

# 海泡石持久脱除空气中微量甲醛的方法与机理

梁 凯<sup>1</sup>, 彭美勋<sup>2</sup>, 赵宏伟<sup>2</sup>, 罗莹华<sup>3</sup>

(1. 韶关学院 化学与土木工程学院, 广东 韶关 512005; 2. 湖南科技大学 材料科学与工程学院, 湖南 湘潭 411201;  
3. 韶关学院 旅游与地理学院, 广东 韶关 512005)

**摘要:** 为克服海泡石吸附甲醛达到饱和后失去吸附功能的缺陷, 利用静态吸附实验研究热处理温度对海泡石吸附微量甲醛的影响, 并运用扫描电镜、X射线衍射、红外吸收光谱、热重和 BET 比表面检测等方法研究相关机理。结果表明, 硅胶干燥剂的存在明显提高了海泡石对空气中微量甲醛的吸附能力, 并能降低甲醛含量至法定安全上限以下, 在≤400°C 的温度热处理后海泡石仍能保持良好的甲醛吸附性能, 但经≥500°C 热处理后甲醛吸附性能显著降低。结合表征研究, 认为海泡石相的结晶水对甲醛形成化学吸附, 而其以沸石孔洞为主的结构微孔有利于物理吸附的甲醛占位, ≥450°C 的热处理使结晶水不可逆脱出, 沸石孔坍塌, 从而吸附性能显著降低。该研究表明海泡石的吸附性能可以在低于 450°C 的温度下热再生, 脱出的甲醛也可以通过燃烧消除。间歇性热再生海泡石的吸附性能可持续脱除空气中的微量甲醛。

**关键词:** 海泡石; 甲醛吸附; 热再生; 吸附机理

中图分类号: P579; X511

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2022)05-0959-06

## Methods and mechanisms for lastingly removing traces of HCHO in air by sepiolite

LIANG Kai<sup>1</sup>, PENG Mei-xun<sup>2</sup>, ZHAO Hong-wei<sup>2</sup> and LUO Ying-hua<sup>3</sup>

(1. School of Chemistry and Civil Engineering, Shaoguan College, Shaoguan 512005, China; 2. School of Material Science and Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China; 3. School of Tourism and Geography, Shaoguan College, Shaoguan 512005, China)

**Abstract:** In order to overcome the shortage of absorbability loss for HCHO-saturated sepiolite, static adsorption experiments were applied to evaluate the effects of heating temperature on absorbing traces of gaseous HCHO for sepiolite, and scanning electronic microscopy, X-ray diffraction, infrared absorption spectroscopy, thermogravimetry and BET specific surface area analysis were adopted to investigated the related mechanisms. It was resulted that silica-gel desiccant elevated the ability for sepiolite to absorb traces of gaseous HCHO and reduced the HCHO concentration lower than the legal safety upper limit. The sepiolite heated at temperature ≤ 400°C held favorable HCHO absorption properties, while those heated at temperature ≥ 500°C showed significantly reduced HCHO absorption properties. Under comprehensive characteristics, it is proposed that the crystalliferous water in sepiolite could chemically absorb HCHO and the structural microholes, basically composed of zeolite holes, could be occupied by HCHO through physical absorption. After heated at temperature ≥ 450°C, sepiolite lose the crystalliferous

收稿日期: 2021-08-22; 接受日期: 2022-06-27; 编辑: 尹淑萍

基金项目: 广东省科技计划项目(2017A010103028); 国家自然科学基金(22008060); 湖南省自然科学基金(2020JJ5196); 湖南省交通运输厅科技进步与创新计划项目(2020006)

作者简介: 梁 凯(1968- ), 男, 博士, 副教授, 研究方向为非金属矿物材料和三废处理, E-mail: 2238271700@qq.com; 通讯作者: 彭美勋(1966- ), 男, 博士, 副教授, 研究方向为非金属矿利用及固体废物资源化, E-mail: orally@163.com。

water irreversibly and the zeolite holes collapse that make the absorbability reduce drastically. The research supports sepiolite to regenerate absorbability by heating at temperature below 450°C at which the escaped HCHO could be eliminated by burning, so sepiolite could enduringly remove traces of HCHO in the air by intermittently thermal regeneration.

