第 49 卷第 6 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 6
2021 年 6 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　June，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200740

热活化凹凸棒石室温下净化空气中甲醛

赵　亿，陈天虎，王　灿，邹雪华，刘海波，陈　冬，韩正严，董仕伟

(纳米矿物与污染控制安徽省普通高校重点实验室，合肥工业大学资源与环境工程学院，合肥 230009)

摘　要：研究了不同温度热活化凹凸棒石去除甲醛的作用及甲醛浓度、气体停留时间对去除效率的影响规律，并通过原位漫反射红外光谱研究了甲醛在凹凸棒石表面的作用机制。结果表明：250 ℃热活化凹凸棒石(Pal-250)具有最好的甲醛去除性能，空气中氧增强了 Pal-250 对甲醛的去除，表明热活化凹凸棒石对甲醛去除机制不仅为物理吸附，同时包含催化矿化过程。部分吸附态的甲醛可以通过羟基和活性氧在凹凸棒石表面发生矿化反应，生成亚甲基二氧、甲酸盐、碳酸盐等物种。

关键词：热活化；凹凸棒石；甲醛；物理吸附；催化反应
中图分类号：X701　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)06–1176–09
网络出版时间：2021–04–06

Removal of Formaldehyde by Thermally Activated Attapulgite at Room Temperature

ZHAO Yi, *CHEN Tianhu*, *WANG Can*, *ZOU Xuehua*, *LIU Haibo*, *CHEN Dong*, *Han Zhengyan*, *Dong Shiwei*
(Key Laboratory of Nano-minerals and Pollution Control of Anhui Higher Education Institutes, School of Resources & Environmental EngineeringHefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The effects of attapulgite thermally activated at different temperatures, formaldehyde concentration and gas residence time on the formaldehyde removal efficiency were investigated. The reaction mechanism of formaldehyde on the surface of attapulgite particles was investigated by *In-situ*-diffuse reflectance infrared spectroscopy. The results show that attapulgite (Pal-250) thermally activated at 250 ℃ has an optimum formaldehyde removal rate. Oxygen enhances the removal of formaldehyde in the presence of Pal-250, indicating that the removal mechanism of attapulgite thermally activated for formaldehyde is physical adsorption and the catalytic mineralization process. The adsorbed formaldehyde can be partially mineralized into methylene dioxymehtylene, formate, carbonate and other species.

Keywords: thermal activation; attapulgite; formaldehyde; physical adsorption; catalytic reaction

甲醛是一种无色具有刺激性气味的有机化合物，是室内空气污染的主要来源之一[1]。室内甲醛主要来源于装修材料，如缩醛树脂等粘合剂，释放周期长达 8～15 年[2]。即使是暴露于低浓度甲醛环境中(小于 0.6 mg/m^3)，长时间也会使眼部和呼吸道黏膜受到刺激，甚至影响中枢神经系统，还会损伤细胞内遗传物质[3–5]。目前净化室内甲醛技术主要集中于具有温和使用条件的吸附法[6–7]和室温催化氧化法[8–9]。吸附法因其操作方便、处理效率高等优点被广泛应用于处理低浓度甲醛。一般商用活性炭属于非极性吸附剂，对弱极性污染物如甲苯具有良好吸附效果，与甲醛等强极性污染物作用力较小，存在吸附容量低等问题。因此，寻找一种新型具有吸附及催化氧化作用的甲醛去除材料具有重要的理论和实践意义。

近年来，天然纳米矿物材料被逐渐认识和发展，凹凸棒石是一种含水富镁铝的硅酸盐矿物，具有纳米棒状晶体形态、结构微孔道和表面活性基团[10]，具有优异的吸附性能和环境友好特性，被广泛用于油脂脱色[11]、去除水体中重金属离子[12]、有机污染

收稿日期：2020–09–30。　修订日期：2020–11–10。
基金项目：国家自然科学基金(41872040)。
第一作者：赵　亿(1996—)，男，硕士研究生。
通信作者：陈天虎(1962—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–09–30.　**Revised date:** 2020–11–10.
First author: ZHAO Yi (1996–), male, Master candidate.
E-mail: 1322831632@qq.com
Correspondent author: CHEN Tianhu(1962–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: chentianhu@hfut.edu.cn

物[13]等。凹凸棒石直接用于气态有机污染物吸附研究比较少，通常需要进行热活化[14–15]、酸处理[16–17]、碱化处理[18]、胺化处理[19]等功能化改性处理。热活化凹凸棒石是工业中常见的活化改性技术，可打开被杂质堵塞的孔隙、提高表面积、增强离子交换能力并有效改善凹凸棒石表面微结构和吸附性能。王维清等[20]通过煅烧凹凸棒石(150～450 ℃)3 h，增加了表面断键和活性位点，提高凹凸棒石和 Cu^{2+}的交换吸附量。张先龙等[21]研究发现，通过低温(50～100 ℃)煅烧凹凸棒石，可以减少其表面吸附水和沸石水，减少它们在反应中的吸附竞争，从而提高对烟气中的 SO_2 的吸附性能。

为了寻找一种可以在室温下去除甲醛的环境友好材料，拓展凹凸棒石净化气态有机污染物的功能领域，考察了热活化前后凹凸棒石对甲醛的去除性能，并且与硅藻土和埃洛石进行了甲醛去除量的对比。使用原位漫反射红外技术研究了甲醛在凹凸棒石表界面的作用机制，以期获得对甲醛去除机理的新认识。

1　实验

1.1　材料的制备

凹凸棒石原矿采于安徽省明光市，经酸化溶解碳酸盐、沉降去除杂质矿物、高速离心、干燥、粉碎获得凹凸棒石样品[22]。选择常用吸附材料硅藻土和埃洛石作为对比材料，硅藻土原矿采自于云南大理市，埃洛石原矿购于山西临汾市，均先通过酸浸去除杂质，再经物理沉降分级提纯后使用[23–24]。多聚甲醛，色谱纯(≥ 99.5%)购自天津市大茂化学试剂厂。

取 2 g 提纯后的 420 μm～630 μm 凹凸棒石放于管式炉中，100 mL/min 氮气气氛下煅烧 2 h。由于当煅烧温度≥ 400 ℃会脱出凹凸棒石的结构水、结晶水以及表面键合水，使其产生结构折叠[15]，所以热活化选取温度依次为 100、150、200、250、300 ℃，样品记为 Pal-x，x 为凹凸棒石的热活化温度。

