

## بررسی کارایی فرآیند الکتروفتون در تصفیه محلول‌های آبی حاوی فرمالدهید با غلظت بالا توسط الکترودهای آلومینیم و آهن

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

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
۲. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشکده دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران (مؤلف مسئول) تلفن: ۰۲۱-۸۲۸۸۳۸۲۷، moussavi@modares.ac.ir
۳. دانشیار گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

### چکیده

**زمینه و هدف:** استفاده از فرمالدهید به دلیل واکنش پذیری بالا، ماهیت بی رنگ، پایداری، خلوص در اشکال تجاری و قیمت پائین در صنایع افزایش یافته است. طبق لیست CERCLA فرمالدهید ماده ای خطرناک و سمی برای انسان و محیط زیست است. هدف از این تحقیق بررسی کارایی فرآیند الکتروفتون در پیش تصفیه فاضلاب صنعتی حاوی غلظت بالای فرمالدهید است.

**روش بررسی:** این تحقیق مطالعه‌ای تجربی-آزمایشگاهی است که ابتدا راکتور آن طراحی و ساخته شد. سپس زمان بهینه انجام فرآیند تعیین شد. با یافتن زمان واکنش بهینه و ثابت نگه داشتن آن، pH بهینه انجام واکنش تعیین شد. با بهینه سازی pH فرآیند و زمان واکنش، اثر سایر پارامترهای راهبری مانند غلظت پراکسید هیدروژن اولیه، نوع چیدمان الکترودهای آهن و آلومینیم به عنوان آند و کاتد در دانسیته جریان ثابت، تحت شرایط هواده ۱ لیتر در دقیقه و در تصفیه فاضلاب سنتتیک حاوی غلظت اولیه ۷۵۰۰ میلی گرم بر لیتر فرمالدهید مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز و تفسیر داده‌ها با استفاده از نرم افزار MS Excel 2010 و انحراف معیار استاندارد انجام شد.

**یافته‌ها:** طبق نتایج بدست آمده کارایی حذف فرمالدهید با استفاده از فرآیند الکتروفتون با افزایش pH و غلظت پراکسید هیدروژن اولیه افزایش می یابد. راندمان حذف فرمالدهید با استفاده از این فرآیند با افزایش زمان ماند تا ۱۰ دقیقه افزایش می یابد و پس از ۱۰ دقیقه با افزایش زمان واکنش کارایی سیستم کاهش می یابد. همچنین مشخص شد که در چیدمان الکترودها به صورت آند آهن و کاتد آهن راندمان حذف فرمالدهید از سایر چیدمان‌های ممکن بین الکترودهای آهن و آلومینیم مورد آزمایش بیشتر است.

**نتیجه گیری:** مطابق با نتایج آزمایش‌های انجامی حداکثر راندمان حذف فرمالدهید، ۷۱/۵۴ درصد، در شرایط راهبری  $pH=10$ ، شدت جریان برابر با ۸/۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، در مدت زمان ۱۰ دقیقه، با غلظت اولیه ۵۰ میلی مول بر لیتر از هیدروژن پراکسید و با استفاده از الکترودهای آند آهن - کاتد آهن، بدست آمد.

**واژگان کلیدی:** فاضلاب صنعتی، فرمالدهید، الکتروفتون، الکترودهای آهن، الکترودهای آلومینیم.

وصول مقاله: ۹۰/۷/۱۶ اصلاحیه نهایی: ۹۱/۲/۱۳ پذیرش: ۹۱/۳/۲۳

### مقدمه

متیل اکسید و فرمیک آلدئید شناخته می شود (۳). استفاده از فرمالدهید به دلیل واکنش پذیری بالا، ماهیت بی رنگ، پایداری، خلوص در اشکال تجاری و قیمت پائین در صنایع

فرمالدهید ترکیبی شیمیایی با بوی تند است که فرمول شیمیایی آن HCHO است (۱). این ماده ساده ترین ترکیب خانواده آلدئیدهاست (۲) و با نام‌های متیل آلدئید، متانال،

پیشرفته ضروری است. بر اساس این مطلب، تکنولوژی الکتروشیمیایی برای جلوگیری از بروز مسائل مرتبط با آلودگی در بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۱۰-۱۲).

فرآیندهای اکسیداسیون الکتروشیمیایی (Electrochemical Advanced Oxidation Processes) بر اساس واکنش‌های شیمیایی فتون،

تکنولوژی جدیدی است که در تصفیه آب استفاده می‌شود. فرآیند الکتروفنتون یکی از گزینه‌های پیشنهادی در مجموعه فرآیندهای اکسیداسیون الکتروشیمیایی است.

