華東理工大學学报 自然科学版 Natural Science Edition
JOURNAL OF EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

改性活性炭及其甲醛净化性能

朱鸣凡 廖春鑫 陈爱平 李春忠

Modified Activated Carbon and Its Formaldehyde Purification Performance

ZHU Mingfan, LIAO Chunxin, CHEN Aiping, LI Chunzhong

在线阅读 View online: http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20200911005

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

活性炭基疏水性固体酸催化剂的制备及其在乙醇酯化中的性能

Preparation of Activated Carbon-Based Hydrophobic Solid Acid Catalyst and Its Performance in Esterification of Ethanol

华东理工大学学报（自然科学版）. 2018(2): 150-154,167 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20170418002

活性炭纤维孔结构和表面含氧官能团对甲醛吸附性能的影响

Effect of Pore Structure and Surface Oxygen-Containing Groups of Activated Carbon Fiber on Formaldehyde Adsorption Performance

华东理工大学学报（自然科学版）. 2019, 45(5): 697-703 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20180911002

反应型甲醛小分子荧光探针进展

Reaction-Based Formaldehyde Small Molecule Fluorescent Probes

华东理工大学学报（自然科学版）. 2019, 45(3): 357-364 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20190224002

芳基二炔丙基醚改性含硅芳炔树脂的性能

Properties of Aryl Dipropargyl Ether Modified Silicon-Containing Arylacetylene Resin

华东理工大学学报（自然科学版）. 2019, 45(3): 411-418 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20180416005

用于CH_4/N_2分离的高效活性炭制备及其吸附平衡和动力学研究

Preparation of High Efficient Coconut Activated Carbon and Its Adsorption Equilibria and Kinetics of CH_4/N_2

华东理工大学学报（自然科学版）. 2017(4): 449-458,494 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.2017.04.001

高度可溶性聚酰胺酸齐聚物改性环氧树脂

Epoxy Resin Modified with Highly Soluble Polyamide Acid Oligomer

华东理工大学学报（自然科学版）. 2019, 45(2): 275-284 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20180312006

扫码关注公众号，获取更多信息！

文章编号：1006-3080(2021)05-0561-08 DOI：10.14135/j.cnki.1006-3080.20200911005

改性活性炭及其甲醛净化性能

朱鸣凡， 廖春鑫， 陈爱平， 李春忠
（华东理工大学材料科学与工程学院，超细材料制备与应用教育部重点实验室，上海多级结构纳米材料工程技术研究中心，材料生物学与动态化学前沿科学中心，上海 200237）

摘要：经氧化剂与亲核加成剂分步复合改性后，制得改性活性炭。通过BET比表面积测试法分析测定活性炭比表面积和孔结构等参数。以甲醛作为模型污染物，测试改性活性炭对空气中甲醛的净化性能。结果表明，通过先氧化剂后亲核加成剂的分步复合改性后，活性炭对甲醛的快速净化率显著提高，而通过先亲核加成剂后氧化剂的分步复合改性后，活性炭表现出优异的长效净化效果。活性炭经先浸渍2-咪唑烷酮后浸渍次氯酸钠的分步复合改性后，椰壳活性炭和煤质活性炭对甲醛的长效净化率分别达到94.2%和96.2%。

关键词：活性炭；氧化剂；亲核加成剂；改性；甲醛
中图分类号：X511 **文献标志码：**A

甲醛被世界卫生组织列入一级致癌物，是室内空气中的主要污染物之一[1-2]，研发既安全又高效的甲醛净化材料和技术极其重要。净化甲醛的常见方法主要有自然通风法、绿植净化法、物理吸附法、化学反应法以及光催化氧化法等[3]。自然通风法受到空气质量和通风条件的制约；绿植净化法速度很慢；化学反应法面临化学试剂的安全性问题；光催化氧化法因可见光利用效率较低，且存在对家具等的破坏作用，应用受到限制；物理吸附法因使用方便、成本较低成为应用广泛的空气净化方法。活性炭因其多孔性而具有巨大的比表面积，表现出良好的吸附净化甲醛的性能。但活性炭吸附一般都是物理吸附，吸附作用力较弱，常会出现吸附的甲醛再次脱附的现象，造成空气的二次污染；此外，活性炭吸附还存在吸附易饱和、长效性差等缺陷。

活性炭改性方法目前主要有氧化改性、酸碱改性等[4-10]。这些改性方法通常需要高温处理，工艺较为复杂，大规模生产难度较大，改性效果较差。本文采用空气净化液中能有效净化甲醛的氧化剂和亲核加成剂对活性炭进行分步浸渍复合改性，使氧化剂和亲核加成剂先分别与甲醛发生氧化还原反应和加成反应等化学作用，再与活性炭的物理吸附作用相结合，获得一种既安全又高效的改性活性炭甲醛净化材料。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

椰壳活性炭和煤质活性炭是来源最广、产量最高、应用最为广泛的活性炭品种。本文所用活性炭购自绿之源活性炭有限公司，粒度为16~24目（700~1 000 μm）。

甲醛（w=37%~40%）、次氯酸钠、2-咪唑烷酮，均为分析纯，上海泰坦科技股份有限公司；过氧化氢（w=30%），分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司；氯酸钠，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；过硼酸钠，分析纯，上海麦克林生化科技有限公司。实验用水为超纯水。

