

新型填充式空气净化器净化甲醛效果与计算模拟

李玉华¹, 王琨^{1*}, 赵庆良¹, 张力为¹, 袁中新^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 台湾中山大学环境工程研究所, 高雄 80424)

摘要: 针对室内空气低浓度甲醛污染, 设计填充附着纳米二氧化钛玻璃珠 (3 mm) 空气净化器, 并在密闭房间内对其净化效果进行实验分析. 结果表明, 甲醛初始浓度为 0.727~1.815 mg/m³ 时, 甲醛减少 87.0%~93.8%, 并建立了该空气净化器的反应速率方程. 通过计算模拟, 证实了净化器单个装置空气分布的均匀性. 此外, 还根据质量平衡建立了有甲醛持续释放污染房间内应用空气净化器后, 甲醛浓度变化的数学模型, 并通过实验验证了模拟结果的正确性. 结果表明, 间歇性应用此空气净化器可维持室内甲醛浓度低于国家空气质量标准 0.1 mg/m³.

关键词: 空气净化器; 室内空气; 甲醛; 净化; 模拟

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)09-2659-06

Removal of Formaldehyde with Novel Packed Air Purifier and Its Computational Simulation

LI Yu-hua¹, WANG Kun¹, ZHAO Qing-liang¹, ZHANG Li-wei¹, YUAN Chung-shin^{1,2}

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Institute of Environmental Engineering, Taiwan Sun Yat-sen University, Gaoxiong 80424, China)

Abstract: A novel air purifier was designed for the removal of indoor formaldehyde. The air purifier was filled with glass beads (3 mm) coated with TiO₂. The removal efficiency of this air purifier was examined in an airtight room. The results showed that 87.0%~93.8% of the formaldehyde was removed for the initial formaldehyde concentration of 0.727~1.815 mg/m³. The reaction rate equation of the air purifier was developed. The simulation of single device of the air purifier suggested the uniformity of the air flow in the device. Besides, a mathematical model to simulate the variation of formaldehyde in a room was constructed, in which there was continuous formaldehyde emission source and the air purifier was operated. The simulation result was also proved by the experimental data. The results revealed that using the air purifier at intervals could steadily keep the formaldehyde concentration below the National Air Quality Standard of China, i. e. 0.1 mg/m³.

Key words: air purifier; indoor air; formaldehyde; purification; simulation

甲醛是我国室内空气主要污染物之一, 具有污染普遍^[1-4]、污染时间长等特点^[1]. 长期接触甲醛会对人体健康造成伤害^[5-7]. 因此, 室内甲醛污染问题亟待解决.

国内外在甲醛去除方面进行了大量研究^[8-20]. 在众多净化技术中, 光催化氧化法是研究较多、应用前景比较广阔的一种. 已有报道中, 多采用陶瓷、金属网或蜂窝状基体结构作催化剂载体, 采用固定式反应器^[13-20]进行光催化研究. 这种结构有助于准确研究光催化反应速率, 但在实际应用中, 紫外光利用率较低, 且室内污染物浓度通常为几十到几百 μg/m³, 致使气固之间传质阻力增大, 降低了甲醛转化率. 因此, 为提高甲醛转化率, 本研究设计加工一填充式光催化空气净化器, 通过对其净化效果进行实验分析, 建立净化反应速率方程. 根据质量平衡建立有污染源持续释放房间应用空气净化器后, 甲醛浓度数学模型. 并用实验数据验证模拟结果, 以期为居民提供一种经济、高效、催化剂更换方法简单的空

气净化器.

1 材料与方法

1.1 实验材料

研究选用德国 Degussa 公司 P-25 TiO₂, 含 70% 锐钛矿, 平均粒径 30 nm, BET 比表面积约为 55 m²/g. 显色剂乙酰丙酮由阿法埃莎 (Alfa Aesar) 公司生产.

