

文章编号: 1671-6612 (2019) 01-011-5

含有高锰酸钾氧化剂的 空气净化器去除甲醛的应用研究

蒋昊¹ 狄育慧¹ 文力¹ 陈堃² 牛立科³

(1. 西安工程大学城市规划与市政工程学院 西安 710048;

2. 西安创洁环境科技有限公司 西安 710065

3. 烟台宝源净化有限公司 烟台 264003)

【摘要】 选用管状式反应器测试不同载体的高锰酸钾氧化剂在气密室内氧化气态甲醛的效果,并用板式反应器测试了氧化剂对甲醛的累计去除量。结果表明:载体选用活性氧化铝时高锰酸钾氧化甲醛的效果最好,其甲醛的累计去除量为理论值的42%;对管状式反应器中3种用量的氧化剂进行测试,当风量为300m³/h时甲醛的一次通过率为21.88%~69.33%;氧化剂用量为1.25kg时管状式反应器的净化效能在合格级范围,氧化剂用量在2.5kg以上时管状式反应器的净化效能在高效级范围。通过对比分析风量为300m³/h和600m³/h时甲醛的一次通过率可知,风量为300m³/h时氧化剂的性能较高。

【关键词】 高锰酸钾; 甲醛; 氧化; 一次通过率; 净化效能

中图分类号 X511 文献标识码 A

Application of Air Purifier Containing Potassium Permanganate Oxidant to Remove Formaldehyde

Jiang Hao¹ Di Yuhui¹ Wen Li¹ Chen Ye² Niu Like³

(1.Xi'an Polytechnic University, School of urban planning and municipal engineering, Xi'an, 710048;

2.Xi'an Chuangjie Environmental Technology Co., Ltd, Xi'an, 710065;

3.Yantai Baoyuan purification Co., Ltd, Yantai, 264003)

【Abstract】 The effects of oxidation of gaseous formaldehyde with potassium permanganate oxidants with different kinds of carriers were investigated in a tubular reactor. It was tested in a plate reactor which was the accumulative amount of formaldehyde removal by oxidant. The experimental results showed that the oxidation of formaldehyde by potassium permanganate is the best when the carrier is active alumina. And the cumulative removal of formaldehyde is 42% of the theoretical value. The oxidants with three dosage in tubular reactor were tested. The primary pass rate of formaldehyde was 21.88% to 69.33% when air volume was 300m³/h. The purification efficiency of the tubular reactor is within the qualification level when the amount of the oxidant is 1.25kg. The purification efficiency of the tubular reactor is in the high efficiency level when the amount of the oxidant is above 2.5kg. By comparing and analyzing the primary pass rate of formaldehyde at 300m³/h and 600m³/h, it can be seen that the oxidant has higher performance when the air volume is 300m³/h.

基金项目: 西安市城市公路隧道空气污染物浓度分布及通风方式研究 2017074CG/RC037 (XAGC012)

作者简介: 蒋昊 (1992.02-), 男, 在读硕士研究生, E-mail: 378943894@qq.com

通讯作者: 狄育慧 (1964.02-), 女, 博士, 教授, E-mail: 470836165@qq.com

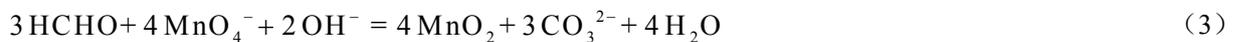
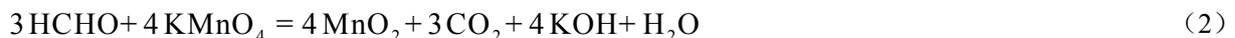
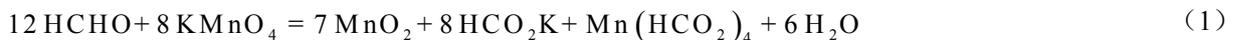
收稿日期: 2018-04-28

【Keywords】 Potassium permanganate; Formaldehyde; Oxidation; Primary pass rate; Purification efficiency

0 引言

据调查,人类大约有 80%以上时间是在室内度过的,室内空气质量的好坏直接关系到人们的身体健康^[1]。室内主要污染物包括甲醛、甲苯、二甲苯等,其主要来源于人造板、涂料等装修建材^[2],其中甲醛具有很强的毒性,是致癌和致畸形的物质,长期接触甲醛会导致记忆力下降、慢性呼吸道疾病、神经系统紊乱,甚至会引发各类癌症。流行病学的调查显示,长期接触甲醛的人易患鼻咽、皮肤和消化道癌症。因此,室内甲醛的危害越来越引起了人们的关注^[3-5]。