收稿日期：2020-09-11
基金项目：国家自然科学基金（21838003, 91834301）；上海市科技创新项目（18JC1410600, 19JC1410400）；上海市教委创新计划、中央高校基础研究基金（222201718002）
作者简介：朱鸣凡（1995—），男，江苏苏州人，硕士生，研究方向为空气污染物治理材料的制备。E-mail: 635020684@qq.com
通信联系人：陈爱平，E-mail: apchen@ecust.edu.cn
引用本文：朱鸣凡，廖春鑫，陈爱平，等. 改性活性炭及其甲醛净化性能 [J]. 华东理工大学学报（自然科学版），2021, 47(5): 561-568.
Citation: ZHU Mingfan, LIAO Chunxin, CHEN Aiping, *et al*. Modified Activated Carbon and Its Formaldehyde Purification Performance[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2021, 47(5): 561-568.

1.2 测试与表征

全自动比表面积及微孔物理吸附仪(美国麦克公司, ASAP 2460):将测定样品在120 ℃下真空处理6.0 h。

1.3 活性炭的改性

选择空气净化液中能有效消除甲醛的氧化剂和亲核加成剂,通过等体积浸渍法对活性炭进行改性。

首先对活性炭进行预处理,即将购置的活性炭置于培养皿中均匀铺平,120 ℃烘干24.0 h后取出,置于干燥器中备用。然后采用不同工艺对活性炭进行改性。

1.3.1 单一改性 从空气净化液中选择如表1所示具有较好甲醛净化能力的氧化剂和咪唑类亲核加成剂作为活性炭的改性剂。

表1 不同种类氧化剂溶液

Table 1 Different kinds of oxidant solutions

Serial number	Oxidant	c/(mol·L^{-1})
1	Sodium hypochlorite	0.5
2	Sodium chlorate	0.5
3	Hydrogen peroxide (w=30%)	0.5
4	Sodium perborate, Monohydrate	0.2

(1)单一氧化剂改性。称取30.0 g经预处理后的椰壳活性炭,60 ℃烘干24.0 h。按照表1配制不同种类氧化剂溶液,取23.0 mL氧化剂浸渍液于烧杯中,加入烘干后的椰壳活性炭,用玻璃棒搅拌3 min,静置10 min后取出,放置于培养皿内,均匀铺开,在30 ℃烘箱中烘干24.0 h,即得单一氧化剂改性的椰壳活性炭。煤质活性炭改性时取22.0 mL氧化剂浸渍液,其余步骤与椰壳活性炭相同。不同的单一氧化剂改性椰壳活性炭分别简记为YK-Y-i(i=1, 2, 3, 4),其中YK代表椰壳活性炭,Y代表氧化剂改性,数字i对应表1中氧化剂的序号。同理改性煤质活性炭简记为MZ-Y-i(i=1, 2, 3, 4)等,未改性的椰壳活性炭和煤质活性炭分别简记为YK、MZ。

(2)单一亲核加成剂改性。配制质量分数为2.0%的2-咪唑烷酮溶液,其余步骤与单一氧化剂改性活性炭的制备工艺相同。单一亲核加成剂改性椰壳活性炭和煤质活性炭分别简记为YK-Q, MZ-Q, 其中Q表示亲核加成剂改性。

1.3.2 复合改性

(1)混合改性。按照表1配制不同种类氧化剂溶液,将配制的氧化剂溶液与质量分数为2.0%的2-咪唑烷酮溶液按等体积充分混合得到混合浸渍液,其余步骤与单一氧化剂改性活性炭的制备工艺相同。氧化剂与亲核加成剂混合改性椰壳活性炭分别简记为YK-YQ-i(i=1, 2, 3, 4),其中YQ代表氧化剂与亲核加成剂混合改性,数字i对应表1中氧化剂的序号。同理混合改性煤质活性炭简记为MZ-YQ-i(i=1, 2, 3, 4)。

(2)分步复合改性

(a) 先浸渍亲核加成剂后浸渍氧化剂复合改性。取质量分数1.0%的2-咪唑烷酮溶液23.0 mL于烧杯中,加入烘干后的椰壳活性炭,搅拌、浸渍、烘干后,得到亲核加成剂改性椰壳活性炭。取0.25 mol/L的次氯酸钠溶液23.0 mL于烧杯中,加入经亲核加成剂改性的椰壳活性炭,搅拌、浸渍、烘干后,即得复合改性椰壳活性炭。煤质活性炭除浸渍溶液用量为22.0 mL外,其余步骤与椰壳活性炭相同。该方法所得复合改性椰壳活性炭和煤质活性炭分别简记为YK-Q-Y和MZ-Q-Y。

(b) 先浸渍氧化剂后浸渍亲核加成剂复合改性。工艺与(a)相同,区别在于浸渍溶液的顺序不同。该方法所得复合改性椰壳活性炭和煤质活性炭分别简记为YK-Y-Q和MZ-Y-Q。

