

静态光催化去除甲醛及其分解产物的研究

刘红敏 叶晓江 连之伟 李智华

(上海交通大学制冷与低温工程研究所, 上海, 200030)

摘 要 以静态光催化去除甲醛, 研究光催化过程中温度、相对湿度、一氧化碳和二氧化碳浓度的变化情况. 结果表明, 光催化降解相对于光催化剂吸附去除来说可以更有效地去除空气中的甲醛, 但是温度、相对湿度、一氧化碳和二氧化碳浓度都会随之升高, 尤其是产物中存在一氧化碳, 使得光催化的副产物造成更严重的二次污染并降低催化的活性.

关键词 光催化, 甲醛, CO_2 , CO

光催化降解有机污染物理论上的最终产物是二氧化碳和水, 然而关于其气相光催化降解的产物, 却一直存在争议, 例如, 光催化降解三氯乙烯的研究表明^[1, 2], 光催化降解产物中不仅有二氧化碳和氯化氢, 还包括二氯己酸氯、光气、一氧化碳和氯气. 副产物的出现会造成二次污染并降低催化活性.

本实验以透明粗孔硅胶作为光催化剂 TiO_2 的载体, 研究了光催化去除甲醛的效果, 同时测量了环境参数变化和可能的副产物.

1 实验部分

本实验采用的硅胶具有互相连通的微孔结构, 对光有一定的透射率, 比表面积为 $469.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 负载催化剂后为 $379.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 采用溶胶-凝胶法将改性后的高效 TiO_2 光催化剂负载于球形硅胶上, 负载催化剂硅胶载体上的微孔具有 5—13nm 范围的孔径分布, 这种结构可以保证量子效应尺寸, 即当晶粒尺寸小于 16nm 时^[3], 光催化剂有较好的光吸收性能, 并有较高的光催化活性. 球形硅胶颗粒粒径平均大小为 5.0mm.

用不锈钢金属网将球形复合光催化剂固定并制成反应片, 置于不锈钢管道中. 本次试验在两个不锈钢管道中进行, 管道尺寸都为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 750 \text{ mm}$. 管道两端用不锈钢板密封. 催化管道采用 30W 的紫外灯, 紫外线主波长为 267nm. 一个管道用光催化作用去除甲醛, 一个管道仅用光催化剂吸附去除甲醛作对比实验. 在两个管道中散发甲醛, 静止放置, 开始进行实验参数测量.

甲醛采用英国 PPM-Technology 公司生产的 PPM-400 来检测, 测试部分主要由抽气泵、电池和电化学传感等等组成. 最小检测量为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时准确度为 $\pm 10\%$. 用 Q-Trak Indoor Air Quality Meter 8551 测量实验过程中的 CO_2 浓度、 CO 浓度、温度和相对湿度, 其可以测量瞬时数值, 也可以求取平均值. 温度精度为 $\pm 0.6^\circ \text{C}$, 相

对湿度精度为 $\pm 3.0\%$ ， CO_2 精度为 $\pm 90\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ， CO 精度为读数的 $\pm 3\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 甲醛浓度

两个管道内甲醛浓度的降解情况如图 1 所示。打开紫外灯后，光催化管道的甲醛浓度先上升后下降，从刚开始的 $18.79\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 上升到第 2 小时的 $20.16\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。这是由于紫外灯使管内温度升高，使得催化剂解吸释放甲醛的速度大于光催化剂对甲醛的降解速度，所以甲醛浓度有一个升高过程。从第 2 小时开始甲醛浓度开始下降，在 27h 内，光催化管道气相中的甲醛浓度从开始的 $18.79\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 减小到 $2.96\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，降解率为 84.2%，从图 1 中的曲线看，此时光催化降解速度已经迟缓，甲醛浓度变化缓慢。所以光催化降解甲醛的效率是很缓慢的，不像其它 VOC 光催化的分解速率快，在 8—9min 内光催化分解即可到达准稳态^[4, 5]。

