

去除室内甲醛的技术进展

王 铮

浙江师范大学含氟新材料研究所, 浙江 金华

收稿日期: 2022年3月12日; 录用日期: 2022年3月28日; 发布日期: 2022年4月12日

摘 要

甲醛是一种会对人类健康造成严重威胁的装修材料, 由于甲醛即使在低浓度下也会引起疾病和不适, 所以需要减低技术。在过去几十年里, 越来越多的研究者报道了去除室内甲醛的方法。这样的方法有: 吸收、化学吸附、物理吸附、光催化分解、膜分离、等离子和催化氧化。这里我们回顾这些技术的性能、原理和优缺点, 并对其发展趋势做出展望。

关键词

空气质量, 去除甲醛, 吸附, 催化氧化

Technological Advances in the Removal of Indoor Formaldehyde

Zheng Wang

Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Mar. 12th, 2022; accepted: Mar. 28th, 2022; published: Apr. 12th, 2022

Abstract

Formaldehyde is a renovation material that poses a serious threat to human health, and because formaldehyde can cause illness and discomfort even at low concentrations, abatement techniques are needed. Over the last few decades, more and more researchers have reported methods to remove formaldehyde from indoor areas. Such methods are absorption, chemisorption, physical adsorption, photocatalytic decomposition, membrane separation, plasma and catalytic oxidation. Here we review the performance, principles and advantages and disadvantages of these technologies and give an outlook on their development trends.

Keywords

Air Quality, Formaldehyde Removal, Adsorption, Catalytic Oxidation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

甲醛在常温下是一种无色气体、有刺激性气味、易燃和高活性的挥发性有机物(VOC)。福尔马林就是由甲醇溶解在水中, 30%~50% (按重量)的水溶液。甲醛是一种广泛的室内污染物, 早在 1980 年就有关于甲醇致癌性的讨论, 当时还只是讨论了甲醛对大鼠和小鼠的致癌性[1] [2]。然而, 在 2004 年甲醛开始被认为对人类的致癌物, 又在 2009 年被国际癌症研究机构(IARC)列为第一级致癌物[3]。急性接触室内甲醛可能造成眼睛发红和受刺激以及上呼吸系统受刺激, 而且还可能导致长期影响, 如癌症、早产、遗传毒性和阿尔茨海默病等[4]。建筑材料和消费产品是室内甲醛的主要来源[5], 这些材料一般会含有大量富含甲醛的粘合剂 - 尿素 - 甲醛(UF)树脂, 这里材料会持续水解在几个月或更长时间的释放甲醛。一般来说, 当室内温度和湿度较高时, 且产品是新的, 甲醛的暴露水平最高。世界卫生组织建议, 室内的甲醛浓度不应超过 0.1 mg/m^3 (见图 1)。而人类 80%~90%的时间是在室(家庭、办公室、汽车或商场), 所以开发清洁室内空气的解决方案与降低甲醛浓度变得非常重要。

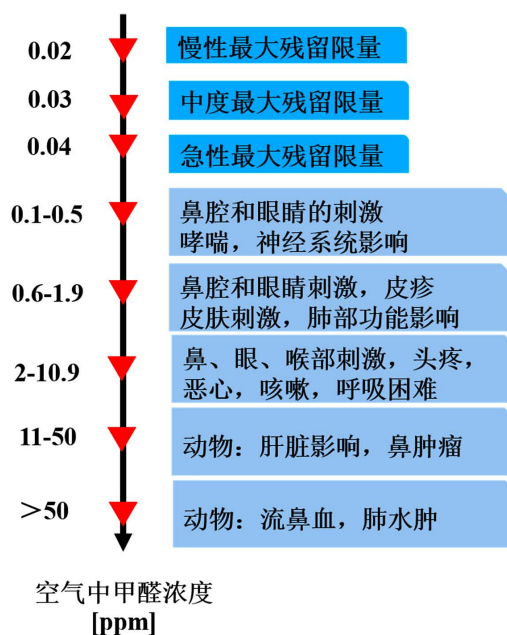


Figure 1. Health effects of formaldehyde exposure [6]