1.2　材料的表征

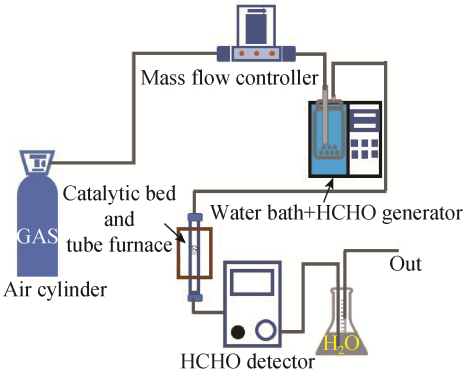
样品物相组成用丹东浩元 DX-2700 型 X 射线衍射仪检测，使用铜靶 K_α 辐射，管电压为 40 kV，管电流为 30 mA，扫描范围 2θ=5 °～70 °，扫描速度为 2 (°)/min；样品在不同气氛下与甲醛反应采用 Bruker Vertex-70 红外光谱仪原位漫反射检测，测试条件为：测试范围为 600～4 000 cm^{-1}，分辨率为 2 cm^{-1}，样品进行 64 次扫描，甲醛浓度和气速分别为 120 ppm (1 ppm=1.23 mg/m^3)和 100 mL/min；比表面积与孔结构分析在 Micromeritics ASAP 2020 M 比表面与孔径分析仪上完成。

1.3　甲醛的静态去除实验

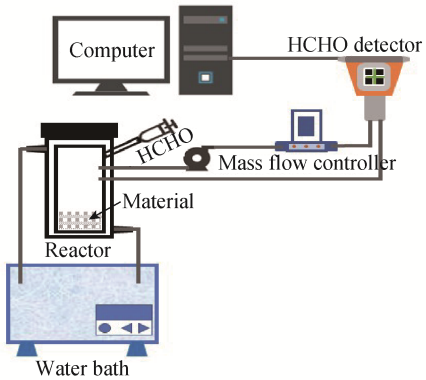
为了确定材料在室温下静态去除甲醛的性能，采用如图 1a 所示的实验装置。实验前先称取一定量的样品放于 65 ℃的烘箱中 4 h，去除表面的物理吸附水。将 0.6 μL 甲醛溶液(38%，质量分数)注入石英反应器(0.6 L)中，并通过恒温循环水浴使反应器温度稳定于 25℃，待甲醛挥发达到稳定浓度时(约为 150 ppm)，再将预先烘干的 0.1 g 样品(420 μm～630 μm)通过磨砂玻璃阀门投加于玻璃反应器底部，使材料分散均匀并完全与气态甲醛接触。使用在线气体分析仪(LB-MD4X，中国)测量反应器中的甲醛浓度。

1.4　甲醛的动态去除实验

在自制的固定床反应器上评估了材料去除甲醛的动力学活性(图 1b)。将合成空气分成两路分别作为稀释气和载气，两路气在混合器中混合均匀后进入内径为 8 mm 石英反应管在实验前先称取一定量的样品放于 65 ℃的烘箱中 4 h，去除表面的物理吸附水，反应管中装填的样品质量为 0.1 g(420 μm～630 μm)，实验气路和反应管通过温控电阻和保温棉来控制温度(25 ℃)。通过控制水浴温度，使用合



(a) Dynamic reaction device



(b) Static reaction device

图 1　实验装置示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the experimental set-up

成空气吹脱置于低温循环器中的多聚甲醛固体，从而得到稳定浓度的甲醛气流。使用低温循环器将温度控制在 2～4 ℃，使用 100 mL/min 空气为载气吹扫后，与 900 mL/min 稀释空气在混气罐混匀，得到 1 L/min 的浓度约为 1 ppm 的甲醛气流，反应空速为 300 000 h^{-1}。水汽评价实验中水汽由高精度注射泵泵入反应气路中。尾气中甲醛浓度使用 interscan-4160 型(美国)甲醛分析仪在线检测。

2 结果与分析

2.1 XRD 及 BET 表征

XRD 结果如图 2 所示，提纯后的凹凸棒石经 100～300 ℃煅烧后，其主要的特征衍射峰(110)、(200)和(130)的强度均有所降低，但都未发生偏移。该阶段主要是凹凸棒石表面吸附水和孔道内沸石水的去除，并且伴随有部分结晶水的脱除导致对其结晶度产生影响。

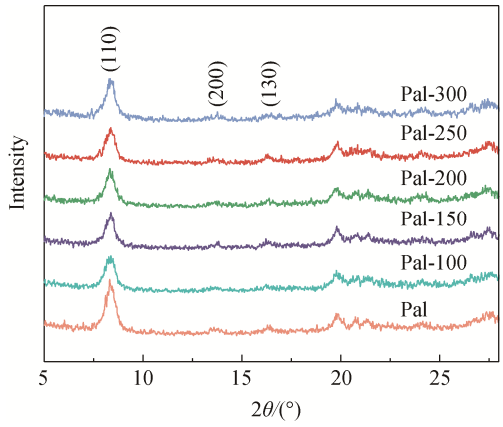


图 2 热活化凹凸棒石样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns for thermally activated attapulgite

利用比表面积分析仪获得热活化凹凸棒石的氮气吸脱附等温线和和孔径分布情况，测定结果如图 3 所示。提纯后的凹凸棒石以及其不同温度煅烧后样品的吸脱附曲线均表现为 II 型的吸附曲线，表明样品中存在一定量的微孔以及介孔。样品中微孔占主要部分，其次是介孔，属于典型微孔-介孔结构材料。如表 1 所示，低温热活化处理后凹凸棒石的比表面积呈现先增加后减少的趋势。这是因为当热活化温度低于 250 ℃时，凹凸棒石的表面以及孔隙内吸附水和沸石水会被脱出，促使被占用的孔道空间疏通，增加一部分比表面积和孔容，有利于凹凸棒石内孔道对极性分子的吸附性能。250 ℃后继续升温会使凹凸棒石内部结晶水开始脱出，晶体结构折叠导致孔道缩小[15,25]。

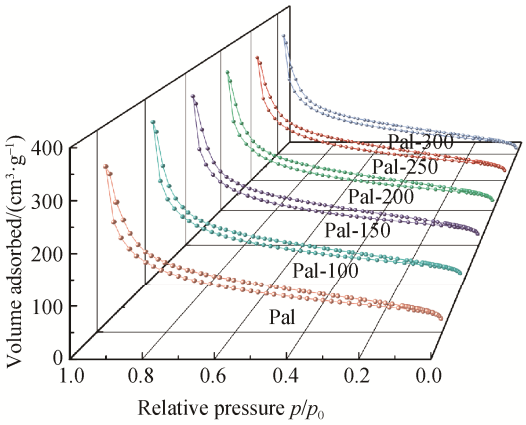


图 3 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms

表 1 热活化凹凸棒石样品的比表面积与孔结构参数

Table 1 Specific surface areas and porous parameters of Pal-*x* samples

Sample	Surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
Pal	134	0.349
Pal-100	177	0.543
Pal-150	179	0.535
Pal-200	182	0.508
Pal-250	184	0.508
Pal-300	162	0.521