1.2 反应器设计

市售空气净化器处理空气量为 40~120 m³/h, 本研究设计空气净化器处理量 43~72 m³/h. 净化器共由 6 个小的净化装置组成, 单个装置处理空气量约为 7.2~12 m³/h. 填充床反应器是所有催化反应器中单位重量催化剂所能达到转化率最高的^[21], 增

收稿日期: 2007-09-24; 修订日期: 2007-11-22

基金项目: 黑龙江省科技攻关项目 (GC04C213); 台湾中华发展管理基金委员会项目 (2004)

作者简介: 李玉华 (1977~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为空气污染控制. E-mail: lijianli-2007@163.com

* 通讯联系人. E-mail: wang02kun@126.com

加了气相污染物与催化剂接触时间,从而加大了传质量.因此,本研究设计加工空气净化器采用填充形式.单个净化装置为主体长42 cm,直径5 cm的有机玻璃管.中心安装15 W主波长365 nm紫外灯管,灯管周围填充直径3 mm,表面附着纳米二氧化钛的玻璃珠.玻璃珠本身透光性好,并且与灯管直接接触,有助于光能的充分利用.管壁开缝,管外包覆纤维滤布,管的底部安装活性炭纤维滤网.整个装置如图1所示.

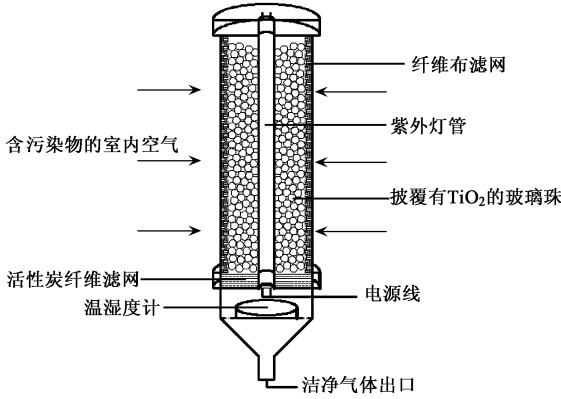


图1 单个净化装置剖面

Fig. 1 Cross-section of single purification device

运行过程中,室内空气在抽气泵作用下经纤维滤布过滤后进入处理装置,与装置中附着有纳米二氧化钛的玻璃珠相接触.气体中有机污染物被玻璃珠表面的光催化剂所吸附,并在紫外灯的照射下发生降解.少量残留在气体中未完全降解的有机污染物,进一步经由装置出口的纤维活性炭滤网吸附去除.净化后空气从装置底端流出.

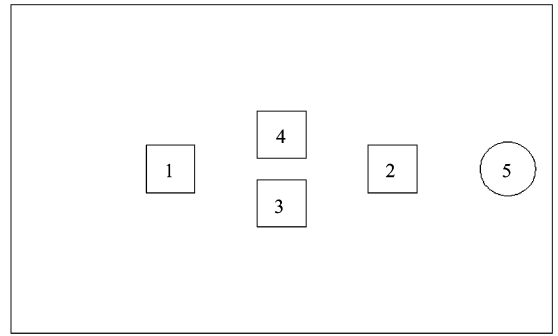
1.3 实验对象

实验在37.908 m³的洁净室内进行,房间完全不与外界相连,密闭性良好.实验前对室内空气检测,甲醛浓度低于检测限.实验过程中,房间内放置污染源、风扇以及空气净化器.

1.4 实验方法

将空气净化器及风扇放入实验房间,同时放置污染源,即质量分数为37%的甲醛溶液.通过对甲醛溶液加热使其快速挥发,同时打开风扇进行空气混合.一定时间后,选取室内2个实验点(图2),对室内甲醛持续采样分析,了解其自然衰减规律,并确定室内甲醛浓度分布的均匀性.

确定室内甲醛自然衰减规律后,开始甲醛净化实验.测定室内甲醛初始浓度后,开启空气净化器,净化器共工作60 min.以空气净化器开启时间为0



1、2. 采样点; 3. 污染源放置点; 4. 空气净化器放置点; 5. 电风扇

图2 实验房间采样点及污染源分布

Fig. 2 Distribution of pollution source and sampling point in the test room

点,在0、30、60、90、120、150和180 min测定室内甲醛浓度,并同时记录室内温、湿度及大气压力.

