

环境测试舱自吸附甲醛重释放规律与影响因素研究

张志红 谢华庆* 陈宁 杨霞 戴润生

(北京中科中环环境应用技术研究中心,北京 100029)

摘要 广泛用于板材污染物释放量测试、空气净化产品净化效果测试等实验中的环境测试舱,往往由于其内壁黏附性杂质而对目标测试物产生不可忽视的自吸附作用,自吸附污染物将作为二次释放源出现重释放,研究目标测试物的自吸附消耗量及重释放规律,探索有效控制措施,有利于对环境测试舱实验应用及室内污染控制提出指导性实际意义。分别选取0.2%甲醛溶液、大芯板作为同一自制玻璃环境测试舱2期实验(I期、II期)的不同甲醛释放源,通过近90 d追踪测试,经不同释放源、不同控制条件下舱内壁自吸附甲醛的多次重释放实验,结合非线性拟合分析方法,总结出舱内壁自吸附甲醛重释放甲醛浓度变化符合一阶递增指数函数: $y = A_1 \times \exp(-x/t_1) + y_0$, ($A_1 < 0$ 、 $t_1 > 0$)。曲线参数 y_0 值可用于评价实验条件下测试舱内自吸附甲醛残余量; y_0 值与环境舱体材质、环境温湿度、舱外甲醛浓度及空气交换手段有关,而与释放源及其释放平衡浓度高低无明显关系。大开舱门短时间抽气式空气交换对舱内自吸附甲醛残余有适度清除效果,使 y_0 值降低,同时有利于再次平衡状态的快速建立;而长时间的无动力空气交换,或者自来水洗及去离子水洗等处理手段对舱内壁自吸附甲醛残余无明显清除作用。

关键词 甲醛 重释放 非线性拟合 一阶指数函数

中图分类号 X701 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)02-0594-05

Research of re-releasing rules and influencing factors of formaldehyde self-adsorbed on surface of environmental test chamber

Zhang Zhihong Xie Huaqing Chen Ning Yang Xia Dai Runsheng
(ZKZH Environmental Applied Technology Research Centre, Beijing 100029, China)

Abstract Environmental test chamber is widely used to determinate the pollutant emission value of wood-based panels and testing the purificatory effect of indoor environment decontamination product. But the particles adhered to the wall of the test chamber also adsorb formaldehyde from the formaldehyde emission source and form re-releasing source of formaldehyde and affect the subsequent testing. So it is necessary to investigate the re-releasing rules and its influencing factors in order to improve the subsequent testing and proposed guidance opinion on the control of indoor pollution. In this project, 0.2% formaldehyde solution and the wood-based panels was selected as formaldehyde emission source in the glassing test chamber for the two group experiments respectively. Trough 90 days experiment under the condition of different formaldehyde emission source and different controlling methods, a lot of experimental data were obtained. The experimental data were processed with integrate nonlinear fitting, and it was found that the re-releasing value of formaldehyde concentration of self-adsorbed formaldehyde in the chamber was changed accord with a first order increment exponential function: $y = A_1 \times \exp(-x/t_1) + y_0$, ($A_1 < 0$ 、 $t_1 > 0$). The y_0 value can be used to evaluate the residue value of formaldehyde in the chamber. It also can be found that the y_0 value is connection with the material of the chamber, the temperature, the relative humidity, and the means of the air ventilation. But it is independent to the release source of formaldehyde and the releasing steady-state concentration of formaldehyde. Opening the chamber door and extracting air ventilation in a short time will benefit reduction of the residual formaldehyde in the chamber. But it is no visible effects to reduction of the residual formaldehyde in the chamber with unpowered air ventilation, furthermore it also can be found that is useless to reducte the residual formaldehyde washed with deionized water.

