

# Research Progress of Formaldehyde Removal Technology

Hongwei Wang, Lina Cao, Hongyu Zhang, Botao Qiu

College of Life Science, Northeast Forestry University, Harbin Heilongjiang  
Email: 84970486@qq.com

Received: May 25<sup>th</sup>, 2017; accepted: Jun. 16<sup>th</sup>, 2017; published: Jun. 19<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

Formaldehyde is everywhere in life, such as the interior decoration of the paint, food preservatives and cigarette burning emissions and so on. The volatile formaldehyde will also produce serious harm to the human body, so it is urgent to find an effective way to remove formaldehyde. According to the current progress of research on formaldehyde, the source of formaldehyde pollution, harm and removal method of formaldehyde are introduced and summarized in this paper. The method of removal of formaldehyde was focused on.

## Keywords

Formaldehyde Pollution, Source, Harm, Removal

---

# 甲醛去除技术研究进展

王宏伟, 曹丽娜, 张鸿宇, 邱博韬

东北林业大学生命科学学院, 黑龙江 哈尔滨  
Email: 84970486@qq.com

收稿日期: 2017年5月25日; 录用日期: 2017年6月16日; 发布日期: 2017年6月19日

---

## 摘要

甲醛在生活中无处不在, 如室内装修的材料中、食物的防腐剂中以及香烟燃烧的排放物中等等。而挥发的甲醛还会对人体产生不小的伤害, 所以寻找有效去除甲醛的方法刻不容缓。本文根据目前对甲醛研究的进展, 在甲醛污染的来源、危害和去除甲醛的方法三个方面进行介绍和总结。其中重点介绍去除甲醛的方法。

## 关键词

甲醛污染, 来源, 危害, 去除

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

甲醛, 又称蚁醛, 分子式  $\text{HCHO}$ , 相对分子质量为 30.03, 密度比空气稍大。甲醛是一种无色气体, 有强烈的刺激性气味, 易溶于水和乙醇。其质量分数为 35%~40% 的水溶液俗称福尔马林, 是具有刺激气味的无色液体, 有毒, 具有挥发性。

甲醛的存在对我们来说是一把双刃剑, 一方面甲醛在生活中受到广泛应用, 例如实验室内用甲醛做氧化剂, 用福尔马林浸泡标本以保存等。其中甲醛最大的用途是制造酚醛树脂和氨基树脂, 占甲醛消费总量的 55% 左右[1]。但另一方面, 甲醛对环境及人的健康的危害是不容忽视的, 作为室内装修的添加物和废气废水的排放物, 甲醛成为一种常见的致癌物质。在过去的十五年中, 室内空气质量的下降及其对人类健康的潜在影响激起了人们对甲醛的研究兴趣[2]。本文将对甲醛污染、危害以及去除甲醛的方法进行介绍和总结, 旨在为新的甲醛去除方法和技术的开发提供参考。

## 2. 甲醛的来源

一直以来, 甲醛在室内的污染都不能得到有效的控制和解决。我们装修时用的油漆、地板和衣柜等家具中都含有粘合剂, 而粘合剂中的成分主要是醛类树脂, 加之甲醛有良好的防腐性能, 所以甲醛便成了不二选择。除此之外, 我们一些日常用品(如化妆品、杀虫剂等)和食物中也含有甲醛。据报道, 在水发海产品市场, 使用甲醛来保险防腐的不法分子大有人在, 海产品甲醛阳性率较高, 甲醛阳性率最高是虾仁(阳性率为 55.50%), 其次为鱿鱼(33.90%), 贝肉(33.30%), 螺肉(26.70%), 海参(18.80%), 其它水发食品(鸭掌、蹄筋等)阳性率较低(5.90%~19.40%) [3]。

室外空气中的甲醛有两个来源, 分为自然和非自然。自然来源包括挥发性有机物通过光反应形成的甲醛, 腐殖质被阳光照射产生的甲醛和一些细菌、藻类、浮游生物与植物体内存在的低浓度的可以排放到空气中的甲醛[4]。甲醛的非自然来源包括各种燃料的燃烧、森林火灾和工厂废气以及汽车尾气的排放, 据有关报道显示城市空气中甲醛的年平均浓度大约是  $0.005\sim 0.01 \text{ mg/m}^3$ , 一般不超过  $0.03 \text{ mg/m}^3$ , 这部分气体在一些时候可进入室内, 是构成室内甲醛污染的一个来源[4]。

