

风道式光催化反应器降解 VOCs 的效果分析

段波, 郑洁*, 宋雪瑞, 黄锋

重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆, 400045

摘 要 针对室内挥发性有机化合物(VOCs), 搭建了带风道式反应器的模拟环境舱实验系统, 选取甲醛、甲苯和苯为目标污染物, 研究了光催化对各污染物的降解性能及其之间的相互影响。通过装置的优化, 还对紫外光下目标 VOC 降解的主要副产物进行了检测。结果表明, 单组分 VOC 的降解实验中, 该净化器对 3 种污染物均具有良好的降解效果, 其中对甲苯和苯的降解性能相似, 对甲醛的降解性能更优。2 组分 VOCs 降解实验中, 目标组分会受到另一组分的不同程度影响; 甲苯和苯无论是作为影响组分还是目标组分其实验结果均较接近; 甲醛对甲苯、苯的降解影响明显大于两者的相互影响, 即甲醛对两者的降解反应阻碍更大。甲苯的主要副产物为苯、苯甲醛和苯甲酸, 苯的主要副产物为苯酚。

关键词 光催化氧化; VOCs; 室内空气品质; 空气净化; 空调系统

中国分类号 O643 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)07-4162-07 DOI:10.12030/j.cjee.201605183

Effect analysis on VOCs removal in duct photocatalytic reactor

DUAN Bo, ZHENG Jie*, SONG Xuerui, HUANG Feng

Key Laboratory of Three Reservoir Region Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China

Abstract In this research, an experimental system was designed for the removal of indoor VOCs. The system was composed of a duct photocatalytic reactor and an environmental chamber. The target contaminants selected for the experiments were formaldehyde, toluene, and benzene. The experimental process was optimized reasonably by analyzing the degradation performance of each VOC and the reciprocal influence of other VOCs. Intermediates of the VOCs were tested at the same time. The experimental results for the three kinds of VOCs revealed that the duct photocatalytic reactor effectively degraded single-component VOCs. The degradation performance of toluene and benzene was similarly high, while the formaldehyde result was better. The target component could be influenced by the other two components during VOC degradation. The impacts of toluene and benzene on formaldehyde were similar, but the interactions between toluene and benzene were different from the influence formaldehyde had on them, during which the inhibition of formaldehyde was more significant. Benzaldehyde and benzene were primary intermediates of the toluene reaction, and phenol was the major intermediate in benzene degradation.

Key words photocatalytic oxidation; VOCs; indoor air quality; air purification; air conditioning system

随着人民生活水平不断提高, 国内正处于购房装修热潮。据统计, 全国新建住房的装修率高达 98%, 二手房的装修率接近 100%, 使得会产生大量挥发性有机化合物(VOCs)的家具、装饰品、建筑材料和油漆和涂料等进入人们的居室及工作场所^[1]。这些产品会持续不断地释放各种污染物, 含甲醛、苯和甲苯等有害 VOCs, 极易降低室内空气品质(indoor air quality, IAQ)^[2-3], 对人体健康造成危害, 甚至致癌^[4], 其治理刻不容缓。目前, 室内 VOCs 的控制技术主要分为三类: 源控制、通风换气和净化去除, 其中新型的光催化氧化(photocatalytic oxidation, PCO)技术节能环保, 催化活性高, 降解无选择性, 是去除室内 VOCs 的有效手段^[5-7], 该技术在空气净化领域具有很大的发展潜力, 正愈加受关注。

目前, PCO 技术的开发涉及催化剂的改性, 反应器的优化设计、与其他净化技术的联合运用等各个方

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51478058); 重庆市应用开发计划项目(cstc2013yykfC00002); 重庆市建设科技计划项目(城科学 2013 第 1-5-2)

收稿日期: 2016-05-22; **录用日期:** 2016-08-17

第一作者: 段波(1990—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 室内空气品质。E-mail: 870309290@qq.com

