



Możliwość zastosowania odczynnika Fentona w procesach usuwania formaldehydu ze ścieków pochodzących z przemysłu drzewnego

*Marcin Dębowski, Marcin Zieliński, Magda Dudek, Anna Grala
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

1. Wstęp

Skuteczne oczyszczanie ścieków przemysłowych charakteryzujących się wysoką koncentracją substancji opornych na biodegradację związane jest zwykle z koniecznością stosowania skomplikowanych oraz drogich rozwiązań technologicznych. Substancje oraz związki chemiczne, które występują powszechnie w ściekach przemysłowych i bezpośrednio wpływają na ograniczanie efektów oczyszczania to przede wszystkim barwniki, związki toksyczne czy substancje powierzchniowo czynne [13]. Innego rodzaju zanieczyszczeniem, które wymaga zastosowania odpowiednich metod oczyszczania jest formaldehyd. Stwierdzono, iż z uwagi na właściwości i specyfikę jest to związek toksyczny, żrący a także rakotwórczy, co klasyfikuje go do grupy odpadów niebezpiecznych i uciążliwych dla komponentów środowiska naturalnego [3, 14].

Jednym z sektorów przemysłu, który generuje ścieki o wysokim stężeniu formaldehydu jest branża drzewna. Przykładem mogą być zanieczyszczenia pochodzące z przedsiębiorstwa zajmującego się produkcją płyt wiórowych. W tym przypadku głównym źródłem tego związku są klejarnie. Zgodnie z danymi literaturowymi zawartość formaldehydu w ściekach poprodukcyjnych z obiektów zajmujących się działalnością o podobnym charakterze mieści się w zakresie od 100 mg/l do nawet 10 000 mg/l [6].

Mimo, iż obserwuje się postęp w metodach oczyszczania ścieków zawierających wysokie stężenia formaldehydu wciąż poszukuje się rozwiązań uzasadnionych pod względem technologicznym i ekonomicznym. Trwają próby wykorzystania systemów biologicznych opartych na specy-

ficznych biocenozach składających się z drożdży oraz wyselekcjonowanych szczepów bakterii, takich jak *Rhodococcus erythropolis* UPV-1 [4]. Testowano również typowe systemy osadu czynnego, reaktory beztlenowe z immobilizowanym osadem czynnym, a także specjalnie skonstruowane wypełnienia do rozwoju biomasy [8, 9, 11].

Alternatywą dla metod biologicznych jest zastosowanie rozwiązań opartych na metodach chemicznych. W ostatnich latach znaczną uwagę poświęca się badaniom i wdrażaniu tzw. metod pogłębionego utleniania (Advanced Oxidation Processes – AOPs). Wspólną cechą tych systemów jest fakt, iż umożliwiają one generowanie wysoko reaktywnych rodników hydroksylowych OH^\cdot o potencjale utleniającym 2,8 V, które wchodzi w reakcję niemal ze wszystkimi związkami organicznymi oraz pozwalają na wydajną higienizację obrabianego medium. Szybkie tempo rozkładu zanieczyszczeń, uniwersalność oraz wysoka efektywność sprawiają, że metody pogłębionego utleniania są obecnie coraz częściej brane pod uwagę jako obiecujące, alternatywne, w stosunku do metod konwencjonalnych, techniki oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych [1, 7]

Rodniki OH^\cdot generowane są między innymi pod wpływem jednoczesnego działania ozonu oraz nadtlenku wodoru ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ -*Peroxone*), czy ozonu w środowisku alkalicznym (O_3/OH^-). Inną techniką wzbudzającą duże zainteresowanie wśród badaczy jest reakcja Fentona. Popularność tej metody związana jest bezpośrednio ze skutecznością technologiczną, łatwością stosowania, dostępnością reagentów chemicznych oraz względami ekonomicznymi. Do innych zalet zaliczyć można towarzyszące reakcji utleniania zjawisko koagulacji zanieczyszczeń oraz fakt, iż w procesie nie powstają żadne szkodliwe produkty końcowe, jak to ma miejsce w przypadku chlorowania czy nawet ozonowania [2, 15].

