

低品位褐铁矿尾矿复合催化剂室温下净化甲醛

周之琳, 陈天虎, 王 灿, 韩正严, 邹雪华, 刘海波

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

摘 要: 对铜陵叶山铁矿开采所产生的低品位褐铁矿尾矿(LT)进行探究, 旨在发掘其在室温净化甲醛领域中的应用价值及其载体性能。通过分析该尾矿的成分, 发现其含有纳米针铁矿、石英等矿物, 具有较大的比表面积, 适合作为催化剂载体。采用化学还原法将 $\delta\text{-MnO}_2(\text{Bir})$ 负载于尾矿颗粒表面, 制备了一系列不同锰含量的除醛催化剂($x\text{-Bir/LT}$)。结果表明: 该催化剂具有良好的催化降解甲醛的能力。在甲醛初始浓度为 1.2 mg/m^3 , 体积空速为 $260\ 000\text{ h}^{-1}$ 的条件下, 27.3-Bir/LT 在 600 min 时净醛效果仍有 97.2% , 并且具有长时间稳定性和抗水性。通过原位红外光谱分析发现, 甲醛在催化剂表面反应的机制为: 甲醛被表面羟基吸附后氧化成 H^+ 和 HCOO^- , 并经过羟基和表面活性氧氧化, 进一步分解成 CO_2 和 H_2O 。同时, 氨气吸附原位红外分析发现, 该尾矿能为催化剂提供大量的 L-酸位点, 提高了复合催化剂的催化氧化能力。因此以褐铁矿尾矿为催化剂的载体可以提升复合催化剂的净醛能力, 为其用于室内甲醛等污染治理提供了理论支撑。

关键词: 褐铁矿尾矿; 甲醛; 催化氧化; 环境温度; L-酸位点

中图分类号: TB33 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)10-2680-09

网络出版时间: 2023-07-28



Low Grade Limonite Tailings Combined Catalyst for Formaldehyde Purification at Room Temperature

ZHOU Zhilin, CHEN Tianhu, WANG Can, HAN Zhengyan, ZOU Xuehua, LIU Haibo

(Key Laboratory of Nano-Minerals and Pollution Control of Anhui Higher Education Institutes, School of Resources & Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009 China)

Abstract: The application and performance of low-grade limonite tailings (LT) from Yeshan Iron Mine (Tongling, China) were investigated for the formaldehyde purification at ambient temperature. According to the composition analysis of the tailings, the presence of minerals like nanoneedle hematite and quartz with a great specific surface area is suitable as a catalyst carrier. In this paper, birnessite (Bir) was loaded onto the surface of LT particles via chemical reduction to prepare a catalyst for formaldehyde removal with different manganese loads ($x\text{-Bir/LT}$). The results show that the catalyst has a good formaldehyde degradation ability. The removal efficiency of 27.3-Bir/LT is still 97.2% after 600 min at an initial formaldehyde concentration of 1.2 mg/m^3 and a gas hourly space velocity of $41.6\text{ m}^3/\text{s}$, thus having a long-term stability and a water resistance. According to the analysis by *in-situ* infrared spectroscopy, formaldehyde reacts on the catalyst surface via being adsorbed by surface hydroxyl groups and then oxidized to H^+ and HCOO^- , which further decomposes into CO_2 and H_2O through hydroxyl and surface reactive oxygen species oxidation. Also, LT provides a large number of L-acid sites for the catalyst, improving the catalytic oxidation performance of the composite catalyst. Using limonite tailings as a catalyst carrier can enhance the catalytic oxidation performance of the composite catalyst. This work provides a technical reference for its application in indoor formaldehyde pollution control.

Keywords: limonite tailings; formaldehyde; catalytic oxidation; ambient temperature; L-acid sites

收稿日期: 2023-03-22。 修订日期: 2023-04-10。

基金项目: 国家自然科学基金(42102029)。

第一作者: 周之琳(2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 陈天虎(1962—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-03-22. Revised date: 2023-04-10.

First author: ZHOU Zhilin (2000—), female, Master candidate.

E-mail: 2021170843@mail.hfut.edu.cn

Correspondent author: CHEN Tianhu (1962—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chentianhu@hfut.edu.cn

甲醛是室内环境中最主要的污染物质, 其主要来源为室内装修材料。相关研究表明, 中国新装修后室内甲醛浓度平均值超过世界卫生组织所规定的标准^[1]。因此, 如何高效低成本地净化室内甲醛是人们所面临的一个重要问题。室温催化氧化法是目前最具应用前景的甲醛清除技术之一^[2], 催化剂可在室温下将甲醛转化为二氧化碳和水。然而, 目前室温实现甲醛完全转换的催化剂主要为贵金属基催化剂, 如 Pd、Ir、Rh、Pt 等^[3], 由于其价格高昂难以大规模应用。

MnO₂^[4]、Co₃O₄^[5] 和 CeMnO_x、CuMnO_x、CoMnO_x 等^[6]过渡金属氧化物由于价态多变, 有较好的电子转移速率, 稳定性好, 在室温除醛研究中备受关注^[7]。水钠锰矿型 MnO₂ 在不同晶型 MnO₂ 中常温时对高浓度甲醛具有较好的催化活性^[8-9]。但针对室内低浓度甲醛催化氧化降解仍有一定难度。

矿产资源是中国工业发展的基础, 开发利用的过程中会产生大量尾矿、废石等固体废弃物, 其为矿山二次资源, 具有综合利用的价值。铜陵叶山铁矿开采过程中, 剥离的褐铁矿及其混杂的铁矿围岩因没有合适的用途, 成为了该铁矿的尾矿, 暂时露天堆放在矿坑一侧的空地上, 占用大量土地资源。

为解决以上问题, 依据褐铁矿尾矿中的纳米化针铁矿可用为催化剂载体, 通过针铁矿纳米化限域作用, 通过甲醇还原法获得一系列高活性的 MnO₂@FeOOH 复合甲醛催化剂^[10]。通过采用 X 射线衍射(XRD)、Raman 光谱和透射电子显微镜(TEM)表征催化剂的组成及结构特征, 用电化学测试、X 射线光电子能谱(XPS)研究催化剂的表面性质, 并通过动态实验探究其催化效能, 氨气吸附原位红外探究表面吸附位点。本研究通过开发低品位褐铁矿提高矿山二次资源利用率, 并为开发高效复合室内空气净化材料提供新思路。

1 实验

1.1 材料的制备

褐铁矿尾矿(LT)取自铜陵叶山, 为铁矿开采过程中剥离的褐铁矿与铁矿围岩的混合堆积物, 分析表明主要成分(质量分数)分别为: Fe₂O₃ 32.5%, SiO₂ 30.5%, Al₂O₃ 16.7%, MnO 4.8%, K₂O 2.0%, TiO₂ 0.6%, CaO 0.2%, MgO 0.2%, 其他 0.9%, 烧失量 11.6%。

