

# 高效舱室空气净化可再生介微孔吸附材料

罗雯军, 邵飞, 林芃

(中国船舶研究设计中心, 上海 201108)

**摘要:** 目的 针对目前舰船舱室内空气封闭性强、污染物来源多、成分复杂且高温、高湿的特点, 研发高效可再生介微孔吸附材料, 以解决目前吸附法存在的选择性及再生困难问题。方法 研究选取 SBA-15 为载体, 并将金属氧化物催化剂负载在 SBA-15 上制备介微孔吸附材料, 以甲醛、甲苯和醇类有机物为处理对象评价材料性能。结果 在催化剂质量分数为 0.12% 时, 负载催化剂的介微孔材料的有机物容量达到最高, 112.3 mg 苯/g 催化剂, 119.7 mg 甲苯/g 催化剂, 147.3 mg 甲醛/g 催化剂, 184.1 mg 乙醇/g 催化剂, 为活性炭吸附容量的 1.5 倍以上。吸附饱和再生 30 min 后有机物容量为, 98.6 mg 苯/g 催化剂, 106.3 mg 甲苯/g 催化剂, 132 mg 甲醛/g 催化剂, 169.7 mg 乙醇/g 催化剂, 说明其具有良好的再生性能。结论 能够在广泛进气浓度和停留时间条件下使得处理后的污染物浓度低于严格的《民用建筑工程室内环境污染控制规范 (GB 50325—2001)》所允许的浓度, 并且在高温高湿条件下可以高效再生、重复使用。

**关键词:** 室内空气质量; 净化; 介孔材料; 吸附; 再生

**DOI:** 10.7643/ issn.1672-9242.2017.09.016

**中图分类号:** TJ04

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2017)09-0080-05

## High Efficient Renewable Micro/Mesoporous Adsorption Material for Cabin Air Decontamination

LUO Wen-jun, SHAO Fei, LIN Peng

(China Ship Development and Design Center, Shanghai 201108, China)

**ABSTRACT:** The paper aims to develop highly efficient regenerable meso-pore adsorption material with characteristics such as tightly closed, multi pollutant sources and complex composition, high temperature and high humidity for indoor air quality control on ship to solve selectivity and regeneration difficulty in the existing adsorption method. SBA-15 was used as a carrier to prepare mesoporous microporous adsorption material, on which metal oxide catalyst was loaded to prepare micro/mesoporous adsorption material. And the properties of the materials were studied with formaldehyde, toluene and alcohol as organic pollutant. The catalyst loaded meso-pore adsorption material reached the highest organic capacity when the catalyst content was 0.12%: 112.3 mg benzene/g catalyst, 119.7 mg toluene/g catalyst, 147.3 mg formaldehyde/g catalyst, 184.1 mg ethanol/g catalyst, which was 1.5 times more than the adsorption capacity of activated carbon. The adsorption capacity of organic matter after regeneration for 30 min was: 98.6 mg benzene/g catalyst, 106.3 mg toluene/g catalyst, 132 mg formaldehyde/g catalyst, 169.7 mg ethanol/g catalyst, illustrated its good regeneration performance. The pollutant concentration after treatment is lower than the Code for indoor environmental pollution control of civil building engineering (GB50325-2001). And the material could be efficiently regenerated and repeatedly used under high temperature and high humidity conditions.

**KEY WORDS:** indoor air quality; purification; meso-pore material; adsorption; regeneration

评价舰船居住性的一个重要方面是船舱室空气质量。资料显示, 目前各类船舶舱室的室内空气质量不容乐观, 舰船上的食品烹调、非金属材料的大量使用、设备的使用、武器装备的运行以及人体新陈代谢等活动, 使得舱室内的有害气体成分十分复杂<sup>[1-2]</sup>。我国从舰艇舱室空气中检测出 652 种组分<sup>[3]</sup>, 据美国文献报道, 舰艇舱室内有害气体多达 12 000 种以上<sup>[4]</sup>。

近 5 年来, 航行船舶船员发生呼吸道、消化道以及其他传染性疾病的趋势呈现快速增长<sup>[5]</sup>。全球每年有上亿人次通过客船出行<sup>[6]</sup>, 上千万船员在各类民用船舶上工作<sup>[7]</sup>, 同时还有大量海军人员在舰船上服役。因此, 为舰员提供一个良好的舱内生活环境已经成为共识, 舱室空气质量的改进也得到越来越多的重视。

