

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2016.02.019

管状光催化反应器的设计及其净化效果分析

郑 洁, 吴思奇, 王小艳, 宋雪瑞

(重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400044)

摘 要:依据光催化净化原理,设计一种管状光催化空气净化器,以甲醛为实验污染物,与以往的平板式反应器进行对比实验,结果表明:管状光催化反应器较传统的平板式反应器净化效果更好,降解效率提高 14%。进行正交实验,得出对净化效率影响显著的因素排序为:环境温度>甲醛初始浓度>催化剂负载量;最佳催化条件:环境温度 25 ℃,P25TiO₂ 负载量 1.0 mg/cm²,甲醛初始浓度 0.7 mg/m³;在最佳催化条件下实验,甲醛的降解效率在 2 h 内可达到 89%,效果较好。

关键词:管状光催化反应器; 甲醛; 最佳催化条件; 降解效率

中图分类号:TU834.8

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2016)02-147-07

The design of a tubular photocatalytic reactor and its purification effect analysis

ZHENG Jie, WU Siqi, WANG Xiaoyan, SONG Xuerui

(School of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University,
Chongqing 400044, P.R.China)

Abstract: A tubular photocatalytic air purifier was designed on the basis of photocatalytic purification theory. With formaldehyde as experimental pollutant, its purification effect was compared with that of the traditional plate type reactor. The results show that the purification effect of the tubular reactor is better than that of the plate type reactor, and the degradation efficiency increases by 14%. Orthogonal tests show the significance level of the factors affecting purification efficiency is environmental temperature > initial concentration of formaldehyde > P25 TiO₂ load. The best catalytic conditions of the tubular photocatalytic air purifier are environmental temperature 25 ℃, P25TiO₂ capacity 1 mg/cm² and initial concentration of formaldehyde 0.7 mg/m³. Under the best catalytic conditions, the degradation rate of formaldehyde can achieve 89% within 120 min.

Keywords: tubular photocatalytic reactor; formaldehyde; the best catalytic condition; degradation efficiency

近年来,室外大气雾霾污染程度的增加加剧了室内空气品质的恶化^[1]。同时,各式各样的新型家居用品在给生活带来方便的同时释放出大量挥发性有机化合物 VOCs(volatile organic compounds),导致室内空气质量严重下降^[2]。在这些污染物中,甲醛来源广泛,释放浓度高,是室内空气主要污染物之一^[3]。兰州市某

收稿日期:2015-10-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51478058)。

Supported by National Natural Science Foundation of China(51478058).

作者简介:郑洁(1960-),女,重庆大学教授,博士生导师,主要从事室内空气净化、室内热舒适等方向的研究,
(E-mail)jzheng5@qq.com。

大学使用问卷调查与现场检测等方法,对60户新装修的普通居民住宅内甲醛污染状况进行检测分析,结果表明,大部分居民室内甲醛含量超标,严重危害居住者身体健康^[4],上海、南京市等其他城市的调查也显示出类似的结果^[5]。因此,降解甲醛、净化室内空气成为家居生活必不可少的部分。

光催化技术能在一定环境温度和压力下将有机污染物彻底降解,并最终生成 H_2O 和 CO_2 等无机小分子产物^[6],具有经济、高效、无二次污染等优点^[7],是一种新型、环保、节能的空气净化技术。如何将光催化空气净化技术有效地应用到空气净化中是光催化降解技术实现的核心^[8]。当前多数研究主要进行污染物降解的可行性测试,而对光催化净化器的设计及应用发展尚不成熟^[9]。

根据上述问题,设计一种新型的光催化空气净化器,并制成样机;研究其降解甲醛的影响,对净化效果进行分析;将光催化技术应用到去除甲醛、净化空气的实践中;为光催化空气净化器的发展提供更多依据,对改善室内空气品质、提高人居环境的舒适性具有重要的实践意义。

1 实验仪器和材料

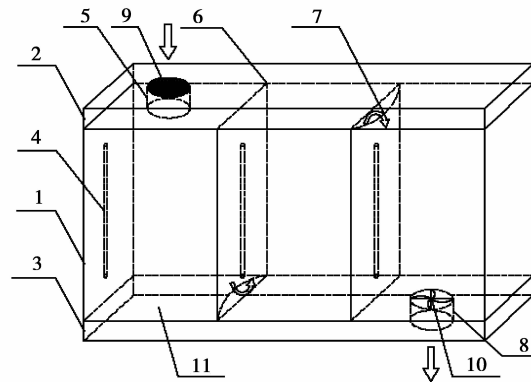
实验仪器:电磁式空气压缩机,型号 ACO-308,购于广东海利集团有限公司;甲醛分析仪,型号 INTERSCAN160-2,购于北京天跃环保科技有限公司。