叶山褐铁矿尾矿经选择性破碎、筛分选取 0.23~0.38 mm 粒级颗粒, 水洗之后作为载体备用。

甲醇作为还原剂, 利用化学还原法复合锰氧化物到尾矿颗粒表面制备成催化剂。将不同质量的 KMnO₄ (0.45、0.96、1.52、2.16、3.69、5.75、8.62 g)与 3.00 g 尾矿颗粒物在 25 °C 水浴锅中用去离子水溶解混合搅拌 6 h, 缓慢滴加 NH₃·H₂O 至上述溶液调节 pH 值至 10 后搅拌 1 h, 缓慢加入甲醇搅拌 24 h, 静置老化 12 h, 再用纯水洗涤 3 次, 最后离心干燥获得复合催化剂。样品经盐酸溶解后用火焰原子吸收法测出样品的实际锰质量分数分别为: 4.6%、9.8%、15.2%、20.2%、26.0%、27.3%、40.2%、47.4%, 将制备好的样品名称记作 x-Bir/LT, 其中 x 为实际锰质量分数。并用水热法制备了 δ-MnO₂^[10]。

1.2 材料的表征

用 X 射线荧光光谱分析仪(XRF)对样品中的元素质量分数进行分析; X 射线衍射仪(XRD)分析样品物相组成, 使用 Cu 靶, 扫描范围 2θ=10°~70°, 扫描速率 5(°)/min; 氮气吸附仪测定样品的比表面积; X 射线光电子能谱(XPS)测定样品中元素价态, C 1s 284.8 进行校准; Raman 光谱分析仪测定锰氧化物化学键震动, 激光条件为 532 nm 的激发线, 强度为 2.5%; 高分辨率透射电子显微镜(TEM)确定样品中不同元素的分布情况及矿物组成; 电化学工作站对样品的电化学活性进行测试, 所制备样品为工作电极, 铂和饱和甘汞电极分别用作辅助电极和参比电极, 将 3 个电极同时置于 30 mL 的 KOH 溶液 (1 mol/L)中测试; 原位红外(*in-situ* DRIFTS)分析在配置有气体池的红外吸收光谱仪上进行, 波数范围为 400~4 000 cm⁻¹、分辨为 0.4 cm⁻¹, 实验开始前将样品在室温下用 N₂ 吹扫 30 min 以去除表面吸附的杂质, 之后使样品在 147.2 mg/m³ HCHO 21%O₂/N₂ 气氛下以流速为 100 mL/min 下吹扫进行测试; NH₃ 吸附原位红外在相同条件下, 利用 6 135 mg/m³ NH₃ 以 100 mL/min 下吹扫进行测试。

1.3 甲醛净化实验

通过动态实验评价不同 MnO₂ 负载量的褐铁矿尾矿和 δ-MnO₂ 催化氧化甲醛的活性。实验装置图如图 1 所示。在室温条件下, 将 200 mg 样品置于内径约 6 mm 中间嵌有石英砂板的玻璃管中构成气固相催化反应床, 气体流速为 1 L/min, 体积空速为 260 000 h⁻¹。模拟的含甲醛空气是将 100 mL/min 的高纯空气吹扫过置于 5 °C 循环冷却水中的多聚甲醛, 再与 900 mL/min 的高纯空气混合得到浓度为 1.2 mg/m³ 的甲醛。浓度为 1.2 mg/m³ 的甲醛流过气固相催化反应床层后, 用甲醛检测仪在线检测出口

处甲醛浓度, 计算样品对甲醛的去除率。在室温条件下测试优选催化剂 27.3-Bir/LT 的稳定性, 取 200 mg 的 27.3-Bir/LT 样品放置于气固相催化反应管中, 用气速为 1 L/min、浓度为 1.2 mg/m³ 的甲醛流过催化反应管持续 12 h, 再将样品取出在 100 °C 条件下加热干燥 8 h, 将以上步骤重复 5 次, 观察催化活性的变化。

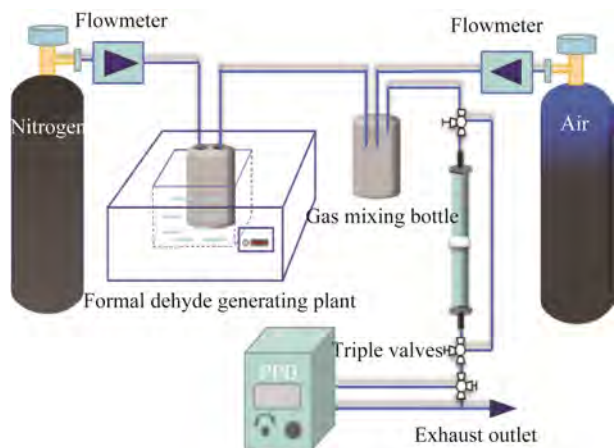


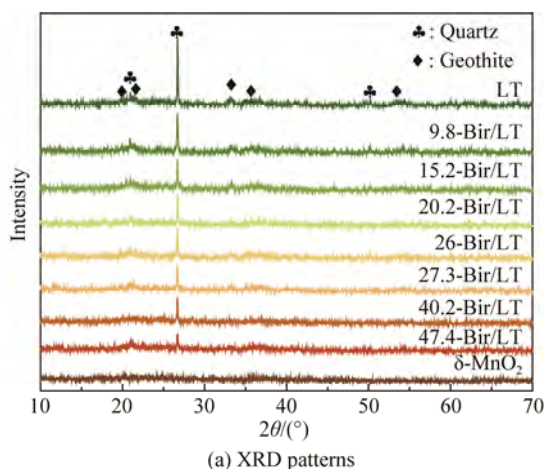
图1 去除甲醛动态实验装置

Fig. 1 Dynamic experimental device for removing formaldehyde

2 结果与讨论

2.1 物相组成

载锰催化剂和 δ -MnO₂ 的 XRD 谱如图 2a 所示, 其中有 3 处明显的衍射峰, 分别位于 $2\theta=26.7^\circ$ 、 20.9° 和 50.2° , 与标准图谱对比可归为石英(212)、(221)和(031)晶面处的衍射峰。于 $2\theta=21.3^\circ$ 、 33.1° 、 35.6° 、 53.1° 出现的衍射峰可归为针铁矿(203)、(220)、(105)、(224)晶面处的衍射峰。由于锰氧化物在矿物表面结晶度较低, 因此在 XRD 谱中未观察到锰氧化物的衍射峰^[11]。