对于国内外水面舰船所采用的空气净化技术的分析发现, 理论上可以使用的技术多, 但各项技术都存在一定的不足。其中吸附法因其简单易行而被国内外广泛地应用于水面舰船舱室内空气污染物的治理<sup>[8]</sup>。吸附法存在两大主要问题: 一是大多数吸附剂具有选择性, 舱室内空气污染物成分复杂, 难以达到污染物浓度整体降低的效果; 二是吸附剂的再生困难。如何解决这两个问题成为各国的研究热点。

## 1 介微孔吸附材料工作原理

相比普通的吸附剂材料, 介微孔吸附材料是一种具有介孔和微孔的新型复合材料, 兼具介孔材料和微孔材料的优点: 比表面积大、吸附性能强、可以实现对多种有污染物的有效吸附, 并且在高温条件下的稳定性高, 从而解决了传统吸附剂吸附单一的问题<sup>[9]</sup>; 不仅如此, 如果在介微孔吸附材料上负载合适的催化剂, 其稳定性和孔结构的特殊性使得再生容易, 而且可以长期多次再生使用。其工作原理如图 1 所示, 当

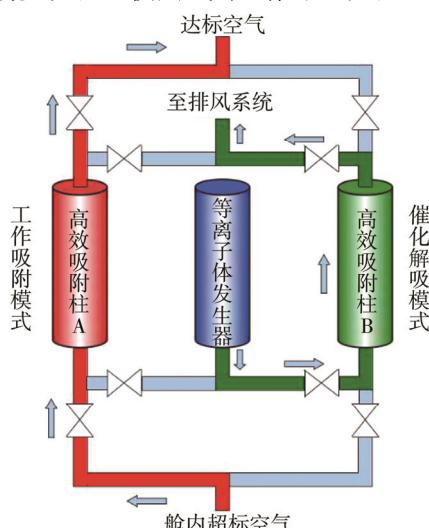


图 1 污染物去除工艺流程

等离子体室温再生吸附催化剂的介微孔吸附再生污染物控制装置启动时, 可以高效吸附舱内绝大部分污染物(包括 VOCs, CO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, 病菌, 微生物)。装置在规定时间内自动在两个吸附柱之间切换, 进行解吸操作, 再生装置将利用高能量氧化物种在极低流量下(一般为 0.5~1.0 L/min, 不需要对室内空气全部进行等离子处理)对吸附柱解吸, 高能量氧化物种可以完全矿化污染物。

负载于载体的复合催化剂可以实现两个目的:

有机物(包括微生物)在催化剂表面被高活性物种高效氧化:



复合的另一种催化剂可以保证过量高活性物种如臭氧的彻底分解, 而不会产生二次污染<sup>[10]</sup>。尽管再生后的小风量 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 等会随排风系统下出, 但这样可以保证没有高活性物种进入舱室。



## 2 材料与方法

研究选取 SBA-15 为载体, 将金属氧化物催化剂负载在 SBA-15 上合成介微孔吸附材料, 并在所合成的材料上进行室内空气污染物吸附性能评价。

### 2.1 担载催化剂 A 的介微孔材料制备

SBA-15 载体的合成: 称取模板剂 P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, Aldrich, USA) 溶于 495 mL 蒸馏水中, 加入 37 mL 2M HCl 溶液, 然后边搅拌边缓慢加入 45 mL 正丁酸四乙酯, 将得到的悬浊液于 313 K 下搅拌 24 h, 然后升温至 373 K 继续搅拌 20 h。将得到的固体产物过滤、蒸馏水洗涤后, 置于空气中干燥, 最后于 823 K 下焙烧 5 h, 得到 SBA-15 白色粉末。

催化剂活性组分的合成: 首先将前驱物溶液按一定比例混合, Pt 源采用的是氯铂酸水溶液, 其他离子采用相应的硝酸盐或者氯化物, 加入一定量的 NaOH 溶液进行配位, 常用的物质的量浓度是 0.5 mol/L。反应釜的填充度大于 37%, 将反应釜转移到烘箱中, 在一定的温度下水热反应一段时间, 温度范围按照合成物质的不同和对形貌调控的需求设定在 150~250 °C, 水热反应时间设置在 360~720 min。时间和温度是影响晶粒大小和形貌的重要因素, 较高的温度和较长的反应时间会促进晶粒生长, 使得产物具有较大的粒径<sup>[11]</sup>。待水热反应釜自然冷却后, 用去离子水抽滤若干次去除杂质离子, 将滤膜上的催化剂烘干后, 置于马弗炉中, 在一定温度下退火处理一定时间, 使催化剂结晶化形成良好晶体, 在无特殊说明的情况下退火温度通常为 600 °C, 时间为 360 min。

