

for photodegradation of formaldehyde in all experiments under various conditions were calculated and are described in the following sections.

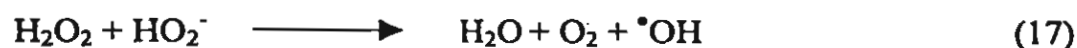
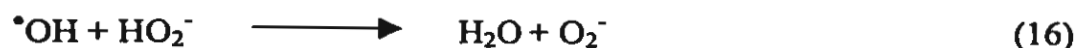
3.2 Effect of the initial pH

The reactivity of hydrogen peroxide depends on the pH of the aqueous solution. The effect of pH on the degradation of formaldehyde was carried out in acidic conditions at pH 3 and 5, neutral at pH 7, and basic at pH 9. The residual fractions of formaldehyde with time for each condition are shown in Fig. 2 and the experimental values are well fitted with the pseudo-first-order kinetic model as shown in Fig. 3.

From the results, it is clear that the process is highly efficient at neutral pH (pH 7). Obviously, there was no residual formaldehyde in the solution when it was irradiated for 240 min. At solution pH conditions lower than neutral less removal of formaldehyde is seen. When the solution pH was increased to basic values the formaldehyde oxidation efficiency was reduced. This is in agreement with previous research; the efficiency of the UV/H₂O₂ oxidation system deteriorates more by increasing the reaction pH value to alkaline (Alaton et al., 2002).

The reaction rate constants in reaction times $t < 150$ min for formaldehyde degradation at each pH condition are given in Table 1. It can be observed that the formaldehyde photooxidation rate is highest under the neutral pH. As the pH increased from 3 to 7, the degradation rate constant of formaldehyde increased. Further increase from 7 to 9 caused a significant decrease of k_{ap} . The decrease of the removal rate in this pH region may be explained by the reduction of the hydroxyl radical concentration. In an alkaline medium the oxidizing species hydroperoxy anion

(HO₂⁻) is formed. This HO₂⁻ anion reacts with [•]OH (Eq.(16)) and residual H₂O₂ (Eq.(17)) consequently lowering the removal rate.

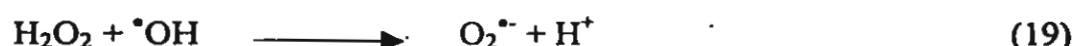
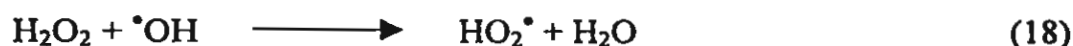


3.3 Effect of initial molar ratio of formaldehyde to H₂O₂

The residual fraction of formaldehyde as a function of time at different molar ratios of formaldehyde to hydrogen of 1:0.1, 1:1, 1:2 and 1:3 were conducted. The results are shown in Fig. 4. As the hydrogen peroxide is increased, the formaldehyde removal efficiency increases. When the molar ratios of formaldehyde to hydrogen peroxide are 1:0.1, 1:1 and 1:2, the corresponding formaldehyde removal efficiencies are 30, 86, and 100%, respectively, at 300 min reaction period. This phenomena can be explained in that the increasing of hydrogen peroxide causes more hydroxyl radicals to be available to attack the formaldehyde. The destruction of formaldehyde is much more rapid. The plots of derivation of the residual fraction of formaldehyde are linear as seen in Fig. 5, suggesting that the rate law for formaldehyde oxidation might be a pseudo-first order pattern. The apparent rate constants, k_{ap} , were calculated from the linear portions and are shown in Table 2. These values were in good agreement with the formaldehyde removal efficiencies. The k_{ap} values increase with the increasing of hydrogen peroxide presented into the system.

Further increase of hydrogen peroxide at a molar ratio of formaldehyde to hydrogen peroxide of 1:3 exerted a decrease of formaldehyde reduction. The degradation of formaldehyde was reduced to 77% and the k_{ap} decreased. The main reason for this inhibition effect is that an excess hydrogen peroxide dose can reduce

the oxidation rate by acting as a hydroxyl radical scavenger itself (Eqs. (18), (19)), consequently lowering the hydroxyl radical concentration (Muruganandham and Swaminathan, 2004; Ku et al., 1998).



