

电催化氧化降解大气中甲醛的研究*

彭娟 俞伟刚 郭锐 余宙 杨骥 贾金平

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海, 200240)

摘 要 将有机废气通过高效微孔曝气转移到液相, 采用活性碳纤维作为电极, 研究不同鼓气速率和不同电压对处理效果的影响. 结果表明, 本方法适用于低浓度高气量有机废气的处理. 在实验范围内, 当曝气速率为 $20\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, 外加电压为 5V 的条件下, 处理速率最稳定.

关键词 甲醛, 电化学, 催化, 活性碳纤维.

近年来, 电化学方法用于废水中有机污染物的处理, 取得了很好的效果^[1-3]. 但是传统的电化学方法无法直接应用于有机废气的处理, 因为不存在电极反应所需的电解质体系. 活性碳纤维作为一种多孔导电介质材料, 被应用在电化学处理废水的研究中, 其有效性得到了证实^[2, 4-5]. 活性碳纤维的比表面积非常大, 微孔体积达到总体积的 90% 以上, 且大部分微孔直接分布在纤维表面, 因而吸附和再生的速度都很快, 适合作为电催化氧化反应的电介质^[6, 7].

本文以甲醛为研究对象, 通过微孔曝气将有机废气转移到液相, 采用活性碳纤维为电极, 利用吸附-电催化氧化相结合的方法处理有机废气.

1 实验方法

将气体洗瓶中 (装入 200mL 约 $20\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的甲醛溶液) 的甲醛稳定连续地吹脱至反应器 ($9.3\text{cm}\times 9.3\text{cm}\times 15\text{cm}$) 中, 以流量计控制气体流速, 反应器中添加 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 作为电解质, 反应器中溶液的体积为 800mL . 气体通过微孔曝气头均匀分布于反应器中, 部分通过溶解、扩散或机械搅拌的作用靠近电极并被电极吸附. 活性碳纤维电极的尺寸为 $10\text{cm}\times 3\text{cm}$, 实际有效反应面积为 $7.3\text{cm}\times 3\text{cm}$. 在外加电压的作用下, 电催化反应矿化甲醛, 尾气通过一定浓度的氢氧化钠溶液吸收.

甲醛的测定采用乙酰丙酮分光光度法 (UV-2102PCS 型紫外可见分光光度计).

2 鼓气速率对处理效果的影响

在 $40\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 的鼓气速率下, 将空气直接通入反应器中, 1h 后检测反应器中甲醛浓度. 结果表明, 甲醛浓度仅为 $0.06\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在实验允许的误差范围以内.

在鼓气速率为 $40\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, 外加电压为 5V 的条件下, 甲醛的处理量比未加外加电压增加了 $2.8-4.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而且反应初期反应器中甲醛浓度较低时尤为明显. 与单纯的吸附处理比较, 处理效率则高出 $20\%-75.8\%$.

继续增大鼓气速率至 $80\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, 考虑到气体的停留时间缩短, 适量将外加电压增至 10V , 实验结果如图 1 所示. 从图 1 可以看出, 反应前 40min 甲醛的处理效率一直比较稳定, 普遍高出吸附量的 $68.0\%-83.9\%$. 而到了第 60min 吸附-电催化的处理效率只高出纯吸附的 17.7% . 当鼓气速率增至 $100\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, 外加电压增至 20V , 随着气速的增加, 电催化反应的处理效率持续减小.

反应中包含了甲醛的溶解和扩散、电极吸附、电催化氧化等过程, 任何一个步骤的微小变化都将影响处理的整体效果. 将纯吸附反应进行 1h 后发现, 当鼓气速率分别为 $40\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, $80\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $100\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, 反应器中甲醛的浓度分别为 $14\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $12\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 说明随着气速的增加, 甲醛在反应器中的停留时间也相应缩短, 这导致反应 1h 后, 气速为 $40\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 的条件下反应器中的甲

2006 年 7 月 17 日收稿.