为了解实际污染源散发率,在确认室内甲醛浓度低于检测限情况下,将办公桌放入实验房间,测定室内甲醛浓度变化.

1.5 污染物分析方法

甲醛气体的采集使用装有吸收液的吸收瓶,采集后分析参照GB/T 15516-1995《空气质量-甲醛的测定——乙酰丙酮分光光度法》,并采用UV-160A (Shimadzu)型分光光度计进行分析.

2 结果与分析

2.1 本底实验

本研究中所有实验结果均以两实验点浓度平均值计算,两实验点甲醛浓度相关性如图3所示.结果显示,两实验点浓度相关性良好,说明实验房间内甲醛浓度分布均匀.

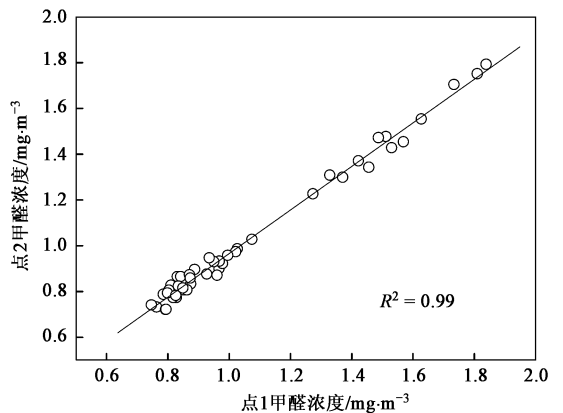


图3 两实验点甲醛浓度相关性

Fig. 3 Correlation between formaldehyde concentrations of test point 1 and point 2

通过在实验房间放入不同量甲醛溶液, 获得不同的甲醛初始浓度. 各初始浓度下, 室内甲醛衰减过程如图 4 所示. 可以看出, 高初始浓度下, 室内甲醛浓度衰减较快; 低初始浓度时, 甲醛浓度变化很少. 各初始浓度下, 室内甲醛浓度最后都达到一个近似平稳的状态. 室内甲醛浓度衰减主要是由于墙壁、风扇、空气净化器以及采样器等对甲醛的吸附. 因此, 高初始浓度时, 传质动力大, 吸附作用强, 甲醛浓度变化大; 低初始浓度时, 传质动力减小, 吸附作用变得微弱, 甲醛浓度整体变化小. 一段时间后, 物体表面对甲醛吸附与脱附达到平衡, 室内甲醛浓度趋于平稳状态.

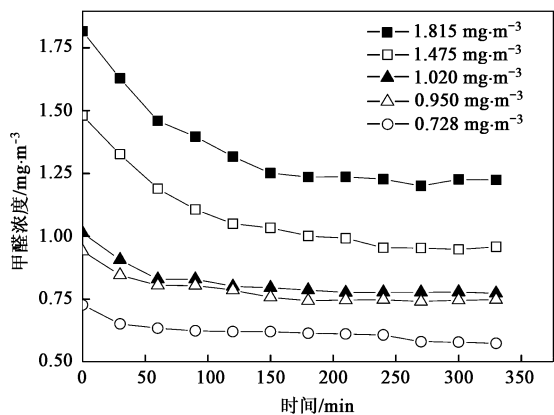


图 4 实验房间甲醛浓度自然衰减过程

Fig. 4 Time courses of HCHO concentration in test room by natural decay

2.2 空气净化器净化实验

完成甲醛自然衰减试验后, 在实验房间放入与各次衰减试验相同量的甲醛溶液, 从而获得相似的室内甲醛初始浓度. 然后开启空气净化器, 测定室内甲醛浓度随时间的变化, 结果见图 5.