**Key words:** sepiolite; HCHO adsorption; thermal regeneration; adsorption mechanism

**Fund support:** Science and Technology Planning Project of Guangdong Province, China (2017A010103028); National Natural Science Foundation of China (22008060); Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (2020jj5196); Science and Technology Progress and Innovation Project of Hunan Transportation Department (202006)

甲醛是一种有强烈刺激性气味的有毒、有害气体,即使在空气中的含量较低,长期接触也会严重危害人体健康(崔维怡等,2020)。装修材料与家具中含有大量胶黏剂,后者在10~15年内会持续向周围环境释放甲醛,对室内空气造成不同程度的污染。《居室空气中甲醛的卫生标准》(GB/T 16127-1995)要求居室空气中甲醛含量上限为0.08 mg/m<sup>3</sup>。对空气中甲醛的脱除处理一直是研究的热点。居室甲醛脱除处理方法很多,归纳起来主要有通风换气法、生物净化法、吸附法和催化法等,这些方法各有利弊(张永航,2020),其中常温催化氧化法是最有前景的方法之一,但目前尚未达到经济实用的程度(黄慧娟等,2019)。迄今为止,鲜见性价比良好的室内空气甲醛脱除技术。

物理吸附法是相对简便的室内有毒气体脱除方法,但存在无选择性、易饱和和易脱附等局限。活性炭是最常用的居室甲醛吸附剂,其吸附效果良好,但一旦吸附达到饱和则失去吸附能力,而对其进行活化时脱出来的甲醛会形成二次污染,且常用的热再生方法会损失吸附剂并劣化吸附性能(刘慎坦等,2021)。含结构孔的天然矿物(王程等,2019)也可以吸附甲醛等有机挥发物(VOC),其中海泡石作为一种天然黏土矿物,其理想晶体化学式为Mg<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>]<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O,具有链状和层状过渡型晶体结构,存在4个与Mg<sup>2+</sup>配位组成八面体的结晶水、8个在晶体宽大孔道内自由进出的沸石水及4个存在于三八面体结构中的羟基水(王濮等,1987),其特殊的结构对各种极性分子具有良好的吸附性能(Coruh *et al.*, 2011; 鲁旖等,2016)。贺洋(2019)和周鹏(2019)分别研究了提纯和酸改性海泡石的吸附效果,发现二者均能提高其甲醛吸附能力。考虑到氧化气氛下黏土矿物比活性炭有更高的热稳定性,本研究探讨热处理温度对海泡石吸

附性能的影响,并应用综合表征手段研究相关机理,为重复利用海泡石持久脱除居室甲醛提供科学依据。

## 1 实验与检测

### 1.1 海泡石热处理

海泡石为湘潭源远海泡石新材料股份有限公司提供的提纯样,系经湿法物理选矿方法从低海泡石含量的沉积型海泡石矿提纯得到的。经X射线荧光光谱分析得到其化学组成为:SiO<sub>2</sub> 58.28% (质量分数)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.70%、MgO 19.14%、CaO 4.18%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.44%、K<sub>2</sub>O 0.29%、Na<sub>2</sub>O 0.09%、TiO<sub>2</sub> 0.14%、烧失量 11.43%。用烘箱(100~300℃)或马弗炉(400~600℃)对海泡石进行5 h热处理后再进行甲醛吸附实验。

### 1.2 空气中微量甲醛的静态吸附实验

将分析纯甲醛溶液用去离子水稀释得到低浓度的甲醛溶液,通过电蚊香加热定量滴加在卫生纸上的甲醛溶液至85℃左右,使溶液在直径300 mm、容积约20 L的真空干燥皿中挥发,使干燥皿中空气的起始甲醛浓度分别为1.50 mg/m<sup>3</sup>和2.50 mg/m<sup>3</sup>。硅胶干燥剂放置在干燥皿下层,带通电宝的电蚊香盒置于干燥剂上并盖上带孔的陶瓷隔板,隔板上分散放置5个培养皿,将10.000 g热处理过的海泡石粉均分平铺于培养皿底部,电蚊香通电后迅速合上用真空胶密封的干燥皿上盖板并开始计时,达到预定吸附时间时用恒流采样器从干燥皿中抽出10 L空气,参照GB/T 18204.2-2014《公共场所卫生检验方法 第2部分:化学污染物》7.2酚试剂分光光度法的方法检测甲醛含量,分光所用仪器为翱艺仪器(上海)有限公司的A360可见光分光光度计。实验室温度为10℃,空气湿度为70%。

