

# 甲醛废水的处理方法

同济大学环境科学与工程学院 马雷 同济大学城市污染控制国家工程研究中心 周荣丰

**摘要:**目前处理甲醛废水的一些主要方法有:芬顿法、光催化氧化法、湿式氧化处理等高级氧化技术,二氧化氯法,吹脱法,氧化——吸附法,SBR 工艺等。对这些方法的原理、工艺、效果进行了简单的介绍,并对它们的优缺点进行了综合比较。

**关键词:**甲醛 芬顿法 光催化氧化 湿式氧化

甲醛在化学工业中是一种很常见的化学成分。含甲醛的废水主要来自有机合成、合成橡胶、油漆和涂料、塑料、制革、纺织以及木材粘合剂生产过程等。此外,也可来自内燃机的废气,发电厂的烟道废气,以及一些静态源。

甲醛对人和温血动物的毒性很强,它能刺激皮肤,易引起皮炎,易产生呼吸道刺激、过敏、肺功能异常、肝功能异常、免疫功能异常等。如果人类长期饮用被甲醛污染的水源,会引发头昏、贫血以及各种神经系统疾病。生活饮用水和生活用水中的最高允许浓度为 0.01mg/L,渔业用水中甲醛最高允许浓度为 0.1mg/L。甲醛能与微生物体内的蛋白质、DNA、RNA 直接起反应,导致微生物死亡或抑制其生物活性。超过 200mg/L 后微生物活性几乎完全受到抑制,故高浓度甲醛不适合用生物法处理;且甲醛溶液形态为真溶液,混凝工艺也难以奏效<sup>[1]</sup>。

为此,研究学者对甲醛废水的处理进行了很多的实验研究。目前处理甲醛废水的主要方法有:芬顿法、光催化氧化法、湿式氧化处理等高级氧化技术,二氧化氯法,蒸汽吹脱法,氧化——吸附法,SBR 工艺等。

## 1 主要处理方法

### 1.1 高级氧化法

高级氧化工艺是 20 世纪 80 年代开始形成的处理有毒污染物技术。其特点是通过反应产生羟基自由基,该自由基具有极强的氧化性,通过自由基反应能够将有机污染物有效地分解,甚至彻底转化为无害物质,如二氧化碳和水等<sup>[2]</sup>。

#### 1.1.1 芬顿法

按照 Haber 和 Weiss 提出的经典 Fenton 理论,溶液中的 Fe(II) 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应生成羟基自由基 (HO·) 和 Fe(III),产生的 HO· 和 Fe(III) 再进一步与有机质、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Fe(II) 反应,部分 Fe(III) 被还原为 Fe(II) 继续与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应,与此同时产生了一系列其它自由基团 (如 HO<sub>2</sub>·、O<sub>2</sub>·、R· 等) 参与到反应中,在自由基的作用下有机质被降解、矿化<sup>[2]</sup>。

其中 Fe<sup>2+</sup> 离子主要是作为同质催化剂,而 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 则起氧化作用,此外如果是在酸性条件下,则起催化作用的还有酸。

韩笑,夏代宽<sup>[3]</sup>发现用 Fenton 试剂处理含 1000mg/L 的苯酚和 700mg/L 的甲醛的混合废水样适宜条件是:在常温下反应进行 20min,30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量 6mL,FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 的

投加量为 1.5g,pH 值为 4.0 左右。此条件下可以使苯酚和甲醛的去除率均达到 95% 以上,废水的 COD 去除率达到 85% 以上。

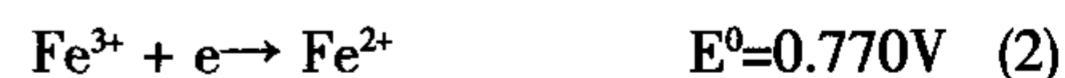
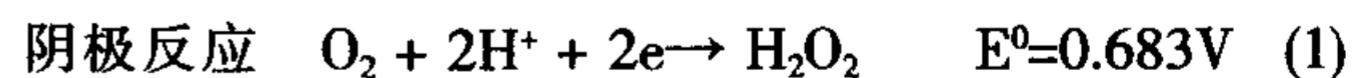
雅非群,马伟<sup>[3]</sup>经过实验发现影响甲醛余量的因素主次顺序为:温度 > [Fe<sup>2+</sup>] > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > 时间。在温度 90℃,Fe<sup>2+</sup> 含量为 3mmol/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.45mol/L, 时间 90min 时的条件下处理水样后,甲醛余量为 6mg/L,去除率达到 97%。

