

## بررسی کارایی فرایند الکتروفتون در تصفیه صنعتی حای غلظت بالای فرمالدهید

امیر باقری<sup>۱</sup>، غلامرضا موسوی<sup>۲</sup>، علی خوانین<sup>۳</sup>

نویسنده مسئول: تهران، پل گیشا، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پزشکی، گروه بهداشت محیط و حرفه‌ای [moussavi@modares.ac.ir](mailto:moussavi@modares.ac.ir)

دریافت: ۹۰/۰۵/۱۵ پذیرش: ۹۰/۰۸/۱۱

### چکیده

**زمینه و هدف:** فرمالدهید ماده‌ای سمی و برای سلامت انسان و محیط زیست خطرناک است. بنابراین فاضلاب‌های حاوی فرمالدهید قبل از تخلیه به محیط زیست باید به طور موثری تصفیه شوند. هدف از این تحقیق بررسی کارایی فرایند الکتروفتون در پیش تصفیه فاضلاب صنعتی حاوی غلظت بالای فرمالدهید بوده است.

**روش بررسی:** اثر پارامترهای مهمی مانند  $pH$ ، دانسیته جریان، دوز پراکسید هیدروژن و زمان واکنش در تجزیه فاضلاب فرمالدهیدی با غلظت ۷۵۰۰ میلی گرم بر لیتر در راهبری سیستم جریان بسته، مورد ارزیابی قرار گرفت. راکتور جریان بسته فرایند الکتروفتون متشکل از استوانه شیشه‌ای مدور با قطر داخلی ۵/۲۰ سانتی متر و ارتفاع ۳۴/۵۰ سانتی متر بوده است. حجم راکتور مورد استفاده نیز ۵۰۰ میلی لیتر بود.

**یافته‌ها:** مطابق با نتایج آزمایشات بالاترین راندمان حذف فرمالدهید تحت شرایط قلیایی و در  $pH$  برابر با ۱۰، در غلظت ۱۰ میلی مول بر دقیقه پراکسید هیدروژن ( $10 \text{ mM H}_2\text{O}_2/\text{min}$ ) در شدت جریان ۸/۵ میلی آمپر بر سانتی مترمربع و در طی زمان واکنش نهایی ۶ دقیقه به دست آمد. همچنین شرایط هوادهی در سلول فرایند الکتروفتون سبب افزایش راندمان حذف فرمالدهید گردید. حذف کامل فرمالدهید در شرایط راهبری فوق به دست آمد.

**نتیجه گیری:** این مطالعه نشان داد که فرایند الکتروفتون توانایی تصفیه فاضلاب حاوی فرمالدهید با غلظت بالا تا حد مناسب برای تصفیه نهایی در فرایند بیولوژیکی را دارد.

**واژگان کلیدی:** فاضلاب صنعتی، فرمالدهید، فرایند، الکتروفتون

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس

۲- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- دکترای بهداشت حرفه‌ای، دانشیار دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس

## مقدمه

امروزه در صنایع مختلفی مانند صنعت تولید رزین‌های مصنوعی، تولید چسب، تولید گندزداها و نگه‌دارنده‌ها، صنایع شیمیایی و پتروشیمی، فرآوری منسوجات، تولید کاغذ و فرآوری چوب از فرمالدهید استفاده می‌شود (۶-۱). معمولاً صنایع تولیدکننده یا مصرف‌کننده فرمالدهید، تولیدکننده فاضلابی هستند که خود حاوی غلظت‌های مختلفی از فرمالدهید است. فرمالدهید ترکیبی سمی است که اثرات متنوعی بر سلامتی انسان دارد (۵ و ۷). فرمالدهید تهدیدی جدی برای سلامتی انسان است و مشکلات زیست محیطی بسیاری را به همراه دارد. سالیانه غلظت‌های زیادی از این ماده به دلیل استفاده گسترده آن در جهان، از طریق فاضلاب‌های صنعتی وارد محیط زیست می‌شود. برای جلوگیری از بروز اثرات منفی فرمالدهید بر انسان و محیط زیست، فاضلاب‌های حاوی این ترکیب باید به نحو مناسب و موثری قبل از ورود و تخلیه به محیط زیست مورد تصفیه قرار بگیرند.

فرایندهای بیولوژیکی جهت تصفیه فاضلاب‌های حاوی مواد قابل تجزیه بیولوژیک بسیار رایج هستند. شواهدی از چندین مطالعه حاکیست که بیوراکتورهای هوازی (۲، ۸ و ۹) و بی‌هوازی (۱، ۵ و ۱۰) توانایی کمی در تصفیه غلظت‌های متوسط فرمالدهید دارند. دلیل آن اثر بازدارندگی بر متابولیسم میکروبی (۱۱) و سمیت فرمالدهید در غلظت‌های بالا (۱۲ و ۱۳) است. چالشی که محیط زیست جهانی با آن روبروست، بالا بودن غلظت فرمالدهید در فاضلاب خروجی از صنایع در محدوده ۱۰-۴ گرم بر لیتر است که سیستم بیولوژیکی به تنهایی قادر به حذف و کاهش بهینه این غلظت از فاضلاب فرمالدهیدی نیست. علاوه بر آن در بیوراکتورها نیاز به زمان هوادهی طولانی جهت تصفیه فرمالدهید است که این سبب افزایش ابعاد طراحی بیوراکتورها می‌شود. بنابراین رویارویی با فاضلاب‌های فرمالدهیدی با غلظت‌های بالا چالش اساسی محیط زیست است و تلاش‌ها در جهت توسعه فرایندهای پیش تصفیه‌ای است که بتواند چنین فاضلاب‌های سمی را تا حد تصفیه بیولوژیکی پیش تصفیه نماید. فرایندهای تصفیه‌ای مختلفی برای پیش تصفیه فاضلاب‌های فرمالدهیدی با غلظت بالا پیشنهاد شده است، فرایندهایی نظیر اکسیداسیون هوای

مرطوب، اکسیداسیون شیمیایی به دنبال آن جذب بر روی کربن یا سوزاندن (۱۳). تکنیک‌های تصفیه قدیمی مانند الکتروکواگولاسیون، الکتروفلوئاسیون، الکتروفلوکولاسیون، کاهش الکتریکی و کلرزنی الکتریکی تنها بخشی از آلاینده را حذف می‌کنند، علاوه بر آن برخی محصولات جانبی را تولید می‌کنند که نامطلوب و خطرناکند. راندمان کم تصفیه متداول در تخریب بسیاری از مواد سمی و مقاوم به تجزیه بیولوژیک سبب شده تا به دنبال روش‌های موثرتری برای تجزیه این ترکیبات باشیم. محبوب‌ترین فرایند اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Process) شیمیایی روش فتون است که از  $Fe^{2+}$  و  $H_2O_2$  (عامل فتون) برای تجزیه مواد آلی مقاوم استفاده می‌شود (۱۵-۱۳). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته زمانی به کار می‌روند که تکنیک‌های متداول تصفیه ناکارآمد است، وقتی کنتیک فرایندها بسیار کند می‌شود یا آلاینده‌های مقاوم یا جزیی اکسیدشونده نسبت به اکسیداسیون شیمیایی در محیط مایع وجود دارند یا محصولات جانبی پایدار یا حتی سمی‌تر از ترکیبات اولیه تولید می‌شود، از این روش استفاده می‌شود. توانایی اکسیداسیون فرایند اکسیداسیون پیشرفته وقتی محتوای مواد آلی بالا باشد، به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد ( $> 5 \text{ g/L}$ )، بنابراین نیاز به مصرف مقدار بیشتری واکنش‌دهنده است که این تکنیک تصفیه را از نظر هزینه - کاربری، بسیار بی‌ارزش می‌کند (۱۶). فرایند مورد بررسی جهت تصفیه فاضلاب‌های صنایع مختلف با موفقیت مورد استفاده قرار گرفته است. فرایند الکتروفنتون بر اساس واکنش‌های شیمیایی فتون، تکنولوژی مناسبی است که در تصفیه فاضلاب از آن استفاده می‌شود. این فرایند یکی از گزینه‌های پیشنهادی در مجموعه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی (Electrochemical Advanced Oxidation Processes) است.