Key words formaldehyde; re-release; nonlinear fitting; first order exponential function

收稿日期:2010-08-20; 修订日期:2010-10-15

作者简介:张志红(1975~),女,硕士研究生,工程师,高分子化学与物理专业。E-mail:zzh20081975@126.com

* 通讯联系人,E-mail:zkzh@zkzh.net

环境测试舱,被广泛用于板材污染释放量、污染治理产品清除效果等测试实验中^[1]。尽管各标准性文件对环境舱规格、构造、密闭性、吸附惰性等均

做了严格要求,但在实际使用中,往往由于舱内壁黏附杂质而对目标测试物产生顽固而不可忽视的吸附作用^[2,3],自吸附污染物将作为二次释放源出现重释放,了解这部分自吸附消耗并掌握其重释放规律,有利于采取有效处理措施以便对后续板材释放量及净化产品净化效果等环境测试舱应用性实验做出客观评价。就板材污染物释放量测试、环境舱应用等方面,前人已做过较多文献报道,Xiong Jianyin等^[4]使用30 L小型不锈钢环境舱提出了改进的多次脱附回归法测量干建材中VOCs初始可散发浓度及分配系数。Wang Xinke等^[5]提出了一种多平衡态回归法测量干建材污染物初始可散发浓度,并测试了中密度板中甲醛初始可散发浓度,获得了与预测相吻合的实验结果。但是,就环境测试舱自吸附、重释放及处理控制方面的文献报导极为少见。

为了正确评价环境测试舱实验应用中的自吸附残余量,并掌握自吸附残余污染物的重释放规律,本实验进行了近3个月的追踪测试,通过不同甲醛释放源释放及不同时间段、不同动力控制的空气交换手段,进行多次重释放实验,结合非线性拟合分析方法,总结了玻璃环境测试舱自吸附甲醛重释放规律及其相应参数的实验意义,并对曲线参数的相关影响因素做了较为深入的探讨,同时总结出有利于减少舱内残余甲醛的有效控制手段,对后续实验及室内环境控制提出了很有意义的指导作用。

1 实验测试

1.1 实验设备、甲醛测试方法原理及测试仪器

自制玻璃环境测试舱,容积:0.75 m³(750 mm×800 mm×1 250 mm),构造、选材、密闭性及附加设备依据标准:QB/T2761-2006附录A。酚试剂分光光度法(GB/T18204.26-2000)测甲醛:ZK-3S型气体可循环采样器、甲醛测定仪(ZKZH-101D)。

1.2 环境舱准备、释放源制备、测试条件及采样

环境测试舱清洗及配件设置均严格按照QB/T 2761-2006。释放源I:0.2%甲醛释放源(质量百分比浓度,参考QB/T 2761-2006);释放源II:三角型大芯板(毛板),表面积0.176 m²(底396 mm×高394 mm×厚15 mm)。测试温度变化遵循室温(20~23℃),湿度变化随脱脂纱布少量水气挥发及大芯板自然释放。每次采样前内置小风扇开启

20 min,关闭后即刻采样,同时采对角线上2点(每点采样体积10 L)平行对比,每日工作时间内间隔采样6次,取6次共12点平均值为日甲醛浓度均值。

1.3 实验方案及操作步骤

备用环境测试舱,依释放源不同依次进行两期实验。I期实验共45 d:释放源I;II期实验共43 d:释放源II。每期实验前测试舱经充分清洗及空气流通至甲醛本底浓度低于0.01 mg/m³后投入使用。

1.3.1 I期实验共45 d(释放源I)

源释放、衰减及舱内外空气交换:实验第1~27天。备用舱本底浓度测试(第1天);快速置入释放源I,充分释放至平衡:实验第2~11天;快速移出释放源后密闭舱门空舱内甲醛衰减:实验第11~17天;大开舱门舱内外无动力空气交换:实验第17~27天。

再次密闭舱门,舱内壁自吸附甲醛重释放:实验第27~45天。

1.3.2 II期实验共43 d(释放源II)

源释放及空气交换:实验第1~11天。舱本底浓度测试(第1天);快速置入释放源II,充分释放:实验第2~8天;取出大芯板并大开舱门舱内外持续无动力空气交换:实验第8~11天。

5次重释放(通过不同清除手段):实验第11~43天。第11~15天第1次重释放:经第8~11空气交换后,密闭空舱,空舱内壁自吸附甲醛重释放。第17~21天第2次重释放:第1次重释放后,第15~17天半开舱门持续无动力空气交换,并于第17天依次用自来水洗、去离子水洗、充分干燥后,密闭舱门空舱内残余甲醛重释放。第22~25天第3次重释放:第2次重释放后,大开舱门抽气式动力空气交换30 min,空舱内残余甲醛重释放。第25~37天第4次重释放:第3次重释放后,大开舱门送气式动力空气交换30 min,空舱内残余甲醛重释放。第37~43天第5次重释放:第4次重释放后,大开舱门依次采取抽气式、送气式、再次抽气式各30 min动力空气交换共90 min后,空舱内残余甲醛重释放。

