

Paweł KOWALIK
Jeremi NAUMCZYK
Politechnika Warszawska

USUWANIE FORMALDEHYDU ZE ŚCIEKÓW METODAMI CHEMICZNYMI

Badano skuteczność utleniania formaldehydu za pomocą procesów chemicznego utleniania: Fentona, ozonowania w środowisku alkalicznym i ozonowania dodatkiem nadtlenu wodoru. Zbadano wpływ parametrów, takich jak stężenia reagentów O_3 , H_2O_2 , Fe^{2+} i czasu reakcji. Badania prowadzono na roztworze wodnym FA, którego stężenie wynosiło 500 mg/l, i na ściekach przemysłowych, których ChZT i stężenie FA wynosiły odpowiednio 1372 mg/l O_2 i 192 mg/l. Proces Fentona był prowadzony przy pH 3. Otrzymane wyniki wskazywały, że proces ten jest najskuteczniejszy w rozkładzie formaldehydu zarówno w przypadku roztworu wodnego, jak i ścieków przemysłowych. Optymalne dawki H_2O_2/Fe^{2+} wynosiły: 2000/1000 mg/l dla roztworu wodnego i 1000/250 mg/l dla ścieków. ChZT i stężenie FA zmniejszyły się odpowiednio o 59,6 i 79,5% w przypadku roztworu wodnego oraz o 30,5 i 89,6% w przypadku ścieków przemysłowych. W związku z tym proces Fentona ma duże szanse znaleźć zastosowanie w podczyszczaniu ścieków formaldehydowych.

1. Wprowadzenie

Formaldehyd (FA) jest jedną z toksycznych substancji występujących najczęściej w ściekach przemysłowych. Stosuje się go powszechnie, m.in. do produkcji żywic fenolowo-, mocznikowo-, melaminowo- i poliacetylowo-formaldehydowych. Są one wykorzystywane jako kleje i spoiwa przy wytwarzaniu płyt paździerzowych, wiórowych i pilśniowych oraz sklejek.

FA jest także ważnym produktem w syntezie organicznej, głównie w syntezie pochodnych acetylenowych. Używany jest np. do produkcji tarnoformu, czyli kopolimeru acetalowego, otrzymywanego w procesie polimeryzacji trioksanu (trimer FA). Znajduje on też zastosowanie w produkcji klejów, barwników, farb i lakierów. Jest także składnikiem kąpieli stosowanych w przemyśle włókienniczym. Bywa stosowany w przemyśle papierniczym, fotograficznym, garbarskim, gumowym, rafineryjnym, odlewniczym i w budownictwie. W medycynie i biologii FA jest stosowany w postaci formaliny lub paraformaldehydu (trimeru uwalniającego monomer FA po rozpuszczeniu w wodzie) do dezynfekcji oraz jako środek konserwujący i utrwalający preparaty medyczne i biologiczne.

Służy również do dezynfekcji gleby i zaprawiania ziarna. Niekiedy FA dodawany jest do żywności i kosmetyków w celu ich konserwacji.

Związek ten oddziałuje toksycznie na organizmy żywe, hamując fizjologiczną działalność komórek przez tworzenie trwałych połączeń z grupami aminowymi białek. FA powoduje też uszkodzenie DNA, mutacje u mikroorganizmów i w komórkach ssaków, a więc stwarza ryzyko nowotworów. FA wykazuje działanie toksyczne na organizm ludzki, powodując uszkodzenie ośrodkowego układu nerwowego, układu pokarmowego, krwionośnego oraz skóry.

Ze względu na niekorzystne oddziaływanie FA na wody naturalne (pogorszenie właściwości organoleptycznych wody oraz zahamowanie procesów samoczyszczania) należy go usunąć ze ścieków. W tym celu można stosować metody biologiczne lub chemiczne. Metody biologiczne są skuteczne przy stężeniach formaldehydu w ściekach do 300 mg/l [9]. Przy wyższych stężeniach oczyszczanie biologiczne staje się nieefektywne ze względu na toksyczny wpływ formaldehydu na mikroorganizmy.

Możliwe jest zaadaptowanie mikroorganizmów do wysokich stężeń HCHO w ściekach. Jest to jednak proces długotrwały, a po zaadaptowaniu mikroorganizmów proces oczyszczania zachodzi wolno i wymaga długiego czasu zatrzymywania ścieków w bioreaktorze.

Eiroa i in. przeprowadzili badania biologicznego oczyszczania ścieków zawierających wysokie stężenia FA [5]. Stwierdzili, że możliwe jest biologiczne oczyszczanie takich ścieków o stężeniu FA do 3000 mg/l. Proces ten wymaga jednak długiego czasu zatrzymania ścieków w bioreaktorze (ponad 2 doby), co powoduje konieczność budowy bioreaktorów o bardzo dużych rozmiarach. Stężenie FA w niektórych ściekach przemysłowych może wynosić nawet od 3 do 10 g/l [1, 6, 14], co przekracza zdolności ich oczyszczania przez mikroorganizmy w jakimkolwiek procesie biologicznym.