مزیت اصلی فرایند الکتروفنتون در مقایسه با سایر روش‌ها عبارتست از:

۱. سازگاری با محیط زیست، که در آن الکترون عامل اصلی است که یک عامل پاک است.
۲. تطبیق‌پذیری، راندمان انرژی بالا، کنترل الکتریکی و ایمنی سیستم به دلیل راهبری تحت شرایط کنترل شده (۱۴).

استاندارد آن  $E^0(\text{OH}^0/\text{H}_2\text{O})=2.8 \text{ V/SHE}$  است. رادیکال هیدروکسیل توانایی تخریب اغلب آلاینده‌های آلی و آلی فلزی تا حد معدنی‌سازی کامل، به عنوان مثال تبدیل این ترکیبات به  $\text{CO}_2$ ، آب و یون‌های غیر آلی را دارد.

در طی دهه گذشته تجربیات نشان داده است که این تکنیک در جهت تصفیه فاضلاب‌های صنایع تولید روغن‌های خوراکی، چرم، پارچه‌بافی، پتروشیمی، الکل‌سازی، رنگ‌های آلی سنتتیک، محصولات مراقبت‌های فردی و دارویی و طیف وسیعی از آلاینده‌های صنعتی مورد استفاده قرار گرفته و بسیار موثر است. در تحقیقی که در سال ۲۰۰۰ انجام شد، از فرایند الکتروفنتون در حذف ترکیبات VOCs از آب‌های زیرزمینی آلوده به ترکیبات نفتی استفاده شد که طی آن غلظت  $1000 \text{ ppb}$  از مجموع BTEX به حد غیرقابل تشخیص (کمتر از  $1 \text{ ppb}$ ) رسید (۲۲). در سال ۲۰۰۳ از فرایند الکتروفنتون جهت تصفیه فاضلاب صنعتی با درجه آلودگی شدید و رنگ بالا استفاده شد. توسط این سیستم ۹۰ درصد رنگ و ۹۹/۹ درصد کلی فرم مدفوعی حذف گردید (۲۳). در سال ۲۰۰۵ این تکنیک در تصفیه فاضلاب صنایع دباغی به کار گرفته شد و طی آن راندمان ۹۴ درصدی در حذف تانن به دست آمد (۲۴). در سال ۲۰۰۶ فرایند مذکور جهت تصفیه فاضلاب صنایع روغن‌سازی خوراکی مورد استفاده قرار گرفت که توانست حدود ۷۰ درصد از مقدار کل ترکیبات پلی فنولیک را حذف کند (۲۵).

گزارشات حاکیست که تاکنون از این فرایند جهت تصفیه فاضلاب‌های صنعتی آلوده به فرمالدهید استفاده نشده است. هدف اصلی از این پژوهش بررسی توانایی فرایند الکتروفنتون در تخریب و تصفیه فاضلاب فرمالدهیدی با غلظت بالا ( $7500$  میلی‌گرم بر لیتر) تا حد تصفیه بیولوژیکی است. اثرات برخی از پارامترهای مهم در راهبری سیستم از قبیل اثر زمان فرایند ( $10 - 60$  دقیقه)، pH فاضلاب مصنوعی ( $10 - 2$ )، شدت جریان‌های معین ( $17 - 0/85$  میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع) و غلظت اولیه هیدروژن پراکسید ( $10$  تا  $2/5$  میلی‌مول بر دقیقه) تحت شرایط تزریق یکباره و مقطعی، با استفاده از الکترودهای آهن در سیستم جریان بسته در مقیاس آزمایشگاهی در فرایند الکتروفنتون مورد بررسی قرار گرفت.

۳. امکان کنترل کنتیک‌های تجزیه جهت مطالعات پویایی واکنش‌ها.

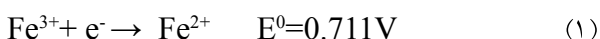
۴. میزان تجزیه بالاتر آلاینده‌های آلی به دلیل تولید مداوم  $\text{Fe}^{2+}$  در کاتد که این خود سبب کاهش حجم لجن تولیدی نیز می‌شود.

۵. امکان معدنی شدن کامل به ازای قیمت نسبتاً پایین در صورت راهبری بهینه سیستم وجود دارد (۱۷-۱۹).

۶. در این فرایند  $\text{Fe}^{3+}$  محلول می‌تواند به طور کاتدی به آهن  $\text{Fe}^{2+}$  احیا شود که به آن کاتالیز الکتروشیمیایی می‌گویند (۲۰). بازتولید سریع  $\text{Fe}^{2+}$  تولید  $\text{OH}^0$  را در واکنش فنتون شتاب می‌بخشد. این مزیت سبب می‌شود که این روش تصفیه نسبت به سایر فرایندهای مشابه مانند اکسیداسیون آندی و فنتون در تصفیه محلول‌های آلی قدرت تجزیه بسیار بالاتری داشته باشد (۲۱).

میزان غلظت هیدروژن پراکسید افزوده‌شونده به فرایند الکتروفنتون اثر مهمی بر راندمان حذف آلاینده دارد. واکنش‌هایی که همزمان در محلول مورد تصفیه رخ خواهد داد شامل موارد زیر است:

[واکنش آندی]



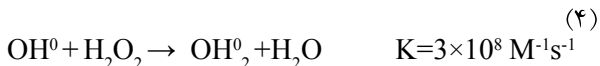
[واکنش کاتدی]



[واکنش کلی در محلول مورد تصفیه]



[واکنش‌های پارازیتی]



پراکسید هیدروژن با یون فروس مطابق با واکنش ۲، واکنش می‌دهد و تولید رادیکال هیدروکسیل می‌کند. این رادیکال در محل و در بستر واکنش تولید می‌گردد و به عنوان اکسیدکننده‌ای غیرانتخابی با ترکیبات آلی روبرو می‌شود.  $\text{OH}^0$  بعد از فلئوئر دومین عامل اکسیدکننده قدرتمند است که پتانسیل کاهش

## مواد و روش‌ها

طی این پژوهش تجربی کارایی فرایند الکتروفتون جهت حذف فرمالدهید از فاضلاب سنتتیک با غلظت اولیه ۷۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در سیستم ناپیوسته (Batch) مورد بررسی قرار گرفت.

### مواد شیمیایی و تجهیزات مورد استفاده

برای تهیه فرمالدهید، از محلول ۳۷٪ فرمالدهید ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. فرمول شیمیایی این ترکیب و خصوصیات آن در جدول ۱ آمده است.