مزیت اصلی این روش الکترو-اکسیداسیون در مقایسه با سایر روشها موارد زیر است:

- سازگاری با محیط زیست، که در آن الکترون عامل اصلی است که یک عامل پاک است.

- تطبیق پذیری، راندمان انرژی بالا، کنترل الکترونیکی و ایمنی سیستم به دلیل راهبری تحت شرایط کنترل شده.

- امکان کنترل کنتیک‌های تجزیه جهت مطالعات پویایی واکنش‌ها.

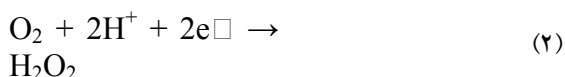
- میزان تجزیه بالاتر آلاینده‌های آلی به دلیل تولید مداوم  $Fe^{2+}$  در کاتد که این خود سبب کاهش حجم لجن تولیدی نیز می‌شود (۷).

واکنش‌هایی که بطور همزمان در محلول مورد تصفیه رخ خواهد داد شامل موارد زیر است:

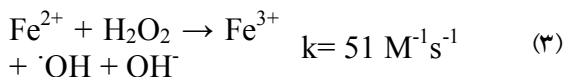
[واکنش آندی]



[واکنش کاتدی]



[واکنش کلی در محلول مورد تصفیه]



پراکسید هیدروژن با یون فروس مطابق با واکنش ۳، 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.

افزایش یافته است (۴). صنایعی همچون ساخت رزین‌های مصنوعی، چسب سازی، لوازم بهداشتی-آرایشی، نگهدارنده‌ها، تولید کاغذ، پردازش چوب، تولید پارچه، ساخت گندزداها، صنایع شیمیایی و پتروشیمی، صنایع پلاستیک، ساخت فیبرهای پلی استر و فیبرهای با دانسیته متوسط و صنعت فایبرگلاس در زمره مصرف کنندگان فرمالدهید هستند (۵). فرمالدهید سبب ایجاد ناهنجاری‌های کروموزومی، تحریک چشمها، بینی، حلق، درماتیت و عفونت‌های دستگاه گوارشی (در کودکان) می‌شود. طبق لیست CERCLA فرمالدهید ماده‌ای خطرناک و سمی برای انسان و محیط زیست است. بنابراین فاضلاب قبل از تخلیه به محیط زیست باید بطور موثری مورد تصفیه قرار بگیرد (۶).

تکنیک‌های تصفیه قدیمی مانند الکتروکواگولاسیون، الکتروفلوکولاسیون، الکتروفلوکولاسیون، کاهش الکتریکی و کلرزی الکتریکی تنها بخشی از آلاینده را حذف می‌کنند، علاوه بر آن برخی محصولات جانبی‌ای 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 AOP شیمیایی روش فتون است که در آن از  $H_2O_2$  و  $Fe^{2+}$  (عامل فتون) برای تجزیه مواد آلی مقاوم استفاده می‌شود (۷و۸). توانایی اکسیداسیون فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advance Oxidation Processes)

وقتی محتوای مواد آلی بالا باشد، بطور قابل توجهی کاهش می‌یابد ( $>5g/L$ )، بنابراین نیاز به مصرف مقدار بیشتری واکنش دهنده است که این تکنیک تصفیه فوق را از نظر هزینه-کاربری، بسیار بی‌ارزش می‌کند (۹). به دلیل بالا بودن غلظت فرمالدهید در فاضلاب‌های صنعتی (در حدود  $4-10g/L$ ) و با در نظر گرفتن محدودیت‌های فرآیندهای تصفیه‌ای متداول در تصفیه این فاضلابها، انجام تحقیقات بیشتر جهت مطالعه فرآیندهای اکسیداسیون

آمونیاک از شیرابه محل دفن بهداشتی مواد زائد استفاده شد. راندمان حذف رنگ و آمونیاک طی این مطالعه به ترتیب ۹۸/۶ و ۵۵/۲ درصد بدست آمد (۱۸). در این پژوهش راندمان تصفیه با استفاده از فرآیند الکتروفوتون بر اساس اثر نحوه چیدمان آند و کاتد (الکترودهای آهن و آلومینیم)، غلظت اولیه هیدروژن پراکسید (۵۰ تا ۵ میلی مول بر لیتر)، pH فاضلاب مصنوعی (۱۲ تا ۲) و زمان فرآیند (۶۰ تا ۱ دقیقه)، در شدت جریان ۸/۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع در سیستم جریان بسته همراه با هوادهی ۱ لیتر در دقیقه در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت.

### روش بررسی

پژوهش حاضر مطالعه‌ای تجربی- کاربردی است که در مقیاس آزمایشگاهی در سال ۹۰-۱۳۸۹ در آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشکده پزشکی دانشگاه تربیت مدرس انجام گردیده است.