3.4 Effect of initial formaldehyde concentration

The effect of various initial formaldehyde concentrations on the photochemical oxidation was investigated from 0.033 M to 0.999 M. The results are shown in Fig. 6. The molar ratio of formaldehyde to hydrogen peroxide was 1:2 for all experiments. The results show that the photooxidation of formaldehyde decreased as the initial formaldehyde concentration increased. This finding is conforms well to Arslan et al. (1999) who showed that the efficiency of the UV/H₂O₂ process decreased drastically with increasing amounts of pollutant. The plots of derivation of the residual fraction of formaldehyde are linear as seen in Fig. 7, providing the values of k_{ap} as shown in Table 3. These values also showed a good agreement with formaldehyde removal efficiencies in that these values decreased with higher formaldehyde concentrations.

3.5 Mineralization of formaldehyde and reaction intermediate

As shown in Fig 8, a substantial reduction of TOC concentration during the UV/H₂O₂ process was not achieved, despite attaining nearly 23% of TOC removal after 5 hours. Although the TOC removal was found to be enhanced when much higher H₂O₂ dosages were applied, the efficiency removal of TOC was not superior.

1 Apparently, degradation of formaldehyde does not reach complete mineralization.
2 This may result in the formation of reaction intermediates during the UV/H₂O₂
3 process.

4 The subject of intermediates requires further consideration. A peak of formic
5 acid from GC chromatogram can be seen as the treatment underwent 15 min and its
6 appearance was more pronounced with a longer reaction time. This finding suggests
7 that the detected by-product of the UV/H₂O₂ process is predominantly formic acid,
8 which is refractory to hydroxyl radical oxidation. The reduction of pH at the end of
9 the reaction from alkaline or neutral pH to acidic pH also offers supporting evidence
10 for the occurrence of organic acid during the treatment period. This observation is in
11 good agreement with many studies published earlier (Murphy et al., 1989; Gonzalez
12 and Braun, 1996; Stefan and Bolton, 1998; Heit et al., 1998). Formaldehyde itself
13 reacts with hydroxyl radicals ([•]OH) by way of hydrogen abstraction, resulting in the
14 formation of formyl radicals ([•]CHO) or their hydrated form. The latter are oxidized by
15 dissolved molecular oxygen to yield formic acid and hydroperoxyl radicals (Gonzalez
16 and Braun, 1996; Stefan and Bolton, 1998; Heit et al., 1998). The major contribution
result is to highlight the fact that significant quantities of intermediate product,
18 formic acid as identified in this study, are formed and persist during the UV/H₂O₂
19 process.

20

21 3.6 Bioluminescence test

22 The bioluminescence test has been used for testing the progress of toxicity
23 during the treatment. To indicate changes in toxicity, the data for percentage
24 inhibition obtained in each experiment were converted to the relative toxicity index,
25 where:

$$\text{relative toxicity index} = \frac{\text{inhibition at } t \text{ (\%)}}{\text{inhibition at } t = 0 \text{ (\%)}}$$

The results expressed as the relative toxicity index values versus reaction time are presented in Fig 9. A decrease of relative toxicity index values during UV/H₂O₂ oxidation reflects the disappearance of the toxic compounds. Based on the toxicity assay, it can be concluded that UV/H₂O₂ process is an appropriate method for detoxification of formaldehyde. The formic acid, identified as oxidation product of the investigated formaldehyde, does not pose any toxic effect on the treated solution.

4. Conclusion

This study employed UV/H₂O₂ advanced oxidation for the treatment of formaldehyde from contaminated water. The influence of operational parameters, which are pH, H₂O₂ dosage and initial concentration of formaldehyde, were investigated. UV/H₂O₂ treatment was capable of oxidizing the formaldehyde with the highest efficiency at neutral pH within a feasible treatment duration of 4 hr. Enhancement of formaldehyde degradation was achieved with the molar ratio of formaldehyde:H₂O₂ at 1:2.

The TOC removal indicated 23% mineralization of the initial organic matter. This inferred that the UV/H₂O₂ photodecomposition of formaldehyde did not attain total mineralization. The intermediate from formaldehyde transformation is identified as formic acid. Even though complete formaldehyde abatement was accomplished at the end of the reaction period, the formic acid byproduct remained and posed a significant degree of persistence in TOC removal.