介微孔催化剂合成: 使用一定浓度的催化剂水溶

液, 利用传统的湿法浸渍将活性组分沉积到介微孔吸附材料上。将一定量的催化剂溶于 50 mL 无水乙醇中, 搅拌 15 min, 向溶液中加入 1.0 g SBA-15 搅拌 15 min 后, 在超声波中处理 10 min, 使用离心机(3000 r/min, 10 min) 分离混合物, 随后真空干燥(313 K, 2 d), 并将干燥物于 800 K 焙烧 6 h 得到介微孔催化剂。

## 2.2 实验步骤

吸附活性的评价试验装置由四部分组成: A 气泵、B 吹脱瓶、C 介微孔吸附柱(填充直径为 1.2 cm, 吸附剂填充高度为 5 cm)、D 挥发性有机物在线监测设备。吹脱瓶中为 200 mL 初始挥发性有机物液体, 初始溶液为原液稀释 50~100 倍后得到。气泵吹脱高浓度的初始溶液得到的气体用来模拟被有机物污染的空气, 通过调节气体流量计控制气体流量来间接控制空气中污染物浓度和进入反应器的污染物总量。模拟污染空气经气体分布器进入介微孔反应器, 在线监测条件下直接连接总碳氢分析仪(Thermo, 51C-HT), 连续监测不同进气状态和反应条件下反应器出气中的有机物浓度。装置检测器温度为 200 °C, 氢气火焰温度为 230 °C, 取样泵压为 44.8 kPa(6.5 psi), 空气进气压为 103.4 kPa(15 psi), 氢气燃料进气压为 65.5 kPa(9.5 psi)。每 2 min 记录一次数据。

## 3 结果与讨论

### 3.1 吸附容量

研究优先选择甲醛、甲苯和醇类有机物作为主要处理对象。甲醛是最常见的室内空气污染物, 世界卫生组织已经将甲醛确定为致癌和致畸性物质。室内挥发性有机物常见的一种是苯系物, 苯系物是一种无色至浅黄色透明油状液体, 是一种致癌物质, 可以通过皮肤和呼吸道进入人体, 且毒性较高, 在体内难以降解。此外, 醇类化合物也是造成室内空气污染的主要原因, 尤其是多元醇类化合物, 选择乙醇作为目标 TVOC 模拟污染物进行研究, 以此验证处理装置的广谱应用性能。

负载催化剂的介微孔材料的 VOCs 捕获性能使用穿透容量测定实验获得, 沉积在介微孔载体上的催化剂负载量以 ICP 分析测得, 用催化剂的质量分数表示。其中 A1 样品催化剂含量为 0.12%, A2 样品催化剂含量为 0.25%, A3 样品催化剂含量为 0.52%, 详见表 1, VOCs 穿透容量数值也在表中列出。实验结果显示, 三种不同含量的催化剂吸附容量未表现出很大的差别, 但相对而言, 吸附容量随催化剂负载量的增加而降低。有机物容量在 A1 样品中达到最高: 112.3 mg 苯/g 催化剂, 119.7 mg 甲苯/g 催化剂, 147.3 mg

甲醛/g 催化剂, 184.1 mg 乙醇/g 催化剂, 说明所合成材料显示出出色的捕获有机物的潜力。未达到穿透点之前, 绝大部分时间出气中苯保持远低于 0.09 mg/m<sup>3</sup> 的水平, 甲苯保持远低于 0.2 mg/m<sup>3</sup> 的水平, 甲醛质量浓度低于 0.1 mg/m<sup>3</sup> 的水平。这是目前 GB 50325—2001《民用建筑工程室内环境污染控制规范》所允许的浓度。相比较而言, 我国 GB/T 18883—2002《室内空气质量标准》所设定的要求就要宽松很多。对于醇类, 一般以总挥发性有机物来限制。实验中, 未达到穿透点之前绝大部分时间出气中乙醇保持远低于 0.6 mg/m<sup>3</sup> 的水平, 低于 GB 50325—2001《民用建筑工程室内环境污染控制规范》所允许的浓度。

表 1 负载催化剂样品的元素分析和有机物穿透容量

催化剂质 量分数/%	污染物	穿透时间/ min	吸附容量/
			(mg VOC·(g sorbent) <sup>-1</sup> )
0.12 (A1)	苯	420	112.3
	甲苯	435	119.7
	甲醛	456	147.3
	TVOCl	476	184.1
0.25 (A2)	苯	298	103.1
	甲苯	307	105.0
	甲醛	321	134.3
	TVOCl	352	176.3
0.52 (A3)	苯	201	89.6
	甲苯	208	92.9
	甲醛	235	128.4
	TVOCl	268	168.2