از پراکسید هیدروژن با خلوص ۳۵٪ استفاده شد. جهت تنظیم pH نمونه و نیز شست‌وشوی الکترودها بعد از هر بار تکرار آزمایش، از اسید سولفوریک و هیدرواکسید سدیم ۱ نرمال استفاده شد. مواد شیمیایی مورد استفاده با درجه خلوص بالا، از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

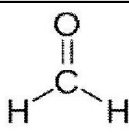
شکل شماتیک ۱ نشان‌دهنده سیستم مورد استفاده است. فرایند الکتروفتون و به دنبال آن حذف فرمالدهید از فاضلاب، در سلول الکتروشیمیایی یک بخشی انجام گرفت. سلول الکتروشیمیایی تک‌بخشی مورد استفاده ستونی به ارتفاع ۳۴/۵۰ سانتی‌متر با قطر ۵/۲ سانتی‌متر، سطح مقطع دایره‌ای و حجم کلی ۵۰۰ میلی‌لیتر بود. جهت ایجاد اختلاط مناسب و حفظ شرایط اکسیداسیون در سلول الکتروشیمیایی هوادهی با میزان جریان ۱ لیتر دقیقه انجام شد، بدین منظور از هواده

تعبیه شده در کف سلول الکتروشیمیایی استفاده شد (دمنده هوای HAILEA, Model ACO-318). برای اندازه‌گیری pH از pH متر JENWAY, Model 3505 استفاده شد. میزان شدت جریان و اختلاف پتانسیل در سیستم به طور مداوم طی الکترولیز با استفاده از دستگاه SANJESH با قدرت DC مدل TEK8051 تنظیم و مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. الکترودهای آهن مورد استفاده از برش ورق‌های آهنی با خلوص ۹۶ درصد موجود در کشور تهیه گردید. برای اندازه‌گیری مقدار فرمالدهید از روش واکنش Hantzsch استفاده شد (۲۶). این روش براساس رنگ‌سنجی در طول موج ۴۱۲ نانومتر نور مرئی با معرف Hantzsch است و روشی اختصاصی جهت اندازه‌گیری فرمالدهید در محلول‌های مائی است. بدین منظور دستگاه اسپکتوفتومتر UNICO, Model 2100SUV-Vis مورد استفاده قرار گرفت. لازم به ذکر است که تمامی آزمایشات در دمای آزمایشگاه انجام شدند.

### راه‌اندازی فرایند تصفیه

برای راه‌اندازی سلول الکتروشیمیایی در هر مرحله، ۲۰۰ میلی‌لیتر فاضلاب سنتتیک با غلظت اولیه فرمالدهید ۷۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با استفاده آب شهری ساخته شد که پس از تنظیم pH وارد سلول الکتروشیمیایی می‌گردید. پس از تهیه

جدول ۱: مشخصات و خصوصیات فرمالدهید

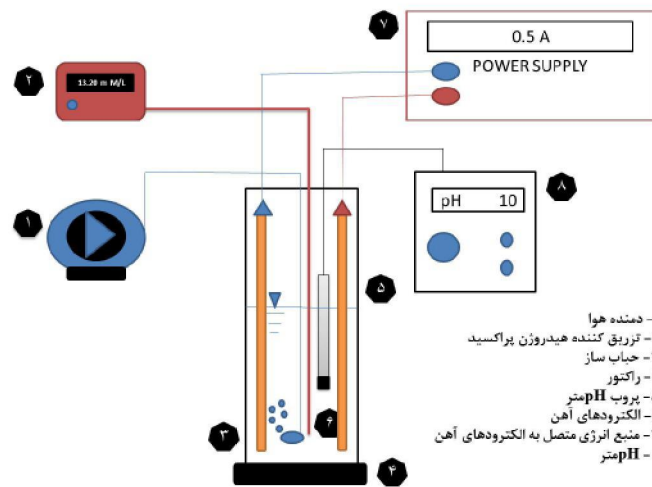
نام شیمیایی	متیل‌آلدهید
ساختار شیمیایی	
میزان انحلال در آب	۴۰۰ g dm <sup>-3</sup>
دانسیته	۱/۰۹ Kg L <sup>-1</sup>
نقطه ذوب	-۹۳°C
متانول	۹ - ۱۱ %

شدند و میانگین آنها مورد استفاده قرار گرفت. میزان انحراف معیار نسبی (RSD) کمتر از ۱/۹ حاکی از میزان تکرارپذیری بالای داده‌های به دست آمده طی آزمایش‌ها بود.

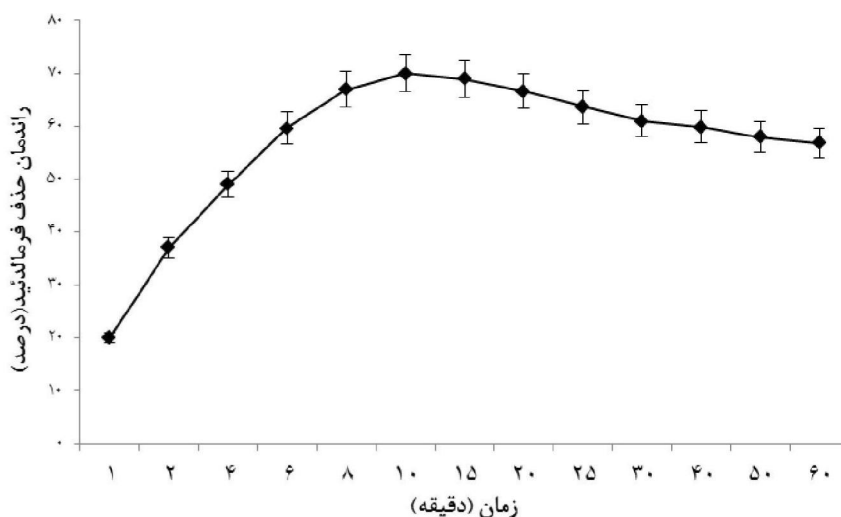
#### نحوه بررسی اثر پارامترهای موثر در فرایند

در این پژوهش جهت یافتن بهترین شرایط حذف فرمالدهید با غلظت بالا توسط فرایند الکتروفنتون، روش عمومی ذکر شده در ادامه مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا جهت یافتن بهترین زمان تصفیه برای فاضلاب سنتتیک با غلظت  $7500 \text{ mg/L}$  فرمالدهید، سیستم در زمان‌های ۱، ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه، تحت دانسیته جریان  $8/50 \text{ mA/cm}^2$  تزریق یکباره پراکسید هیدروژن در شروع فرایند به غلظت ۵۰ میلی‌مول برلیتر، pH اولیه خنثی، تحت شرایط هوادهی ۱ لیتر در دقیقه و با استفاده از الکترودهای آهن راهبری شد. برای یافتن pH مناسب، فاضلاب سنتتیک با غلظت  $7500 \text{ mg/L}$  فرمالدهید با pHهای ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ ساخته شد و طی زمان بهینه به دست آمده، تحت دانسیته جریان  $8/50 \text{ mA/cm}^2$  و با تزریق یکباره پراکسید هیدروژن در شروع فرایند به غلظت ۵۰ میلی‌مول بر لیتر، تحت شرایط هوادهی  $1 \text{ L/min}$  و با استفاده از الکترودهای آهن راهبری شد. در ادامه برای بهینه‌سازی دانسیته جریان، فاضلاب سنتتیک با غلظت  $7500 \text{ mg/L}$  فرمالدهید در دانسیته