除空气中含有甲醛之外, 废水中也存在甲醛。生活污水中的甲醛量比较少, 但是工业废水中的甲醛含量却不容小视。尤其是有一些化工厂和家具厂对污水进行的处理并不合格甚至未经处理就排放到河流中, 超过水体承受范围, 就会对其造成严重污染。

## 3. 甲醛污染的危害

在许多室内产品中, 如压木、涂布纸制品、油漆、保温材料等, 都可以发现甲醛污染物。而长时间的曝光在  $0.10 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$  或更高浓度的甲醛环境中就可以对人体健康造成一定的伤害, 如恶心、胸闷、皮疹和过敏反应[5]。由于甲醛的大量排放源, 室内甲醛的浓度可以从  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$  到超过  $0.10 \text{ mg/m}^3$ ,

而美国毒物与疾病登记署表明大多数人在室内花的时间占 80%到 85%，这对人来说无疑是一种慢性自杀[2]。

一方面，在工业的观测结果中，甲醛一直被认为对人类皮肤表面有急性刺激[6]。根据暴露的个体对甲醛是高度敏感还是处于平均敏感度，我们把它分为以下几个级别：对眼产生刺激性的甲醛浓度在  $0.05 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$  和  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$  之间，对鼻腔和咽喉产生影响的浓度在  $0.11 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$  左右，使人咳嗽的浓度在  $5 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$  至  $0.030 \text{ mg/m}^3$  之间[6]。

## 4. 去除甲醛的方法

### 4.1. 活性炭吸附法

活性炭又称炭黑，为黑色固体，根据其排列是否有规律分为无定形碳和晶体碳。活性炭中 90%左右的成分为碳，又因为它有复杂的孔隙和巨大的比表面积，所以常常被用来做吸附剂，在处理水污染和空气污染方面均有一定的效果。例如工业上常常用它来除去水中杂质，为染料脱色、除去异味等。国内外已经有很多人研究过活性炭对甲醛的吸附，也取得了一些成果，但是想要达到理想的去除甲醛的效果单靠活性炭的吸附是不够的，所以研究者们对此种方法进行了改良。

#### 4.1.1. 英文标题 $\text{MnO}_2$ 改性活性炭除甲醛

$\text{MnO}_2$  是一种强氧化剂，可以与活性炭结合起来去除甲醛。利用浸渍法改性活性炭(将高锰酸钾和活性炭混合并进行烘培，改性是为了使活性炭具有特定的吸附和催化性能)，制得负载有  $\text{MnO}_2$  的活性炭，而此种新型复合物对甲醛的去除是物理吸附和化学催化共同作用的结果[7]。马国斌等[8]研究了此种方法对甲醛的去除并且比较了不同条件(甲醛的初始浓度、负载有  $\text{MnO}_2$  的改性活性炭的投加量、温度、pH 等)对甲醛去除效率的影响。其复合物最佳制备条件： $\text{KMnO}_4$  浸渍液浓度为  $0.079 \text{ mol/L}$ ，焙烧温度为  $600^\circ\text{C}$ 。最佳吸附条件： $35^\circ\text{C}$ ， $\text{pH} = 7$ 。过酸会破坏  $\text{MnO}_2$  稳定性，过碱会阻碍甲醛的吸附。值得注意的是，负载有  $\text{MnO}_2$  的改性活性炭在吸附甲醛时候也会饱和，使得去除甲醛的效果减弱，所以当饱和之后还要进行脱附再生。

#### 4.1.2. 无机盐改性活性炭纤维去除甲醛

活性炭纤维(ACF)是通过活化含碳纤维制成的。活性炭纤维结构简单，微孔孔径小而均匀，所以与被吸附物的接触面积大，接触均匀，能使吸附材料得以充分利用。但 ACF 的吸附特性不仅和它的孔隙结构有关，还和它的其表面化学性质有关系[9]，只有物理化学性质结合起来才能达到吸附速率快，效率高，容易解吸附的效果。

虽然 ACF 的吸附性相比于活性炭已经有了很大的进步，但是由于其理化性质的限制，还不能对甲醛的吸附产生理想的效果，所以要对其进行改良。有研究发现，负载氨基可以改变活性炭的吸附效果[10]。赵亚娟等[9]研究表明，大多数铵盐处理活性炭纤维都可以提高吸附效率，这是因为无机铵盐在 ACF 材料的表面富集明显提高了 ACF 的表面极性，有利于甲醛的去除。又依据在电镜下观察到不同浓度的同种铵盐在 ACF 表面的分布情况，得出在一定的浓度范围内，同一种铵盐处理 ACF 低浓度比高浓度效果好的结论。

