

钢渣-花生壳复合活性炭制备及其甲醛脱除行为

杜晓燕^{1,2}, 王 倩¹, 韩伟胜¹, 于先坤⁴, 张 浩^{1,2,3}

(1. 安徽工业大学建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243032; 2. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室(安徽工业大学), 安徽 马鞍山 243002; 3. 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032; 4. 中钢集团马鞍山矿山研究院股份有限公司, 安徽 马鞍山 243000)

摘 要:为探索钢渣高附加值利用新途径, 采用微波加热-磷酸活化法复合制备了钢渣-花生壳复合活性炭(SPAC), 考察其室温条件下低质量浓度甲醛(HCHO)脱除行为, 并对最佳样品的表面化学性质和微观结构进行了描述和分析。结果表明: 当微波功率为 550 W、浸渍比为 1.25:1.00、钢渣超微粉掺量(质量分数)为 15%时, 所制备的钢渣-花生壳复合活性炭对甲醛气体脱除率最高, 即 93.2%。钢渣-花生壳复合活性炭的脱除率与甲醛初始质量浓度呈负相关、而与脱除量呈正相关, 其脱除动力学行为更加符合准二级动力学模型, 化学因素是控制脱除反应速率的重要因素; 脱除平衡特征更加符合 Freundlich 模型, 属于优惠脱除, 化学键力起到重要作用。钢渣-花生壳复合活性炭一方面具有优良的多孔结构及较大比表面积, 对低质量浓度甲醛起到聚集作用; 另一方面含有的铁元素(Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 价态)与锰元素(Mn^{2+} 价态)协同作用, 实现对甲醛进一步吸附富集的同时, 发生催化氧化脱除甲醛。该研究不仅为钢渣基功能材料的探索研究提供参考, 而且为室温低浓度甲醛高效脱除提供理论支撑。

关键词: 钢渣; 花生壳; 活性炭; 甲醛; 脱除

中图分类号: X753 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)07-2286-10

网络出版时间: 2024-06-04



钢渣是指炼钢过程中排出的熔渣, 产量约占粗钢产量的 15%至 20%。目前中国钢渣的利用率仅 29.5%左右, 约 10%用于水泥制备, 8%用于道路建设, 7%用于钢厂的内部循环, 5%用于其他行业。作为大宗固废, 钢渣不但占用大量土地, 还对环境造成污染, 对钢铁企业和社会带来较大负担。因此, 根据不同的行业需求, 对钢渣进行定性改性, 探索钢渣资源化利用新途径和新技术, 具有重要的理论价值和现实意义。

甲醛(HCHO)是一种无色, 有刺激性气味的有毒气体, 长期接触吸入甲醛会引起慢性呼吸道疾病, 白血病等, 在中国有毒化学品优先控制名单上高居第 2 位^[1-2]。通风换气法、生物净化法、脱除法、催化法等是常见的甲醛净化方法^[3]。其中, 活性炭脱除法因制备简单、孔隙结构发达、比表面积大等优

势成为净化甲醛最常用的一种方式。然而, 作为非极性物质普通活性炭对甲醛的脱除效率普遍较低。研究表明: 利用金属氧化物(如 V_2O_5 、 MnO_2 、 CuO 、 Fe_2O_3 等)对活性炭进行改性, 可以提高活性炭的使用寿命和甲醛降解性能, 而金属氧化物价格普遍较高, 会增加活性炭制备成本^[3]。钢渣中含有丰富的钙、硅、镁、铁、锰、磷等金属非金属元素氧化物, 利用钢渣与生物质废弃物复合制备生态活性炭, 不仅有助于解决活性炭对极性物质脱除性能差、改性成本高、使用寿命短等问题, 而且为钢渣高附加值资源化应用开拓了新思路^[4-6]。

本工作基于中国钢渣和花生壳来源广泛等特性, 在前期研究基础上^[7], 以花生壳微粉和 1000 目($13\ \mu\text{m}$)钢渣超微粉为原材料, H_3PO_4 为活化剂^[8], 微波加热制备系列钢渣-花生壳复合活性炭(SPAC)。考察最优

收稿日期: 2023-10-24。 修订日期: 2024-01-06。

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51206002); 安徽省重点研究与开发计划项目(202104g01020006); 安徽省博士后研究人员科研活动经费资助项目(2019B336); 冶金工程与资源综合利用安徽省重点实验室(安徽工业大学)开放基金项目(SK21-03); 马鞍山市博士后研究人员科研活动经费资助项目(2020A11)。

第一作者: 杜晓燕(1982—), 女, 博士, 讲师。

通信作者: 张 浩(1982—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-10-24. Revised date: 2024-01-06.

First author: DU Xiaoyan (1982—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: safetydxy@163.com

Correspondent author: ZHANG Hao (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: fengxu19821018@163.com

甲醛脱除效率的 SPAC 制备工艺, 探讨其甲醛脱除行为, 进而通过表征测试分析进一步探讨其构效关系。

1 实验

1.1 原料

钢渣[马钢(集团)控股有限公司]、粉体助磨剂(自制), 花生壳(山东当地自产)、甲醛(分析纯, 国

药集团化学试剂有限公司)、盐酸(分析纯, 成都市科龙化工试剂厂)、磷酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)和去离子水。

采用美国赛默飞世尔 ARLAdvant'X Intellipower™ 3600 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)及参照《煤炭工业分析方法》(GB/T212—2008)对钢渣和花生壳化学成分进行初步分析, 结果分别见表 1 和表 2。

表 1 钢渣主要化学成分
Table 1 Chemical composition of steel slag

									w/%
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	V ₂ O ₅	Others
37.55	16.95	3.66	28.75	5.04	3.11	3.08	0.84	0.38	0.64

w is mass fraction.

表 2 花生壳主要化学成分
Table 2 Element and proximate analysis of the peanut shell

Industry analysis				Elemental analysis					w/%
Mad	Aad	Vad	FCad	C	H	O	N	S	
5.62	8.44	63.45	26.98	46.87	6.45	40.82	1.09	0.37	

Mad is moisture mass content; Aad is ash mass content; Vad is volatile mass content; FCad is fixed carbon mass content.