图 1. 甲醛暴露对健康的影响[6]

迄今为止, 已经研究出多种去除甲醛技术, 包括吸附、光催化氧化、等离子体催化、热催化氧化、膜分离、催化氧化和生物/植物过滤等。这些方法可分为两类(i)回收和(ii)破坏(图 2)。吸附、吸收和膜分

离都属于回收。而等离子体催化、光催化氧化、催化氧化和生物/植物过滤属于破坏，甲醛会被转化为环保无害的成分，如水和二氧化碳[7] [8]。那么如何有效的在 ppm 或亚 ppm 水平内去除室内甲醛呢？本文就几种常见方法做出讨论，并对其未来的研究趋势做出展望。

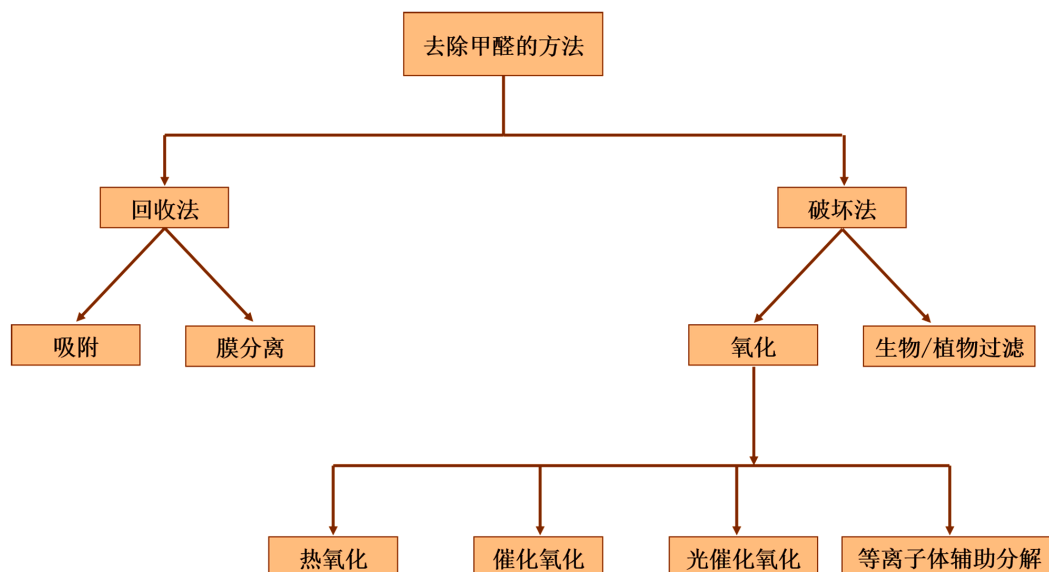


Figure 2. Methods for removal of volatile organic compounds VOC from air. Recovery and destruction are the two broad approaches to these formaldehyde or any VOC removal methods [9]

图 2. 从空气中去除挥发性有机化合物(VOC)的方法。回收和销毁是这些甲醛或任何 VOC 去除方法的两个大方向[9]

2. 处理甲醛的方法

2.1. 吸附法

吸附法一直是去除甲醛最有利的选择之一[10]。它的优点在于简单、易操作和低成本。活性炭和沸石这类吸附剂(见图 3)已经商业上得到广泛应用了[11]。主要用在处理像甲醛这类的 VOCs。活性炭能很容易的吸附沸点高于 0°C 的气体成分。沸点越低，活性炭的吸附能力就越差。甲醛的沸点较低(-19.5°C)，所以传统的吸附剂难以获得满意的去除效果。因此大比表面积和对吸附的多功能适应性的新型纳米多孔材料受到更多的关注。到目前为止，已有活性炭纤维(ACF)、碳纳米管(CNTs)、石墨烯、金属有机框架(MOFs)和多孔有机聚合物(POPs)等材料被用作去除 VOC 的有效吸附剂[12]。并且有大量文献报道，在新型材料上添加氨基也能明显提高其对甲醛的吸附性能。但这类吸附剂也会面临一些问题，比如温度低于吸附的最佳水平，吸附效率就会降低，因为缺少吸附所需的能量。而温度过高，吸附会伴随着解吸。这类材料还需要定期更换，防止被吸附的化合物重新释放[13]。并对这类吸附剂进行后续处理，防止污染物转移到其他地方。