1.4 甲醛快速净化性能测试

参考标准QB/T 2761—2006《室内空气净化产品净化效果测定方法》,在自制的1 m^{3}的试验舱内,将20.0 g改性前后的活性炭颗粒平铺在由不锈钢丝网制成的样品盘中,将样品盘放置在试验舱中的样品架上,打开舱内加热板,定时加热15.0 min后关闭,随后注入20.0 μL质量分数为37%~40%的甲醛溶液,使甲醛滴落在加热板上快速气化。以注入甲醛后10 min作为0时刻,用PPM-400ST甲醛检测仪在线检测此时试验舱内的甲醛浓度,记为c_0,随后每隔30 min记录一次试验舱内的甲醛浓度,测试8.0 h后舱内甲醛浓度,记为c_f,活性炭颗粒样品的甲醛净化率(η)由式(1)计算:

$$\eta = \frac{c_0 - c_f}{c_0} \times 100\% \tag{1}$$

1.5 甲醛净化长效性能评估

参考JCT2188—2013《室内空气净化吸附材料净化性能》,与1.4节中甲醛快速净化性能测试相似,同时向试验舱和对比舱中分别注入10.0 μL质量分数为37%~40%的甲醛溶液(每隔24 h注入一次,共注入5次),在第5次注入甲醛24 h后,测得试验舱与对比舱中甲醛浓度分别为c_t、c_c,则活性炭样品对甲醛的长效净化率为:

$$\eta' = \frac{c_c - c_t}{c_c} \times 100\% \tag{2}$$

2　结果与讨论

2.1　比表面积与孔结构分析

2.1.1　单一改性活性炭　采用单一氧化剂或单一亲核加成剂对活性炭进行改性, 改性后活性炭的 N_2 吸附-脱附等温曲线见图 1, 其中图 1(a) 和图 1(b) 所示分别为椰壳活性炭和煤质活性炭样品改性前后的吸附-脱附等温曲线。

当相对压力 (p/p_0) 在 0.05~0.25 范围内时利用 BET 方程计算活性炭改性前后的比表面积 (S_{BET}), 用 t-plot 法计算微孔孔容 (V_{mic}), 用 BJH 模型计算介孔孔容 (V_{meso}), 通过 BET 方程由 $4V/A$ 得到平均孔径 (d)。单一改性活性炭的比表面积和孔结构参数如表 2 所示。

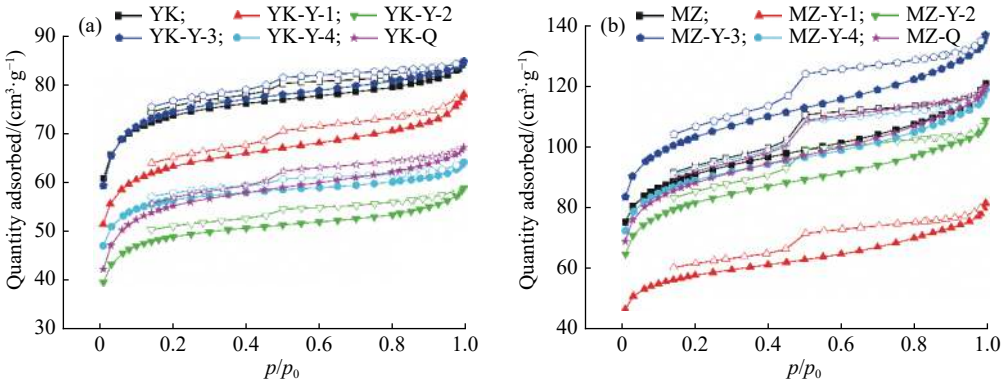

图 1　单一氧化剂或单一亲核加成剂改性活性炭 N_2 吸附-脱附等温曲线

Fig. 1　Nitrogen adsorption-desorption isothermal curves of different kinds of activated carbon modified by oxidant or nucleophilic addition reagent separately

表 2　单一氧化剂或单一亲核加成剂改性活性炭的比表面积及孔结构参数

Table 2　Specific area and pore textural parameters of activated carbon modified by oxidant or nucleophilic addition reagent separately

Sample	S_{BET}/(m²·g⁻¹)	V_{mic}/(cm³·g⁻¹)	V_{meso}/(cm³·g⁻¹)	V_{tot}/(cm³·g⁻¹)	d/nm
YK	238.8	0.088	0.031	0.119	2.123
YK-Y-1	195.3	0.072	0.038	0.110	2.344
YK-Y-2	158.5	0.058	0.025	0.083	2.197
YK-Y-3	229.1	0.086	0.031	0.117	2.238
YK-Y-4	181.9	0.070	0.021	0.091	2.104
YK-Q	181.2	0.061	0.033	0.094	2.217
MZ	284.4	0.098	0.074	0.172	2.488
MZ-Y-1	189.6	0.063	0.054	0.117	2.473
MZ-Y-2	256.4	0.084	0.068	0.152	2.487
MZ-Y-3	322.9	0.109	0.084	0.193	2.496
MZ-Y-4	292.2	0.097	0.072	0.169	2.378
MZ-Q	278.3	0.092	0.080	0.172	2.546

