

doi: 10.13353/j.issn.1004.9533.2015.03.010

核壳结构锰氧化物/活性炭复合材料对室内 甲醛的去除性能研究

热孜万古丽·玉努斯^{1,2}, 李金格¹, 张彭义^{1*}, 王鸣晓¹

(1. 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 清华大学环境学院, 北京 100084;

2. 新疆中泰化学股份有限公司, 乌鲁木齐 831511)

摘要:针对室内空气中低浓度的甲醛污染,采用原位氧化还原法在室温下制备了活性炭负载的锰氧化物材料(MnO_x/AC),该复合材料对 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 甲醛污染气体的净化能力约为未负载活性炭的4.5倍;而且该材料失活后在室温下放置7 h后,其去除甲醛的活性可自行恢复,可以多次重复使用。相对湿度升高降低该复合材料的净化性能,而在较高温度下($60 \text{ }^\circ\text{C}$)表现出稳定的甲醛去除性能。

关键词:甲醛;颗粒活性炭;锰氧化物;室内空气;复合材料

中图分类号:X131.1 文献标志码:A 文章编号:1004-9533(2015)03-0074-05

Performance of Core-Shell Manganese Oxides/Granular Activated Carbon Composite Materials for Indoor Formaldehyde Removal

Yunus Rizwangul^{1,2}, Li Jingge¹, Zhang Pengyi^{1*}, Wang Mingxiao¹

(1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Xinjiang Zhongtai Chemical Company, Xinjiang 831511, China)

Abstract: To deal with indoor pollution caused by low-level formaldehyde, manganese oxides supported on granular activated carbon (MnO_x/AC) were prepared by in-situ reduction of permanganate with AC at room temperature. The composite MnO_x/AC material showed much higher capability to remove formaldehyde, about 4.5 times higher than that of uncoated granular activated carbon. Moreover, the deactivated MnO_x/AC can be self-regenerated after it was kept at room temperature for 7 h, and can be repeatedly used. The increased relative humidity would decrease the purification capability of MnO_x/AC . However, it showed stable catalytic activity for formaldehyde removal at $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: formaldehyde; granular activated carbon; manganese oxide; indoor air; composite material

甲醛是一种常见的室内空气污染物,主要从室内装修装饰材料中释放出来,具有刺激性。其浓度较高时易引起恶心、呕吐、胸闷等不适症状,它还可与空气中离子性氯化物反应生成致癌物,引发鼻咽癌、肺癌等疾病,是世界卫生组织公认的一类致癌

物质^[1-3]。甲醛本身是一种重要的工业原料,其中65%的甲醛用于胶黏剂的合成,如脲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂等,我国广泛采用脲醛树脂作为木制产品的黏合剂^[4]。世界卫生组织指出在甲醛的生产、使用、储存及其被加工成的产品会释

收稿日期:2015-03-30

作者简介:热孜万古丽·玉努斯(1970),女,研究方向为室内空气净化。

通信作者:张彭义, E-mail: zpy@tsinghua.edu.cn.

放出甲醛^[3,5-6]。装饰装修材料、产品释放甲醛具有长期性,因此可能对人体健康产生长期的危害。

活性炭因其良好的吸附性和经济性成为室内空气净化领域广泛使用的净化材料。但是对于甲醛这种极性分子,非极性吸附剂活性炭对其吸附效果较弱。为了改善活性炭的吸附性能,研究者通过在活性炭表面修饰氨基从而提高对甲醛的吸附性能^[7];也有采用溅射法在活性炭表面负载纳米银用于去除甲醛,其去除能力约是未载银活性炭的 2 倍^[8]。姜等采用浸渍-热处理的方法在活性炭表面负载锰氧化物,并测试了高温下对甲醛的去除效果^[9]。

日本 Sekine 考察了一系列金属氧化物,如氧化银、氧化铜、氧化钴、氧化锌、二氧化钛、三氧化二铁和二氧化锰等在室温下对甲醛的去除效果,发现常温下二氧化锰对甲醛有较高的去除活性^[10]。Chen 等制备了不同孔道结构的锰氧化物,结果表明锰氧化物的结构不同对甲醛的催化活性有明显的差异^[11]。Sidheswaran 等采用有机胶黏剂将锰氧化物黏附于载体上用于去除低浓度的甲醛,取得了较好的处理效果^[12]。为了便于实际应用及使材料生产工艺更加简便、环保,一步法制备高效的负载型复合材料越来越引起人们的关注。Zhang 等采用高锰酸盐与碳发生氧化还原反应制备锰氧化物,且改变反应物配比生成的材料形貌和结构有较大差异^[13]。我们前期采用原位还原法制备了锰氧化物/活性炭复合材料,考察不同负载量的锰氧化物对臭氧的去除效果^[14-15]。