Metoda łącząca proces chemiczny i biologiczny polega na dodaniu do stężonych ścieków formaldehydowych siarczanu(IV) sodu. Tworzy on z formaldehydem związek zespolony, który jest dobrze biodegradowalny.

H.R. Lotfy i I.G. Rashed [9] badali rozkład biologiczny FA w ściekach bez dodawania do nich Na_2SO_3 oraz z dodatkiem Na_2SO_3 . W pierwszym przypadku proces zachodził słabo i po jego zakończeniu (po 30 dniach) stężenie FA spadło nieznacznie, a wartość BZT była bardzo niska. Gdy do ścieków dodano Na_2SO_3 rozkład biologiczny FA zachodził bardzo dobrze. Stężenie FA po zakończeniu procesu znacznie spadło. Nastąpił też bardzo duży wzrost BZT.

Stosowanie utleniania chemicznego prowadzi zazwyczaj do zmniejszenia stężenia FA i podczyszczenia ścieków umożliwiające ich dalsze oczyszczanie biologiczne. Najczęściej stosowane są tzw. Wysokoefektywne Procesy Utleniania (AOPs). Procesy te polegają na wytworzeniu w wyniku różnych reakcji chemicznych rodników hydroksylowych. Są one bardzo silnymi utleniaczami i są w stanie utlenić większość związków organicznych. Rodniki $\text{OH}\cdot$ są nieselektywne, tzn. reagują ze wszystkimi związkami organicznymi znajdującymi się

w ściekach oraz z niektórymi nieorganicznymi. Do najważniejszych AOPs można zaliczyć procesy: Fentona, foto-Fentona, elektro-Fentona, O_3/OH^- , O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$ oraz ozonowanie katalityczne (katalizatory mogą być homogeniczne, np. jony Mn^{2+} , lub heterogeniczne, np. TiO_2), ozonowanie katalityczne z UV i utlenianie fotokatalityczne.

Przeprowadzone badania dotyczyły usunięcia FA występującego w ściekach przemysłowych za pomocą wymienionych procesów. Badania te były prowadzone głównie na roztworach wodnych FA sporządzonych z formaliny, która zawierała 37% $HCHO$ i 10% CH_3OH . Wyniki tych badań świadczą, że FA jest dość „oporny” na utlenianie chemiczne.

Parisheva i inni [15, 16] badali utlenianie ozonem FA w roztworze wodnym. Przy pH 3,5 uzyskali oni maksymalnie 58% spadek stężenia FA, a przy pH 10 tylko 34% spadek. Badano roztwór o stężeniu FA 100 mg/l. Ci sami autorzy uzyskali znacznie lepsze wyniki, gdy ten sam roztwór poddali procesowi ozonowania katalitycznego. Jako katalizatory stosowano mieszaninę MnO_2 i MoO_3 oraz sam MnO_2 . W pierwszym badanym przypadku (MnO_2 : MoO_3 w stosunku 5:1) przy pH 10 stężenie FA spadło o 88%. W drugim przypadku w tych samych warunkach uzyskano wynik niewiele gorszy – 85% [16].

Parisheva i inni [16] badali także proces utleniania FA za pomocą połączonego działania ozonu i nadtlenu wodoru (O_3/H_2O_2). Osiągnięty wynik był lepszy niż w przypadku ozonowania katalitycznego. Przy stężeniu FA 100 mg/l, H_2O_2 – 3400 mg/l, pH 3,5 i czasie reakcji 40 min osiągnięto 99% spadek stężenia tego zanieczyszczenia. Podwyższenie wartości pH do 10 obniżyło stopień redukcji stężenia FA do 89%. Obniżenie stężenia H_2O_2 do 340 mg/l przy pH 3,5 pozwoliło na usunięcie tylko do 90% FA.

Christoskova i Stoyanova [2] badały utlenianie FA w procesie katalizy heterogenicznej. Katalizatorem był tlenek niklu w formie zawiesiny o stężeniu do 2g/l, a utleniaczem gazowy tlen dostarczany w sposób ciągły. Po 150 minutach reakcji 90% FA uległo utlenieniu do CO_2 i H_2O .

Moussavi i inni [11] badali utlenianie FA w procesie ozonowania katalitycznego z H_2O_2 . Jako katalizator stosowany był MgO . Badaniu poddano roztwór FA o stężeniu 7000 mg/l. Przy pH 8, dawce MgO 5 g/l, 3060 mg/l H_2O_2 i ozonu 0,153 g/l/min uzyskano 79% spadek stężenia FA i 65,6% spadek ChZT po 120 min procesu. Gdy tak oczyszczone ścieki poddano procesowi oczyszczania biologicznego w reaktorze SBR, po 22 h uzyskano całkowite usunięcie FA i spadek ChZT o 98% (<60 mg O_2 /l).