吴超飞,王刚<sup>[4]</sup>在对主要污染物为脲醛树脂胶、甲醛和活性黑 K2BR 染料的广州珠江钢琴厂的洗胶车间废水进行处理时,发现进水 CODCr 在 1353~3074mg/L 范围内,平均值为 2135mg/L;甲醛浓度在 200.7~367.4mg/L 之间,平均值为 291.9 mg/L;但经 Fenton 试剂氧化后出水 CODcr 平均值为 506.3 mg/L,甲醛氧化后浓度平均值为 10.1mg/L。此外还发现影响 Fenton 试剂氧化降解洗胶废水 CODcr 的显著水平为 [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] > [Fe<sup>2+</sup>] > 反应时间 > 反应温度。

在普通 Fenton 的基础上,产生了电 - Fenton 法。它与普通 Fenton 反应一样是自由基反应,产生的·OH 通过:①加成形成高电子云密度的双键;②从烷基和羟基上脱氢;③电子转移等途径对有机物进行降解<sup>[5]</sup>。

胡成生,王刚<sup>[6]</sup>研究了以活性炭粒子为填充电极的填充床式电 - Fenton 反应装置处理自配 300mg/L 甲醛毒性有机废水时发现了影响电 - Fenton 试剂氧化降解甲醛反应的因素显著水平为:反应时间 > pH 值 > 涂膜炭填充比例 > 电压 > [Fe<sup>2+</sup>]。此外发现甲醛氧化反应中 CODcr 去除率仅为 54.6%,原因可能是·OH 的产生量有限,不足以实现甲酸进一步矿化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。

电 - Fenton 法相比普通 Fenton 法之下,就是多了电极反应:



电 - Fenton 反应是由扩散过程、吸附过程、电极反应过程、Fenton 自由基反应过程和脱附过程等几部分构成。由于电化学反应及自由基反应的复杂性,在电 - Fenton 反应体系中还可能并存甲醛的电极氧化、氧化产物电极还原等其它过程,对甲醛的处理效果是多种过程共同作用的结果<sup>[6]</sup>。

#### 1.1.2 光催化氧化法

1974年 Honda 等人首先发现  $TiO_2$  在光照条件下可将水分解为  $H_2$  和  $O_2$  后，光催化氧化法迅速应用于废水处理。实践证明，众多难降解有机物均可被有效去除或降解，且在较短的时间内可取得非常显著的效果。

光催化氧化法中可采用多种催化剂，最常用的是  $TiO_2$ 。一般认为，光催化剂的活性是由催化剂的吸收光能力、电荷分离和向底物转移的效率决定。 $TiO_2$  的光催化作用主要源于自身特殊的电子结构和良好的光电特性。在光的照射下， $TiO_2$  可产生高活性的光生电子 ( $e^-$ ) 和光生空穴 ( $h^+$ )。在  $TiO_2 - H_2O$  体系中， $e^-$ 、 $h^+$  在电场的作用下分离，迁移至  $TiO_2$  粒子的表面，并分别被溶液中的有机物和溶解氧等俘获，生成氧化能力及反应活性极强的羟基自由基等，从而能够将水体中的有机物直接氧化为二氧化碳和水等无机小分子。

赵莲花等研究利用  $WO_3$  光催化氧化法处理甲醛废水，COD 去除率达 65.4%。

S. T. Christoskova [7] 研究表明基于二氧化钛的催化氧化在中性条件下可以净化含甲醛的废水。废水中甲醛的浓度为 0.5–10g/L，在 pH=7.0，298K 和催化剂浓度为 2g/L,150min 时即可将 90% 的甲醛转化为  $CO_2$ 。