本研究以活性炭为载体和还原剂与高锰酸钾反应,制备了一种负载在活性炭表面的纳米片状锰氧化物,形成核壳结构的锰氧化物/活性炭复合材料(MnO_x/AC),考察了室温条件下此复合材料对室内空气中低浓度($0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$)甲醛的去除效果,并通过室温脱附法证实了锰氧化物在室温下对甲醛具有催化分解活性。

1 实验部分

1.1 MnO_x/AC 材料的制备

采用原位还原法以 KMnO_4 为前驱体在活性炭表面负载 MnO_x 制备 MnO_x/AC 催化剂。首先向盛有 160 mL 5 mmol/L 的 KMnO_4 (北京化工厂) 溶液中加入 2.00 g 颗粒状活性炭 (Dx-09 山西新华化工厂),

振摇至溶液紫红色褪去变为棕色(约 6 h),倾去上清液,于 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 1 h,即得到 MnO_x/AC 复合型净化材料。

1.2 材料表征

采用扫描电子显微镜 (SEM, S-5500, 日本 Hitachi 公司) 观察制备的 MnO_x/AC 形貌;在制备过程中,前驱体溶液中的 Mn 仅有部分负载于活性炭的表面,样品中实际的 Mn 负载量由电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES, IRIS Intrepid II, 美国 Thermo 公司) 测定。Mn 元素的氧化价态用 X 射线光电子能谱 (XPS, PHI Quantera SXM, 日本 ULVAC-PHI 公司) 检测 $\text{Mn}3s$ 的电子结合能计算。

1.3 MnO_x/AC 对甲醛去除活性测试装置

活性测试系统如图 1 所示,由空气泵、甲醛发生装置、湿度控制装置及反应器组成。气路各部分由 $\Phi 6$ 聚四氟乙烯管连接,各连接处用聚四氟乙烯密封带密封。气流由空气泵 (GA-50L, 北京中兴汇利科技发展有限公司) 抽取室内空气提供,通过空气净化、稳流装置 (GA-20B, 北京中兴汇利科技发展有限公司) 除去水分、挥发性有机物、颗粒物等,净化后的空气分成 3 路,1 路通过加湿瓶 (内装高纯水) 加湿,1 路通过加药瓶 (内装甲醛溶液),最后 1 路为干燥的空气,3 路气在集气瓶汇合并混合,用质量流量计调节 3 路气流的流量,并用恒温水浴槽控制甲醛的挥发速率,由此可以调节混合气流的湿度和甲醛浓度。

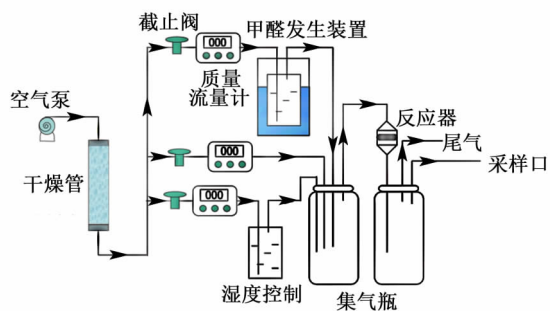


图 1 材料对甲醛去除活性测试系统

Fig. 1 Set-Up for evaluating the activity for HCHO removal

将 0.5 g 活性炭或 MnO_x/AC 放于直径 0.9 cm 的聚四氟乙烯管中,装填厚度为 1.8 cm 。气流以相对湿度 40% , 甲醛浓度为 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$, 流速 $1 \text{ L}/\text{min}$ 的条件下通过材料。采用国家标准 GB1858022001 测定进出口甲醛的浓度,按式 (1) 计算甲醛去除率。