1 **Acknowledgement**

2 This research was supported by the Thailand Research Fund, Thailand under
3 grant no. MRG4680029.

5 **Reference:**

- 7 Alaton, I.A., Balcioglu, I.A. and Bahnemann, D.W., 2002, Advanced oxidation of a
8 resction dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A
9 process. Water Res. 36, 1143-1154.
- 10 Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta, R., 1999, Advanced oxidation
11 processes (AOP) for water purification and recovery. Catal. Today 53, 51-59.
- 12 Arslan, I., Balcioglu, I.A. and Tuhkanen, T., 1999, Advance oxidation of synthetic
13 dyehouse effluent by O₃, H₂O₂/O₃, and H₂O₂/UV processes. Environ. Technol.
14 20, 91-99.
- 15 Behnajady, M.A., Modirshahla, N. and Shokri, M., 2004, Photodestruction of Acid
16 Orange 1 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational
17 parameters. Chemosphere 55, 129-134.
- 18 Gonzalez, M.C. and Braun, A.M., 1996, Vacuum UV photolysis of aqueous solution
19 of nitrate effect of organic matter II. Methanol. J. Photochem. Photobiol. A 95,
20 67-72.
- 21 Grafstrom, R.C., Curren, R.D. and Harris, C.C., 1985, Genotoxicity of Formaldehyde
22 in ultured Human Bronchial Fibroblasts. Science 228, 89-91.
- 23 Heit, G., Neuner, A., Saugy, P.Y. and Braun, A.M., 1998, Vacuum-UV (172nm)
24 Actinometry-The quantum yield of the photolysis of water. J. Phys. Chem. A
25 102, 5551-5561.

- 1 Hickey, R.F., Vanderwilen, J. and Switzerbaum, M.S., 1987, The effects of organic
2 toxicants on methane production and hydrogen gas levels during the anaerobic
3 digestion of waste activated sludge. *Water Res.* 21, 1417-1427.
- 4 Hoigné, J. (1998) *The Handbook of Environmental Chemistry: Chemistry of Aqueous*
5 *Ozone and Advanced Oxidation Processes.* Springer-Verlag, Berlin 5, Part C,
6 83-141.
- 7 Ku, Y., Wang, L.S. and Shen, Y.S., 1998, Decomposition of EDTA in aqueous
8 solution by UV/H₂O₂ process. *J. Hazard. Mater.* 60, 41-45.
- 9 Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A.M., 1993, Photochemical processes for water
10 treatment. *Chem. Rev.* 93, 671-698.
- 11 Lofty, R.H. and Rashed, I.G., 2002, A method for treating wastewater containing
12 formaldehyde. *Water Res.* 36, 633-637.
- 13 Lu, Z. and Hegemann, W., 1998, Anaerobic toxicity and biodegradation of
14 formaldehyde in batch cultures. *Water Res.* 32, 209-215.
- 15 Murphy, A.P., Boegli, W.J., Price, K.V. and Moody, C.D., 1989, A Fenton-like
16 reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. *Environ. Sci. Technol.* 23,
17 166-169.
- 18 Muruganandham, M. and Swaminathan, M., 2004 Photochemical oxidation of
19 reactive azo dye with UV-H₂O₂ process. *Dyes Pigments* 62, 269-275.
- 20 Qu, M. and Bhattacharya, S.K., 1997, Toxicity and biodegradation of formaldehyde in
21 anaerobic methanogenic culture. *Biotechnol. Bioeng.* 55, 727-736.
- 22 Sharma, S., Ramakrishna, C., Dessai, J.D. and Bhatt, N.M., 1994, Anaerobic
23 biodegradation of a petrochemical waste-water using biomass support particles.
24 *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 40, 768-771.

1 Stefan, M.I. and Bolton, J.R., 1998, Mechanism of the degradation of 1,4-Dioxan in
2 dilute aqueous solution using the UV/H₂O₂ process. Environ. Sci. Technol. 32,
3 870-873.
4

1 Table 1. Pseudo-first order rate constants for formaldehyde degradation by UV/H₂O₂
2 process in the different pH.

No.	[CH ₂ O] (M)	[H ₂ O ₂] (M)	pH	k_{ap}	$t_{1/2}$ (min ⁻¹)	R^2 (min)
1	0.33	0.66	3	0.0085	81.53	0.9954
2	0.33	0.66	5	0.0092	75.33	0.9960
3	0.33	0.66	7	0.0128	54.14	0.9977
4	0.33	0.66	9	0.0084	82.50	0.9976

1 Table 2. Pseudo-first order rate constants for formaldehyde degradation by UV/H₂O₂
2 process in the different initial molar ratios of CH₂O: H₂O₂.

