

Views & Comments

以氮氧化物深度减排为抓手,推动细颗粒物和臭氧协同控制

楚碧武^{a,b,c}, 丁焰^{b,d}, 高翔^e, 李俊华^f, 朱廷钰^{b,g}, 余运波^{a,b,c}, 贺泓^{a,b,c}

^a State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

^b Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China

^c University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

^d Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

^e State Environmental Protection Engineering Center for Coal-Fired Air Pollution Control, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

^f State Key Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

^g National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

1. 引言

近年来,我国空气质量显著改善,但很多城市的大气细颗粒物($PM_{2.5}$)浓度尚未达到国家环境空气质量二级标准(NAAQS, $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, GB3095—2012) [1], 更远高于一级标准($15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) [1]和世界卫生组织(WHO)指导值($5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 秋冬季重霾污染仍时有发生。同时,夏季臭氧(O_3)污染凸显,成为 $PM_{2.5}$ 之外的主要大气污染物。《中共中央关于制定国民经济和社会发展第十四个五年规划和二〇三五年远景目标的建议》提出,要加强 $PM_{2.5}$ 和 O_3 协同控制。我国大气污染防治仍面临严峻挑战。

2. 深度减排氮氧化物的有效性

2.1. $PM_{2.5}$ 和 O_3 的负相关关系

$PM_{2.5}$ 和 O_3 双高的复合污染条件下,由于存在影响辐射通量、氧化驱动、自由基淬灭等相互作用, $PM_{2.5}$ 和 O_3 之间表现出复杂的耦合关系。在我国 $PM_{2.5}$ 浓度较高的绝大多数区域,尤其是北方地区, $PM_{2.5}$ 和 O_3 的时间变化趋势(如小时平均浓度和年平均浓度)都呈现出负相关关系[2]。而只有当 $PM_{2.5}$ 浓度接近达标时(如珠三角区域),

这种负相关关系才会消失,如图1所示。因此,将 $PM_{2.5}$ 浓度降至阈值(如 $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)以下,打破 $PM_{2.5}$ 和 O_3 之间的负相关关系,是实现 $PM_{2.5}$ 和 O_3 协同控制的先决条件。

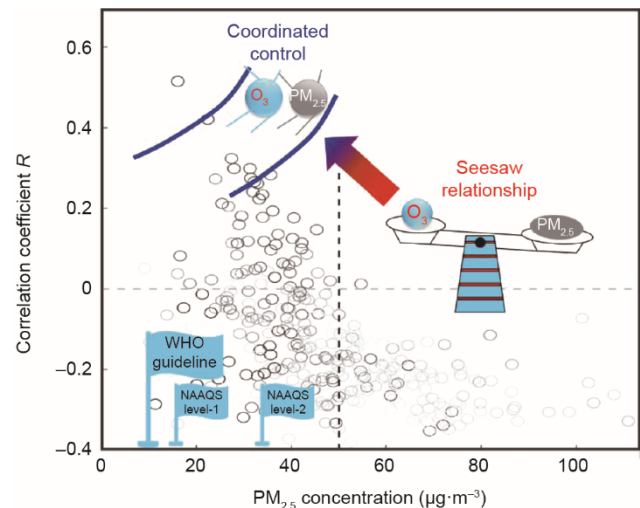


图1. 打破 $PM_{2.5}$ 和 O_3 之间的负相关关系(“跷跷板”效应)以实现两者的协同控制。圆圈数据点表示2013—2018年我国不同城市的 $PM_{2.5}$ 浓度以及 $PM_{2.5}$ 和 O_3 之间的相关系数。 $PM_{2.5}$ 浓度较高(如大于 $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)时, $PM_{2.5}$ 和 O_3 呈现明显负相关; $PM_{2.5}$ 浓度较低(如小于 $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)时, $PM_{2.5}$ 和 O_3 可能出现正相关,所以可能在这些城市实现 $PM_{2.5}$ 和 O_3 协同控制。 $PM_{2.5}$ 和 O_3 相关系数计算方法和数据来源详见前期研究[2]。本图经授权修改,原图来源于文献[2](美国化学会版权2020)。