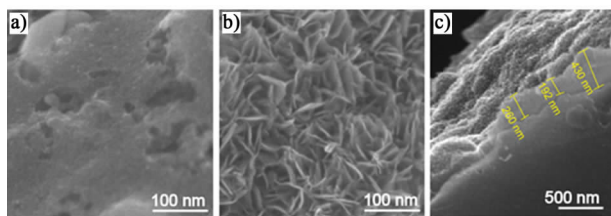
$$\text{甲醛去除率} = \frac{\text{甲醛入口浓度} - \text{甲醛出口浓度}}{\text{甲醛入口浓度}} \times 100\%$$

(1)

2 结果与讨论

2.1 材料表征

用扫描电镜观察活性炭负载锰氧化物前后的表面,结果见图2。活性炭在负载前,其表面相对平整。而负载锰氧化物之后,可以看到 MnO_x 呈纳米片状均匀致密地堆积在活性炭表面, MnO_x 纳米片的尺寸约为60 nm,交错围成多孔地衣状,形成厚度为192~430 nm的薄膜覆盖在活性炭的表面。 MnO_x 薄膜和活性炭形成核壳结构,本研究采用ICP-AES测定了 MnO_x 薄膜中Mn元素的实际负载量,约为活性炭质量的1.1%,据此可以计算得到高锰酸钾原料中约有50%的Mn被负载到活性炭上,具有较高的负载率。



a)未负载活性炭 b)负载活性炭(MnO_x/AC) c)负载活性炭横截面

图2 活性炭负载 MnO_x 前后的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of activated carbon before and after deposition of MnO_x .

采用XPS分析了样品表面锰氧化物中Mn元素的化合价态,结果见图3。

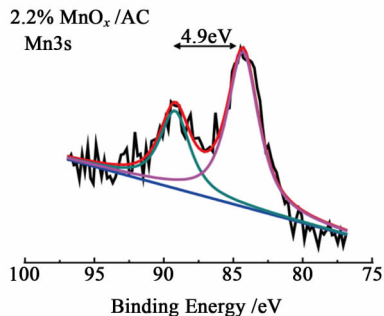


图3 活性炭负载的 MnO_x 的Mn3s的芯能级谱图

Fig.3 XPS Mn 3s of MnO_x supported on activated carbon

谱图,此样品的Mn3s裂分峰的能级差为4.9 eV。Chigane等^[16]分析了不同氧化价态的锰氧化物,即 MnO 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 和 MnO_2 ,对应的Mn3s裂分峰的能级差约为5.79、5.50、5.41和4.78 eV,据此可估算活性炭表面负载锰氧化物的Mn的平均氧化态约为3.84。

2.2 对甲醛的去除性能

在室温条件下考察了活性炭及 MnO_x/AC 对甲醛的去除效果,持续通入甲醛气流,浓度为 0.1 mg/m^3 、湿度为40%、流速为 1 L/min 。结果见图4。

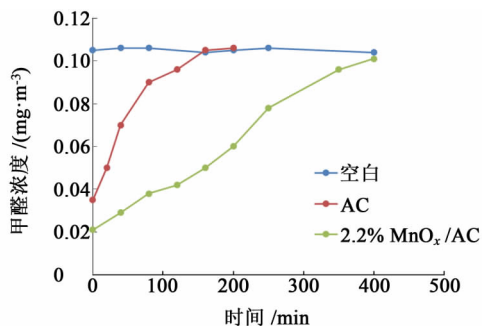


图4 活性炭和 MnO_x/AC 对甲醛的去除效果

Fig.4 HCHO removal efficiency by activated carbon and MnO_x/AC

如图4所示,活性炭对甲醛的去除效果较差,约150 min后出口甲醛浓度已经与进口甲醛浓度相等,表明活性炭对甲醛丧失了去除能力,活性炭所去除的甲醛量为 $7.2 \mu\text{g/g}$ 活性炭。在本研究的测试条件下, MnO_x/AC 对甲醛的去除效率也随着反应进行而下降,但是比活性炭的寿命要长得多,反应400 min后才失活,复合材料所去除的甲醛量为 $32.2 \mu\text{g/g}$,约是未负载活性炭的4.5倍。