Najwięcej badań przeprowadzono nad utlenianiem FA z zastosowaniem procesu Fentona i procesów podobnych. Kajitvichyanukul i inni [8] badali proces oczyszczania ścieków zawierających FA i metanol w stężeniach odpowiednio 0,333 M i 0,0079 M. Przy stężeniu 0,667 M H_2O_2 i 0,0667 M $Fe(II)$, w czasie reakcji 80 min osiągnęli 90% spadek stężenia FA i 72% spadek stężenia metanolu. Należy przy tym zaznaczyć, że metanol utleniał się do FA. Przy tych

samych stężeniach reagentów po procesie foto-Fentona stężenie FA spadło o 94%, a metanolu o 79%. Mniejsze stężenia reagentów dały gorszy rezultat obu procesów.

Murphy i inni [12] do reakcji stosowali różne sole Fe(II) i Fe(III). Utleniając FA przy jego stężeniu 800 mg/l i przy stosunku H_2O_2 : FA 6:1, po 90 min osiągnęli 95% spadek jego stężenia. Zwiększenie dawki H_2O_2 do 10g/l pozwoliło na pełną eliminację FA, niezależnie od stosowanej soli żelaza.

Podobny efekt utleniania FA osiągnięto w procesie elektro-Fentona [3, 4]. Kajitvichyanukul i inni [8] badali również utlenianie FA i metanolu w procesie H_2O_2 /UV. Przy czasie reakcji oraz stężeniach utlenianych zanieczyszczeń i H_2O_2 , takich samych, jak w procesie Fentona, uzyskali nieco gorszy wynik – 78,8% spadek stężenia FA i 48,6% spadek stężenia metanolu. Przy mniejszych stężeniach H_2O_2 rezultat utleniania był gorszy.

Przedstawione wyniki badań wskazują, że można niemal całkowicie utlenić FA w ściekach przemysłowych. Wiąże się to jednak z dużym zużyciem utleniacza, a więc i z dużymi kosztami takiego procesu. W ściekach przemysłowych oprócz FA występują również inne związki wykorzystujące utleniacz, przez co jego zużycie będzie jeszcze większe. W ten sposób utlenieniu uległyby też substancje, które się łatwo utleniają w procesach biochemicznych. W większości ścieków formaldehydowych występują jednak inne substancje toksyczne i odporne na biodegradację, co czyni zastosowanie AOPs uzasadnionym. Jeżeli utlenianie chemiczne miałoby służyć tylko do podczyszczania ścieków, po którym nastąpiłoby ich dalsze oczyszczanie biologiczne, to zużycie utleniacza byłoby wtedy dużo mniejsze. W takim przypadku najlepszy wydaje się być proces Fentona.

W artykule przedstawiono wyniki pracy, której celem była m.in. ocena możliwości zastosowania utleniania chemicznego do podczyszczania ścieków zawierających znaczne ilości FA. Przeprowadzono badania na roztworze wodnym FA. W pracy przedstawiono też opublikowane wcześniej wyniki, dotyczące oczyszczania ścieków z produkcji tarnoformu [13]. Uzyskane wyniki zestawiono z rezultatami wcześniejszych badań ścieków pochodzących z produkcji tarnoformu. Ma to na celu porównanie ze sobą wyników otrzymanych dla roztworu FA z wynikami uzyskanymi dla ścieków rzeczywistych. Badano następujące procesy: działanie nadtlakiem wodoru, ozonowanie w środowisku alkalicznym przy pH 12,0 i 12,5 (O_3/OH^-) (niestosowane dotychczas w badaniach nad oczyszczaniem ścieków formaldehydowych) oraz proces Fentona.

2. Metodyka badawcza

Badania były prowadzone na roztworze wodnym FA (37% FA i 10% CH_3OH) oraz próbce rzeczywistych ścieków przemysłowych z produkcji tarnoformu: FA 192 mg/l, ChZT 1372 mg/l O_2 . Utlenianie nadtlakiem wodoru oraz

proces Fentona prowadzono w zlewce o pojemności 1,5 l. Próbkę o objętości 1 l cały czas wolno mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego. Ozonowanie prowadzono w reaktorze cylindrycznym o średnicy 80 mm i objętości próbki 1 l. Stosowano ozonator laboratoryjny firmy Sander o wydajności 250 mg/h. Pozostały po reakcji ozon był absorbowany w dwóch płuczkach z roztworem KJ.