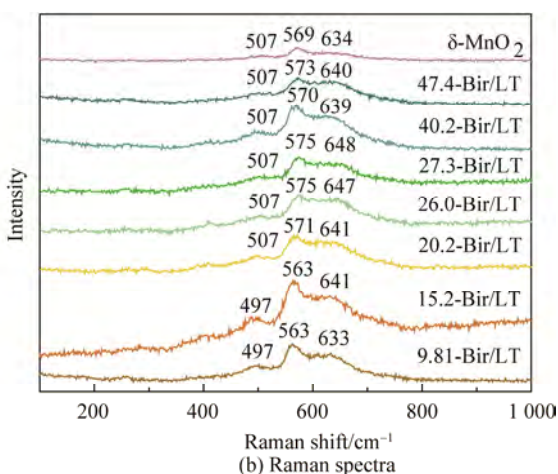
(a) XRD patterns

采用 Raman 光谱法测定负载在 LT 上锰氧化物的物相。如图 2b 所示, 在 $497\sim 507\text{ cm}^{-1}$ 、 $563\sim 575\text{ cm}^{-1}$ 、 $633\sim 648\text{ cm}^{-1}$ 处观察到 3 个 Raman 散射峰。 $633\sim 648\text{ cm}^{-1}$ 的谱带归因于 MnO₆ 八面体中 Mn—O 对称伸缩振动, $563\sim 575\text{ cm}^{-1}$ 谱带归因于 Mn—O 在八面体 MnO₆ 层片基面上的拉伸振动^[12], $497\sim 507\text{ cm}^{-1}$ 谱带与 MnO₆ 八面体中金属氧链 Mn—O—Mn 弯曲振动有关^[13]。这些振动与水钠锰矿型二氧化锰的主要振动特征一致。根据以上 Raman 光谱研究结果可证明负载在 LT 上的锰氧化物为 δ -MnO₂。

2.2 微观形貌

低品位褐铁矿尾矿 LT 和 27.3-Bir/LT 的 TEM 照片分别如图 3a~图 3c 和图 4a~图 4c 所示。由图 3a LT 观察到呈纳米化针状的针铁矿及石英等矿物, 其中针铁矿平均宽度为 19.4 nm。图 3b 高分辨透射电子显微镜显示晶格条纹间距为 2.68 Å, 对应 α -FeOOH 的(130)晶面。图 4b 显示 27.3-Bir/LT 表面的晶格条纹间距为 2.27 Å, 对应 δ -MnO₂ 的(111)晶面, 这与 Raman 结果一致。经计算, 27.3-Bir/LT 的平均宽度为 31.7 nm, 图 4c EDS 能谱显示 27.3-Bir/LT 中 Mn 元素质量百分比远高于 LT。

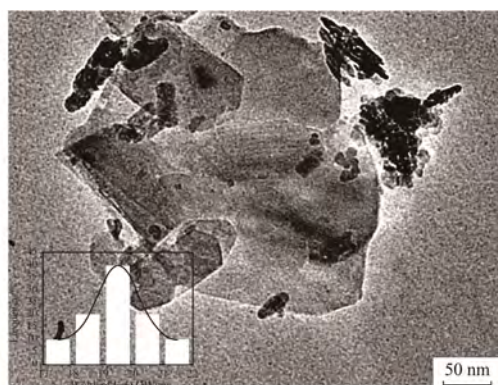
图 5 为不同质量分数的 Mn 复合催化剂的氮气吸脱附曲线, 其中所有样品均为 IV 型等温线, 且中间段出现吸附回滞环, 表明催化剂存在缝隙状的介孔结构^[14], 结果与材料的比表面积(表 1)一致。复合催化剂的比表面积随着负载量的增加而增加, 由大到小分别为: 27.3-Bir/LT (104.2 m²/g)、40.2-Bir/LT (101.2 m²/g)、LT(63.0 m²/g)、 δ -MnO₂(26.0 m²/g)^[10], 这与锰氧化物在铁矿尾矿表面分散有关, 过量的锰氧化物会在矿物表面团聚, 降低比表面积。



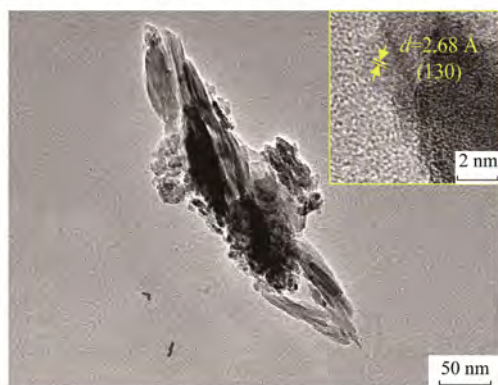
(b) Raman spectra

图2 复合催化剂的晶体结构和分子结构

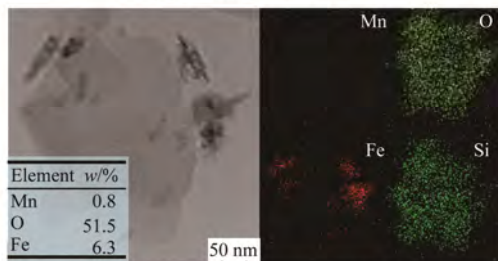
Fig. 2 Crystal structure and molecular structure of composite catalyst



(a) TEM image of sample LT and particle size distribution



(b) Lattice pattern of LT



(c) EDS photograph of sample LT

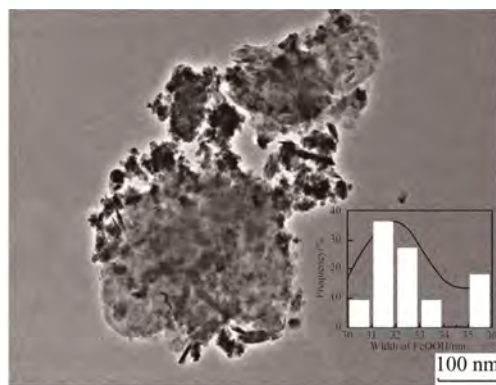
w is mass fraction.