实验材料:催化剂选用 Degussa 公司的 P25 TiO_2 催化剂,制备 TiO_2 催化剂薄膜主要选用 P25 TiO_2 粉末和硅酸钠粉末,利用硅酸钠水溶液的粘合性将 P25 TiO_2 粉体固定于载体上。

装置采用波长为 254 nm 的紫外灯,经大量研究表明,此波长的紫外光有很好的降解效果,可以有效降解污染物且有杀菌的作用^[10]。灯管的主要参数如下:灯管型号为 JX-T5-8,额定功率为 8 W,生产厂家为海门市佳鑫照明器有限公司,灯身总长为 288 mm。

2 实验方法及装置

图1为实验所用的光催化净化器,光催化反应器位于实验台上,反应器尺寸为 $60\text{ cm} \times 25\text{ cm} \times 30\text{ cm}$,其左端为进气口,连接甲醛气体进入,右端为排气口,实验时,甲醛溶液在其左侧甲醛挥发箱挥发得到甲醛气体,经进气管进入环境测试舱,再经反应器净化,由排气管排出净化后的气体,其中通过改变实验中测试的实验因素^[11],分析反应器对甲醛的净化效率,得出实验结论。



注:1.箱体;2.上盖;3.下盖;4.紫外灯管;5.进气口;6.分隔板;
7.弧形缺口;8.出气口;9.初效过滤网;10.排风扇;11.气体通道

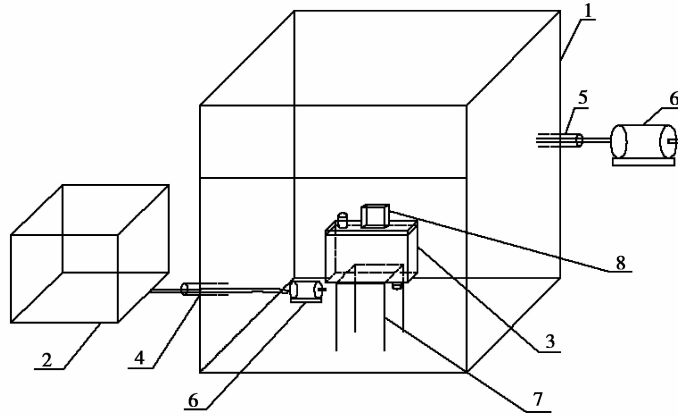
图1 管状光催化反应器的结构示意图

Fig.1 The structure diagram of the tubular photocatalytic oxidation reactor

图2为实验系统示意图,右侧为1个 $1\text{ m} \times 0.5\text{ m} \times 1\text{ m}$ 的环境测试舱,其前端采用透明材料作为可视窗口。光催化反应器位于舱内的实验台上,其进出口均暴露于舱内空气中。

左侧为甲醛挥发箱,用注射器准确抽取少量的甲醛溶液,迅速将其滴入到固定在挥发箱底部纸杯里的棉花团上,快速将挥发箱的盖子盖好,已知甲醛挥发箱采用水封的作用,密闭性良好;在甲醛挥发箱的一侧底部安装有一根通气管与环境测试舱连通且管道上设有1个三通阀,一端进空气、一端进甲醛气体,两端可同时

开启,即可使气体混合进入环境测试舱内,根据环境测试舱内甲醛测试仪的浓度显示来调节通入的空气和甲醛气体的量,以调节环境测试舱内甲醛气体浓度;可开启密闭舱内的小功率电磁式空气压缩机将甲醛气体和空气抽入环境测试舱内,舱内放置一个小型风扇,用于均匀混合舱内空气,在实验开始前一段时间内,风扇开启,当舱内气体混合均匀、甲醛测试仪读数稳定时再开启净化反应器进行实验,以保证检测到舱内甲醛浓度的准确性。