2.2. 催化氧化法

催化氧化法是一项成熟的 VOC 去除技术，适用于多种不同类别的污染物，通过化学转化将 VOC 氧化成良性和环境友好的成分，如 CO₂、水和各种氧化物。该方法在去除甲醛上可分为三种：光催化氧化、催化氧化和热氧化。光催化氧化是在紫外线的照射下进行反应，甲醛的光降解就取决于紫外线照明(波长低于 388 nm)和催化剂表面的光子通量。二氧化钛是最广泛的光催化剂，但该催化剂比表面积小，其催化

还原反应会不完全从而产生副产物 CO，此外该方法的成本高并不经济。且该类催化剂在 VOC 含量低于 1 ppm 时，VOC 的转化率或降解率会急剧下降。氧化技术中催化氧化是使用催化剂在正常温度下进行(205°C~595°C)，热催化是不使用催化剂在更高温度下进行氧化(超过 815°C)，这类的成本太高，会受到经济方面的限制[14]。所以催化氧化相较于热催化更适合于实际应用。如今具有高表面积和均匀/有序的孔径/结构的二氧化硅和沸石负载的贵金属催化剂已被广泛应用于甲醛的催化氧化[15]。

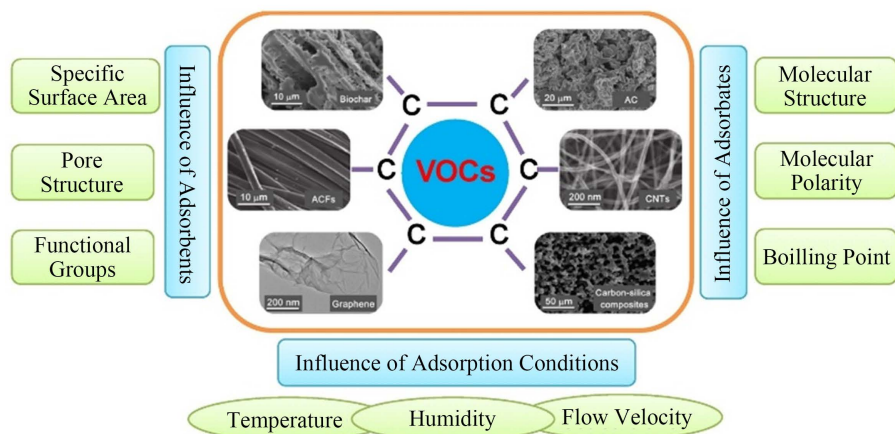


Figure 3. Adsorbent material types and factors affecting adsorbent performance [10]
图 3. 吸附剂材料类型及影响吸附剂性能的因素[10]

2.3. 等离子体催化法

等离子体是高度电离气体，通过高压放电产生。由电子、正离子和中性离子(原子或分子)构成。在处理室内空气方面主要使用的是不处于热力学平衡的等离子体，也称为冷等离子体和非热等离子体。冷等离子体可以通过不同的方式产生：脉冲或连续电晕放电、介质阻挡放电和辉光放电，但通常使用连续电晕放电来产生等离子体，因为它减少了放电过程中 O_3 的形成。等离子体是通过产生自由基和氧化剂物种(见图 4)，促进化学键断裂，将 VOC 等物质转化为 CO_2 和 H_2O [16]。但是它有几个缺点，在处理低浓度 VOC 时，效率较低。使用该方法还会产生大量臭氧和氮氧化物，造成二次污染[17]。室内相对湿度的变化也会影响等离子体对甲醛的去除率[18]。