从表 1 可见, 钢渣主要化学成分为 CaO、Fe₂O₃、SiO₂、MgO、Al₂O₃ 及 MnO 等, 说明钢渣中存在多种过渡金属氧化物, 可以用于活性炭改性填料。从表 2 可见, 水分(Mad)质量分数为 5.62%、花生壳灰分(Aad)质量分数为 8.44%、挥发分(Vad)质量分数为 63.45%、固定碳(FCad)质量分数为 26.98%, 说明固定碳含量较高、灰分含量较低, 而且 H 元素质量分数为 6.45%, O 元素质量分数为 40.82%, 分别超过 4%, 40%, 满足作为炭基材料采用 H₃PO₄ 活化法制备活性炭的要求。基于此, 进行下一步实验设计。

1.2 SPAC 制备

首先, 将花生壳洗净、干燥, 用变频行星式球磨机粉磨、过筛, 得 30 目(600 μm)花生壳微粉; 将 40% (质量分数)酸溶液与花生壳微粉分别按 0.75:1.00、1.00:1.00、1.25:1.00、1.50:1.00 的浸渍质量比(以下简称浸渍比)混合均匀, 形成花生壳微粉溶液。将钢渣与自制助磨剂(主要成分有乙二醇、无水乙醇与三乙醇胺)混合, 利用变频式球磨机粉磨、过筛, 得 1 000 目钢渣超微粉, 加入去离子水稀释, 然后滴加质量分数 10% 的盐酸, 直至中性, 形成钢渣超微粉溶液。

其次, 将钢渣微粉质量占钢渣微粉与花生壳微粉质量之和的比值, 定义为钢渣掺量。因此, 按钢

渣掺量分别为 0、5%、10%、15%、20%、25%将钢渣超微粉溶液与花生壳微粉溶液混合, 利用超声波细胞破碎仪进行分散, 浸渍 36 h 后置于真空干燥箱中, 90 ℃干燥 3 h, 得 SPAC 前驱体。

最后, 将前驱体, 放入瓷坩埚, 移至实验微波炉内, 不同功率下加热 8 min, 取出冷却至室温后, 用 10%盐酸酸洗, 去离子水反复洗涤, 直至溶液中性, 最后干燥至质量不变, 研磨备用, 得 SPAC 样品。

1.3 性能测试与表征

依据《室内装饰装修材料人造板及其制品中甲醛释放限量》(GB18580—2017)与环境测试舱法, 测试 SPAC 甲醛脱除性能, 实验温度为(23±1) ℃, 相对湿度 66%±3%, 每组实验重复 3 次。脱除性能通过脱除率 E_t (%)和脱除量 q_t (mg/g)来衡量。

采用美国 FEI 公司 NANO SEM430 场发射扫描电子显微镜(SEM)测试钢渣-花生壳活性炭的微观形貌, 加速电压为 5 kV; 因样品的导电较差, 为提高测试照片的质量, 对样品表面进行喷金 60 s。采用美国麦克仪器公司 ASAP 2020M 型全自动气体脱除分析仪(BET)测试钢渣-花生壳活性炭的孔结构, 将样品置于 150 ℃真空条件下脱气 15 h 以脱除样品孔隙中脱除的水分子和杂质; 并在 77 K 对处理后的样品进行 N₂ 脱除和脱附。采用美国赛默飞世尔 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测试钢

渣-花生壳活性炭的金属元素, 采用 Al K α 激发辐射($h\nu=1486.6\text{ eV}$)为激发源, 以电子结合能为 C 1s=284.5 eV 进行校正。

2 结果与讨论

2.1 制备工艺对甲醛脱除性能的影响

依据 1.2 节制备方法, 以浸渍比为 1.25:1.00, 微波功率分别为 250、400、550、700 W 和 850 W, 钢渣超微粉掺量为 15% 制备一系列 SPAC, 分别记为样品 SPAC1、样品 SPAC2、样品 SPAC3 样品 SPAC4、样品 SPAC5, 以室温条件下对气态甲醛 6 h 的脱除率即 E_t ($t=6\text{ h}$) 为测试指标分别进行性能测试。根据测试结果, 进而, 分别以浸渍比分别为 0.75:1.00、1.00:1.00、1.25:1.00、1.50:1.00 和 1.75:1.00, 微波功率为 550 W, 钢渣超微粉掺量为 15% 制备一系列 SPAC, 分别记为样品 SPAC6、样品 SPAC7、样品 SPAC3、样品 SPAC8、样品 SPAC9。重复上述性能测试实验, 进而, 以浸渍比为 1.25:1.00, 微波功率为 550 W, 钢渣超微粉掺量分别为 5%、10%、15%、20% 和 25% 制备一系列 SPAC, 分别记为样品 SPAC10、样品 SPAC11、样品 SPAC3、样品 SPAC12、样品 SPAC13。同时未添加钢渣微粉的花生壳基活性炭, 记为样品 PAC。实验结果详见表 3。

表 3 不同制备工艺下 SPAC 的甲醛脱除性能

Table 3 Steel slag/peanut shell activated carbons (SPACs) prepared under different preparation conditions

Sample	Microwave power/W	Impregnation ratio	Mass fraction of steel slag/%	E_t ($t=6\text{ h}$)/%
PAC	0	0	0	84.9
SPAC1	250	1.25:1.00	15	76.3
SPAC2	400	1.25:1.00	15	86.5
SPAC3	550	1.25:1.00	15	93.2
SPAC4	700	1.25:1.00	15	87.5
SPAC5	850	1.25:1.00	15	80.3
SPAC6	550	0.75:1.00	15	83.7
SPAC7	550	1.00:1.00	15	88.4
SPAC8	550	1.50:1.00	15	86.1
SPAC9	550	1.75:1.00	15	81.6
SPAC10	550	1.25:1.00	5	90.2
SPAC11	550	1.25:1.00	10	92.2
SPAC12	550	1.25:1.00	20	82.3
SPAC13	550	1.25:1.00	25	79.7

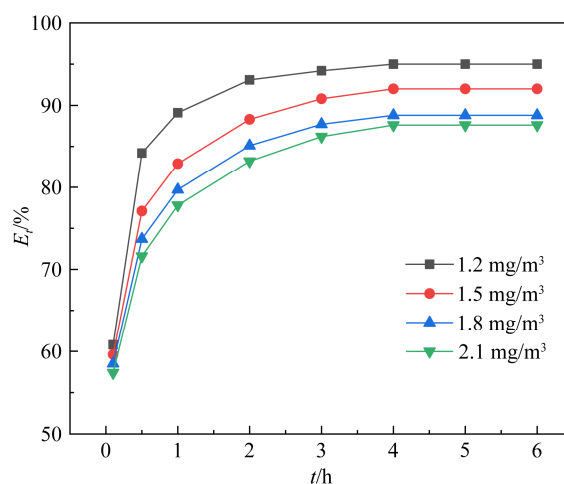
E_t is efficiency of formaldehyde removal at time t , %.

