

• 综 述 •

室内空气甲醛治理措施研究进展

郑 希¹, 田森林²

(1. 云南林业职业技术学院生态与环境工程学院, 昆明 650000, 2. 昆明理工大学, 昆明 650000)

摘要: 甲醛是一种广泛存在于室内的空气污染物, 研究甲醛的治理具有重要意义。阐述了甲醛在室内空气中的危害以及来源, 归纳了治理甲醛的各种方法, 包括通风控制, 污染源控制以及净化处理这几类方法, 其中净化处理中的吸附法是控制室内甲醛污染的发展趋势。

关键词: 甲醛; 通风控制; 污染源控制; 净化处理

中图分类号: X511

文献标识码: A

文章编号: 1001-3644(2015)04-0142-04

DOI:10.14034/j.cnki.schj.2015.04.025

Research Progress on Treatment Measures of Indoor Formaldehyde

ZHENG Xi¹, TIAN Sen-lin²

(Ecology & Environmental Engineering College of Yunnan Forestry Vocational & Technical Institute,
Kunming University of Science & Technology, Kunming 650000, China)

Abstract: Formaldehyde is one of the air pollutants and is widely existed in indoor condition. Thus, the research on the treatment of formaldehyde was of great significance. This paper described harm and sources of formaldehyde in indoor air and summarized various methods of treatment, including ventilation control, pollution sources control and purification treatment. Among these, adsorption method was the development tendency in indoor formaldehyde pollution control.

Keywords: Formaldehyde; ventilation control; control of pollution sources; purification treatment

1 引言

人的生活中, 至少有 80% 的时间是在室内环境中度过, 只有 20% 的时间是在户外活动, 因此, 室内空气质量的优劣与每一个人健康是密切相关^[1]。甲醛作为室内主要的空气污染物, 具有释放周期长、难根治等特点, 对人体的危害很大, 主要表现为对眼睛、皮肤以及呼吸道粘膜有刺激作用, 还可导致头晕、头痛、易疲劳、情绪不稳定和记忆力降低等多种症状, 被世界卫生组织定为可疑的致癌和致畸性的物质。因此, 研究室内甲醛的控制具有重要意义。

2 甲醛的来源

甲醛在室内空气中的来源主要有以下几个方面:

收稿日期: 2015-01-18

作者简介: 郑 希(1985-), 女, 四川南溪人, 2010年毕业于昆明理工大学环境科学与工程学院, 硕士, 讲师, 主要研究方向为环境污染控制。

2.1 装饰材料

甲醛具有加强板材硬度和防虫防腐的能力。因此, 被广泛用于生产粘合剂, 如各种树脂。脲醛树脂是甲醛和尿素在不同的条件下缩合而成, 树脂中一般含有游离甲醛 0.4% ~ 3%^[2]。因此, 用作室内装饰的胶合板、细木工板等人造板中均含有甲醛。除了人造板, 新式家具的制造、墙面、地面的铺设都要使用到粘合剂。这就成为室内空气中甲醛的产生源。在室内装修中, 混凝土外加剂使用不恰当也会成为甲醛的产生源。减水剂是混凝土外加剂的核心材料, 我国目前的减水剂是以萘系产品为主体, 萘系外加剂的主要成分是芳香族磺酸盐与甲醛的缩合物^[3], 因此, 如果不控制甲醛的投入量, 就容易引起甲醛的污染。在室内装饰材料中, 甲醛是位于材料的深层而不是在表面, 其释放是一个连续的、缓慢的、不间断的过程, 释放出来的甲醛浓度在室内不断累集, 导致室内甲醛浓度超标^[4]。如果使用的人造板材是不合格产品, 制造的工艺不