* 通信作者, E-mail: jz187@cqu.edu.cn

面^[8-10],这些进一步的开发在一定程度上都可提高其降解性能及效果。但将 PCO 技术应用于供热、通风及空调系统(HVAC)仍受到各方面的制约和阻碍^[11-13]。如何营造环境舱以实现净化器实际运行环境的模拟,国内外鲜有报道;且一旦 HVAC 系统受到污染,污染物可通过风道迅速弥漫至整个室内环境,所以,对 HVAC 系统的净化亦很有必要^[14]。本研究设计了一种能灵活内嵌于 HVAC 系统的风道式光催化反应器,并营造出一座构造简单,且能实现多种室内环境工况转变的模拟环境舱,通过实验分析出紫外光下该反应器中影响实验结果的显著因素、单组分 VOC 的降解性能、2 组分 VOCs 之间的相互影响以及部分芳香族 VOCs 的光催化反应副产物,以期光催化反应器的进一步实际应用提供科学支撑。

1 实验部分

1.1 实验装置设计

1.1.1 风道式反应器设计

传统的光催化空气净化器如圆筒折流式(见图 1(a))、平板直流式(见图 1(b)),大都是单体结构,都需单独置于室内,占据部分宝贵的室内空间,但随着居民物质要求的提高,室内空间不足的问题日益凸显,传统光催化空气净化器的应用受到制约。基于不占用室内空间,本实验设计了一种风道式光催化反应器^[15],其壳体由镀锌钢板制成,可通过法兰内嵌于 HVAC 系统的送风管,免除了对室内空间占用;同时可利用 HVAC 系统提供的动力,不需额外装置提供动力,优势非常明显。

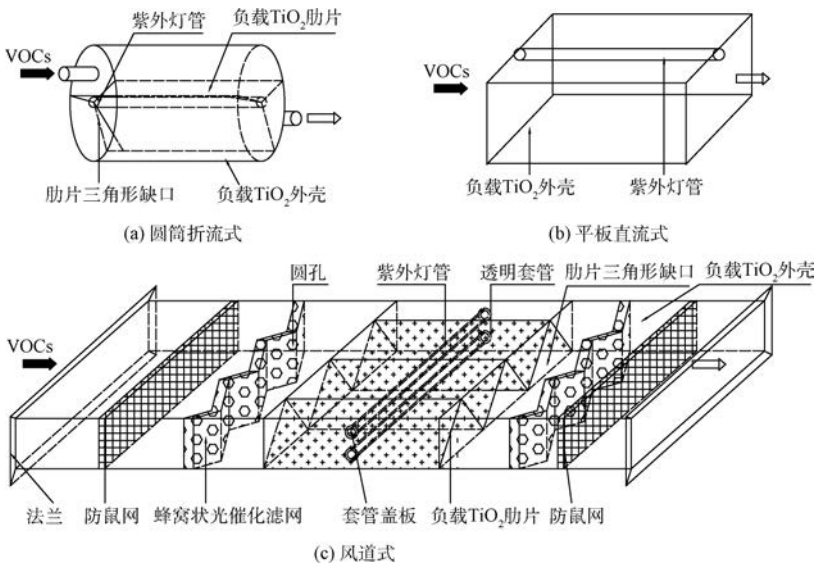


图 1 光催化反应器示意图
Fig. 1 Schematic of PCO reactor

如图 1(c)所示,该反应器的尺寸为长(1 000 mm)×宽(800 mm)×高(320 mm),由多个筒体对接而成,每个筒体两端均设置有法兰。内部至少设置一组光催化结构单元,每组结构单元中有两张呈 W 形平行设置的光催化滤网,滤网上设置有蜂窝状的圆孔,滤网之间设置有 W 形肋片,气体从肋片三角形缺口流过,肋片中部安装有透明套管,紫外光源设在透明套管内,滤网、肋片以及壳体内表面均涂有光催化剂 TiO₂,壳体两端设置有防鼠网。