فاضلاب مورد نظر با غلظت مشخص، الکترودهای آهن با استفاده از سیم اتصال به صورت تک‌قطبی به منبع تغذیه‌کننده جریان برق متصل شدند و در داخل سلول تعبیه شدند. پمپ هوادهی بر روی جریان  $1 \text{ L/min}$  تنظیم شد و هواده در کف سیستم قرار گرفت. به منظور مشاهده تغییرات pH و کنترل آن در مقدار معین، الکترودهی pH متر درون سیستم قرار داده شد. پس از فراهم کردن تمامی شرایط مذکور، پراکسید هیدروژن با مقدار مشخص به سیستم تزریق شد و بلافاصله دستگاه مبدل ولتاژ روشن شد و با استفاده از پیچ تنظیم، دانسیته جریان مورد نظر در محلول مورد تصفیه برقرار شد (شکل ۱). پس از گذشت زمان معین برای انجام فرایند، در pHهای اسیدی و قلیایی، در دانسیته جریان‌های مشخص، با استفاده از پراکسید هیدروژن تحت شرایط تزریق یکباره و مقطعی و با استفاده از الکترودهای آهن، از سلول الکتروشیمیایی نمونه‌برداری شد. برای اندازه‌گیری مقدار فرمالدهید باقی‌مانده در محلول تصفیه شده با روش اسپکتوفوتومتری در طول موج نور مرئی، به منظور جلوگیری از عوامل مداخله‌گر در جذب، فاضلاب تصفیه شده از فیلتر کاغذی عبور داده شد و سپس مورد سنجش قرار گرفت. پس از اتمام هر آزمایش سلول الکتروشیمیایی و الکترودها با محلول اسید هیدروکلریک ۱۵ درصد شست‌وشو قرار گرفت. لازم به ذکر است که هر سری آزمایش‌ها دو بار تکرار



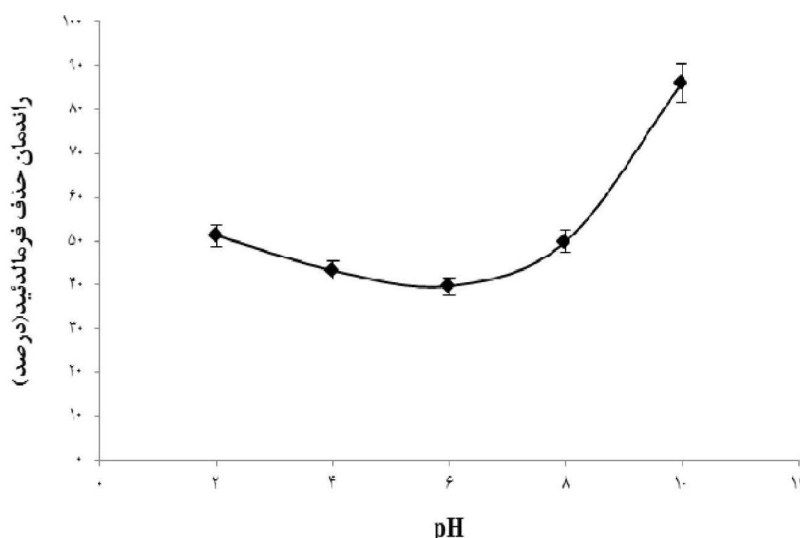
شکل ۱: تصویر شماتیک سیستم مورد استفاده در فرایند الکتروفنتون



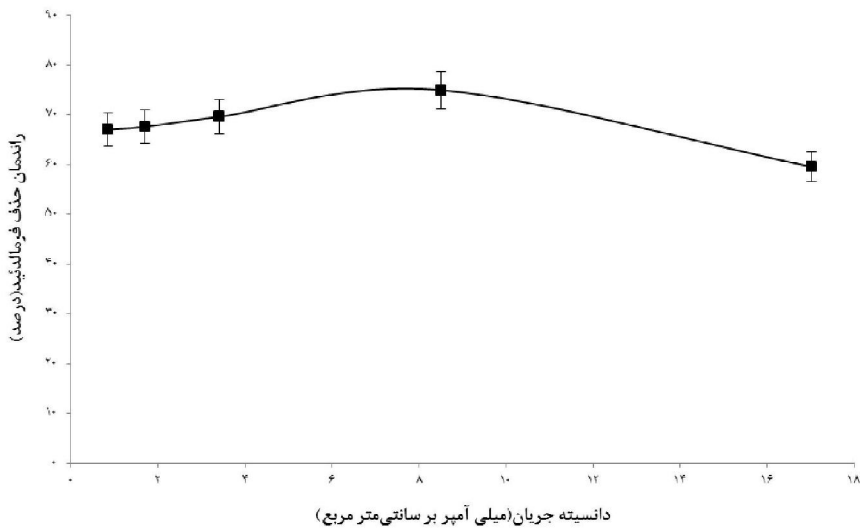
شکل ۲: تعیین زمان بهینه جهت تصفیه فاضلاب سنتتیک با غلظت ۷۵۰۰ mg/L فرمالدهید (پراکسید هیدروژن ۵۰ mM/L، pH=۷.۵۰، دانسیته جریان ۸/۵ mA/cm<sup>2</sup>)

ساخته شد و راندمان حذف فرمالدهید در غلظت‌های ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ میلی مول بر دقیقه پراکسید هیدروژن در شرایط تزریق یکباره و مقطعی، تحت زمان، pH و دانسیته جریان بهینه، تحت شرایط هوادهی ۱ L/min و با استفاده از الکترودهای آهن مورد بررسی قرار گرفت.

جریان‌های ۰/۸۵، ۱/۷۰، ۳/۴۰، ۸/۵۰ و ۱۷ mA/cm<sup>2</sup>، تحت زمان و pH بهینه با تزریق یکباره پراکسید هیدروژن در شروع فرایند به غلظت ۵۰ میلی مول برلیتر، تحت شرایط هوادهی ۱ L/min و با استفاده از الکترودهای آهن سیستم راهبری شد. در نهایت برای تعیین اثر دوز و نحوه تزریق پراکسید هیدروژن، فاضلاب سنتتیک با غلظت ۷۵۰۰ mg/L فرمالدهید



شکل ۳: تعیین pH بهینه جهت تصفیه فاضلاب سنتتیک با غلظت ۷۵۰۰ mg/L فرمالدهید (پراکسید هیدروژن ۵۰ mM/L، زمان ۱۰ min، دانسیته جریان ۸/۵ mA/cm<sup>2</sup>)



شکل ۴: تعیین دانسیته بهینه جهت تصفیه فاضلاب سنتتیک با غلظت ۷۵۰۰ mg/L فرمالدهید (پراکسید هیدروژن ۱۰ mM/L، pH=۱۰، ۵۰، زمان ۱۰ min)