* 国家自然科学基金 (20507014) 资助项目.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

醛浓度反而最高，是风速为 $100\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时的 2 倍。

随着反应时间的延长，溶液中的甲醛浓度也逐渐增加，而活性碳纤维对于物质的吸附具有一定的饱和度。一旦吸附达到饱和，而电催化反应的速率低于甲醛的溶解和扩散速率，作为介质的活性碳纤维无法协调二者的差距，势必会导致反应效率的降低。另外，由于活性碳纤维本身结构上的特点，其表面的微孔覆盖率很高，因而甲醛不通过吸附-电催化反应而直接在电极附近被降解的可能性很小。

3 不同外加电压的处理效果对比

将鼓气速率降至 $20\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ ，分别在外加电压为 5V，10V，20V 下考察电压对处理效果的影响。从图 2 可以看出，鼓气速率在 $20\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 的条件下，反应 1h 后反应器中甲醛的浓度仅接近 $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，远低于鼓气速率为 $40\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时甲醛的浓度。而不同外加电压的影响则非常明显。当外加电压保持在 5V 时，电催化反应的处理量始终非常稳定，基本上比在同等条件下纯吸附低 $0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。随着电压增至 10V，电催化反应的速率有所降低，在反应进行到 120min 的时候，反应器中甲醛的浓度比纯吸附条件下低 $0.3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而当电压增至 20V，电催化反应的效率变得更低，随着时间的推移，反应器中甲醛的浓度与纯吸附条件下相比相差不到 $0.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

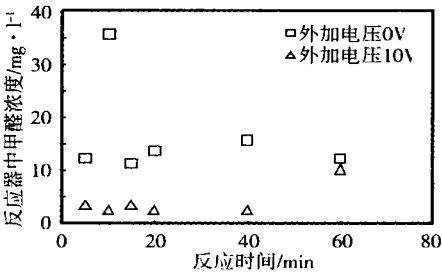


图 1 鼓气速率为 $80\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ ，在外加电压为 10V 时的实验结果

Fig. 1 Results at the aeration rate of $80\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ and additional voltage of 10V

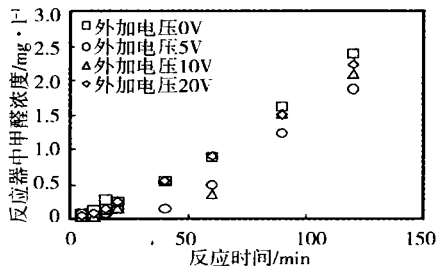


图 2 鼓气速率为 $20\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时不同电压下处理效果的比较

Fig. 2 Comparison of removal effects under different voltage at aeration rate of $20\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$

反应中当电压分别为 5V，10V 和 20V 时，电流分别为 1.2mA，3.2mA 和 8.8mA。由此可见，电流并未随着外加电压的升高呈线性变化。随着电压的升高，电流值的增幅比电压大，说明反应体系的电导率在逐渐增加。这可能是随着甲醛的溶解扩散和产物的溶出，溶液中的导电性物质增加，而随着吸附量的增加，活性碳纤维本身的电阻也逐渐减小。

另外，随着电压的增加，处理效率反而降低了，高电压并不一定会带来高的处理效率。这可能是由于在反应过程中，阴阳两极因反应机理的不同产生了反应效率差异，随着反应时间的增加，差异变得明显，对于甲醛处理的综合效果反而变差。不过这还有待于进一步研究来具体分析。

4 结论

在本实验条件下，当鼓气速率为 $80\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ ，电压为 10V 时，电催化反应的处理效率比纯吸附处理高 68% 以上。而且随着鼓气速率的增加，气体在反应器中的停留时间缩短，反应进行 1h 后反应器中剩余的甲醛浓度反而减小。在固定鼓气速率为 $20\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ ，改变外加电压的条件下，外加电压为 5V 时电催化反应的效率最高。

参 考 文 献

[1] Sakakibara Y, Kuroda M, Electric Prompting and Control of Denitrification. *Bioelectron. Bioeng.*, 1993, 42: 535—537
[2] 贾金平, 杨骥, 廖军等, 活性碳纤维电极法处理染料废水机理初探. *环境科学*, 1997, 18 (6) : 31—34
[3] Janes D Rodgers, Wojciech Jedral, Nigel J Bunce, Electrichemical Oxidation of Chlorinated Phenols. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33 : 1453—1457

[4] 贾金平, 杨骥, 廖军等, 活性炭纤维 (ACF) 电极法处理染料废水的探讨. 上海环境科学, 1997, 16 (4) : 19—25

[5] Yang J Juan P, Shen ZM et al, Removal of Carbon Disulfide (CS₂) from Water via Adsorption on Active Carbon Fiber (ACF). Carbon, 2006, 44 (8) : 1367—1375