从表 3 可见, 样品 PAC 的脱除率 E_t ($t=6\text{ h}$) 仅为 84.9%, 明显低于当微波功率 550 W、浸渍比

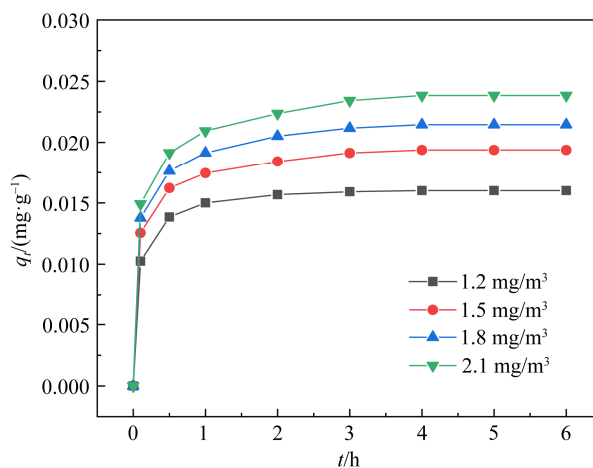
1.25:1.00、钢渣超微粉掺量 15% 时, 样品 SPAC3 的脱除率 E_t ($t=6\text{ h}$), 即 93.2%, 说明适当制备工艺下的 SPAC, 可以提高其甲醛脱除性能。因此, 以脱除率最高的样品 SPAC3 为研究对象, 探索分析其对甲醛的脱除行为。

2.2 初始质量浓度和时间对脱除行为的影响

分别设置甲醛气体初始质量浓度(c_0)分别 1.2、1.5、1.8、2.1 mg/m^3 , 样品 SPAC3 添加量为 0.5 g, 每隔 1 h 记录脱除率 E_t 和脱除量 q_t , 结果如图 1 所示。



(a) Efficiency of formaldehyde removal at time t



(b) Quantity of formaldehyde removal (q_t) at time t

图 1 不同初始质量浓度下甲醛脱除性能

Fig. 1 Removal performance at different initial concentration

由图 1 可见, 在样品 SPAC3 用量一定情况下, 随着甲醛气体初始质量浓度升高, 脱除率 E_t 呈逐渐减少趋势, 而脱除量 q_t 则呈现不断增加趋势, 但随质量浓度增加幅度随之减小。例如, 随着初始质量浓度(c_0)从 1.2 mg/m^3 增加到 2.1 mg/m^3 , 在 0.5 h 时,

脱除率 $E_{0.5}$ 从 84.2% 降到了 71.6%, 而脱除量 $q_{0.5}$ 则从 0.013 9 mg/g 增加到 0.019 1 mg/g。这是因为样品 SPAC3 用量一定时, 所能提供和脱除位点数是一定的, 当脱除初始质量浓度较低时, 大量空置的脱除位点可用于脱除脱除质(HCHO)。但随着甲醛气体初始质量浓度不断增加, 在有效脱除位点数一定的情况下, 不能被脱除的甲醛气体分子比例逐渐增多, 从而导致脱 E_t 下降。由于本工作在密闭空间进行, 根据传质原理, 当甲醛气体初始浓度较高时, 空间内的甲醛分子质量浓度与样品 SPAC3 表面的甲醛分子质量浓度差值会增大, 在传质作用下会增强驱动力^[9], 在高质量浓度差作用下, 空间内的甲醛气体分子与样品 SPAC3 脱除位点碰撞速度和频率会增加, 有助于提高脱除量 q_t 。

2.3 吸附动力学行为分析

吸附动力学模型主要通过分析脱除效果随时间的变化趋势来研究脱除反应的过程性行为, 是用于解释脱除反应过程机理的重要手段之一。选用准一级吸附动力学模型[式(1)]、准二级吸附动力学模型[式(2)]对不同初始甲醛气体质量浓度下样品 SPAC3

的脱除过程行为进行拟合分析, 定量描述吸附反应过程。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, mg/g; q_t 为 t 时刻吸附量, mg/g; k_1 为准一级动力学吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

拟合结果详见图 2 和表 4, 图 2 为不同初始质量浓度(c_0)下样品 SPAC3 脱除甲醛气体的准一级和准二级动力学拟合曲线, 表 4 为不同 c_0 下的吸附动力学模型拟合参数。

由图 2 可见, 样品 SPAC3 对甲醛气体吸附反应过程可以分为 3 个阶段。0~0.5 h 内脱除反应速率极快, 甲醛 c_0 分别为 1.2、1.5、1.8、2.1 mg/m^3 时, 脱除量 $q(0 \sim 0.5)$ 每小时增长率分别为 27.8%、32.4%、35.2%、38.2%。随着时间增加, 反应速率逐渐变慢, c_0 为 1.2、1.5、1.8、2.1 mg/m^3 下, 分别记为 $c_{1.2}$ 、 $c_{1.5}$ 、 $c_{1.8}$ 、 $c_{2.1}$, 0.5~3.0 h 时间段内 $q(0.5 \sim 3.0)$ 每小时增长率分别为 0.08%、0.12%、0.14%、0.17%。3 h 后不