进一步地,我们考察了相对湿度对甲醛去除的影响(见图5)。

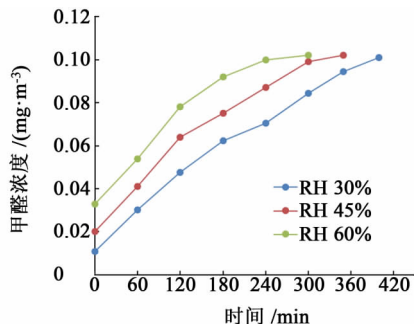


图5 相对湿度对 MnO_x/AC 去除甲醛性能的影响

Fig.5 Effect of relative humidity on HCHO removal by MnO_x/AC

图3为所制备的 MnO_x/AC 样品最表层Mn3s

如图 5 所示,锰氧化物对甲醛的去除性能受到相对湿度的显著影响,随着相对湿度的增加, MnO_x/AC 对甲醛的去除性能变差,反应 400 min 后均失活。Li 等^[17]发现湿度升高对活性炭吸附甲醛有极大的影响,其原因主要是气体中的水与甲醛在活性炭表面发生竞争吸附。Zhou 等^[18]也表明 MnO_x 催化分解甲醛是吸附→降解→解吸的过程。由此推断,气体湿度增强影响了甲醛在材料表面的吸附,从而影响了反应活性,导致去除效果变差。

为进一步了解负载锰氧化物对甲醛的去除是吸附作用还是催化分解作用,我们考察了温度对 MnO_x/AC 去除甲醛性能的影响(见图 6)。

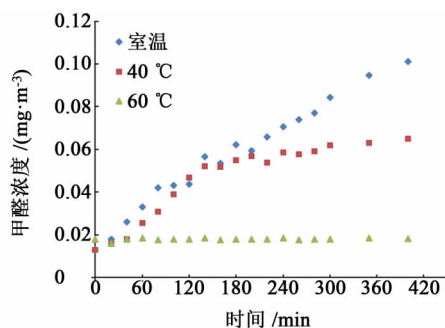


图 6 反应温度对 MnO_x/AC 去除甲醛的影响

Fig. 6 Effect of temperature on HCHO removal by MnO_x/AC

如图 6 所示,显然提高温度有利于该净化材料对甲醛的去除效果。在室温下,该材料在反应 400 min 后失活;而在 40 °C 时,在反应初期 MnO_x/AC 对甲醛的去除效果没有明显提升,然而反应 3 h 后其效果较之室温下明显增强,失活的趋势明显减缓。这表明,随着反应温度升高, MnO_x/AC 的催化作用明显增高。在反应初期 40 °C 时比室温下对甲醛去除没有显著提高,其原因可归结于初期主要靠活性炭吸附作用去除甲醛,而甲醛的吸附随温度增加而减弱,减弱的程度与 MnO_x 催化作用随温度升高而增强的幅度相近。当反应温度进一步提高到 60 °C 时, MnO_x/AC 对甲醛的去除达到一个相对稳定的水平,去除率在 80% 以上。这也进一步表明负载锰氧化物对甲醛的去除是通过催化作用,且其催化活性随着反应温度上升而提高。

2.3 室温下的再生性能

为了检验 MnO_x/AC 在室温下重复使用的可能性,我们考察了失活催化剂在室温下的再生性能,也就是把失活的 MnO_x/AC 在室温、密闭条件下放

置一段时间后再测定其对甲醛的去除性能。结果如图 7 所示,失活的 MnO_x/AC 材料在空气中放置 7 h 后其净化效能又恢复如初。为探明 MnO_x/AC 活性恢复的原因,将失效后的活性炭和 MnO_x/AC 分别装入玻璃管中,用 0.5 L/min 的干空气吹扫,并用采样管收集脱附的气体分析甲醛量。经测定,活性炭吸附的甲醛有 96% 被脱附;而吹扫 MnO_x/AC 并没有吹脱出甲醛。这进一步说明了 MnO_x/AC 对甲醛的去除不是简单的吸附作用,而是被转化,这种转化的产物在室温下可以进一步分解,因此这种材料具有室温下自行再生的性能。

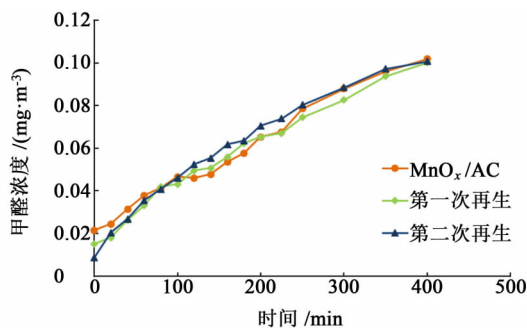


图 7 失活 MnO_x/AC 材料在室温下放置 7 h 后的再生效果

Fig. 7 Regenerated activity of deactivated MnO_x/AC after kept at room temperature for 7 h