### 1.3 表征方法

100℃热处理过的海泡石用德国蔡司的 Sigma 500 扫描电子显微镜(SEM)扫描二次电子像。应用日本理学 Smartlab9 X 射线衍射仪进行粉末 X 射线衍射(XRD)检测。XRD 检测选择 CuK $\alpha$  靶, 加速电压 40 kV, 加速电流 150 mA, 以 6°/min 的速度连续扫描。应用 Thermo Fisher 电子公司生产的 Nicolet 6700 傅立叶红外光谱仪对用 KBr 压片的样品进行红外吸收光谱(FTIR)检测, 光谱范围为 4 000  $\text{cm}^{-1}$  到 400  $\text{cm}^{-1}$ 。使用瑞士梅特勒的热重分析仪对海泡石样品进行热重分析(TGA), 采用氮气气氛, 氮气流量 40 mL/min, 升温速率为 10°C/min, 温度范围为常温至 800°C。使用美国麦克仪器公司 ASAP2460 孔径分析仪通过在-196°C的氮气吸脱附实验数据得到比表面积和孔径特征(BET 比表面分析)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附方法对甲醛吸附效果的影响

对甲醛起始浓度为 2.50 mg/m<sup>3</sup> 的空气分 4 种吸附剂条件进行甲醛吸附实验: ①没有任何吸附剂的空白实验; ②只用 500 g 颗粒状硅胶为吸附剂; ③只用 10.000 g 海泡石为吸附剂; ④同时用 500 g 硅胶和 10.000 g 海泡石作吸附剂, 其中硅胶与海泡石在实验前均于 100°C 烘干 5 h。经 6 h 吸附后真空干燥皿中甲醛的最终浓度如图 1 所示。由图 1 可见, 空白实验中甲醛的最终浓度最高, 硅胶吸附剂仅使甲醛最终浓度略低于空白实验, 而海泡石单

独用作吸附剂时甲醛最终浓度仍超过 0.60 mg/m<sup>3</sup>。硅胶与海泡石共同吸附脱除空气中甲醛的效果最好, 经 6 h 吸附后甲醛浓度由 2.50 mg/m<sup>3</sup> 下降到 0.10 mg/m<sup>3</sup>。空白实验虽然没有吸附剂, 但从甲醛溶液中蒸发的水分重新在真空干燥皿内壁凝结, 凝结水中溶解了一定的甲醛, 使甲醛浓度从起始浓度 2.50 mg/m<sup>3</sup> 下降到 0.93 mg/m<sup>3</sup>。

### 2.2 吸附时间对吸附效果的影响

在有硅胶干燥剂存在的条件下, 利用 100°C 热处理的海泡石吸附空气中的微量甲醛, 研究不同吸附时间对吸附效果的影响。结果显示, 随着吸附时间的增加, 空气中甲醛含量不断下降。对起始甲醛含量分别为 2.50 mg/m<sup>3</sup> 和 1.50 mg/m<sup>3</sup> 的空气进行吸附实验表明, 当吸附时间达到 10 h 时, 甲醛含量下降幅度均很小, 基本达到吸附平衡, 吸附 16 h 后空气中最低甲醛含量达到 0.02 mg/m<sup>3</sup> 以下, 明显低于国家标准规定的居室甲醛含量上限 0.08 mg/m<sup>3</sup>(图 2a)。