### ساخت فاضلاب مصنوعی

برای ساخت فاضلاب مصنوعی با غلظت ۷۵۰۰ میلی گرم بر لیتر، از محلول ۳۷ درصد حاوی فرمالدهید ساخت شرکت MERCK استفاده شد. در جدول ۱ مشخصات و خصوصیات فرمالدهید مورد استفاده آورده شده است. پس از تهیه حجم مناسب از فاضلاب مصنوعی با استفاده از آب شهری، pH محلول حاصل با استفاده از اسید سولفوریک و سود سوزآور تنظیم شد.

$\text{OH}^-$  بعد از فلوتور دومین عامل اکسیدکننده قدرتمند است که پتانسیل کاهش استاندارد آن  $E^0(\text{OH}/\text{H}_2\text{O})=2.8$  V/SHE است. رادیکال هیدروکسیل توانایی تخریب اغلب آلاینده‌های آلی و آلی- فلزی تا حد معدنی‌سازی کامل، به عنوان مثال تبدیل این ترکیبات به دی‌اکسیدکربن، آب و یون‌های غیر آلی را دارد (۱۳ و ۱۴).

در طی دهه گذشته تجربیات نشان داده است که این تکنیک در جهت تصفیه فاضلاب‌های آلوده به آفت‌کش‌های سمی و مقاوم، رنگ‌های آلی سنتتیک، محصولات مراقبت‌های فردی و دارویی و طیف وسیعی از آلاینده‌های صنعتی بسیار موثر است. در تحقیقی که در سال ۲۰۰۷ انجام شد، از فرآیند الکتروفوتون در حذف متیل پاراتیون استفاده شد که طی انجام آزمایش TOC در بستر پرکلریک و در pH ۳، معدنی شدن کامل در کمتر از ۴۵ دقیقه روی داد (۱۵). در سال ۲۰۰۸ این تکنیک در تصفیه علف‌کش پیکلورام بکار گرفته شد و طی آن علف‌کش پیکلورام طی الکترولیز ۸ ساعته به مقدار ۹۵ درصد حذف شد که این میزان حذف بر اساس TOC گزارش شد. در این مطالعه از آند Pt و کاتد Carbon felt استفاده شد (۱۶). در سال ۲۰۱۱ با استفاده از فرآیند الکتروفوتون اسید کوماریک موجود در فاضلاب صنایع روغن‌سازی مورد تصفیه قرار گرفت. در این مطالعه راندمان حذف ۹۵ درصد از TOC اولیه در شرایط بهینه دانسیته جریان ۳۰۰ میلی آمپر، در pH برابر با ۳ و پس از ۳۶۰ دقیقه زمان واکنش بدست آمد (۱۷). در سال ۲۰۱۲ با استفاده از فرآیند الکتروفوتون جهت حذف رنگ و

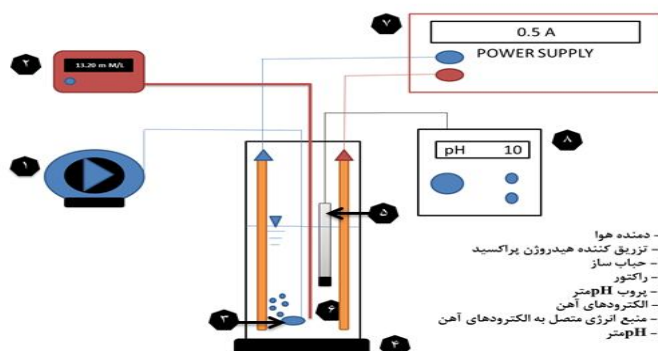
جدول ۱- مشخصات و خصوصیات فرمالدهید

|                    |                          |
|--------------------|--------------------------|
| نام شیمیایی        | متیل آلدهید              |
| ساختار شیمیایی     | <chem>C=O</chem>         |
| میزان انحلال در آب | $400 \text{ g dm}^{-3}$  |
| دانسیته            | $1.09 \text{ Kg L}^{-1}$ |
| نقطه ذوب           | $-92^{\circ}\text{C}$    |
| متانول             | ۹-۱۱ %                   |

**روش کار و تجهیزات مورد استفاده**

تمامی آزمایشات در دمای اتاق در یک راکتور شیشه‌ای تک‌بخشی مدور به حجم کلی ۵۰۰ میلی‌لیتر به ارتفاع ۳۴/۵۰ سانتی‌متر و با قطر داخلی ۵/۲۰ سانتی‌متر انجام شد. در هر آزمایش از حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر فاضلاب فرمالدهیدی با غلظت ۷۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده شد. سطح موثر الکترودهای مورد استفاده برابر با ۵۸/۷۵ سانتی‌مترمربع (۲×۲/۵cm×۱۱/۷۵cm) تعیین شد. فاصله بین دو الکترود و فاصله الکترودها از دیواره راکتور به ترتیب ۳/۵ و ۰/۷۵ سانتی‌متر در نظر گرفته شد. لحظاتی قبل از شروع عملیات