2.2 材料对甲醛的去除性能对比

图 4a、4b 结果表明热活化增强了凹凸棒石对甲醛的静态去除效率。随着热活化温度的提高，凹凸棒石对甲醛的去除性能先增高后降低。样品对甲醛的去除率 η 的公式为：

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：c_0 (mg/m^3)和 c_t (mg/m^3)分别为初始的甲醛浓度和 t 时刻的甲醛浓度；甲醛静态去除量由初始 0.481 mg·g^{-1} 增至 0.556 mg·g^{-1}。其中 250 ℃热活化效果最佳，去除率达到 50.27%，是 Pal 的 1.16 倍，而经过 300 ℃热活化的凹凸棒石去除性能降低，但去除性能依然高于 Pal。样品在前 15 min 去除较快并且去除量大，30 min 后趋于平衡。这是因为材料对甲醛的吸附先发生在表面，慢慢由单分子层吸附转为多分子层吸附，导致吸附速度减慢趋于平衡。Pal 和 Pal-250 与其他常见甲醛去除材料对比如图 4c 和图 4d 所示，Pal 比其他黏土矿物在静态环境下有更优异的甲醛去除效能。埃洛石静态去除甲醛量最低，去除率仅有 29.20%。

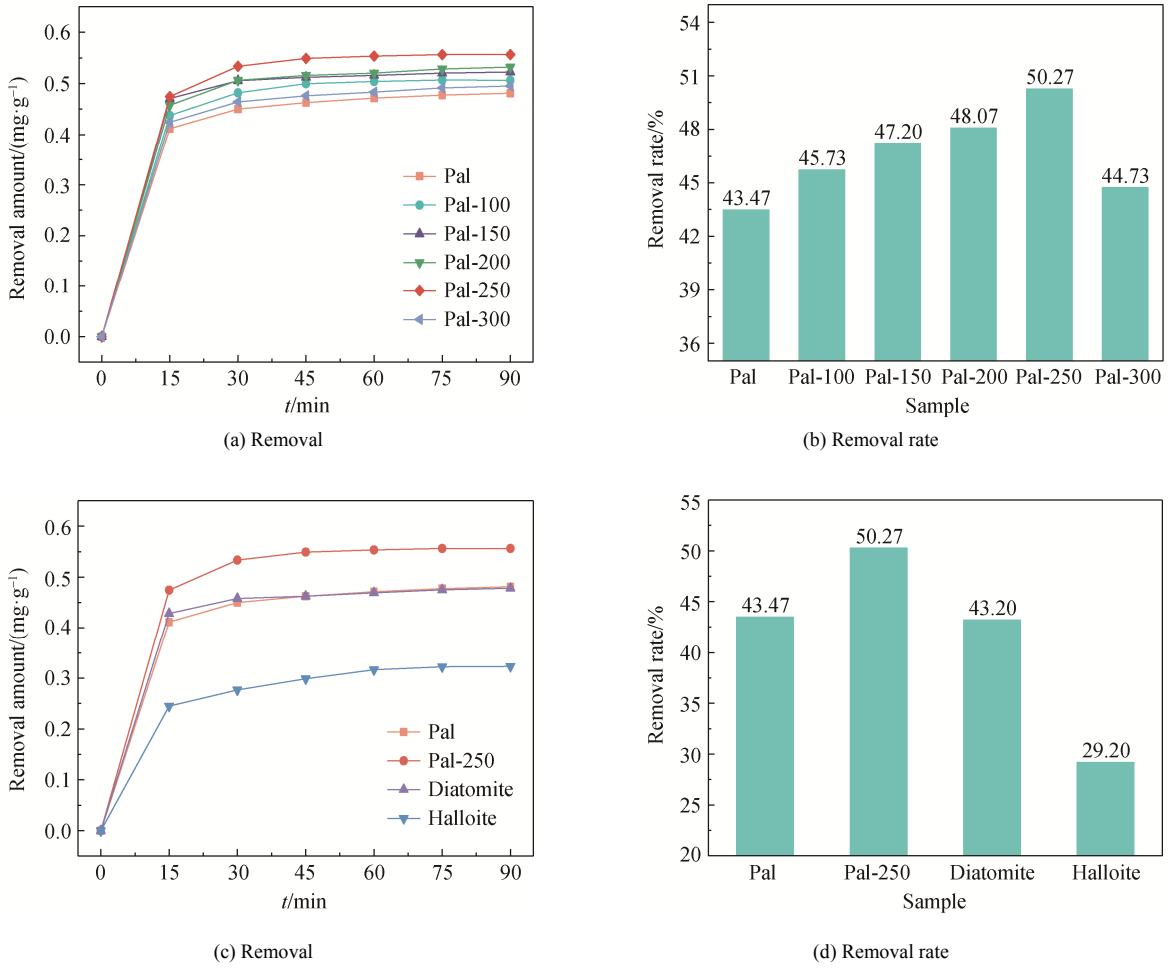


图 4　材料在室温下对甲醛的静态去除曲线以及去除率

Fig. 4　Static removal curve and removal rate of formaldehyde at room temperature

2.2.1　吸附动力学　　为研究材料对甲醛的吸附动力学，分别利用准一级动力学方程[式(2)]、准二级动力学方程[式(3)]：

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \tag{2}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_t} t \tag{3}$$

式中，q_t和q_e分别为t时刻和平衡时的吸附量(mg/g)；k_1和k_2分别为准一级动力学和准二级动力学的吸附速率常数。对静态实验数据分别用准一级动力学方程和准二级动力学方程进行拟合，拟合结果见图 5 和表 2。准二级动力学方程的相关系数 R^2 大多数都大于 0.99，且都大于准一级动力学的相关系数 R^2，经过准二级动力学拟合得到的理论吸附量与实验所得的饱和吸附量更接近，表明材料对甲醛的吸附力学更符合准二级动力学，并且说明吸附过程速率控制步骤为化学吸附过程[26]。

2.2.2　吸附等温线　　分别采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对 Pal-250 吸附甲醛的实验数据进行拟合，拟合方程如式(4)和(5)所示：