Wolny FA oznaczano w pierwszej serii badań metodą spektrofotometryczną z chlorowodorkiem fenylohydrazyny [7]. W metodzie tej nie przeszkadzał metanol. W dalszych badaniach stosowano metodę miareczkową z siarczanem (IV) sodu [10], gdzie FA oznaczano zarówno jako wolny, jak i spolimeryzowany. ChZT oznaczano zgodnie z PN-ISO 6060 i PN-ISO 15705 (metoda zminiaturyzowana). Oznaczenia te wykonywano po usunięciu pozostałego nadtlenu wodoru za pomocą katalazy.

Roztwór katalazy przygotowano przez rozcieńczenie roztworu handlowego katalazy (Sigma-Aldrich) o objętości 2,941 ml (23000 U/mg białka, 34 mg białka/ml) wodą redestylowaną do objętości 50 ml. W ten sposób otrzymano roztwór o stężeniu 45997,24 U/ml. Wiedząc, że 1 U katalazy w temperaturze 20°C rozkłada 1 μmol H_2O_2 w czasie 1 min, obliczono objętość rozcieńczonego roztworu katalazy potrzebną do rozłożenia pozostałego H_2O_2 . W praktyce zastosowano dwu-, trzykrotny nadmiar katalazy ze względu na niekorzystne warunki środowiska. Całkowite usunięcie H_2O_2 potwierdzano jodometrycznie. Pozostałe po reakcji H_2O_2 i ozon opuszczający środowisko reakcji oznaczano metodą jodometryczną.

3. Przebieg badań i uzyskane wyniki

Utlenianie nadtlakiem wodoru

W badaniach przeprowadzonych z roztworem FA początkowe stężenie tego związku wynosiło 896 mg/l. Zastosowano H_2O_2 w dawkach 2000 i 3000 mg/l. Po czasach reakcji 30 i 60 min uzyskano spadek stężenia FA do wartości odpowiednio: 830 i 812 oraz 790 i 778 mg/l. Zastosowanie 3000 mg/l H_2O_2 dało więc wynik niewiele lepszy niż 2000 mg/l, a znaczna część H_2O_2 nie uległa reakcji (2770 mg/l pozostało w roztworze po reakcji).

Otrzymane wyniki świadczą, że utlenianie nadtlakiem wodoru jest mało skuteczne. Uzyskany spadek stężenia FA jest mały, nieznacznie mniejszy niż podany w literaturze [15, 16], a ilość H_2O_2 , którą trzeba usunąć po procesie, jest zbyt duża.

Ozonowanie w środowisku alkalicznym

Proces ten przeprowadzono z zastosowaniem roztworu FA o stężeniu 540 mg/l przy dwóch wartościach pH. W pierwszym przypadku pH doprowa-

dzano do wartości 12,0 za pomocą roztworu NaOH. Po czasach reakcji 60, 90 i 120 min stężenie FA zmalało do wartości odpowiednio: 420, 372 i 330 mg/l, czyli nie więcej niż o 39%. Wartość pH systematycznie malała odpowiednio do: 10,7, 9,5 i 9,0. Było to wynikiem powstawania HCOOH, tj. bezpośredniego produktu utleniania FA.

Przy pH 12,5 po tych samych czasach reakcji stężenie FA spadło do wartości odpowiednio: 420, 378 i 335 mg/l (maksymalnie o 38%). Uzyskano więc wynik praktycznie taki sam, jak dla pH 12. Spadek wartości pH był dużo mniejszy – do wartości 12,3 po 120 min, co było spowodowane znacznie większą ilością dodanego NaOH.

Uzyskane wyniki porównano z rzeczywistymi parametrami uzyskanymi dla ścieków rzeczywistych o stężeniu początkowym FA 261 mg/l i wartości ChZT 1372 mg/l O₂, przedstawionymi w pracy [13]. Wyniki badań zestawiono w tab. 1. Spadek stężenia FA po 8 h wyniósł ok. 22%, a spadek wartości ChZT o 29%. Nastąpił także spadek wartości pH z 12,0 do 10,7. Ilość nieprzereagowanego ozonu opuszczająca środowisko reakcji po 8 h była znaczna i wynosiła ponad 80%.

Tabela 1. Wyniki ozonowania ścieków przy początkowym pH 12, na podstawie [13]

