

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019102204

赵婷, 金彦任, 邢浩洋, 等. 提高甲醛吸附速率的活性炭表面改性及评估方法[J]. 环境化学, 2020, 39(6): 1626-1633.

ZHAO Ting, JIN Yanren, XING Haoyang, et al. Modification and evaluation methods for activated carbon to improve formaldehyde adsorption rate [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(6): 1626-1633.

## 提高甲醛吸附速率的活性炭表面改性及评估方法

赵婷 金彦任 邢浩洋 安丽花 武越 温宇慧 崔洪\*

(山西新华化工有限责任公司, 太原, 030008)

**摘要** 通过负载多羟基和胺基化合物来对活性炭表面进行官能团修饰, 可提高活性炭在大风量和高空速下对甲醛污染物的吸附速率. 实验考察了基炭孔结构参数, 改性剂负载量, 改性炭制备条件等因素对活性炭吸附甲醛性能提升的影响, 并介绍了一种测定甲醛吸附速率的装置和方法, 用来评估和筛选家用净化器用的活性炭. 结果表明, 对于四氯化碳值为 76% 的活性炭, 采用等量浸渍的方法制备改性炭的优化条件为: 空气气流下的 200 °C 氧化处理, 6% 的改性剂负载量和不超过 100 °C 的烘干处理温度. 本文还通过实验验证和分析, 提出和明确了此类表面改性活性炭对甲醛的吸附机理.

**关键词** 活性炭, 改性, 吸附速率, 甲醛, 评价.

### Modification and evaluation methods for activated carbon to improve formaldehyde adsorption rate

ZHAO Ting JIN Yanren XING Haoyang AN Lihua WU Yue WEN Yuhui CUI Hong\*

(Shanxi Xinhua Chemical CO., LTD., Taiyuan, 030008, China)

**Abstract:** Activated carbons (ACs) can be modified by loading chemicals with enriched hydroxyl and amino functional groups for improving their adsorption rate to formaldehyde at a high air-flow rate or space velocity. Effects of ACs' pore structural parameters, chemical modifier loadings, and preparation conditions on the performance of modified ACs were investigated. A test method and setup were introduced in the evaluation of ACs that are installed in air-cleaners for indoors formaldehyde removal. Results showed that for ACs with CTC value of 76%, the optimized preparation conditions by the method of incipient wetness impregnation (IWI) were: 200 °C for air treatment for carbon supports, 6% loading amounts of the modifier and no more than 100 °C for samples' drying. Based on the experimental results, the physical adsorption mechanism was proposed and verified.

**Keywords:** activated carbon, modification, adsorption rate, formaldehyde, evaluation.

作为室内空气的主要污染物之一, 甲醛的释放主要来自于家具及装修和装饰材料里的粘结剂组分<sup>[1]</sup>. 除了通过对源头材料进行控制使用之外<sup>[2]</sup>, 采用空气净化的方式来降低室内甲醛浓度直至完全消除是目前一条现实可行的途径<sup>[3]</sup>. 针对消除甲醛及其它气相污染物的空净技术主要包括吸附、光催化氧化、低温等离子体以及臭氧氧化等<sup>[4-5]</sup>, 其中的吸附技术因具有设备简单和脱除效率高等优点, 特别适合于低浓度污染物环境下的居民住宅和办公场所使用. 因此, 市场对具有甲醛消除净化功能的家用净化器特别青睐, 对与之相配套的吸附单元的功能开发也成为业界的研究热点, 其中就包括具有高比表面积、

2019年10月22日收稿(Received: October 22, 2019).