目前处理室内污染物常用手段有光催化、吸附^[6,7]、贵金属催化氧化等。吸附方法主要包括物理吸附和化学吸附。物理吸附主要依靠分子间范德华力作用进行吸附,常见的是活性炭^[8]。化学吸附主要是将化学物质负载至具有一定吸附性能的载体上,先将吸附质吸附于载体上,进而使吸附质分子与吸附剂分子发生电子的转移、交换或共用,形成



由于反应过程中高锰酸钾的过量及其强氧化性,会造成甲醛与高锰酸钾按照式(1)、(2)同时发生反应,且在反应过程中会产生少量的碱性物质,使反应向式(3)方向进行。

故本文利用浸渍法将 KMnO_4 负载于活性氧化铝、5Å球形分子筛以及膨胀珍珠岩,测试了负载高锰酸钾后氧化剂对气态甲醛的去除效果,并且探讨了高锰酸钾去除甲醛的机理,同时对改装并含有高锰酸钾氧化剂的空气净化器去除甲醛的效果进行了应用研究,以确定该类净化器的净化潜能。

1 氧化剂的合成与制备

由前文可知,氧化剂选择高锰酸钾,实验用载体分别选择 3~5mm 的活性氧化铝、5Å球形分子筛以及膨胀珍珠岩。由于膨胀珍珠岩的密度小于其余两种载体,且受实验条件的限制,因而载体的用量按照同等体积来确定。之后用去离子水配置等量且浓度均为 0.4mol/L 的高锰酸钾溶液,然后将上述三种等体积的载体洗净、烘干并浸泡于上述溶液

化学吸附键;现阶段常用的吸附载体有活性炭、活性氧化铝、分子筛以及膨胀珍珠岩等。

活性氧化铝(Al_2O_3)是常用做脱水吸附剂与色谱吸附剂,更重要的可作为催化剂载体^[9];分子筛是一种人工合成的具有筛选分子作用的水合硅铝酸盐或天然沸石,不同孔径的分子筛可以筛选不同的物质^[10];膨胀珍珠岩是天然酸性玻璃质火山熔岩,经高温下煅烧后体积膨胀 15 倍以上而得到^[11],其特点是密度小、化学稳定性好、吸附性好以及防火等^[12]。

由于高锰酸钾具有强氧化性,在中性条件下可与室内气态甲醛发生化学反应,理论上可以生成 CO_2 、 H_2O 以及 MnO_2 ,同时 MnO_2 对甲醛也有一定的催化降解作用,且不同晶型结构的 MnO_2 对甲醛的催化效果不同^[13-16],因此理论上含有高锰酸钾的氧化剂具备高效去除甲醛的能力,反应方程式如下^[17];

一定时间,最后取出并烘干即可制得不同载体的高锰酸钾氧化剂。

2 实验装置设计

2.1 反应器结构设计

根据市场上常见反应器与滤芯结构,设计了管状式反应器和板式反应器,其中板式反应器尺寸较小,用于测试氧化剂的寿命,管状式反应器用于测试氧化剂降解甲醛的效果。

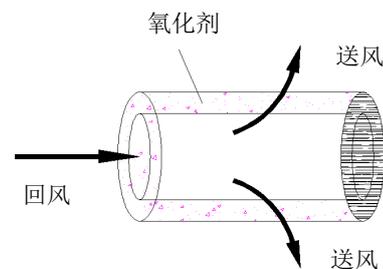


图1 管状式反应器

Fig.1 Tubular reactor

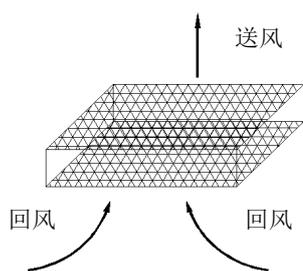


图 2 板式反应器
Fig.2 Plate reactor

2.2 实验系统设计

选用一款家用空气净化器按照管状式反应器进行改装,并在气密室中进行高锰酸钾降解甲醛的效果测试,模拟空间尺寸为 3m×5m×2.8m,空间的顶部安装一个吊扇,中部放置改装的空气净化器,左边墙壁的上部设置甲醛进气口,下部设置排气口,待测试结束后排气,如图 3 所示。

