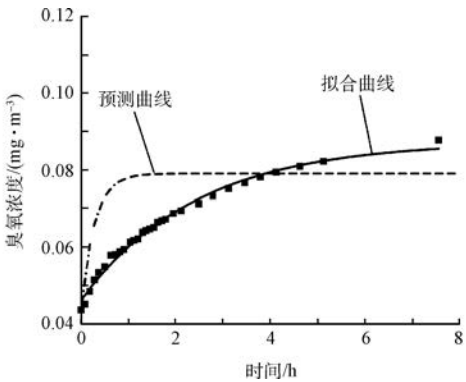


图 7 密封舱 II 中臭氧浓度预测与实验对比  
Fig. 7 Contrast of prediction and experimental of ozone concentration in airtight cabin I

度,而实验监测值为舱内单一测点浓度,所以预测曲线与实验曲线存在一定的偏差。

预测模型是建立在舱内臭氧浓度始终均匀的假设之上的,即净化器出口空气会立刻与舱内空气混合均匀,但这是理想情况,装置 B 在容积较大的密封舱Ⅱ中运行时,开始阶段内舱内臭氧浓度实际是不均匀的。实验时测点距净化器出口水平距离 85 cm,因为前期舱内臭氧浓度的不均匀性,所以出现了实际测点的臭氧浓度前期上升较预测曲线缓慢的情况。

装置 B 运行的前期,由于不均匀性,其入口臭氧浓度低于预测模型假定均匀的浓度,在催化模块一次去除率不变的情况下,这段时间内去除的臭氧比预测模型中的去除量少;另一方面,在密封舱Ⅱ的综合衰减实验中,初始时待舱内臭氧混合均匀再进行的实验,而装置 B 运行实验中由于前期臭氧浓度的不均匀性,舱内表面材料附近臭氧浓度低于衰减实验时浓度,而浓度直接影响臭氧在表面材料衰减速率,所以将衰减实验测得的衰减系数用于预测模型后,预测模型中臭氧在表面材料附近的衰减量大于实测实验中的衰减量。导致实测曲线在后期趋于稳定时臭氧浓度值比预测曲线略高。尽管实时浓度预测存在一定偏差,但 8 h 内平均浓度预测较为准确,足以满足工程中预测指导和风险评估要求。

### 2.3 设计应用

经实验验证本文提出的臭氧浓度预测模型可以用于实际静电式空气净化器臭氧安全预测评估,且满足工程计算要求的精度。另一方面该模型可用于指导臭氧安全标准下的净化器设计。通常静电式空气净化器高压静电模块臭氧发生量会随放电形式、电压、温湿度的变化,同时净化器产品通常会有多档风量可调,因此,需要匹配相应尺寸的催化模块以保证使用过程中臭氧浓度不超过安全限值。利用臭氧浓度预测模型,可以计算出不同风量和臭氧发生速率对应的催化模块所需最低臭氧一次去除率,再利用该值与催化模块尺寸的关系,即可求出所需催化模块尺寸。

如表 3 所示,以净化器运行 8 h 后臭氧浓度达到  $0.1\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  为已知量(8 h 内臭氧浓度不超过  $0.1\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),在体积为  $60\text{ m}^3$ ,臭氧初始浓度  $0.0428\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,臭氧综合衰减系数仍为  $K=1/0.8692$  时,得到不同风量和臭氧发生速率对应的催化模块臭氧一次去除率。由表 3 可知,净化器需匹配的催化模块臭氧一次去除率随风量减小和臭氧发生速率增加而提高,当臭氧发生速率增加至  $50\text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ ,风量为  $80\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$  时,需要催化模块臭氧一次去除率增加至 0.74。在设计净化器对催化模块进行匹配时,应以最大臭氧发生速率和低风量下的计算结果作为指导,才能保证净化器在各种风量、温湿度条件下连续使用 8 h 不会使室内臭氧浓度超标。