\* 通讯联系人, Tel: 0351-2877929, E-mail: hongcui@aliyun.com

Corresponding author, Tel: 0351-2877929, E-mail: hongcui@aliyun.com

发达孔隙结构和稳定物化性质的活性炭及活性炭纤维的改性研究<sup>[6-9]</sup>。

一般认为,吸附性能优良的活性炭材料必须具备足够的微孔,丰富的有机官能团和合适的孔分布。在这些必备性能中,微孔是甲醛分子吸附的主要场所,官能团可与甲醛分子“键合”提高对甲醛的吸附强度,而合适的孔分布则可对“吸附速率”和“吸附容量”二者的平衡进行兼顾。因此,制备性能优良的甲醛净化活性炭,首先要选择孔结构性质合适的基炭,然后对其进行表面官能团的修饰或表面改性。常用的化学改性剂<sup>[10-13]</sup>大多会选择富含杂原子(如 N 和 S)的酰胺类,醇胺类和氨基酸类等有机化合物。文献表明,活性炭通过负载己二胺(HMDA)<sup>[10]</sup>可以提高对低浓度甲醛的吸附能力;也可利用氨基酸(如精氨酸、赖氨酸、半胱氨酸盐酸盐或组氨酸)<sup>[13-14]</sup>里的—NH<sub>2</sub>官能团和羟基—OH 来增强活性炭表面与甲醛分子的相互作用。对于这种相互作用,郭天祥等<sup>[12]</sup>认为是发生了亲核取代反应,即甲醛羰基键中的  $\pi$  键在反应中断裂,与氨基酸(如 L-半胱氨酸盐酸盐)中的一SH 和—NH<sub>2</sub> 发生亲核取代和分子缩合后,生成噻唑烷-4-羧酸的反应。也有人认为,这些官能团在炭表面与甲醛分子会发生形成甲基衍生物的化学反应或 Mannich 反应<sup>[8]</sup>,或者仅仅是以氢键结合为主的物理吸附<sup>[3,15]</sup>。

在对活性炭性能评估中,通常会用到“吸附速率”和“吸附容量”这两个重要指标。在现行的家用空气净化器国家标准(GB/T18801—2015)中,这两个指标分别是以“洁净空气净化量”(CADR)和“累计净化量”(CCM)来体现的,且与净化器结构,风机功率,吸附单元结构以及吸附材料性能等因素密切相关。使用在空气净化器中的吸附净化单元,通常要求在大风量或高空速条件下,在短时间内将污染物浓度降低或消除,这就要求吸附介质要对特征污染物有快速吸附或消除的能力。对于一款定型产品而言,吸附材料的这种能力就成为影响其净化器性能的关键因素。因此,在净化器用活性炭的研发过程中,就需要模拟实际净化器的工况条件来对样品进行评价,而不宜采用“静态吸附评价装置”或“动力管穿透实验”这样的传统评价方法。

本文基于对甲醛净化活性炭改性原理的认识,对煤质活性炭表面进行了有机官能团的修饰,开发出了一种对甲醛气体有快速吸附能力的活性炭材料以及用于性能评价的装置和方法,并探讨了改性炭对甲醛的吸附机理。这些工作可为空气净化器用的吸附材料研发和评价提供理论指导和技术支撑。

## 1 实验部分 (Experimental section)

### 1.1 活性炭和改性剂

本研究所用活性炭是直径为 2 mm 的市售柱状煤质活性炭,以四氯化碳吸附值(60%—110%)为区分。表 1 列出了 7 种基炭的基本孔结构特征。

活性炭的表面改性剂为一种或多种含羟基和氨基的化合物,制备的活性炭命名为 KZQ-20-2 和 KZQ-20-3,另外还制备了负载二乙醇胺和苏氨酸单组分的改性活性炭。本文主要以改性活性炭 KZQ20-2 作为研究对象,其它样品仅作为参比样品。

### 1.2 活性炭表面改性方法

表面改性活性炭制备采用等量浸渍的方法。具体方法为:首先确定要改性的基炭重量,按照其重量的 2%—12% 计算出改性剂的负载量,然后根据基炭的水容量来确定所需浸渍液的加水量。在浸渍液的制备过程中,将定量的改性剂缓慢加入定量的蒸馏水中,搅拌使其充分溶解。将浸渍液加入基炭中,混合均匀,密封静置 2—3 h 后,置于温度设定为 80—120 °C 的恒温干燥箱中。样品烘干 2 h 后,装袋备用。

### 1.3 样品分析表征方法

利用美国麦克公司 ASAP 2020 比表面与孔隙度测定仪对活性炭和改性活性炭进行了孔结构分析;利用梅特勒-托利多全自动电位滴定仪 T 50 和 Boehm 滴定法对样品的表面官能团进行测定分析;利用美国 LECO 公司 CHN628 型元素分析仪进行 N 含量的测试。另外,还利用了美国麦克公司 2720 化学吸附仪对吸附样品进行了 TPD-TCD(程序升温脱附-热导检测)的测试。

### 1.4 甲醛吸附速率测试方法

对活性炭甲醛吸附速率的测定是在一个三立方的环境试验舱内进行。舱内放置有一车载净化器(KJXC03),该净化器的风量三挡可调,分别为 19、23、30 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>。安装在风机进气端的净化单元是一块可

以盛装吸附材料的不锈钢制多孔容器.容器上均匀分布有 45 个直径为 1.15 cm,深 1.4 cm 的孔,可装填大约 61 mL 或不超过 30 g 的直径为 2 mm 的柱状活性炭或改性活性炭样品.在测试风量为  $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  条件下,所测样品的空速大约为  $4.9 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ .

表 1 活性炭基炭的基本性质

Table 1 Properties of different types of activated carbons in the study

基炭名称 Activated carbon samples	20-110	20-100	ZK20-80	20-70	CN20-70	20-65	CN20-60
碘吸附值 Iodine value/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1152	1154	1106	1097	1143	1001	1130
四氯化碳吸附值 Carbon tetrachloride (CTC) activity/%	118	104	79	76	66	64	60
比表面积 Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	1430	1357	1152	1115	1030	959	885
总孔容积 Total pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.89	0.79	0.60	0.60	0.55	0.53	0.48
微孔容积 Microspore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.77	0.71	0.57	0.57	0.52	0.49	0.45
大、中孔容积* Macro-Mesopore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.12	0.08	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03
平均孔径(吸附) Average pore diameter (adsorption)/nm	2.6	2.5	2.3	2.4	2.6	3.1	2.7
平均孔径(脱附) Average pore diameter (desorption)/nm	3.8	3.8	5	4.3	4.8	4.6	3.9

注: \* 大、中孔容积由炭的总孔容积和微孔容积差减所得.

\* Macro-Mesopore volume is obtained by the difference between the volumes of the Total and the Microspore volume.

试验舱的标准测试环境是:温度  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,相对湿度  $50 \pm 10\%$ .舱内温度和相对湿度可在一定范围内进行调节.在实验过程中,首先要对舱内的温度和相对湿度进行设定.当试验舱的环境满足设定条件后,开始将盛装甲醛溶液的烧杯放入舱内的加热板上.大约  $10 \text{ }\mu\text{L}$  的甲醛溶液可使舱内甲醛浓度达到  $0.8\text{—}1.2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  的要求.甲醛溶液经加热后挥发,并由舱内搅拌风扇使之均匀分散.甲醛浓度的稳定和平衡大约需要  $10\text{—}20 \text{ min}$ ,一般经  $3\text{—}5$  个检测值即可确认.待测试条件都满足后,即可启动净化器,同时进行实验数据的采集和记录.甲醛浓度由一台甲醛检测仪(型号 PPM-HTV,英国)进行检测,测量精度为  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ .每隔  $5 \text{ min}$  由气体采样泵(北京劳保所 QC-2 型大气采样仪)取样.测试全程不超过  $60 \text{ min}$ .

检测过程中所用装置及仪器示意图和所测典型样品的测试数据记录分别见图 1 和表 2.

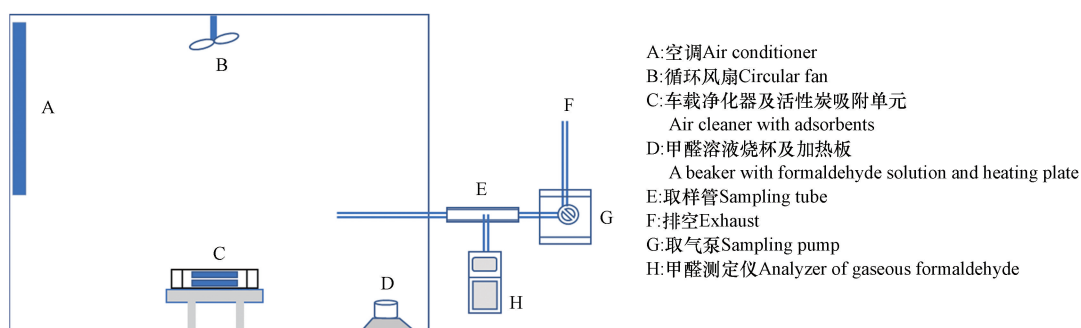


图 1 活性炭吸附甲醛的测定环境试验舱及测试装置

Fig.1 Test chamber and setup for formaldehyde adsorption on activated carbons

根据表 2 数据绘制出的图 2(a) 表明舱内甲醛浓度随净化器的运行时间延长而呈指数级降低.经拟合发现,该吸附过程中的甲醛浓度随净化时间的变化关系属一级反应,可用公式(1)表示:

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad \text{或} \quad \ln C_t = -kt + \ln C_0 \quad (1)$$

式中,  $C_t$ : 在时间  $t$  时的甲醛浓度,  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $C_0$ : 在  $t=0$  时的甲醛初始浓度,  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $k$ : 衰减常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $t$ : 测试时间,  $\text{min}$ .