图 3 低品位褐铁矿尾矿 LT 的 TEM 照片

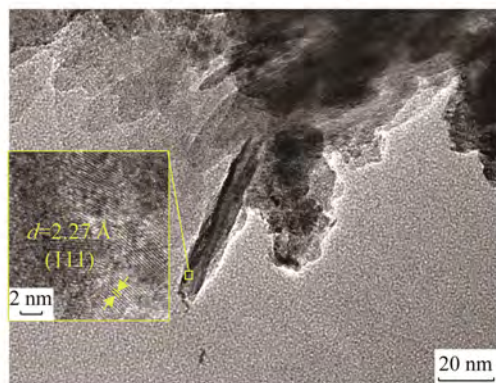
Fig. 3 TEM images of low grade limonite raw ore LT

2.3 表面化学性质

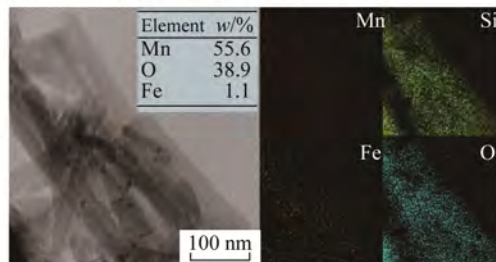
为确定催化剂表面 MnO_2 的表面化学性质, 运用 X 射线光电子能谱(XPS)研究 Mn、O 元素状态。图 6 显示了 $\delta\text{-MnO}_2$ 和 27.3-Bir/LT 的 Mn $2p_{3/2}$ 、Mn $3s$ 和 O $1s$ 光谱。如图 6b 所示, Mn $2p_{3/2}$ 光谱可分为 3 个子峰, 分别位于 $(641.1 \pm 0.1) \text{ eV}$ 、 $(642 \pm 0.1) \text{ eV}$ 、 $(643.1 \pm 0.1) \text{ eV}$, 代表了 3 种不同 Mn 价态的存在, 分别为 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 物种^[15]。27.3-Bir/LT 样品的 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 积分总面积(0.93)大于 $\delta\text{-MnO}_2$ (0.79), 表明以 LT 为载体的复合催化剂中有更多的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 活性电子对。如图 6c, 根据经验公式平均氧化态为 $8.956 - 1.126\Delta E$ (ΔE 为 Mn $3s$ 结合能的裂缝差值)^[16-17]可进一步计算 Mn 的平均氧化态。结果表明, 27.3-Bir/LT (3.74)的平均氧化态略大于 $\delta\text{-MnO}_2$



(a) TEM image of sample 27.3-Bir/LT and particle size distribution



(b) Lattice pattern of 27.3-Bir/LT



(c) EDS photograph of sample 27.3-Bir/LT

图 4 27.3-Bir/LT 的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of 27.3-Bir/LT

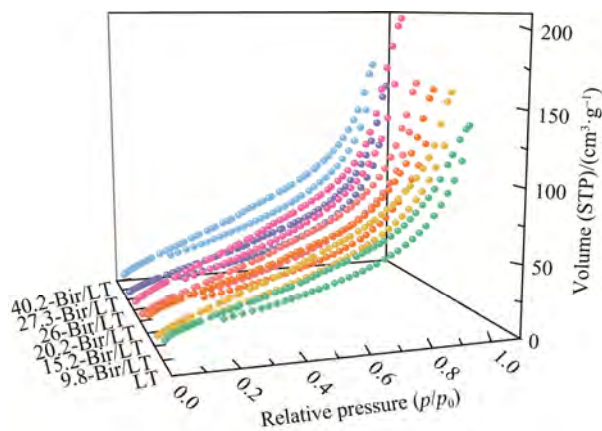


图 5 N_2 吸脱附等温线

Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms

(3.46), 与 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 结果一致。根据前人研究, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 对 HCHO 的催化氧化降解过程有促进作用, 例如 Mn^{3+} 的增多代表催化剂表面氧空位的增加, 而更多的氧空位通常会促进催化剂表面的氧活化, 这可以进一步提高催化剂的氧化能力^[18], 而 Mn^{4+} 有更强的氧化还原能力^[19]。

如图 6d 所示, $\text{O } 1s$ 3 个拟合峰位置分别位于 529.8、531.2、532.2 eV, 对应于晶格氧物种 (O_{latt}), 吸附氧物种 (O_{ads}) 和表面羟基物种 (O_{OH})。从图 6d 可以看出, LT 和 27.3-Bir/LT 相较于 $\delta\text{-MnO}_2$ 均含有更多的吸附氧物种和表面羟基物种, 其中 27.3-Bir/LT 中吸附氧积分面积(0.68)远高于 $\delta\text{-MnO}_2$ (0.11), 这是由于 27.3-Bir/LT 样品中表面含有更多 Mn^{3+} , 导致 Jahn–Teller 晶格收缩从而产生更多氧空位活动位

点, 从而促进分子氧的解离和活化, 产生更多吸附氧物种。同时, LT 样品作为催化剂载体, 含有丰富的羟基物种(0.25), 因此有利于 HCHO 的吸附^[20]。相较于纯相 $\delta\text{-MnO}_2$, 27.3-Bir/LT 表现出更好的催化氧化甲醛效果。

表 1 材料的比表面积

Table 1 Specific surface area of the material	
Sample	Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
LT	63.0
9.8-Bir/LT	75.3
15.2-Bir/LT	80.9
20.2-Bir/LT	84.5
26-Bir/LT	85.8
27.3-Bir/LT	104.2
40.8-Bir/LT	101.2