Czas [h]	FA [mg/l]	ChZT [mg/l O ₂]
0	261	1372
1	246	1284
4	210	1197
8	203	989

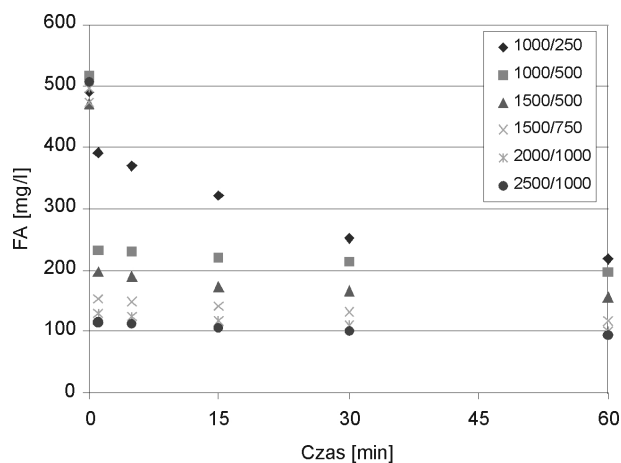
Proces Fentona

Przeprowadzono obszerne badania na roztworze wodnym o stężeniu FA od 468 do 540 mg/l i ChZT od 657 do 756 mg/l O₂. W badaniach tych zastosowano następujące dawki H₂O₂/Fe²⁺: 1000/250, 1000/500, 1500/500, 1500/750, 2000/1000 i 2500/1000 mg/l. Dla każdej z badanych dawek przeprowadzono dwie serie badań, a otrzymane wyniki uśredniono.

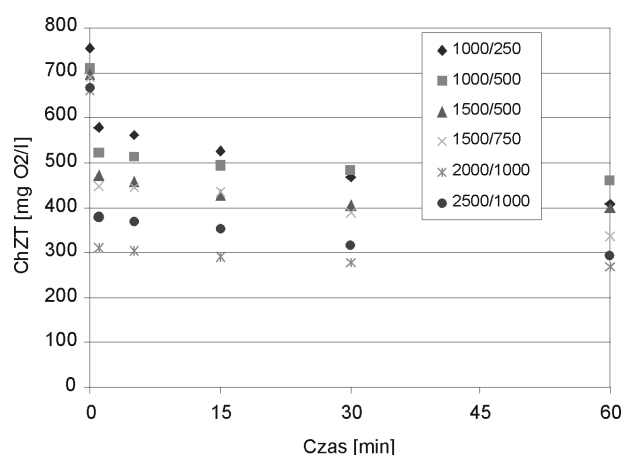
Badania nad oczyszczaniem ścieków, opisane także we wcześniejszej pracy [13], przeprowadzono z próbką o stężeniu FA 192 mg/l i ChZT 1372 mg/l O₂. Zastosowano następujące dawki H₂O₂/Fe²⁺: 1000/250, 500/100 i 300/100 mg/l. Wszystkie badania prowadzono przy pH 3,0.

Wstępne próby wykazały, że proces utlenienia FA następuje szybko po dodaniu reagentów. W związku z tym pierwszy pomiar wykonano już po 1 min, licząc od momentu dodania wszystkich reagentów (trwało to ok. 20 s). Aby sprawdzić, czy powodem tak szybkiego zaniku FA nie jest jego trimeryzacja,

zachodząca przy pH 3,0 lub pod wpływem jonów Fe^{2+} , po 1 min przeanalizowano efekt procesu bez dodania H_2O_2 oraz efekt utleniania za pomocą H_2O_2 przy pH 3,0 i następnej neutralizacji. W obydwu przypadkach stężenie FA nie uległo zmianie. Wyniki badań nad rezultatem procesu Fentona przedstawiono na rys. 1-4.



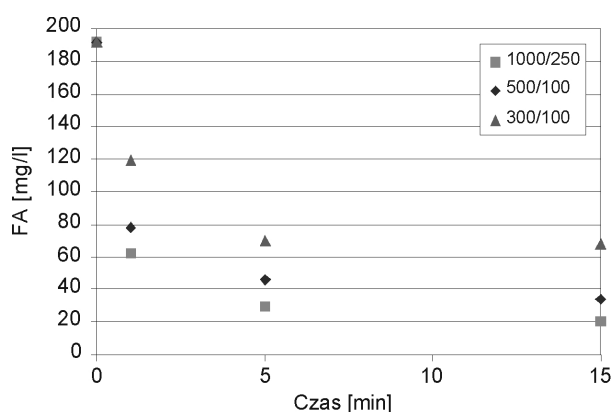
Rys. 1. Usuwanie FA z roztworu w procesie Fentona – zmiana stężenia FA w czasie dla różnych dawek $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ [mg/l]



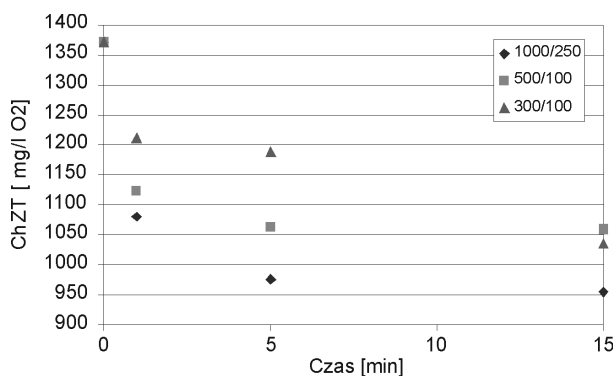
Rys. 2. Usuwanie FA z roztworu w procesie Fentona – zmiana wartości ChZT w czasie dla różnych dawek $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ [mg/l]