注: 起始苯质量浓度为 236 mg/m<sup>3</sup>, 甲苯为 232 mg/m<sup>3</sup>, 甲醛为 251 mg/m<sup>3</sup>, TVOC 为 268 mg/m<sup>3</sup>, 停留时间为 3.6 s

目前国内舱室中大多采用活性炭作为吸附剂, 其吸附率较低, 解吸附率高, 容易产生二次污染, 对于空气中脂类烃的吸附约 70%, 芳香烃类的吸附约为 30%, 远远不能达到所需要的标准<sup>[12]</sup>。王靖诗等研究了活性炭对有机物的吸附, 结果显示, 活性炭对苯甲醇类物质的吸附量大于 45 mg/g 活性炭, 对丙酮类物质的吸附量介于 15~25 mg/g 活性炭, 对醇类物质和甲醛的吸附量小于 1.5 mg/g 活性炭<sup>[13]</sup>。刘清华等人以圆柱状活性炭为填料研究船舶舱室低浓度苯的去除, 其最大去除负荷为 79.14 mg/(L·h)<sup>[14]</sup>。负载催化剂的介微孔材料的吸附量为传统活性炭的 1.5 倍以上, 表明负载催化剂的介微孔材料相对于传统吸附剂具有明显优势。

### 3.2 进气浓度对吸附容量的影响

舰船在航行过程中, 舱室内污染物浓度可能由于种种原因会发生剧烈的变化, 因此相应的处理装置必须能够满足在宽泛污染物浓度范围内保持高去除率的要求。这部分实验采用以上所确定的性能最优的

A1 吸附剂催化剂为研究对象, 探讨污染物起始浓度对吸附剂吸附容量的影响, 见表 2。A1 在广泛浓度范围内都体现出极强的有机吸附能力, 随着浓度的升高, 吸附容量略有下降, 在 30 mg/m<sup>3</sup> 左右时吸附容量最大。鉴于室内 VOC 浓度基本上在此研究范围内, 因此可以认为 A1 能够用来处理室内空气污染中的苯、甲苯、甲醛及醇类化合物。即使有机物浓度上升至对人危险的 200 mg/m<sup>3</sup> 时, 吸附剂依然表现出良好的污染物去除能力。

表 2 负载催化剂样品在不同起始浓度条件下的穿透容量

起始浓度/ (mg·m <sup>-3</sup> )	苯容量/ (mg VOC· g sorbent <sup>-1</sup> )	甲苯容量/ (mg VOC· g sorbent <sup>-1</sup> )	甲醛容量/ (mg VOC· g sorbent <sup>-1</sup> )	TVOC容量/ (mg VOC· g sorbent <sup>-1</sup> )
30	129.6	136.9	168.1	201.3
50	126.3	132.7	165.6	196.7
100	120.3	129.8	160.3	193.6
200	116.9	125.6	152.5	188.2

注: 停留时间为 3.6 s

### 3.3 停留时间对吸附容量的影响

停留时间是决定吸附反应效果的重要因素, 当停留时间短时, 意味着反应器能够在较短时间内对大量污染空气进行处理, 反之则需要较长的处理时间。当然, 停留时间较短会导致处理效率降低, 而且装置压降上升。因此适当的停留时间对装置的实用性至关重要。

这部分实验采用以上所确定的性能最优的 A1 吸附剂催化剂为研究对象, 在其吸附容量最大的浓度区间探讨停留时间对其吸附容量的影响, 见表 3。A1 在停留时间从 0.01~10.3 s 的宽广范围内都体现出对苯、甲苯、甲醛及 TVOC 的强捕集能力。这为今后的实际应用奠定了基础, 表明其在流量剧烈变化时依然能保持稳定的运行效果。当然, 随着停留时间的变短, 吸附容量也有明显下降, 尤其是当停留时间为 0.1 s 时, 吸附容量下降剧烈。在停留时间约为 10.3 s 时吸附容量最大: 129.6 mg 苯/g 催化剂, 138.9 mg 甲苯/g 催化剂, 165.3 mg 甲醛/g 催化剂, 201.6 mg 乙醇/g 催化剂。

表 3 负载催化剂样品在不同停留时间下对苯的穿透容量

停留时间/s	苯容量/ (mg VOC· g sorbent <sup>-1</sup> )	甲苯容量/ (mg VOC· g sorbent <sup>-1</sup> )	甲醛容量/ (mg VOC· g sorbent <sup>-1</sup> )	乙醇容量/ (mg VOC· g sorbent <sup>-1</sup> )
0.1	46.7	56.3	68.3	89.6
1.0	90.1	101.2	119.3	152.3
3.6	112.3	119.7	147.3	184.1
10.3	129.6	138.9	165.3	201.6