1.1.2 环境舱设计

如图 2 所示,模拟环境舱^[16]的有效容积为 2.27 m³,包括模拟 VOCs 气体发生室和光催化降解室。气体发生室的底部设置有 VOCs 挥发液,侧壁处设有均流网,顶部有水蒸气进气口。在降解室末端还连接有尾气处理装置,依次由排气扇、集气罩、导气管和吸收池构成。降解室与气体发生室、尾气处理装置之间均为双层球面旋转门(一层固定在降解室上,另一层可绕转轴转动),旋转门上有若干通气孔均匀排列,可灵

活实现降解室与其两侧连接装置的连通或隔断,操作性和密封性好,且布气均匀。

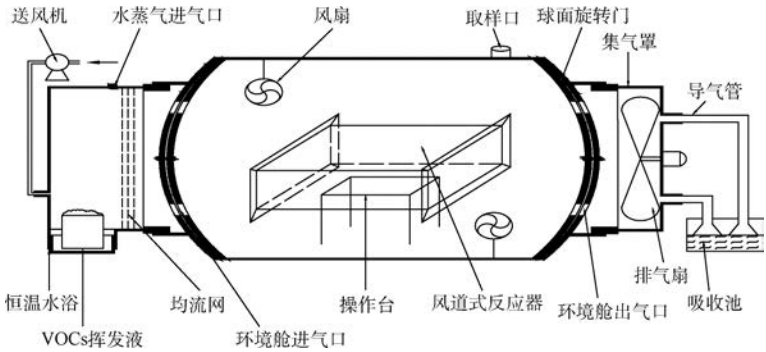


图 2 环境舱的结构示意图

Fig.2 Structure of laboratory cabin

1.2 实验方法及仪器

1.2.1 实验仪器及步骤

实验用主要测试仪器如表 1 所示。实验时环境舱内的温度控制为 $(20.0 \pm 2)^\circ\text{C}$,相对湿度为 $(50 \pm 10)\%$ 。为确保测试结果的可靠性,实验流程被重复执行多次,每次实验均按以下步骤进行:

- 1)调节环境舱内的水蒸气浓度,使相对湿度达到设定范围;
- 2)开启送风机,通过调节恒温水浴温度和旋转门开启程度,使环境舱内的 VOCs 浓度升高至设定范围;
- 3)关闭旋转门,使环境舱处于密闭状态,当舱内 VOCs 浓度稳定时,开启光催化反应器进行实验,并按一定的采样频率测定舱内 VOCs 浓度值;
- 4)舱内 VOCs 浓度不断降低,当其再次稳定时,关闭反应器;
- 5)将舱内剩余气体排入尾气处理装置进行处理。

1.2.2 操作说明

1)本实验现场取样后立刻检测样本,相关结果计算未考虑空白值的影响,亦未进行如加标回收率等质量控制的计算分析。

2)文中各 VOCs 的浓度及副产物种类的测试均利用气相色谱仪采用外标法进行检测。工作原理:首先将被检测样品注入色谱仪中,得出其波形图曲线;预测目标组分在降解过程中可能出现的副产物种类,将可能出现的副产物标准样注入色谱仪得到其标准曲线;对照被测样品曲线与各可能存在的副产物曲线的波峰位置即可确定该副产物的种类,再由波峰面积与浓度的正比关系,进一步可得各副产物的浓度值。

1.3 实验方案设计

本研究选用 1.1 节中的实验装置,反应器内的气体流量为 $15\text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$;催化剂厚度为 $1.5\text{ }\mu\text{m}$;紫外光源选择波长为 254 nm 的杀菌灯,光强为 $3.26 \times 10^3\text{ }\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在此基础上,风道式反应器降解 VOCs 的工况设计如表 2 所示。其中,在 2 组分浓度搭配中保持目标组分与单组分实验时浓度相同,便于对比分析 2 组分和单组分的降解性能,并特意增大 2 组分之间的浓度差,充分放大高浓度 VOC(影响组分)对低浓度 VOC(目标组分)的影响,还可一定程度减弱低浓度 VOC 对高浓度 VOC 的影响,从而仅需主要考虑高浓度 VOC 对低浓度 VOC 的影响。