从图 1 中可以看出, 单一氧化剂或单一亲核加成剂改性并不会改变活性炭的 N_2 吸附-脱附等温线的形态, 改性前后都为 IV 型等温线, 同时在相对压力较大时出现 H4 型滞回环, 没有出现明显的饱和吸附平台, 表现为孔结构不规整, 堆垛介孔吸附材料的典型特点[11]。吸附-脱附等温曲线未出现闭合, 是因为样品中存在瓶颈孔口, 这类孔极易吸附, 但脱附时较为困难, 造成吸附线与脱附线未闭合的现象[12], 表明采用浸渍法可能引起改性物质在孔口堆积从而形成了瓶颈孔结构。

从表 2 中可以看出, 比表面积与微孔孔容、总孔容 (V_{tot}) 的变化趋势是一致的, 而与介孔孔容 (V_{meso})

的变化趋势有所不同,表明改性前后活性炭的孔结构主要是由微孔贡献。

采用次氯酸钠、过氧化氢、过硼酸钠和2-咪唑烷酮改性使椰壳活性炭中的微孔有所下降,从而降低了椰壳活性炭的总孔容和比表面积,而采用氯酸钠改性,会使椰壳活性炭中的微孔和介孔均出现明显的下降,导致比表面积明显下降。

对煤质活性炭而言,采用过氧化氢改性,微孔和介孔均出现明显的增加,从而提高煤质活性炭的总孔容和比表面积。这是因为过氧化氢能够与活性炭中部分物质反应,起到新孔生成和扩孔的作用,引起改性煤质活性炭孔容的增加。采用次氯酸钠和氯酸钠改性,煤质活性炭中的微孔和介孔出现明显的下降,导致比表面积明显下降。

2.1.2 混合改性活性炭 氧化剂与亲核加成剂混合改性活性炭的N_2吸附-脱附等温线形态与图1基本相同(为节约篇幅,不再提供),计算得到的混合改性活性炭的比表面积与孔结构参数列于表3。

表3 亲核加成剂与氧化剂混合改性活性炭的比表面积及孔结构参数

Table 3 Specific area and pore textural parameters of activated carbon modified by the mixture of nucleophilic addition reagent and oxidant

Sample	S_{BET}/($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{mic}/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{meso}/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{tot}/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	d/nm
YK	238.8	0.088	0.031	0.119	2.123
YK-YQ-1	139.1	0.049	0.026	0.075	2.237
YK-YQ-2	174.0	0.058	0.034	0.092	2.245
YK-YQ-3	279.0	0.104	0.041	0.145	2.237
YK-YQ-4	180.2	0.065	0.028	0.093	2.197
MZ	284.3	0.098	0.074	0.172	2.488
MZ-YQ-1	112.3	0.034	0.036	0.070	2.493
MZ-YQ-2	198.7	0.058	0.066	0.124	2.553
MZ-YQ-3	302.3	0.104	0.075	0.179	2.469
MZ-YQ-4	260.8	0.082	0.075	0.157	2.467

从表3可以看出,椰壳活性炭和煤质活性炭采用质量分数2.0%的2-咪唑烷酮与过氧化氢混合液改性后,微孔孔容和介孔孔容均出现明显的增加,因此两种活性炭的总孔容和比表面积均增加。而采用质量分数2.0%的2-咪唑烷酮溶液与次氯酸钠混合改性后,两种活性炭的微孔孔容和介孔孔容均出现明显的下降,导致比表面积明显下降。

2.1.3 分步复合改性活性炭 氧化剂与亲核加成剂分步复合改性活性炭的N_2吸附-脱附等温线形态也与图1基本相同,计算得到的分步复合改性活性炭的比表面积和孔结构参数列于表4。

从表4中可以看出,对椰壳活性炭而言,无论采

表4 亲核加成剂与氧化剂分步复合改性活性炭的比表面积及孔结构参数

Table 4 Specific area and pore textural parameters of activated carbon modified by nucleophilic addition reagent and oxidant in different combination way

Sample	S_{BET}/($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{mic}/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{meso}/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{tot}/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	d/nm
YK	238.8	0.088	0.031	0.119	2.123
YK-Q-Y	174.4	0.061	0.030	0.091	2.208
YK-Y-Q	104.8	0.038	0.018	0.056	2.200
YK-YQ-1	139.1	0.049	0.026	0.075	2.237
MZ	284.4	0.098	0.074	0.172	2.488
MZ-Q-Y	287.8	0.094	0.074	0.168	2.401
MZ-Y-Q	252.0	0.081	0.063	0.144	2.370
MZ-YQ-1	112.3	0.034	0.036	0.070	2.493

用何种复合浸渍方式, 改性后椰壳活性炭的微孔孔容和介孔孔容几乎均出现明显的减小, 导致其比表面积明显下降。但按照先浸渍 2-咪唑烷酮后浸渍次氯酸钠的方式分步改性的椰壳活性炭孔结构参数下降最少, 按照先浸渍次氯酸钠后浸渍 2-咪唑烷酮的方式改性的椰壳活性炭孔结构参数下降最多, 按照混合改性方式孔结构参数变化居中。