注:1.环境测试舱;2.甲醛挥发箱;3.光催化空气净化器;4.进气口;
5.排气口;6.电磁式空气压缩机;7.实验操作台;8.甲醛分析仪

图 2 实验系统示意图

Fig.2 The schematic view of the experimental system

测试舱所有出口处均采用泡沫、胶布等进行密封。实验结束后,利用大功率的电磁式空气压缩机将环境测试舱内的甲醛气体抽到准备好的水溶液中,将其溶解^[12],以免其扩散到空气中,对人体造成伤害。

3 实验结果及分析

3.1 管状光催化反应器与传统平板式反应器的净化效果对比试验

传统的光催化反应器一般为单体式平板反应器^[13],将负载有 P25 TiO₂ 3 组玻璃和灯管并排放置,其结构可视为平板式反应器,将其与设计的管状光催化反应器在相同的实验条件下进行对比实验,分析其净化效果。

设定实验条件为:甲醛初始浓度 1 mg/m³,环境温度(16±2)℃,相对湿度 55%±10%,P25 TiO₂ 负载量 2.3 mg/cm²。

对比实验结果如图 3 所示。

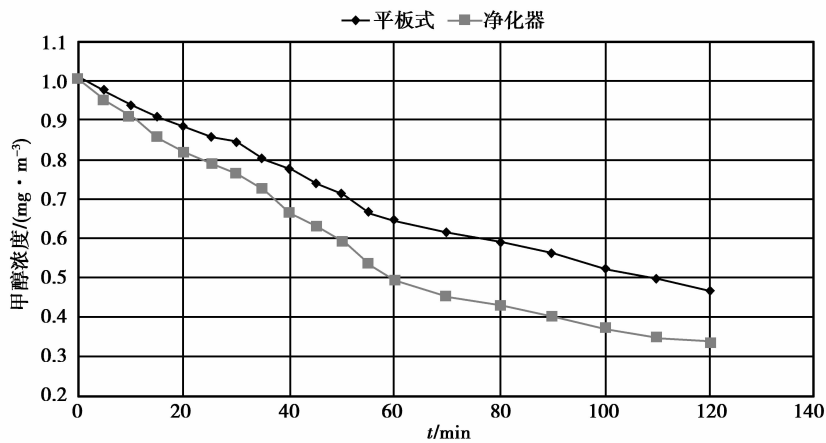


图 3 对比实验结果

Fig.3 The results of contrastive experiments

由图 3 可知,在相同的初始实验条件下进行光催化降解,新设计的管状光催化反应器较传统的平板式光催化反应器的催化效果好,原因是新设计的管状光催化反应器增大了要净化气体在管内的停留时间,相当于催化剂与污染气体接触面积加大,净化效率提高。

净化效率按下式计算:

$$\eta = 1 - \frac{C_t}{C_0}$$

式中: η 为净化效率; C_0 为甲醛气体的初始浓度值; C_t 为甲醛气体的最终浓度值。

传统的平板式反应器在 120 min 内对甲醛的降解效率为 53%,管状光催化反应器的降解效率为 67%,相对于传统的平板式反应器净化效率提高了 14%。

3.2 光催化降解效率影响因素的正交实验及实验结果分析

选择影响光催化降解效率的 3 个重要可控因素:环境温度(通过室内空调进行调节控制)、P25TiO₂ 负载量及甲醛气体初始浓度^[14],进行正交实验。环境温度根据《空气净化器》^[15]所规定的温度 25±2℃,选择了 16、20、25℃ 3 个水平;气体的初始浓度根据《室内空气质量标准》^[16]规定的范围进行选择,发生气体污染物的初始浓度应为相应气体污染物限值的 2~10 倍,鉴于甲醛的限值为 0.1 mg/m³,实验中选取的甲醛初始浓度值分别为 0.4、0.7、1.0 mg/m³ 3 个水平值;TiO₂ 的负载量选择了 3 个水平值,分别为 2.3、1.5、1.0 mg/cm²,研究其对光催化反应的影响。通过设计正交实验,得出这 3 个可控因素的最佳搭配。

根据正交设计的步骤首先选择正交表,由于每个因素有 3 个水平,需要在 3 水平正交表中选取,且一般应尽量选择较小的表,故实验选取 L₉(3⁴),不考虑交互作用,此表有 9 行 4 列,表示最终安排 9 次实验,由于实验考虑了 3 个因素,而选用的正交表中有 4 列,需选择 1 列为空列,空列在正交表中的作用很大,反应了随机因素引起的误差。正交表的设计如下:将甲醛初始浓度设为因素 A、环境温度设为因素 B、P25 TiO₂ 负载量设为因素 C,A1、B1、C1 均用 1 表示,分别为 A、B、C 的第一个水平,A2、B2、C2 均用 2 表示,A3、B3、C3 均用 3 表示。