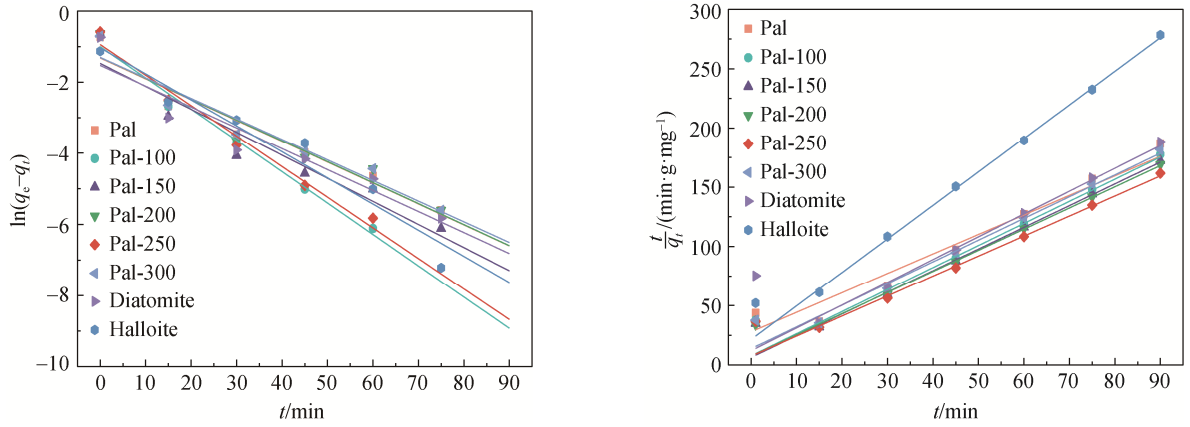
$$\frac{c_e}{q_e} = q_{max} c_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \tag{4}$$

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e \tag{5}$$

式中：q_e 为平衡时的吸附量(mg/g)；q_m 为最大吸附容量(mg/g)；c_e 为平衡时的溶液浓度(mg/L)；K_L 为 Langmuir 平衡参数(L/mg)；K_F 为 Freundlich 吸附平衡常数(mg/g)，反映吸附容量；n 为 Freundlich 平衡参数，$1/n$ 越小反映吸附性能越好。

图 6 为 Pal-250 在静态环境下对甲醛(吸附剂质量为 0.1 g，温度为 298 K，时间为 90 min)达到吸附平衡后平衡吸附量(q_e)与平衡浓度(c_e)之间的关系曲线。从图 6 中可看出随着甲醛平衡浓度的增加，Pal-250 对甲醛的吸附量先增加，后慢慢接近饱和状态，对实验数据分别用 Langmuir 和 Freundlich 两种等温吸附模型进行拟合，Freundlich 模型能更好地模拟 Pal-250 对甲醛气体的等温吸附过程(R^2 >

0.96)，表明存在非线性吸附，吸附点位存在不均匀，且 $1/n$=0.816＜1，吸附较容易进行。但上述吸附模型相关系数均较低，表明还存在物理吸附外的反应机制。



(a) Fitting of the pseudo-first-order kinetic model (b) Fitting of the pseudo-second-order kinetic model

图 5 材料对甲醛的吸附动力学

Fig. 5 Adsorption kinetics of materials remove formaldehyde

表 2 吸附动力学参数

Table 2 Fitness of dynamics models

Sample	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
	K_1/(g·mg^{-1}·min^{-1})	q_e/(mg·g^{-1})	R^2	K_2/(g·mg^{-1}·min^{-1})	q_e/(mg·g^{-1})	R^2
Pal	0.311	0.267	0.964	0.329	0.518	0.992
Pal-100	0.467	0.368	0.985	0.454	0.537	0.995
Pal-150	0.343	0.230	0.912	0.528	0.546	0.995
Pal-200	0.312	0.271	0.921	0.426	0.560	0.996
Pal-250	0.455	0.389	0.979	0.385	0.592	0.994
Pal-300	0.307	0.272	0.937	0.329	0.532	0.993
Diatomite	0.312	0.217	0.901	0.311	0.519	0.971
Halloite	0.389	0.356	0.945	0.374	0.353	0.998

q_e is the adsorption capacity at equilibrium; K_1 is the adsorption rate constants of quasi-first-order kinetics; K_2 is the adsorption rate constants of quasi-second-order kinetics; R^2 is the correlation coefficient.

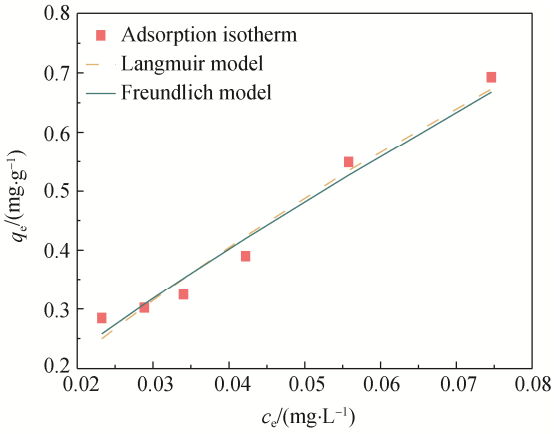


图 6 Pal-250 对甲醛的吸附等温线

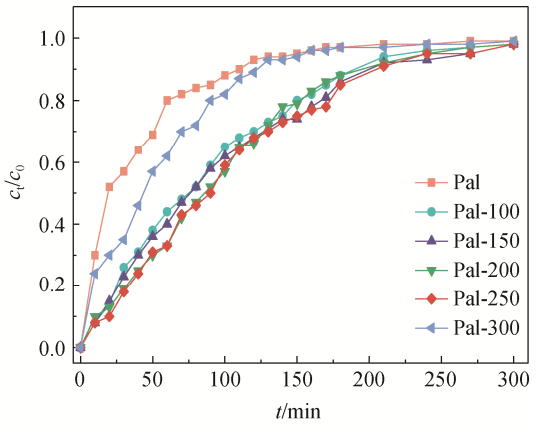
Fig. 6 Isotherm data of formaldehyde adsorption onto Pal-250