Wspomniany szybki spadek stężenia formaldehydu w czasie 1 min był bardzo zróżnicowany. W przypadku roztworu FA wyniósł on 20-76%, zależnie od

dawki reagentów, natomiast w przypadku ścieków od 16 do 68%. Początkowe stężenia FA w ściekach były jednak mniejsze niż w badanym roztworze. Znacznemu spadkowi stężenia FA w roztworze i ściekach w bardzo krótkim czasie towarzyszył mniejszy, ale wyraźny spadek wartości ChZT. Po tym bardzo krótkim czasie procesu dalszy spadek stężenia FA następował znacznie wolniej, szczególnie w przypadku roztworu tego związku. Po 15 minutach procesu stężenie FA spadło o 64-78%, a po 60 min o 74-82% w zależności od dawki reagentów. W przypadku badanej próbki ścieków spadek stężenia FA po 15 min wyniósł od 65 do 90%. Spadek wartości ChZT ścieków był mniejszy i po 15 min procesu wyniósł maksymalnie 30%. Ze względu na uzyskany wysoki spadek stężenia FA po 15 min i dalszy bardzo wolny spadek proces zakończono.



Rys. 3. Usuwanie FA ze ścieków w procesie Fentona – zmiana stężenia FA w czasie dla różnych dawek $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ [mg/l]



Rys. 4. Usuwanie FA ze ścieków w procesie Fentona – zmiana wartości ChZT w czasie dla różnych dawek $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ [mg/l], na podstawie [13]

W przypadku roztworu FA o stężeniu od 468 do 540 mg/l przy zastosowaniu dawek $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$: 1500/750, 2000/1000 i 2500/1000 mg/l otrzymano podobne wyniki, przy czym dawka 2500/1000 dawała najlepsze rezultaty. Różnica otrzymanych wyników była jednak niewielka, zwłaszcza przy zastosowaniu dawek 2000/1000 i 2500/1000. Pozostałe badane dawki dawały gorsze wyniki. W przypadku ścieków najlepsze rezultaty otrzymano przy 1000/250 mg/l. Przeprowadzono też badania przy wykorzystaniu dawki 1250/250, ale nie uzyskano lepszych wyników niż dla 1000/250 mg/l. Stężenie pozostałego nadtlenu wodoru po zakończeniu procesu Fentona i następującej potem koagulacji/neutralizacji wynosiło dla badanych ścieków odpowiednio: 240, 104 i 18 mg/l dla dawek $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$: 1000/250, 500/100 i 300/100 mg/l. Część nadtlenu wodoru została także zużyta na utlenienie pozostałego Fe^{2+} do Fe^{3+} .

4. Dyskusja wyników i wnioski

Przedstawione wyniki wskazują, że najbardziej efektywnym spośród badanych procesów był proces Fentona. Charakter zmian stężenia FA jest tu jednak nieco inny niż w przypadku analogicznych badań przeprowadzonych przez innych autorów. W badaniach z roztworem formaldehydu, jak i ze ściekami zaobserwowano duży spadek stężenia FA w czasie 1 min. Powodem tej pozornej niezgodności wyników badań własnych z wynikami innych autorów jest prawdopodobnie to, że nie zbadali oni zmian stężenia FA i ChZT po tak krótkim czasie [8, 12]. Uzyskany w niniejszych badaniach końcowy rezultat usuwania FA jest nieznacznie gorszy od uzyskanego przez innych autorów [8, 12]. Może to być spowodowane tym, że autorzy ci prowadzili badania na roztworze wodnym FA, którego stężenie było 20-krotnie wyższe niż w niniejszych badaniach [8]. Wspomniani autorzy jako jedyni badali również wpływ dodatku metanolu, co uwzględniono w ogólnym efekcie procesu rozkładu FA. Metanol utlenia się do FA, a więc faktyczny spadek stężenia FA jest wyższy. W innych pracach nie badano zmian stężenia metanolu, co mogło także wpłynąć na pewną różnicę otrzymanych wyników.

Wyniki, jakie uzyskano dla roztworu wodnego FA i ścieków świadczą, że proces Fentona początkowo zachodzi bardzo szybko, po czym jego szybkość znacznie spada. Przyczyną tego może być powstający w wyniku utleniania FA kwas mrówkowy, który jest kwasem karboksylowym. Gdy nie ma kwasów karboksylowych, wówczas zachodzi reprodukcja jonów Fe^{2+} według reakcji:



Powstający HCOOH tworzy związek kompleksowy z żelazem(III) – $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO})_6]^{3+}$, co utrudnia redukcję Fe(III) do Fe(II) i reprodukcję jonów Fe^{2+} . W wyniku tego w roztworze powstaje mniej rodników $\text{OH}\cdot$. Czynniki te prawdopodobnie przyczyniają się do coraz mniejszej szybkości procesu. Z tego względu badania na roztworze wodnym FA prowadzono tylko przez 60 min, gdyż po dłuższych czasach reakcji skuteczność procesu była tylko o kilka procent wyższa bez względu na dawkę $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$.