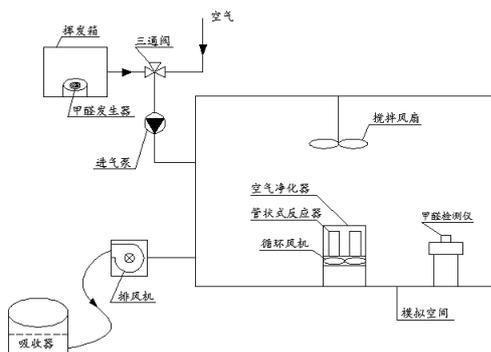


图 3 气密室示意图
Fig.3 The diagram of gas chamber

选用一款车载空气净化器按照板式反应器进行改装,放置于玻璃仓中测试高锰酸钾氧化铝球的寿命,玻璃仓尺寸为 1m×1m×1m,且全部由玻璃制作,顶部设置进气口,内部设置搅拌风机,待测试结束后打开顶部玻璃盖板排气,如图 4 所示。

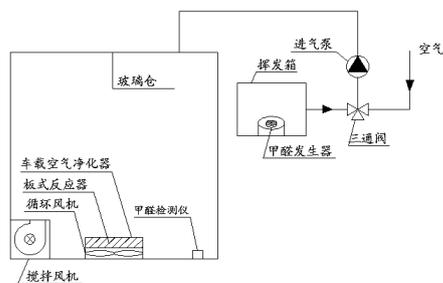


图 4 玻璃仓示意图
Fig.4 The diagram of glass bin

3 实验数据与分析

为保持氧化剂测试过程的可对比性,故气密室中甲醛的初始浓度控制在 $1.0 \pm 0.2 \text{mg/m}^3$ 。

3.1 不同种类载体的氧化剂降解甲醛的测试与分析

实验用载体分别选择膨胀珍珠岩、分子筛以及活性氧化铝,反应器选择管状式反应器,风机风量设定为 $300 \text{m}^3/\text{h}$;由于管状式反应器的容积固定为 4L,因而各氧化剂均按照 4L 的容积来装填,通过测量可知分子筛与活性氧化铝各可装填 2.5kg,膨胀珍珠岩可装填 450g,测试结果如图 5 所示。

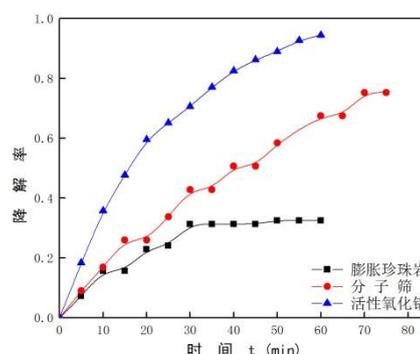


图 5 不同载体的氧化剂效果测试

Fig.5 Effect test of catalysts with different carriers

由图 5 可知在相同的时间内甲醛的降解速度由快到慢的依次是:活性氧化铝>分子筛>膨胀珍珠岩,分析可知由于膨胀珍珠岩的吸水率太高导致氧化剂溶液全部被吸收,内部微孔被堵塞,使得反应仅能在表面进行,缩短了甲醛在氧化剂表面的滞留时间从而降低了反应速率。而分子筛与活性氧化铝相比,选用的分子筛的有效孔径过小,仅为 0.5nm,相比之下活性氧化铝的有效孔径约为 3~6nm^[17],而甲醛分子的等价直径为 0.45nm,与分子筛的孔径相近,从而阻碍了甲醛分子在球形分子筛内部的扩散,因此降解速度慢于活性氧化铝。故氧化剂载体选择活性氧化铝。

3.2 管状式反应器的测试与分析

根据上述实验结果可得,实验用载体选择活性氧化铝,因而改装空气净化器结构以及增添管状式反应器的个数,使装填的氧化剂质量分别为 1.25kg、2.5kg 以及 5kg,并分别在 $300 \text{m}^3/\text{h}$ 和 $600 \text{m}^3/\text{h}$ 的条件下进行测试,测试结果如图 6、图 7 所示。