对煤质活性炭而言, 按照先浸渍 2-咪唑烷酮后浸渍次氯酸钠的方式改性时, 微孔孔容和介孔孔容与未改性煤质活性炭相当, 比表面积也与改性前相当。而按照先浸渍次氯酸钠后浸渍 2-咪唑烷酮的方式改性时, 煤质活性炭的微孔孔容和介孔孔容均有所下降, 按照混合改性方式孔结构参数下降最多。

2.2　甲醛净化性能

2.2.1　*单一改性活性炭*　图 2 所示是单一氧化剂或亲核加成剂改性活性炭的甲醛净化性能(8.0 h 后)测试结果, 其中图 2(a) 和图 2(b) 所示分别为改性前后椰壳活性炭和煤质活性炭试验舱中的甲醛净化率变化。

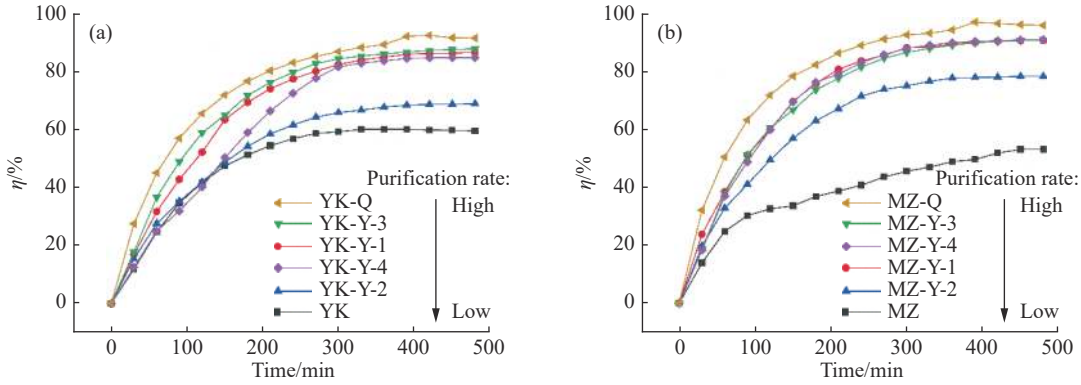

图 2　单一氧化剂或亲核加成剂改性活性炭的甲醛净化性能

Fig. 2　Formaldehyde purification performance of activated carbon modified by oxidant or nucleophilic addition reagent separately

由图 2 可知, 随着处理时间的增加, 甲醛净化率均呈现出先快速上升, 然后逐渐放缓, 后期趋于平稳的变化趋势。说明单一氧化剂或亲核加成剂改性均能提高活性炭的甲醛净化率, 其中 2-咪唑烷酮改性时活性炭的甲醛净化率提高最多, 氯酸钠改性时活性炭的甲醛净化率提高最少, 其他氧化剂单一改性时活性炭的甲醛净化率相当。

2.2.2　*混合改性活性炭*　图 3 所示为不同种类的氧化剂与 2-咪唑烷酮亲核加成剂混合液浸渍改性活性炭的甲醛净化性能。从图 3 可以看出, 对于椰壳活性炭而言, 除氯酸钠、过硼酸钠外, 其他氧化剂与 2-咪唑烷酮亲核加成剂混合改性后, 活性炭对甲醛的净化率均有所提高。而对于煤质活性炭而言, 除氯酸钠与 2-咪唑烷酮亲核加成剂混合改性后活性炭对甲醛的净化率提高较小外, 其他氧化剂与 2-咪唑烷酮亲核加成剂混合改性后, 活性炭对甲醛的净化率均有明显提高。次氯酸钠与 2-咪唑烷酮亲核加成剂混合改性后, 两种活性炭对甲醛的净化效果均最好。

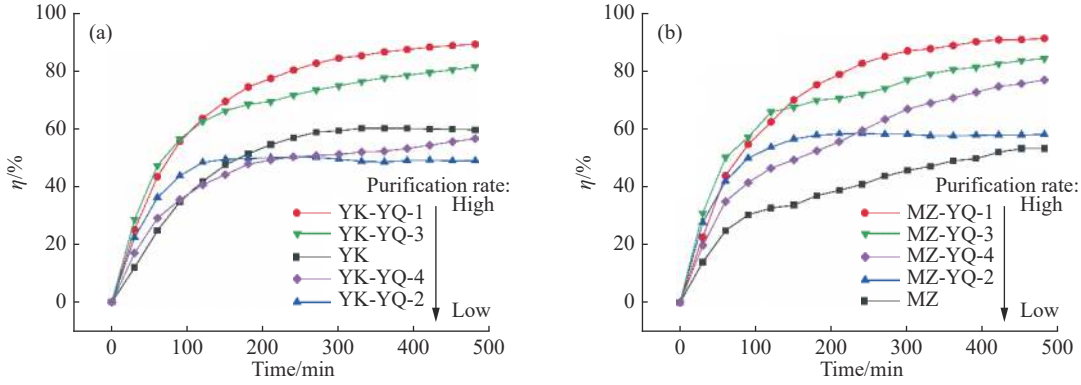

图 3　亲核加成剂与氧化剂混合改性活性炭的甲醛净化性能

Fig. 3　Formaldehyde purification performance of activated carbon modified by the mixture of nucleophilic addition reagent and oxidant