2 结果与讨论

2.1 重释放拟合曲线及曲线参数的实验意义

每次重密闭舱门时为该次重释放第1天,以间隔天数为横坐标,对应日甲醛浓度为纵坐标,经指数

函数拟合,舱内壁自吸附甲醛重释放符合一阶指数递增函数: $y = A_1 \times \exp(-x/t_1) + y_0$, ($A_1 < 0$ 、 $t_1 >$

0)。I期、II期重释放共6条拟合曲线相关系数及参数见表1。

表1 实验控制条件、甲醛重释放拟合曲线及相关参数对照表

Table 1 Formaldehyde re-release fitting curve, parameter and the experimentation operating conditions

	I期			II期		
	第27~45天 曲线1	第11~15天 曲线2	第17~21天 曲线3	第22~25天 曲线4	第25~37天 曲线5	第37~43天 曲线6
重释放密闭舱门前实验控制手段	持续大开舱门 舱内外无动力 空气交换1周	持续大开舱门 舱内外无动力 空气交换3d	持续半开舱门 舱内外无动力 空气交换3d 后水洗并干燥	大开舱门抽气 式动力空气交换30min	大开舱门送气 式动力空气交换30min	大开舱门抽气式、 送气式、抽气式各 30min交替空 气交换
甲醛初浓度 (mg/m ³)	0.06	0.06	0.15	0.09	0.16	0.06
A_1	-0.43	-1.48	-0.51	-1.06	-0.22	-0.42
t_1	4.13	0.71	1.42	0.67	5.44	1.05
y_0 值	0.39	0.38	0.38	0.24	0.34	0.24
相关系数(R^2)	0.9501	0.9954	0.9213	0.9963	0.8948	0.9110

曲线参数 y_0 值,为舱内壁自吸附甲醛重释放最终甲醛浓度理论平衡渐近值,该值可用于评价实验条件下测试舱内残余甲醛量;曲线参数 $A_1 < 0$ 、 $t_1 > 0$, t_1 处于函数负指数的分母位置, A_1 处于函数积的位置,两值共同影响函数递增幅度: A_1 、 t_1 越大,函数曲线表现越平滑,即前后递增速率变化较为平缓如表1曲线5; A_1 、 t_1 越小,函数曲线表现弯曲度越大,即曲线前后递增速率变化递降性强,表现出曲线初期快速增长,后期平缓增长,如表1中曲线2与曲线4。

2.2 y_0 值影响因素分析

2.2.1 释放源、释放平衡浓度、不同操作条件下甲醛消耗情况及其对 y_0 值的影响

释放源I释放1周后进入相对平衡阶段,相对平衡浓度(4.60 ± 0.20)mg/m³;快速移出释放源,密闭状态下空舱内甲醛1周内衰减消耗68.8%;大开舱门舱内外无动力空气交换,舱内甲醛充分消耗,至舱内外甲醛浓度平衡在(0.06 ± 0.02)mg/m³后,进入下步实验。释放源II释放1周后进入相对平衡阶段,相对平衡浓度(1.55 ± 0.20)mg/m³;取出释放源并大开舱门舱内外无动力空气交换至舱内外甲醛浓度平衡在(0.06 ± 0.02)mg/m³后,进入下步实验。

比较表1中曲线1、曲线2发现,两曲线 y_0 值相近,表明对于该环境测试舱,在一定的环境条件(相同外界温湿度及舱外甲醛浓度)下,只要经过充分的无动力空气交换,使舱内外甲醛浓度平衡,释放源

的不同及其释放平衡浓度的高低并没有对后期重释放曲线 y_0 值产生明显影响,这表明对于同样的环境测试舱,在温湿度、甲醛本底浓度相似的外界环境条件下,该环境测试舱内壁某些点对甲醛具有一定吸附势能,吸附势能点的存在,使环境测试舱与外界环境建立了一种动态平衡,以致再次密闭舱门后舱内壁自吸附甲醛重释放而建立新平衡后 y_0 值为一相对固定值,该值与环境舱舱体材质、环境温湿度等及舱外甲醛浓度有关,而与释放源及释放源充分释放所达到的平衡浓度高低无关。