但王玉军 [8] 研究发现与中性条件相比，酸性和碱性条件都可以加快甲醛的降解速度，且碱性条件更有利于甲醛的降解。造成以上差别的原因在于：在碱性条件下， $OH^-$  可以直接与  $TiO_2$  经光照产生的空穴反应，生成  $OH\cdot$ ，加快氧化反应的进行，同时由于甲醛是先被氧化成甲酸，再氧化成  $CO_2$  和  $H_2O$ ，因此碱性条件有利于反应向正反应方向移动，进一步加快反应速度；在酸性条件下，由  $TiO_2$  在光照下产生的  $e^-$  与被  $TiO_2$  吸附的  $O\cdot^-$ 、 $O_2\cdot^-$ 、 $O_2^{2-}\cdot$ 、 $O_3\cdot^-$  结合，形成  $H_2O_2$ ，加快氧化反应速度，且  $H_2O_2$  还能经过一系列反应生成氧化性更强的  $\cdot OH$ ，进一步加快反应速度。此外催化剂 ( $TiO_2$ ) 用量也可以显著影响甲醛的降解速度，降解速度随催化剂用量的增加而加快；总的来说，在试验范围内，光催化降解反应接近于零级反应；外加氧化剂  $H_2O_2$  即使在没有紫外光时也可以很快地将甲醛氧化。试验表明，光催化氧化法可有效处理低浓度甲醛废水。

### 1.1.3 湿式氧化法

因为高浓度甲醛阻碍生物处理，而湿式氧化技术在高温高压下能将难降解、有毒有害物质氧化为二氧化碳和水，从而达到去除污物的目的。所以湿式氧化也成为了很吸引人的方法。

Adria'n M.T.Silva [9] 发现无外加催化剂下，含甲醛的废水在 180–315°C 和 20–150bar 下，其中的有机和无机碳会选择性的成为二氧化碳和水，而不会产生氮氧化物、硫氧化合物、氯化氢、飞灰等。外加催化剂下，反应时间变短，反应条件要求也较低，温度和压力分别是 130–250°C 和 10–50bar。它与常规方法相比，适用范围广、处理效率高、二次污染小、氧化速率快，但要求温度高 (150–350°C)、压力大 (0.5–20MPa)，因而一次性投资较高。

### 1.1.4 超声联合氧化技术

在高频 (16kHz – 100MHz) 声波的作用下，液体在极端情况下产生自由基，进行污染物的氧化破坏。同时超声波在液体介质中产生“空化现象”，即由于超声波的周期性波动，对液体介质形成压缩/舒张作用，使空化气泡形成、增大、崩溃，整个过程可在极短时间 (<10μs) 内完成。而且在气泡崩溃后伴随着气泡周围空间产生瞬间的高温和高压 (温度高达 5000°C，压力高达 50MPa) 并且释放出大量的能量，使得污水中难降解物质得到降解。

闫冰 [10] 考察了超声/ $H_2O_2$  联合氧化技术降解水中有机污染物的可行性，试验结果表明超声波降解甲醛能够达到较高的降解率，但反应速率不高。超声波降解甲醛的反应符合一级反应动力学模式，降解随初始浓度的降低反应速率升高；在碱性区域甲醛的降解率出现大幅度的增加。

## 1.2 二氧化氯法

二氧化氯是一种优良的杀菌消毒剂、漂白剂和高效氧化剂，其有效氯含量高达 26.3%，是氯气氧化能力的 2.63 倍，是四种常用杀菌消毒剂 ( $O_3$ 、 $ClO_2$ 、 $Cl_2$  和氯胺) 中综合性能最好的。但到目前为止，开展  $ClO_2$  处理工业废水方面的研究不多。 $ClO_2$  作为一种强氧化剂，随着其制造成本的降低及发生量的增大，今后在工业废水处理中应该会逐步得到应用。