规范, 这就会加剧室内甲醛的污染。因为, 装修所致室内空气甲醛污染具有普遍性、潜在性和长期性。研究表明, 室内甲醛的释放期一般为 3 ~ 15 年^[5]。

2.2 生活和日用化学产品

研究发现化妆品、清洁剂、杀虫剂、消毒剂、印刷墨、纸张等均含有一定量的甲醛, 这也是室内甲醛的释放源, 但比起室内装修而言, 生活中的甲醛释放量就微乎其微了。

2.3 燃料和烟草的不完全燃烧

燃料的燃烧会导致一定程度的甲醛和其它污染物产生, 比如木材、煤、煤油及液化石油气等。人们吸烟产生的烟雾中也会产生甲醛。我国是一个烟草消费大国, 经常吸烟人口总数超过 3.2 亿人。吸烟时从主流烟和侧流烟中排放出大量有毒有害的化学物质。其中主流烟是指吸烟者自己吸入的烟雾, 侧流烟是指排入空气中的烟雾。据研究, 在密闭房间内, 吸一支烟所产生的空气污染量会超出国家大气质量标准的 2.5 倍。一支 400 ~ 500mg 的香烟产生的主流烟含甲醛 20 ~ 90 μg ; 侧流烟含甲醛 1300 μg ^[6]。

3 甲醛的控制措施

甲醛的污染控制主要有通风控制、污染源控制、净化处理这几类方法。

3.1 通风控制

通风控制即通风换气法, 是通过开窗通风或者用机械法通风换气, 这是一种最简单也是最早使用的控制室内空气污染的方法。新建或新装修的住宅只有在通风一定时间后才可完全入住。另外, 真菌、尘埃、细菌等生物污染物可以通过改善通风过滤系统、调控室内空气温度和湿度加以控制。但是冬季里气温较低, 多数家庭减少了开窗的次数, 因此, 通风换气法虽然经济简单, 但是使用上有一定的局限性。

3.2 污染源控制

室内甲醛主要来源于装饰材料中的树脂和涂料, 其释放原因大致为^[7]: ①树脂合成时, 残留未反应的游离甲醛或者已参与反应生成不稳定基团的甲醛, 在加热加压过程中释放出来; ②吸附在胶体粒子周围已质子化的甲醛分子, 在电解质的作用下也会释放出来。因此, 可以通过改进树脂的合成工艺来控制树脂中的甲醛含量以及甲醛释放量。主要有以下几种方法:

(1) 降低甲醛/尿素 (F/U) 比, 采用分批加尿素或增大反应物尿素的量, 从而提高甲醛的转化率, 减少胶液中游离甲醛的含量。李彦涛^[8]等研究发现, 采用“弱碱、中强酸、弱酸、弱碱 4 段式工艺, 不加任何甲醛捕捉剂和交联剂, 压制的胶合板其胶和强度到达了国上标 II 标准, 甲醛释放量也符合 E1 级的规定。

(2) 在脲醛树脂中添加甲醛捕捉剂。在降低 F/U、分批加入尿素的基础上, 再向脲醛树脂中添加甲醛捕捉剂, 降低甲醛含量和释放量。这些捕捉剂往往与甲醛有较高的反应活性, 例如尿素、硫脲、淀粉、三聚氰胺、聚乙烯醇、低级醇等, 而且它们对脲醛树脂还有改性作用。

(3) 对树脂木制品进行后处理。使用氨水、氯化铵或尿素的水溶液对甲醛系树脂胶制得的木制品进行清洗或浸渍, 减少制品在加工或使用的过程中甲醛的释放量。Roffael^[9]通过一些胺盐等化学物质处理人造板, 以降低它的甲醛释放量, 结果表明: 经过处理后人造板的甲醛释放量比未经处理的低, 但缺点是有可能产生氨等新的污染物。

3.3 净化处理

主要采用吸附、催化、等离子体等技术去除空气中的甲醛气体^[10, 11], 一般有以下几种方法:

3.3.1 绿色植物法

在美国宇航局工作的科学家威廉沃维尔发现绿色植物对办公室和居室的空气污染具有很好的净化作用。在众多的居室植物中, 芦荟、龙舌兰、吊兰、虎皮兰等植物对空气中甲醛有较强的吸收能力, 另外, 耳蕨、常春藤、铁树、菊花还能分解地毯、绝缘材料、胶合板中的甲醛^[12]。这些植物可以将甲醛通过自身的代谢反应将其转化为有机酸、糖类物质。研究表明, 在 24 小时照明的条件下, 芦荟、吊兰和龙舌兰能分别吸收 1m³ 空气中所含的 90%、86% 和 50% 的甲醛。但是利用植物去除室内空气中的甲醛只适合低浓度得甲醛, 而且作用时间较慢, 这就决定了这种方法只能作为降解甲醛的辅助手段^[13]。