2.2.2 操作条件及重释放甲醛起始浓度对 y_0 值的影响

表1中,曲线1、曲线2,通过大开舱门无动力空气交换至舱内外甲醛浓度平衡(均低于0.1 mg/m³)后, y_0 值仍较大0.38~0.39 mg/m³,即舱内自吸附甲醛残余量高。表明大开舱门无动力空气交换,对于舱内壁具有一定吸附势能的吸附点上的自吸附甲醛并不能使其克服吸附势而脱附并扩散出去,以致再次密闭舱门后舱内壁自吸附残余甲醛重释放并平衡, y_0 值较大。即无动力空气交换不会对舱内壁具有一定吸附势的自吸附甲醛产生明显清除作用。曲线3,与曲线1、曲线2比较,虽然操作条件不同,且重释放甲醛起始浓度高,但其 y_0 值却与两曲线基本相同,表明即使将自来水及去离子水洗与半开舱门长时间无动力空气交换相结合,也并未对舱内壁具有一定吸附势的自吸附残余甲醛起到明显清除作用,舱内残余甲醛量没有明显降低。而曲线4与曲

线6,由于使用了以大开舱门抽气式动力空气交换为主的空气交换手段, y_0 值均降至 0.24 mg/m^3 , 表明在大开舱门以抽气式动力空气交换为主的操作条件下, 即使是短时间空气交换, 但由于舱内负压增大、浓差扩散梯度动力增大, 较强的梯度差拉力与较强的动力拉动力有利于部分舱内壁自吸附甲醛克服其吸附势而解吸并扩散出去, 降低舱内残余甲醛量, 以致再次密闭舱门后, 重释放 y_0 值有所降低。进一步比较曲线5的 y_0 值变化情况发现, 曲线5较曲线4的 y_0 值有所增加, 表明大开舱门送气式动力空气交换, 破坏了舱由内向外的浓差扩散力, 且在向内的送气式推动力作用下, 会将周围环境中的部分污染物带入舱内造成自吸附的增加, 以致舱内残余甲醛量增加, 重释放 y_0 值增大。

2.3 拟合曲线综合比较

图1框图I、框图II分别为I期第17~45天、II期第9~43天实验甲醛日浓度变化对应折线图。图

2(a)为I期实验重释放拟合曲线图(对应于表1中曲线1), 图2(b)~(f)依次为II期实验对应共5条重释放拟合曲线图(分别对应表1中曲线2至曲线6)。

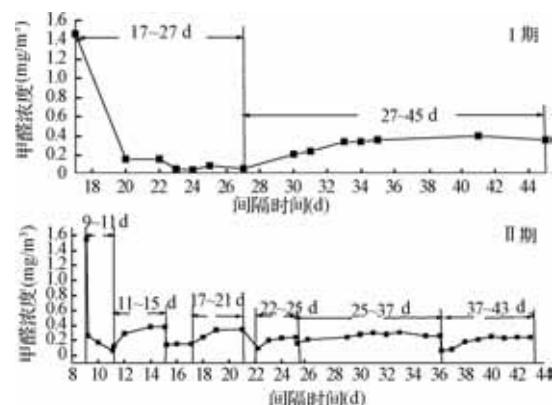


图1 I期、II期实验舱内日均甲醛浓度变化折线图

Fig. 1 Broken line graph of formaldehyde concentration of I phase and II phase in the environmental test chamber