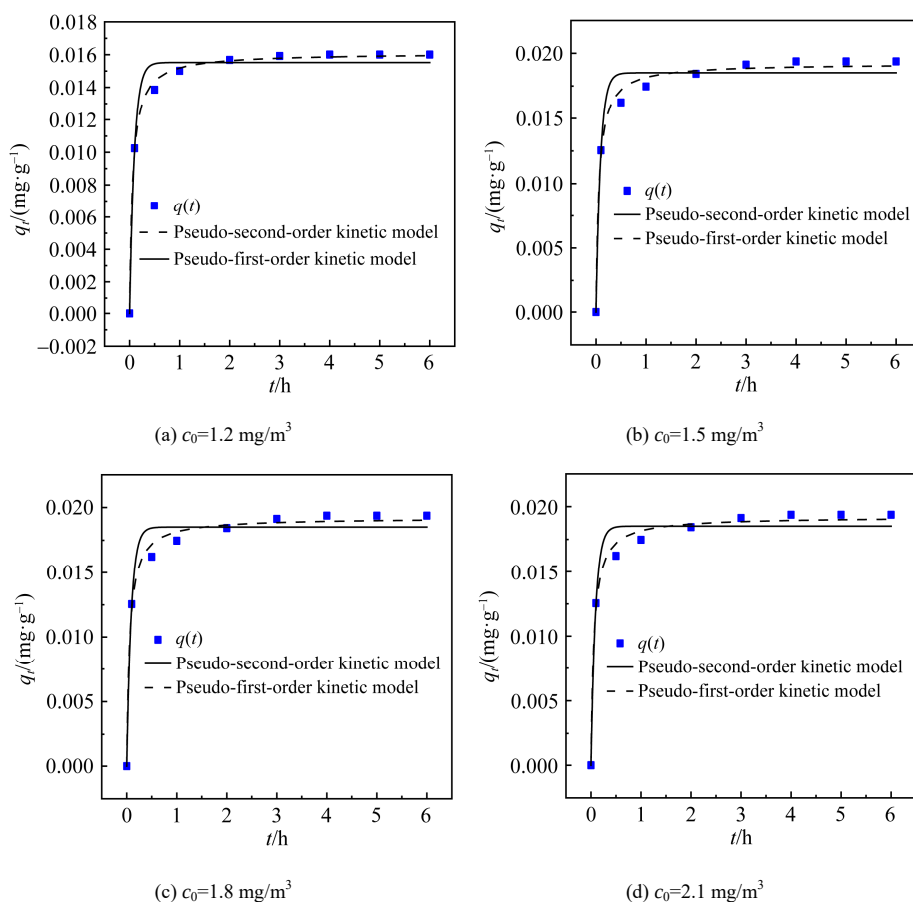


图 2 不同甲醛初始质量浓度(c_0)下样品 SPAC3 的吸附动力学拟合曲线

Fig. 2 Fitting curves at different initial concentrations (c_0) of HCHO

表 4 样品 SPAC3 吸附动力学模型相关参数
Table 4 Adsorption kinetics parameters of SPAC3 sample

$c_0(\text{HCHO})/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	Quasi-first-order adsorption kinetic model			Quasi-second-order adsorption kinetic model		
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_1/h^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2/(\text{m}^3\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	R^2
1.2	0.015 5	10.58	0.981 0	0.016 1	1 026.30	0.998 0
1.5	0.018 5	11.12	0.969 0	0.019 2	876.40	0.992 1
1.8	0.021 4	11.50	0.965 6	0.022 3	784.18	0.989 9
2.1	0.024 5	11.51	0.960 5	0.025 5	673.43	0.987 0

q_e is equilibrium adsorption capacity; K_1 is pseudo first order kinetic constant; K_2 is pseudo second order kinetic constant; R^2 is the correlation index.

同甲醛 c_0 下, q 均基本不再变化, 说明吸附行为开始接近饱和。

由表 4 可见, 不同甲醛初始质量浓度下, 准二级动力学模型拟合参数 R^2 值均大于准一级动力学模型拟合参数 R^2 值, 且更接近于 1。同时, 观察图 2 发现, 实测实验数值 q_t 更加均匀地分布在准二级动力学模型拟合曲线上, 在准一级动力学模型拟合曲线两侧则是零散分布, 经估算, 不同初始质量浓度下实测的平衡状态的 q_t 与准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合饱和脱除量差值分别平均约为 0.06%、0.05%。由此说明样品 SPAC3 对甲醛气体的脱除行为更加符合准二级动力学模型。

化学键的形成是影响准二级动力学模型的主要因素^[10], 结合上述分析结果, 样品 SPAC3 对甲醛气体的脱除行为兼有物理和化学机制, 但化学机制是控制样品 SPAC3 对甲醛气体脱除速率的主要因素。研究认为 K_2 反映了表面脱除的快慢, 其值的大小与

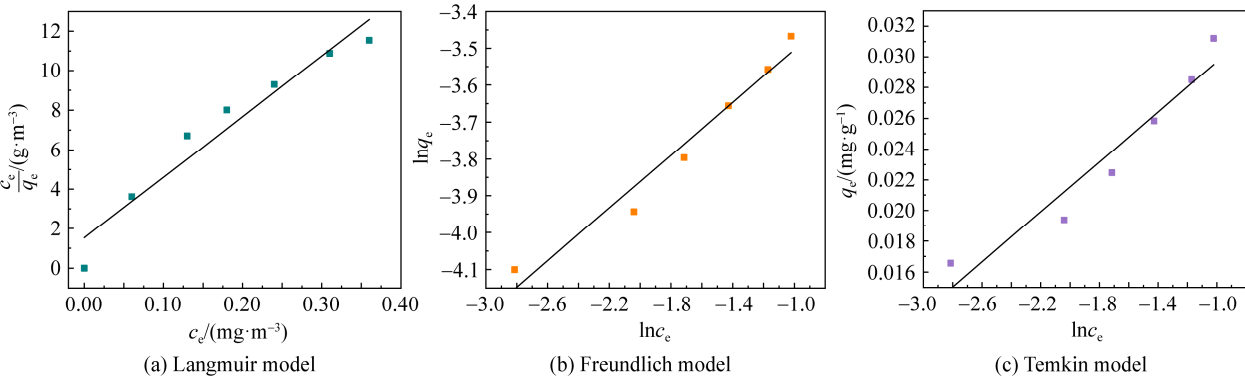
初始脱除速率呈正相关关系^[11]。由表 4 可见, 不同初始质量浓度下, 拟合参数 K_2 分别为 1 026.30、876.40、784.18、673.43 $\text{m}^3/(\text{mg}\cdot\text{h})$, 因此, 按照准二级动力学模型, 理论上吸样品 SPAC3 的甲醛脱除速率大小顺序应为: $c_{1.2}>c_{1.5}>c_{1.8}>c_{2.1}$, 与 2.2 节实验结果及分析结论一致, 由此, 进一步验证了样品 SPAC3 甲醛脱除行为符合准二级动力学模型。

2.4 吸附等温线分析

为进一步研究样品 SPAC3 脱除甲醛气体过程中平衡状态的特性, 选用 Langmuir^[12–13]、Freundlich^[14–15] 和 Temkin^[16] 3 种常见等温吸附模型进行拟合计算。

根据 3 种等温线模型, 实验数据拟合结果见图 3, 相应的拟合参数见表 5。

结合图 3 和表 5 可见, 样品 SPAC3 对甲醛气体的脱除行为更符合 Freundlich 模型, 其 R^2 为 0.953 7; 其次为 Langmuir 模型, 其 R^2 为 0.929 5。研究表明, Freundlich 模型中的平衡参数 n 可用于判断吸附反



c_e is equilibrium concentration of HCHO; q_e is equilibrium adsorption capacity.