No.	CH ₂ O:H ₂ O ₂	pH	k_{ap}	$t_{1/2}$ (min ⁻¹)	R ² (min)
1	1:0.1	7	0.0008	866.25	0.9798
2	1:1	7	0.0089	77.86	0.9960
3	1:2	7	0.0128	54.14	0.9977
4	1:3	7	0.0079	87.72	0.9976

1 Table 3. Pseudo-first order rate constants for formaldehyde degradation by UV/H₂O₂
2 process in the different initial concentrations of CH₂O.

No.	[CH ₂ O] ₀ (M)	CH ₂ O:H ₂ O ₂ (molar ratio)	pH	<i>k</i> _{ap}	<i>t</i> _{1/2} (min ⁻¹)	<i>R</i> ² (min)
1	0.033	1:2	7	0.3087	2.245	1.0000
2	0.066	1:2	7	0.0338	20.50	0.9889
3	0.165	1:2	7	0.0149	46.51	0.9973
4	0.333	1:2	7	0.0128	54.14	0.9977
5	0.999	1:2	7	0.0034	203.8	0.9959

Figure caption

Fig. 1 Degradation of formaldehyde by volatilization, UV, UV/H₂O₂ and H₂O₂

([CH₂O]₀ = 0.333 M, CH₂O:H₂O₂ = 1:2, initial pH = 5).

Fig. 2 Degradation of formaldehyde by UV/H₂O₂ process at different initial pHs.

[CH₂O]₀ = 0.33 M, CH₂O: H₂O₂ = 1:2.

Fig. 3 Derivation of the pseudo-first order rate constants of formaldehyde at different

pH by linear regression. [CH₂O]₀ = 0.33 M, CH₂O: H₂O₂ = 1:2.

Fig. 4 Degradation of formaldehyde by UV/H₂O₂ process at different initial molar

ratios of CH₂O: H₂O₂. [CH₂O]₀ = 0.333 M, initial pH = 7.

Fig. 5 Derivation of the pseudo-first order rate constants of formaldehyde at different

initial molar ratios of CH₂O: H₂O₂ by linear regression. [CH₂O]₀ = 0.333 M,

initial pH = 7.

Fig. 6 Degradation of formaldehyde by UV/H₂O₂ process at different initial

concentrations of CH₂O. CH₂O:H₂O₂ = 1:2, initial pH = 7.

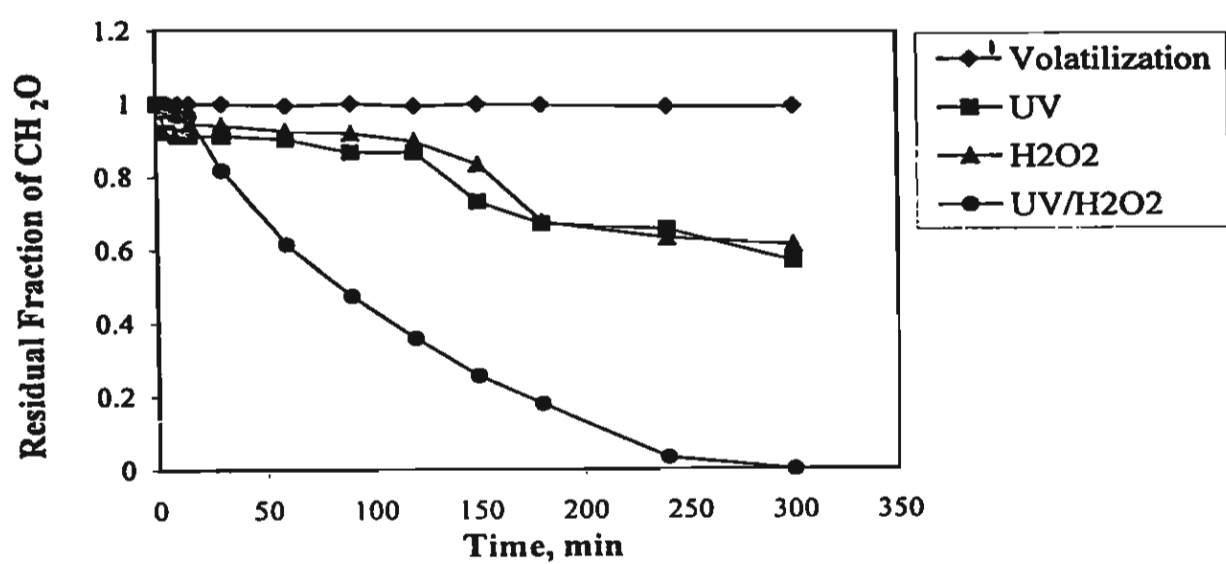
Fig. 7 Derivation of the pseudo-first order rate constants of formaldehyde at different