3.3.2 臭氧氧化法

臭氧氧化法是研究室内甲醛污染最早使用的控制方法。该方法主要是利用臭氧的强氧化性将甲醛氧化成二氧化碳和水。孙剑锋、王智化等^[14]将臭氧和紫外光结合起来去除甲醛, 特别在高浓度的臭氧的条件下, 甲醛的去除效率大大提高。臭氧本身也是一种空气污染物, 在空气中超过一定浓度后对

人体有害。此外,臭氧单独去除甲醛的效率并不高。这些缺陷使得臭氧氧化法不能被广泛应用。

3.3.3 空气负离子技术

该方法使用一定浓度的空气负离子对空气进行净化和消毒。负离子被称为“空气维生素”。通过负离子所带的电荷可以有效地杀菌和消除空气中的污染物。具体操作是以具有明显的热电和压电效应的稀有矿物石为原料加入到墙体材料中,经过装修粉刷后,在与空气的接触中电离空气以及空气中的水分,产生负离子,达到净化室内空气的作用。蒋耀庭^[15]等报道,在室内用人工负离子作用 2h,室内空气中的悬浮微粒、细菌总数和甲醛等的浓度都有明显的降低。

3.3.4 低温等离子体技术净化法

等离子体是由部分电子被剥夺后的原子及原子被电离后产生的正负电子组成的离子化气体状物质,它广泛存在于宇宙中,常被视为是除去固、液、气外,物质存在的第四态。等离子体可分为两种:高温和低温等离子体。高温等离子体只有在温度足够高时才发生。太阳和恒星不断地发出这种等离子体,组成了宇宙的 99%。低温等离子体是在常温下发生的。低温等离子体技术主要有电子束照射法、介质阻挡放电法、沿面放电法和电晕放电法等。等离子体技术脱除甲醛可能包括两种机理^[16]:①由电场产生的电子直接和甲醛作用,从而使甲醛分子降解;②由电场作用而产生各种活性基团如包括 OH, HO₂ 和 O 原子,这些活性基团和甲醛分子之间发生一系列的链反应,最后形成对环境无害的物质(CO₂ 和 H₂O)。黄立维^[17]等利用脉冲电晕放电处理低浓度甲醛,取得较好的效果。竹涛^[18]等在研究低温等离子体法处理甲醛气体时发现:增加电压和功率、降低甲醛初始浓度和气体流速等都会提高甲醛气体的脱除效率。丁慧贤^[19]利用低温等离子体与 Ag/CeO₂ 结合去除空气中的甲醛,在一定的条件下,甲醛的脱除率可达 99%。等离子体技术虽然对甲醛气体有一定的净化效率,但是在净化过程中易产生 CO, O₃ 和 NO_x 等有害的副产物,而且等离子体发生的设备价格昂贵、能耗也较高。

3.3.5 光催化氧化法

光催化氧化是光催化剂在紫外光照射下具有氧化还原能力而净化污染物的方法。该技术起源于 1976 年, Carey 等人率先提出了用 TiO₂ 光催化降解联苯和氯代联苯的新方法,从而开拓光催化氧化

技术在环境污染物治理方面的应用研究^[20]。光催化反应中使用的半导体催化剂有: TiO₂、ZnO、ZnS、CdS、Fe₂O₃、WO₃、SnO₂ 等。由于 TiO₂ 具有化学稳定性好、耐光腐蚀等优点,使其成为目前研究最为广泛的光催化剂。以 TiO₂ 在一定范围波长的紫外光照射下,同时在空气中的氧气和水蒸汽作用下,其表面形成高活性的 -O 和 -OH,从而将甲醛降解成 CO₂ 和 H₂O 等无机物。李玉华等人^[21]用采用玻璃珠作为纳米 TiO₂ 为光催化剂载体,对低质量浓度甲醛进行催化降解,结果表明,0.095g 光催化剂能使 20mg/m³ 甲醛转化率达到 61.3%,随着甲醛浓度增加,甲醛的转化率先降低后增加。俞成林,权红恩,康勇^[22]等使用硅藻土基纳米 TiO₂ 催化剂对甲醛进行降解,通过改变甲醛的初始浓度,反应温度,光照强度和相对湿度,结果表明,硅藻土基纳米 TiO₂ 对甲醛具有持续的吸附和降解作用。程锦,李朝维^[23]等利用低温水解法制备纳米 TiO₂,将所制纳米 TiO₂ 制备成光催化涂料并对其降解甲醛的行为进行研究,结果表明,在一定的条件下,甲醛的降解率可达 93%。熊平^[24]将活性炭等多孔材料的吸附、富集功能与纳米 TiO₂ 光催化降解甲醛反应相结合,得到优异的甲醛降解效果。