图 5 结果显示, 室内甲醛浓度在空气净化器开启过程中急速下降, 净化器关闭后室内甲醛浓度基本不再变化. 与自然衰减实验结果对比, 应用空气净化器过程中, 室内甲醛浓度显著降低. 甲醛初始浓度 0.727~ 1.815 mg/m³ 时, 净化器开启过程中甲醛减少了 87.0%~ 93.8%, 说明空气净化器对室内甲醛有很好的降解作用. 净化器关闭后, 由于室内甲醛浓度较低, 吸附动力小, 且之前室内甲醛浓度较高时, 物体表面对甲醛有一定的吸附量, 所以吸附与脱附很快达到平衡, 室内甲醛浓度基本不再变化. 以上结果表明, 此空气净化器对室内甲醛有很好的去除效果, 可应用于去除室内甲醛的实践.

2.3 实际污染源散发试验

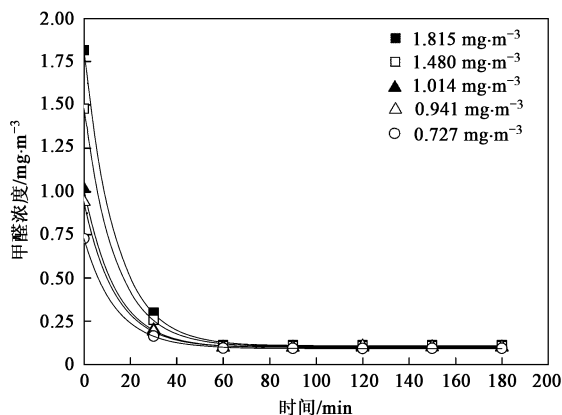


图 5 空气净化试验甲醛浓度变化过程

Fig. 5 Time course of HCHO concentration in test room by using air purifying device

现有人造板甲醛散发量测量方法^[22-26], 未直接给出污染源单位时间向室内散发的甲醛量. 所以为了解实际污染源甲醛散发率, 为空气净化器应用模拟提供数据支持, 进行实际污染源散发实验. 将多个办公桌放入实验房间, 对室内甲醛浓度进行连续检测, 发现实验房间甲醛浓度最初增长很快, 3 h 后浓度增长开始变得缓慢, 大约 10 h 后甲醛浓度开始趋于平衡, 变化甚微. 实验房间甲醛浓度随时间变化情况见图 6.

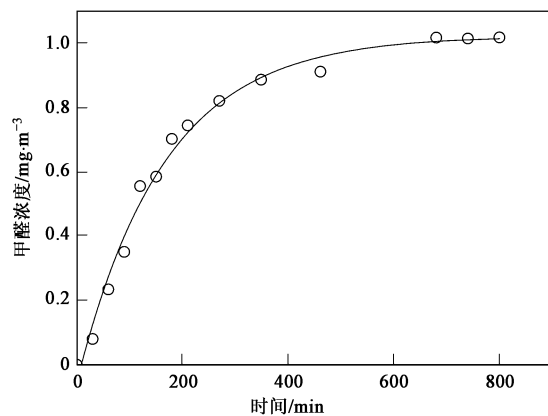


图 6 办公桌释放过程中甲醛浓度变化

Fig. 6 Time course of HCHO concentration in test room at the emission of desk

3 讨论

3.1 空气净化器空气流态模拟

填充床反应器的一个弱点就是容易形成渠道流, 使部分催化剂完全不发挥作用. 净化器内空气分布均匀可保证催化剂的充分利用, 因此, 净化器内各个装置管壁开缝采取上宽下细的形式, 使空气匀

速进入装置.

