

室内微污染有机废气的纳米光催化处理

回 滨

(鞍山市环境保护研究所 鞍山 114006)

摘 要 室内装修产生的污染严重影响人们的身体健康,纳米和光催化技术是国际上新出现并普遍认为是最有应用化前景的高新技术,介绍了应用 TiO_2 纳米光催化技术治理室内空气污染的方法,能在常温下高效、稳定地分解污染物,其处理效果明显,无二次污染,适合室内空气中有害污染物净化。

关键词: 二氧化钛 纳米光催化 室内污染处理

Abstract The pollution generated by fitting up rooms seriously affects health of human being. Nanometrical technique and light catalysis appear in the world recently and are generally considered as the most prospective technique. This article introduced the handling of pollution in rooms by TiO_2 nanometrical light catalysis. This method can decompose the pollution effectively and stably in normal temperature without secondary pollution. It is the most suitable for handling of the pollution in room.

Keywords: TiO_2 nanometrical light catalysis handling of pollution in rooms

1 前言

鞍山市环境监测中心站从 2002 年初开展室内空气监测工作,至今已监测 90 余户,检测结果表明,甲醛的超标率为 84.9%,超标范围在 1.10~11.4 倍;苯的超标率为 59.3%,超标范围在 1.10~22.9 倍;二甲苯的超标率为 36.1%,超标范围在 1.10~21.3 倍,室内污染已严重影响住户的生活质量和损害人们的身体健康,已引起公众的普遍关注,所以利用简单、有效、实用的技术对其进行净化处理,以确保住户的健康已成为迫在眉睫的问题。

室内空气净化的方法有很多,纳米材料光催化环境治理技术是国际上新出现并普遍认为是治理低浓度有机废气方面很有应用化前景的高新技术之一,其优点在常温下对各种有机和无机污染物进行分解、能耗低、无二次污染,适合于室内污染空气中有害污染物的分解、净化。

选择甲醛为目标污染物,因为各种装修材料的应用使甲醛成为最广泛的室内污染物。

2 光催化净化的原理

光催化净化的工作原理是利用半导体光催化剂(TiO_2)在一定波长的光线(紫外光)照射下受激产生高能电荷—电子—空穴,空穴分解催化剂表面吸附的水产生氢氧自由基,电子使其周围的氧还原成活性离子氧,从而具备极强的氧化—还原作用,将吸

附在催化剂表面的污染物氧化或还原成无害物(如 CO_2 、 H_2O 、 H_2 、 N_2)从而达到净化空气的目的。

纳米光催化剂具有独特的不同于体相光催化剂的物理和化学性质,纳米半导体光催化剂产生量子效应造成其表现出独特的性质,例如具有较大的比表面积、特殊的光学性质、较强的光催化活性等等,其净化效果很强。

3 甲醛有机污染气体模拟反应系统

3.1 光催化反应器的制造

光催化反应器主要由下方的进气口、上方的出气口、圆筒形反应器、光源组成。作为光源选择紫外灯。涂纳米二氧化钛薄膜的玻璃纤维布即净化网缠绕在紫外灯管上。此反应器为连续式反应器,催化剂负载在玻璃纤维布上。

3.2 污染气体模拟发生

利用动态配气法的饱和蒸汽法模拟含有一定浓度甲醛的空气。

4 污染气体检测方法

甲醛的测定方法采用 GB/T15516—1995 空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法,标准曲线见图 1。

5 纳米光催化材料的制备和表征

5.1 催化剂选择

选择半导体催化剂 TiO_2 ,它的显著优点是在于

能有效吸收光谱中的弱紫外辐射部分,氧化还原性

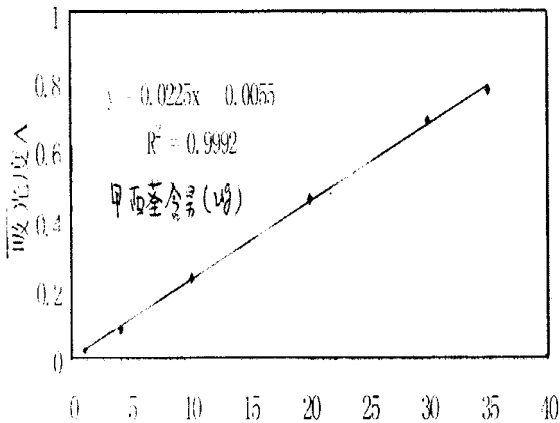


图 1 测定甲醛标准曲线

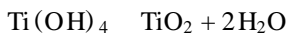
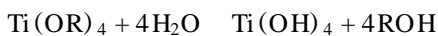
较强,价廉无毒等方面。TiO₂ 是一种 n 型半导体,带隙能(E_{bg})为 3.2eV,相当于波长为 387.5nm 的光子能量。