Celem badań było określenie możliwości degradacji formaldehydu w ściekach pochodzących z przemysłu drzewnego z wykorzystaniem odczynnika Fentona.

2. Metodyka

Badania przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych, w temperaturze otoczenia na poziomie $21 \pm 1^\circ\text{C}$. Ścieki wykorzystane w badaniach pochodziły z zakładu przemysłowego branży drzewnej, w którym prowadzona jest produkcja płyt wiórowych. Charakterystyka ścieków surowych została przedstawiona w tabeli 1.

Tabela 1. Wskaźniki zanieczyszczeń w ściekach stosowanych podczas eksperymentów**Table 1.** Indicators of pollutants in the wastewater used in experiments

Parametr	Jednostka	Wartość średnia	Wartość min.	Wartość max.	Odchylenie standardowe
ChZT	mg O ₂ /l	145 900	133 580	158 220	17423,1
BZT ₅	mg O ₂ /l	75 300	62 200	79 500	12647,1
Formaldehyd	mg/l	42 370	41 509	43 231	1217,6

Badania przeprowadzono w trzech etapach różniących się rodzajem reagentów chemicznych wprowadzanych do układu technologicznego. W etapie pierwszym do reaktorów dozowano jedynie jony żelaza Fe³⁺, w etapie drugim H₂O₂, natomiast w trzeciej części eksperymentu do testowanych ścieków wprowadzano odczynnik Fentona Fe³⁺/H₂O₂. Każdy etap podzielono na pięć wariantów. Kryterium podziału na warianty była zastosowana dawka reagentów chemicznych (Tabela 2).

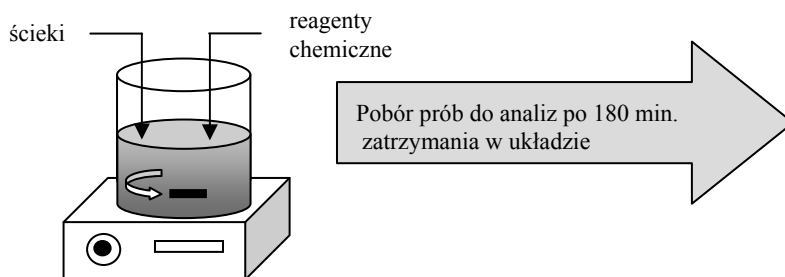
Na początku cyklu doświadczalnego testowane ścieki wprowadzono do szklanego reaktora objętości całkowitej 1,0 dm³ w ilości 0,5 dm³, a następnie dozowano reagenty chemiczne. Jako pierwsze do ścieków wprowadzano założone dawki żelaza, a następnie po 10 minutach nadtlenek wodoru w stałym stosunku wagowym żelaza do nadtlenu wodoru wynoszącym 1:10.

Źródłem jonów żelaza (III) był w 40% roztwór Fe₂(SO₄)₃ – PIX, natomiast źródłem nadtlenu wodoru był (H₂O₂) w postaci 30% roztworu perhydrołu.

Tabela 2. Warianty badawcze zastosowane w doświadczeniu**Table 2.** Variants of research used in the experiment

Wariant	ETAP I	ETAP II	ETAP III	
	Dawka Fe ³⁺ [g Fe ³⁺ /dm ³]	Dawka H ₂ O ₂ [g H ₂ O ₂ /dm ³]	Dawka Fe ³⁺ [g Fe ³⁺ /dm ³]	Dawka H ₂ O ₂ [g H ₂ O ₂ /dm ³]
I	0,0	0,0	0,0	0,0
II	0,05	0,5	0,05	0,5
III	0,1	1,0	0,1	1,0
IV	0,3	3,0	0,3	3,0
V	0,6	6,0	0,6	6,0

Przez pierwsze 20 minut trwania eksperymentu ścieki mieszano z wydajnością 100 obrotów/min. przy wykorzystaniu mieszadeł magnetycznych, w celu równomiernego rozprowadzenia wykorzystanych reagentów chemicznych, a następnie ograniczono intensywność do poziomu 50 obrotów/min. Całkowity czas zatrzymania ścieków w układzie technologicznym wynosił 180 min. Próby do analiz pobierano bezpośrednio z reaktorów na początku cyklu przed wprowadzeniem do układu technologicznego reagentów chemicznych oraz na końcu cyklu doświadczalnego. Schemat przeprowadzonego doświadczenia przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego

Fig. 1. Scheme of experimental stand

W trakcie badań prowadzono analizy stężenia wskaźnika ChZT i formaldehydu w oczyszczanych ściekach. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu oznaczano z wykorzystaniem spektrofotometru HACH LANGE 5000 metodą LCK 914, natomiast do analizy zawartości formaldehydu zastosowano metodę z MBDH zgodnie z metodyką HACH nr 8110.