2.2.3　*分步复合改性活性炭*　从上述单一氧化剂和混合改性活性炭的甲醛净化率可知, 次氯酸钠的改性效果较好, 考虑到次氯酸钠价廉易得和安全性, 因此分步复合改性研究选用次氯酸钠作为氧化剂。

图4所示为氧化剂次氯酸钠与亲核加成剂2-咪唑烷酮复合改性活性炭对甲醛的净化性能。从图4可以看出,活性炭经分步改性后,对甲醛的净化率均有明显提高。按先浸渍次氯酸钠后浸渍2-咪唑烷酮的顺序制备的改性活性炭其甲醛净化效果最佳;按先浸渍2-咪唑烷酮后浸渍次氯酸钠的顺序制备的改性活性炭其甲醛净化效果最差;采用混合改性工艺制备的改性活性炭其甲醛净化效果居中。

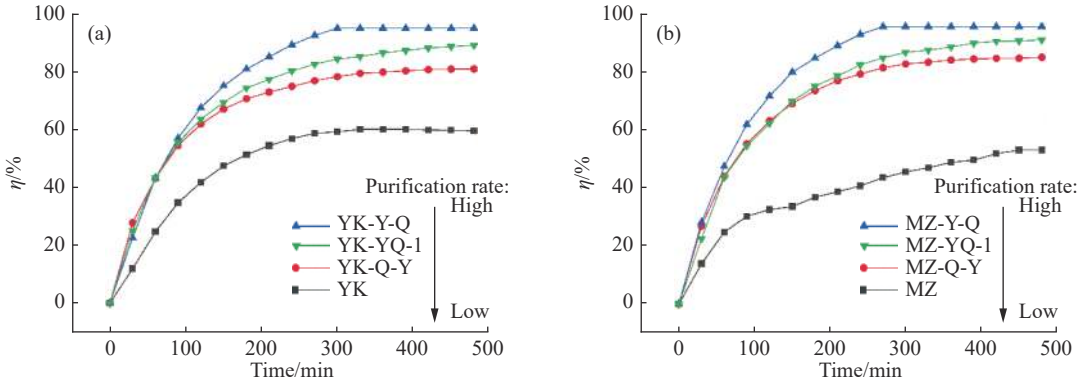

图4 亲核加成剂与氧化剂复合改性活性炭的甲醛净化性能

Fig. 4 Formaldehyde purification performance of activated carbon modified by nucleophilic addition reagent and oxidant in different combination way

2.3 活性炭对甲醛的长效净化性能

图5(a)和图5(b)所示分别是椰壳活性炭和煤质活性炭改性前后对甲醛长效净化性能的测试结果。从图5可以看出:

(1)对两种活性炭而言,采用氧化剂和亲核加成剂单独、混合、分步改性后的活性炭对甲醛的长效净化率均有明显提高。这是因为未改性活性炭只存在物理吸附作用,因而有吸附饱和现象;而改性活性炭不仅能通过物理吸附作用使甲醛快速吸附至活性炭上,还可以利用氧化剂与甲醛发生的氧化还原反应、亲核加成剂与甲醛发生的加成反应等化学过程对甲醛起到净化作用,从而显著提高了改性活性炭的长效净化性能。

(2)2-咪唑烷酮和次氯酸钠混合、复合改性的长效净化率明显高于单独改性活性炭,从实验部分可知,与单独改性相比,复合改性时2-咪唑烷酮和次氯酸钠的用量减少了一半,因此可以认为2-咪唑烷酮和次氯酸钠同时负载于活性炭表面,因而对活性炭的长效净化性能存在协同作用。

(3)2-咪唑烷酮和次氯酸钠改性活性炭因改性工艺不同,其对甲醛的长效净化率显示出明显的差异。采用先浸渍2-咪唑烷酮后浸渍次氯酸钠的方式改性活性炭,均表现出优良的甲醛长效净化效果;采用先浸渍次氯酸钠后浸渍2-咪唑烷酮的方式改性活性炭,甲醛长效净化率均较低;混合改性时甲醛长效净化率居中。这是因为不同浸渍顺序导致氧化剂与亲核加成剂在活性炭孔道中的分布状态不同,因而对甲醛长效净化率存在影响。采用先浸渍加成剂后浸渍氧化剂的工艺时,氧化剂更多地位于孔口附近,甲醛能先与其发生氧化反应,生成的产物二氧化碳