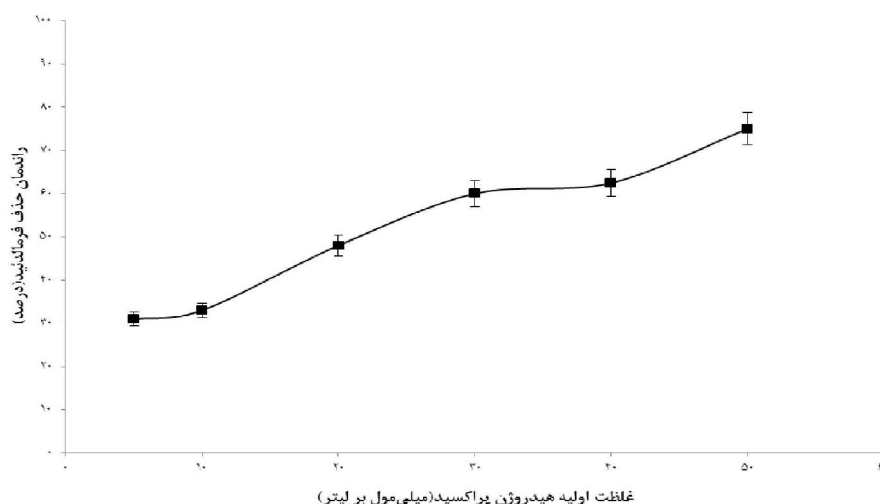
## یافته‌ها

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش دانسیته جریان از ۱/۵۰ تا ۸/۸۵ mA/cm<sup>2</sup> حذف فرمالدهید از فاضلاب روندی افزایشی دارد و برای دانسیته جریان‌های ۱/۷۰، ۳/۴۰ و ۸/۵۰ به ترتیب راندمان حذف فرمالدهید ۶۷/۵، ۶۹/۶ و ۷۵ درصد به دست آمد. اما با افزایش دانسیته جریان به ۱۷ mA/cm<sup>2</sup> راندمان حذف به ۵۹/۵ درصد کاهش می‌یابد. بدین ترتیب بهترین دانسیته جریان برای حذف فرمالدهید در سیستم مذکور شدت جریان ۸/۵۰ mA/cm<sup>2</sup> است.

شکل ۵ اثر غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن تحت شرایط تزریق یکباره (Batch) در ابتدای فرایند را نشان می‌دهد. مطابق با این نمودار با افزایش در غلظت اولیه پراکسید هیدروژن، راندمان حذف فرمالدهید نیز افزایش می‌یابد. راندمان‌های حذف ۳۱، ۳۳، ۴۸، ۶۰، ۶۲/۵ و ۷۵ درصد به ترتیب به ازای تزریق ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌مول بر لیتر از پراکسید هیدروژن به دست آمد. در شکل ۶ اثر دوزهای مختلف پراکسید هیدروژن تحت شرایط تزریق مقطعی (Dosing) در مقایسه با تزریق یکباره آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در صورت تزریق یکباره ۵۰ میلی‌مول بر لیتر از پراکسید هیدروژن راندمان حذف فرمالدهید طی روندی صعودی با شیبی ملایم، پس از ۱۰ دقیقه به ۷۵ درصد می‌رسد اما در صورت تزریق

اثر زمان فرایند، pH فاضلاب مصنوعی، شدت جریان‌های معین و غلظت اولیه هیدروژن پراکسید تحت شرایط تزریق یکباره و مقطعی بر کارایی فرایند الکتروفتون جهت حذف فرمالدهید در شکل‌های ۷-۲ آمده است. مطابق شکل ۲، با افزایش زمان واکنش از ۱۰-۱ دقیقه راندمان حذف فرمالدهید افزایش می‌یابد و به حداکثر مقدار خود، ۷۰ درصد می‌رسد. با افزایش زمان واکنش به بیش از ۱۰ دقیقه راندمان حذف فرمالدهید روندی نزولی را طی می‌کند. راندمان حذف در زمان‌های ۱، ۲، ۴، ۶ و ۸ دقیقه به ترتیب ۲۰، ۳۷، ۴۹، ۶۰ و ۶۷ درصد به دست آمد. با افزایش زمان به ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه به ترتیب راندمان‌های حذف ۶۷، ۶۹، ۶۴، ۶۱، ۵۸ و ۵۷ درصد به دست آمد. با اندازه‌گیری دما در سلول الکتروشیمیایی مشاهده شد که در ۱۰ دقیقه دمای محلول مورد تصفیه به ۲۸ درجه سانتی‌گراد رسیده است. با افزایش زمان تماس، دمای محلول مورد تصفیه نیز افزایش یافت، پس از ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه به ترتیب دما به ۳۵، ۵۰ و ۸۴ درجه سانتی‌گراد رسید.

طبق شکل ۳، راندمان‌های حذف فرمالدهید در pHهای ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ به ترتیب ۵۱، ۴۳، ۴۰، ۵۰ و ۸۶ درصد به دست آمد. طبق بررسی انجام شده بالاترین راندمان حذف فرمالدهید در pH قلیایی و برابر با ۱۰ به دست آمد.



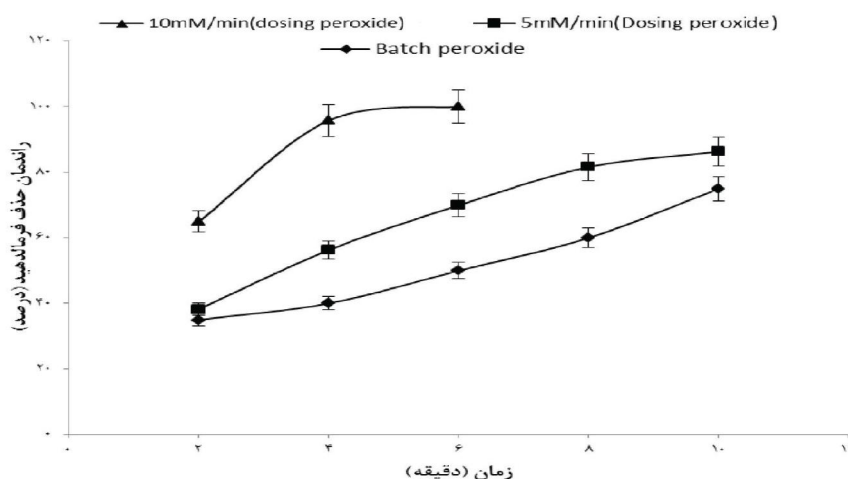
شکل ۵: تعیین غلظت بهینه پراکسید هیدروژن در شرایط تزریق یکباره جهت تصفیه فاضلاب سنتتیک با غلظت ۷۵۰۰ mg/L فرمالدهید (دانشیه جریان ۸/۵ mA/cm<sup>2</sup>, pH=۱۰, زمان ۱۰ min)

### بحث

#### اثر زمان واکنش بر راندمان حذف فرمالدهید

در این سری از آزمایشات تمامی ۵۰ میلی مول بر لیتر از پراکسید هیدروژن در ابتدا به سیستم افزوده شد. به دلیل مصرف شدن پراکسید هیدروژن افزوده شده به سیستم، با افزایش زمان واکنش راندمان حذف بعد از زمان ۱۰ دقیقه روندی کاهشی دارد. دیگر علت کاهش راندمان با افزایش زمان

مقطعی همین ۵۰ میلی مول بر لیتر پراکسید هیدروژن مورد استفاده (۵mM/min)، راندمان حذف پس از ۱۰ دقیقه طی روندی صعودی با شیب افزایشی تندتر، به ۸۶ درصد می‌رسد. با افزایش دوز تزریق مقطعی به ۱۰ میلی مول به ازای هر دقیقه راندمان حذف بیش از ۹۹ درصدی در زمان ۶ دقیقه به دست آمد.