图 3 样品 SPAC3 脱除等温线拟合模型
Fig. 3 Adsorption isotherm fitting models of SPAC3 sample

表 5 样品 SPAC3 等温热力学拟合相关参数
Table 5 Adsorption isothermal thermodynamic parameters of SPAC3 sample

Langmuir model			Freundlich model			Temkin model		
$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{m}^3\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2	$K_T/(\text{m}^3\cdot\text{m}^{-1})$	$Z/(\text{mg}\cdot\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{m}^{-3})$	R^2
0.032 6	19.962 1	0.929 5	0.043 0	2.796 7	0.953 7	104.486 2	304 932.971 0	0.910 1

q_m is the maximum adsorption capacity; K_L is equilibrium adsorption constant; K_F is Flandershili constant; n is the adsorption intensity; K_T and Z represent the parameters in the Temkin isotherm; R^2 is the correlation index.

应类型,当 $n < 1$ 时,反应过程属于物理吸附,当 $n = 1$ 时,反应过程呈线性,当 $n > 1$ 时反应过程属于化学吸附,当 $2 < n < 10$ 时吸附反应较容易进行^[16]。根据表 5 结果,本工作中 $n = 2.7967$,说明样品 SPAC3 对甲醛气体的脱除反应较容易进行,属于优惠吸附,反应过程中化学键力起重要作用。

2.5 表征分析

2.5.1 钢渣-花生壳复合活性炭的孔结构

图 4 为样品 SPAC3 的氮气吸脱附等温线及孔径分布。由图 5 可见,样品 SPAC3 呈 IV 型吸附等温线,带有 H3、H4 型回滞环,孔结构很不规整。在 $p/p_0 < 0.4$ 较低相对压力区,吸附等温线上凸,此过程进行单分子层脱除,微孔起主要作用; $p/p_0 > 0.4$,吸附质发生毛细凝聚,吸附量陡然上升,进行第 2 层脱附,说样品中中孔居多,孔结构很不完整,多为狭窄的裂隙孔。 $p/p_0 > 0.9$ 时,吸附量同样持续增加且未达到平衡,说明样品 SPAC3 依然具有部分大孔结构。

从图 4 孔径分布图可见,孔径分布均相对比较集中,孔隙大小主要分布在 0~5 nm,说明样品 SPAC3 为介孔孔结构。根据孔径分布曲线,样品 SPAC3 最可几孔径为 3.65 nm,进一步说明样品以微孔和过渡区中孔为主。此外,图 4 插图的孔径分布图中峰的宽度不大,说明材料的孔径均匀性较好,大部分孔的孔径范围集中在最可几孔径附近。表 6 为样品 SPAC3 比表面积和孔径测试参数,与样品

PAC^[7]相应参数对比发现,钢渣微粉加入后活性炭比表面积、孔容和微孔比例会有所减小,但平均孔径略有升高,说明在花生壳、钢渣混合浸渍制备活性炭过程中,钢渣微粉可能会堵塞部分孔道,同时在包裹过程中导致部分微孔结构坍塌,形成较多中孔结构。甲醛气体脱除过程中,微孔起主要作用,中孔则能起到运输通道作用^[17],因此,中孔数量丰富有利于甲醛气体在活性炭内部的传质,对甲醛气体的脱除起到一定积极作用。

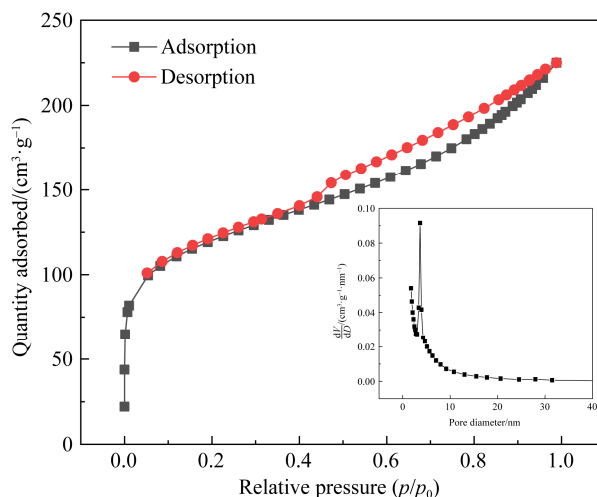


图 4 样品 SPAC3 的吸脱附等温线及孔径分布图
Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore structure characteristics of SPAC3 sample

表 6 SPAC3 比表面和孔径测试参数

Table 6 Specific surface and aperture parameters for SPAC3 sample

Sample	BET/(m ² ·g ⁻¹)	S _{micro} /(m ² ·g ⁻¹)	V _{total} /(cm ³ ·g ⁻¹)	V _{micro} /(cm ³ ·g ⁻¹)	D _{aver} /nm
PAC ^[7]	1 008.7	360.96	0.622	0.195	2.46
SPAC3	412.3	151.68	0.328	0.072	3.65

BET is total surface area; S_{micro} is micropore surface area; V_{total} is total pore volume; V_{micro} is micropore volume; D_{aver} is average pore diameter.

2.5.2 钢渣-花生壳复合活性炭的微观形貌

图 5 为样品 SPAC3 的 SEM 测试结果。由图 5 可见,样品 SPAC3 整体亮度明显且样品表面附着部分白色颗粒物,说明样品表面附着有钢渣超微粉。结合 EDS 测试结果(表 7)发现,样品 SPAC3 元素组成中金属 Fe 含量明显,质量分数 5.27%,摩尔分数 1.38%,进一步说明制备过程中钢渣超微粉成功负载到活性炭样品表面。从高分辨 SEM 照片(图 5b)可以看出样品 SPAC3 层状结构清晰,类似椭圆形的孔洞结构密集分布在样品表面,没有出现大量钢渣团聚与沉积。但由于钢渣微粉的掺入,部分钢渣微粉对孔洞结构造成了一定堵塞,导致所制备的活性炭比表面积和孔容积下降(表 6)。