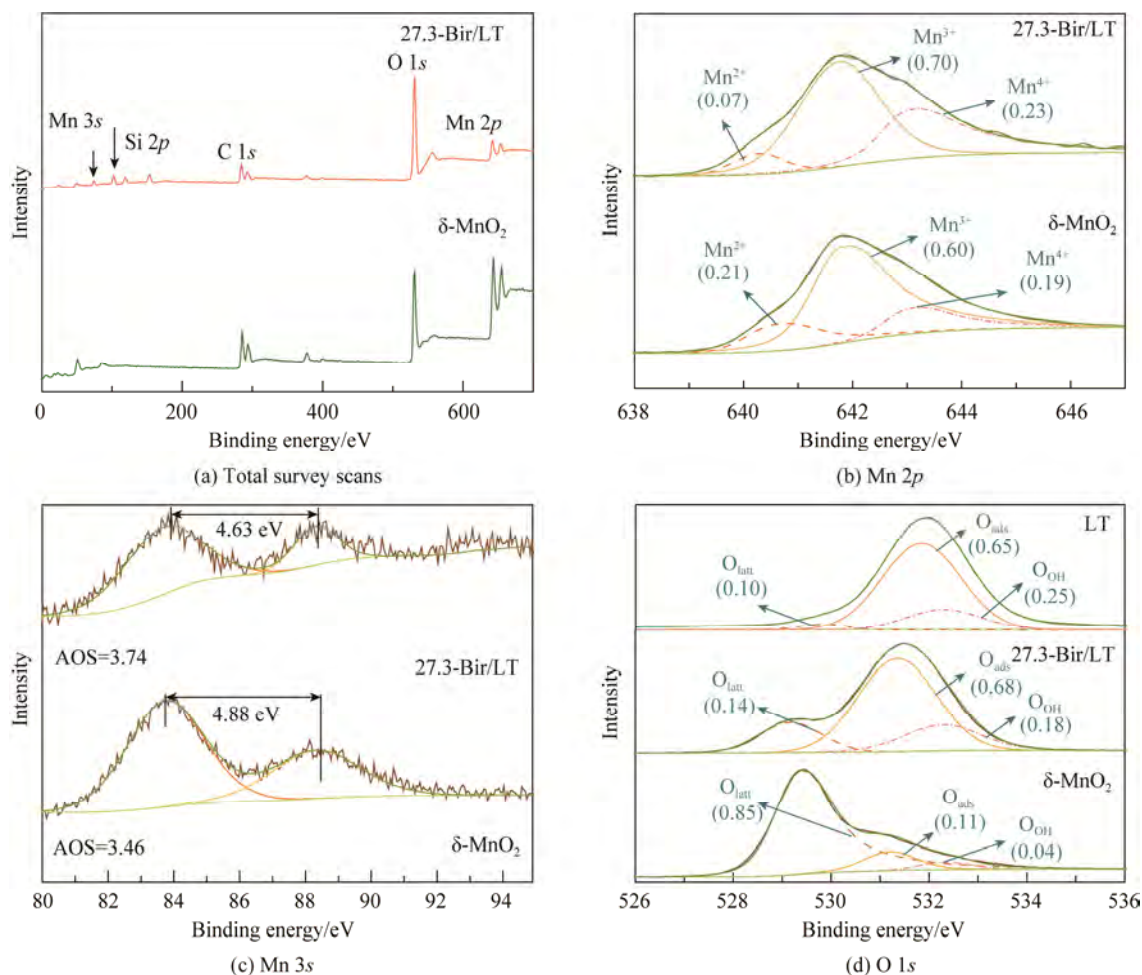


图 6 $\delta\text{-MnO}_2$ 、27.3-Bir/LT 的 XPS 谱
Fig. 6 XPS spectra of $\delta\text{-MnO}_2$ and 27.3-Bir/LT

通过电化学测试进一步研究复合催化剂中活性电子对数量以及氧化过程中电子的转移速率。图 7a 显示, 27.3-Bir/LT 样品的循环伏安(CV)回路的积分面积比 $\delta\text{-MnO}_2$ 更大, 并且在 0.25 V 处的阳极电流

最大。这说明 LT 负载锰氧化物形成的杂化纳米结构更有利于产生更多的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 活性电子对和较高的电子转移率, 与 XPS 一致。通过 Tafel 曲线进一步研究样品中电子转移和迁移速率, 腐蚀电位越

负,氧化还原反应过程中的电子转移和迁移越容易。从图 7b 可以看出,27.3-Bir/LT 的负电位高于其他催化剂,催化剂的负电位从高到低依次为 27.3-Bir/LT (-0.31)、15.2-Bir/LT(-0.29)、LT(-0.20)、 δ -MnO₂ (-0.11)。由此得出,LT 本身具有一定电活性,MnO₂

负载在 LT 表面可以使催化剂的电活性增强。结合 XPS、TEM 和 BET 的结果,使用 LT 为载体能显著提高 δ -MnO₂ 分散度,从而暴露更多活性表面(如 Mn⁴⁺/Mn³⁺氧化还原电子对),从而增强甲醛氧化还原过程的电荷运输,使复合催化剂具有更高的活性。

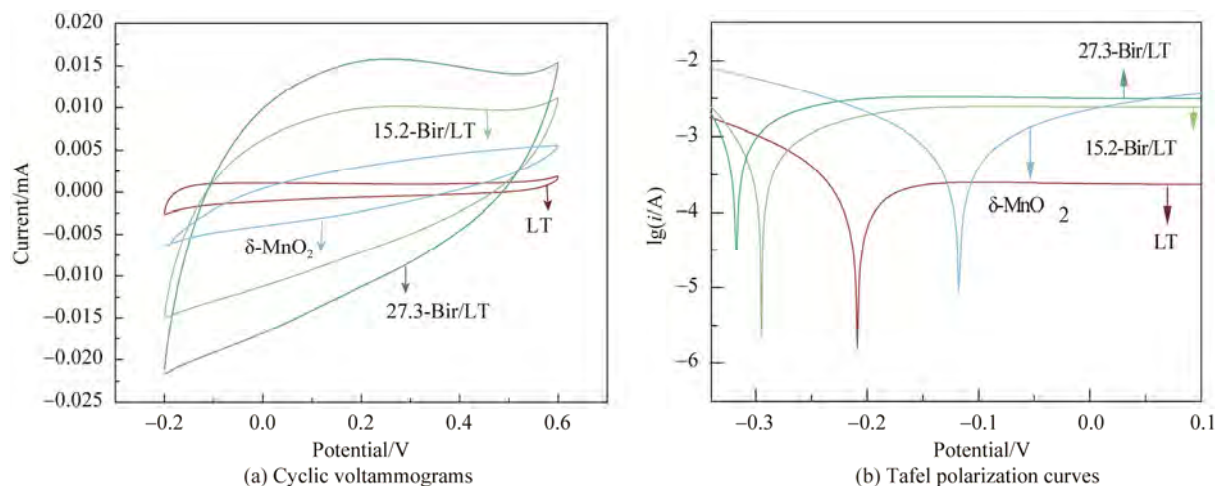


图 7 催化剂的电化学性能

Fig. 7 Electrochemical properties of catalysts

2.4 甲醛净化实验结果

图 8a 为环境温度下(25 °C)载锰复合催化剂的动态催化活性。中 LT 对甲醛去除率较低,在 600 min 后为仅为 23%。LT 负载 δ -MnO₂ 后催化效果得以提升,当载锰量 27.3% (质量分数)时,催化效果最佳,600 min 后甲醛去除率为 97.2%,此外 27.3-Bir/LT (97.2%)除醛率高于 δ -MnO₂(89%),因此 27.3-Bir/LT 相较于 δ -MnO₂ 具有更优异甲醛催化活性。这表明 LT 作为催化剂载体可以有效提升复合催化剂甲醛催化活性。当载锰量增至 40.2%后,催化剂效率反而降低,这是由于过量的 δ -MnO₂ 在 LT 上堆积团聚,使得催化剂表面的比表面积和活性位点减少。

图 8b 和图 8c 分别为 27.3-Bir/LT 长时间稳定性和循环稳定性测试。结果表明,经过 1800 min 长时间测试及 6 次循环实验后,所得的甲醛去除效率分别为 84.6%和 85.0%,这说明该复合催化剂具有较长的催化剂寿命和稳定性。图 8d 为 27.3-Bir/LT 的抗水性能,经过 600 min 的测试,催化剂在相对湿度为 15%和 30%的条件下,甲醛去除率均可保持在 98%以上,在较高湿度(相对湿度为 50%)情况下,600 min 时甲醛去除率仍保持在 90%以上,说明 27.3-Bir/LT 具有优异的抗水性能。