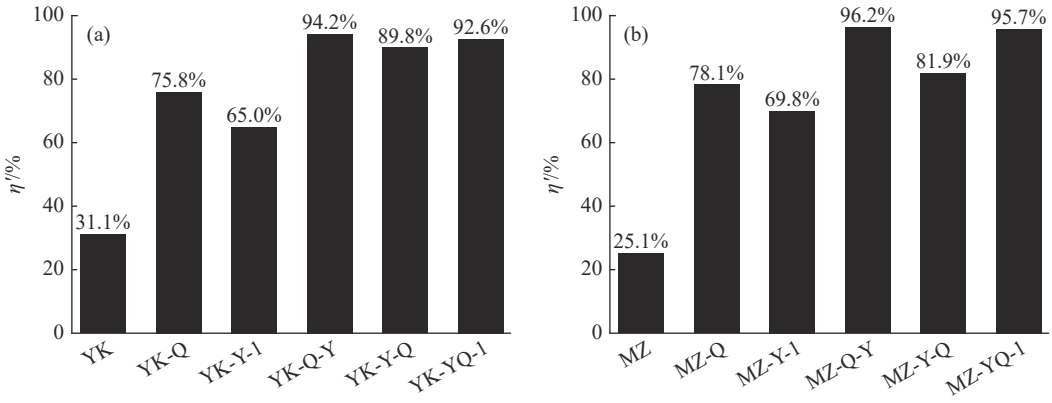

图5 活性炭改性前后甲醛长效净化性能

Fig. 5 Long-term formaldehyde purification performance of activated carbon before and after modification

和水容易从活性炭表面脱出, 有利于后续甲醛与孔道内的亲核加成剂和氧化剂反应, 从而体现出优异的长效净化性能。采用先浸渍氧化剂后浸渍加成剂的工艺时, 亲核加成剂更倾向处于活性炭孔口附近, 而亲核加成反应后的产物体积较大, 不易从活性炭表面脱出, 会阻碍甲醛进一步与孔道中的氧化剂和加成剂反应。因此, 虽然先浸渍氧化剂后浸渍加成剂样品的快速净化性能优于先浸渍加成剂后浸渍氧化剂, 但前者的长效净化效果却比后者差。

2.4　改性活性炭净化甲醛机理

采用亲核加成剂与氧化剂改性活性炭来提高活性炭对甲醛的净化能力, 改性活性炭的净化机理可用图 6 表示。

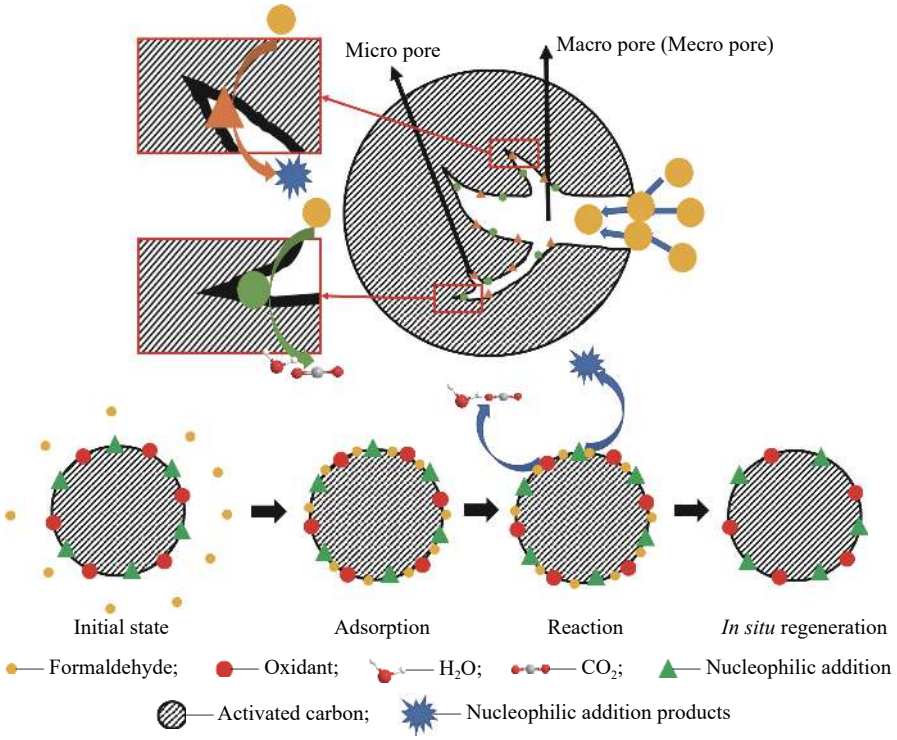

图 6　亲核加成剂与氧化剂改性活性炭净化甲醛的机理

Fig. 6　Formaldehyde purification mechanism of active carbon modified by nucleophilic addition reagent and oxidant

空气中游离的甲醛吸附在活性炭表面, 起到快速吸附净化甲醛的作用, 因此在图 2、图 3、图 4 净化甲醛曲线中的开始阶段出现了净化率快速升高的过程; 甲醛分子在活性炭颗粒表面被快速吸附后使得活性炭表面甲醛浓度相对于气相空气中的甲醛浓度增加, 起到了富集甲醛的作用。

被活性炭吸附富集的甲醛与负载在活性炭表面的氧化剂或亲核加成剂发生氧化反应或亲核加成反应。甲醛经氧化反应后被转化成二氧化碳和水, 较易从活性炭表面脱出; 经亲核加成反应后生成的加成产物具有比甲醛低得多的挥发性, 被固定在活性炭表面, 也有可能在一定的条件下与负载的氧化剂进一步发生氧化反应。