对空气净化器内单个装置空气流态进行模拟, 结果如图 7 所示. 在空气净化器单个装置内, 各点空气流速均匀, 断面上靠近灯管位置, 流速很低, 是由

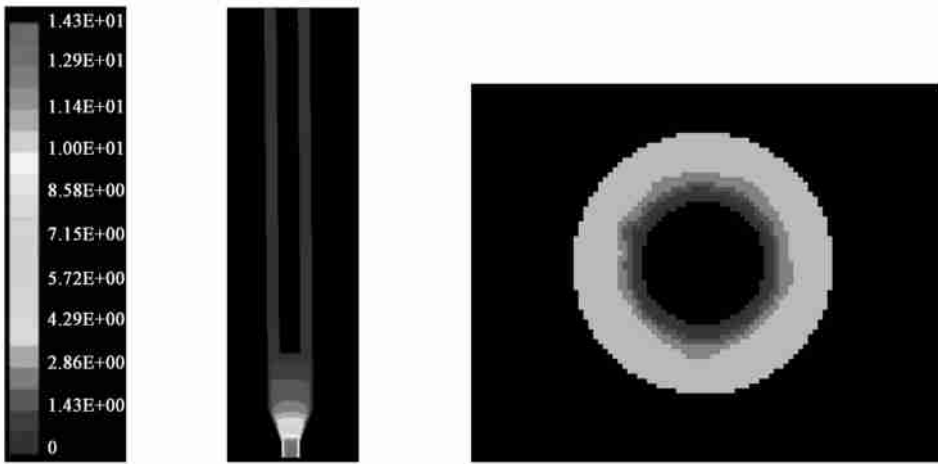


图 7 单个装置空气流态模拟结果

Fig. 7 Simulation results of the air flow pattern in single device

3.2 甲醛浓度自然衰减模式

本底实验中, 室内甲醛浓度衰减主要由吸附作用引起. 一定时间后, 室内甲醛浓度的平衡是吸附与脱附共同作用的结果. 因此, 对实验房间内甲醛, 根据质量平衡有式 (1) 成立:

$$V \frac{dc_r}{dt} = -k_1 c_r + k_{-1} S_w c_w \quad (1)$$

式中, V 为实验房间体积, 37.908 m^3 ; c_r 为实验房间甲醛浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; t 为时间, min ; k_1 为甲醛吸附速率常数, $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; k_{-1} 为甲醛脱附速率常数, $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$; S_w 为房间墙体及地板总面积, 70.66 m^2 ; c_w 为墙体及地板吸附甲醛浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

对室内两采样点检测结果表明, 室内甲醛浓度分布基本均匀. 现假设在 $t = 0$ 时, 墙体及地板表面甲醛浓度为 0, 即:

$$-\left. \frac{dc}{dt} \right|_{t=0} = \frac{1}{V} k_1 c_{t0} \quad (2)$$

由此, 以 c_{t0} 即 $t = 0$ 时室内甲醛浓度为横坐标, $-\frac{dc}{dt}$ 为纵坐标作图 (图 8), 可得吸附速率常数 $k_1 = 0.133 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

一定时间后, 室内甲醛浓度达到平衡. 此时认为吸附和脱附达到平衡, 可看作浓度随时间变化值为 0. 则有:

$$k_1 c_{\text{req}} = k_{-1} S_w c_w \quad (3)$$

于灯管的管壁阻力. 装置出口处由于管径缩小, 导致流速增大. 说明装置内玻璃珠填充部分, 空气流态均匀, 不会出现渠道流现象. 因此, 空气净化器内的光催化剂均可发挥作用.

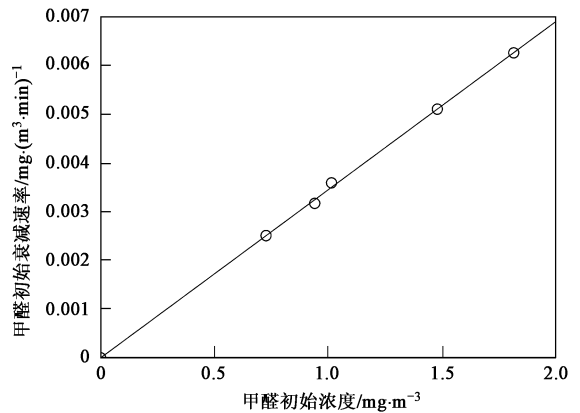


图 8 甲醛初始浓度与甲醛初始衰减速率的关系

Fig. 8 Relationship between initial rate of attenuation of HCHO and initial HCHO concentration

以 c_{req} 即室内甲醛平衡浓度为横坐标, $k_{-1} c_w$ 为纵坐标作图 (图 9), 可以看出 $k_{-1} c_w$ 数量级很小, 因此在后续计算中忽略此项.