2.5 甲醛降解机理探讨

通过原位红外实验,探究甲醛在催化剂表面的

反应途径和中间产物。由图 9a~图 9c 可见,随着反应时间增加,观察到 LT、 δ -MnO₂ 及 27.3-Bir/LT 样品表面产生和累积甲酸盐(2904、1573、1413、1373 cm⁻¹)、亚甲基二氧(DOM, 1174 cm⁻¹)、碳酸盐(1457 cm⁻¹)等中间物种^[21-22]。LT 样品有 DOM、甲酸盐等中间产物生成,说明 LT 中纳米化的针铁矿作为催化剂载体对甲醛催化氧化具有贡献。无氧情况下,甲醛在 27.3-Bir/LT 表面上的吸附情况如图 9d 所示,当甲醛经过催化剂时,表面羟基物种(—OH, 3482 cm⁻¹)的负峰随着时间推移逐渐升高,说明催化剂的表面羟基被消耗,同时在 1581、2680 cm⁻¹ 处出现甲酸盐的特征峰,证明催化剂对甲醛具有一定吸附作用,有利于甲醛分解。如图 9e 所示,甲酸盐作为甲醛催化氧化过程中的主要中间氧化物种,可以发现 27.3-Bir/LT 上较 δ -MnO₂ 有更快的累积分解速率,说明 27.3-Bir/LT 降解甲醛能力更强,与催化实验结果一致。此外,27.3-Bir/LT 样品中观察到表面吸附水(1657 cm⁻¹)和表面羟基物种(—OH, 3525 cm⁻¹),且两者负峰随时间的推移而增加,表明甲醛催化过程会消耗表面羟基和吸附水^[11]。—OH 基团可以通过 Cannizzaro 歧化反应(CH₂OO+—OH → HCOO⁻+H₂O)促进 DOM 分解成甲酸盐^[10],而吸附水通过 O⁻、O₂⁻+H₂O→2—OH 补充表面羟基消耗。为进一步阐明表面吸附水和羟基物种在催化剂中作用,通入浓度为 153.4 mg/m³ 的 HCHO 与空气混合

气反应 1 h 后, 接着按次序分别通入 Ar、Air 及 30% 水汽对该催化剂表面进行吹扫。如图 9f 所示, 通入 Ar 和 Air 后甲酸盐的峰面积几乎未有变化, 而通入 30% 水汽后, 甲酸盐峰面积从 34.22 降低至 28.85,

同时羟基消耗峰($-\text{OH}$, 3 525)被水汽(H_2O , 3 285)补偿, 进一步说明引入的水汽通过和表面活性氧化物种反应, 补偿了反应中消耗的羟基物种, 从而促进了甲醛催化氧化反应。

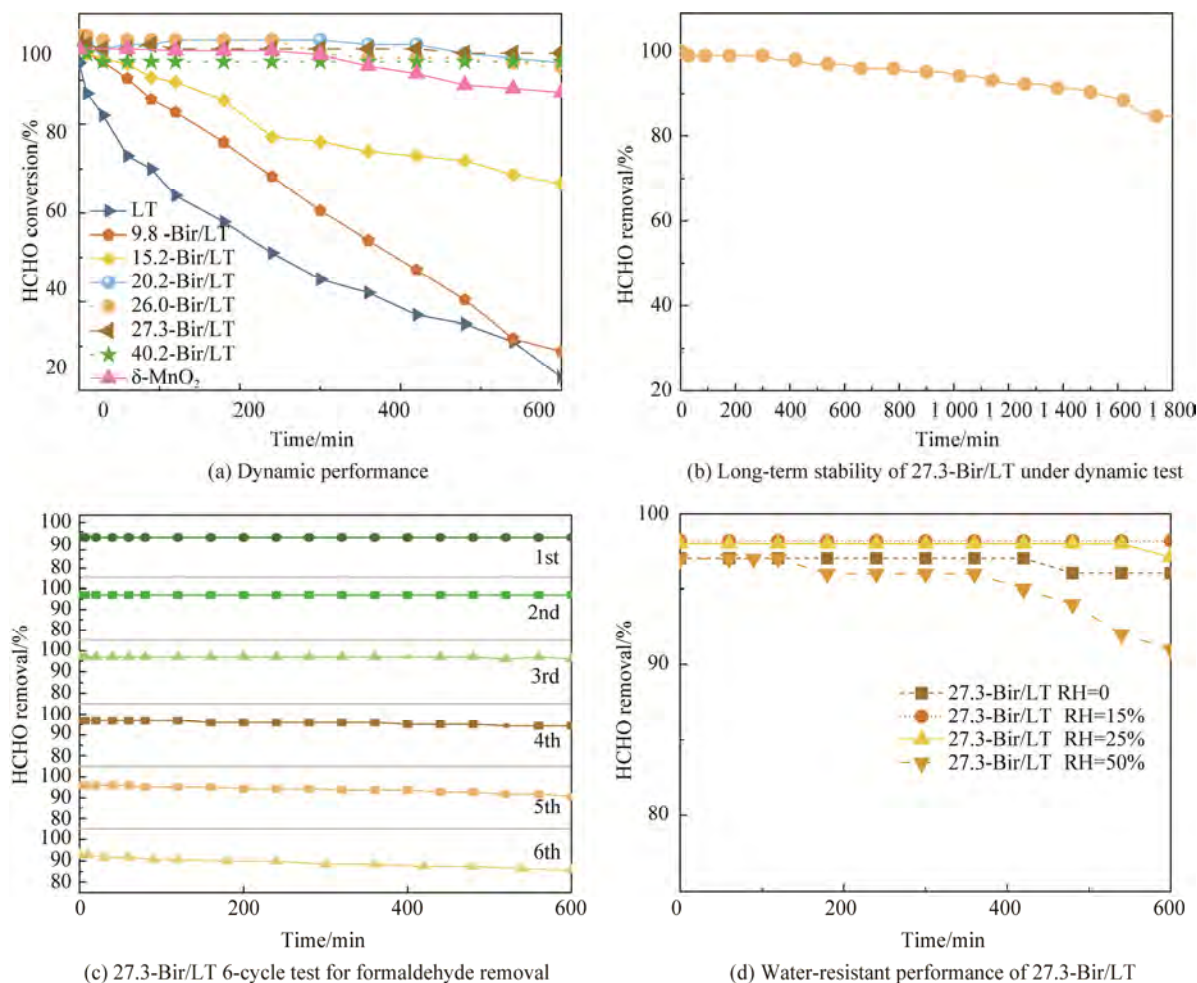


图 8 催化剂净化甲醛测试
Fig. 8 Catalyst purification formaldehyde test

通过 NH_3 吸附原位红外进一步表征 LT, $\delta\text{-MnO}_2$ 及 27.3-Bir/LT 表面酸性位点情况。在甲醛催化氧化过程中, Lewis 酸(L-酸)能接受 HCHO 中 O 原子的孤对电子, 因此具有较多 L-酸位点的材料更容易吸附 HCHO 分子^[23], 而 Brønsted 酸(B-酸)主要在甲醛热催化中起作用^[24–25]。如图 9f 所示, 在 3 200、1 604 cm^{-1} 和 1 230 cm^{-1} 出现的振动峰表示 NH_3 吸附在 L-酸位点上, 在 1 442 cm^{-1} 处的振动峰是由 B-酸吸附的 NH_4^+ 形成的^[26–27]。27.3-Bir/LT 中 L-酸/B-酸比值为 2.61, 说明该样品中主要酸性位点为 L-酸且高于 $\delta\text{-MnO}_2$ 的 1.68。LT 载体中 L-酸/B-酸值为 2.02 远高于水热合成亚微米针铁矿的 0.33, 进一步说明 LT 中纳米活性针铁矿含有较多的活性 L-酸位点, 有利于甲醛化学吸附过程。因此, 具有更多 L-酸