当甲醛与活性炭颗粒上负载的氧化剂或亲核加成剂发生上述的氧化还原反应或亲核加成反应时, 一方面因为活性炭吸附引起的富集作用, 甲醛的浓度增高, 使得化学反应速度加快; 另一方面, 当活性炭颗粒表面吸附的甲醛被反应转化后, 甲醛浓度降低, 同时释放了吸附中心, 这相当于活性炭被原位再生了, 从而活性炭的长效处理能力提高。同时甲醛被化学转化后, 不会因再释放而造成二次污染。

对比甲醛净化率和比表面积的实验结果可知, 大多数改性活性炭的比表面积显著下降, 但甲醛净化率却明显提高, 表明改性活性炭的氧化反应和加成反应等化学作用对净化率的贡献大于活性炭本身的物理吸附作用。

3　结　论

活性炭经氧化剂和亲核加成剂改性后, 使得氧化剂与甲醛发生氧化还原反应、亲核加成剂与甲醛发生加成反应等, 这些化学反应与活性炭的物理吸

附有机结合，从而提高了改性活性炭对甲醛的净化效果。单独经2-咪唑烷酮亲核加成剂改性后的活性炭表现出很高的甲醛快速净化效果，但长效净化效果不佳；复合改性工艺对甲醛快速净化性能和长效净化性能有着不同的影响，活性炭经先浸渍次氯酸钠后浸渍2-咪唑烷酮改性后具有较高的快速净化性能，但先浸渍亲核加成剂后浸渍氧化剂时改性活性炭样品具有更高的长效净化性能。

参考文献：

[1] 梁雪松, 殷明杰, 刘晓秋, 等. 室内空气甲醛污染相关问题研究进展[J]. 中国公共卫生管理, 2019, 35(3): 343-348.

[2] 侯森. 室内环境甲醛的危害及控制措施探讨[J]. 科技风, 2019, 32: 226.

[3] 胡星梦. TiO_2-AC/树脂/沸石催化净化室内甲醛实验研究[D]. 内蒙古包头: 内蒙古科技大学, 2019.

[4] 崔笑颖. 活性炭改性方法及其对水中氨氮吸附性能的技术研究[D]. 河北张家口: 河北建筑工程学院, 2019.

[5] 刘秀玉, 张浩. 改性生物质活性炭对甲醛气体吸附性能[J]. 非金属矿, 2019, 42(4): 82-85.

[6] 任改玲. 不同酸改性活性炭去除水溶液中Cr(VI)的研究[J]. 山西化工, 2019, 39(6): 13-15, 20.

[7] 肖榕. 尿素改性活性炭对水中汞离子的吸附性能研究[J]. 广州化工, 2017, 45(23): 49-51.

[8] RYU D Y, SHIMOHARA T, NAKABAYASHI K, *et al*. Urea/nitric acid co-impregnated pitch-based activated carbon fiber for the effective removal of formaldehyde[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 80: 98-105.

[9] SINGH J, BHUNIA H, BASU S. Adsorption of CO_2 on KOH activated carbon adsorbents: Effect of different mass ratios[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 250: 109457. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109457

[10] 姚炜屹, 王际童, 乔文明, 等. 活性炭纤维孔结构和表面含氧官能团对甲醛吸附性能的影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2019, 45(5): 697-703.

[11] 刘峥, 韦梦琴, 杜玥莹, 等. 活化温度对桉树皮基活性炭的特性影响及吸附性能研究[J]. 生态与农村环境学报, 2020, 36(2): 265-271.

[12] 王常海. 比表面及孔隙分析仪测试中吸附曲线-脱附曲线不闭合的原因分析[J]. 建筑工程技术与设计, 2014(28): 906.

Modified Activated Carbon and Its Formaldehyde Purification Performance

ZHU Mingfan, LIAO Chunxin, CHEN Aiping, LI Chunzhong

（Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, Shanghai Engineering Research Center of Hierarchical Nanomaterials, Frontiers Science Center for Materiobiology and Dynamic Chemistry, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China）

Abstract: Modified activated carbon was prepared by stepwise composite modification in the presence of oxidant and nucleophilic addition reagent. The specific surface area and pore structure of the activated carbon were measured by N_2 adsorption-desorption (BET). Formaldehyde was used as a model pollutant to test the purification performance of the modified activated carbon. The results showed that the stepwise composite modification， first with the oxidant, and then the nucleophilic addition reagent, could significantly improved the fast purification efficiency of activated carbon for formaldehyde. In contrast, the stepwise composite modification, first with the nucleophilic addition reagent, and then with the oxidant, showed an excellent long-term purification effect. After the activated carbon was impregnated first with 2-imidazolidinone followed by treatment with sodium hypochlorite in a stepwise manner, the long-term purification efficiency of formaldehyde with coconut shell and coal-based activated carbon reached 94.2% and 96.2%, respectively.

Key words: activated carbon; oxidant; nucleophilic addition reagent; modification; formaldehyde