表 2 对甲醛炭在三立方环境试验舱内评测的实验数据记录

Table 2 A typical data sheet of a sample tested in the 3 m<sup>3</sup> test chamber for formaldehyde adsorption

测试时间 Testing Date	2018-11-14	测试前样品重 Before test, Sample Wt/g	30.0001
基炭 Carbon	20—70	测试后样品重 After test, Sample Wt/g	30.0770
催化剂 Loading species	KZQ-20-x	增重 Wt. Increase/g	0.0769
体积 Loading volume/mL	61	增重 Wt. increase/%	0.26
净化器风速 Fan speed/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	30		

测试时间 Test time/min	测试温度 Temperature/°C	相对湿度 RH/%	甲醛浓度 Concentration/ (mg·m <sup>-3</sup> )	浓度的对数值 lnC
0	25.2	48.2	0.87	-0.139
5	25.0	48.9	0.71	-0.342
10	25.0	49.0	0.57	-0.562
15	25.0	49.1	0.47	-0.755
20	25.0	49.1	0.39	-0.942
25	25.0	49.2	0.32	-1.139
30	25.2	49.4	0.26	-1.347
35	25.3	49.5	0.22	-1.514
40	25.5	49.6	0.18	-1.715
45	25.1	49.6	0.15	-1.897
50	25.2	49.6	0.12	-2.120
55	25.2	49.6	0.10	-2.303
60	25.1	49.5	0.09	-2.408
均值 Average	25.1	49.3	-	-

图 2(b) 描述了净化器运行时间或吸附时间与舱内甲醛浓度对数值的直线关系. 直线斜率定义为甲醛衰减常数  $k$ , 即  $k$  值.  $k$  值 (绝对值) 越大, 表明吸附材料对甲醛的消除速度越快.

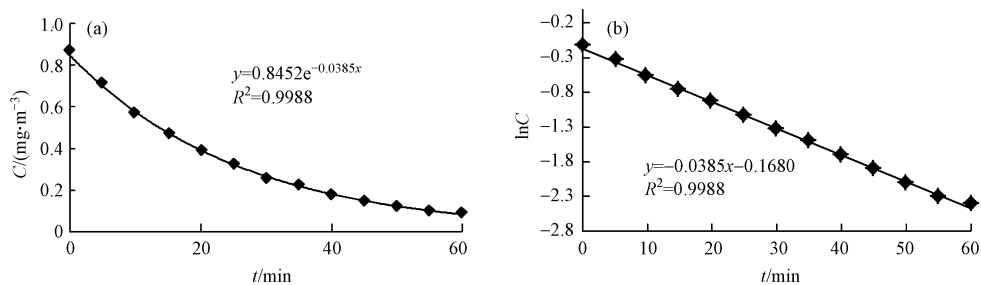


图 2 三立方环境试验舱甲醛测试浓度与时间的关系

Fig.2 Relationship of formaldehyde concentration in the test chamber with testing time

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 基炭孔结构参数对改性效果的影响

基炭的孔结构与改性剂的添加和分散直接相关, 也可与改性炭的  $k$  值进行间接关联. 根据表 1 列出的基炭孔结构参数, 对应于 KZQ-20-2 改性炭的性能指标 (甲醛衰减常数,  $k$ ), 发现这些参数与  $k$  值显现出不同程度的关联 (多项式关联), 如图 3 所示. 这些关联有些紧密, 有些松散, 但从统计意义来讲, 合适的孔结构分布确实是提高改性活性炭对甲醛吸附速率的前提.

从图 3 可以了解到,与基炭碘值和  $k$  值的关联相比,基炭的四氯化碳值和  $k$  值似乎有着更密切的关联,即参数值在拟合曲线周围分布得更均匀一些.这说明,用于评估活性炭气相吸附性能的四氯化碳值指标要比用于评估液相吸附性能的碘值更具有应用价值.同样地,基炭孔结构的其它参数,如比表面积,总孔容积,微孔容积对改性炭  $k$  值的影响也都表现出相同或相似的趋势,即呈现两端低中间高的变化.这表明,孔隙相对发达或不发达的活性炭不是理想的改性基炭.