2.3 材料对甲醛的动态去除性能对比

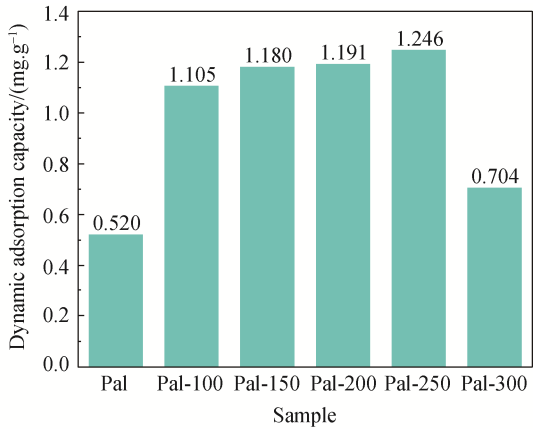
考虑到室内典型甲醛污染浓度范围为(0.1～1) ppm，且室内空气净化系统如新风系统和净化器处理需要较高进气线速率(1～3 m·s^{-1})[27]，因此也研究了不同温度热活化后凹凸棒石对低浓度甲醛(1 ppm)在高空速(300 000 h^{-1})、室温(25 ℃)下动态除醛效果(图 7)。随着煅烧温度的提高，不同样品对甲醛的去除能力大小呈现先增大后减小的趋势，与静态去除结果一致，说明低温热活化后(100～250 ℃)凹凸棒石对甲醛的动–静态去除性能提高。样品对甲醛的动态吸附量(q, mg·g^{-1})积分公式[28]为：

$$q=\frac{1}{m}\int_0^t Q[c_0-c_t]dt \tag{6}$$

式中：m (g)表示吸附剂的质量；t (min)为加入吸附剂时样品管的穿透时间；Q (mL/min)代表载气 N_2 流速；c_0 (mg/m^3)和 c_t (mg/m^3)分别为入口处甲醛浓度和 t 时刻出口处甲醛浓度。由表 2 可知样品对甲醛的吸附量由小到大为：Pal (0.520 mg·g^{-1})、Pal-300 (0.704 mg·g^{-1})、Pal-100 (1.105 mg·g^{-1})、Pal-150 (1.180 mg·g^{-1})、Pal-200 (1.191 mg·g^{-1})、Pal-250 (1.246 mg·g^{-1})。



(a) Breakthrough curves for formaldehyde adsorption



(b) Dynamic adsorption capacity

图 7　热活化凹凸棒石在室温下对甲醛的穿透曲线和对甲醛的动态吸附量

Fig. 7　Breakthrough curves for formaldehyde adsorption and dynamic adsorption capacity of thermally activated attapulgite to formaldehyde

2.3.1　Yoon-Nelson 动态吸附模型拟合　为了更好地掌握出口气体浓度与时间的关系，进一步分析样品对甲醛的吸附情况，利用 Yoon-Nelson 模型对动态吸附穿透曲线进行拟合如图 8，Yoon-Nelson 模型拟合方程[29]为：

$$t=\tau+\frac{1}{K}\ln[\frac{c_t}{c_0-c_t}] \tag{7}$$

式中：t 代表吸附剂对甲醛的穿透时间(min)；甲醛的初始浓度和穿透时间为 t 时刻出口浓度，分别用 c_0 和 c_t 表示(mg/L)；τ 是化学计量时间，代表甲醛出口浓度达到初始浓度一般所用时间；k 值代表穿透速率，其值越大越容易被穿透。拟合得到相关参数见表 3，相关系数 R^2 均大于 0.9，τ 的实验值与理论值的数据误差控制在 10%以内，说明 Yoon-Nelson 吸附模型对样品的吸附情况能较好的拟合。表 3 中热活化温度低于 300 ℃的凹凸棒石样品的 k 值均小于 Pal 的 k 值，说明甲醛分子在 Pal 中传质阻力最小，对应的 τ 值也低于其他样品，所以最快被穿透。

表 3　Yoon-Nelson 模型拟合参数

Table 3　Estimated parameters of Yoon-Nelson model

Sample	τ/min		Yoon-Nelson Model	
	Experimental	Calculated	k/min^{-1}	R^2
Pal	21	19	0.021 9	0.907
Pal-100	80	85	0.021 2	0.967
Pal-150	83	91	0.020 8	0.962
Pal-200	87	93	0.021 1	0.983
Pal-250	92	98	0.021 2	0.976
Pal-300	45	40	0.021 7	0.923

τ is the time it takes for the outlat concentration of formalde hyde to reach the initial concentration; k is the penetration rate.

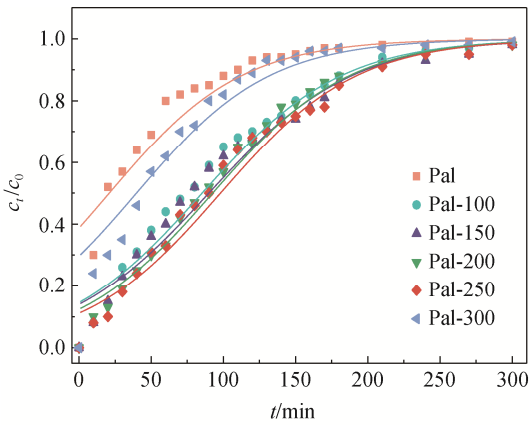


图 8　甲醛吸附穿透 Yoon-Nelson 模型拟合

Fig. 8　Yoon-Nelson model fitting of breakthrough curves for formaldehyde

2.4　不同气氛下凹凸棒石去除甲醛的影响

通过改变不同反应气氛研究凹凸棒石对甲醛去除过程是否存在氧气参与的催化反应过程。有氧气氛(O_2/N_2 的体积比为 21:100)和无氧气氛(载气为氩气并接入脱氧管完全脱除残留氧气)下 Pal-250 样品的甲醛去除性能随时间变化如图 9 所示。有氧气氛下 90 min 内甲醛静态去除量为 0.556 mg/g，略大于