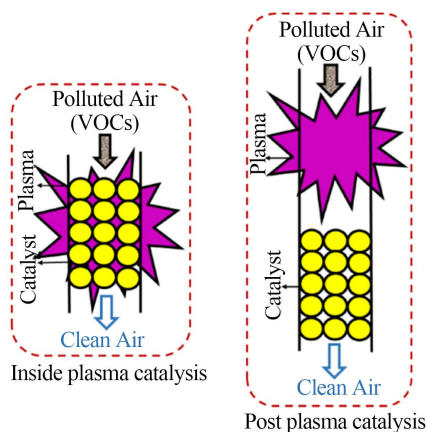


Figure 4. Schematic diagram of continuous plasma-catalysis process [16]
图 4. 连续等离子体催化过程的示意图[16]

2.4. 植物/生物过滤

植物修复和其他所有去除甲醛的方法相比，在经济上具有绝对的优势。Kim 等人[19]通过将 86 种植物暴露在密闭的气态甲醛，研究其进行植物修复去除甲醛的潜力。发现蕨类植物的甲醛去除效果最优。尽管该方案简单成本低，但是它需要较长的时间来观察其效果，所以不被认为是一个高效的方法。

生物过滤是在植物过滤方面的细微变化，它是使用微生物或生物活性材料来排除 VOCs 和空气毒素的。然后需要一个合适的生物过滤装置来进行规模化的甲醛微生物处理。涓流式生物过滤器(见图 5)已被广泛用于处理工业气体污染物，最近也被用于除甲醛[20]。生物过滤器是物理 - 化学空气污染控制方法的良好替代品，它具有更好的应用潜力，它既环保成本还低，而且副产品是无害的。但目前在这方面仍存在许多未解决的疑问，如微生物诱导的降解率，微生物分解动力学，在实际情况下的有效性等问题[21]。

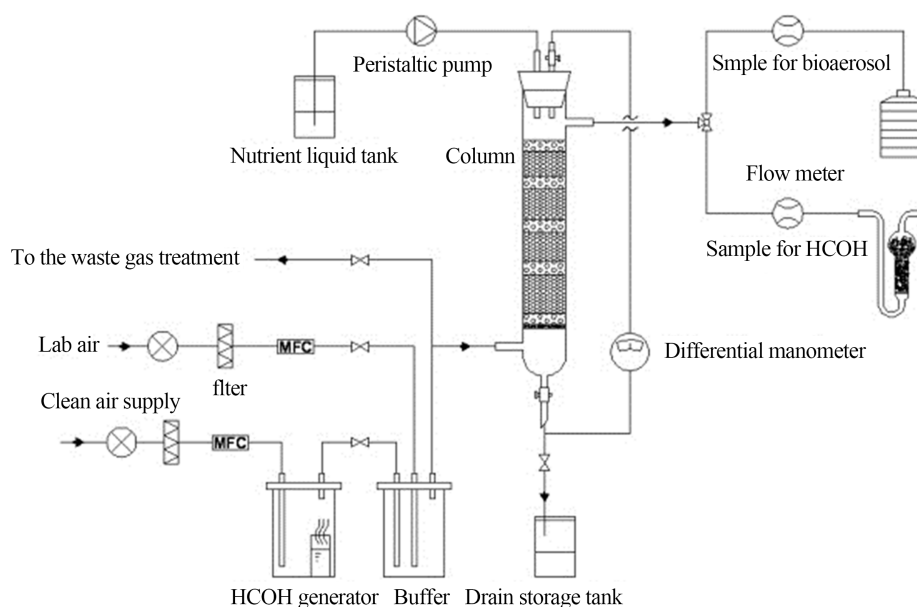


Figure 5. The schematic of the trickling biofilter system [20]

图 5. 涓流式生物滤池系统的示意图[20]