但是从目前的研究结果来看, TiO₂ 需要在一定范围的紫外光照下才能发挥催化作用,而太阳光中紫外光的成分极少(不到 5%)。因此,探寻对可见光也能响应的光催化剂就成为研究的最重要目标之一,也是目前国内外研究热点。

3.3.6 吸附法

吸附法分为物理吸附和化学吸附两种。物理吸附主要利用某些具有吸附能力的多孔物质吸附有害物质达到去除污染的目的。吸附过程依靠分子间的作用力、不稳定、易脱附。化学吸附是吸附剂与吸附质形成新的化学键,稳定而不易脱附。常用的吸附剂为颗粒活性炭、沸石、分子筛、多孔粘土、活性炭纤维等。通常情况下,吸附剂通过改性可以增大比表面积和得到适宜的孔径分布,同时还可以根据需要增加表面官能团,增强吸附剂的吸附性能。

研究发现,沸石对室内甲醛、苯等污染物有较好去除效果。活性炭纤维是吸附剂中最引人注目的碳质吸附剂。蔡健^[25]等研究发现,适当条件下用过氧化氢对活性炭纤维改性可提高对甲醛的吸附性能。姜良艳^[26]等将锰氧化物负载于活性炭上用于吸附甲醛,吸附量可以达到空白活性炭的 3.3 倍。

文青波, 李彩亭^[27]等采用污水厂脱水污泥为原料, 氯化锌为活化剂制备污泥基活性炭吸附甲醛, 结果表明, 其吸附性能在一定条件下优于商业活性炭。李慧芳^[28]等采用不同的分子筛进行甲醛的静态吸附实验, 得出高比表面积的分子筛对甲醛的吸附效果最好。朱舜, 姚玉元^[29]利用硼氢化钠还原法制备了活性炭纤维 (ACFs) 载铂 (Pt) 催化剂 (Pt/ACFs), 结果表明, 反应 9h 后甲醛的去除率可达 96.5%, 并将甲醛矿化为二氧化碳。孙康, 蒋剑春^[30]以苯胺为氮源, 在活性炭表面原位聚合、炭化制备掺氮活性炭, 结果表明, 活性炭与苯胺质量比 10:2 条件下制备的掺氮活性炭 (AC₂) 的甲醛平衡吸附量 379 mg/g, 是市售气体净化用活性炭、竹炭的 3~6 倍, 平衡吸附时间为 6h。

4 结 论

目前, 利用活性炭去除室内甲醛的方法已经广泛应用于装修后的居室, 因为活性炭的来源广泛、价格经济、使用方便。但是市面上销售的主要是单纯的活性炭, 而仅仅依靠活性炭的物理吸附, 不仅吸附量有限, 还易产生脱附, 造成二次污染。所以将活性炭改性增强其化学吸附性能, 是该方法得以推广的关键。

参考文献:

- [1] 刘展华, 唐振柱. 室内空气甲醛污染危害与控制[J]. 环境与健康杂志, 2007, 27(6): 463-464.
- [2] 闫金萍. 甲醛及其对人体健康的危害[J]. 化学世界, 2004, 45(10): 558-559.
- [3] 欧朝燕, 赵进红, 杨 红. 室内空气中挥发性有机物污染研究现状[J]. 东南大学学报, 2003, 22(4): 282-286.
- [4] 邵明坤. 胶合板甲醛释放机理及降低措施[J]. 淮阴工学院学报, 2003, 12(1): 80-82.
- [5] 李艳莉, 尹 诗, 黄宝妍. 室内甲醛污染源及其对人体的危害[J]. 佛山科学技术学院学报(自然科学版), 2003, 21(1): 49-52.
- [6] 斯琴高娃, 乌 云, 高小平, 等. 谈室内空气中甲醛污染物的危害及防治[J]. 内蒙古石油化工, 2007, 33(1): 25-26.
- [7] 奚丽荷, 朱忠其. 室内空气中甲醛污染的治理技术[J]. 材料导报, 2007, 21(4): 92-95.
- [8] 李彦涛, 刘德膳, 杨淑兰, 等. 低甲醛释放量脲醛树脂合成工艺的研究[J]. 林产工业, 2004, 30(6): 22-24.
- [9] Kehr E, Roffael E. Moisture and hydrolysis resistance of particleboards, bonded with unmodified and modified UF-resins with low

- content of formaldehyde, using different catalyst systems [J]. Holz als Roh-und Werkstoff, 1993, 51(3): 197-207.
- [10] Zhen Jiao, Peicheng Luo. Adsorption of lean formaldehyde from air with Na₂SO₃ solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 134(1): 176-182.
- [11] Xingfu Tang, Junli Chen. Complete oxidation of formaldehyde over Ag/MnO_x-CeO₂ catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 118(1): 119-125.
- [12] 潘百红. 净化室内空气污染物的观赏植物研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(10): 4065-4066.
- [13] 胡海红, 戴修道. 室内绿化净化功能的研究[J]. 上海建设科技, 1996, 6(6): 37-38.
- [14] 孙剑锋, 王智化, 刘建忠, 等. 臭氧/紫外联合降解甲醛的实验研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(3): 506-510.
- [15] 蒋耀庭, 潘丽娜, 金德林, 等. 人工负离子净化舰艇舱内空气的效果研究[J]. 环境与健康杂志, 1999, 16(5): 277-279.
- [16] Chang M B, Lee C C. Destruction of formaldehyde with dielectric barrier discharge plasmas [J]. Environ. Sci. Technol, 1995, 29(1): 181-186.
- [17] 黄立维, 谭天恩, 施 耀. 高压脉冲电晕法治理有机废气实验研究[J]. 环境污染与防治, 1998, (20): 4-7.
- [18] 竹 涛, 李 坚, 等. 低温等离子体净化甲醛气体的实验研究[J]. 北京工业大学学报, 2008, 34(9): 971-975.
- [19] 丁慧贤. 低温等离子体与催化剂氧化脱除甲醛的研究[J]. 福建工程学院学报, 2012, 10(1): 60-63.
- [20] 孙德智. 环境工程中的高级氧化技术(第一版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [21] 李玉华, 王 琨, 等. 球载纳米 TiO₂ 光催化氧化低质量浓度甲醛[J]. 化学工程, 2009, 37(1): 278-280.
- [22] 俞成林, 权红恩, 康 勇. 硅藻土基纳米 TiO₂ 降解甲醛的实验研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(1): 116-121.
- [23] 程 锦, 李朝维. 纳米二氧化钛光催化涂料的制备及其甲醛降解效果研究[J]. 涂料工业, 2014, 44(11): 41-45.
- [24] 熊 平. 纳米 TiO₂ 光催化降解空气中甲醛的研究[J]. 成都工业学院学报, 2014, 35(4): 54-56.
- [25] 蔡 健, 胡将军, 张 雁. 改性活性炭纤维对甲醛吸附性能的研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(3): 16-20.
- [26] 姜良艳. 活性炭负载锰氧化物用于吸附甲醛[J]. 环境科学学报, 2008, 28(2): 338-341.
- [27] 文青波, 李彩亭. 污泥基活性炭吸附空气中甲醛的研究[J]. 中国环境科学, 2010, 30(6): 727-732.
- [28] 李慧芳. 几种分子筛对甲醛气体吸附性能的研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(1): 122-126.
- [29] 朱 舜, 姚玉元. 活性炭纤维负载金属铂的制备及催化氧化甲醛[J]. 纺织学报, 2014, 35(2): 1-4.
- [30] 孙 康, 蒋剑春. 表面掺氮活性炭的制备及其甲醛吸附性能研究[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(4): 77-82.