5.2 催化剂的制备

采用溶胶 - 凝胶法制备多孔纳米二氧化钛薄膜。TiO₂ 晶型有三种:板钛型、锐钛型、金红石型,制备锐钛型纳米 TiO₂。

溶胶 - 凝胶法(Sol - Gel 法)是制备纳米材料最常用的方法之一。该法是将金属醇盐或无机盐类协调水解得到均相溶胶后,加入溶剂、催化剂、螯合剂等形成无流动性水凝胶,再于一定条件下转为均一凝胶,最后得到超细化产物。首先制取包含金属醇盐和水均相溶液,以保证醇盐的水解反应在分子平均的水平上进行。

溶胶凝胶法的化学过程:



在成功制取 TiO₂ 纳米催化剂后,又经过实验成功地制取了效果更好的复合型 TiO₂ 纳米催化剂。

5.3 纳米光催化材料的制备

首先对玻璃纤维进行前处理,然后将处理后的玻璃纤维布匀速浸入成熟的溶胶中,经多次提拉、干燥、热处理后,制得纳米光催化材料。

5.4 光催化膜的表征

二氧化钛薄膜 XRD 图,见图 2。

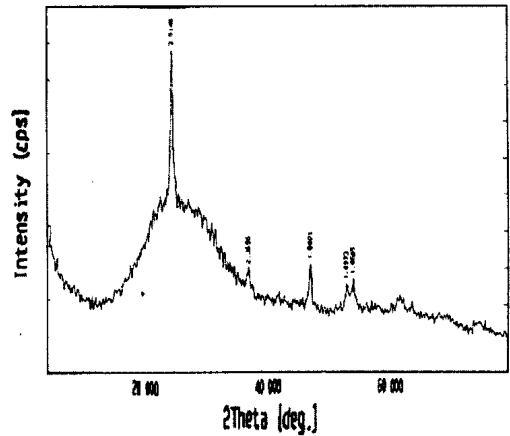


图 2 二氧化钛薄膜 XRD 图

(1) X 射线衍射表征(XRD)结果

依据 XRD 衍射图,利用 Scherrer 公式,用衍射峰的半高宽 FWHM 和位置(2)计算光催化材料(二氧化钛薄膜)的粒径为 18.21nm, TiO₂ 的晶型为锐钛矿,表明制备的光催化材料为锐钛矿型纳米 TiO₂,晶粒大小为 18nm。

(2) 光学特性表征结果

光学特性表征结果表明:制备的 TiO₂ 膜很好地控制了 TiO₂ 的晶粒尺寸长大, TiO₂ 膜的吸收边缘波长发生“蓝移”现象,这是纳米材料的一个例证。

(3) 扫描电镜表征(SEM)结果

从扫描电镜图可见:纳米 TiO₂ 薄膜均匀、连续地涂在玻璃纤维上,没有脱落,结合的很好。从 SEM 图中,还可看到膜很薄,表面由一些小于 1μm 的小颗粒致密地聚集在一起,膜的厚度不超过 1μm。

6 光催化降解甲醛效率

二氧化钛薄膜对低浓度甲醛气体的光催化实验结果见表 1。

表 1 低浓度光催化实验结果

反应器进口甲醛浓度 (mg/m ³)	光催化反应器出口浓度 (mg/m ³)	去除率
116.55	52.53	54.8%

纳米二氧化钛薄膜对低浓度甲醛气体的光催化降解效果较好,在短的停留时间内,模拟污染气体中甲醛浓度降到原来的一半。

二氧化钛薄膜对高浓度甲醛气体的光催化实验

结果见表 2。

表 2 高浓度光催化实验结果 mg/m^3

反应器进口甲醛浓度	光催化反应器出口浓度	去除率
283.80	168.28	40.7 %

纳米二氧化钛薄膜对高浓度甲醛气体的光催化降解效果也较好,在短的停留时间内模拟污染气体中甲醛浓度降到原来的 40 %,高浓度污染物去除效率比低浓度污染物去除效率略低。光催化效率和活性持续时间实验结果见图 3。