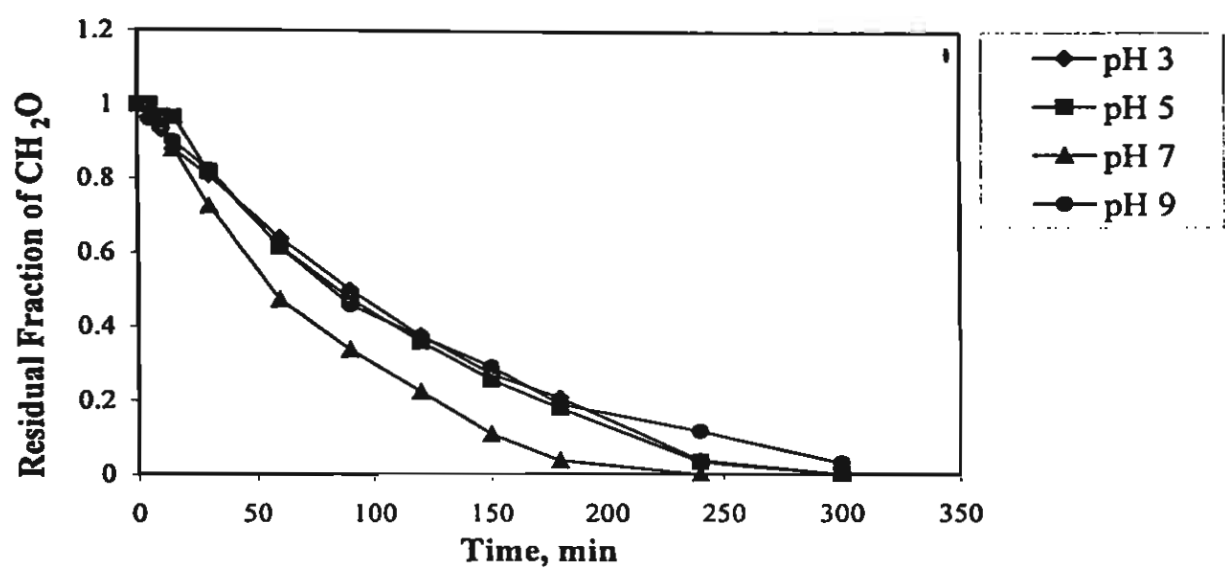
initial concentration of CH₂O. CH₂O: H₂O₂ = 1:2, initial pH = 7.

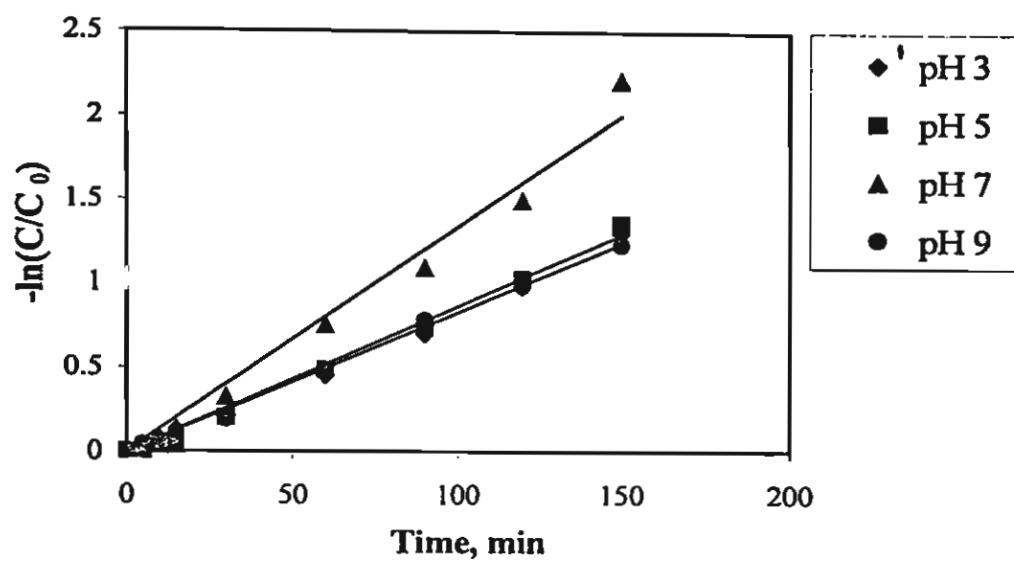
Fig. 8 TOC of formaldehyde degradation during the UV/H₂O₂ process at different