位点的 27.3-Bir/LT 在常温下表现出较高的 HCHO 氧化性能。

基于上述原位红外结果, 可以推断低品位褐铁矿尾矿载锰复合催化剂去除甲醛机制如下: 首先, HCHO 可通过氢键被表面羟基吸附在催化剂表面, 气态游离氧被表面的氧空位捕获活化成吸附氧物种, 催化剂表面的 Mn^{3+} 被氧化成 Mn^{4+} ^[28], 同时 HCHO 被活性氧物种迅速氧化为 DOM^[16]。由于 DOM 极易被表面羟基基团氧化成 HCOO^- 和 HCO_3^{2-} , 再经羟基和表面活性氧进一步分解成 CO_2 和 H_2O 。催化剂被消耗的表面活性氧可以被 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间的氧化还原补充。因此, 催化剂中含有的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 活性电子对越多, 对 HCHO 的催化氧化进程越有利。表面羟基可以通过不断

消耗铁矿尾矿的表面水或空气中水汽补充。同时, LT 中富含 L-酸位点, 可为甲醛化学吸附提供更多

活性位点, 从而进一步增强复合催化剂甲醛催化活性。

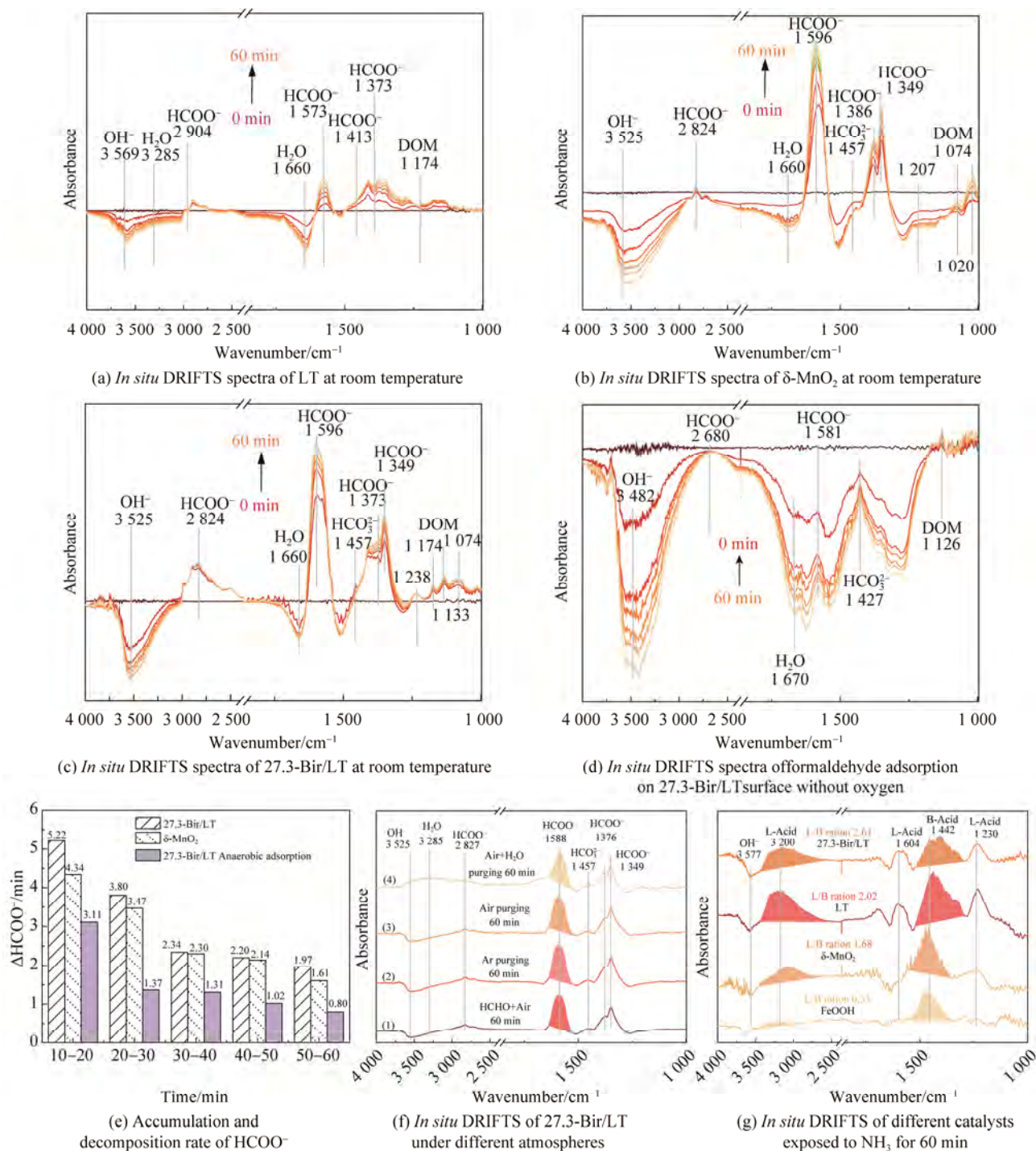


图 9 甲醛降解机理分析
Fig. 9 Analysis of formaldehyde degradation mechanism

3 结论

本研究证实了低品位褐铁矿尾矿具有较大的比表面积(63.0 m²/g), 表面羟基物种含量高, 有利于甲醛吸附在复合催化剂表面, 并且对甲醛具有一定的

吸附效果, 表明该尾矿具有潜在的载体性能。复合催化剂 27.3-Bir/LT 在室温条件下能有效净化甲醛, 当甲醛浓度为 1.2 mg/m³、反应体系体积空速为 41.6 m³/s 时, 600 min 内去除率保持 97% 以上, 1 800 min 后去除率为 84.6%。