[6] 林晓丹, 陈水扶, 曾汉民, VOCs 的净化及活性炭纤维的应用. 广东化工, 2003 (5) : 40—43

[7] 李守信, 金平, 张文智等, 采用活性炭纤维吸附装置回收 VOC 的优点分析. 化工环保, 2004 24: 274—276

REMOVAL OF FORMALDEHYDE IN AIR BY
ELECTRO-CATALYTIC OXIDATION PROCESS

PENG Juan YU Weigang GUO Rui YU Zhou YANG Ji JIA Jin-ping
(School of Environmental Science and Engineering Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240 China)

ABSTRACT

In this study, simulated organic waste gas was transferred from gaseous medium to aqueous medium through high-efficient micropore aeration. Porous conductive medium——activated carbon fiber (ACF) was selected as electrode. Effects of different aeration rate and different additional voltage on removal efficiency were investigated. Results show that the method is suitable for the treatment of gas with low concentration and large amount. In the experiment range, the removal rate is most constant under the aeration rate of 20L·h⁻¹ and additional voltage of 5V.

Keywords formaldehyde, electrochemistry, catalysis, activated carbon fiber.

安捷伦科技中国总部大厦及生命科学与化学分析卓越客户中心
在京正式启用

2007年 4月 20日, 安捷伦科技在北京宣布正式启用其中国总部大厦, 并同时宣布启用安捷伦生命科学与化学分析卓越客户中心 (以下简称“卓越客户中心”)。新的大楼坐落在北京望京科技校园区, 集中了安捷伦在北京的研发、销售、市场、技术支持用售后服务部门。卓越客户中心坐落于新总部大厦内, 是安捷伦科技在中国设立的第一所卓越客户中心, 将为中国的生命科学与化学分析领域的业界人士提供一流的全方位服务。

新建成的卓越客户中心是新总部大楼的重要组成部分, 卓越客户中心具有仪器演示、客户培训、项目合作、员工培训、方法开发、人才培养等六大核心功能, 配备了生命科学与化学分析全套分析仪器设备, 并拥有 20位应用技术中心, 客户培训中心设有气相色谱和气-质联用培训教室和液相色谱、液-质联用培训教室; 电感耦合等离子质谱培训教室。而应用技术中心设有气相色谱和气质联用应用实验室; 液相色谱和液质联用应用实验室; 生物分析实验室; 实验室信息学实验室; 电感耦合等离子质谱实验室; 样品处理实验室及一个多媒体的会议室, 整个中心实现了网络化管理。所有的数据都由中央系统管理实现共享, 同时可以利用网络系统和多媒体进行远程支持服务。

安捷伦全球首个卓越客户中心于 2006年下半年在美国加州圣克拉拉的总部成立。迄今为止, 安捷伦已经在美国、英国、德国和印度建立了六所卓越客户中心, 在全球范围内赢得了极高的用户满意度。卓越客户中心在北京的成立, 将更为广泛的向中国客户提供世界一流的专业技术咨询和培训服务, 更好的满足中国市场对化学系统和生物分析系统日益增长的需求。

在卓越客户中心的正式启用发布会上, 安捷伦科技副总裁, 生命科学与化学分析事业部总裁 Chris Van Ingen 说: 中国是安捷伦在全球范围内的重要市场之一。卓越客户中心将努力成为构建安捷伦和中国客户伙伴关系的桥梁, 帮助客户解决实际应用中的难题, 寻找到最佳的解决方案, 同时致力于中国本土培养最优秀的人才, 积极推动本地行业的发展, 成为中国企业全球化发展的真正的战略伙伴。

安捷伦科技大中华区总经理牟一萍女士介绍了在中国未来的发展战略, 2007年在中国主要推广新的产品及相应的解决方案。她着重介绍了在中国新成立的卓越客户中心的目标, 主要功能以及未来发展方向。牟总经理表示, 卓越客户中心将与北京大学, 清华大学和大连化学物理研究所等国内知名高校科研单位合作建立人才培养体系, 凭借其世界一流的设施, 为我国教学、生产、研发及前沿科技研究领域培养最优秀的本土人才, 全力帮助中国在激烈的市场环境中赢得竞争优势。