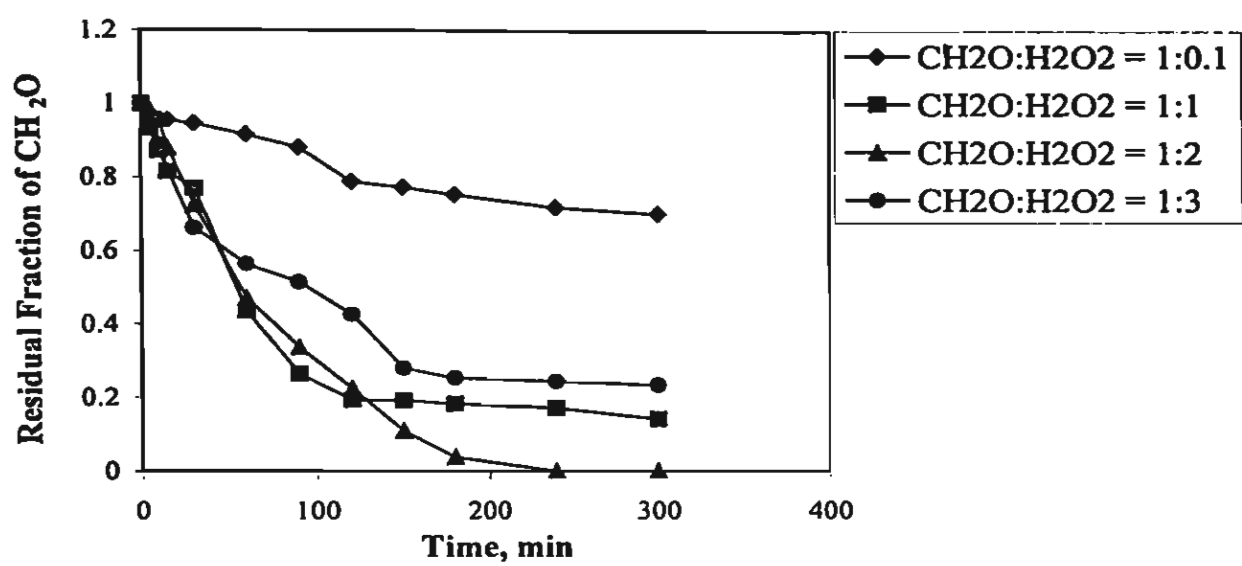
initial concentrations of H₂O₂. [CH₂O]₀ = 0.333 M, initial pH = 7.