2.2. 减排氮氧化物可有效降低PM_{2.5}浓度

2013—2019年,我国74个重点城市PM_{2.5}和二氧化硫(SO₂)浓度分别下降了47%和75%,而二氧化氮(NO₂)浓度仅下降23% [3]。氮氧化物(NO_x)控制效果不理想,成为PM_{2.5}污染进一步改善的重要限制因素。一方面,NO_x在大气中转化为硝酸盐,已成为很多城市PM_{2.5}中浓度最高的单一组分[4]。另一方面,城市地区高浓度NO_x还是提高非均相和液相反应中氧化能力的重要因素[5-7],是PM_{2.5}暴发增长的重要驱动力。根据对中国环境监测总站(CNEMC)全国空气质量大数据的分析,在SO₂大幅减排之后,现阶段我国PM_{2.5}对NO₂的敏感性远高于SO₂(图2),也就是说,消减单位浓度NO₂带来的PM_{2.5}下降远大于消减单位浓度SO₂对PM_{2.5}减排的贡献[2]。2020年新冠病毒肺炎疫情期间的空气质量变化也提供了实证。疫情初期,NO₂浓度的小幅消减和PM_{2.5}浓度的下降确实导致O₃浓度明显上升,但在管控最严的疫情高峰期,部分地区NO₂浓度同比下降接近或超过70%,在这种高比例消减的条件下,PM_{2.5}浓度大幅下降,同时O₃浓度的上升趋势出现了拐点[8]。因此,进一步大力加强NO_x减排是实现区域PM_{2.5}和O₃的协同控制有效且现实的手段。这一结论也被模型结果支持。例如,针对京津冀区域的模拟结果表明,减排超过60%的NO_x能同时保证PM_{2.5}和O₃控制的有效性[11]。近期,WHO更新了全球空气质量指导值,大幅降低了NO₂浓度的指导值(由40 μg·m⁻³降为10 μg·m⁻³),表明无论是从空气质量改善还是人体健康防护角度,深度减排NO_x已成为国际共识。

2.3. 通过氮氧化物深度减排协同控制O₃的可行性

2013—2019年,我国74个重点城市的O₃浓度上升了29% [3]。O₃生成与其关键前体物NO_x及挥发性有机物(VOC)的排放之间具有非常强的非线性关系[3,9]。虽然从区域尺度上来看,O₃生成主要由NO_x控制,但在城市地区,O₃主要对VOC敏感。然而,由于VOC人为源排放非常分散复杂,而且有很大一部分来自天然源排放,短期内大幅消减VOC难以实现。在VOC控制区,少量减排NO_x可能导致O₃浓度上升,但大幅消减NO_x使其浓度低于VOC控制区的NO_x阈值,将使O₃生成达到NO_x控制区,

是降低O₃浓度有效的、也更为现实的手段。美国O₃污染控制的历史经验也证明了这一点。美国加利福尼亚州政府早期主要着力减排VOC,但对O₃污染改善不明显;后期加大NO_x排放控制力度之后,O₃污染控制才被逐渐改善[10],证明了NO_x减排在O₃污染控制中的关键作用[9]。2020年年初我国新冠病毒肺炎疫情期间的空气质量变化也提供了实证。疫情初期,NO₂浓度的小幅消减和PM_{2.5}浓度的下降确实导致O₃浓度明显上升,但在管控最严的疫情高峰期,部分地区NO₂浓度同比下降接近或超过70%,在这种高比例消减的条件下,PM_{2.5}浓度大幅下降,同时O₃浓度的上升趋势出现了拐点[8]。因此,进一步大力加强NO_x减排是实现区域PM_{2.5}和O₃的协同控制有效且现实的手段。这一结论也被模型结果支持。例如,针对京津冀区域的模拟结果表明,减排超过60%的NO_x能同时保证PM_{2.5}和O₃控制的有效性[11]。近期,WHO更新了全球空气质量指导值,大幅降低了NO₂浓度的指导值(由40 μg·m⁻³降为10 μg·m⁻³),表明无论是从空气质量改善还是人体健康防护角度,深度减排NO_x已成为国际共识。