#### 4.1.3. $\text{Sc-TiO}_2\text{-Ac}$ 去除甲醛

二氧化钛是一种白色固体，由于其优异的光催化氧化能力(光腐蚀性、无毒性)，已成为占主导地位的催化剂[10]。 $\text{Sc-TiO}_2\text{-Ac}$  是由  $\text{TiO}_2$  和活性炭在超临界(超临界状态：物质的压力和温度同时超过它的临界压力和临界温度的状态)乙醇条件下制成的一种  $\text{TiO}_2$ -活性炭复合材料[11]。为了验证此种复合物的甲醛去

除能力,黄彪等[11]首先在控制其他条件相同的前提下,比较活性炭、Sc-TiO<sub>2</sub>、活性炭和 Sc-TiO<sub>2</sub>简单混合物去除甲醛的效果。结果表明三种物质对甲醛的去除效果呈递增趋势,虽然活性炭和 Sc-TiO<sub>2</sub>简单混合物在最初吸附甲醛比较慢,但是经过适宜时间后去除效率也可达到 95%。但甲醛在 UV 照射下会可能发生部分解吸的情况。进一步地,他们在超临界乙醇条件下制备出 Sc-TiO<sub>2</sub>-Ac 复合物,解决了甲醛的解吸问题,并使甲醛去除率可达到 100% [11]。这归功于此复合物具有光催化和吸附的协同效应。其中光催化的作用有两个:一是加快降解速率,二是促使被活性炭吸附的污染物向 TiO<sub>2</sub>表面迁移,使活性炭的吸附能力得以恢复,实现原位再生。

## 4.2. 光催化氧化法

光催化是一种新兴的、有着较好前景的技术,它的优点主要是可以在室温下操作,并能在光下降解许多有机物[10]。在室温和大气压力下使用二氧化钛作为催化剂,并在紫外光的照射下,可以将挥发性有机物氧化成二氧化碳和水,最终使室内空气得到净化[5]。然而,大部分降解污染物的研究表明,紫外线或者二氧化钛单独作用时效果并不理想,所以通常采取一些措施来提高甲醛的去除效率,例如把紫外线和二氧化钛结合起来、将 TiO<sub>2</sub>固定在吸附材料上或者加入一些其他物质[12]。

### 4.2.1. 以硅胶为载体

硅胶是一种化学性质极其稳定的物质,和活性炭相似,也具有多孔结构,故可作为吸附剂。刘红敏等[12]把硅胶作为 TiO<sub>2</sub>载体,利用溶胶-凝胶法将改性后的高效 TiO<sub>2</sub>光催化剂负载于球形硅胶上,保持其他条件相同,在设计两个管道内做对比试验,检测最后的甲醛浓度,发现相同时间内以硅胶为载体的光催化甲醛去除率比没有硅胶作为载体的高了 30%。

### 4.2.2. 臭氧光催化

臭氧 O<sub>3</sub>,是一种有特殊气味的淡蓝色气体,具有强氧化性,可杀菌。化学性质极不稳定,在室温下可缓慢分解成氧气。有人将臭氧与光催化技术结合起来探究去除甲醛的效率。卢静霞等[13]研究了 UV/O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>/UV、TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub>三种催化条件下甲醛的去除效率。结果表明:在相同条件,三种催化方法均有降解甲醛的作用,但 TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub>去除效果最好。这是因为除了简单的吸附与降解,光催化还和臭氧发生了协同作用。

### 4.2.3. PANi/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>除甲醛

聚苯胺(PANi)具有良好的氧化还原性和光转换性质(即受光照辐射时能产生电流),并且具导电率高,稳定性好的特点,所以利用它同二氧化钛、二氧化硅可制成一种 PANi/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合催化剂。赵世博等[14]利用 PANi 的导电性和光敏化性,来改变 TiO<sub>2</sub>在紫外和可见光下的光催化性能,并探究不同因素对复合物去除甲醛的影响。结果表明:负载有 PANi 的催化剂比不带有 PANi 的催化剂效果更好。原因有两个,一是 PANi 对甲醛有较强的吸附作用,二是其直接或间接的促进了氧化反应。其他因素,比如 PANi 不同负载量、有机酸和盐酸掺杂、不同负载层数等都可以在不同程度上影响甲醛去除率。

## 4.3. 化学催化氧化法

### 4.3.1. 纳米银去除甲醛

纳米银因其粒径小和具有氧化性的特性,可以作为杀菌剂和催化剂使用。崔俊等[15]利用银氨配离子还原法合成纳米银,在可见光的条件下,以纳米银为催化剂去除甲醛,结果表明加入了纳米银的吸收液比未加入的去除甲醛效果好很多,大约提高 20%左右。