Analizę statystyczną uzyskanych wyników wykonano w oparciu o pakiet STATISTICA 10.0. W celu stwierdzenia istotności różnic między zmiennymi przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA). W pracy do sprawdzenia jednorodności wariancji w grupach wykorzystano test Levene'a. W celu sprawdzenia istotności między analizowanymi zmiennymi wykorzystano test RIR Tukeya. W testach przyjęto poziom istotności $\alpha = 0,05$.

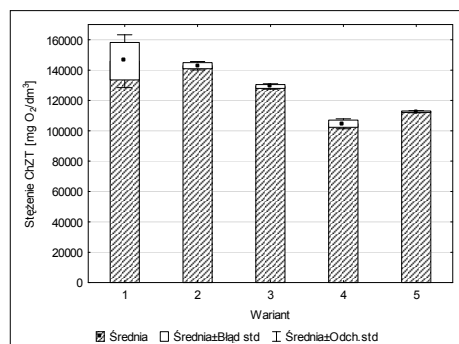
3. Wyniki

Najwyższe efekty technologiczne uzyskano w etapie, w którym do testowanych ścieków wprowadzano odczynnik Fentona $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Stwierdzono, iż technologia pogłębionego utleniania była najskuteczniej-

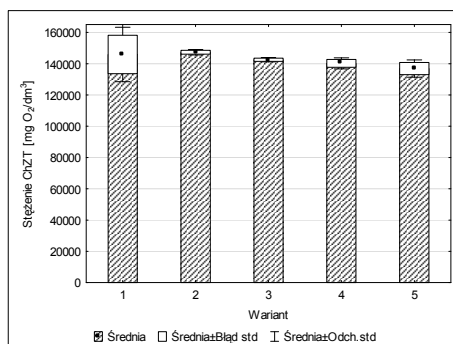
sza zarówno w ograniczaniu wartości wskaźnika ChZT, jak i koncentracji formaldehydu. Najwyższe efekty technologiczne uzyskano w zakresie stosowanych dawek od 0,3 g $\text{Fe}^{3+}/\text{dm}^3$ i 3,0 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ do 0,6 g $\text{Fe}^{3+}/\text{dm}^3$ i 6,0 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$. Ograniczenie wartości wskaźnika ChZT w tych wariantach eksperymentalnych wynosiło około 70,0%, natomiast stężenia formaldehydu blisko 60,0%. Efektywność usunięcia zanieczyszczeń ze ścieków związana była bezpośrednio z dawką reagentów chemicznych wprowadzanych do ścieków. Stwierdzono jednak, iż zwiększanie dawki odczynnika Fentona powyżej poziomu 0,3 g $\text{Fe}^{3+}/\text{dm}^3$ i 3,0 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ nie wpływa istotnie na efekty końcowe procesu oczyszczania (Rys. 4, Rys. 7).

W wariantach, w których do układu technologicznego wprowadzono jedynie jony Fe^{3+} oraz H_2O_2 zanotowano istotnie niższą sprawność usuwania zanieczyszczeń. W etapie pierwszym najwyższą sprawność usunięcia zanieczyszczeń organicznych charakteryzowanych wskaźnikiem ChZT oraz formaldehydu obserwowana była w wariacie IV. Ograniczenie stężenia ChZT w tym przypadku wynosiło 28,3%, natomiast formaldehydu 14,5% (Rys. 2, Rys. 5).