2.5.3 钢渣-花生壳复合活性炭的金属元素

图 6 为样品 SPAC3 的 XPS 测试结果。结合表 1,由图 6a 可见,600~800 eV 之间出现 2 条弱能谱峰,分别为 Fe 2p 和 Mn 2p,说明样品 SPAC3 表面成功附着有 Fe 元素和 Mn 元素。进一步对 Fe 2p 和 Mn 2p 进行精细谱分析,由图 6b 可见,在 709.73、712.67、721.64 eV 以及 724.99 eV 处出现 Fe 的特征能谱峰,分别代表 Fe²⁺ 2p_{3/2}、Fe³⁺ 2p_{3/2}、Fe²⁺ 2p_{1/2}、Fe³⁺ 2p_{1/2}^[18-19],说明附着在样品 SPAC3 的 Fe 元素呈现多价态形式,主要为 Fe²⁺和 Fe³⁺。作为相对稳定的过渡金属,Fe 的外层电子分布是 3d⁶4s²,其 d 电子属于未充满状态,一方面配位不饱和 Fe³⁺金属位点,形成丰富的路易斯酸位点,能够成为甲醛分子

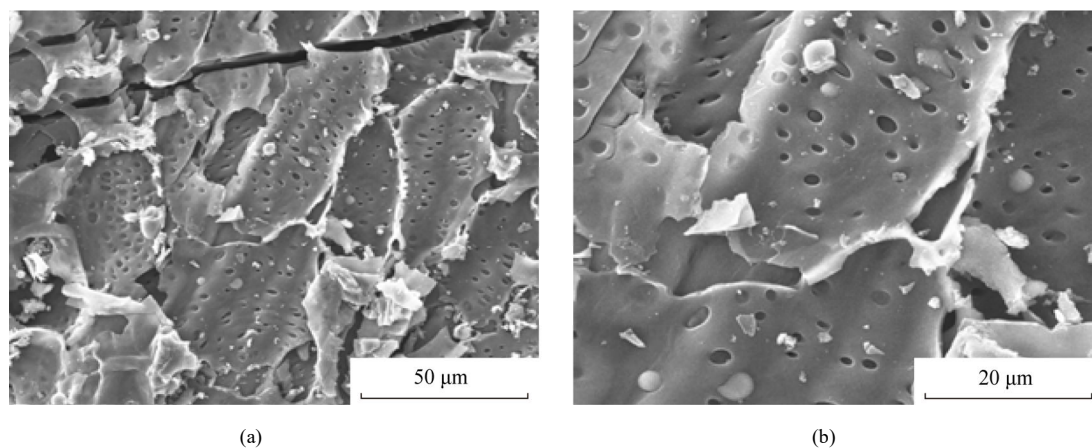


图5 样品 SPAC3 的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of SPAC3 sample

表7 样品 SPAC3 的 EDS 测试结果
Table 7 EDS results of SPAC3 sample

Element	Mass fraction/%	Mole fraction/%
C	60.93	74.11
O	19.42	17.73
P	14.38	6.78
Fe	5.27	1.38

吸附中心, 增强对甲醛分子的亲和力, 促进甲醛分子在位点的吸附富集; 另一方面丰富的 Fe^{2+} 表面状态能够促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 为甲醛催化氧化提供活性物。

综合分析表1与图6c可知, 641.8 eV 和 653.7 eV 有能谱峰, 分别代表 $\text{Mn}^{2+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn}^{2+} 2p_{1/2}$ 轨道^[20], 说明样品 SPAC3 表面 Mn 元素主要以 Mn^{2+} 形式存

在。研究表明, MnO_x 基材料在常温催化脱除甲醛方面具有良好应有前景, 催化反应通常遵循 MVK 机理^[21]。MnO 中的 O 活性较高, 在 Mn^{2+} 催化作用下, 空气中的 H_2O 和 O_2 会产生 O^{2-} 、 O^- 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧物种, 丰富的活性氧基团促使脱除到材料表面的甲醛降解为 CO_2 和 H_2O , 从而形成优惠脱除, 提高甲醛气体脱除率。此外, Fe、Mn 的协同效应会提高活性氧和氧空位的数量, 有利于促进甲醛催化氧化^[22]。但随着反应进行, 中间产物可能在材料表面积累覆盖活性位点, 导致催化剂失活, 反应停止。因此, 如何优化利用钢渣微粉中 Fe、Mn 等过渡金属元素的协同效应, 提高催化活性, 延长催化寿命, 实现室温低浓度甲醛的高效脱除还需进一步探索研究。

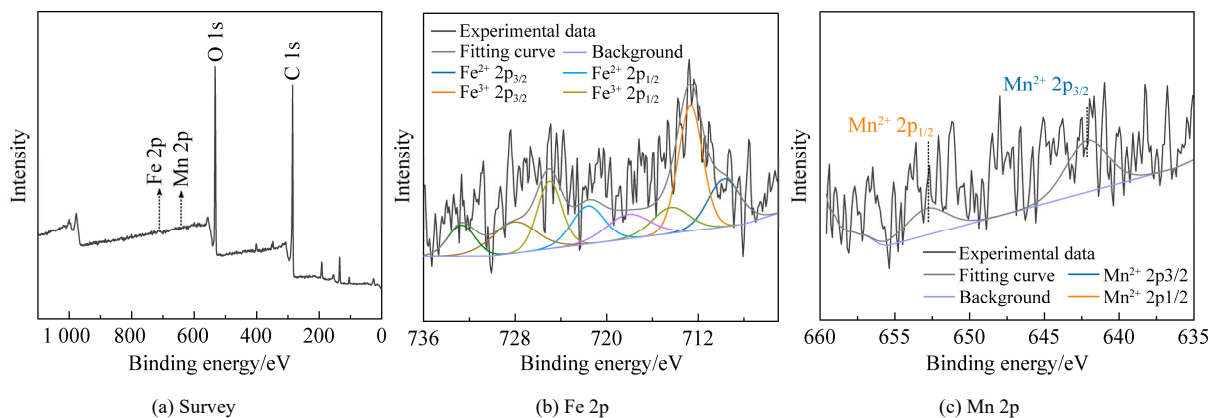


图6 样品 SPAC3 的 XPS 测试结果
Fig. 6 XPS spectra of SPAC3 sample

2.5.4 钢渣-花生壳复合活性炭的脱除机理 综合图4~图6可知, 钢渣-花生壳复合活性炭的甲醛脱除机理示意图如图7所示, 具体为: 首先以花生壳为炭源, 1000 目钢渣微粉为填料制备出高比表面积、孔道结构丰富的钢渣-花生壳复合活性炭, 钢渣

微粉分散在多孔结构表面, 没有出现团聚与沉积。其次, 以钢渣-花生壳复合活性炭的孔结构为载体, 利用其物理吸附特性将甲醛聚集于结构表面, 致使其表面甲醛量增加, 为催化氧化提供丰富的甲醛分子。最后, 一方面利用钢渣-花生壳复合活性炭中