### 4.3.2. 强氧化剂去除甲醛

高锰酸钾和臭氧都是强氧化剂,对甲醛有一定的吸收作用。高锰酸钾溶于水后无论酸性还是碱性都会对甲醛有一定的去除效果,而且不像亚硫酸钠、亚硫酸氢钠去除甲醛后会释放二氧化硫[16]。而臭氧对室内甲醛的去除率可以达到32% [17]。

### 4.3.3. 硫酸铜溶液去除甲醛

硫酸铜中加入碱会生成氢氧化铜,而再与甲醛反应会生成甲酸和氧化亚铜沉淀,从而达到去除甲醛的目的。朱玉玲等[18]探究过pH、硫酸铜浓度、以及络合剂对硫酸铜去除甲醛的影响。结果表明:pH对去除率影响最大,用酒石酸钾钠作络合剂比用EDTA效果好,以硫酸铜浓度为5.0 g/ml, pH = 13.42且用酒石酸钾钠做络合剂时甲醛去除效果最好。

## 4.4. 微生物降解甲醛

### 4.4.1. 微生物处理废水中的甲醛

废水中的有害物质很多,所以必须经过处理达标后才能排放出去,以免造成水体污染。一般除去废水中的甲醛都要利用活性污泥中的微生物降解作用。活性污泥是一种混合物,成分包括细菌、真菌、原生动物、后生动物和藻类等微生物,以及一些他们生存所需的有机和无机物质。有研究表明,温度和pH都会影响微生物的活性,进而影响甲醛的降解率,当pH为5~7,温度在15℃~25℃间升高,对甲醛的降解效果最好。但需要注意,活性污泥虽然可以处理废水,但是不能处理甲醛浓度高的废水,因为高浓度的甲醛会破坏微生物体内的蛋白质、DNA、RNA等,导致微生物的死亡[19]。

### 4.4.2. 微生物处理空气中的甲醛

微生物固定技术是一种选择特定微生物,并将其固定培养在适宜培养基中(其中添加营养元素和各种菌种所需物质)使其发挥作用的一种技术。齐枝花等[20]利用此种方法模拟室内条件去除甲醛,并探究设计的净化装置对甲醛去除效率的影响,结果表明当用固定化微生物空气净化装置处理甲醛时,进气甲醛浓度和气体空床停留时间都对去除效率有明显影响,而循环液流量的影响不大。

## 4.5. 植物吸收法

除了利用一些物理、化学方法去除甲醛外,还有一种天然的去甲醛的方法——植物吸收法。室内植物除了赏心悦目和具有通过光合作用吸收二氧化碳释放氧气的功能外,还可以吸收一些有害气体,例如甲醛。

不同的植物对甲醛的去除能力不同,王兵等[21]用绿萝和芦荟做过对照试验,结果表明在相同条件下,绿萝去除效果更佳。并且在有无光照时,降解效率也不同,在光照时去除效果更好。同时探究了甲醛初始浓度对绿萝去除甲醛效率的影响,可能由于植物的抗逆境生存作用,甲醛会破坏植物体内的酶结构,直接降低酶的活性,间接的对植物细胞的膜脂和蛋白质造成影响,最终导致植物体的损伤,并且这种损伤与甲醛的浓度呈正相关,所以植物对低浓度甲醛的去除效果更好。

植物体去除甲醛的机制有两个,一种为植物吸收与吸附,另一种为甲醛在植物体内的代谢和转化[22]。植物的吸收与吸附主要是依赖于气体通过气孔与皮孔进入细胞内的扩散作用,所以气孔的开放程度和单位面积的气孔数对甲醛的吸收有直接的影响,一般来说,气孔数越多,开放程度越大,吸收效果越好。而甲醛在植物体内的代谢与转化主要是依赖于甲醛脱氢酶和甲酸脱氢酶将其氧化为二氧化碳,然后通过卡尔文循环代谢以达到去除的目的[22]。