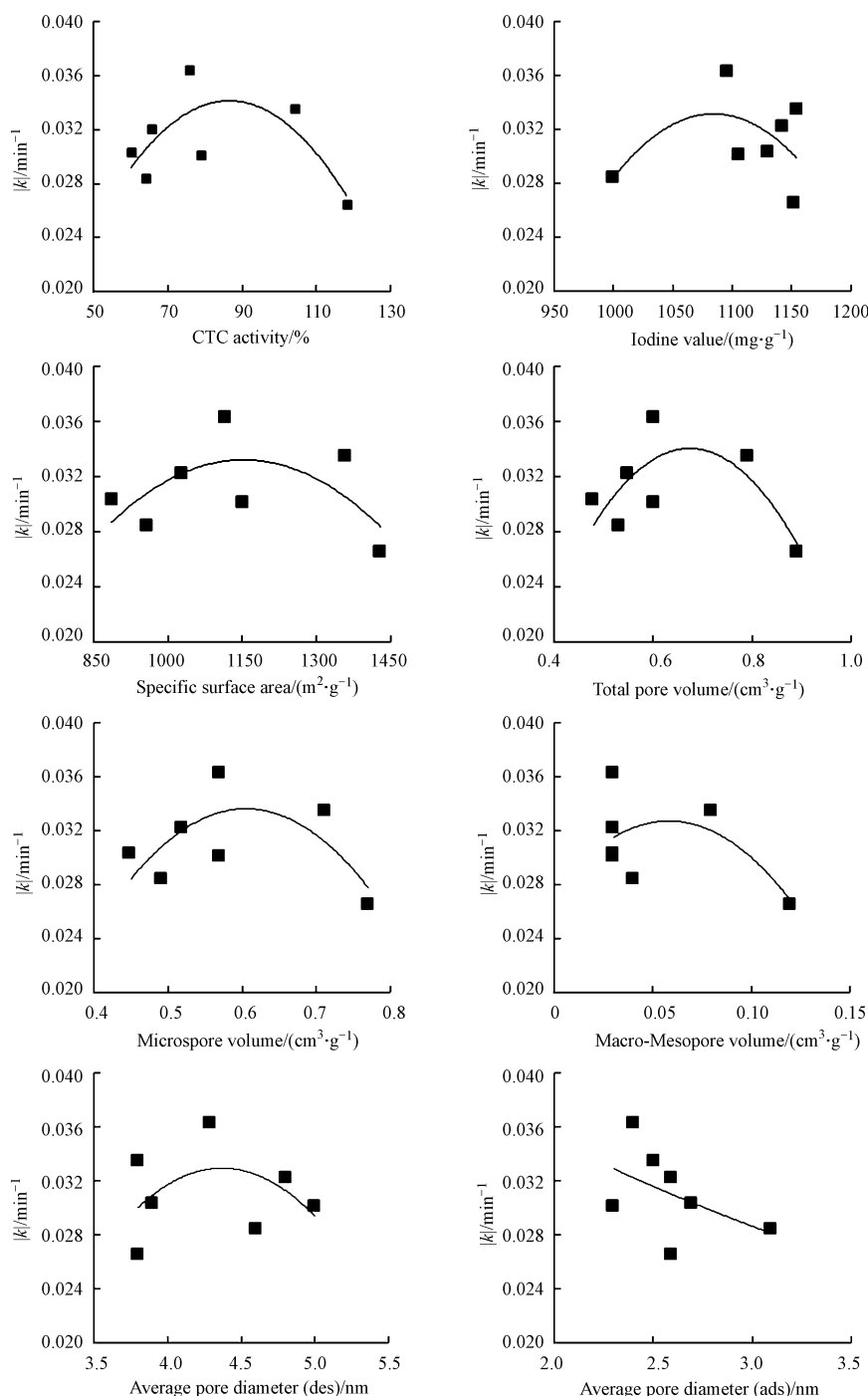


图 3 基炭孔结构参数与改性炭(KZQ-20-2)对甲醛吸附速率的关系

Fig.3 Relationship between the pore structure parameters of base carbons with the modified carbons performance

从目前有限的的数据可以推断出,用于甲醛改性炭的基炭应该选择在这些指标值范围内:四氯化碳值 75%—95%,比表面积  $1000—1300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,总孔容积  $0.6—0.8 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,微孔容积  $0.55—0.65 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .另外还发现,基炭中的大孔和中孔对改性炭性能提升作用的贡献是有限的;由脱附等温线得到的平均孔径由于

与样品的孔容相关,表现出与总孔容一致的趋势,而由吸附等温线计算出的平均孔径则随基炭孔径的增大,改性炭的  $k$  值降低.由此可知,对于通过负载形式进行表面改性的活性炭而言,基炭的孔隙结构对改性效果的影响还是较大的.孔隙发达的基炭(如 20-110)和不发达的基炭(如 CN20-60 或 20-65)都不适合于作改性炭的基炭.兼顾到基炭的材料成本,在研究中选用了四氯化碳值为 76% 的 20-70 基炭进行表面改性和条件优化.