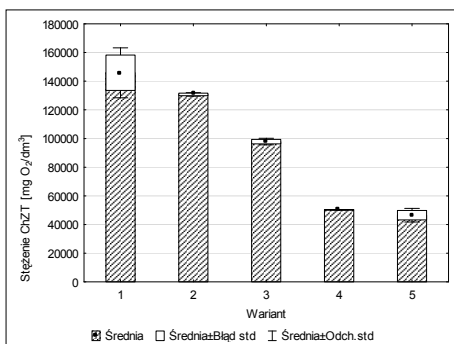
Wprowadzenie do ścieków jedynie H_2O_2 nie miało istotnego wpływu na uzyskane efekty technologiczne. Końcowe stężenia analizowanych wskaźników zanieczyszczeń były analogiczne do ich koncentracji w ściekach surowych (Rys. 3, Rys. 6).



Rys. 2. Wartości ChZT (etap I)
Fig. 2. COD values (stage I)

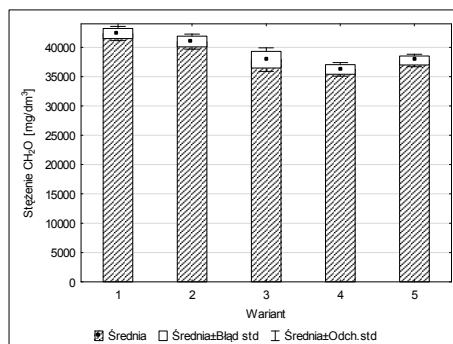


Rys. 3. Wartości ChZT (stage II)
Fig. 3. COD values (stage II)



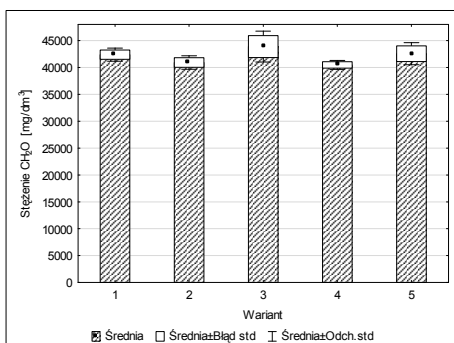
Rys. 4. Wartości ChZT (etap III)

Fig. 4. COD values (stage III)



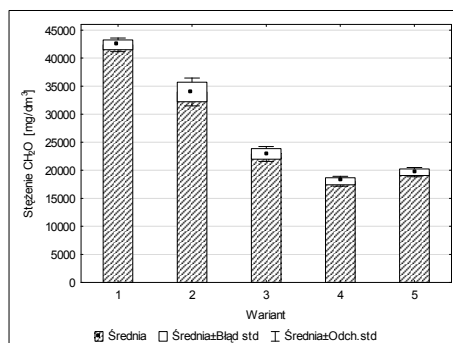
Rys. 5. Stężenie formaldehydu (etap I)

Fig. 5. Formaldehyde concentration (stage I)



Rys.6. Stężenie formaldehydu (etap II)

Fig. 6. Formaldehyde concentration (stage II)



Rys.7. Stężenie formaldehydu (etap III)

Fig. 7. Formaldehyde concentration (stage III)

4. Dyskusja

Badania nad degradacją formaldehydu z wykorzystaniem reakcji foto-Fentona przeprowadził także Kajitvchyanukul i in, którzy jako substratu użyli formaldehydu z dodatkiem metanolu. Okazało się, że najlepsze rezultaty uzyskali w pierwszej fazie reakcji, gdzie degradacja formaldehydu przebiegała najsprawniej przy pH ok. 2,6, w późniejszych etapach rozkład tego związku nie był już tak dynamiczny, najprawdopodobniej za sprawą metanolu, który wpływał na dynamikę reakcji rozkładu formaldehydu [5]. Podczas oczyszczania ścieków zanieczyszczonych

formaldehydem oraz związkami organicznymi zastosowano różne warianty technologiczne prowadzonego procesu. Najlepsze efekty osiągnięto w czwartym wariantcie trzeciego etapu badań, gdzie degradacja formaldehydu dochodziła do 60%. Próba dalszego zwiększenia dawki reagentów nie przyniosła poprawy efektów oczyszczania.