实验进行时,顺序随机选择,不完全按方案表中的顺序进行,每次实验均可重复操作,最终得出 9 组实验的催化降解效率。实验过程中,其他条件认为不变,环境湿度基本上在 55%±10% 范围内,净化器进口风速为 0.25 m/s,出口风速为 0.55 m/s。

已知此正交实验,考虑了甲醛初始浓度、环境温度及 P25TiO₂ 负载量 3 个因素,且每个因素分别有 3 个水平,总的实验次数为 $n=9$,每个水平进行的实验次数为 $m=3$,表中 K_{ji} 表示第 j 列中所代表的因素 j 相应于其水平 $t(t=1,2,\dots,r)$ 的 m 次实验结果之和,根据实验设计方案可知 $r=3,m=3,n=9$,例如 $K_{11} = y_1 + y_2 + y_3$ 。

正交实验设计表及实验结果见下表(其中指标 Y 表示洁净空气量的值:用于表征净化器的净化能力,用单位时间能够提供的洁净空气的量值表示^[17])。

表 1 正交实验结果计算表

Table 1 The results statement of orthogonal experiment

实验次数	A	B	C	空列	指标
	1	2	3	4	y_i
1	1(0.4 mg/m ³)	1(16℃)	1(2.3 mg/cm ²)	1	0.21
2	1	2(20℃)	2(1.5mg/cm ²)	2	0.36
3	1	3(25℃)	3(1.0 mg/cm ²)	3	0.39
4	2(0.7 mg/m ³)	1	2	3	0.30
5	2	2	3	1	0.39
6	2	3	1	2	0.36

续表 1

实验次数	A	B	C	空列	指标
	1	2	3	4	y_i
7	3(1.0 mg/m ³)	1	3	2	0.21
8	3	2	1	3	0.24
9	3	3	2	1	0.30
K_{j1}	0.96	0.72	0.81	0.90	$K=2.76$ $P=0.846\ 4$ $Q=0.889\ 2$
K_{j2}	1.05	0.99	0.96	0.93	
K_{j3}	0.75	1.05	0.99	0.93	
Q_j	0.862\ 2	0.867\ 0	0.852\ 6	0.846\ 6	
S_j^2	0.015\ 8	0.020\ 6	0.006\ 2	0.000\ 2	$S_T^2=0.042\ 8$

表中各个观测值的计算公式如下:

$$K = \sum_{i=1}^r k_{ji}; P = \frac{1}{n} K^2; Q_j = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^r k_{ji}^2; S_j^2 = Q_j - P; Q = \sum_{i=1}^n y_i^2; S_T^2 = Q - P$$

可以证明其中 $S_T^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 = \sum_j S_j^2$, 其中 $\bar{Y} = \frac{1}{n} K$ 。

从表中通过比较 S_j^2 的值,可以看出因素 B 的影响最大,其次是因素 A。即对净化效率的影响显著性因素排序为:环境温度>甲醛初始浓度>P25 TiO₂ 负载量。在其他因素不变的实验条件下,环境温度对催化降解影响最为显著,这是由于在 16~25 ℃ 的温度范围内,随着温度的增大,光催化剂表面的活化分子数增大,光催化剂与污染物的化学反应速率增大,因此环境温度体现了较好的显著性。也可通过比较极差来判断,极差 R 表示每一个因素(每一列)各个水平对应的指标的平均值中的最大值与最小值之差,经计算每个因素的极差值 RA、RB、RC 分别等于 0.1、0.11、0.06,得出的结果与方差比较结论一致。

通过计算表可知:

$$K_{12} > K_{11} > K_{13}, K_{23} > K_{22} > K_{21}, K_{33} > K_{32} > K_{31}$$

因此最佳实验条件的水平搭配为 A2、B3、C3,即环境温度为 25 ℃、P25 TiO₂ 的负载量为 1.0 mg/cm²、甲醛初始浓度为 0.7 mg/m³,此时自行设计的光催化空气净化器对甲醛的降解效果最佳。可以看出此因素水平搭配并不在所设计的实验中,这也体现了正交实验设计的整齐可比性,即可以通过比较 K_{ji} 的值可以找出较优的水平。