在无氧气氛下的甲醛去除量(0.529 mg/g)。上述结果表明，氧气直接参与了热活化凹凸棒石对甲醛的去除过程，即存在一定量的催化过程，而非单纯的吸附作用。

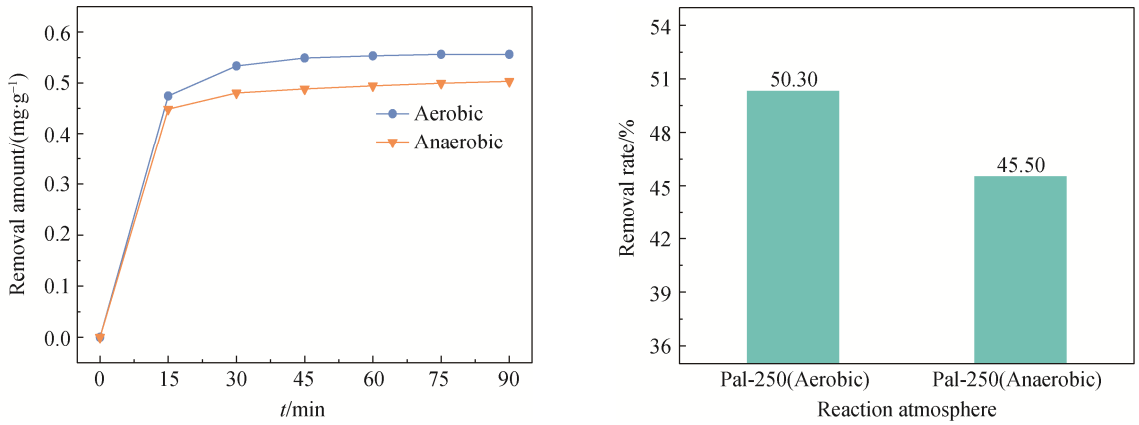
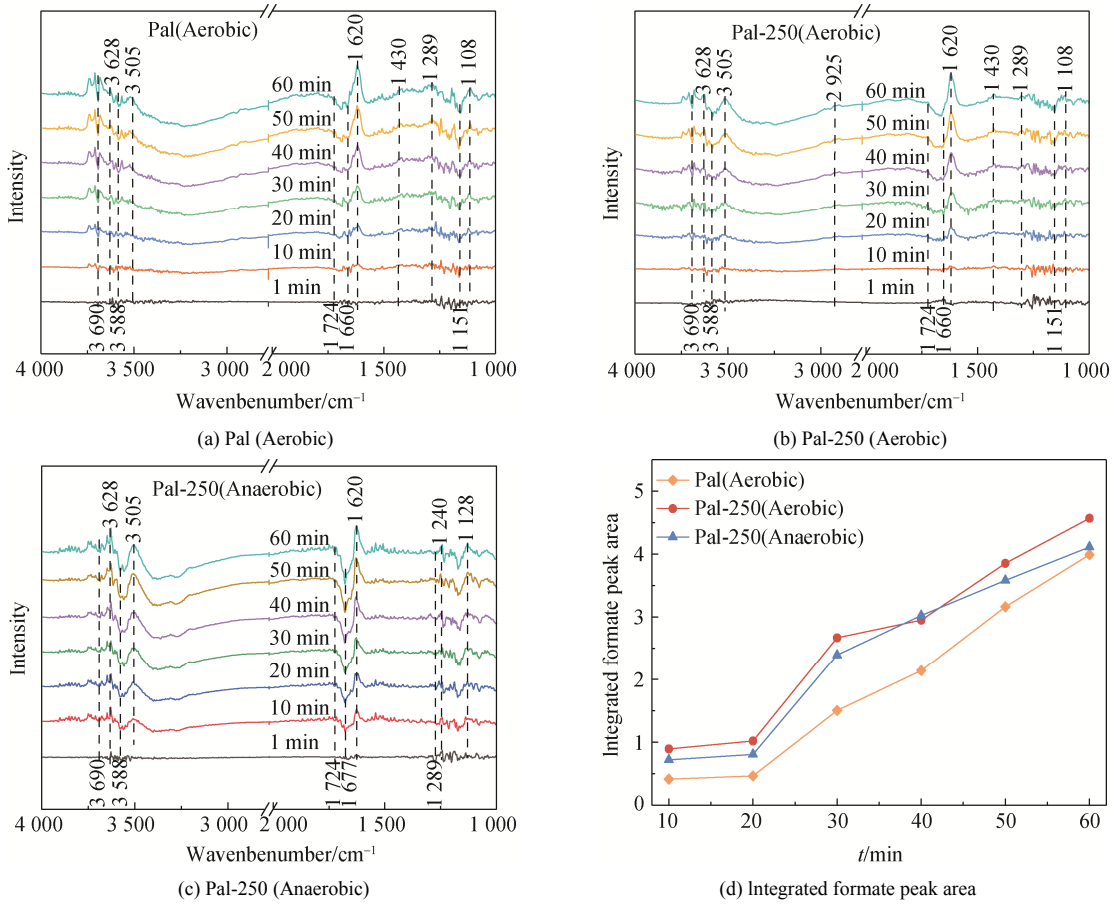


图 9 Pal-250 在不同气氛下对甲醛的静态去除曲线和去除率

Fig. 9 Static removal curve and removal rate of formaldehyde on Pal-250 in different atmospheres

2.5 原位漫反射红外光谱研究

通过原位漫反射红外(*In-situ*-DRIFTS)光谱技术进一步研究了甲醛在 Pal 和 Pal-250 上，以及不同气氛(有氧/无氧)下的反应过程。如图 10a 和图 10b 所示，2 925、1 620 cm^{-1} 分别是甲酸盐的 C—H 的弯曲振动峰和 COO 非对称振动吸收峰[30–31]，1 430、1 151、1 240 cm^{-1} 为亚甲基二氧的 H—C—H 的弯曲振动吸收峰[32–33]，1 128、1 108 cm^{-1} 分别为亚甲基二氧的 C=O 键的伸缩振动峰和 C=O 键的对称振动吸收峰[31,34]。1 289 cm^{-1} 处微弱的红外吸收峰为碳酸盐($-CO_3^{2-}$)红外振动吸收峰[35]。在有氧条件下发现了甲酸盐、碳酸盐、亚甲基二氧等甲醛矿化中间产



(a) Pal (Aerobic)

(b) Pal-250 (Aerobic)

(c) Pal-250 (Anaerobic)

(d) Integrated formate peak area

图 10 原位红外漫反射谱图以及甲酸盐峰面积

Fig. 10 *In-situ* DRIFTS spectra and Integrated formate peak area

物吸收峰，且其强度随反应的进行而增加。Pal-250 甲酸盐峰积分均高于未热活化样品，说明热活化处理有利于凹凸棒石对甲醛的去除(图 10d)。3 690 cm^{-1} 和 3 628 cm^{-1} 处的表面—OH 的伸缩振动峰以及 3 588 cm^{-1} 处 Al-OH-Fe 位置上的—OH 伸缩振动峰在有氧和无氧条件下均会随反应进行而减少，并在 1 724 cm^{-1} 发现了吸附态的甲醛红外吸收峰[36]，说明甲醛分子中氧的孤电子对可与—OH 中氢通过氢键结合，生成吸附态的甲醛，并消耗表面—OH，生成亚甲基二氧并进一步反应生成甲酸盐等矿化产物。因此，凹凸棒石可利用其表面活性—OH 在有氧和无氧气氛下发生表面反应。在有氧气氛下 Pal-250 生成的甲酸盐物种多于在无氧氛围下(图 10d)，并且发现碳酸盐物种仅在有氧下产生(图 10c)，说明氧气可以在材料表面解离成活性氧，促进吸附态甲醛矿化为甲酸盐和碳酸盐等中间物种。