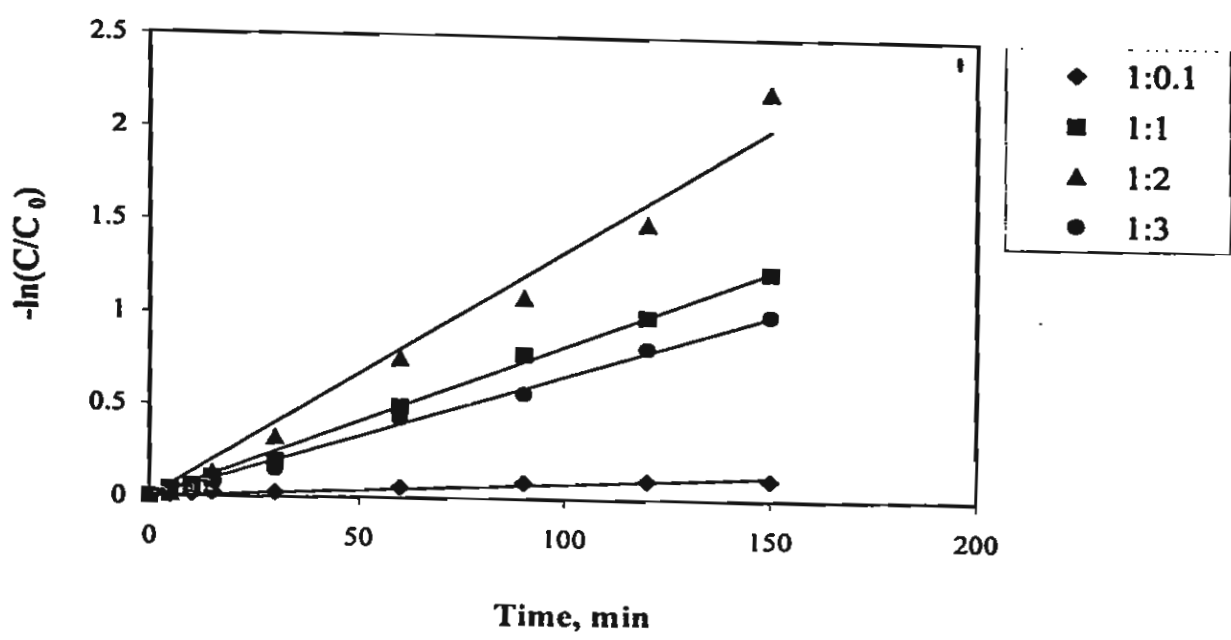
Fig. 9 Toxicity assay using the bacterium *Vibrio fischeri* in LUI1INIS tox 300.