岳钦艳 [11] 在研究浓度为 8.25mg/L 的甲醛模拟废水时，发现纯  $ClO_2$  在中性 pH 条件下对甲醛的去除率最高，大约为 82%；而在强酸性及强碱性条件下，去除率低于 80%，且强酸性条件下及强碱性条件下的去除率相差不大。此外对纯  $ClO_2$  而言，与甲醛反应非常迅速，30min 后甲醛去除率最高，时间再增加，甲醛的去除率趋于下降。所以在实际水处理应用中，采用 10min 的氧化反应时间既经济又可达到良好的去除效果。

## 1.3 蒸汽吹脱法

因甲醛易溶于水，沸点低且易挥发，张蕾 [12] 对 7300mg/L 高浓度甲醛制药废水进行蒸汽吹脱法预处理时，发现蒸汽加热搅拌吹脱一次甲醛的去除率达 96%。吹脱挥发出来的甲醛气体经回收后，可作为生产原料，配成质量分数为 30% 的甲醛溶液即“福尔马林”试剂，亦可在锅炉中焚烧，作为其热源。

闫百兴将甲醛废水经雾化器雾化后，喷洒在刚从锅炉出来的炉渣上，甲醛废水遇高温和氧后，会立即裂解成为二氧化碳和水蒸气，接着通过集气罩、排气筒，最终可以排入大气。而所剩的微量甲醛，可经多孔炉渣吸附。对甲醛含量为 25000mg/L 的废水进行处理后，发现甲醛的处理率也在 96% 以上。

## 1.4 生物处理法

熊正为 [13] 对可生化性较好，甲醛浓度为 60~220mg/L 的废水用 SBR 工艺处理时，考虑到其中 N、P 含量较低。因此需适当增加 N、P 营养元素，除此之外还要提高 DO 浓度，使 DO 控制在 2~4mg/L，以提高活性污泥的活性；但当停止曝气进入沉淀时，在 DO 浓度偏高时，有利于丝状菌生长，造成污泥颗粒较松，沉降性能不好。因此，在反应中适当投

加絮凝剂硫酸亚铁(投加量8~14mg/L),以改善沉降性能,同时也可在整个反应中抑制污泥膨胀现象发生。处理后甲醛浓度小于1.7mg/L。

除此之外,因低能耗和污泥产量少,对厌氧处理也进行过广泛的研究。但是,毒性物质会扰乱厌氧反应室。一些研究已经开始着力于甲醛的厌氧生物处理,但对于它们的作用还没有达成共识,也没有确定最有效的系统。S.V.W.B.Oliveira<sup>[14]</sup>研究了浓度为26.2—1158.6mgHCHO/L的水在恒温为35度的水平流厌氧固定污泥反应器中的甲醛的降解和毒性变化。甲醛和化学需氧量的去除率分别是99.7%和92%。但与其它文献中所述不同的是,在降解过程中产生的是五个碳原子的挥发性脂肪酸,而不是甲酸和甲醇之类。

### 1.5 石灰法

M.MOUSSAVI<sup>[15]</sup>的研究表明,石灰可用作甲醛废水的预处理,它可使得甲醛浓度保持在对生物处理系统安全的范围。去除率取决于温度和甲醛初始浓度,而石灰可放出大量的热。此外还发现单独的氢氧化钠或氯化钙都不可与甲醛反应,说明实际起作用的是氢氧化钙。在温度为92度,甲醛浓度为10000ppm,石灰与甲醛的克分子比为0.1时,甲醛去除率大于99.9%。但只有当甲醛浓度大于100ppm时,才与氢氧化钙反应。

还有其它一些方法也可从液相中去除甲醛,但因需要高热耗和较高的操作技术,所以无法得到实际应用。

## 2 方法比较

就目前的研究进展来看,一般都是将高级氧化处理作为工业有机废水的预处理技术使用,将工业有机废水中有机污染物的浓度降至较低范围,同时增加工业有机废水的可生化性(考察BOD<sub>5</sub>/CODCr),而后再根据高级氧化法处理结果,辅之以适当的后续处理方法。但总的来说,运转费用过高、氧化剂消耗量大等缺点使其普遍应用受到限制。高级氧化过程与传统工艺结合是近年来高级氧化技术的应用方向。高级氧化法中芬顿法和光催化法研究的较多。前者适合含较高浓度的甲醛的废水的处理,后者适合较低浓度的。