表 3 不同风量和臭氧发生速率对应的催化模块所需最低臭氧一次去除率  
Table 3 Required one-time removal of ozone with different air flow and ozone generation rate

| 风量/<br>( $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ) | 臭氧发生速率/( $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$ ) |      |      |      |      |
|-------------------------------------------|------------------------------------------|------|------|------|------|
|                                           | 10                                       | 20   | 30   | 40   | 50   |
| 80                                        | 0.17                                     | 0.47 | 0.61 | 0.69 | 0.74 |
| 160                                       | 0.12                                     | 0.36 | 0.50 | 0.59 | 0.65 |
| 240                                       | 0.09                                     | 0.30 | 0.43 | 0.52 | 0.58 |
| 320                                       | 0.07                                     | 0.25 | 0.37 | 0.46 | 0.53 |
| 400                                       | 0.06                                     | 0.22 | 0.33 | 0.41 | 0.48 |

### 3 结论

1) 研究表明负载了催化剂的催化模块与高压静电耦合能将密封舱内臭氧浓度有效控制在安全范围内,其中装置 A 在密封舱Ⅰ中运行 7 h,臭氧浓度始终低于  $0.0706\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;装置 B 在密封舱Ⅱ中运行 7.55 h,臭氧浓度未超过  $0.0856\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。本研究验证了高压静电催化耦合在实际民用空气净化器上近 8 h 运行的臭氧控制效果,通过催化剂改性或增加厚度(提高催化模块臭氧一次去除率)可进一步降低臭

氧浓度。

2) 针对有高压静模块和臭氧去除模块的空气净化器工作的室内环境,在一系列假设下对臭氧浓度质量守恒进行简化建立的可实际工程应用的臭氧浓度预测模型,通过与实验对比,7 h 内密封舱 I 内臭氧浓度均值预测与实测基本吻合;7.55 h 内密封舱 II 臭氧浓度均值预测偏差为 2.95%,说明预测模型能较准确地预测有高压静模块和臭氧去除模块的空气净化器工作的室内臭氧浓度。该模型的建立对静电式空气净化器的臭氧安全评估和净化器的设计具有重要的指导意义。