Aby określić, jak utlenia się formaldehyd w roztworze wodnym i ściekach, przeprowadzono obliczenia spadku ChZT wynikającego z utlenienia FA do HCOOH zgodnie z reakcją:



Z reakcji (3) wynika, że do utlenienia 2 mmoli HCHO potrzeba 1 mmola O_2 , a więc do utlenienia 60 mg HCHO potrzeba 32 mg tlenu. Z tej zależności obliczono spadek ChZT odpowiadający utlenieniu HCHO do HCOOH oraz procentowy udział tego spadku w całkowitym spadku ChZT. Wyniki obliczeń przedstawiono w tab. 2. (dla roztworu) i tab. 3. (dla ścieków).

Tabela 2. Spadek ChZT odpowiadający utlenieniu HCHO do HCOOH oraz rzeczywisty spadek ChZT dla roztworu wodnego w procesie Fentona; dawka $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ 2500/1000 mg/l

czas [min]	FA [mg/l]	ChZT [mg/l O_2]	ΔChZT	$\Delta\text{ChZT(FA)}$	Różnica	%ChZT (FA)
0	506	667	–	–	–	–
1	116	379	288	208	80	72
5	114	370	297	209	88	70
15	106	352	315	213	102	68
30	100	318	349	217	132	62
60	94	295	372	220	152	59

Wyniki te wskazują, że w przypadku roztworu wodnego FA utlenia się przede wszystkim do kwasu mrówkowego, spadek ChZT – odpowiadający utlenieniu HCHO do HCOOH po 60 min procesu Fentona – stanowi bowiem ponad połowę całkowitego spadku ChZT (54-69% zależnie od dawki reagentów, z wyjątkiem dawki 1000/250 mg/l, gdzie wyniósł on 42%). Jest to szczególnie widoczne dla pierwszych 5 min procesu. Pozostała część spadku ChZT jest najprawdopodobniej związana z utlenieniem metanolu (składnika formaliny, z której sporządzono badany roztwór) do FA oraz z utlenieniem części powstałego HCOOH do CO_2 i H_2O . Im dłuższy jest czas reakcji, tym bardziej widoczny jest drugi z wspomnianych procesów.

Tabela 3. Spadek ChZT odpowiadający utlenieniu HCHO do HCOOH oraz rzeczywisty spadek ChZT dla ścieków w procesie Fentona; dawka $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ 1000/250

Czas [min]	FA [mg/l]	ChZT [mg/l O_2]	ΔChZT	$\Delta\text{ChZT(FA)}$	Różnica	%ChZT (FA)
0	192	1372	–	–	–	–
1	62	1080	292	69	223	24
5	29	976	396	87	309	22
15	20	954	418	92	326	22

ΔChZT – rzeczywisty spadek ChZT

$\Delta\text{ChZT(FA)}$ – spadek ChZT odpowiadający utlenieniu HCHO do HCOOH

różnica – różnica między ΔChZT a $\Delta\text{ChZT(FA)}$

%ChZT(FA) – stosunek $\Delta\text{ChZT(FA)}$ do ΔChZT

W ściekach najprawdopodobniej następuje także utlenianie FA głównie do HCOOH. W tym przypadku spadek ChZT po 15 min wynosi znacznie mniej niż 50% całkowitego spadku ChZT (20-27% w zależności od dawki reagentów). Jest to związane z tym, że w ściekach oprócz FA występuje wiele innych organicznych substancji, które również ulegają utlenieniu. Odpowiada temu różnica między całkowitym spadkiem ChZT a tym związanym z utlenieniem FA do HCOOH, która stanowi 73-80% całkowitego spadku ChZT. Przyjmując, że zależność między stężeniem FA a ChZT w przypadku ścieków jest taka sama, jak dla roztworu wodnego, można obliczyć, że FA stanowi około 22% ładunku zanieczyszczeń w ściekach.

Porównanie spadku stężenia FA w procesie Fentona ze spadkiem wartości ChZT w ściekach pozwala sądzić, że w przypadku ścieków FA utleniał się znacznie lepiej niż inne substancje organiczne.

Efekt uzyskany w procesie Fentona można uznać za dobry i może on znaleźć zastosowanie w podczyszczaniu ścieków formaldehydowych przed ich dalszym oczyszczaniem biologicznym. Należy jednak pamiętać o usunięciu nadmiaru nadtlenu wodoru pozostałym po reakcji, gdyż jest on toksyczny dla bakterii. Można to uzyskać np. poprzez zmieszanie ścieków po procesie Fentona ze ściekami bytowo-gospodarczymi, które zawierają łatwo utlenialne substancje organiczne, lub dodanie Na_2SO_3 do ścieków po procesie Fentona (ilość stechiometryczną lub niewielki nadmiar, który tworzy z FA kompleks łatwo podatny na rozkład biochemiczny [9]).