W innym opracowaniu przedstawiono wpływ oraz różnice przy zastosowaniu pogłębianego utleniania za pomocą ozonowania oraz nadtlenu wodoru. Substratem w badaniach były ścieki przemysłowe zawierające związki formaldehydu. Dodatkowo badano także zależność między degradacją formaldehydu a dawką, temperaturą i pH. Wyniki dowiodły, iż utlenianie za pomocą nadtlenu wodoru okazało się skuteczniejsze od ozonowania a także efekty degradacji formaldehydu były proporcjonalnie lepsze wraz ze wzrostem dawki reagenta [10]. W badaniach przeprowadzonych z wykorzystaniem ścieków pochodzących z przemysłu drzewnego również zaobserwowano zależność między osiągniętymi efektami oczyszczania ścieków a zastosowaną dawką oraz rodzajem reagenta. Najlepsze rezultaty osiągnięto przy zastosowaniu odczynnika Fentona w dawce $0,3 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$ i $3,0 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$, dalsze zwiększenie ilości reagentów nie wpływało na poprawę efektów oczyszczania ścieków.

Oprócz utleniania chemicznego w jednej z prac zastosowano utlenianie katalityczne, którego działanie także zbadano biorąc jako odnośnik degradację formaldehydu. Autorom udało się uzyskać sprawność usuwania zanieczyszczeń na poziomie bliskim 99% co świadczy o bardzo wysokiej skuteczności tej metody [12].

5. Wnioski

Przeprowadzone badania potwierdziły założony w pracy cel dotyczący możliwości zastosowania technologii pogłębianego utleniania opartej na odczynniku Fentona w procesach degradacji formaldehydu. Stwierdzono, iż efektywność usunięcia zanieczyszczeń ze ścieków związana była bezpośrednio z dawką reagentów chemicznych wprowadzanych do układu technologicznego. Jednocześnie zaobserwowano, iż zwiększanie dawki odczynnika Fentona powyżej poziomu $0,3 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$ i $3,0 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ nie wpływa istotnie na efekty końcowe procesu oczyszczania. Najwyższe efekty technologiczne uzyskano w zakresie stosowanych dawek od $0,3 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$ i $3,0 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ do $0,6 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$

i 6,0 g H₂O₂/dm³. Ograniczenie wartości wskaźnika ChZT w tych wariantach eksperymentalnych wynosiło około 70,0%, natomiast stężenia formaldehydu blisko 60,0%. W przypadku dozowania do ścieków jedynie jonów Fe³⁺ najwyższe uzyskane sprawności ograniczenia wartości ChZT oraz koncentracji formaldehydu wynosiły kolejno 28,3%, i 14,5%. Końcowe stężenia analizowanych wskaźników zanieczyszczeń, w przypadku dozowania jedynie H₂O₂ były analogicznie do ich koncentracji w ściekach surowych.

Literatura

1. **Dębowski M., Krzemieniewski M.:** *The influence of Fenton reaction on the excess sludge sanitation.* Arch. Env. Prot., 31(4):17–31 (2005).
2. **Dębowski M., Krzemieniewski M., Zieliński M.:** *Constant magnetic field influencing on the stabilization of the excess sludge with Fenton's reagent.* Pol. J. Env. Stud., 16 (1), 43–50 (2007).
3. **Duonga A., Steinmausa C., McHalea C. M., Vaughanc Ch. P., Zhang L.:** *Reproductive and developmental toxicity of formaldehyde: A systematic review.* Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 728, 3, 118–138 (2011).
4. **Hidalgo A., Lopategi A., I In.:** *Formaldehyde removal in synthetic and industrial wastewater by Rhodococcus erythropolis UPV-1.* Appl Microbiol Biotechnol, 58, 260–263 (2002).
5. **Kajitvchyanukul P., Lu M., Jamroensan A.:** *Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process.* Journal of Environmental Management, 86, 545–553 (2008).
6. **Kaszycki P., Czechowska K., Petryszak P., Kołoczek H.:** *Konstrukcja efektywnych biocenzów degradujących formaldehyd i jego pochodne w uciążliwych ściekach przemysłowych.* Acta Scientiarum Polonorum, Biotechnologia, 2, 1–2, 91–103 (2003).
7. **Krzemieniewski M., Dębowski M., Dobrzyńska A., Zieliński M.:** *Chemical oxygen demand reduction of various wastewater types using magnetic field – assisted Fenton reaction.* Wat. Env. Res. 76 (4), 301–305 (2004).
8. **Krzemieniewski M., Dębowski M., Janczukowicz W., Pesta J.:** *Formaldehyde biodegradation by activated sludge in an aerobic conditions.* Environ. Prot. Enging., 29 (3/4), 54–68 (2003).
9. **Oliveira S.V.W.B., Moraes E. M., I In.:** *Formaldehyde degradation in an anaerobic packed – bed bioreactor.* Water Research, 38, 1685–1694 (2004).