3. 氮氧化物是目前我国控制潜力最高的关键前体物

NO_x是PM_{2.5}和O₃的共同前体物。在我国,NO_x仍具有很大减排潜力。NO_x主要来自固定燃烧源和机动车内燃机排放,因此NO_x减排与碳达峰和碳减排目标高度一致。目前,煤电行业已经普及氨选择性催化还原NO_x(NH₃-SCR)技术,烟气NO_x实现超低排放[12]。但是,NH₃-SCR技术在非电行业(钢铁、有色、水泥、玻璃、陶瓷

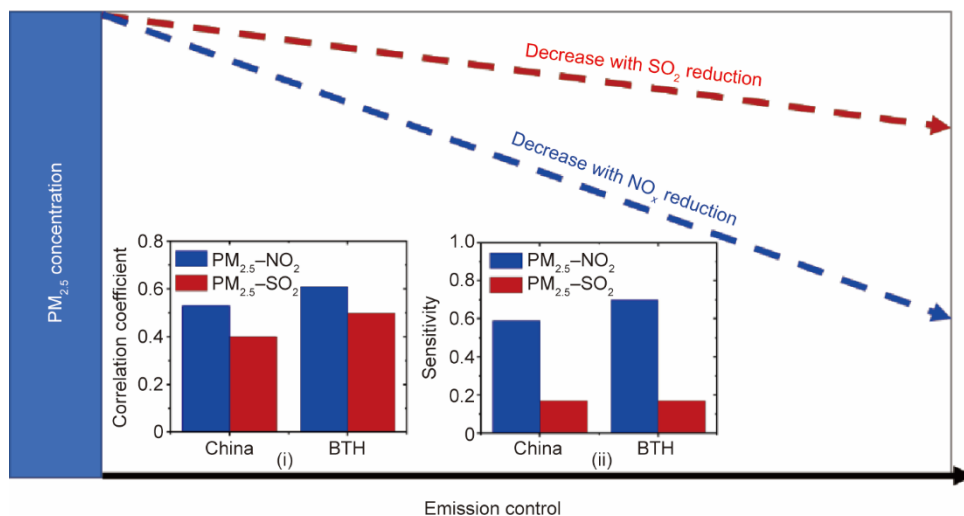


图2. 中国及京津冀区域的前体物减排和PM_{2.5}改善情景分析。(a) PM_{2.5}与NO₂和SO₂的相关性(2013—2018);(b) PM_{2.5}对NO₂和SO₂的敏感性(2013—2018),即PM_{2.5}浓度在NO₂和SO₂浓度变化1 μg·m⁻³时的增加量或减少量(μg·m⁻³)。

等)烟气净化应用中存在低温催化活性不足、硫中毒等瓶颈问题,亟需研发新型低温SCR技术和其他适应性技术。

与此同时,机动车排放NO_x控制方面取得了长足进步[13]。例如,汽油车采用三效催化技术实现尾气中NO_x、碳氢化合物和一氧化碳的同时净化,柴油车采用尿素选择性催化还原NO_x(尿素-SCR)技术实现NO_x高效净化[14]。然而,在实际道路监测中,部分安装了尿素-SCR净化装置的柴油车的NO_x仍存在超标排放现象。一方面,车载诊断(OBD)系统存在人为屏蔽的现象。当然,随着在线监控技术的应用,这一违法现象正在不断减少。另一方面,一些柴油车(如公交车和垃圾车)经常低速运行,尿素-SCR净化效果难以保证。目前正在开发具备宽温度窗口的尿素-SCR技术以解决这个问题。最后,为了降低运行费用,还存在添加尿素溶液(通常称为AdBlue)不合规的现象,造成尾气中尿素浓度过低和杂质过多等,会导致NO_x排放超标。此外,国内发动机控制系统、高压共轨燃油系统的技术发展相对落后,一定程度影响了我国即将推出的柴油车国六排放标准的实施和下一阶段排放标准的制定。由于上述原因,NO_x实际减排效果并不理想,还有非常大的改善空间。而且,我国要力争在2030年前实现碳达峰,2060年前实现碳中和,必须对能源结构进行重大调整,将有望从根本上解决NO_x排放问题。例如,随着我国电动车数量的快速上升,使用可再生能源获得的电能驱动机动车,将显著降低交通行业的NO_x和VOC排放[9]。