表 1 主要测试仪器

Table 1 Instrument information for test

测量参数	仪器	精度
环境温湿度	干湿球温度计	$0.2\text{ }^\circ\text{C}$
空气流速	Testo 480 风速仪	$0.03\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
VOCs 浓度	GC-7900 气相色谱仪	与操作有关
紫外光强	UV-C 紫外辐照计	$0.1\text{ }\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$
TiO_2 负载量	FA214 精密电子天平	0.1 mg

2 结果与讨论

2.1 单组分 VOC 的光催化降解性能

单组分 VOC 的浓度变化符合总衰减曲线：

$$C_t = C_0 e^{-k_e t}$$
 (1)

式中： k_e 为总衰减常数； t 为反应时间； C_0 、 C_t 分别为初始时刻和 t 时刻的 VOCs 浓度值。各组分 VOC 的浓度降解拟合曲线及方程如图 3 所示。

反应速率 r 、转化率 R 和一次通过效率 ε 是评价净化器自身性能的重要指标,其计算公式如下：

$$r = \frac{(C_{in} - C_{out})G}{A}$$
 (2)

$$R = \frac{C_0 - C_{ss}}{C_0} \times 100\%$$
 (3)

$$\varepsilon = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}}$$
 (4)

式中： C_{in} 、 C_{out} 分别为反应器进、出口的 VOCs 浓度； C_{ss} 为光催化反应结束时的 VOCs 稳定浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； G 为反应器内的气体循环流量， $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ； A 为光催化反应面积， m^2 。

由图 3 可知,3 种 VOCs 在前 72 min 内的浓度值几乎呈线性下降,计算出的反应速率 r 和一次通过效率 ε 值均较为稳定。鉴于此,实验时长定为 72 min,分别计算出 6 个采样时刻的各 VOCs 的反应速率 r 、转化率 R 及一次通过效率 ε 值再平均,由此得出实验时长内风道式空气净化器对 3 种 VOCs 的降解性能参数,其结果如表 3 所示。结果表明,所设计的风道式空气净化器对甲醛、甲苯和苯均有良好的净化效果,在实验开始后的 72 min 内转化率可达到 60% ~ 75%,相比一般实验研究可提高约 15%。对比表 3 中数据,不难发现甲苯和苯的降解性能参数差别不大,而甲醛的 r 、 R 和 ε 均大于甲苯和苯,即在相同的实验条件下该净化器对甲苯和苯的降解能力相似,而对甲醛的降解性能更好。这可能与 VOC 的分子结构有关,甲醛为小分子亲水性化合物,更易占据活性位点发生反应;甲苯和苯分子结构相似,均为大分子芳香族化合物,不溶于水,反应较慢。

2.2 2 组分 VOCs 的光催化降解

2.2.1 2 组分 VOCs 间的相互影响

图 3 中各单组分 VOC 的浓度衰减情况可用式(1)较好的拟合,本实验中 2 组分 VOCs 中目标组分的初始浓度与单组分时相同,但其降解规律如图 4 所示并不能用式(1)拟合,这可能与 2 组分 VOCs 的反应降解过程中,目标组分的降解特性会受到另一组分不同程度的影响有关。

由图 4(a)可知,甲苯、苯对甲醛的影响较相似,两曲线较接近,且在反应开始后的 1.2 h 内,对比单组分中甲醛近似线性的降解曲线,此两曲线的甲醛浓度较为稳定,甚至略有增加。这可能与甲苯、苯的竞争吸附作用及两者的不完全氧化有关,影响组分甲苯和苯的初始浓度很高,反应时会占据较多活性点位,导

表 2 实验工况设计

Table 2 Design of experimental condition

组分数	目标组分(浓度)/ ($10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	影响组分(浓度)/ ($10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	甲醛(0.24)	—
	甲苯(0.552)	—
	苯(0.546)	—
2	甲醛(0.24)	甲苯(5.52)
		苯(6.24)
	甲苯(0.552)	甲醛(2.4)
		苯(6.24)
	苯(0.546)	甲醛(2.4)
		甲苯(5.52)