## 参考文献

- [1] 马惠颖,邵晓亮,梁超,等. 雾霾天气下住宅开窗通风与空气净化联合策略可行性研究[J]. 暖通空调, 2016, 46(2): 18-23
- [2] PODLIŃSKI J, NIEWULIS A, MIZERACZYK J. Electrohydrodynamic flow and particle collection efficiency of a spike-plate type electrostatic precipitator[J]. Journal of Electrostatics, 2009, 67(2): 99-104
- [3] SUNG B J, ALY A, LEE S H, et al. Fine-particle collection using an electrostatic precipitator equipped with an electrostatic flocking filter as the collecting electrode[J]. Plasma Processes and Polymers, 2006, 3(9): 661-667
- [4] 彭继. 静电除尘技术在中央空调系统净化改造中的应用[J]. 建筑节能, 2013, 41(4): 1-5
- [5] 王志勇,邓高峰,徐昭炜,等. 静电式空气净化器对 PM<sub>2.5</sub> 净化效果研究[J]. 环境与健康杂志, 2013, 30(7): 643-644
- [6] NIU J L, TUNG T C W, BURNETT J. Quantification of dust removal and ozone emission of ionizer air-cleaners by chamber testing[J]. Journal of Electrostatics, 2001, 51: 20-24
- [7] World Health Organization. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. [EB/OL]. [2016-05-20]. [http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/69477/1/WHO\\_SDE\\_PHE\\_OEH\\_06.02\\_eng.pdf](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/69477/1/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf), 2005
- [8] OYAMA S T, ZHANG W, HEISIG C. Decomposition of ozone using carbon-supported metal oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B Environmental, 1997, 14(1): 117-129
- [9] LIU R Q, ZHAO M, WANG R F. supported metal oxide catalysts for ozone decomposition[J]. Jiangsu Environmental Science & Technology, 2008
- [10] 陈烨璞,蒋爱丽,谭桂霞,等. 臭氧催化分解的研究[J]. 工业催化, 2006, 14(5): 52-55
- [11] 孙鹏. MnO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上臭氧氧化脱除空气中甲醛的研究[D]. 大连:大连理工大学, 2015
- [12] 曾小岚,高倩,曹彦荣,等. Mn 的氧化价态对 MnO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化臭氧氧化气相低浓度甲苯的影响[J]. 环境工程学报, 2013, 7(12): 4915-4920
- [13] 龙丽萍. 常温下 MnO/AIO 催化剂催化臭氧氧化甲苯反应[J]. 催化学报, 2011, 32(6): 904-916
- [14] JIANG Z, CHEN M, SHI J, et al. Catalysis removal of indoor volatile organic compounds in room temperature: From photocatalysis to active species assistance catalysis[J]. Catalysis Surveys from Asia, 2014, 19(1): 1-16
- [15] LI Y, FAN Z, SHI J, et al. Modified manganese oxide octahedral molecular sieves M'-OMS-2 (M' = Co, Ce, Cu) as catalysts in post plasma-catalysis for acetaldehyde degradation[J]. Catalysis Today, 2015, 256: 178-185
- [16] WANG M, ZHANG P, LI J, et al. The effects of Mn loading on the structure and ozone decomposition activity of MnO<sub>x</sub> supported on activated carbon[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(3): 335-341
- [17] SHAIR F H, HEITNER K L. Theoretical model for relating indoor pollutant concentrations to those outside[J]. Environmental Science & Technology, 1974, 8(5): 444-451
- [18] NAZAROFF W, GADGIL A, WESCHLER C. Critique of the use of deposition velocity in modeling indoor air quality[J]. Modeling of Indoor Air Quality and Exposure, 1992, 1205: 81-103
- [19] DRUZIK J R, ADAMS M S, TILLER C, et al. The measurement and model predictions of indoor ozone concentrations in museums[J]. Atmospheric Environment Part A General Topics, 1990, 24(7): 1813-1823
- [20] REISS R, RYAN P B, KOUTRAKIS P. Modeling ozone deposition onto indoor residential surfaces[J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(3): 504-513
- [21] POPPENDIECK D, HUBBARD H, WARD M, et al. Ozone reactions with indoor materials during building disinfection[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(15): 3166-3176
- [22] LIN C C, HSU S C. Deposition velocities and impact of physical properties on ozone removal for building materials[J]. Atmospheric Environment, 2015, 101: 194-199
- [23] NAZAROFF W W, CASS G R. Mathematical modeling of chemically reactive pollutants in indoor air[J]. Environmental Science & Technology, 1986, 20(9): 924-934
- [24] SABERSKY R H, SINEMA D A, SHAIR F H. Concentrations, decay rates, and removal of ozone and their relation to establishing clean indoor air[J]. Environmental Science & Technology, 1973, 7(4): 347-353
- [25] CARSLAW N. A new detailed chemical model for indoor air pollution[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(6): 1164-1179
- [26] MUELLER F X, LOEB L, MAPES W H. Decomposition rates of ozone in living areas[J]. Environmental Science & Technology, 1973, 7(4): 342-346
- [27] MORISKE H J, EBERT G, KONIECZNY L, et al. Concentrations and decay rates of ozone in indoor air in dependence on building and surface materials[J]. Toxicology Letter, 1998, 96-97: 319-323. DOI:10.1016/s0378-4274(98)00088-5
- [28] 中山医科大学公共卫生学院. GB/T 18202-2000. 室内空气中臭氧卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社, 2000
- [29] 卫生部,国家环境保护总局. GB/T 18883-2002. 室内空气质量标准[S]. 北京:中国标准出版社, 2005
- [30] 周古文,李一倬,范泽云,等. 负载型钴锰复合氧化物臭氧辅助催化降解低浓度甲醛的性能研究[J]. 分子催化, 2014, 28(1): 60-66