2.6　机理分析

结合不同气氛下甲醛降解实验结果，凹凸棒石对甲醛去除机理含有非均相催化反应，而非单纯的物理吸附作用，各步反应如式(8)～式(13)所示，其中 g 代表气态，ads 代表吸附态。热活化凹凸棒石去除甲醛机制如下：低温热活化(100～250 ℃)处理后凹凸棒石由于内外孔道内吸附水和沸石水被脱出，一方面减少了水分子与甲醛的竞争性吸附，另一方面键合水的脱出也暴露出更多原本与水分子键合的活性位点(如与 4 个水分子配位的 Mg)。因此甲醛中氧原子可与热活化凹凸棒石内外孔隙内固体酸性位点键合(甲醛分子动力学直径为 0.23 nm，可进入大小为 0.38 nm×0.63 nm 凹凸棒石沸石型孔道-孔隙内)，提高其吸附效率。但未经热活化凹凸棒石内部孔道未完全暴露，气态甲醛仅于表面—OH 通过氢键固定于凹凸棒石表面，但由于空间位阻效应，限制了其去除。在有氧和无氧情况下，凹凸棒石表面活性—OH 中氧原子均可攻击甲醛羰基中亲电性碳原子，反应并生成亚甲基二氧，并进一步通过 Cannizzaro 岐化反应生成甲酸盐[式(8)～式(10)]。但是在氧气存在情况下，氧气可在凹凸棒石表面生成表面活性氧，生成的表面活性氧将吸附态甲醛氧化为亚甲基二氧，并进一步对亚甲基二氧中氢进行亲核攻击，氧化生成甲酸盐和碳酸盐等中间产物[式(11)～式(13)]。同时，氧气也可以与凹凸棒石孔道内残留的结晶水反应，生成更多表面活性羟基[1]，有利于甲醛的进一步矿化反应。

$$HCHO_{(g)} + \square_{sites} \rightarrow HCHO_{(ads)} \quad (8)$$

$$HCHO_{(ads)} + 2-OH_{(ads)} \rightarrow H_2COO_{(ads)} + H_2O_{(g)} \quad (9)$$

$$HCHO_{(ads)} + H_2COO_{(ads)} \rightarrow HCOO_{(ads)} + CH_3O_{(ads)} \quad (10)$$

$$HCHO_{(ads)} + O_{(ads)} \rightarrow H_2COO_{(ads)} \quad (11)$$

$$H_2COO_{(ads)} + O_{(ads)} \rightarrow HCOO_{(ads)} + -OH_{(ads)} \quad (12)$$

$$HCOO_{(ads)} + 2O_{(ads)} \rightarrow CO_{3(ads)} + -OH_{(ads)} \quad (13)$$

3　结论

1) 热活化 (100～300 ℃)凹凸棒石脱出内外表面吸附水，增大了比表面积，提高了去除甲醛性能。250 ℃热活化凹凸棒石静/动态去除甲醛量达到最大，分别为 0.556 mg/g 和 1.246 mg/g。凹凸棒石去除甲醛的性能优于硅藻土和埃洛石。热活化凹凸棒石对甲醛的静态吸附行为更符合准二级动力学和 Frendlich 等温线模型，对甲醛的动态吸附过程符合 Yoon-Nelson 模型。

2) Pal-250 去除甲醛的机制既有物理化学吸附，也有催化氧化反应。凹凸棒石表面吸附的甲醛在室温下可通过凹凸棒石表面的羟基矿化为亚甲基二氧、甲酸盐等物种。空气中氧可以在凹凸棒石表面生成活性氧，进一步将亚甲基二氧转化成甲酸盐和碳酸盐产物。

参考文献:

[1] WANG C, ZOU X H, LIU H B, et al. A highly efficient catalyst of palygorskite-supported manganese oxide for formaldehyde oxidation at ambient and low temperature: Performance, mechanism and reaction kinetics[J]. Appl Surface Sci, 2019, 486: 420–430.

[2] 王灿, 陈天虎, 刘海波, 等. 纳米矿物材料净化甲醛污染的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(15); 15003–15012.
WANG Can, CHEN Tianhu, LIU Haibo, et al. Mater Reports, 2020, 34(15); 15003–15012.

[3] 吴利瑞, 张蓝心, 于飞, 等. 氨基化碳纳米管/石墨烯气凝胶对甲醛吸附研究[J]. 中国环境科学, 2015, 35(11): 3251–3256.
WU Lirui, ZHANG Lanxin, YU Fei, et al. China Envir Sci, 2015, 35(11): 3251–3256.

[4] 付猛, 王荣飞, 赵晓兵, 等. 膨胀石墨的表面修饰及其对甲醛吸附性能研究[J]. 功能材料, 2009, 40(8): 1322–1325.
FU Meng, WANG Rongfei, ZHAO Xiaobing, et al. J Func Mater, 2009, 40(8): 1322–1325.

[5] 李华亮, 李丽, 熊德甫, 等. 某企业办公室内空气质量及其健康风险评估[J]. 环境与职业医学, 2015(3): 240–243.
LI Hualiang, LI Li, XIONG Defu, et al. J Envir Occup Med, 2015(3): 240–243.

[6] LIN F, ZHU G, SHEN Y, et al. Study on the modified montmorillonite for adsorbing formaldehyde[J]. Appl Surface Sci, 2015, 356: 150–156.

[7] SAULICH K, MÜLLER S. Removal of formaldehyde by adsorption and plasma treatment of mineral adsorbent[J]. J Phys D-Appl Phys, 2013, 46(4): 045201.

[8] WANG C. Promotional catalytic oxidation of airborne formaldehyde over mineral-supported MnO_2 at ambient temperature[J]. Appl Clay

Sci, 2019, 182: 105289.

[9] NIE L, YU J, LI X, et al. Enhanced performance of NaOH-modified Pt/TiO_2 toward room temperature selective oxidation of formaldehyde [J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(6): 2777–2783.

[10] 王文波, 牟斌, 张俊平, 等. 凹凸棒石:从矿物材料到功能材料[J]. 中国科学:化学, 2018, 48(12): 10–29.
WANG Wenbo, MU Bin, ZHANG Junping, et al. Sci Sinica Chim, 2018, 48(12): 10–29.