3.3 甲醛净化模式

净化过程中, 室内甲醛浓度变化是自然衰减 (吸附) 和光催化氧化共同作用的结果. 因此, 房间内甲醛浓度的变化可表示为下面的平衡式:

$$V \frac{dc_r}{dt} = -k_1 c_r - k_3 c_r^n m \quad (4)$$

此处光催化氧化反应速率采用 Power-rate Law 等式. 前期理论研究发现, 此种反应器在本研究的甲

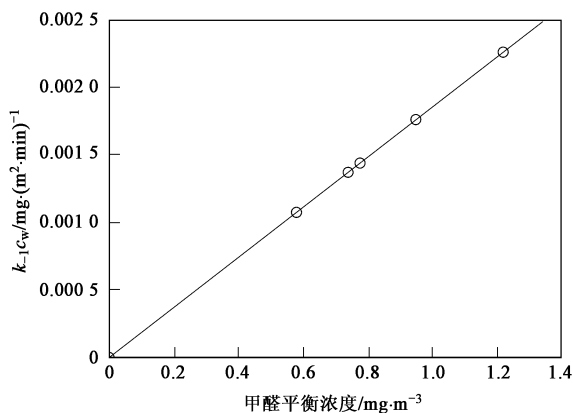


图 9 甲醛平衡浓度与脱附关系

Fig. 9 Relationship between formaldehyde equilibrium concentration and desorption

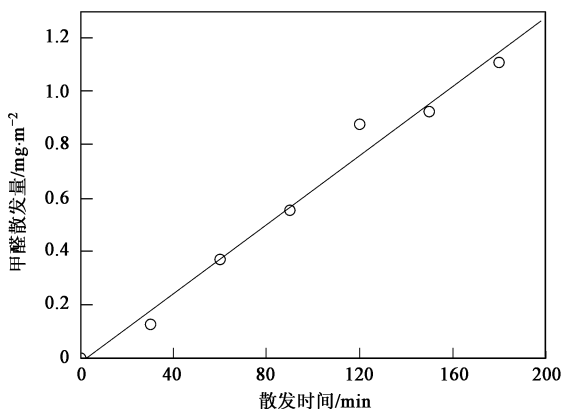


图 11 办公桌释放过程中甲醛浓度变化模拟

Fig. 11 Simulation of HCHO concentration at the emission of desk

醛浓度范围内, 反应速率遵循此规律. 式 (4) 中 m 为空气净化器所用光催化剂质量 (17.1 g). 将实验数据进行整理后, 对 $\ln\left[V \frac{dc}{dt} + k_1 c_r\right] / m$ 和 $\ln(c_r)$ 作图 (图 10), 可以得出 $k_3 = 0.0498$, $n = 1.3194$.

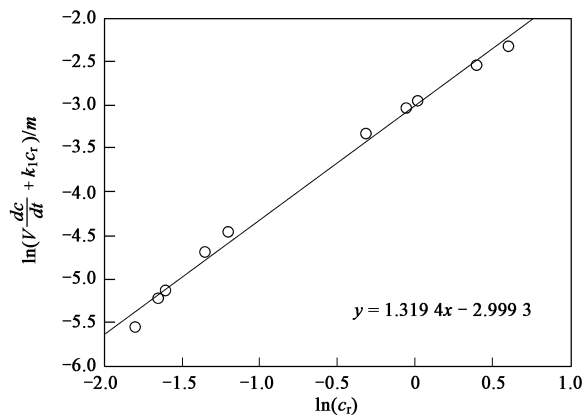


图 10 甲醛光催化反应动力学常数求解

Fig. 10 Solving process for the kinetic constant of formaldehyde photocatalytic oxidation

3.4 空气净化器应用模拟

实际房间中, 甲醛的散发源有很多, 例如墙壁、家具、生活用品、装饰物品以及一些建筑材料等. 为给空气净化器应用提供指导, 现模拟实验房间内仅有一人造板办公桌为甲醛散发源, 应用空气净化器以及净化器停止工作后室内甲醛浓度的变化.