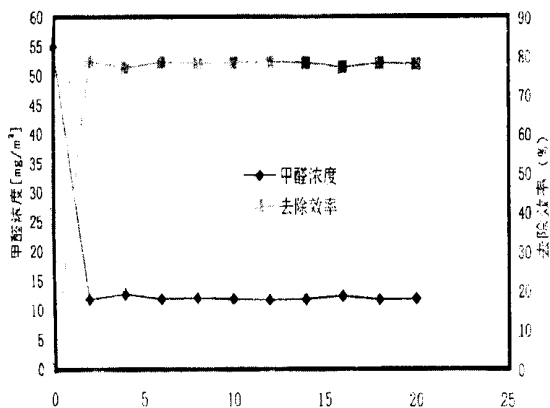


图 3 光催化效率和活性持续时间实验结果

TiO_2 凝胶薄膜经过高温热处理后,其 TiO_2 颗粒与颗粒之间和 TiO_2 颗粒与基体之间产生了化学结合,只有用碳化硅砂布才能将薄膜破坏。因此,将 TiO_2 薄膜进行长时间(20 小时以上)光催化实验后,并未发现 TiO_2 颗粒有溶解和脱落迹象发生,其光催化效率也未发现减弱。 TiO_2 呈锐钛矿型,并呈现较高的光催化活性,光催化膜活性持续时间长,20h、高浓度(试验时最高浓度达 $375\text{mg}/\text{m}^3$) 条件下,效率稳定维持在 75 % 左右。

7 样机对甲醛气体的光催化检测

从表 3 看出样机符合小试结果,具有很强的光催化效果,有较高的、稳定的处理效果,可以达到产

表 3 样机处理效率实验结果 mg/m^3

反应器进口甲醛浓度	光催化反应器出口浓度	去除率
32.50	9.04	72.2 %

品的要求。

8 结论

采用溶胶 - 凝胶法,以 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 作为前驱物,可制得化学组分均匀、分子级混合、稳定的溶胶。

以玻璃纤维布,通过浸渍、提拉、干燥、热处理法可制备牢固的多孔、纳米级二氧化钛薄膜。

经 XRD 表征, TiO_2 颗粒为催化活性最高的锐钛矿型。

经 UV - Vis 漫反射研究表明,制备的多孔二氧化钛薄膜在紫外光范围内有很好的吸收率,可很好地利用紫外灯的光源。

经扫描电镜 SEM 表征,表明纳米 TiO_2 薄膜均匀、连续地涂在玻璃纤维上,没有脱落,结合的很好。

利用实验室光催化反应器测定污染物甲醛的去除效率为 75 % 左右。由此可知,适合尺寸的光反应器,可用于密闭房间内空气(光催化净化具有广谱性)的净化。

实验室甲醛去除效率实验中,连续式光催化反应器性能稳定,高浓度、连续工作条件下,纳米催化剂活性保持恒定不变。

自制的光催化空气净化器样机处理效果明显,具有很强的光催化效果,有较高的、稳定的处理效率,能耗低、无二次污染,最适合室内空气中有害污染物净化,可以达到产品的要求。

参考文献

- 1 高濂等. 纳米氧化钛光导化材料及应用. 北京: 化学工业出版社.
- 2 孙锦宜, 林西平. 环保催化材料与应用. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- 3 孙德智等. 环境工程中的高级氧化技术. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- 4 施周, 张文辉. 环境纳米技术. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- 5 张志焜, 崔作林. 纳米技术与纳米材料. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- 6 王世敏等. 纳米材料制备技术. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- 7 徐国财, 张立德. 纳米复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- 8 朱屯等. 国外纳米材料技术进展与应用. 北京: 化学工业出版社, 2002.