没有紫外灯的吸附管道则从 $12.98\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 降到 $6.21\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，降解率为 52.2%，从图 1 曲线看，刚开始，光催化剂的吸附作用强烈，甲醛浓度迅速下降，从第 7 小时以后甲醛浓度变化很小，光催化剂的吸附作用变得很微弱，到第 27 小时甲醛浓度维持在 $6.21\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 左右。

2.2 温度和相对湿度

两个管道和环境温度、相对湿度的变化情况如图 2 所示。光催化管道的温度呈上升趋势，从 $29.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升到 $35.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，这是由于紫外灯照射和环境温度变化导致的，管道内温度与环境温度的差值主要是由紫外灯照射引起的。没有紫外灯的光催化吸附管道内温度的变化范围在 $27.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $29.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间，主要受环境温度的影响，从图 2 可以看出，吸附管道和外界环境温度的变化趋势是一致的，但是与环境温度变化相比有一定的滞后性。

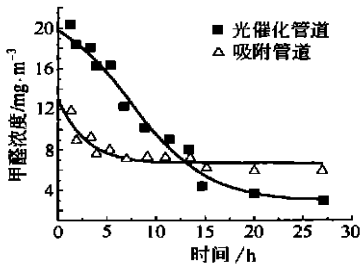


图 1 光催化管道和吸附管道内
甲醛浓度的对比

Fig. 1 Formaldehyde concentration comparison
of photocatalytic oxidation and adsorption

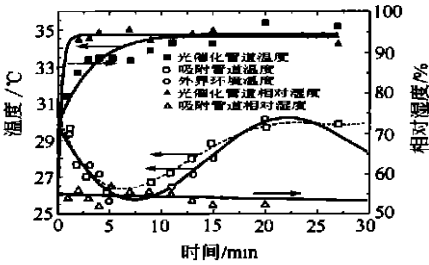


图 2 光催化管道、吸附管道和环境温度、
相对湿度的对比

Fig. 2 Temperature, relative humidity comparison
of photocatalytic oxidation and adsorption

从图 2 还可以看出，光催化管道的相对湿度呈上升趋势，上升速度很快，所以密闭光催化管道会产生高湿环境，相对湿度维持在 90%—100% 之间，当做完实验去除掉管

道两边的不锈钢板时, 可以看到上边有凝结水. 没有紫外灯的吸附管道相对湿度比较稳定, 范围为 51.8%—56.4%, 呈微弱下降趋势.

鉴于光催化管道在测试过程中的相对湿度较高, 在第 15 小时测试完管道内甲醛、温度、相对湿度、CO 和 CO₂ 浓度的变化后, 关掉紫外灯, 又连续测试了管道内的 CO₂ 浓度、CO 浓度、温度和相对湿度的变化, 直至这些参数稳定为止 (见图 3).

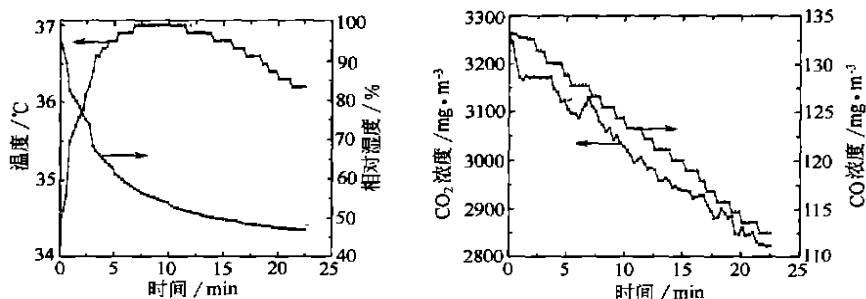


图 3 光催化 15h 关掉紫外灯后管道环境参数的变化

Fig 3 Environmental parameters in the photocatalytic duct at the 15th hour after illumination