الکترولیز، هوادهی با میزان جریان ۱ لیتر بر دقیقه از طریق حباب‌ساز هوایی که در انتهای راکتور تعبیه شده بود وارد سیستم می‌گردید که علاوه بر تامین هوا، اختلاط مورد نظر در سیستم را نیز بوجود می‌آورد. همزمان با آغاز عملیات الکترولیز، آهن مورد نیاز فرآیند الکتروفنتون از طریق اکسایش الکترود آهن مورد استفاده تامین می‌شد (شکل ۱). در این تحقیق از الکترودهای آهن و آلومینیم، مطابق جدول ۲ به تناوب به عنوان آنود و کاتد استفاده گردید.



شکل ۱- تصویر شماتیک سیستم مورد استفاده در فرآیند الکتروفنتون

میزان شدت جریان و اختلاف پتانسیل در سیستم به طور مداوم طی الکترولیز با استفاده از دستگاه با قدرت DC (SANJESH, TEK8051) تنظیم و مورد اندازه گیری قرار گرفت. از pH متر JENWAY3505 با الکتروود شیشه‌ای کالیبره شده با محلول‌های کالیبراسیون شرکت JENWAY استفاده شد.

جدول ۲- تناوب استفاده از الکتروودهای آهن و آلومینیم به عنوان آند و کاتد

| کاتد     | آند      | رویه کاری |
|----------|----------|-----------|
| آهن      | آهن      | ۱         |
| آلومینیم | آهن      | ۲         |
| آهن      | آلومینیم | ۳         |

راهبری شد. مطابق با نمودار ۱، راندمان حذف در زمان‌های ۱، ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ دقیقه به ترتیب ۱۵، ۴۰، ۴۷، ۶۰، ۶۷ و ۷۰ درصد بدست آمد. با افزایش زمان به ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه به ترتیب راندمان‌های حذف ۶۹، ۶۷، ۶۳، ۵۴، ۵۲ و ۵۰ درصد بدست آمد.

#### تعیین pH بهینه در فرآیند الکتروفتون جهت حذف فرمالدهید

برای یافتن pH مناسب، فاضلاب سنتتیک با غلظت ۷۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فرمالدهید با pHهای ۲، ۴، ۶، ۷، ۸، ۱۰ و ۱۲ ساخته شد و طی زمان بهینه بدست آمده، تحت دانسیته جریان ۸/۵۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و با تزریق یکبار هیدروژن در شروع فرآیند به غلظت ۵۰ میلی‌مول بر لیتر، تحت شرایط هوادهی ۱ لیتر در دقیقه و با استفاده از الکتروودهای آهن و آلومینیم راهبری شد. طبق نمودار ۲، راندمان‌های حذف فرمالدهید در pHهای ۲، ۴، ۶، ۷، ۸، ۱۰ و ۱۲ به ترتیب ۵، ۲۲، ۲۶، ۵۱، ۶۴، ۷۳/۲ و ۷۳/۴ درصد بدست آمد.

#### تعیین غلظت بهینه پراکسید هیدروژن اولیه تحت شرایط تزریق یکبار

برای تعیین اثر دوز پراکسید هیدروژن، فاضلاب سنتتیک با غلظت ۷۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فرمالدهید ساخته شد و راندمان حذف فرمالدهید در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌مول بر لیتر پراکسید هیدروژن در شرایط تزریق یکبار (Batch)، تحت زمان و pH بهینه، دانسیته جریان ۸/۵۰

#### روش اندازه‌گیری

غلظت آهن محلول بر اساس روش فناترولین مورد محاسبه قرار گرفت (۱۹). مقدار  $H_2O_2$  موجود در سیستم بر اساس روش پرمنگنومتری اندازه‌گیری شد (۱۹). غلظت اولیه و نهایی فاضلاب مصنوعی ساخته شده از فرمالدهید با استفاده از روش واکنش Hantzsch اندازه‌گیری گردید. این روش بر اساس رنگ‌سنجی در طول موج ۴۱۲ نانومتر نور مرئی با معرف Hantzsch است (۲۰).

#### یافته‌ها

##### اثرات پارامترهای راهبری سیستم بر تجزیه فرمالدهید

اثر زمان فرآیند، pH فاضلاب مصنوعی، غلظت اولیه هیدروژن پراکسید تحت شرایط تزریق یکبار و اثر نوع الکتروود بر کارایی فرآیند الکتروفتون جهت حذف فرمالدهید در نمودارهای ۱ تا ۴ آمده است.