[11] 周灵群. 凹凸棒石油脂脱色行为及其机理[J]. 食品科学, 2019, 40(3): 96–102.
ZHOU Lingqun. Food Sci(in Chinese), 2019, 40(3): 96–102.

[12] GUO N, WANG J S, ZHAI Y Z, et al. Dynamic adsorption of Cd^{2+} onto acid-modified attapulgite from aqueous solution[J]. Clays Clay Miner, 2014. 62(5): 415–424.

[13] 彭书传, 王诗生, 陈天虎, 等. 凹凸棒石吸附水溶性染料的热力学研究[J]. 硅酸盐学报, 2005(8): 1012–1017.
PENG Shuchuan, WANG Shisheng, CHEN Tianhu, et al. J Chin Ceram Soc, 2005(8): 1012–1017.

[14] FRINI-SRASRA N, SRASRA E. Effect of heating on palygorskite and acid treated palygorskite properties[J]. Surface Eng Appl Electrochem, 2008, 44 (1): 43–49.

[15] 陈天虎, 王健, 庆承松, 等. 热处理对凹凸棒石结构、形貌和表面性质的影响[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(11): 1406–1410.
CHEN Tianhu, WANG Jian, QING Chengsong, et al. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(11): 1406–1410.

[16] ElOUSSAIEF M, BENZINA M. Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions[J]. J Hazard Mater, 2010, 178(1): 753–757.

[17] ZHANG Z, WANG W, KANG Y, et al. Tailoring the properties of palygorskite by various organic acids via a one-pot hydrothermal process: A comparative study for removal of toxic dyes[J]. Appl Clay Sci, 2016, 120: 28–39.

[18] JOZEFACIUK G. Effect of acid and alkali treatments on surface-charge properties of selected minerals[J]. Clays Clay Miner, 2002, 50(5): 647–656.

[19] 雷春生, 朱晓峰. 胺化凹凸棒黏土的制备及甲醛吸附性能研究[J]. 环境工程, 2016, 34(6): 95–100.
LEI Chunsheng, ZHU Xiaofeng. Environ Engin(in Chinese), 2016, 34(6): 95–100.

[20] 王维清, 冯启明, 董发勤, 等. 热活化温度对坡缕石结构及饱和离子交换吸附量的影响[J]. 功能材料, 2012, 43(22): 3075–3078.
WANG Wweiqing, FENG Qiming, DONG Faqin, et al. J Func Mater(in Chinese), 2012, 43(22): 3075–3078.

[21] 张先龙, 姜伟平, 吴雪平, 等. 热处理对凹凸棒石结构及其脱硫性能的影响[J]. 化工学报, 2012, 63(3): 916–923.
ZHANG Xianlong, JIANG Weiping, WU Xueping, et al.Ciesc J. 2012, 63(3): 916–923.

[22] CHEN Y, CHEN T H, LIU H B, et al. High catalytic performance of the Al-promoted Ni/Palygorskite catalysts for dry reforming of methane[J]. Appl Clay Sci, 2020, 188: 105498.

[23] HAN Z Y, WANG C, ZOU X H, et al. Diatomite-supported birnessite–type MnO_2 catalytic oxidation of formaldehyde: Preparation, performance and mechanism[J]. Appl Surface Sci, 2020, 502: 144–201.

[24] 张学云, 祝琳华, 司甜. 埃洛石负载的纳米金可控制备及对环己烷选择性氧化的催化性能[J]. 化工进展, 2020, 39(5): 1756–1764.
ZHANG Xueyun, ZHU Linhua, SI Tian. Chem Indus Engin Pro, 2020, 39(5): 1756–1764.

[25] 谢晶晶, 陈天虎, 庆承松, 等. 热处理凹凸棒石的结构演化[J]. 地学前缘, 2014, 21(5): 338–345.
XIE Jingjing CHEN Tianhu, QING Chengsong, et al. Earth Sci Front(in Chinese), 2014, 21(5): 338–345.

[26] LIU S, XU W H, LIU Y G, et al. Facile synthesis of Cu(II) impregnated biochar with enhanced adsorption activity for the removal of doxycycline hydrochloride from water[J]. Sci Total Environ, 592: 546–553.

[27] LIU L, YU X, DONG X, et al. The research on formaldehyde concentration distribution in new decorated residential buildings[J]. Proc Eng, 2017, 205: 1535–1541.

[28] CHENG H, REINHARD M. In-line gas chromatographic apparatus for measuring the hydrophobic micropore volume (HMV) and contaminant transformation in mineral micropores[J]. J Hazard Mater, 2010, 179(1–3): 596–603.

[29] HUANG Z H, KANG F, LIANG K M, et al. Breakthrough of methyethylketone and benzene vapors in activated carbon fiber beds[J]. J Hazard Mater, 2003, 98(1–3): 107–115.

[30] XU B, SHANG J, ZHU T, et al. Heterogeneous reaction of formaldehyde on the surface of γ-Al_2O_3 particles[J]. Atmospheric Environ, 2011, 45(21): 3569–3575.

[31] SUN X C, LIN J, GUAN H L, et al. Complete oxidation of formaldehyde over TiO_2 supported subnanometer Rh catalyst at ambient temperature[J]. Appl Catal B: Environment, 2018, 226: 575–584.

[32] PANG G, WANG D, ZHANG Y, et al. Catalytic activities and mechanism of formaldehyde oxidation over gold supported on MnO_2 microsphere catalysts at room temperature[J]. Fron Env Sci Eng, 2016, 10: 447–457.

[33] YAN Z X, XU Z H, YU J G, et al. Effect of microstructure and surface hydroxyls on the catalytic activity of Au/AlOOH for formaldehyde removal at room temperature[J]. J Colloid Interface Sci, 2017, 501: 164–174.

[34] QI L, CHENG B, YU J, et al. High-surface area mesoporous Pt/TiO2 hollow chains for efficient formaldehyde decomposition at ambient temperature[J]. J Hazard Mater, 2016, 301: 522–30.

[35] W Y, ZHU X B, CHEN B, et al. A comparative study of the catalytic oxidation of HCHO and CO over $Mn_{0.75}Co_{2.25}O_4$ catalyst: The effect of moisture[J]. Appl Catal B: Environmental, 2014, 160-161: 542–551.

[36] SHI C, CHEN B B, LI X S, et al. Catalytic formaldehyde removal by "storage-oxidation" cycling process over supported silver catalysts[J]. Chem Eng J, 2012, 200–202: 729–737.