注: 起始苯的质量浓度为 236 mg/m<sup>3</sup>, 甲苯为 232 mg/m<sup>3</sup>, 甲醛为 251 mg/m<sup>3</sup>, 乙醇为 268 mg/m<sup>3</sup>

从以上实验结果可以看出, 制备的催化吸附剂可以完全满足 GB 50325—2001《民用建筑工程室内环境污染控制规范》所允许的有机污染物处理要求。

### 3.4 吸附催化再生实验

吸附剂再生的容易与否是本技术的关键而且直接关系到技术的实用性, 见表 4。A1 先进行穿透实验, 当达到吸附饱和后采用等离子体再生 30 min, 再生气体流量为 1 L/min。实验结果表明, 吸附催化剂再生后的吸附性能在多次循环后可以保持不变, 与此同时循环实验也进一步体现了吸附剂的稳定性, 体现出对苯、甲苯、甲醛及 TVOC 的强捕集能力, 并且可以循环稳定再生, 这为今后的实际应用创造了另一有利条件。

表 4 负载催化剂样品在高温高湿条件下的吸附再生实验  
(35 °C, RH 为 65%)

条件	苯容量/ (mg VOC· g sorbent <sup>-1</sup> )	甲苯容量/ (mg VOC· g sorbent <sup>-1</sup> )	甲醛容量/ (mg VOC· g sorbent <sup>-1</sup> )	乙醇容量/ (mg VOC· g sorbent <sup>-1</sup> )
吸附饱和后 再生 30 min	98.6	106.3	132.0	169.7
5 个吸附再 生循环	99.3	106.0	131.7	170.3
10 个吸附 再生循环	98.1	106.5	130.9	170.6

## 4 结论

负载催化剂的介微孔材料在穿透容量测定实验中显示出出色的从气体中捕获有机物的潜力。进气浓度、停留时间和吸附催化再生的实验结果表明, 该材料在有机物浓度上升至对人危险的 200 mg/m<sup>3</sup> 时依然有良好的去除能力, 可以实现循环再生, 该催化吸附剂可以完全满足有机污染物的处理要求。

## 参考文献:

- [1] 张明虎, 庞桂仓, 吕师军, 等. 舰艇舱室空气污染及其防治对策研究[J]. 仪器仪表学报, 2008, 29(4): 421-424.
- [2] 徐德辉, 余涛, 陈亮, 等. 舰船用非金属材料污染散发特性及检测评价研究进展[J]. 中国舰船研究, 2015, 10(3): 113-120.
- [3] 张洪彬. 潜艇空气污染与污染检测技术[J]. 舰船科学与技术, 2006, 28(2): 1-5.
- [4] 陈根年. 密闭环境中有害气体控制技术[C]// 全国人-机-环境系统工程学术会议. 北京, 1993.

- [5] 陈双红, 徐雄利, 武文斌, 等. 全封闭式作业舱室内空气微生物污染监测及评价[J]. 职业与健康, 2010, 26(18): 2045-2047.
- [6] PETRICK J F, DURKO A. Cruise tourism[M]. Berlin: Springer International Publishing, 2014.
- [7] JANICE L J. Visas: Documentation of Nonimmigrants Under the Immigration and Nationality Act, as Amended [R]. 2008
- [8] 朱鸿. 水面舰船舱室空气污染分析和控制技术应用[J]. 造船技术, 2011(3): 7-9.
- [9] 马燕辉, 赵会玲, 唐圣杰, 等. 微孔/介孔复合分子筛的合成及其对 CO<sub>2</sub> 的吸附性能[J]. 物理化学学报, 2011, 27(3): 689-696.
- [10] 李伟, 孙德智, 刘长安, 等. 活性炭负载复合催化剂分解臭氧的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(5): 624-630.
- [11] 于成龙, 高丹鹏, 郝欣, 等. 水热反应温度及时间对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微观形貌的影响[J]. 电子元件与材料, 2013, 32(11): 27-30.
- [12] 许林军, 施莼, 刘洪林, 等. 潜艇舱室空气污染与控制措施初探[J]. 海军医学杂志, 2002, 23(4): 302-305.
- [13] 王婧诗, 梁晓怿, 崔广志, 等. 球形活性炭对空间站舱室冷凝水模型中微量有机物吸附的研究[J]. 航天医学与医学工程, 2015, 28(1): 52-57.
- [14] 刘清华, 尹燕华, 祝维燕, 等. 生物法净化船舶舱室有害气体技术[J]. 舰船科学技术, 2012, 34(4): 116-127.