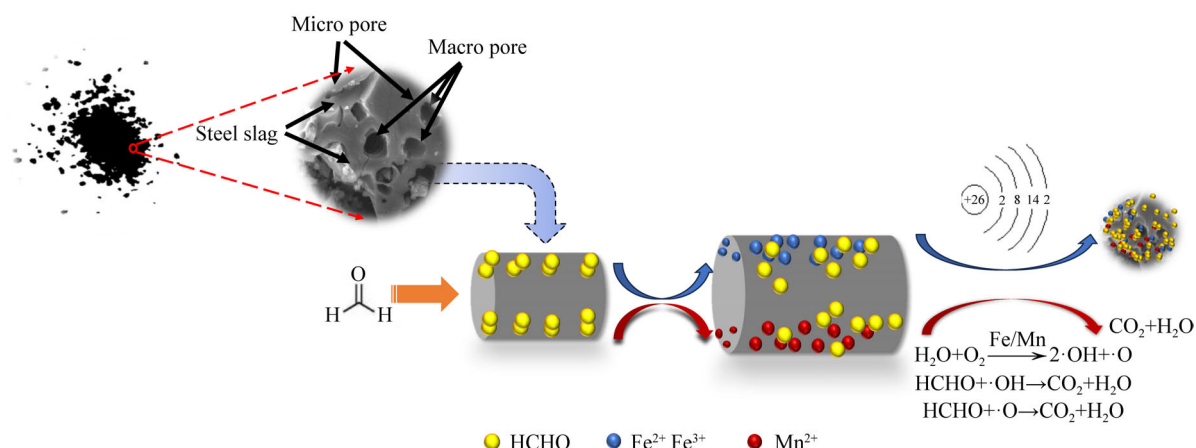


图 7 钢渣-花生壳复合活性炭脱除甲醛气体机理图

Fig. 7 Formaldehyde removal mechanism by steel slag/peanut shell activated carbon

Fe 的配位不饱和金属位点, 形成甲醛吸附中心, 促使甲醛分子在金属位点进一步吸附富集; 另一方面利用 Fe、Mn 催化产生的羟基自由基、活性氧等活性物种, 与富集于表面的甲醛发生催化氧化, 生成 CO_2 和 H_2O , 最终实现甲醛的脱除。

3 结论

1) 以花生壳为炭源, 1 000 目钢渣为活性填料, 采用微波加热磷酸活化法复合制备钢渣-花生壳复合活性炭, 当微波功率为 550 W、浸渍比为 1.25:1.00、钢渣超微粉掺量为 15% 时, 其对甲醛气体的脱除率最高, 即 93.2%。

2) 钢渣-花生壳复合活性炭的脱除率与甲醛初始质量浓度呈负相关, 而与脱除量呈正相关。钢渣-花生壳复合活性炭对甲醛气体的脱除动力学行为更加符合准二级动力学模型, 化学因素是控制脱除反应速率的重要因素; 脱除平衡特征更加符合 Freundlich 模型, 属于优惠脱除, 化学键力起到重要作用。

3) 钢渣-花生壳复合活性炭一方面具有优良的多孔结构及较大比表面积, 对低质量浓度甲醛起到聚集作用; 另一方面含有的铁元素(Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 价态)与锰元素(Mn^{2+} 价态)协同作用, 对甲醛进一步吸附富集的同时发生催化氧化, 实现甲醛脱除。

参考文献:

- [1] WHALAN J E, STANEK J, WOODALL G, et al. The evaluation of inhalation studies for exposure quality: A case study with formaldehyde[J]. *Toxicol Lett*, 2019, 312: 167–172.
- [2] LIU N R, FANG L, LIU W, et al. Health effects of exposure to indoor formaldehyde in civil buildings: A systematic review and

meta-analysis on the literature in the past 40 years[J]. *Build Environ*, 2023, 233: 110080.

- [3] ZHANG W K, HUANG T, REN Y, et al. Preparation of chitosan crosslinked with metal-organic framework (MOF-199)@aminated graphene oxide aerogel for the adsorption of formaldehyde gas and methyl orange[J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 193(Pt B): 2243–2251.
- [4] 张浩, 张磊, 龙红明. 电炉渣超微粉改性生物质废弃物制备生态活性炭的光谱学分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(3): 861–866.
ZHANG Hao, ZHANG Lei, LONG Hongming. *Spectrosc Spectr Anal*, 2020, 40(3): 861–866.
- [5] 周朝刚, 杨会泽, 艾立群, 等. 转炉含磷钢渣循环利用技术的研究现状及展望[J]. *钢铁*, 2021, 56(2): 22–39.
ZHOU Chaogang, YANG Huize, AI Liqun, et al. *Iron Steel*, 2021, 56(2): 22–39.
- [6] 张浩, 徐远迪, 张磊, 等. 钢渣改性活性炭的制备及其降解甲醛性能[J]. *过程工程学报*, 2019, 19(6): 1228–1233.
ZHANG Hao, XU Yuandi, ZHANG Lei, et al. *Chin J Process Eng*, 2019, 19(6): 1228–1233.
- [7] 杜晓燕, 韩伟胜, 孟子涵, 等. 基于响应曲面法制备钢渣-花生壳生态活性炭及其吸附性能研究[J]. *工程科学学报*, 2023, 45(6): 979–986.
DU Xiaoyan, HAN Weisheng, MENG Zihan, et al. *Chin J Eng*, 2023, 45(6): 979–986.
- [8] 冯博, 文洋, 刘丽, 等. 介孔活性炭制备、改性及吸附废水中重金属进展[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(1): 333–346.
FENG Bo, WEN Yang, LIU Li, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(1): 333–346.
- [9] 殷慧卿, 武少杰, 李明阳, 等. CCS-DETA 凝胶球的制备及其对甲基橙的吸附性能[J]. *过程工程学报*, 2023, 23(4): 590–601.
YIN Huiqing, WU Shaojie, LI Mingyang, et al. *Chin J Process Eng*, 2023, 23(4): 590–601.
- [10] ZHAO Z M, SUN W J, RAY M B. Adsorption isotherms and kinetics for the removal of algal organic matter by granular activated carbon[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 806(Pt 4): 150885.
- [11] PEREDO-MANCILLA D, HORT C, JEGUIRIM M, et al. Experimental determination of the CH_4 and CO_2 pure gas adsorption isotherms on different activated carbons[J]. *J Chem Eng Data*, 2018, 63(8): 3027–3034.