由实际污染源散发试验结果, 实验房间甲醛浓度在最初的 180 min 内基本呈线性上升, 对其进行拟合计算 (图 11), 得出办公桌甲醛散发率为 $k_d = 0.0065 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$. 虽然实际甲醛散发速率会小于此值, 这样的计算会增加模拟的安全性.

办公桌持续释放甲醛情况下, 开启空气净化器, 对实验房间甲醛会有如下等式成立:

$$V \frac{dc_r}{dt} = -k_1 c_r - k_3 c_r^n m + k_d S_d \quad (5)$$

式中, S_d 为办公桌表面积, 3.28 m^2 . 净化过程中, 由于室内甲醛浓度较低, 近似认为办公桌持续地以线性规律释放甲醛.

应用式 (5) 模拟放入办公桌, 室内甲醛浓度平衡后空气净化器间歇工作过程. 计算结果如图 12 所示. 在室内初始浓度 $1.010 \text{ mg}/\text{m}^3$, 办公桌持续释放甲醛情况下, 开启空气净化器, 室内浓度降至 $0.050 \text{ mg}/\text{m}^3$. 停止应用净化器, 室内甲醛浓度开始上升. 达到国家标准 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$, 再次开启空气净化器. 图 12 中, 空心圆圈为实验房间采样分析甲醛浓度, 实线为应用式 (5) 模拟计算结果. 可以看出, 模拟与实验结果基本吻合, 说明间歇应用空气净化器可保持室内

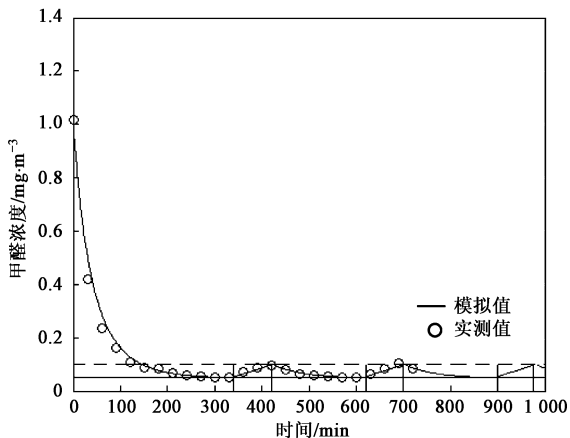


图 12 办公桌散发甲醛房间净化器应用模拟结果

Fig. 12 Simulation results for time course of HCHO concentration under continuous release of HCHO from desk by use of the air purifier

甲醛浓度在国家标准浓度以下。

4 结论

(1) 对比净化器应用前后室内甲醛浓度变化情况, 所设计加工的新型填充式空气净化器对室内甲醛净化效果显著。在甲醛初始浓度 $0.727 \sim 1.815 \text{ mg/m}^3$ 时, 空气中甲醛可减少 $87.0\% \sim 93.8\%$ 。

(2) 对空气净化器单个装置内空气流态模拟结果表明, 净化器内空气流速分布均匀, 不存在渠道流现象, 光催化剂可充分利用。

(3) 构建数学模型模拟有甲醛持续释放污染源存在时, 应用空气净化器室内甲醛浓度的变化过程。结果显示, 间歇应用空气净化器可维持室内甲醛浓度在国家标准浓度以下。

参考文献:

- [1] 张国强, 喻李葵. 室内装修谨防人类健康杀手[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2003.
- [2] 王琨, 李玉华, 赵庆良, 等. 室内空气中的甲醛检测分析及其预测模型[J]. 中国环境科学, 2004, **24**(6): 658-661.
- [3] 李世杰, 张晓杰, 郑雯. 漯河市装修居室空气污染状况调查[J]. 环境与健康杂志, 2006, **23**(1): 49-50.
- [4] 闫斌, 郭占景, 程锦隆. 石家庄市装修居室空气质量[J]. 环境与健康杂志, 2006, **23**(1): 44-45.
- [5] 翟敏, 岳喜同, 刘慧. 装修居室甲醛污染对人体健康的影响[J]. 环境与健康杂志, 2003, **20**(2): 83.
- [6] 刘杰, 姚汉超, 陈茂林, 等. 人造板材释放的甲醛所致遗传毒性的研究[J]. 环境科学学报, 2003, **23**(5): 679-682.
- [7] Conolly R B, Kimbell J S, Janszen D B, *et al.* Dose response for formaldehyde-induced cytotoxicity in the human respiratory tract [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2002, **35**: 32-43.
- [8] 王文超, 周仕学, 姜瑶瑶, 等. 室内甲醛污染治理技术的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2006, **29**(9): 106-108.
- [9] Zhou J, Mullins D R. Adsorption and reaction of formaldehyde on thin film cerium oxide [J]. *Surface Science*, 2006, **600**: 1540-1546.
- [10] de Lima R B, Massafra M P, Batista E A, *et al.* Catalysis of formaldehyde oxidation by electrodeposits of PtRu [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, **603**: 142-148.
- [11] Seiki T, Naohito K, Takeo N, *et al.* Removal of Formaldehyde by Activated Carbons Containing Amino Groups [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, **214**: 106-108.
- [12] 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.
- [13] 鹿院卫, 马重芳, 夏国栋, 等. 室内污染物甲醛的光催化氧化降解研究[J]. 太阳能学报, 2004, **25**(4): 542-546.
- [14] Obee T N, Brown R T. TiO₂ photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1, 3-butadiene [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**: 1223-1231.
- [15] 钱昱, 李梅, 路庆华. 纳米二氧化钛光催化降解空气中甲醛影响因素的研究[J]. 实验室研究与探索, 2004, **23**(12): 12-16.
- [16] Ao C H, Lee S C, Yu J Z, *et al.* Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO₂: effects on the presence of NO, SO₂ and VOCs [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **54**: 41-50.
- [17] Peng J, Wang S. Performance and characterization of supported metal catalysts for complete oxidation of formaldehyde at low temperatures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **73**: 282-291.
- [18] 杨莉萍, 刘震炎, 施建伟, 等. 负载 TiO₂ 的泡沫镍网光催化降解甲醛的膜厚优化[J]. 中国环境科学, 2007, **27**(3): 404-408.
- [19] 杨庆, 郭奋, 邢颖, 等. TiO₂ 多孔性薄膜光催化降解低浓度甲醛[J]. 环境科学, 2005, **26**(4): 35-39.
- [20] 丁震, 冯小刚, 陈晓东, 等. 金属泡沫镍负载纳米 TiO₂ 光催化降解甲醛和 VOCs [J]. 环境科学, 2006, **27**(9): 1814-1819.
- [21] Fogler H S. *Elements of chemical reaction engineering* [M]. (3rd edition). Prentice Hall, 1999.
- [22] 罗文圣, 兴丰, 井学伟, 等. 室内空气中甲醛浓度与人造板使用量的关系[J]. 木材工业, 2006, **20**(5): 24-26.
- [23] 梅长彤. 大室法条件下人造板的甲醛散发量[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2001, **25**(5): 49-51.
- [24] 曾海东, 张寅平, 王庆苑, 等. 用密闭小室测定建材 VOC 散发特性[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2004, **44**(6): 778-781.
- [25] Kim S, Kim J A, Kim H J, *et al.* Determination of formaldehyde and TVOC emission factor from wood-based composites by small chamber method [J]. *Polymer Testing*, 2006, **25**: 605-614.
- [26] Que Z, Funano T, Katoha S, *et al.* Evaluation of three test methods in determination of formaldehyde emission from particleboard bonded with different mole ratio in the urea-formaldehyde resin [J]. *Building and Environment*, 2007, **42**: 1242-1249.