##### تعیین زمان واکنش بهینه در فرآیند الکتروفتون جهت حذف فرمالدهید

جهت یافتن بهترین زمان تصفیه برای فاضلاب سنتتیک با غلظت ۷۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فرمالدهید، سیستم در زمان‌های ۱، ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه، تحت دانسیته جریان ۸/۵۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، تزریق یکبار پراکسید هیدروژن در شروع فرآیند به غلظت ۵۰ میلی‌مول بر لیتر، pH اولیه خنثی، تحت شرایط هوادهی ۱ لیتر در دقیقه و با استفاده از الکتروودهای آهن و آلومینیم

تولید شده از طریق الکتروشدها به دلیل شدت جریان موجود در سیستم، به ترتیب برابر ۱۳۲، ۱۰۳ و ۸۷ میلی گرم بر لیتر اندازه گیری شد. میزان پراکسید هیدروژن باقیمانده در سیستم نیز به ترتیب ۱۹۸، ۳۱۰ و ۱۷۵۵ میلی گرم بر لیتر اندازه گیری شد.

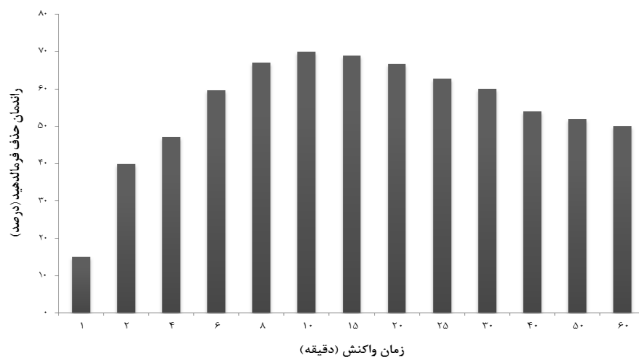
طبق نمودار ۴ در زمان واکنش ۱۰ دقیقه، pH برابر با ۱۰، با غلظت اولیه ۵۰ میلی مول بر لیتر از پراکسید هیدروژن، دانسیته جریان ۸/۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و در شرایط هوادهی ۱ لیتر در دقیقه با استفاده از چیدمان های آند آهن- کاتد آهن، آند آهن- کاتد آلومینیم و آند آلومینیم- کاتد آهن راندمان های حذف به ترتیب ۷۱/۵، ۶۷/۴ و ۵۹/۳۵ درصد بدست آمد.

لازم به ذکر است که میزان انحراف معیار نسبی (RSD) کمتر از ۱/۹ حاکی از میزان تکرار پذیری بالای داده های بدست آمده طی آزمایشات بود.

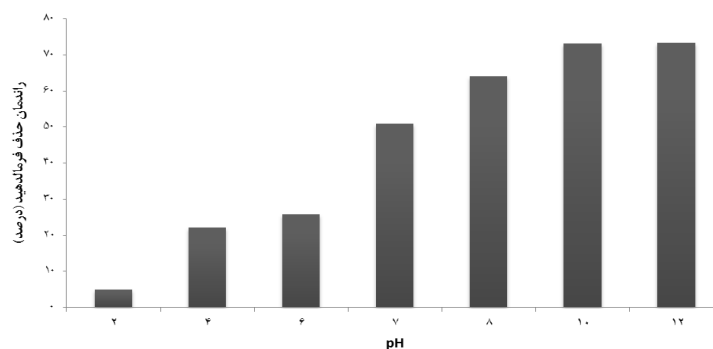
میلی آمپر بر سانتی متر مربع، در شرایط هوادهی ۱ لیتر در دقیقه و با استفاده از الکتروشدهای آهن و آلومینیم مورد بررسی قرار گرفت. نمودار ۳ اثر غلظت های مختلف پراکسید هیدروژن تحت شرایط تزریق یکباره در ابتدای فرآیند را نشان می دهد. مطابق با این شکل با افزایش در غلظت اولیه پراکسید هیدروژن، راندمان حذف فرمالدهید نیز افزایش می یابد. راندمان های حذف ۲۷، ۳۱، ۴۸، ۶۰، ۶۲/۵ و ۷۵ درصد به ترتیب به ازای تزریق ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی مول بر لیتر از پراکسید هیدروژن بدست آمد.