### 2.3 热处理温度对吸附效果的影响

在有硅胶干燥剂存在的条件下, 研究利用不同热处理温度的海泡石吸附空气中 2.50 mg/m<sup>3</sup> 的微量甲醛 6 h, 检测干燥皿中甲醛含量发现, 在甲醛起始浓度为 2.50 mg/m<sup>3</sup> 的空气中, 100、200、300 和 400°C 热处理后的海泡石使甲醛含量均降低到 0.10 mg/m<sup>3</sup> 左右, 但 500 和 600°C 热处理后的海泡石仅使甲醛含量降低到高于 0.30 mg/m<sup>3</sup>。在更低甲醛浓度(1.50 mg/m<sup>3</sup>) 中不同热处理海泡石吸附甲醛效果的规律相同, 说明 ≥500°C 的热处理温度会明显劣化海泡石的甲醛吸附性能(图 2b)。

### 2.4 不同温度热处理海泡石的表征比较

SEM 的二次电子像表明, 海泡石主要由粒径数微米的不规则“草饼”状团块组成, 团块由晶形呈不规则纤维状或毛发状的海泡石团聚而成(图 3)。

XRD 检测(图 4a)表明, 提纯海泡石分别经 100、200 和 400°C 热处理的样品除均含有海泡石相外, 还有 α-石英、滑石和方解石等杂质相, 经 500、600°C 热处理的样品中海泡石相消失, 方解石相也随温度升高含量下降, 由于预测 300°C 热处理的样品与 200、400°C 差别不大, XRD 与后续的红外分析均未检测。

FTIR 检测(图 4b)表明, 100、200 和 400°C 热处理海泡石样品具有的对应于海泡石结晶水伸缩振动

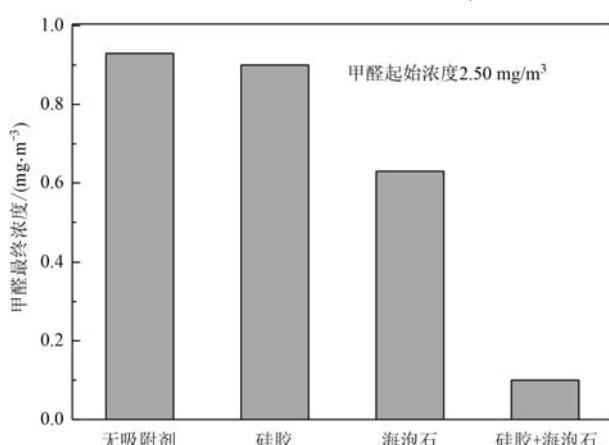


图 1 吸附方法对甲醛最终浓度的影响

Fig. 1 Effects of absorbing methods on final HCHO concentrations

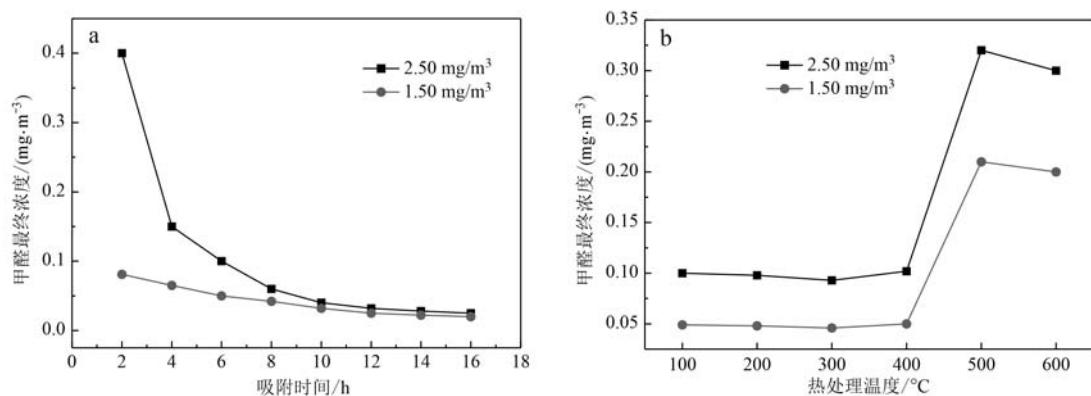


图2 两种甲醛起始浓度下吸附时间(a)和热处理温度(b)对甲醛最终浓度的影响

Fig. 2 Effects of absorbing time (a) and heating temperature (b) on final HCHO concentrations at 2 kinds of initial HCHO concentrations