4. NO_x深度减排的政策建议

4.1. 加快非电行业高效NO_x排放控制技术研发

一是进一步发展高效、稳定的中低温SCR技术[15],突破选择性非催化还原法(SNCR)-SCR、SNCR-氧化脱硝等耦合脱硝技术[16],实现低成本高效脱硝,并推动其规模化工程应用,为非电行业NO_x超低排放提供技术支持。二是研发契合窑炉温度分布特性的嵌入式脱硝技术,降低煤、气、电等能源输入,从而实现NO_x深度净化与二氧化碳(CO₂)协同减排。三是针对钢铁、有色等长流程多工序行业,优化产业结构,研发短流程清洁冶炼、炉料结构优化等技术,通过全流程全局优化,实现氮-碳协同减排。

4.2. 制定重点行业超低排放限值,加强评估与监管

一是针对不同非电行业烟气排放特征,加快制定建材、有色等行业超低排放限值及NO_x排放源的最佳控制技

术指南。二是加强对钢铁行业全面实施超低排放后的现状进行综合评价,明晰不同NO_x超低排放技术路线在钢铁行业应用的技术经济性[17-18],总结经验与不足,为提出和完善适合不同非电行业NO_x超低排放控制的技术路线和方案提供借鉴。三是结合我国经济发展和能源消耗趋势,对我国未来NO_x排放进行总量及行业分布预测,科学评估我国各行业NO_x减排潜力及环境效应。

4.3. 推进柴油机清洁化关键技术研发,加强车油路联合管控

一是加快发动机及后处理控制系统、高压共轨燃油系统、增压系统和后处理催化剂等瓶颈技术研发,实现柴油机清洁化核心技术的全链条自主可控[19]。二是尽快启动我国柴油车、非道路柴油机、船舶下一阶段排放标准制定,推进技术升级,进一步降低柴油机污染物排放;同时制定实施更严格的清洁油品、添加剂和润滑油标准,确保清洁柴油机的高效稳定运行。三是加强柴油车排放远程在线诊断、遥感和便携排放监测技术的研发,建立数字化、智能化移动源监管系统,实现远程排放监控-执法-维修的闭环管控。长远来看,应大力发展基于绿氢的碳中和燃料合成、利用及柴油机替代技术,实现CO₂和大气污染物的协同减排。

致谢

本研究得到国家重点研发计划(2017YFC0211100)、中国工程院咨询项目(2020-XY-22)以及中国科学院先导培育项目(XDPB1901, RCEES-CYZX-2020)的资助。

Compliance with ethics guidelines

Biwu Chu, Yan Ding, Xiang Gao, Junhua Li, Tingyu Zhu, Yunbo Yu, and Hong He declare that they have no conflicts of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] GB3095-2012, Ambient air quality standards, 2012.
- [2] Chu B, Ma Q, Liu J, Ma J, Zhang P, Chen T, et al. Air pollutant correlations in China: secondary air pollutant responses to NO_x and SO₂ control. Environ Sci Technol Lett 2020;7(10):695-700.
- [3] Professional Committee on Ozone Pollution Control of Chinese Society for Environmental Science. [Blue book on Ozone Pollution Control in China (2020)]. Nanjing: Professional Committee on Ozone Pollution Control of Chinese Society for Environmental Science; 2020. Chinese.
- [4] Li H, Cheng J, Zhang Q, Zheng B, Zhang Y, Zheng G, et al. Rapid transition in winter aerosol composition in Beijing from 2014 to 2017: response to clean air