#### تعیین چیدمان مناسب آند و کاتد

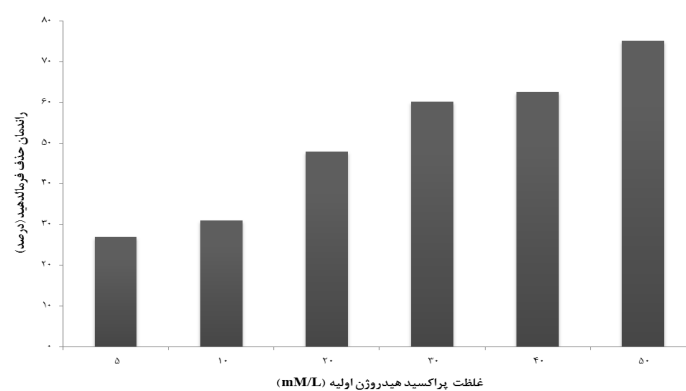
جهت تعیین چیدمان مناسب آند و کاتد با استفاده از الکتروشدهای آهن و آلومینیم، پس از بهینه سازی زمان واکنش، pH فرآیند و غلظت پراکسید هیدروژن اولیه، توالی آندی و کاتدی بین دو نوع الکتروشده آهن و آلومینیم تحت شرایط بهینه بدست آمده مورد بررسی قرار گرفت. هنگامیکه از چیدمان های آند آهن- کاتد آهن، آند آهن- کاتد آلومینیم و آند آلومینیم- کاتد آهن استفاده شد، میزان آهن



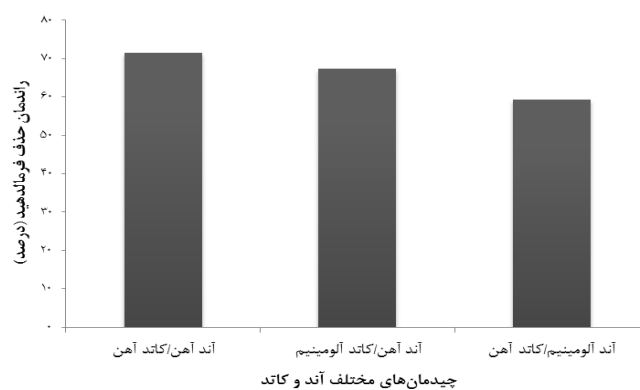
نمودار ۱- راندمان حذف فرمالدهید در شرایط زمانی متفاوت توسط فرآیند الکتروفتون:  
( $C_0 = 7500 \text{mg/L}$ ,  $I = 8.5 \text{mA/cm}^2$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 50 \text{mM/L}$ ,  $V = 200 \text{cc}$ )



نمودار ۲- راندمان حذف فرمالدهید در pH های متفاوت توسط فرآیند الکتروفتون  
( $C_0=7500\text{mg/L}$ ,  $I=8.5\text{mA/cm}^2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2=50\text{mM/L}$ ,  $t=10\text{min}$ ,  $V=200\text{cc}$ )



نمودار ۳- راندمان حذف فرمالدهید در غلظت های متفاوت هیدروژن پراکسید توسط فرآیند الکتروفتون:  
( $C_0=7500\text{mg/L}$ ,  $I=8.5\text{mA/cm}^2$ ,  $\text{pH}=10$ ,  $t=10\text{min}$ ,  $V=200\text{cc}$ )



نمودار ۴- راندمان حذف فرمالدهید توسط فرآیند الکتروفتون حین استفاده از الکترودهای مختلف:  
( $C_0=7500\text{mg/L}$ ,  $t=10\text{min}$ ,  $I=8.5\text{mA/cm}^2$ ,  $\text{pH}=10$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2=50\text{mM/L}$ ,  $V=200\text{cc}$ )

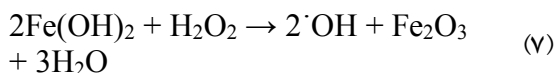
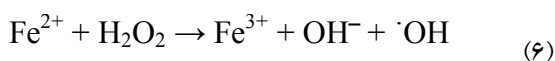
### بحث

خود، ۷۰ درصد می رسد. با افزایش زمان واکنش به بیش از ۱۰ دقیقه راندمان حذف فرمالدهید روندی نزولی را طی

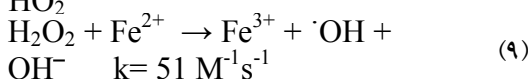
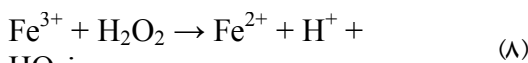
مطابق با نمودار ۱، با افزایش زمان واکنش از ۱ تا ۱۰ دقیقه راندمان حذف فرمالدهید افزایش می یابد و به حداکثر مقدار

فتتون است. مکانیسم حذف در pH های قلیایی بر اساس واکنش (۷) است (۲۳).