3.3 最佳催化反应条件下的甲醛净化及其结果分析

在正交实验得到的光催化最佳净化反应条件(环境温度为 25 ℃,P25 TiO₂ 的负载量为 1.0 mg/cm²,甲醛初始浓度为 0.7 mg/m³)下进行甲醛净化实验,测定其净化结果并进行分析。实验结果如图 4 所示。

通过对图 4 的分析及拟合,可以得出,在光催化空气净化器的最佳配比条件下,甲醛的净化效果较明显,前 60 min 内,甲醛降解速率较快;降解效率在 60 min 时达到 74%,120 min 时降解效率达到 89%,相比其他实验条件下的降解效率要高,也证明了正交分析结果的准确性。

若采用标准的环境测试舱的尺寸($V=30\text{ m}^3$),将本装置得出的洁净空气量近似转化,可计算出洁净空气量的参考值 $Q=30.6\text{ m}^3/\text{h}$ 。已知空气净化器所用排风扇功率 $W=22\text{ W}$,因此可以计算其净化效能,代入计算式 $\eta=Q/W$ 可得净化效能等于 $1.4\text{ m}^3/(\text{h}\cdot\text{W})$,在 $1.0\sim 1.5\text{ m}^3/(\text{h}\cdot\text{W})$ 之间,在标准^[15]的净化效能等级中属于 C 级范围,具有一定实用价值。

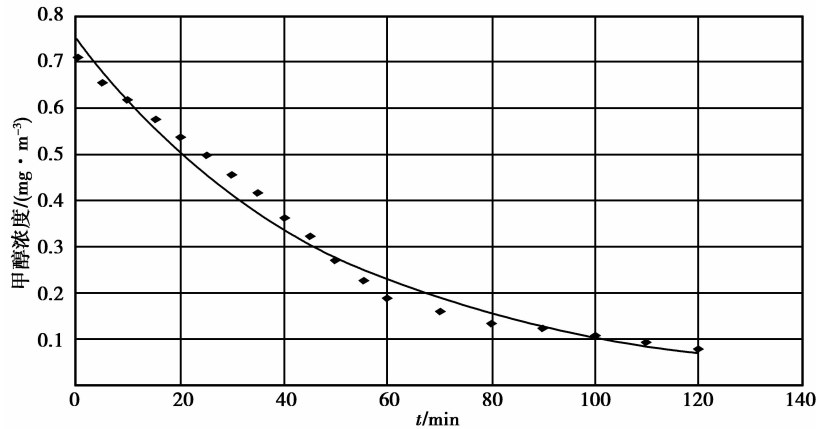


图 4 总衰减实验结果图

Fig.4 The results of total attenuation experiment

4 结 论

依据光催化原理设计一种管状光催化空气净化器,以甲醛为污染气体进行试验,对实验结果进行分析,得出结论:

1)在相同的实验条件下,自行设计的管状光催化反应器与传统的平板式反应器对比,甲醛的降解效率提高了14%。

2)通过设计正交实验及实验结果分析可得到利用管状光催化空气净化器净化甲醛的最佳实验条件:甲醛初始浓度 0.7 mg/m^3 ,环境温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,P25 TiO_2 的负载量为 1.0 mg/cm^2 。

3)通过方差分析可知,环境温度、污染物初始浓度及 P25 TiO_2 负载量 3 个可控因素对光催化空气净化器的净化效率影响存在显著性差异,显著性水平排序为:环境温度 > 甲醛气体初始浓度 > P25 TiO_2 的负载量。

4)在最佳实验条件下进行净化实验,甲醛的降解效率在 120 min 内可达 89%,比标准计算净化效能,净化效能属于 C 级,具有一定实用价值。

参考文献:

- [1] 孙家仁,许振成,刘煜,等.气候变化对环境空气质量影响的研究进展[J].气候与环境研究,2011,16(6):805-814.
SUN Jiaren, XU Zhencheng, LIU Yi, et al. Research progress on the impact of climate change on ambient air quality[J]. Climatic and Environmental Research, 2011, 16(6): 805-814.(in Chinese)
- [2] 李君.室内挥发性有机化合物来源与健康危害[J].环境与职业医学,2004(S1):544-545.
LI Jun. Indoor sources of volatile organic compounds and health hazard[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2004(S1): 544-545.(in Chinese)
- [3] 杨继文.室内空气污染物甲醛对人血液中甲醛及还原型谷胱甘肽浓度的影响[D].武汉:华中师范大学,2005.
YANG Jiwen. Formaldehyde indoor air pollutants of formaldehyde in the blood and the effect of reduced glutathione concentration [D]. Wuhan: Central China Normal University, 2005.(in Chinese)
- [4] 李翠林,王传娥,王莹,等.居民室内甲醛污染现状调查与分析[J].甘肃联合大学学报(自然科学版),2013,27(3):29-32.
LI Cuilin, WANG Chuane, WANG Ying, et al. Survey and analysis on the status of indoor air formaldehyde contamination among residential apartments[J]. Journal of Gansu Union University(natural science), 2013, 27(3): 29-32.(in Chinese)
- [5] 王红楼,载慧兰,王晓东,等.上海市室内空气污染物甲醛含量调查[J].中国卫生检验杂志,2009(8):1879-1880.

- WANG Honglou, ZAI Huilan, WANG Xiaodong, et al. Indoor air pollutant formaldehyde content of Shanghai[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2009(8): 1879-1880.(in Chinese)
- [6] 孙净雪,陈刚,洪伟钊,等.BiOX 光催化剂的熔盐合成及性能研究[C]//中国化学会第 29 届学术年会摘要集——第 12 分会:催化化学,2014.
- SUN Jingxue, CHEN Gang, HONG Weizhao, et al. The research of BiOX photocatalyst molten salt synthesis and its performance[C]// The 29th academic conference in the Chinese chemical society set-chapter 12: catalytic chemistry, 2014.(in Chinese)
- [7] 秦邦,赵玉宝,李辉,等.不同晶面 Cu_2O 光催化还原 Cr(VI) 的性能[J].催化学报,2015(8):1321-1325.
- QIN Bang, ZHAO Yubao, LI Hui, et al. Different crystal Cu_2O photocatalytic reduction of Cr(VI) performance[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015(8): 1321-1325.(in Chinese)
- [8] Hay S O, Timothy O, Zhu L, et al. The viability of photocatalysis for air purification[J]. Molecules, 2015, 20(20): 1319-1356.
- [9] Murakami E, Kohno H, Hori M. Removal characteristics of toluene by construction and operation of photocatalytic air cleaner[J]. Journal of Japan Association on Odor Environment, 2008, 39(1): 1-9.
- [10] 王小艳.光催化空气净化器的设计及甲醛降解的实验研究[D].重庆:重庆大学,2014.
- WANG Xiaoyan. The design of a photocatalytic air purifier and experimental study of formaldehyde degradation[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014. (in Chinese)
- [11] 王韶昱.光催化技术在室内空气净化器中的应用研究[D].杭州:浙江大学,2013.
- WANG Shaoyu. Photocatalytic technology application in indoor air purifier research [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [12] Plaisance H, Blondel A, Desauziers V, et al. Field investigation on the removal of formaldehyde in indoor air[J]. Building & Environment, 2013, 70(6): 277-283.
- [13] Baran T, Macyk W. Photocatalytic oxidation of volatile pollutants of air driven by visible light [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2012, 241(4): 8-12.
- [14] Jiang Y, Amal R. Selective synthesis of TiO_2 -based nanoparticles with highly active surface sites for gas-phase photocatalytic oxidation[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2013, 138-139: 260-267.
- [15] 马德军,朱焰,张寅平,等.空气净化器:GB/T18801—2015[S].北京:中国标准出版社,2015.
- MA Dejun, ZHU Yan, ZHANG Yinping, et al. Air purifier: GB/T18801—2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.(in Chinese)
- [16] 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所,中国环境科学研究院环境标准研究院,中国疾病预防控制中心辐射防护安全所,等.室内空气质量标准:GB/T18883—2012[S].北京:中国标准出版社,2012.
- Environment by Chinese center for disease prevention and health related product safety, China academy of environmental science research institute environmental standards, the Chinese centers for disease control and prevention of radiation protection security et al. Indoor air quality standard: GB/T18883—2012 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2012.(in Chinese)
- [17] Chin P, Yang L P, Ollis D F. Formaldehyde removal from air via a rotating adsorbent combined with a photocatalyst reactor: Kinetic modeling[J]. Journal of Catalysis, 2006, 237(1): 29-37.

(编辑 陈移峰)