2.5. 其他除甲醛的方法

吸收法[22]也是一种被用于减少 VOC 的简单技术，是通过将污染物溶解到液体溶剂中来处理。该方法的关键是选择合适的溶剂系统/液体吸收剂。常用的吸收剂是水或使用碱、酸或氧化试剂的水溶液。溶剂降解、用过的溶剂的再生是使用这种技术的主要问题。甲醛也可以用冷凝法去除，方法是在低温下用 N₂ 降低含有 VOCs 的气流的温度或增加压力[23]，该方法是应用于工业排放处理上，所以在室内甲醛处理方面不相符合。

3. 总结

近些年来，关于去除甲醛的研究取得了极大的进展，人们引入了各种方法来解决或清除室内甲醛。在本文中，我们介绍了目前使用的各项技术，即吸附法、等离子体催化法、催化氧化和植物/生物过滤。在这些技术中吸附法占据主导地位。它的优点在于简单性、易操作和低成本。当然它也存在一些问题，比如饱和度、孔隙堵塞等。尽管各类方法都有一些问题，但它们的优势是值得重视的。研究人员可以为目标的成分选定正确的方案，向混合系统发展，比如，等离子体 + 催化混合系统，吸附 + 光催化混合

系统, 以及生物过程 + 光催化氧化混合系统。尽管混合技术的研究目前较少, 但这些系统可能是未来处理 VOC 的最佳选择。

参考文献

- [1] Swenberg, J.A., Kerns, W.D., Mitchell, R.I., Gralla, E.J. and Pavkov, K.L. (1980) Induction of Squamous Cell Carcinomas of the Rat Nasal Cavity by Inhalation Exposure to Formaldehyde Vapor. *Cancer Research*, **40**, 3398-3402.
- [2] Kerns, W.D., Pavkov, K.L., Donofrio, D.J., Gralla, E.J. and Swenberg, J.A. (1983) Carcinogenicity of Formaldehyde in Rats and Mice after Long-Term Inhalation Exposure. *Cancer Research*, **43**, 4382-4392.
- [3] Baan, R., Grosse, Y., Straif, K., Secretan, B., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Freeman, C., Galichet, L. and Coglianò, V. (2009) A Review of Human Carcinogens—Part F: Chemical Agents and Related Occupations. *The Lancet Oncology*, **10**, 1143-1144. [https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(09\)70358-4](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(09)70358-4)
- [4] An, J.-Y., Kim, S., Kim, H.-J. and Seo, J. (2010) Emission Behavior of Formaldehyde and TVOC from Engineered Flooring in Under-Heating and Air Circulation Systems. *Building and Environment*, **45**, 1826-1833. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2010.02.012>
- [5] Robert, B. and Nallathambi, G. (2020) A Concise Review on Electrospun Nanofibres/Nanonets for Filtration of Gaseous and Solid Constituents (PM_{2.5}) from Polluted Air. *Colloid and Interface Science Communications*, **37**, Article ID: 100275. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100275>
- [6] Suresh, S. and Bandosz, T.J. (2018) Removal of Formaldehyde on Carbon-Based Materials: A Review of the Recent Approaches and Findings. *Carbon*, **137**, 207-221. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.05.023>
- [7] Zhou, J., Qin, L., Xiao, W., Zeng, C., Li, N., Lv, T. and Zhu, H. (2017) Oriented Growth of Layered-MnO₂ Nanosheets over α -MnO₂ Nanotubes for Enhanced Room-Temperature HCHO Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **207**, 233-243. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.083>
- [8] Na, C.-J., Yoo, M.-J., Tsang, D.C.W., Kim, H.W. and Kim, K.-H. (2019) High-Performance Materials for Effective Sorptive Removal of Formaldehyde in Air. *Journal of Hazardous Materials*, **366**, 452-465. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.011>
- [9] Robert, B. and Nallathambi, G. (2021) Indoor Formaldehyde Removal by Catalytic Oxidation, Adsorption and Nanofibrous Membranes: A Review. *Environmental Chemistry Letters*, **19**, 2551-2579. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01168-6>
- [10] Zhang, X., Gao, B., Creamer, A.E., Cao, C. and Li, Y. (2017) Adsorption of VOCs onto Engineered Carbon Materials: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, **338**, 102-123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.013>
- [11] Lee, K.J., Miyawaki, J., Shiratori, N., Yoon, S.-H. and Jang, J. (2013) Toward an Effective Adsorbent for Polar Pollutants: Formaldehyde Adsorption by Activated Carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **260**, 82-88. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.049>
- [12] Bellat, J.-P., Bezverkhyy, I., Weber, G., Royer, S., Averlant, R., Giraudon, J.-M. and Lamonier, J.-F. (2015) Capture of Formaldehyde by Adsorption on Nanoporous Materials. *Journal of Hazardous Materials*, **300**, 711-717. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.078>
- [13] Luengas, A., Barona, A., Hort, C., Gallastegui, G., Platel, V. and Elias, A. (2015) A Review of Indoor Air Treatment Technologies. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **14**, 499-522. <https://doi.org/10.1007/s1157-015-9363-9>
- [14] Peng, J. and Wang, S. (2007) Performance and Characterization of Supported Metal Catalysts for Complete Oxidation of Formaldehyde at Low Temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, **73**, 282-291. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.12.012>
- [15] Xu, J., Qu, Z., Wang, Y. and Huang, B. (2019) HCHO Oxidation over Highly Dispersed Au Nanoparticles Supported on Mesoporous Silica with Superior Activity and Stability. *Catalysis Today*, **327**, 210-219. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.051>
- [16] Fan, X., Zhu, T.L., Wang, M.Y. and Li, X.M. (2009) Removal of Low-Concentration BTX in Air Using a Combined Plasma Catalysis System. *Chemosphere*, **75**, 1301-1306. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.03.029>
- [17] Sultana, S., Vandenbroucke, A.M., Leys, C., De Geyter, N. and Morent, R. (2015) Abatement of VOCs with Alternate Adsorption and Plasma-Assisted Regeneration: A Review. *Catalysts*, **5**, 718-746. <https://doi.org/10.3390/catal5020718>
- [18] Bo, Z., Yan, J.H., Li, X.D., Chi, Y., Cen, K.F. and Chéron, B.G. (2007) Effects of Oxygen and Water Vapor on Volatile Organic Compounds Decomposition Using Gliding Arc Gas Discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **27**, 546-558. <https://doi.org/10.1007/s11090-007-9081-3>
- [19] Kim, K.J., Jeong, M.I., Lee, D.W., Song, J.S., Kim, H.D., Yoo, E.H., Jeong, S.J., Han, S.W., Kays, S.J., Lim, Y.-W.