3 结论

采用在室温下原位氧化还原方式在活性炭表面负载锰氧化物,形成核壳结构的锰氧化物/活性炭复合材料(MnO_x/AC),此复合材料具有较好的催化分解室内空气中甲醛的活性。对浓度为 0.1 mg/ m^3 甲醛污染气体, MnO_x/AC 在室温下对甲醛的去除容量是未负载活性炭的 4.5 倍,而且失活的复合材料在室温下放置 7 h 后可自行恢复活性。在较高的温度(40 ~ 60 °C)下, MnO_x/AC 表现出更为明显的催化活性,在 60 °C 时保持稳定的催化活性。该复合材料制备工艺简单,具有良好的甲醛净化效能和自行再生性能,可作为室内空气中低浓度甲醛的净化材料。

参考文献:

- [1] Wolkoff P, Nielsen G D. Non-Cancer effects of formaldehyde and relevance for setting an indoor air guideline [J]. *Environment International*, 2010, 36: 788 - 799
- [2] International Agency for Research on Cancer (IARC).

- Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropanol-2-ol. (88): 1-325. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans [S]. Lyon: World Health Organization, 2006
- [3] World Health Organization. Formaldehyde. Concise international chemical assessment document [S]. Geneva, 2002
- [4] Tang X, Bai Y, Duong A, *et al.* Formaldehyde in China: Production, consumption, exposure levels, and health effects [J]. *Environment International*, 2009, 35: 1 210 - 1 224
- [5] World Health Organization. WHO guidelines for indoor air quality: Selected pollutants [S]. Denmark, 2006
- [6] Salthammer T, Mentese S, Marutzky R. Formaldehyde in the indoor Environment [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110 (4): 2 536 - 2 572
- [7] Tanada S, Kawasaki N, Nakamura T, *et al.* Removal of formaldehyde by activated carbons containing amino groups [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 214: 106 - 108
- [8] Shin S K, Song J H. Modeling and simulations of the removal of formaldehyde using silver nano-particles attached to granular activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 194: 385 - 392
- [9] 姜良艳,周仕学,王文超,等. 活性炭负载锰氧化物用于吸附甲醛[J]. *环境科学学报*, 2008, 2: 337 - 341
Jiang Liangyan, Zhou Shixue, Wang Wenchao, *et al.* Adsorption of form aldehyde by activated carbon loaded with manganese oxides[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 2: 337 - 341(in Chinese)
- [10] Sekine Y. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 5 543 - 5 547
- [11] Chen T, Dou H, Li X, *et al.* Tunnel structure effect of manganese oxides in complete oxidation of formaldehyde [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 122: 270 - 274
- [12] Sidheswaran M A, Destailhats H, Sullivan D P, *et al.* Quantitative room-temperature mineralization of airborne formaldehyde using manganese oxide catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 107: 34 - 41
- [13] Zhang X, Sun X, Zhang H, *et al.* Development of redox deposition of birnessite-type MnO₂ on activated carbon as high-performance electrode for hybrid supercapacitors [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 137: 290 - 296
- [14] Jiang C, Zhang P, Zhang B, *et al.* Facile synthesis of activated carbon-supported porous manganese oxide via in situ reduction of permanganate for ozone decomposition [J]. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, 2013, 35: 308 - 315
- [15] Wang M, Zhang P, Li J, *et al.* The effects of Mn loading on the structure and ozone decomposition activity of MnO_x supported on activated carbon [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35: 335 - 341
- [16] Chiane M, Ishikawa M. Manganese oxide thin film preparation by potentiostatic electrolyses and electrochromism [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(6): 2 246 - 2 251
- [17] Li J, Li Z, Liu B, *et al.* Effect of relative humidity on adsorption of formaldehyde on modified activated carbons [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2008, 16(6): 871 - 875
- [18] Zhou L, He J, Zhang J, *et al.* Facile in-situ synthesis of manganese dioxide nanosheets on cellulose fibers and their application in oxidative decomposition of formaldehyde [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115: 16 873 - 16 878