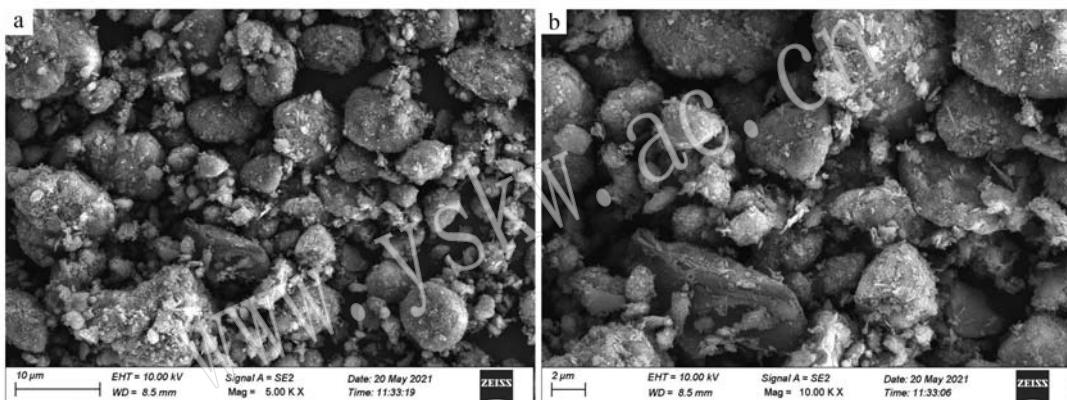


图3 海泡石样品的SEM形貌

Fig. 3 SEM morphologies of the sepiolite sample

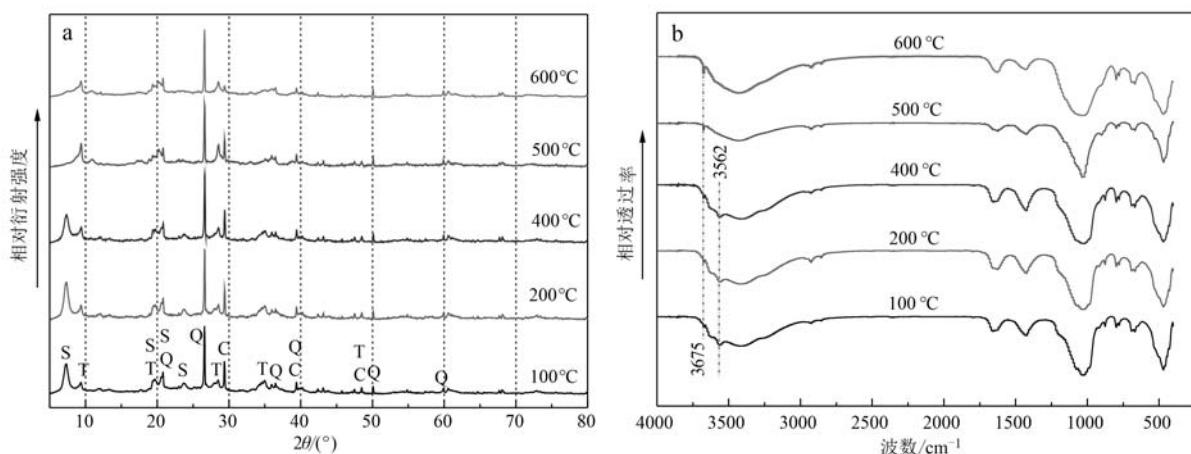


图4 不同热处理温度海泡石样品的XRD(a)和红外(b)谱图

Fig. 4 XRD patterns (a) and FTIR curves (b) for the sepiolite samples subject to different heating temperature