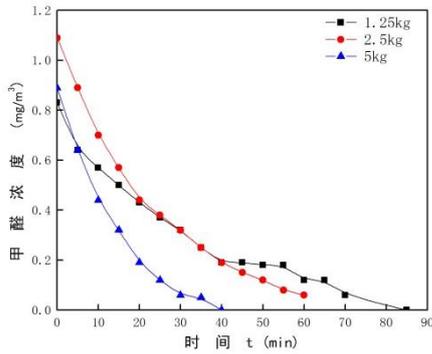


图 6 300m³/h 时管状式反应器的测试数据

Fig.6 Test data of tubular reactor with 300m³/h

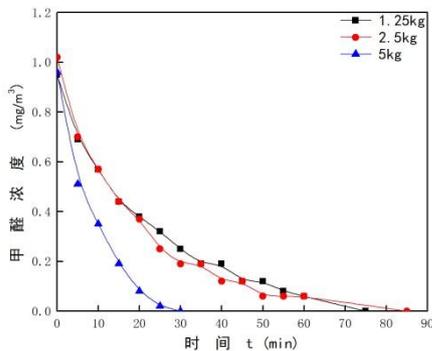


图 7 600m³/h 时管状式反应器的测试数据

Fig.7 Test data of tubular reactor with 600m³/h

由图 6 可知，风机风量在 300m³/h 时，氧化剂用量为 1.25kg、2.5kg 以及 5kg 时，气密室内甲醛浓度降至国标(0.1mg/m³)用时分别为 70min、55min 以及 30min；由图 7 可知，风机风量在 600m³/h 时，氧化剂用量为 1.25kg、2.5kg 以及 5kg 时，气密室内甲醛浓度降至国标（0.1mg/m³）用时分别为 55min、50min 以及 20min。

由于目前氧化剂一次通过率的测试通常选用固定床反应器，这种测试手段应用的特点是污染物浓度高，氧化剂用量少，反应空速大，但是却无法反映实际生活中的应用场景，因此使用环境舱检测法更为贴合实际。故本文选择环境舱检测法进行分析研究。

通过对气密室内甲醛的浓度列质量守恒方程可得^[19]：

$$\begin{aligned} \therefore V \frac{dC}{dt} &= -(k_n V + G \varepsilon) C \\ \therefore \ln C_t &= -\left(k_n + \frac{G \varepsilon}{V}\right) t + \ln C_0 = -k_e t + \ln C_0 \end{aligned}$$

式中：C 为舱内污染物实时浓度，mg/m³；V

为模拟舱容积，m³；t 为时间，min；G 为循环流量，m³/min；k_e、k_n 为有反应器、无反应器时的总衰减和自然衰减常数，min⁻¹；ε 为一次通过效率。

经过两次自然衰减测试取平均值可得 k_n=0.00415，而 k_e 的详细计算结果见表 1。

表 1 管状式反应器 k_e 测试结果

氧化剂用量	300m³/h		600m³/h	
	k _e	ε	k _e	ε
1.25kg	0.0302	21.88%	0.04328	16.43%
2.5kg	0.04681	35.83%	0.04913	18.89%
5kg	0.08669	69.33%	0.14585	59.14%

根据上述测试与计算结果可知，在各氧化剂用量下，虽然风机风量为 600m³/h 时降解速度更快，但一次通过率 ε 却小于 300m³/h 的计算结果，造成该现象的主要原因是房间内气流循环次数加大，提升了降解速率，与此同时污染物在氧化剂表面的滞留时间变短，氧化剂的性能下降，因此在室内空间中风量为 300m³/h 时则能够更好发挥氧化剂的性能。故风量选择为 300m³/h。

3.3 管状式空气净化器的净化效能

根据规范可知净化器的净化效能分级见表 2，空气净化器的净化效能为^[20]：

$$\eta = \frac{CADR}{P} \quad (4)$$

式中：η 为净化效能，m³/(W·h)；CADR 为洁净空气量，mg/m³；P 为输入功率，W；

表 2 净化器对气态污染物的净化效能分级

净化效能等级	净化效能 η/[m³/(W·h)]
高效级	η ≥ 1.00
合格级	0.50 ≤ η < 1.00

利用公式（1）计算在 300m³/h 时管状式反应器的净化效能，如表 3 所示。

表 3 改装空气净化器的净化效能

氧化剂装填量	CADR/(m³/h)	P/W	η
1.25kg	65.646	100	0.65646
2.5kg	104.958	100	1.04958
5kg	208.026	100	2.08026

由表3可知氧化剂的用量在1.25kg时的净化效能等级已达到合格级,在2.5kg以上时达到了高效级。由于受测试条件所限,选用的风机能耗较高造成了净化效能等级的下降,若采用目前常见的直流变频风机则可以保证在不影响净化效果的同时大幅提高净化能效等级。