## 5. 结语

综上所述,去除甲醛的方法归结起来主要有吸附去除法、化学反应去除法、光催化去除法、微生物

去除和植物去除法。每种方法有各自的利弊,像生物方法去除甲醛可以减少一些副产物对环境的二次污染,但是却不好控制反应条件;吸附剂吸附法容易控制条件,但是却有容量饱和的问题。研究人员往往尝试将不同的方法结合起来提高甲醛的去除效果。所以很多研究综合了不止一种甲醛去除方法。综合目前的研究进展,我们觉得吸附法结合化学反应去除法以及光催化法应该有更好的实际应用前景。但在进行去除甲醛的材料选择上应注意效率性、环保性和经济性。比如,在吸附材料的选择上,活性碳纤维比活性炭的吸附性要好,所以可以尝试用活性碳纤维代替活性炭,应该可以达到更好的效果。再如,二氧化钛、银及其氧化物的环保性明显强于高锰酸钾、硫酸铜等,但考虑到成本问题,建议将前者这一类的材料制备成可以再生循环使用的产品。

## 资助信息

大学生创新训练项目。

## 参考文献 (References)

- [1] 程锦. 甲醛去除实验研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 中北大学, 2015.
- [2] Mariano, S., Wang, W., Brunelle, G., *et al.* (2010) Colorimetric Detection of Formaldehyde: A Sensor for Air Quality Measurements and a Pollution-Warning Kit for Homes. *Procedia Engineering*, **5**, 1184-1187.
- [3] 徐倩. 室内空气中甲醛污染的监测与去除方法研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2007.
- [4] 黄薇. 室内空气中甲醛污染控制研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌大学, 2007.
- [5] Wang, M.Y., Lu, Y.W., Wu, F., *et al.* (2015) Photocatalytic Decomposition of Formaldehyde by Combination of Ozone and AC Network with UV<sub>365nm</sub>, UV<sub>254nm</sub> and UV<sub>254+185nm</sub>. *Procedia Engineering*, **121**, 521-527.
- [6] Broder, I. Corey, P. Brasher, P., *et al.* (1991) Formaldehyde Exposure and Health Status in Households. *Environmental Health Perspectives*, **95**, 101-104.
- [7] 周昕彦, 张芑, 蒋文, 等. 锰氧化物改性活性炭去除空气中甲醛[J]. 环境工程学报, 2015, 9(12): 5965-5973.
- [8] 马国斌. 负载MnO<sub>2</sub>改性活性炭工艺对甲醛吸附去除的效能[J]. 净水技术, 2015, 34(2): 32-36.
- [9] 赵亚娟, 陈睿, 刘阳生, 等. 负载无机铵盐改性活性炭纤维对甲醛去除能力的影响[J]. 环境科学学报, 2010, 30(3): 572-577.
- [10] Huang, Y., Ho, S.S., Lu, Y.F., *et al.* (2016) Removal of Indoor Volatile Organic Compounds via Photocatalytic Oxidation: A Short Review and Prospect. *Molecules*, **21**, 1-20.
- [11] 黄彪, 陈学榕, 江茂生, 等. TiO<sub>2</sub>-活性炭复合材料吸附及光催化净化甲醛的研究[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(3): 38-42.
- [12] 刘红敏, 叶晓江, 连之伟, 等. 静态光催化去除甲醛及其分解产物的研究[J]. 环境化学, 2004, 23(6): 641-645.
- [13] 卢静霞, 张彭义, 何为军. 臭氧光催化降解水中甲醛的研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(1): 27-30.
- [14] 赵世博. 聚苯胺复合金属氧化物光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- [15] 崔俊, 陆浩浩, 徐雄刚, 等. 纳米银的制备及其甲醛去除效果研究[J]. 科技视界, 2012, 3: 48-50.
- [16] 杜前明, 徐倩, 高灿柱. 室内空气中低浓度甲醛的化学吸收去除法[J]. 环境与健康杂志, 2008, 24(1): 42-44.
- [17] 李玉华, 王琨, 赵庆良. 臭氧去除室内空气甲醛的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2008, 24(6): 687-695.
- [18] 朱玉玲, 杜前明, 高灿柱. 硫酸铜去除室内空气中低浓度甲醛的液相吸收法[J]. 环境与健康杂志, 2008, 25(9): 800-802.
- [19] 徐仲均, 程足芬, 林爱军, 等. 活性污泥对甲醛废水的净化性能[J]. 环境工程学报, 2008, 2(9): 1173-1176.
- [20] 齐枝花, 张晓虎, 张胜华. 微生物反应器处理空气甲醛的影响因素分析[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(5): 109-114.
- [21] 王兵, 王丹, 任宏洋, 等. 不同植物和吸附剂对室内甲醛的去除效果[J]. 环境工程学报, 2015, 9(3): 1333-1338.
- [22] 张淑娟, 黄耀棠. 利用植物净化室内甲醛污染的研究进展[J]. 生态环境学报, 2010, 19(12): 3006-3013.

**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[aep@hanspub.org](mailto:aep@hanspub.org)