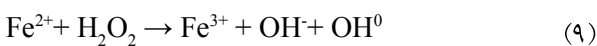


شکل ۶: مقایسه غلظت بهینه پراکسید هیدروژن در شرایط تزریق یکباره و مقطعی جهت تصفیه فاضلاب سنتتیک با غلظت ۷۵۰۰ mg/L فرمالدهید (دانشیه جریان ۸/۵ mA/cm<sup>2</sup>, pH=۱۰)



تولید الکتروشیمیایی آهن استفاده می‌شود، باید شرایط آزمایش را به گونه‌ای مهیا کرد تا پراکسید هیدروژن اضافه شده در سیستم به نحو موثری مورد استفاده قرار گیرد. بنابراین نیازی به شرایط اسیدی جهت تولید پراکسید هیدروژن نیست. از طرفی طبق مطالعات انجام شده، در صورت استفاده از پراکسید هیدروژن به عنوان عامل اکسیداسیون، راندمان حذف ترکیبات آلهیدی در pHهای قلیایی در حضور این عامل اکسیداسیون بالاتر است (۲۹). از طرف دیگر به دلیل این که آهن در pHهای قلیایی خصوصاً بالاتر از ۱۰ به شکل  $Fe(OH)_2$  است، مکانیسم تولیدکننده رادیکال هیدروکسیل از واکنش  $Fe(OH)_2$  با  $H_2O_2$  افزوده شده به سیستم صورت می‌گیرد (۳۷).

طبق مطالب فوق چنین تفسیر می‌گردد که مکانیسم حذف در pHهای اسیدی خصوصاً زیر ۴، مکانیسم واکنش (۹) فنتون است. مکانیسم حذف در pHهای قلیایی براساس واکنش (۱۰) است.



#### اثر دانسیته جریان بر راندمان حذف فرمالدهید

در اکثر مطالعات الکتروشیمیایی انجام شده تمرکز محققین بر استفاده از روش دانسیته جریان ثابت یا روش اختلاف پتانسیل ثابت بوده است، زیرا واکنش‌های اکسایش و کاهش معمولاً در دامنه کوچکی از پتانسیل الکتریکی  $+1/5 - 1/5$  ولت اتفاق می‌افتد (۳۸ و ۳۹). در کاربردهای صنعتی استفاده از روش دانسیته جریان ثابت به دلیل راحتی در راهبری معمول است. اما دلیل اصلی استفاده از دانسیته جریان ثابت در پژوهش حاضر این است که با کنترل دانسیته جریان وارد بر سطح الکترودهای آهن قربانی مورد استفاده، کنترل تولید یون آهن کاربردی‌تر است زیرا در فرایند فنتون الکتروشیمیایی تولید آهن مورد نیاز به طریق الکتروشیمیایی است (۴۰).

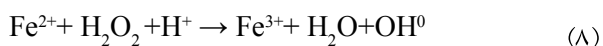
بنابراین میزان تولید آهن تحت تاثیر دانسیته جریان عبوری در سلول الکتروشیمیایی است (۴۱-۴۴). برای کنترل اثر غلظت آهن در کنترل سرعت واکنش، دانسیته جریان ثابتی به سطح الکترودها وارد شد تا تولید آهن از طریق آند قربانی با سرعتی ثابت و در دانسیته جریانی ثابت انجام شود تا راهبری سیستم

ماند، افزایش دمای محلول مورد تصفیه است. نکته قابل تامل این که با افزایش دمای سلول الکتروشیمیایی کینتیک واکنش‌ها نیز تسریع می‌شود و همان طور که بیان شد واکنش دهنده‌ها با سرعت بیشتری مصرف می‌شوند، از طرف دیگر با افزایش دمای سیستم به بیش از ۲۵ درجه سانتی‌گراد وقوع واکنش پارازیتی تجزیه‌ای  $H_2O_2$  طبق واکنش‌های (۶) و (۷)، به اکسیژن مولکولی و آب شدت می‌گیرد (۲۷).



#### اثر pH بر راندمان حذف فرمالدهید

بدون شک مهم‌ترین پارامتر موثر در فرایند الکتروفنتون، pH است (۲۸). بسته به ماهیت ترکیب مورد تصفیه و نوع فرایند اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی، اسیدی یا قلیایی بودن محلول مورد تصفیه تعیین می‌گردد. به عنوان نمونه زمانی که از فرایند الکتروفنتون مستقیم استفاده می‌شود، به دلیل تولید مستقیم پراکسید هیدروژن در سیستم و اضافه کردن یون‌های آهن فرس به سیستم، بهترین راندمان حذف در pH اسیدی اتفاق می‌افتد، زیرا طبق واکنش (۸) در این شرایط امکان تولید حداکثر پراکسید هیدروژن در سیستم است، علاوه بر این رفتار کاتالیستی گونه‌های آهن به شدت تحت تاثیر pH است.

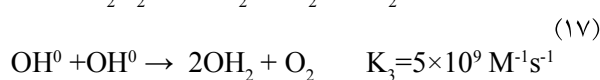


در pH حدود ۲/۸، آهن محلول (یون فرس) در دسترس سیستم حداکثر است و از طریق واکنش با پراکسید هیدروژن تولیدی در سیستم، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و سرعت وقوع واکنش فنتون را شدت می‌بخشد (۲۹). با این اوصاف گزارشات فراوانی مبنی بر راندمان بالای تصفیه ترکیبات آلی از طریق فرایند الکتروفنتون هم در pH اسیدی و هم در pH قلیایی موجود است (۳۰-۳۴). به عنوان مثال تحقیقات مرتبط نشان می‌دهد که گونه آهن موجود در سیستم الکتروفنتون به شدت به pH بستگی دارد و این پارامتر عامل کنترل کننده در تصفیه سیترات در تحقیق آنان بوده است (۳۵ و ۳۶).

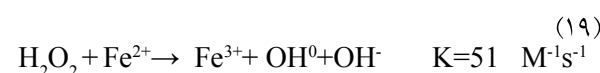
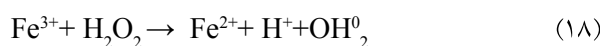
از آنجایی که در سیستم انتخابی در این پژوهش پراکسید هیدروژن به سیستم افزوده می‌شود و از الکترودها در جهت

### اثر میزان دوز پراکسید هیدروژن بر راندمان حذف فرمالدهید

هنگامی که پراکسید هیدروژن به طور منقطع به سیستم اضافه می‌شود، نسبت به شرایطی که پراکسید هیدروژن یکباره در ابتدای فرایند به سیستم اضافه شود، کارایی سیستم فنتون الکتروشیمیایی افزایش می‌یابد (۴۹). اضافه کردن یکباره پراکسید هیدروژن به سیستم سبب کاهش رادیکال‌های هیدروکسیل از طریق واکنش‌های (۱۶) و (۱۷) می‌شود و همان طوره که از ثابت این واکنش‌ها در مقایسه با ثابت واکنش (۱۵) بر می‌آید، مکانیسمی رقابتی در کاهش اثر رادیکال هیدروکسیل پدید می‌آید که سبب کاهش راندمان تصفیه در این حالت می‌گردد.