27.3-Bir/LT 比表面积大($104.26 \text{ m}^2/\text{g}$), 表面 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 电子对和吸附氧物种增加、表面活性氧含量提高, 提高了催化剂催化氧化甲醛的能力。由于低品位褐铁矿尾矿具有纳米化结构, 负载 $\delta\text{-MnO}_2$ 后可提供丰富的 L-酸位点, 使极性甲醛分子更易选择性吸附。原位红外结果表明, 甲醛在室温下被表面羟基吸附在催化剂表面, 被表面活性氧氧化为 DOM、甲酸盐、碳酸盐等物种, 进而被矿化为二氧化碳和水。

低品位褐铁矿尾矿被证实本身对甲醛具有一定的净化效果, 负载后复合催化剂室温下净化甲醛效果显著。本研究可有效利用褐铁矿尾矿, 为室内甲醛污染治理提供新的思路和方法, 发掘了矿山废渣的应用价值。

参考文献:

- [1] HUANG S D, WEI W J, WESCHLER L B, et al. Indoor formaldehyde concentrations in urban China: Preliminary study of some important influencing factors[J]. *Sci Total Environ*, 2017, 590–591: 394–405.
- [2] ZHANG J H, LI Y B, ZHANG Y, et al. Effect of support on the activity of Ag-based catalysts for formaldehyde oxidation[J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 12950.
- [3] GUO J H, LIN C X, JIANG C J, et al. Review on noble metal-based catalysts for formaldehyde oxidation at room temperature[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 475: 237–255.
- [4] ZHANG J H, LI Y B, WANG L, et al. Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures[J]. *Catal Sci Technol*, 2015, 5(4): 2305–2313.
- [5] WANG Z, WANG W Z, ZHANG L, et al. Surface oxygen vacancies on Co_3O_4 mediated catalytic formaldehyde oxidation at room temperature[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, 6(11): 3845–3853.
- [6] QUIROZ J, GIRAUDON J M, GERVASINI A, et al. Total oxidation of formaldehyde over $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts: The effect of acid treatment[J]. *ACS Catal*, 2015, 5(4): 2260–2269.
- [7] 刘亚茹, 黄宇. MnO_2 基材料常温催化降解甲醛研究进展[J]. *地球环境学报*, 2020, 11(1): 14–30.
LIU Yaru, HUANG Yu. *J Earth Environ (in Chinese)*, 2020, 11(1): 14–30.
- [8] LIN H Q, CHEN D, LIU H B, et al. Effect of MnO_2 crystalline structure on the catalytic oxidation of formaldehyde[J]. *Aerosol Air Qual Res*, 2017, 17(4): 1011–1020.
- [9] ZHANG J H, LI Y B, WANG L, et al. Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures[J]. *Catal Sci Technol*, 2015, 5(4): 2305–2313.
- [10] WANG C, HAN Z Y, ZOU X H, et al. Ultrathin MnO_2 -coated FeOOH catalyst for indoor formaldehyde oxidation at ambient temperature: New insight into surface reactive oxygen species and In-field testing in an air cleaner[J]. *Environ Sci Technol*, 2022, 56(15): 10963–10976.
- [11] WANG C, CHEN T H, LIU H B, et al. Promotional catalytic oxidation of airborne formaldehyde over mineral-supported MnO_2 at ambient temperature[J]. *Appl Clay Sci*, 2019, 182: 105289.
- [12] LI D Y, LI W H, DENG Y Z, et al. Effective Ti doping of $\delta\text{-MnO}_2$ via anion route for highly active catalytic combustion of benzene[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(19): 10275–10282.
- [13] WANG J L, LI J G, JIANG C J, et al. The effect of manganese vacancy in birnessite-type MnO_2 on room-temperature oxidation of formaldehyde in air[J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, 204: 147–155.
- [14] YU J G, WANG S H, LOW J, et al. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(39): 16883–16890.
- [15] LI J G, ZHANG P Y, WANG J L, et al. Birnessite-type manganese oxide on granular activated carbon for formaldehyde removal at room temperature[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(42): 24121–24129.
- [16] WANG J L, ZHANG G K, ZHANG P Y. Layered birnessite-type MnO_2 with surface pits for enhanced catalytic formaldehyde oxidation activity[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(12): 5719–5725.
- [17] FANG R M, FENG Q Y, HUANG H B, et al. Effect of K^+ ions on efficient room-temperature degradation of formaldehyde over MnO_2 catalysts[J]. *Catal Today*, 2019, 327: 154–160.
- [18] WANG F, DAI H X, DENG J G, et al. Manganese oxides with rod-, wire-, tube-, and flower-like morphologies: highly effective catalysts for the removal of toluene[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(7): 4034–4041.
- [19] ZHU L, JACOB D J, KEUTSCH F N, et al. Formaldehyde (HCHO) As a hazardous air pollutant: Mapping surface air concentrations from satellite and inferring cancer risks in the United States[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(10): 5650–5657.
- [20] WANG J L, YUNUS R, LI J G, et al. *In situ* synthesis of manganese oxides on polyester fiber for formaldehyde decomposition at room temperature[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 357: 787–794.
- [21] JIA Y Z, KAI L Z, WEN K Z, et al. Enhanced the synergistic degradation effect between active hydroxyl and reactive oxygen species for indoor formaldehyde based on platinum atoms modified MnOOH/MnO_2 catalyst[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 628: 359–370.
- [22] GUAN S N, LI W Z, MA J R, et al. A review of the preparation and applications of MnO_2 composites in formaldehyde oxidation[J]. *J Ind Eng Chem*, 2018, 66: 126–140.
- [23] LI H W, HUANG T T, LU Y F, et al. Unraveling the mechanisms of room-temperature catalytic degradation of indoor formaldehyde and its biocompatibility on colloidal TiO_2 -supported $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ [J]. *Environ Sci: Nano*, 2018, 5(5): 1130–1139.
- [24] YUAN W J, ZHANG S P, WU Y Y, et al. Enhancing the room-temperature catalytic degradation of formaldehyde through constructing surface lewis pairs on carbon-based catalyst[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 272: 118992.
- [25] LI H W, HO W, CAO J J, et al. Active complexes on engineered crystal facets of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ and scale-up demonstration on an air cleaner for indoor formaldehyde removal[J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(18): 10906–10916.
- [26] ZHANG C, ZHANG J P, SHEN Y J, et al. Synergistic catalytic elimination of NO_x and chlorinated organics: Cooperation of acid sites[J]. *Environ Sci Technol*, 2022, 56(6): 3719–3728.
- [27] WANG F, HE G Z, ZHANG B, et al. Insights into the activation effect of H_2 pretreatment on $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the selective oxidation of ammonia[J]. *ACS Catal*, 2019, 9(2): 1437–1445.
- [28] WANG M, ZHANG L X, HUANG W M, et al. The catalytic oxidation removal of low-concentration HCHO at high space velocity by partially crystallized mesoporous MnO_x [J]. *Chem Eng J*, 2017, 320: 667–676.