10. **Parisheva Z., Nusheva L., Danova.:** *Advanced oxidation of solution containing formaldehyde. Combined effect of ozone and hydrogen.* Engineering, 29, 2-3, 5–14 (2003).
11. **Pereira N. S., Zaita M.:** *Degradation of formaldehyde in anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR).* Journal of Hazardous Materials, 163, 777–782 (2009).
12. **Shirey W. N., Hall T. A., I In.:** *Formaldehyde degradation by Catalytic Oxidation.* Applied and Environmental Microbiology, 41, 1, 196–198 (1981).
13. **Simunovic M., Kusic H., Koprivanac N., Loncaric Bozic A.:** *Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process: Part II. The development of mechanistic model.* Chemical Engineering Journal, 173, 2, 280–289 (2011).
14. **Tanga X., Baia Y., Duonga A., Smitha M. T., Lib L., Zhanga L.:** *Formaldehyde in China: Production, consumption, exposure levels, and health effects.* Environment International. 35, 8, 1210–1224 (2009).
15. **Zieliński M., Dębowski M., Filipkowska U., Krzemieniewski M., Jakimiec E.:** *The influence of constant magnetic field on ozonolysis of detergent.* Rokafenol N8., Pol. J. Nat. Sc., 22 (3), 500–511 (2007).

Application of Fenton Reagent in the Process of Formaldehyde Removal from the Timber Industry Wastewater

Abstract

The aim of this study was to determine the possibility of degradation of formaldehyde in the effluents from the timber industry with Fenton's reagent.

Effluent from the timber industry are characterized by a high concentration of organic compounds and formaldehyde as an obstacle to the purification of wastewater using microorganisms and therefore an alternative to biological methods is the use of solutions based on chemical methods. In recent years, considerable attention is given to testing and implementation of the so-called advanced oxidation methods (Advanced Oxidation Processes – AOPs). A common feature of these systems is that they allow the generation of highly reactive hydroxyl radicals OH^\cdot with 2,8 V oxidation potential, which react with almost all organic compounds. Fast-paced distribution of impurities, versatility and high efficiency make advanced oxidation methods are now increasingly considered as a promising alternative compared to conventional methods, techniques, wastewater and sludge treatment

Wastewater used in the study came from the wood of an industrial plant where the business is the manufacture of chipboard. The study was conducted in three phases with different type of chemical reactants introduced into the technological system. In the first stage reactor was dosed only iron ions Fe^{3+} , H_2O_2 in the second stage, while the third part of an experiment to test the Fenton reagent treatment was introduced $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Each stage is divided into five variants. The criterion for division of the variants was the dose of chemical reagents.

The study confirmed the applicability of advanced oxidation technologies based on Fenton's reagent in the process of degradation of formaldehyde. It was found that the efficiency of removal of contaminants from wastewater was directly connected with the dose of chemical reagents introduced into the technological system. It was also noted that increasing the dose above the Fenton reagent Fe^{3+} 0,3 g /l and 3,0 g H_2O_2 /l does not significantly affect the final results of the purification process. The highest results were obtained in the technology used in doses of 0,3 g Fe^{3+} /l and 3,0 g H_2O_2 /l to 0,6 g Fe^{3+} /l and 6,0 g H_2O_2 /l. Limiting values of COD in the experimental variants was approximately 70,0% while the concentration of formaldehyde close to 60,0%. If dispensing the water only Fe^{3+} ions obtained the highest efficiency and reduce the COD concentration of formaldehyde was 28,3% sequentially and 14,5%. The final concentrations of the analyzed indicators of pollution, if only H_2O_2 dosing were similar to their concentrations in raw wastewater.