طبق نمودار ۳، با افزایش غلظت اولیه پراکسید هیدروژن افزوده شده به سیستم راندمان حذف فرمالدهید نیز افزایش می‌یابد. همانطور که در واکنش‌های (۶ و ۷) مشاهده می‌شود، با افزایش تولید آهن در محلول مورد تصفیه، میزان مصرف  $H_2O_2$  افزایش می‌یابد. با وقوع این دو واکنش میزان تولید رادیکال هیدروکسیل نیز افزایش می‌یابد و افزایش در میزان تولید رادیکال هیدروکسیل به منزله افزایش در راندمان حذف آلاینده است.

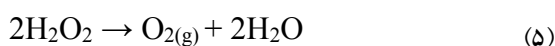
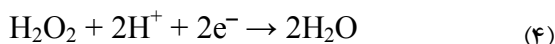


هنگامیکه الکترولیز در سیستم برقرار است و آهن در سیستم تولید می‌گردد به دلیل مصرف  $Fe^{2+}$  و  $Fe(OH)_2$  در جهت تولید رادیکال هیدروکسیل طی واکنش (۹) فتون و راهبری سیستم در شرایط قلیایی  $pH=10$ ، بخشی از آهن تولیدی در سیستم به  $Fe^{3+}$  تبدیل می‌شود. تولید  $Fe^{2+}$  از  $Fe^{3+}$  مستلزم مصرف بخشی از  $H_2O_2$  افزوده شده به سیستم است. طی واکنش (۸) با باز تولید  $Fe^{2+}$  از طریق مصرف  $H_2O_2$ ، تولید رادیکال هیدروکسیل از طریق واکنش (۹) فتون نیز افزایش می‌یابد. عوامل اکسیدکننده در این سیستم با توجه به قلیایی بودن محیط واکنش و ماده تحت اثر (فرمالدهید)، هر دوی  $H_2O_2$  و  $\cdot OH$  می‌باشد. بنابراین با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تزریقی به سیستم، راندمان حذف افزایش می‌یابد.



بالاترین میزان تولید آهن حین استفاده از چیدمان آند آهن - کاتد آهن می‌باشد و میزان راندمان حذف در این شرایط نیز

می‌کند. در این پژوهش 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 ماند، افزایش دمای محلول مورد تصفیه است. نکته قابل تامل اینکه با افزایش دمای سلول الکتروشیمیایی کینتیک واکنش‌ها نیز تسریع می‌شود و همانطور که بیان شد واکنش دهنده‌ها با سرعت بیشتری مصرف می‌شوند، از طرف دیگر با افزایش دمای سیستم وقوع واکنش پارازیتی تجزیه‌ای  $H_2O_2$  طبق واکنش‌های (۴) و (۵)، به اکسیژن مولکولی و آب شدت می‌گیرد و سبب کاهش راندمان با افزایش زمان واکنش می‌شود (۲۱).



طبق نمودار ۲، با افزایش pH فاضلاب مورد تصفیه، راندمان حذف فرمالدهید نیز افزایش می‌یابد. از آنجائیکه در سیستم انتخابی در این پژوهش پراکسید هیدروژن به سیستم افزوده می‌شود و از الکترودها در جهت 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. طبق مطالعات انجام شده، در صورت استفاده از پراکسید هیدروژن به عنوان عامل اکسیداسیون، راندمان حذف ترکیبات آلدئیدی در pH های قلیایی در حضور این عامل اکسیداسیون بالاتر می‌باشد (۲۲). همچنین به دلیل اینکه آهن در pH های قلیایی خصوصاً بالاتر از ۱۰ به شکل  $Fe(OH)_2$  می‌باشد، مکانیسم تولید کننده رادیکال هیدروکسیل از واکنش  $Fe(OH)_2$  با  $H_2O_2$  افزوده شده به سیستم صورت می‌گیرد (۱۳).

طبق مطالب فوق چنین تفسیر می‌گردد که مکانیسم حذف در pH های اسیدی خصوصاً زیر ۴، مکانیسم واکنش (۶)

نمود. راندمان حذف ۷۱/۵۴ درصد در غلظت اولیه ۷۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از فرمالدهید در  $\text{pH}=10$ ، در زمان ۱۰ دقیقه، غلظت اولیه ۵۰ میلی‌مول بر لیتر  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، در شدت جریان ۸/۵۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، با هوادهی ۱ لیتر در دقیقه و با استفاده از چیدمان‌های آند آهن - کاتد آهن بدست آمد.

### نتیجه‌گیری

فرآیند الکتروفنتون، فرآیندی اقتصادی - دوستدار محیط زیست است که از آن در حذف ترکیبات مقاوم و سمی استفاده شده است. راندمان این فرآیند را با استفاده از تابش فرابنفش و یا تصفیه بیولوژیکی می‌توان ارتقا داد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مالی و آزمایشگاهی دانشکده پزشکی دانشگاه تربیت مدرس کمال تشکر را دارند.