S—海泡石；Q— $\alpha$ -石英；T—滑石；C—方解石

S—sepiolite；Q— $\alpha$ -quartz；T—talc；C—calcite

的 $3562\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰(宋功保等, 1998)在 $500^\circ\text{C}$ 和 $600^\circ\text{C}$ 热处理后消失, 但对应于结构水振动的 $3675\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰变得更明显。这说明 $500$ 、 $600^\circ\text{C}$ 热处理后结晶水烧失, 属于海泡石与滑石(王艳等, 2015)共有的结构水仍然保留, 后者因占比增大导致对应的红外吸收峰相对增强。

热重分析(图5)发现, 除了 $100^\circ\text{C}$ 处均存在因

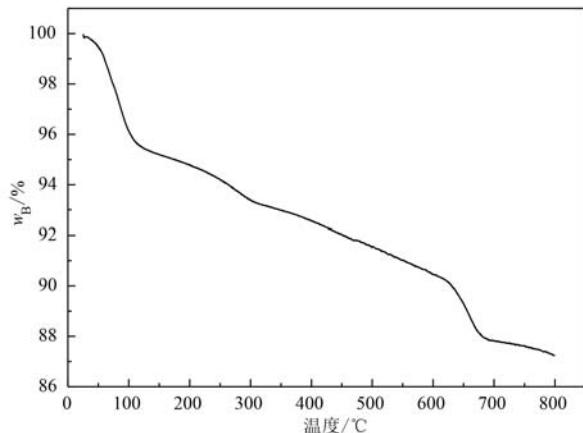


图 5 海泡石样品的热重曲线

Fig. 5 TGA curve of sepiolite sample

吸附水挥发对应的快速失重外, 海泡石在 $250\sim300^\circ\text{C}$ 和 $620\sim680^\circ\text{C}$ 两个温度区间均存在快速失重现象。海泡石分子中的8个沸石水在 $\leq 250^\circ\text{C}$ 时和吸附水一起全部失去, 而在 $100^\circ\text{C}$ 位置表现最剧烈; 在 $250\sim300^\circ\text{C}$ 失去一半的结晶水, 该部分结晶水可恢复(聂利华等, 1990),  $620\sim680^\circ\text{C}$ 的失重则对应着海泡石中方解石杂质的热分解。

BET比表面分析(图6a)显示, 在热处理海泡石中,  $200^\circ\text{C}$ 处理样品的BET比表面积和微孔面积最大, 但总体上,  $100\sim400^\circ\text{C}$ 处理的样品, 比表面积和微孔面积变化不大, 而 $500$ 、 $600^\circ\text{C}$ 处理的海泡石比表面积明显减小, 且主要因为微孔面积显著减小到接近于零所致。从图6b可以看出,  $500$ 、 $600^\circ\text{C}$ 的热处理使样品平均孔径与粒径增大, 应为较高温热处理使粒子部分烧结团聚所致。

## 2.5 海泡石甲醛吸附机理探讨

对于含微量甲醛的空气而言, 水分子的数量远多于甲醛分子, 同为极性分子的前者会抢先占据吸附点位, 对甲醛形成竞争吸附, 严重劣化海泡石对微量甲醛的吸附性能, 这就是硅胶干燥剂的存在可提高海泡石甲醛吸附性能的原因。