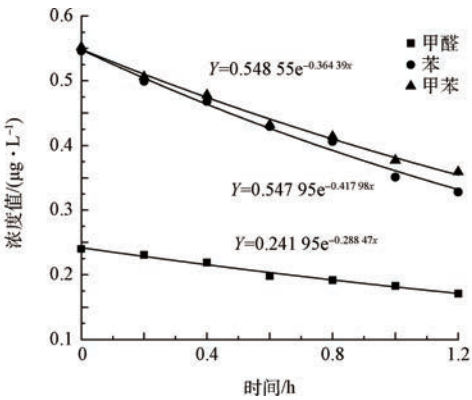


图 3 单组分 VOC 的降解

Fig. 3 Photocatalytic degradation of single VOC

表 3 净化器的降解性能参数

Table 3 Degradation performance parameters of purifier

VOC	$r/(\text{mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1})$	$R/\%$	$\varepsilon/\%$
甲醛	0.105	72.36	7.36
甲苯	0.073	63.26	5.33
苯	0.056	63.26	4.83

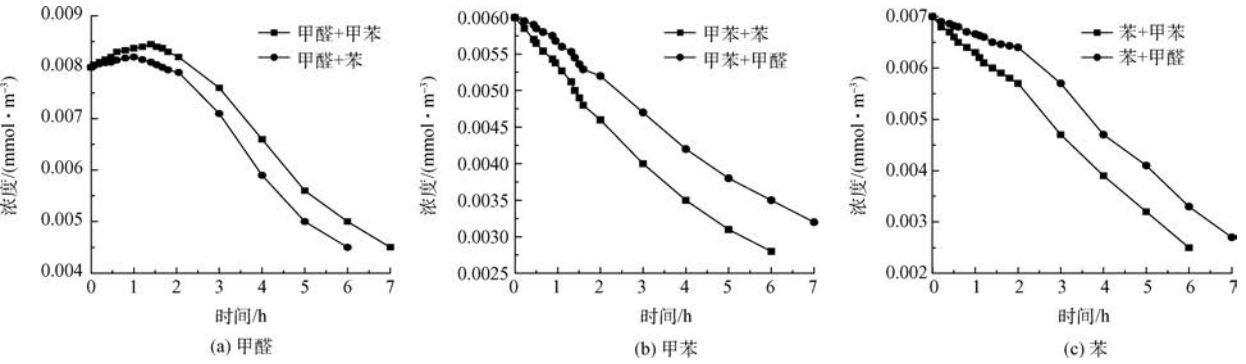


图 4 2 组分 VOCs 的降解
Fig. 4 Photocatalytic degradation of two VOCs

致甲醛的降解一定程度受阻;此外,甲苯和苯光催化反应会可能产生甲醛和乙醛等副产物导致甲醛的暂时增加。

分别对比图 4(b) 和(c) 曲线的前 1.2 h 与图 3, 可发现双组分时目标浓度的降解较单组分时缓慢;并可从图 4(b) 和(c) 中看出, 甲苯和苯的相互影响与甲醛对两者的影响是有较大差异的, 高浓度甲醛对甲苯、苯的光催化降解阻碍更大。这可能与 VOC 分子的理化特性有关, 甲苯和苯的分子结构类似, 均不溶于水且吸附键为 π 键, 而甲醛易溶于水, 吸附键为极性键。一方面, 甲醛的亲水性阻碍了甲苯和苯分子与活性点位接触;另一方面, 甲醛的吸附键类型不同, 可被不同类型的活性点位吸附。此外, 芳香烃降解时可能会生成甲醛, 当甲醛作为影响组分时, 芳香烃的降解会受到抑制。