بالا تر است. این در حالی است که هنگام استفاده کاتد آلومینیم در برابر آند آهن به دلیل پتانسیل اکسیداسیون بالاتر آلومینیم ( $-1/667$ ) در برابر آهن ( $-0/447$ )، مقدار آهن تولید شده توسط آند، در مقایسه با دو چیدمان دیگر بیشتر است، اما به دلیل اینکه میزان تولید کلی آهن در این چیدمان نسبت به حالت اول کمتر است، میزان حذف کمتر از حالت اول و بیشتر از حالت سوم است. در حالت سوم، زمانیکه از آند آلومینیم در برابر کاتد آلومینیم استفاده شد، میزان تولید آهن کمتر از سایر چیدمان‌ها بود، زیرا پتانسیل اکسیداسیون آند بیشتر از کاتد بوده است. مقدار پراکسید هیدروژن باقی‌مانده در محلول مورد تصفیه پس از زمان واکنش ۱۰ دقیقه در چیدمان اول کمتر از دو چیدمان دیگر است که خود بیانگر مصرف پراکسید هیدروژن افزوده شده از طریق واکنش فنتون با کاتالیست آهن است. در نتیجه به دلیل تولید بیشتر عامل اکسیداسیون (رادیکال هیدروکسیل) در چیدمان الکترودی آند آهن - کاتد آهن، راندمان نیز بیشتر است (۲۴). عامل فنتون به طریق الکتروشیمیایی در محلول مورد تصفیه با موفقیت تولید شد که منجر به تولید موثر رادیکال هیدروکسیل شد. این فرآیند در حذف فرمالدهید موفق عمل

### Reference

1. Liang WJ, Li J, Li JX, Zhu T, Jin YQ. Formaldehyde removal from gas streams by means of  $\text{NaNO}_2$  dielectric barrier discharge plasma. *Journal of Hazardous Materials* 2010;175:1090-5.
2. Schmidt B, specialist air. Formaldehyde screening study winter, MISSOULA CITY-COUNTY HEALTH DEPARTMENT, 1993-1994.
3. Lotfy HR, Rashed I. A method for treating wastewater containing formaldehyde. *Water Research* 2002;36:633-7.
4. Moussavi G, Heidarizad M. Biodegradation of mixture of phenol and formaldehyde in wastewater using a single-basin MSCR process. *Journal of Biotechnology* 2010;150:240-5.
5. Hill MK. *Understanding environmental pollution*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1997.
6. Patterson JW. *Industrial wastewater treatment technology*, United States, second edition, 1985.
7. Androzzzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 1999;53:51-9.
8. Tarr MA. *Chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications*: CRC Press; University of New Orleans, Louisiana, USA, 2003.
9. Simonss D. *Electrochemistry for a cleaner environment*. *Chem Soc Rev* 1997;26:181-9.

10. Pletcher D, Walsh F. Industrial electrochemistry: Springer: London, LDN, United Kingdom, 1990.
11. Rajeshwar K, Ibanez JG. Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement: Academic Press; 1st edition, San Diego, CA, 1997.
12. Özcan A, Şahin Y, Savaş Koparal A, Oturan MA. Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2008;616:71-8.
13. 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;399:1392-5.
14. Poyatos J, Muñio M, Almecija M, Torres J, Hontoria E, Osorio F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. *Water, Air and Soil Pollution* 2010;205:187-204.
15. Silva AMT, Castelo-Branco IM, Quinta-Ferreira RM, Levec J. Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry. *Chemical Engineering Science* 2003;58:963-70.
16. Hammami S, Oturan N, Bellakhal N, Dachraoui M, Oturan MA. Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2007;610:75-84.
17. Elaoud SC, Panizza M, Cerisola G, Mhiri T. Coumaric acid degradation by electro-fenton process. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2011;667:19-23.
18. Shi Y, Yu HC, Xu DY, Zheng XQ. Degradation of landfill leachate by combined three-dimensional electrode and electro-fenton. *Advanced Materials Research* 2012;347:440-3.
19. APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater. New York: APHA, 2005.
20. Nash T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the hantzsch reaction. *Biochemical Journal* 1953;55:416.
21. Pereira N, Zaiat M. Degradation of formaldehyde in anaerobic sequencing batch biofilm reactor. *Journal of Hazardous Materials* 2009;163:777-82.
22. 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;44:2483-92.
23. Qiang Z, Chang JH, Huang CP. Electrochemical regeneration of Fe<sup>2+</sup> in fenton oxidation processes. *Water Research* 2003;37:1308-19.
24. Moussavi G, Majidi F, Farzadkia M. The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process. *Desalination* 2011;280:127-133.