## 2.2 活性炭改性前后表面含氧官能团和 N 含量的变化

将含有羟基和胺基的改性剂负载到活性炭上改变了炭表面的官能团分布,同时也改变了炭自身的孔隙分布特征.如下表 3 所列,与基炭相比,改性炭的比表面积,孔容积和孔径分别下降了 13%—21%, 17%—35% 和 53%—58%,而 N 含量提高了 51%—134%.对于样品 KZQ-20-2,其官能团的含量经过改性后大幅增加,与基炭相比,羧基(—COOH)含量提高 51%,酯基(—COOCO)含量提高 374%,羟基(—OH)含量提高 68%.这些数据表明,在部分炭表面或孔道在被改性剂占据的情况下,改性炭在吸附甲醛速率方面的提升则主要是依靠了这些有机官能团的贡献.通过关联改性炭的 N 含量和  $k$  值,发现二者间的正相关性,见图 4,证实了含 N 官能团在甲醛吸附中所扮演的重要角色.Song 等<sup>[9]</sup>也报道了类似的规律.

表 3 改性前后活性炭样品表面官能团及孔结构分析

Table 3 Analysis of surface functional groups and pore structure of AC samples before and after modification

基炭或表面改性剂* Carbon or surface modifiers	官能团含量 Surface functional group content/(mmol·g <sup>-1</sup> )				比表面 Specific surface area/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容 Pore volume/ (m <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径 Average pore diameter/nm	N 含量 Nitrogen Content/%	甲醛吸 附速率 $k$ value/min <sup>-1</sup>
	羧基 —COOH	酯基 —COOCO	羟基 —OH	总碱 $n$					
KZQ-20-2	0.0290	0.0332	0.0621	0.9617	879	0.39	2.01	1.195	0.039
KZQ-20-3	0.0566	0.0483	0.0894	0.6488	950	0.44	1.96	1.215	0.0385
苏氨酸 Threonine	—	—	—	—	975	0.50	1.80	1.049	0.0213
二乙醇胺 Diethanolamine	0.0168	0.0221	0.0597	0.9405	932	0.47	1.97	0.7845	0.031

注: \* 改性剂的负载量均为基炭重量的 8%. \* Modifier loading is 8% on the ACs by weight.

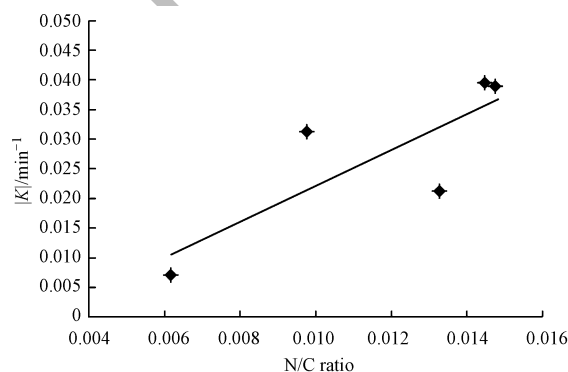


图 4 改性炭的 N 含量或 N/C 比与甲醛吸附速率( $k$  值)的关系

Fig.4 Relationship between N/C ratios and the performance ( $k$  value) of the modified ACs

## 2.3 制备条件对改性效果的影响

基于以上述及的改性炭制备原则,本研究在对基炭的预处理,负载量和改性炭后处理(烘干)等制备条件进行了考察.表 4 列出了这些制备条件对改性炭(KZQ-20-2)甲醛吸附速率( $k$  值)的影响.

### 2.3.1 基炭预处理影响

对基炭预处理的通常目的是要清除孔隙内部所吸附的水分和其它杂质,为改性剂增加更多的负载空间.考虑到在工业化过程中的实际操作条件,对基炭的预处理仅进行了真空干燥和不同温度下的空气干燥.

表 4 改性炭(KZQ-20-2)制备条件对其甲醛吸附性能( $k$ 值)的影响Table 4 Effects of preparation conditions on the performance ( $k$  value) of the modified AC (KZQ-20-2)

处理过程 Processing	条件 Condition	甲醛吸附速率 $k$ value/ $\text{min}^{-1}$
未处理(基炭 2070) Unprocessed	—	0.0238
基炭预处理 Pre-processing	Vacuum/100 °C	0.0238
	Air/100 °C	0.0302
	Air/150 °C	0.0332
	Air/200 °C	0.0363
改性剂负载量 Modifier Loadings	2%	0.029
	4%	0.0302
	6%	0.0359
	8%	0.0332
	12%	0.0345
改性炭后处理(烘干) Post-processing(drying)	80 °C	0.0314
	100 °C	0.0337
	120 °C	0.0314
	140 °C	0.0171
	160 °C	0.0123

表 4 的实验结果表明,采用真空干燥的预处理方式对改性炭的性能( $k$ 值)几乎没有提高作用,而采用空气干燥的预处理方式则产生了明显的提升效果,特别是在较高处理温度下.这说明对基炭表面进行轻微氧化的重要性.对基炭进行氧化预处理,增加了表面含氧官能团,不仅有利于改性剂的均匀分布,也可避免因炭表面电势和电位不同而导致的改性剂颗粒分散性差和颗粒间的团聚问题.