2.2.2 2 组分 VOCs 的光催化降解性能

为进一步对比 2 组分与单组分光催化降解的异同, 分别计算 2 组分时不同影响组分下目标组分的 3 个降解性能参数, 结果如表 4 所示。

表 4 2 组分 VOCs 的降解性能
Table 4 Degradation performance of two VOCs

目标组分	影响组分	$r/(\text{mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1})$	$R/\%$	$\varepsilon/\%$
甲醛	甲苯	0.006 2	59.52	2.15
	苯	0.007 8	64.63	2.68
甲苯	甲醛	0.005 3	56.43	1.86
	苯	0.007 5	64.56	2.47
苯	甲醛	0.004 6	56.42	2.01
	甲苯	0.009 5	64.58	2.96

对比表 3 和表 4 发现, 虽然单组分和 2 组分中目标组分的浓度相同, 但前者的 r 和 ε 明显大于后者, 这也证实了目标组分的降解会受到另一组分的不同程度影响。

由表 4 中的直观计算结果亦可总结出与 2.2.1 的相同结论: 甲苯和苯无论是作为影响组分还是目标组分其实验结果均较接近; 甲醛对甲苯、苯的降解影响大于两者的相互影响, 即甲醛对两者的降解反应阻碍更大。

2.3 甲苯和苯的副产物

利用气相色谱仪对原装置进行气相检测, 并未发现副产物, 可能因副产物被吸附或其浓度过低。对装置进行改进, 在反应器的前端和中间另设两个进气口, 间歇性通入高速气流, 出口处增设吸附管, 再次进行

气相检测,结果如图 5 所示。

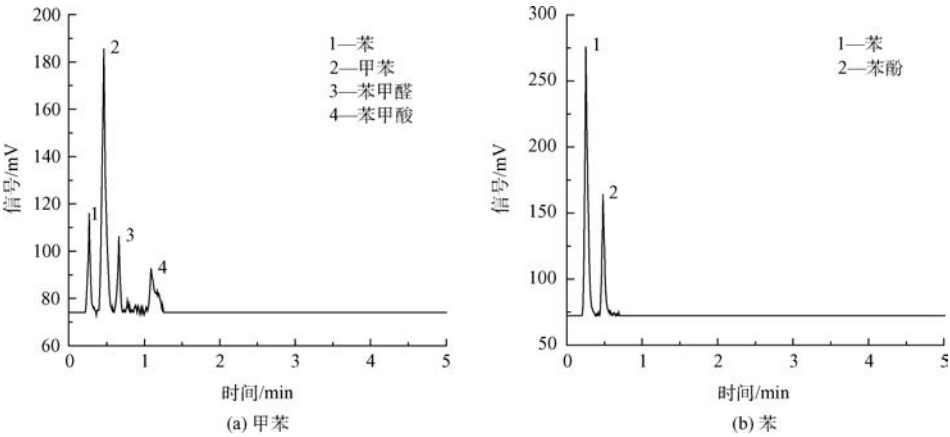


图 5 VOCs 光催化反应副产物的 GC 图谱

Fig. 5 GC spectra of photocatalytic degradation intermediates of VOCs

由图 5 可知,甲苯降解过程中多出 3 个相对较显著的新色谱峰,经外标法定性比对确定其为苯、苯甲醛和苯甲酸;苯降解过程中多出一个相对较显著的新色谱峰,经外标法定性比对确定其为苯酚。

理想状况下,若 VOCs 降解彻底,其最终产物应只为 H₂O 和 CO₂,但实际上总有副产物出现^[17]。这些副产物不仅影响反应速率,而且会因吸附导致催化剂的反应活性受阻,甚至完全失活。醛类 VOCs 降解时一般产生一些小分子醛或酸,大分子芳香类 VOCs 如甲苯和苯,已检测出其副产物中含有苯系物,这与本文实验结果吻合。深入研究发现,不同湿度下光催化降解甲苯的副产物不同,其对催化剂活性的影响亦不同^[18-19]。对于上述新副产物的产生机理及其毒性仍需深入研究。

3 结论

1)单组分 VOC 的降解实验中,风道式反应器对 3 种 VOCs 的降解性能均良好,反应开始后的 72 min 内,转化率可达 60% ~ 75%;在相同实验条件下,该净化器对甲苯和苯的降解能力类似,对甲醛的降解性能优于甲苯和苯。