هنگامی که الکترولیز در سیستم بر قرار است و آهن در سیستم تولید می‌گردد به دلیل مصرف  $\text{Fe}^{2+}$  در جهت تولید رادیکال هیدروکسیل طی واکنش (۱۹) فنتون و راهبری سیستم در شرایط قلیایی  $\text{pH}=10$ ، بخشی از آهن تولیدی در سیستم به  $\text{Fe}^{3+}$  تبدیل می‌شود. تولید  $\text{Fe}^{2+}$  از  $\text{Fe}^{3+}$  مستلزم مصرف بخشی از  $\text{H}_2\text{O}_2$  افزوده شده به سیستم است. طی واکنش (۱۸) با باز تولید  $\text{Fe}^{2+}$  از طریق مصرف  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، تولید رادیکال هیدروکسیل از طریق واکنش (۱۹) فنتون نیز افزایش می‌یابد.

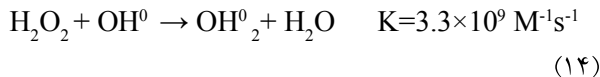
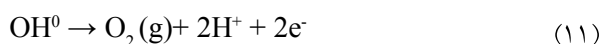


### نتیجه گیری

عامل فنتون به طریق الکتروشیمیایی در محلول مورد تصفیه از طریق فرایند الکتروفتون با موفقیت تولید شد که منجر به تولید موثر رادیکال هیدروکسیل شد. این فرایند در حذف فرمالدهید موفق عمل نمود. راندمان حذف بیش از ۹۹ درصد در غلظت اولیه ۷۵۰۰ میلی گرم بر لیتر از فرمالدهید در زمان

تحت شرایط کنترل شده انجام پذیرد.

نتایج مذکور بیان گر این نکته است که با افزایش دانسیته جریان به  $17 \text{ mA/cm}^2$  راندمان سیستم در حذف فرمالدهید سیری نزولی را طی می‌کند زیرا با افزایش دانسیته جریان واکنش‌های پارازیتی رادیکال هیدروکسیل شدت می‌گیرند و اکسیداسیون ترکیبات آلی کاهش می‌یابد، در نتیجه راندمان حذف فرمالدهید کاهش می‌یابد. واکنش‌های زاید شامل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل با اکسیژن از طریق واکنش (۱۱) است، علاوه بر این واکنش دایمر شدن رادیکال هیدروکسیل به پراکسید هیدروژن از طریق واکنش (۱۲) یا تخریب رادیکال هیدروکسیل طی واکنش با پراکسید هیدروژن و  $\text{Fe}^{2+}$  از طریق واکنش (۱۳) و (۱۴) نیز از جمله دیگر واکنش‌های پارازیتی محتمل در فرایند است.



طبق واکنش (۱۴)، در صورت وجود آهن مازاد در سیستم رادیکال‌های هیدروکسیل مورد مصرف قرار می‌گیرند. ثابت واکنش در واکنش (۱۴) در برابر واکنش (۱۹) چندین برابر بزرگتر است، در نتیجه یون‌های فرس اضافه با رادیکال‌های هیدروکسیل فعال واکنش می‌دهند و آنها را مصرف می‌کنند. با افزایش دانسیته جریان، دما در سیستم افزایش می‌یابد. اثر منفی افزایش دما از طریق افزایش دانسیته جریان، بر پراکسید هیدروژن و اکسیژن محلول موجود در سیستم است. از آنجایی که دماهای بالا باعث تخریب پراکسید هیدروژن می‌گردد، به ازای افزایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دما، سرعت تخریب هیدروژن پراکسید دو برابر می‌شود. به همین دلیل، دماهای پایین برای تولید و انباشتگی هیدروژن پراکسید مناسب‌تر است و سبب افزایش راندمان حذف آلاینده می‌شود. دیگر اثر منفی دما بر تولید پراکسید هیدروژن شامل محدود کردن مقدار اکسیژن محلول در فاضلاب است (۴۸-۴۴).

### تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان‌نامه با عنوان تصفیه فاضلاب حاوی غلظت بالای فرمالدهید توسط فرایند الکتروفنتون در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۳۹۰ و کد ۰۱/۰۰۰۰۳/۰۰۰۶۱/۰۰۷۳/۰۰۰۰۱ است که با حمایت دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس اجرا شده است.

۶ دقیقه، pH=۱۰، در شدت جریان  $۸/۵۰ \text{ mA/cm}^2$  در شرایط تزریق مقطعی پراکسید هیدروژن با غلظت ۱۰ میلی‌مول بر دقیقه، تحت شرایط هوادهی با شدت جریان ۱ L/min و با استفاده از الکترودهای آهن به دست آمد. فرایند الکتروفنتون، فرایندی اقتصادی - دوستدار محیط زیست است که از آن در حذف ترکیبات مقاوم و سمی استفاده شده است. راندمان این فرایند را با استفاده از تابش فرابنفش و یا تصفیه بیولوژیکی می‌توان ارتقا داد.

### منابع

- Eiroa M, Vilar A, Amor L, Kennes C, Veiga M. Biodegradation and effect of formaldehyde and phenol on the denitrification process. *Water Research*. 2005;39(2-3):449-55.
- Eiroa M, Kennes C, Veiga M. Simultaneous nitrification and formaldehyde biodegradation in an activated sludge unit. *Bioresource Technology*. 2005;96(17):1914-18.
- Pedersen LF, Pedersen PB, Sortkjaer O. Temperature-dependent and surface specific formaldehyde degradation in submerged biofilters. *Aquacultural Engineering*. 2007;36(2):127-36.
- Vidal G, Jiang Z, Omil F, Thalasso F, Méndez R, Lema J. Continuous anaerobic treatment of wastewaters containing formaldehyde and urea. *Bioresource Technology*. 1999;70(3):283-91.
- Oliveira S, Moraes E, Adorno M, Varesche M, Foresti E, Zaiat M. Formaldehyde degradation in an anaerobic packed-bed bioreactor. *Water Research*. 2004;38(7):1685-94.
- Campos J, Sánchez M, Mosquera-Corral A, Mendez R, Lema J. Coupled BAS and anoxic USB system to remove urea and formaldehyde from wastewater. *Water Research*. 2003;37(14):3445-51.
- Prado ÓJ, Veiga MC, Kennes C. Biofiltration of waste gases containing a mixture of formaldehyde and methanol. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2004;65(2):235-42.
- Yamazaki T, Tsugawa W, Sode K. Biodegradation of formaldehyde by a formaldehyde-resistant bacterium isolated from seawater. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2001;91(1):213-17.
- Hidalgo A, Lopategi A, Prieto M, Serra J, Llana M. Formaldehyde removal in synthetic and industrial wastewater by *Rhodococcus erythropolis* UPV-1. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2002;58(2):260-64.
- Moteleb MA, Suidan MT, Kim J, Maloney SW. Pertubated loading of a formaldehyde waste in an anaerobic granular activated carbon fluidized bed reactor. *Water Research*. 2002;36(15):3775-85.
- Amor L, Eiroa M, Kennes C, Veiga M. Phenol biodegradation and its effect on the nitrification process. *Water Research*. 2005;39(13):2915-20.
- Eiroa M, Vilar A, Kennes C, Veiga M. Formaldehyde biodegradation and its effect on the denitrification process. *Environmental Technology*. 2007;28(9):1027-33.
- Parsons S. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. UK: IWA Publishing; 2004.
- Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*. 1999;53(1):51-59.
- Tarr MA. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*. USA: CRC Press; 2003.
- Brown C, Pletcher D, Walsh F, Hammond J, Robinson D. Studies of space-averaged mass transport in the FM01-LC laboratory electrolyser. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1993;23(1):38-43.
- Oturan MA, Brillas E. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2007;25(1):1.
- Sires I, Garrido JA, Rodriguez RM, Brillas E,