-
- and Kim, H.-H. (2010) Variation in Formaldehyde Removal Efficiency among Indoor Plant Species. *Hortscience*, **45**, 1489-1495. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.45.10.1489>
- [20] Lu, N., Pei, J., Zhao, Y., Qi, R. and Liu, J. (2012) Performance of a Biological Degradation Method for Indoor Formaldehyde Removal. *Building and Environment*, **57**, 253-258. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2012.05.007>
- [21] Pei, J. and Zhang, J.S. (2011) On the Performance and Mechanisms of Formaldehyde Removal by Chemi-Sorbents. *Chemical Engineering Journal*, **167**, 59-66.
- [22] Fahri, F., Bacha, K., Chiki, F.F., Mbakidi, J.-P., Panda, S., Bouquillon, S. and Fourmentin, S. (2020) Air Pollution: New Bio-Based Ionic Liquids Absorb both Hydrophobic and Hydrophilic Volatile Organic Compounds with High Efficiency. *Environmental Chemistry Letters*, **18**, 1403-1411. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01007-8>
- [23] Aguado, S., Polo, A.C., Bernal, M.P., Coronas, J.N. and Santamaría, J. (2004) Removal of Pollutants from Indoor Air using Zeolite Membranes. *Journal of Membrane Science*, **240**, 159-166. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.05.004>