- [12] 杨秀敏, 王文, 谢琼丹. 改性膨润土对废水中 Cd(II)的脱除特征及脱除动力学研究[J]. 过程工程学报, 2022, 22(11): 1512–1520.
YANG Xiumin, WANG Wen, XIE Qiongdan. Chin J Process Eng, 2022, 22(11): 1512–1520.
- [13] 杨林, 吴平霄, 刘帅, 等. 两性修饰蒙脱石对水中镉和四环素的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(6): 2033–2042.
YANG Lin, WU Pingxiao, LIU Shuai, et al. Acta Sci Circumstantiae, 2016, 36(6): 2033–2042.
- [14] 金龙哲, 赵金丹, 王辉, 等. 煤基活性炭改性及其甲烷吸附能力[J]. 工程科学学报, 2022, 44(4): 526–533.
JIN Longzhe, ZHAO Jindan, WANG Hui, et al. Chin J Eng, 2022, 44(4): 526–533.
- [15] 邢献军, 罗甜, 卜玉蒸, 等. H_3PO_4 活化核桃壳制备活性炭及在 Cr(VI)吸附中的应用[J]. 化工进展, 2023, 42(3): 1527–1539.
XING Xianjun, LUO Tian, BU Yuzheng, et al. Chem Ind Eng Prog, 2023, 42(3): 1527–1539.
- [16] VADI M, HOSSINIE N, SHEKARI Z. The adsorption equilibrium isotherms freundlich, Langmuir, and temkin models for two steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) betamethasone and clobetasol on multi-walled carbon nanotube[J]. Orientchem, 2013, 29(2): 685–690.
- [17] LI D P, SU R K, MA X C, et al. Porous carbon for oxygenated and aromatic VOCs adsorption by molecular simulation and experimental study: Effect pore structure and functional groups[J]. Appl Surf Sci, 2022, 605: 154708.
- [18] 马欢欢, 马叶, 周建斌. 载铁改性活性炭对溶液中六价铬 Cr(VI)的脱除研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(9): 91–96.
MA Huanhuan, MA Ye, ZHOU Jianbin. Sci Technol Eng, 2017, 17(9): 91–96.
- [19] HUANG K J, KONG L C, YUAN F L, et al. *In situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy study of formaldehyde adsorption and reactions on nano $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films[J]. Appl Surf Sci, 2013, 270: 405–410.
- [20] KIM W K, VIKRANT K, YOUNIS S A, et al. Metal oxide/activated carbon composites for the reactive adsorption and catalytic oxidation of formaldehyde and toluene in air[J]. J Clean Prod, 2023, 387: 135925.
- [21] 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, 2020, 11(1): 14–30.
- [22] 董雅鑫. 催化氧化甲醛锰基催化剂的制备与性能研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2021.
DONG Yaxin. Preparation and properties of manganese based catalysts for catalytic oxidation of formaldehyde[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2021.

Activated Carbons Prepared from Steel Slag/Peanut Shell for Removing Gaseous Formaldehyde

DU Xiaoyan^{1,2}, WANG Qian¹, HAN Weisheng¹, YU Xiankun⁴, ZHANG Hao^{1,2,3}

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, Anhui, China; 2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling (Anhui University of Technology), Ministry of Education, Maanshan 243002, Anhui, China; 3. School of Metallurgical, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, Anhui, China; 4. Sinosteel Maanshan Mining Research Institute Co., Ltd., Maanshan 243000, Anhui, China)

Extended Abstract

Introduction As a bulk solid waste in iron and steel industry, steel slag occupies a large amount of land, and causes environmental pollution, having a great burden to iron and steel industry and society. It is thus of great theoretical and practical significance to explore effective ways of steel slag recycling and utilization. Formaldehyde (HCHO) as a colorless, irritating smell of toxic gas is one of common volatile organic compounds (VOCs) in indoor air, which can cause chronic respiratory diseases, leukemia, and bronchial asthma and damage to the nervous system. Activated carbon (AC) is extensively used as an adsorbent for removal of HCHO. AC is an extraordinary adsorbent, but its adsorption efficiency for HCHO is low. The modification of AC using metal oxides (such as V_2O_5 , MnO_2 , CuO , Fe_2O_3 , etc.) can improve the service life of AC and its formaldehyde adsorption performance. However, the preparation cost will increase due to the high price of metal oxides. Steel slag is rich in oxides of calcium, silicon, magnesium, iron, manganese, phosphorus and other elements. Therefore, the composite preparation of ecological AC by steel slag and biomass waste materials solves the problems of high modification cost, short service life and poor absorptivity, and expands a way of high value-added utilization of steel slag.

Methods Steel slag/peanut shell activated carbon (SPAC) was firstly prepared via microwave heating and phosphoric acid activation. According to the national standard of “Formaldehyde emission limit in wood-based panels and their Products of Interior Decoration Materials” (GB18580–2017), a formaldehyde absorptivity experiment by SPAC was systematically made. The porosity of samples was determined by a model ASAP 2020M surface area & porosity analyzer based on the N_2 adsorption-desorption isotherm. The microscopic morphology of SPAC was analyzed by a model NANO SEM430 scanning electron microscope with energy disperse spectroscopy (SEM-EDS). The elements content of SPAC in ultra-high vacuum with Al K_α laser radiation ($h\nu=1486.6\text{ eV}$) was characterized by a model ESCALAB250 X-ray photoelectron spectrometer (XPS).

Results and discussion The result show that the sample has an excellent removal efficiency (*i.e.*, 93.2%) under the preparation condition of 550 W microwave power, 1.25 impregnation ratio and 15% steel slag content. The correlation coefficients of the experimental results and the fitted values for the pseudo-second-order kinetic model and the Freundlich model are 0.998 0 and 0.953 7, respectively. It is indicated that the removal process of formaldehyde on SPAC is more dominant due to chemisorption. The N₂ adsorption-desorption isotherm is a type IV adsorption isotherm with H3 and H4 hysteresis loops, indicating that the sample is a mesoporous material. Based on the results of SEM-EDS and XPS, steel slag is loaded into the SPAC sample and elements Fe and Mn have a crucial role for the absorptivity of formaldehyde. This study provided a reference for the exploration of steel slag based functional materials, and a theoretical support for the efficient formaldehyde removal at room temperature.

Conclusions Steel slag powder could be loaded into the composite activated carbon. The prepared composite activated carbon still retained the porous structure characteristics suitable for removal of formaldehyde. The synergistic action of the elements Fe and Mn from steel slag powder was beneficial to improving the formaldehyde removal.

Keywords steel slag; peanut shell; activated carbon; formaldehyde; removal