3.4 板式反应器的测试数据与分析

根据上述实验结果选择活性氧化铝作为氧化剂的载体,并用板式反应器测试其寿命,其尺寸为160mm×90mm×17mm,通过测量可知板式反应器的氧化剂装填量为30g,风机风量为25m³/h;测试终止指标为氧化剂的内部全部变色。初始总衰减系数的测试如表4。

表4 初始总衰减系数

Table 4 Initial total attenuation coefficient

总衰减系数	第一组测试	第二组测试	第三组测试
k_e	0.1271	0.179	0.1944

根据上述三组数据平均后可得,初始总衰减系数为 $k_{e0}=0.167$ 。

选择30g的新氧化剂进行寿命测试,经过12次高浓度测试后,氧化剂内部的紫色全部消失,此时甲醛测试的总衰减系数为 $k_{em}=0.0284$,降至初始值的17%,至此氧化剂共计去除甲醛180mg。

根据上述反应方程式可知甲醛的理论最大去除量约为427mg,但是在实际中由于高锰酸钾的强氧化性会与空气中的某些物质发生化学反应而被消耗,因而甲醛的实际去除量仅为理论值的42%,同时反应产物MnO₂对甲醛也具备一定的催化氧化功能。因此高锰酸钾氧化铝球具有高效去除甲醛的能力。

4 结论

根据上述各实验结果与分析研究可得如下结论:

(1) 氧化剂载体选择活性氧化铝时,高锰酸钾去除甲醛的效果明显,且优于5Å分子筛与膨胀珍珠岩,故之后的氧化剂载体均选用活性氧化铝;

(2) 风机风量为300m³/h时从计算所得的一次通过率 ε 更大,此时氧化剂的性能更优,但是风量在600m³/h时甲醛的降解速度较快,其主要原因

是房间内气流循环次数加大,提升了降解速率;

(3) 风量设定为300m³/h,当氧化剂用量在1.25kg时,管状式反应器的净化效能为合格级,当氧化剂用量在2.5kg以上时净化效能达到高效级;且若采用直流变频风机则可以不影响净化效果的同时大幅提高净化能效等级;

(4) 选用板式反应器测试30g新氧化剂寿命,经过12次高浓度测试后,氧化剂内部的紫色全部消失,总衰减系数降至初始值的17%,至此氧化剂共计去除甲醛180mg,去除量为理论值的42%,同时根据文献可知反应产物MnO₂对甲醛也具备一定的催化氧化功能,因此高锰酸钾氧化铝球具有高效去除甲醛的能力。

参考文献:

- [1] 武志富,范方方.活性炭负载高锰酸钾用于吸附室内有害气体——甲醛[J].广西民族大学学报(自然科学版),2017,23(2):87-92.
- [2] 朱晓兵,金灿,李小松,等.LED可见光下Au/TiO₂光催化氧化甲醛表观动力学[J].化工学报,2017,68(S1):196-203.
- [3] Longhui Nie, Jianguo Yu, Mietek Jaroniec, et al. Room-temperature catalytic oxidation of formaldehyde on catalysts[J].Catal. Sci. Technol, 2016,(6):3649-3669.
- [4] 程慧芳,王健,于婉,等.室内空气甲醛污染及其对健康的危害[J].中国科技信息,2011,(12):25-27.
- [5] 马天,曾令平,罗张怡.室内主要污染气体——甲醛、TVOC的快速检测方法评述[J].中国测试技术,2004,(5):77-78,57.
- [6] 陆朝阳,李爱民.活性炭对芳香有机物的吸附作用力研究进展[J].离子交换与吸附,2011,27(5):474-480.
- [7] 林莉莉,邱兆富,韩晓琳,等.吸附气相甲醛活性炭的选型研究[J].环境污染与防治,2013,35(12):19-25.
- [8] 陈诚,任庆功,徐庆瑞,等.板栗壳活性炭对重金属离子吸附性能研究[J].离子交换与吸附,2014,30(1):29-38.
- [9] 朱慧琴.催化剂载体三氧化二铝制备工艺条件优化[J].广东化工,2014,41(7):58-59.
- [10] Hye-Ryeon Yu, SehoCho, ByongChol Bai. Effects of fluorination on carbon molecular sieves for CH₄/CO₂ gas separation behavior[J].Int J Greenhouse Gas Control, 2012,10:278.

(下转第20页)