- actions. *Atmos Chem Phys* 2019;19(17):11485–99.
- [5] Liu C, Ma Q, Liu Y, Ma J, He H. Synergistic reaction between SO₂ and NO₂ on mineral oxides: a potential formation pathway of sulfate aerosol. *Phys Chem Chem Phys* 2012;14(5):1668–76.
- [6] He H, Wang Y, Ma Q, Ma J, Chu B, Ji D, et al. Mineral dust and NO_x promote the conversion of SO₂ to sulfate in heavy pollution days. *Sci Rep* 2014;4(1):4172.
- [7] Cheng Y, Zheng G, Wei C, Mu Q, Zheng B, Wang Z, et al. Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China. *Sci Adv* 2016;2(12):e1601530.
- [8] Chu B, Zhang S, Liu J, Ma Q, He H. Significant concurrent decrease in PM_{2.5} and NO₂ concentrations in China during COVID-19 epidemic. *J Environ Sci* 2021; 99:346–53.
- [9] Erickson LE, Newmark GL, Higgins MJ, Wang Z. Nitrogen oxides and ozone in urban air: a review of 50 plus years of progress. *Environ Prog Sustain Energy* 2020;39(6):e13484.
- [10] RRWG Policy Team. VOCs reactivity policy white paper [R]. Washington DC: US Environmental Protection Agency, 1999:1-62.
- [11] Xing J, Ding D, Wang S, Zhao B, Jang C, Wu W, et al. Quantification of the enhanced effectiveness of NO_x control from simultaneous reductions of VOC and NH₃ for reducing air pollution in the Beijing–Tianjin–Hebei region, China. *Atmos Chem Phys* 2018;18(11):7799–814.
- [12] Dai H, Ma D, Zhu R, Sun B, He J. Impact of control measures on nitrogen oxides, sulfur dioxide and particulate matter emissions from coal-fired power plants in Anhui Province, China. *Atmosphere* 2019;10(1):35.
- [13] Liu YS, Tan JW. Green traffic-oriented heavy-duty vehicle emission characteristics of China VI based on portable emission measurement systems. *IEEE Access* 2020;8:106639–47.
- [14] Granger P, Parvulescu VI. Catalytic NO_x abatement systems for mobile sources: from three-way to lean burn after-treatment technologies. *Chem Rev* 2011;111(5):3155–207.
- [15] Wang D, Luo J, Yang Q, Yan J, Zhang K, Zhang W, et al. Deactivation mechanism of multipoisons in cement furnace flue gas on selective catalytic reduction catalysts. *Environ Sci Technol* 2019;53(12):6937–44.
- [16] Wang D, Chen Q, Zhang X, Gao C, Wang B, Huang X, et al. Multipollutant control (MPC) of flue gas from stationary sources using SCR technology: a critical Review. *Environ Sci Technol* 2021;55(5):2743–66.
- [17] Li QY, Hou Y, Han X, Wang J, Liu Y, Xiang N, et al. Promotional effect of cyclic desulfurization and regeneration for selective catalytic reduction of NO by NH₃ over activated carbon. *J Clean Prod* 2020;249:119392.
- [18] Cai M, Liu X, Zhu T, Zou Y, Tao W, Tian M. Simultaneous removal of SO₂ and NO using a spray dryer absorption (SDA) method combined with O₃ oxidation for sintering/pelleting flue gas. *J Environ Sci* 2020;96:64–71.
- [19] Shan Y, Du J, Zhang Y, Shan W, Shi X, Yu Y, et al. Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: opportunities and challenges of Cu-based small-pore zeolites. *Natl Sci Rev.* 2021; 8: nwa010.