蒸汽吹脱法适合于很高浓度的甲醛废水中甲醛的处理,投资和运行费用少,操作简单,适用于小型企业,处理后的污染物浓度很低,不存在二次污染。

二氧化氯作为新兴的废水处理技术,研究也不多。它和生物处理法一样较为适合低浓度甲醛废水的处理。

混合法可以集合各种工艺方法的优点,不管是从经济上还是在实际操作来说,都有可能更加符合实际需要。高华星<sup>[16]</sup>研究发现,单独采用氧化、调pH、絮凝以及吸附单元操作处理含甲醛废水,对废水的COD去除虽说有一定效果,但单独使用投加量很大。而采用NaClO氧化-调pH值-Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>絮凝-活性碳吸附串联工艺后,不仅对废水COD的去除效果明显,药剂用量也适中。

## 3 结论

考虑到各种方法各有优缺点,在实际操作中还要针对

具体的情况来选择处理方法或多种方法联合使用以尽量克服各种方法的局限性,发挥各自优势,以达到最佳处理效果。对于传统的单一的处理技术,应改进其工艺中的不足之处。积极开发新型处理方法,对于国外研究的最新技术,应根据我国实际情况加强研究,应用于实践。

### 参考文献:

- [1] 韩笑,夏代宽.Fenton试剂处理苯酚和甲醛废水的研究.硫磷设计与粉体工程,2004,6:25-28
- [2] 孙德智.环境工程中的高级氧化技术 [M].北京:化学工业出版社,2002
- [3] 雅非群,马伟等.“Fenton”法去除废水中甲醛的工艺研究.水处理信息报导,2005,4
- [4] 吴超飞,王刚等.催化氧化法处理含甲醛毒性有机废水的工程试验.环境工程,2002,20(2):7-9
- [5] Bossmann SH, Oliveros E, G b S et al.New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction.J .. Phys. Chem. A , 1998 , 102 (28): 5542-5550.
- [6] 胡成生,王刚等.含甲醛毒性废水电-Fenton试剂氧化技术研究.环境科学,2003,24(6):106-111
- [7] S. T. Christoskova , M. Stoyanova.Catalytic degradation of CH<sub>2</sub>O and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH in wastewaters.Water Research . 2002.36 (9) : 2297-2303
- [8] 王玉军,贺华阳等.光催化氧化法处理甲醛废水的研究.化工环保,2003,23(6):311-313
- [9] Adria'n M. T. Silva.Catalytic and Noncatalytic Wet Oxidation of Formaldehyde.A Novel Kinetic Model. Ind. Eng. Chem. Res.2003, 42: 5099-5108
- [10] 闫冰.超声波/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>联合工艺处理有机废水.哈尔滨工程大学,2004
- [11] 岳钦艳,高宝玉等.二氧化氯处理苯酚和甲醛废水的研究.山东环境,1998,3:3-5
- [12] 张蕾,郭生友等.高浓度甲醛制药废水处理工程设计探讨.工业水处理,2005,25(1):66-68
- [13] 熊正为,彭丽华.厌氧酸化-SBR法处理甲醛废水.工业水处理,2001,21(10):38-40
- [14] S. V. W. B. Oliveira , E. M. Moraes 等.Formaldehyde degradation in an anaerobic packed-bed bioreactor. Water Research, 2004, 38 (7) : 1685-1694
- [15] M · MOUSSAVI 等 .Chemical Pretreatment of Formaldehyde-Containing Effluents. Environ Sci Technol,2002, 36:3822-3826
- [16] 高华星,程树军等.用氧化-调pH值-絮凝-吸附工艺处理含甲醛废水.大连铁道学院学报,1998,19(2):45-47