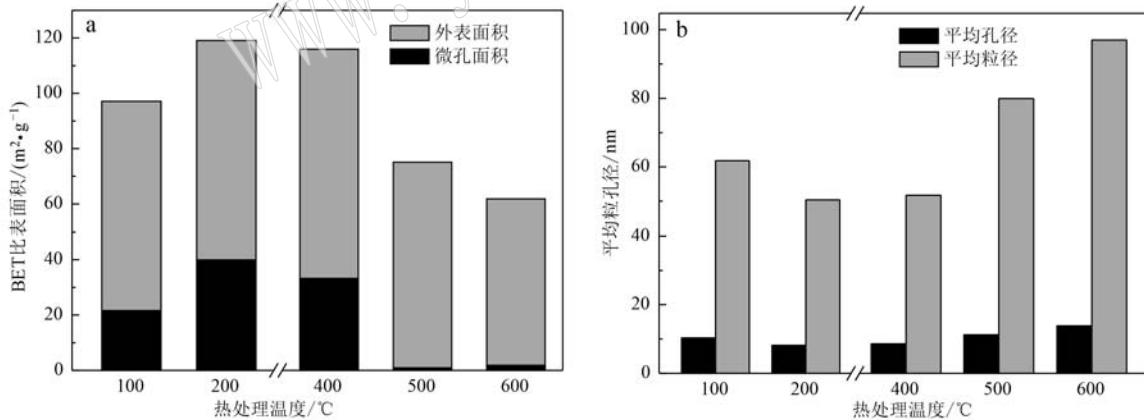


图 6 不同热处理温度海泡石样品的BET比表面积、微孔面积(a)、平均孔径与平均粒径(b)柱状图

Fig. 6 BET surface areas, micropore areas (a), average pore diameter and average particle size (b) for sepiolite sample

海泡石相在 $\leq 400^\circ\text{C}$ 热处理后仍然稳定存在, 但 $\geq 500^\circ\text{C}$ 的热处理使海泡石相分解消失, 这归因于海泡石中结晶水的脱出, 并对应于比表面积的减小, 尤其是微孔面积显著减小至接近于零。由于海泡石中的结晶水与沸石水相邻, 沸石水是连续脱出的, 根据温度的不同,  $100\sim250^\circ\text{C}$ 连续脱出所有的沸石水, 留下越来越多的微孔; 在 $\geq 450^\circ\text{C}$ 的热处理时不可逆地失去所有的结晶水(王艳等, 2015), 导致晶

体结构畸变, 沸石孔坍塌消失。根据相似相容原理, 在 $\leq 400^\circ\text{C}$ 热处理后, 同为极性分子的甲醛最容易被结晶水吸附并占位于沸石微孔, 而且第一层甲醛分子可能通过氢键与结晶水联接而形成强化学吸附,  $200\sim300^\circ\text{C}$ 间沸石水基本脱除干净, 留下最多的微孔吸附甲醛, 甲醛吸附能力最强。 $\geq 500^\circ\text{C}$ 高温热处理的海泡石不仅失去了可供甲醛分子化学吸附的结晶水, 还失去了沸石微孔, 无法使甲醛占位形

成物理吸附，致使甲醛吸附性能显著降低。

## 2.6 应用意义

由于物理吸附容量随温度升高而下降，通过热处理饱和吸附甲醛的海泡石吸附剂可以脱附甲醛，并实现吸附剂的热再生，温度越高，对脱附甲醛越有利，但这种热处理应该控制在 $\leq 450^{\circ}\text{C}$ ，以保留结构中可恢复的结晶水，从而保持其吸附能力。甲醛的燃点是 $430^{\circ}\text{C}$ ，意味着脱附出来的甲醛可以在不破坏海泡石吸附能力的温度下经燃烧消除，这对反复热再生海泡石持久脱除空气中的甲醛具有重要的指导意义。

## 3 结论

(1) 海泡石可用于吸附空气中微量甲醛，硅胶干燥剂的存在可明显提高海泡石对空气中甲醛的吸附能力，并能将甲醛降低至安全含量以下。

(2)  $\leq 400^{\circ}\text{C}$ 热处理海泡石可保持其对空气中微量甲醛良好的吸附能力，但经 $\geq 500^{\circ}\text{C}$ 热处理的海泡石甲醛吸附能力显著降低。

(3) 海泡石中的结晶水对甲醛形成化学吸附，而其结构中的沸石孔洞有利于物理吸附的甲醛占位。 $\geq 450^{\circ}\text{C}$ 的热处理使海泡石不可逆脱除结晶水，并使沸石孔洞坍塌封闭，导致其对甲醛的吸附能力显著降低且不可恢复。