### 2.3.2 负载量影响

表 4 的数据表明,改性炭对甲醛的吸附速率随着改性剂的负载量增加而提升,在负载量为 6% 时,改性炭的  $k$  值不再随负载量变化而增加.这一方面说明了改性剂对活性炭性能提升的作用,另一方面也表明活性炭表面提供给改性剂的空间是有限的.在有效负载量不足的情况下,改性剂负载增加会为炭表面提供更多的有机官能团,以及与甲醛分子的碰撞机会,因而提升了对甲醛的吸附性能.但当炭表面的改性剂负载达到饱和时,这种提升作用便不再继续.

### 2.3.3 后处理(干燥)温度影响

活性炭经改性剂浸渍后,后处理(干燥)的条件也会影响活性炭的改性效果.表 4 的数据表明,干燥温度升高到 120 °C 后,改性炭对甲醛的吸附性能随温度的升高呈下降趋势.这是因为高温干燥会引起官能团的分解,或者改性剂的分解,从这个角度分析,也可表明改性炭对甲醛的吸附功能主要是依赖于改性剂所提供的有机官能团.

## 2.4 吸附机理分析

通过对吸附(饱和)甲醛后的活性炭样品进行程序升温脱附(TPD-TCD)实验,考察了其气相产物的逸出行为,如图 5 所示.结果表明,在相同测试条件下,改性炭(KZQ-20-2)与基炭(AC2070)的气体脱附行为没有显著差异,都在 80 °C 左右出现了水分子的脱附峰.除此之外,并没有发现其它气相产物的显著逸出,当然也可能存在样品吸附量或仪器检测限所带来的影响.考虑到甲醛分子的物理化学性质,甲醛也会在 80 °C 附近脱附<sup>[8]</sup>,或被水分子的脱附峰掩盖.这样,如果认为基炭与甲醛的相互作用主要是物理吸附的话,那么经过表面官能团修饰的改性炭与甲醛的结合也极有可能是物理吸附为主.

为进一步明确改性炭与甲醛分子之间的物理吸附作用,设计了一个改变吸附温度的甲醛吸附试验来验证.在试验中,如果发现提高吸附温度可以提升炭对甲醛的吸附能力,则表明二者间的相互作用以化学吸附为主;反之,则表明是物理吸附.

图 6 的结果表明,在保持相对湿度(44%—50%)基本不变的情况下,随着吸附温度(28—39 °C)的提高,改性炭对甲醛的吸附速率并没有提升,而是呈下降的趋势.这个实验证明了改性炭对甲醛分子的作用不是化学吸附,而是物理吸附.这种物理吸附可推测为是发生在有机官能团与甲醛分子之间的、以氢键结合为主要形式的物理吸附.

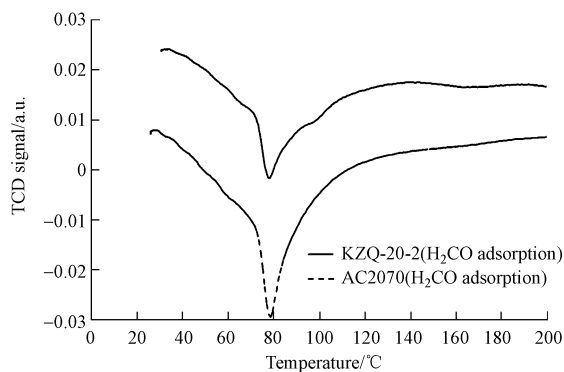


图5 改性活性炭与基炭吸附甲醛后的 TPD-TPCD (程序升温脱附)逸出气谱图

Fig.5 TPD-TPCD (programmed temperature desorption) evolution gas spectrum of modified activated carbon (KZQ-20-2) and base carbon (AC2070) after adsorption of formaldehyde

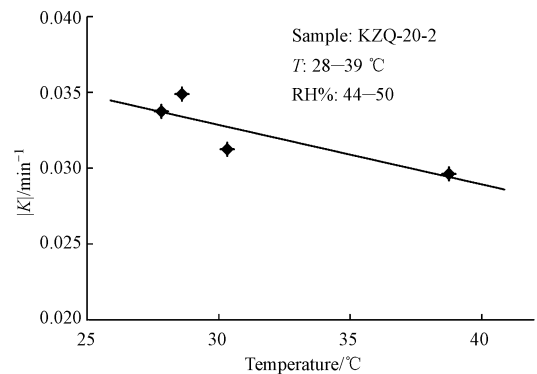


图6 吸附温度对改性炭(KZQ-20-2)甲醛吸附速率( $k$ 值)的影响

Fig.6 Effect of adsorption temperature of modified AC (KZQ-20-2) on the formaldehyde adsorption rate ( $k$  values)