Pozostałe dwa badane procesy nie są efektywne w podczyszczaniu ścieków formaldehydowych. W procesie O_3/OH^- uzyskano znacznie lepszy wynik w porównaniu z nadtlaniem wodoru, jednak nadal niezadowalający. Prawdopodobną tego przyczyną jest tworzenie się w środowisku alkalicznym trudno utleniających się polimerów FA [17].

Literatura

1. Campos J.I., Sanchez M., Mosquera-Corral A., Mendez R., Lema J.M.: Coupled BAS and anoxic USB system to remove urea and formaldehyde from wastewater, *Water Research*, no 37, 2003, s. 3445-3451.
2. Christoskova T., Stoyanova M.: Catalytic degradation of formaldehyde and benzyl alcohol in wastewaters, *Water Research*, no 36, 2002, s. 2297-2303.
3. Do J-S., Chen C-P.: In situ oxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide, *J. Electrochem. Soc.*, no 140, 1993, s. 1632-1637.
4. Do J-S., Chen C-P.: In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites, *J. Appl. Electrochem.*, no 24, 1994, s. 936-942.
5. Eiroa M., Kennes C., Veiga M.C.: Simultaneous nitrification and formaldehyde biodegradation in an activated sludge unit, *Biores. Tech.*, no 96, 2005, s. 1914-1918.
6. Epa U.S.: Environmental Protection Agency. Code of federal regulations, 40 CFR 268.42, 1986.
7. Hermanowicz W. i in.: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, Wydaw. Arkady, Warszawa 1999.
8. Kajitvichyanukul R., Lu M-C., Liao C-H., Wirojanagud W., Koottatep T.: Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.*, no 135, 2006, s. 337-343.
9. Lotfy H.R., Rashed I.G.: A method for treating wastewater containing formaldehyde, *Water Research*, no 36, 2002, s. 633-637.
10. Metoda miareczkowa oznaczania formaldehydu – metodyka wg laboratorium ZA Tarnów Mościce.
11. Moussavi G., Yazdanbakhsh A., Heidarizad M.: The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using $O_3/MgO/H_2O_2$ process integrated with the biological treatment, *J. Hazard. Mater.*, no 171, 2009, s. 907-913.
12. Murphy A.P., Boegli W.J., Price M.K., Moody C.D.: A Fenton-like reaction to neutralise formaldehyde waste solutions, *ES& T.*, no 23, 1989, s. 166-169.
13. Naumczyk J., Kucharska M., Krzysztozek A., Kowalik P.: Usuwanie formaldehydu ze ścieków metodami utleniania chemicznego, *GWITS*, nr 5, 2010, s. 29-33.
14. Oliveira S.V.W.B., Moraes E.M., Adorno M.A.T., Varesche M.B.A., Foresti E., Zaiat M.: Formaldehyde biodegradation in anaerobic packed-bed bioreactor, *Water Research*, no 38, 2004, s. 1685-1694.
15. Parisheva Z., Nusheva L., Danova N.: Advanced oxidation of solutions containing formaldehyde, *Environ. Protect. Eng.*, no 29, 2003, s. 5-14.
16. Parisheva Z., Nusheva L., Licheva P.: Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozonation on formaldehyde removal from aqueous model solutions, *Environ. Protect. Eng.*, no 30, 2004, s. 5-10.
17. Shirley D.A.: *Chemia organiczna*, WNT, Warszawa 1964.

THE REMOVAL OF FORMALDEHYDE FROM WASTEWATER USING CHEMICAL METHODS

Abstract

Chemical oxidation processes: Fenton process, ozonation at high pH and oxidation with hydrogen peroxide were investigated for effectiveness of formaldehyde (FA) oxidation. The influence of operational variables – O_3 , H_2O_2 and Fe^{2+} concentrations, pH and reaction time were investigated. Researches were carried out on aqueous solution of FA, which concentration was 500 mg/l, and on industrial wastewater, which COD and FA concentration were 1372 mg/l O_2 and 192 mg/l, respectively. Fenton process was investigated at pH 3. Results revealed that Fenton process was the most effective in FA degradation in case of water solution and industrial wastewater as well. The optimal H_2O_2/Fe^{2+} dosages were: 2000/1000 mg/l for aqueous solution and 1000/250 mg/l for wastewater. COD and FA concentrations were reduced by 59,6% and 79,5% for aqueous solution and 30,5% and 89,6% for industrial wastewater. Therefore, Fenton process can be promising technology for FA wastewater pretreatment.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.