## References

- Coruh S, Geyikei F and Elevli S. 2011. Adsorption of neutral red dye from an aqueous solution onto natural sepiolite using full factorial design[J]. *Clays and Clay Minerals*, 59(6): 617~625.
- Cui Weiyi, Wang Xiyue and Tan Naidi. 2020. Research progress in the mechanism of catalytic oxidation of formaldehyde[J]. *Fine Chemicals*, 37(10): 1 978~1 985(in Chinese with English abstract).
- He Yang. 2019. Purification of low quality sepiolite and adsorption capacity research[J]. *Non-Metallic Mines*, 42(4): 56~57 (in Chinese with English abstract).
- Huang Huijuan, Shang Lili, Ma Jianfeng, et al. 2019. Advances on catalytic oxidation of formaldehyde by manganese oxide[J]. *Materials Reports*, 33: 521~525 (in Chinese with English abstract).
- Liu Shentan, Xue Hongpu, Qiu Dengfei, et al. 2021. Research and prospect on activated carbon regeneration technology[J]. *Sintering and Pelletizing*, 46(1): 31~39, 98 (in Chinese with English abstract).
- Lu Yi, Qiu Dan and Zhang Kaili. 2016. Research progress on application of sepiolite absorbent[J]. *Journal of Ningbo University of Technology*, 28(1): 17~22 (in Chinese with English abstract).
- Nie Lihua, Liu Dezhong and Yao Shaozhuo. 1990. Physicemical properties of sepiolite of Liuyang County in Hunan Province[J]. *Journal of Hunan University*, 17(1): 106~113 (in Chinese with English abstract).
- Song Gongbao, Peng Tongjiang, Dong Faqin, et al. 1998. Infrared spectrometric study of sepiolite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 18(4): 525~532 (in Chinese with English abstract).
- Wang Cheng, Li Wenjie, Leng Shaoheng, et al. 2019. Mineralogical characteristics and adsorption property of natural zeolite from Weichang area, Hebei Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 38(6): 753~760 (in Chinese with English abstract).
- Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao, et al. 1987. *Systematic Mineralogy (middle volume)*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 419~421 (in Chinese).
- Wang Yan, Wang Duojun and Yi Li. 2015. Experimental study on thermal decomposition kinetics of talc under the condition of air[J]. *Journal of University of Chinese Academy of Sciences*, 32(1): 70~73 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yonghang. 2020. Research progress on formaldehyde purification in air[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 48(22): 24~27, 89 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Peng. 2019. Preparation of Modified Sepiolite and Absorption Behavior to Formaldehyde[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 崔维怡, 王希越, 谭乃迪. 2020. 甲醛催化氧化反应机理的研究进展[J]. 精细化工, 37(10): 1 978~1 985.
- 贺洋. 2019. 低品质海泡石提纯及吸附性能研究[J]. 非金属矿, 42(4): 56~57.
- 黄慧娟, 尚莉莉, 马建锋, 等. 2019. 锰氧化物催化分解室内甲醛的研究进展[J]. 材料导报, 33: 521~525.
- 刘慎坦, 薛鸿普, 仇登菲, 等. 2021. 基于活性炭再生技术的研究进展及前景展望[J]. 烧结球团, 46(1): 31~39, 98.
- 鲁旖, 仇丹, 章凯丽. 2016. 海泡石吸附剂的应用研究进展[J]. 宁波工程学院学报, 28(1): 17~22.
- 聂利华, 刘德忠, 姚守拙. 1990. 海泡石的物化特性[J]. 湖南大学学报, 17(1): 106~113.
- 宋功保, 彭同江, 董发勤, 等. 1998. 海泡石的红外光谱研究[J]. 矿物学报, 18(4): 525~532.
- 王程, 李文杰, 冷少争, 等. 2019. 河北围场天然沸石的矿物学特征及吸附性研究[J]. 岩石矿物学杂志, 38(6): 753~760.
- 王濮, 潘兆椿, 翁玲宝, 等. 1987. *系统矿物学中册*[M]. 北京: 地质出版社, 419~421.
- 王艳, 王多君, 易丽. 2015. 空气气氛中滑石的热分解动力学实验研究[J]. 中国科学院大学学报, 32(1): 70~73.
- 张永航. 2020. 空气中甲醛净化处理的研究进展[J]. 广州化工, 48(22): 24~27, 89.
- 周鹏. 2019. 改性海泡石制备及其对甲醛的吸附行为研究[D]. 武汉: 武汉理工大学.