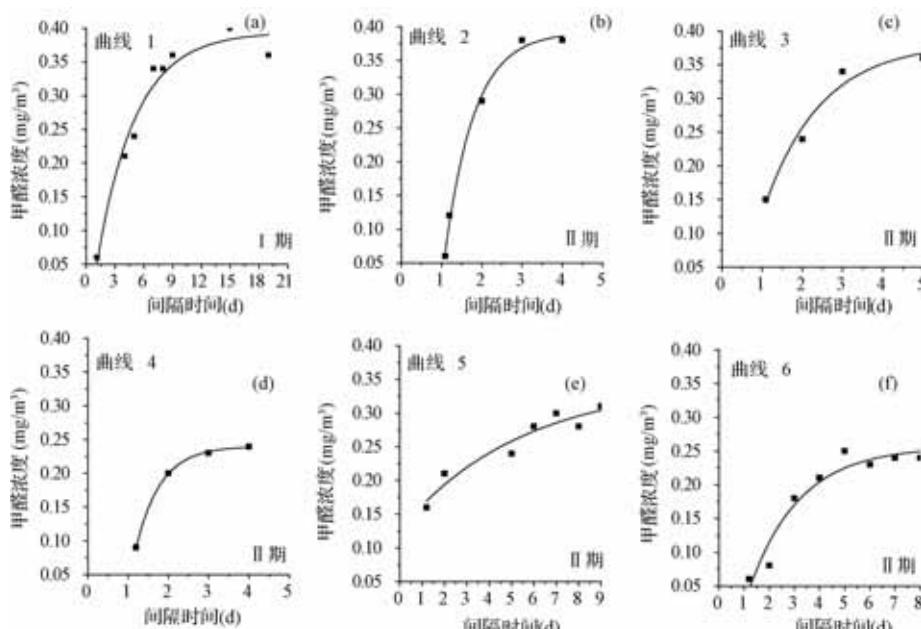


图2 I期、II期共六次重释放对应拟合曲线图

Fig. 2 Corresponding fitting curves of I phase and II phase

比较图2中拟合曲线发现, 曲线5递增趋势整体平缓, 初期递增速率相对较低, 该次重释放前采取动力送气式空气交换30 min, 大开舱门送气式动力空气交换, 一方面使舱内甲醛向舱外浓差扩散方向性被破坏, 不利于由内向外的甲醛扩散, 同时由外向内的送气式动力空气交换使空间甲醛与舱内壁的附

着力增加, 适度抑制了舱内壁自吸附甲醛的解吸, 因此造成了曲线初期即递增速率较低, 舱内甲醛浓度递增缓慢, 且再平衡建立周期长; 而与曲线5相反, 曲线4初期递增趋势非常明显, 后期递增速率急剧降低, 出现甲醛浓度初期快速增长、后期较为平缓的增长趋势, 这进一步证实了大开舱门抽气式动力空

气交换,在加速舱内空间甲醛快速扩散的同时,对部分舱内壁自吸附甲醛产生了一种有利于其克服吸附势而解吸脱附的拉力,以致再次密闭舱门后,在这种有利于脱附的拉力作用下,解吸、扩散速度加快,初期浓度快速递增,在相对较短的时间内建立起再次相对平衡状态。

3 结 论

玻璃环境测试舱经甲醛释放源释放及消减后,再次密闭舱门,空舱内壁自吸附甲醛成为新的释放源出现重释放,重释放甲醛浓度变化符合一阶指数递增函数: $y = A_1 \times \exp(-x/t_1) + y_0$, ($A_1 < 0$, $t_1 > 0$)。函数参数 y_0 值可用于评价测试舱内自吸附甲醛残余量。 y_0 值与环境舱舱体材质、环境温湿度、舱外甲醛浓度及空气交换手段有关,而与释放源其释放平衡浓度高低无明显关系。大开舱门、短时间抽气式动力空气交换有利于舱内壁自吸附残余甲醛的消减,使 y_0 有所降低,同时有利于再次平衡状态的快速建立;短时间送气式动力空气交换,可减缓自吸附甲醛的重释放浓度增长速率,但同时使 y_0 值增大,不利于舱内自吸附残余甲醛克服吸

附势而脱附并清除;长时间无动力空气交换或者自来水洗、去离子水洗对舱内残余甲醛没明显清除效果, y_0 值无明显变化。

参 考 文 献

- [1] Guo H., Murray F., Lee S. C., et al. Evaluation of emissions of total volatile organic compounds from carpets in an environmental chamber. *Building and Environment*, 2004, 39(2):179-187
- [2] Shen Jun, Zhao Linbo, Liu Yu. The sampling apparatus of volatile organic compounds for wood composites. *Journal of Forestry Research*, 2005, 16(2):153-154
- [3] 谢华庆,陈宁,张志红,等.甲醛在玻璃环境测试舱内衰减及自吸附规律的研究. *中国计量*, 2010,(9):81-83
- [4] Xiong Jianyin, Chen Wenhao, James F., et al. An improved extraction method to determine the initial emittable concentration and the partition coefficient of VOCs in dry building materials. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(26):4102-4107
- [5] Yiping Zhang, Xiaoxi Luo, Xinke Wang, et al. Influence of temperature on formaldehyde emission parameters of dry building materials. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(15):3203-3216