从图 3 可以看出, 在关掉紫外灯 23min 内, CO₂ 浓度、CO 浓度和相对湿度都呈下降趋势. CO₂ 浓度从 3258mg·m⁻³下降到 2825mg·m⁻³, CO 浓度从 133mg·m⁻³下降到 113mg·m⁻³, 相对湿度从 95.3%降到 47%. CO₂ 和 CO 浓度的下降程度比较小, 说明光催化剂对 CO₂ 和 CO 有较为微弱的吸附作用. 相对湿度下降的幅度最大, 这可能是因为光催化材料吸附空气中水分的缘故. 光催化剂吸附气体会导致放热, 所以从温度变化曲线来看, 管道的温度先升高 2—3℃, 随后受环境温度影响下降. 所以在密闭光催化去除甲醛的过程中会产生水分, 如果光催化空间较小而甲醛浓度又较高则出现高湿现象, 关掉紫外灯, 则相对湿度很快由于光催化剂吸附水而下降.

2.3 CO₂ 浓度和 CO 浓度

外界环境 CO₂ 浓度在 933mg·m⁻³—1110mg·m⁻³之间, 基本上没有大的改变. 从图 4 可以看出, 光催化管道气相中 CO₂ 浓度呈上升趋势, 1h 之后升到 1798mg·m⁻³, 到 27h 时上升到 3365mg·m⁻³, 所以光催化降解甲醛过程中有 CO₂ 产生. 没有紫外灯的吸附管道中 CO₂ 比较稳定, 变化范围为 962mg·m⁻³—1047mg·m⁻³, 所以可以认为整个过程中没有 CO₂ 的产生.

产生如此高浓度 CO₂ 的一个原因是, 在实验开始阶段, 即散发甲醛和开始测量之间的时间段内, 光催化剂吸附了较多的甲醛, 打开紫外灯后, 甲醛被光催化作用降解成 CO₂ 和 H₂O, 产生了大量的 CO₂.

环境 CO 浓度在 2mg·m⁻³—3mg·m⁻³之间. 光催化管道中 CO 浓度与 CO₂ 浓度一样一直呈上升趋势, 1h 后升到 56mg·m⁻³, 27h 时上升到 144mg·m⁻³, 所以光催化降解甲醛过程中有 CO 产生. 没有紫外灯的吸附管道中 CO 浓度比较稳定, 变化范围为 2mg·m⁻³—3mg·m⁻³, 所以可以认为整个过程中没有 CO 的产生.

在紫外光照射下, CO 的产生可能是如下两个原因^[6, 7]: 甲醛的光分解和密闭缺氧

环境下的不完全氧化，即：



在文献 [8] 中，采用主波长为 254nm 的紫外光本身对甲醛有明显的光分解．在本实验中，紫外灯主波长为 267nm，也存在有甲醛的分解现象，所以会有 CO 的产生．

从图 4 可知，刚开始打开紫外灯进行光催化时，CO₂ 和 CO 的浓度迅速升高，随后变化比较缓慢．说明刚开始时光催化和光分解了大量的甲醛，光催化活性较高，随后光催化活性逐渐降低．CO 和 CO₂ 浓度的比值在 3.1%—5.1% 之间，即甲醛光分解和不完全氧化的量占甲醛降解总量的较少一部分．但是甲醛光降解总量较大时，CO 的浓度就会超过国家环境标准 10mg·m⁻³．

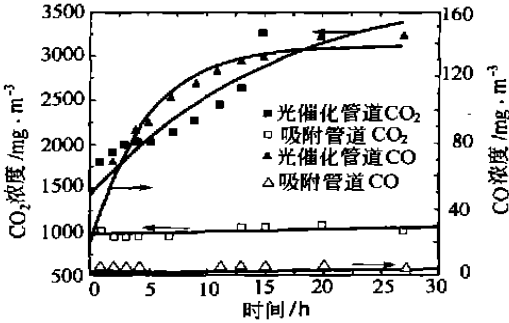


图 4 光催化管道和吸附管道中二氧化碳和一氧化碳浓度的对比

Fig 4 CO₂ and CO concentration comparison of photocatalytic oxidation and adsorption