### 3 结论 (Conclusion)

本文通过负载多胺基和羟基化合物的方式,对活性炭表面的化学官能团进行了修饰.结果表明,炭表面的改性大大提高了活性炭在高风量或高空速工况下对甲醛的吸附消除能力.实验考察了活性炭孔结构,表面官能团,N含量,以及制备工艺条件对改性炭性能的影响,验证了此类改性炭对甲醛的物理吸附机理.同时,本文也介绍了一种测试活性炭吸附甲醛速率的装置和方法,可用于筛选和评估用于室内空气净化器的甲醛吸附净化材料.

#### 参考文献 (References)

- [1] 环境保护部.国家污染物环境健康风险名录:化学第一分册[M].北京:中国环境科学出版社,2009. Ministry of environmental protection. National environmental health risk list of pollutants [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2009 (in Chinese).
- [2] 刘长风,刘学贵,臧树良.游离甲醛消除剂的研究进展[J].辽宁化工,2004,33(6):331-334. LIU C F, LIU X G, ZANG SH L. Research development of free-formaldehyde scavenger [J]. Liaoning Chemical Industry, 2004, 33(6): 331-334 (in Chinese).
- [3] SURESH S, BANDOSZ T. J. Removal of formaldehyde on carbon-based materials: A review of the recent approaches and findings [J]. Carbon, 2018, 137: 207-221.
- [4] HE Y B, JI H B, WANG L F. Development of the removal of indoor formaldehyde with catalytic oxidation [J]. Chemical Engineering, 2007, 26(8): 1104-1109.
- [5] 孙瑶毅.甲醛有害气体治理的研究进展[J].化工科技市场,2004,4:17-20. SUN Y Y. Study on the purification of formaldehyde [J]. Chemical Technology Market, 2004, 4: 17-20 (in Chinese).
- [6] 蔡健,胡将军,张雁.改性活性炭纤维对甲醛吸附性能的研究[J].环境科学与技术,2004,27(3):16-19. CAI J, HU J J, ZHANG Y. Adsorption of formaldehyde on modified activated carbon fibers [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 27(3): 16-19 (in Chinese).
- [7] 贾建国,李闯,朱春来,等.活性炭的硝酸表面改性及其吸附性能[J].炭素技术,2009,28(6):11-15. JIA J G, LI CH, ZHU CH L, et al. Surface modification and adsorption property of activated carbon by  $\text{HNO}_3$  [J]. Carbon Techniques, 2009, 28(6): 11-15 (in Chinese).
- [8] FALCO G D, BARCZAK M, MONTAGNARO F, et al. A new generation of surface active carbon textiles as reactive adsorbents of indoors formaldehyde [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 8066-8076.
- [9] SONG Y, QIAO W M, YOON S H, et al. Removal of formaldehyde at low concentration using various activated carbon fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007(106): 2151-2157.
- [10] MA C, LI M, ZHU T. Removal of low-concentration formaldehyde in air by adsorption on activated carbon modified by hexamethylene diamine [J]. Carbon, 2011, 49: 2869-2877.
- [11] 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.
- [12] 郭天祥,王柏鑫,苏联,等.氨基酸/甲醛聚合物噻唑烷-4-羧酸表征分析[J].化学工程与技术,2018,8(3):174-179. GUO T X, WANG B X, SUN L, et al. Characterization of polymer thiazolane-4-carboxylic acid derived from amino acid and formaldehyde [J]. Hans Journal of Chemical Engineering and Technology, 2018, 8(3): 174-179 (in Chinese).
- [13] 王冕,杨立平,仪淑敏,等.9种氨基酸对甲醛的捕获能力的研究[J].氨基酸和生物资源,2015,37(2):10-13. WANG W, YANG L P, YI SH M, et al. Study on formaldehyde capture ability of nine amino acids [J]. Amino Acids and Biotic Resources, 2015, 37(2): 10-13 (in Chinese).
- [14] 郑希.氨基酸型甲醛吸附材料制备及净化效果研究[J].四川环境,2017,36(1):1-5. ZHENG X. Study on Preparation of amino acid formaldehyde adsorption material and its purification effect [J]. Sichuan Environment, 2017, 36(1): 1-5 (in Chinese).
- [15] KOWALCZYK P, MIYAWAKI J, AZUMA Y, et al. Molecular simulation aided nanoporous carbon design for highly efficient low-concentration formaldehyde capture [J]. Carbon, 2017, 124: 152-160.