- Oturan N, Oturan MA. Catalytic behavior of the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;72(3-4):382-94.
19. Oturan M. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2, 4-D. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2000;30(4):475-82.
  20. Brillas E, Garrido J, Rodríguez R, Arias C, Cabot P, Centellas F. Wastewaters by electrochemical advanced oxidation processes using a BDD anode and electrogenerated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with Fe (II) and UVA light as catalysts. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2008;26(1):15.
  21. Aaron JJ, Oturan MA. New photochemical and electrochemical methods for the degradation of pesticides in aqueous media. Environmental applications. *Turkish Journal of Chemistry*. 2001;25(4):509-20.
  22. Healy WP, Fina FL. Pilot scale demonstration of the electrochemical peroxidation process at a petroleum spill site. *Remediation Journal*. 2000;11(1):17-28.
  23. Barrera-Díaz C, Ureña-Nuñez F, Campos E, Palomar-Pardavé M, Romero-Romo M. A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater. *Radiation Physics and Chemistry*. 2003;67(5):657-63.
  24. Boye B, Farnia G, Sandonà G, Buso A, Giomo M. Removal of vegetal tannins from wastewater by electroprecipitation combined with electrogenerated Fenton oxidation. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2005;35(4):369-74.
  25. Khoufi S, Aloui F, Sayadi S. Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion. *Water Research*. 2006;40(10):2007-16.
  26. Nash T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. *Biochemical Journal*. 1953;55(3):416.
  27. Pereira N, Zaiat M. Degradation of formaldehyde in anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR). *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(2-3):777-82.
  28. Andreozzi R, D'Apuzzo A, Marotta R. A kinetic model for the degradation of benzothiazole by Fe<sup>3+</sup>-photo-assisted Fenton process in a completely mixed batch reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 2000;80(1-3):241-57.
  29. Alvarez-Gallegos A, Pletcher D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents. *Electrochimica Acta*. 1999;44(14):2483-92.
  30. Do JS, Yeh WC. Paired electrooxidative degradation of phenol with in situ electrogenerated hydrogen peroxide and hypochlorite. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1996;26(6):673-78.
  31. Do JS, Yeh WC, Chao IY. Kinetics of the oxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hypochlorite ion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1997;36(2):349-56.
  32. Do J, Yeh W. In situ paired electrooxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide and hypochlorite ion. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1998;28(7):703-10.
  33. Panizza M, Cerisola G. Electrochemical generation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in low ionic strength media on gas diffusion cathode fed with air. *Electrochimica Acta*. 2008;54(2):876-78.
  34. Boye B, Brillas E, Buso A, Farnia G, Flox C, Giomo M, et al. Electrochemical removal of gallic acid from aqueous solutions. *Electrochimica Acta*. 2006;52(1):256-62.
  35. Yuan S, Tian M, Cui Y, Lin L, Lu X. Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electro-Fenton methods. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;137(1):573-80.
  36. Qiang Z, Chang JH, Huang CP. Electrochemical regeneration of Fe<sup>2+</sup> in Fenton oxidation processes. *Water Research*. 2003;37(6):1308-19.
  37. Zhang T, Yu SR, Feng HX. Fenton-like mineralization of anion surfactant by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/attapulgite catalyst. *Advanced Materials Research*. 2012;399:1392-95.
  38. Agladze G, Tsurtsumia G, Jung BI, Kim JS, Gorelishvili G. Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gas-diffusion electrodes in undivided and membrane cells. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2007;37(3):375-83.

39. Boye B, Dieng MM, Brillas E. Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods. *Environmental Science & Technology*. 2002;36(13):3030-35.
40. Torres RA, Sarria V, Torres W, Peringer P, Pulgarin C. Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: toward an electrochemical-biological coupling. *Water Research*. 2003;37(13):3118-24.
41. Brillas E, Arias C, Cabot P, Centellas F, Garrido J, Rodríguez R. Degradation of organic contaminants by advanced electrochemical oxidation methods. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2006;24(2):159.
42. Garrido J A, Brillas E, Cabot PL, Centellas F, Arias C, Rodríguez RM. Mineralization of Drugs in Aqueous Medium by Advanced Oxidation Processes. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2007;25(1):19.
43. Pletcher D. Indirect oxidations using electrogenerated hydrogen peroxide. *Acta Chemica Scandinavica*. 1999;53:745-50.
44. Drogui P, Elmaleh S, Rumeau M, Bernard C, Rambaud A. Hybride process, microfiltration-electroperoxidation, for water treatment. *Journal of Membrane Science*. 2001;186(1):123-32.
45. Drogui P, Elmaleh S, Rumeau M, Bernard C, Rambaud A. Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell. *Water Research*. 2001;35(13):3235-41.
46. Lin SH, Chang CC. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Research*. 2000;34(17):4243-49.
47. Brillas E, Casado J. Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. *Chemosphere*. 2002;47(3):241-48.
48. Brillas E, Maestro A, Moratalla M, Casado J. Electrochemical extraction of oxygen from air via hydroperoxide ion. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1997;27(1):83-92.
49. Pratap K, Lemley A T. Fenton electrochemical treatment of aqueous atrazine and metolachlor. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1998;46(8):3285-91.

## **Investigating the Electro-Fenton (EF) Process Performance in Treating Highly Formaldehyde-Polluted Industrial Wastewater**

Amir Bagheri, \*Gholamreza Moussavi, Ali Khavanin

Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Received; 6 August 2011 Accepted; 2 November 2011

### **ABSTRACT**

**Background and Objectives:** Formaldehyde is a toxic substance and harmful to human beings and the environmental health. Therefore, the effluents containing formaldehyde have to be efficiently treated before discharging into the environment. This study was aimed at investigating the efficiency of Electro-Fenton (EF) Process in pre-treating industrial wastewater containing high concentrations of formaldehyde.

**Materials and Methods:** The effect of the important operational variables including pH, current density, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage, and reaction time were evaluated on the degradation of 7500 mg/L formaldehyde using batch tests. The EFP batch reactor was consisted of a cylindrical glass column with 5.20 cm in internal diameter and 34.50 cm in height. Working volume of the reactor was 500 mL.

**Results:** The maximum formaldehyde removal was obtained at alkaline pH of 10, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration of 10 mM/min, current intensity 8.5 mA/cm<sup>2</sup>, and the reaction time of 6 minute. Furthermore, aerating the EFP cell could enhance the formaldehyde removal. Complete removal of formaldehyde was obtained under the abovementioned operational conditions.

**Conclusion:** This study demonstrated that the EFP is capable of reducing high concentration of formaldehyde (7500 mg/l) to the level suitable for biological post-treatment.

**Keywords:** Industrial wastewater, Formaldehyde, Process, Electro-Fenton

---

\*Corresponding Author: [moussavi@modares.ac.ir](mailto:moussavi@modares.ac.ir)

Tel: +98 21 82883827, Fax: +98 21 82883825