根据实验结果，有 1766.30mg·m⁻³的甲醛参加光催化反应，光催化剂降解了 13.25mg 的甲醛．同时，光催化平衡时光催化管道气相中增加 58.88mol 的 C 原子，另外，光催化过程中有 CO₂ 产生，但是同时也有副产物 CO 的产生．Jacoby^[1]等在光催化降解去除三氯乙烯的研究中，表明光催化降解产物中也有 CO 的产生，这与本研究中测试到 CO 有相似的结果．光催化过程去除其它有机气体污染物可能还有别的副产物产生，所以气相光催化降解有机污染物的副产物还不是完全清楚．有些副产物的毒性并不比要去除的有机污染物的毒性小，比如 CO，所以光催化的应用仍有很多问题需要解决．

3 结 论

(1) 本实验条件下，27h 内光催化降解甲醛的去除率为 84.2%，催化剂吸附甲醛的去除率为 52.2%．所以光催化降解相对于光催化剂吸附来说可以更有效地去除空气中的甲醛，但是降解速度很慢．刚开始时光催化活性较高，随后光催化活性逐渐降低．

(2) 在密闭空间催化降解较高浓度的甲醛过程中，温度、相对湿度、CO₂ 和 CO 浓度都升高，尤其是相对湿度、CO₂ 和 CO 的浓度．

(3) 吸附管道内的相对湿度、CO₂ 和 CO 浓度基本上维持不变，管道内的温度与环境温度变化相一致．

参 考 文 献

- [1] Jacoby W A, Blake D M, Noble R D et al., Kinetics of the Oxidation of Trichloroethylene in Air via Heterogeneous Photocatalysis. *J. Catal.*, 1995, **157**: 87—96
- [2] Amama Placidus B, Itoh Kiminori, Murahayashi Masayuki, Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene in Humidified Atmosphere. *J. Mol. Catal. A*, 2001, **176**: 165—172
- [3] 孙奉玉, 吴鸣, 李文钊等, 二氧化钛的尺寸与光催化活性的关系. 催化学报, 1998, **19** (3): 227—233
- [4] 朱昕昊, 陆永琪, 朱天乐等, TiO_2 薄膜气相光催化氧化低浓度三氯甲烷和三氯乙烯的研究. 环境污染治理技术与设备, 2003, **4** (3): 26—30
- [5] 吴亚西, 陈烈贤, 光催化氧化分解空气挥发性有机污染物的研究. 卫生研究, 2002, **31** (5): 384—385
- [6] Stephanie Pinceloup, Gerard Laverdet, Francoise Maguin et al., Laboratory Investigation of the Photooxidation of Formaldehyde Combining FTIR Analysis of Stable Species and HO_2 Detection by the Chemical Amplifier Technique. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2003, **157**: 275—282
- [7] Abraham H, Jack G C., Wavelength Dependence of the Quantum Efficiencies of the Primary Process in Formaldehyde Photocatalysis. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1978, **10**: 803—819
- [8] 周宇松, 陈良灯, 王群利. 不同工艺参数下纳米光催化分解甲醛实验研究. 环境科学与技术, 2003, **26** (7): 6—7

EXPERIMENT RESEARCH OF THE PHOTOCATALYSIS REMOVAL
OF FORMALDEHYDE AND GENERATED PRODUCTS

LIU Hong-min YE Xiaorjiang LIAN Zhi-wei LI Zhi-hua

(Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200030)

ABSTRACT

This paper studied the static photocatalysis removal of formaldehyde in the stainless ducts. The results show that the photocatalytic removal is more effective than the only adsorption of photocatalysts. However, the former leads to the increase of temperature, humidity, CO concentration and CO_2 concentration, which should be taken into account for the photocatalysis application.

Keywords: photocatalysis, formaldehyde, CO_2 , CO