2)2 组分 VOCs 的降解实验中,目标组分会受到另一组分不同程度的影响;甲苯和苯无论是作为影响组分还是目标组分其实验结果均较接近;甲醛对甲苯、苯的降解影响大于两者的相互影响,即甲醛对两者的降解反应阻碍更大。

3)直接检测原装置中甲苯和苯的光催化反应并未发现副产物,改进装置后检测到甲苯的主要副产物为苯、苯甲醛和苯甲酸,苯的主要副产物为苯酚。

参 考 文 献

[1] NOHR M, HORN W, JANN O, et al. Development of a multi-VOC reference material for quality assurance in materials emission testing[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, 407(11): 3231-3237

[2] 莫金汉, 张寅平, 杨瑞. 管状光催化反应器甲醛降解强化研究[J]. 暖通空调, 2007, 37(10): 70-72

[3] DU J, LI N. Study on indoor air quality of ceiling radiant cooling panel system integrated with displacement ventilation[J]. Lecture Notes in Electrical Engineering, 2014, 261: 497-505

[4] CHENG Y H, LIN C C, HSU S C. Comparison of conventional and green building materials in respect of VOC emissions and ozone impact on secondary carbonyl emissions[J]. Building and Environment, 2015, 87: 274-282

[5] FARHANIAN D, HAGHIGHAT F, LEE C S, et al. Impact of design parameters on the performance of ultraviolet photocatalytic oxidation air cleaner[J]. Building and Environment, 2013, 66: 148-157

- [6] DE_RICHTER R K, MING T, CAILLOL S. Fighting global warming by photocatalytic reduction of CO₂ using giant photocatalytic reactors[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 19(1): 82-106
- [7] WU Y T, YU Y H, NGUYEN V H, et al. Enhanced xylene removal by photocatalytic oxidation using fiber-illuminated honeycomb reactor at ppb level[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 717-725
- [8] 高瑞平. 光催化技术在建筑环境与设备中的应用及研究现状[J]. *科技创业家*, 2013, 36(24): 29-36
- [9] 刘鹏, 郑洁, 黄锋, 等. 管状光催化反应器降解甲醛效果及其降解模型? [J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2015, 42(6): 135-140
- [10] 郑洁, 吴思奇, 王小艳, 等. 管状光催化反应器的设计及其净化效果分析[J]. *重庆大学学报(自然科学版)*, 2016, 39(2): 146-152
- [11] 张运乾, 刘震炎, 高鹏, 等. 集中空调系统中光催化降解甲醛的实验研究[J]. *暖通空调*, 2006, 36(9): 109-112
- [12] MILLS Andrew, O'ROURKE Christopher. Photocatalytic organic synthesis in an NMR tube: CC coupling of phenoxyacetic acid and acrylamide[J]. *Catalysis Today*, 2014, 230(7): 256-264
- [13] MO J, ZHANG Y, XU Q, et al. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(14): 2229-2246
- [14] TEKE A, TIMUR O. Assessing the energy efficiency improvement potentials of HVAC systems considering economic and environmental aspects at the hospitals[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 33(2): 224-235
- [15] 卢军, 郑洁, 刘鹏, 等. 一种风道式光催化空气净化器: 中国, CN104089348A[P]. 2014
- [16] 串禾, 刘鹏, 冉彬作, 等. 一种研究光催化降解 VOC 的模拟装置: 中国, CN102614778A[P]. 2012
- [17] FARHANIAN D, HAGHIGHAT F. Photocatalytic oxidation air cleaner: Identification and quantification of by-products[J]. *Building and Environment*, 2014, 72(S1): 34-43
- [18] MO J, ZHANG Y, XU Q, et al. Determination and risk assessment of by-products resulting from photocatalytic oxidation of toluene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89(3): 570-576
- [19] SLEIMAN M, CONCHON P, FERRONATO C, et al. Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 86(3): 159-165