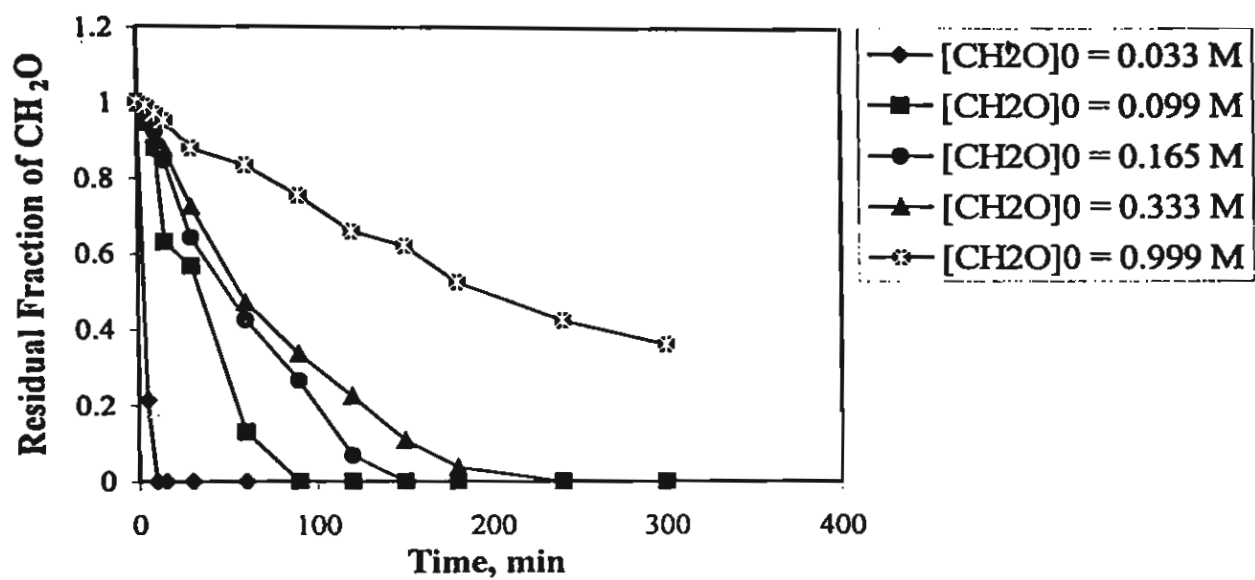


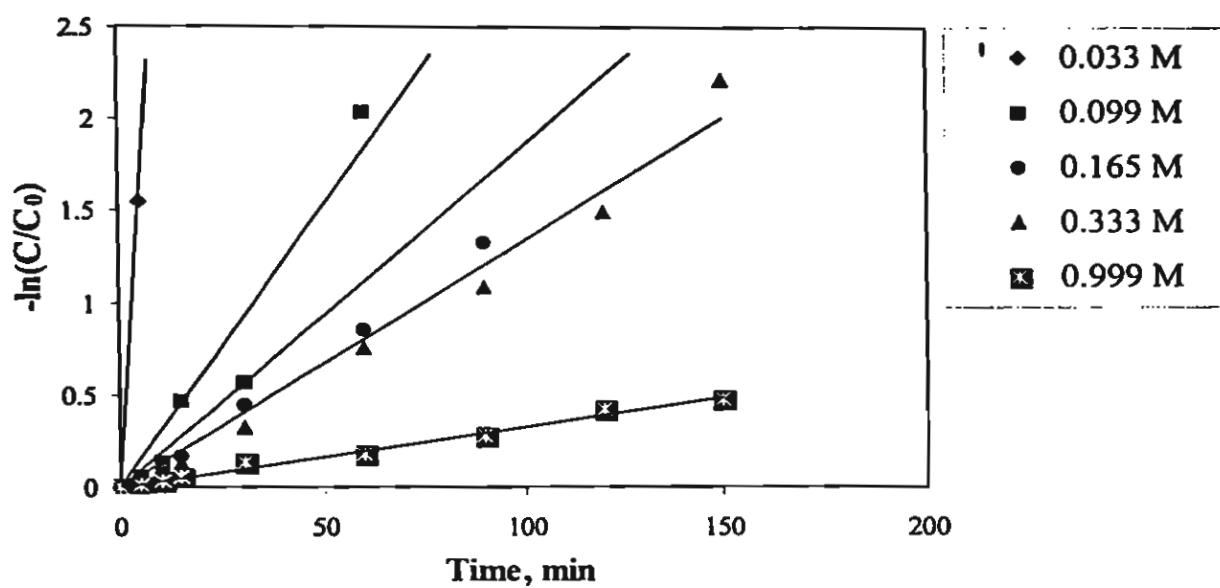


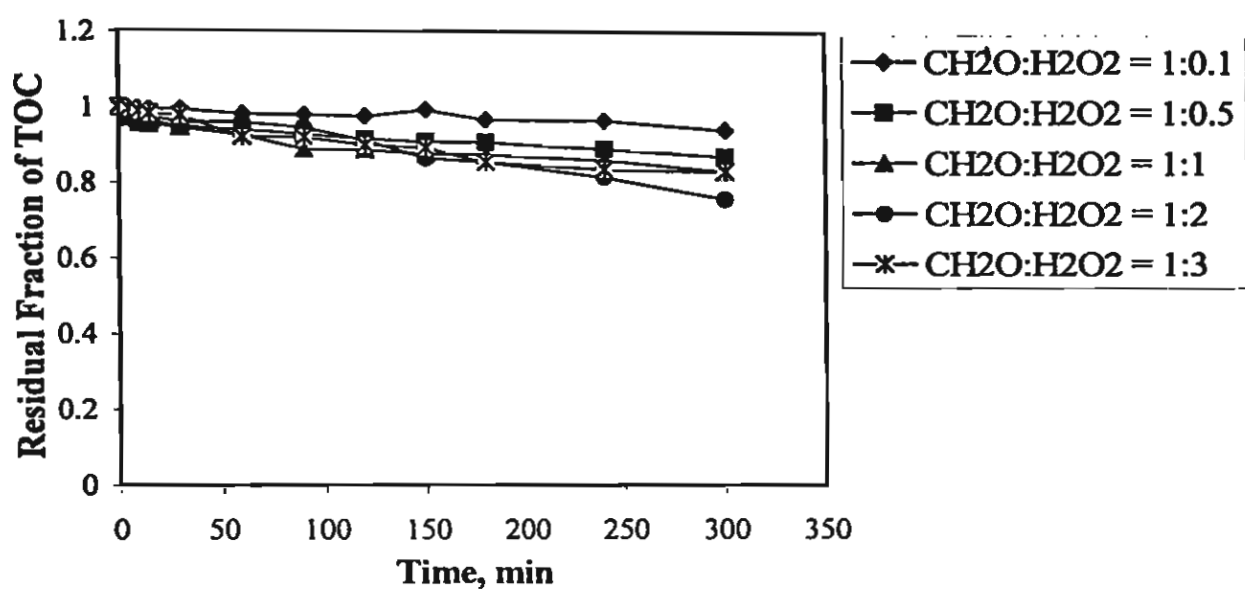


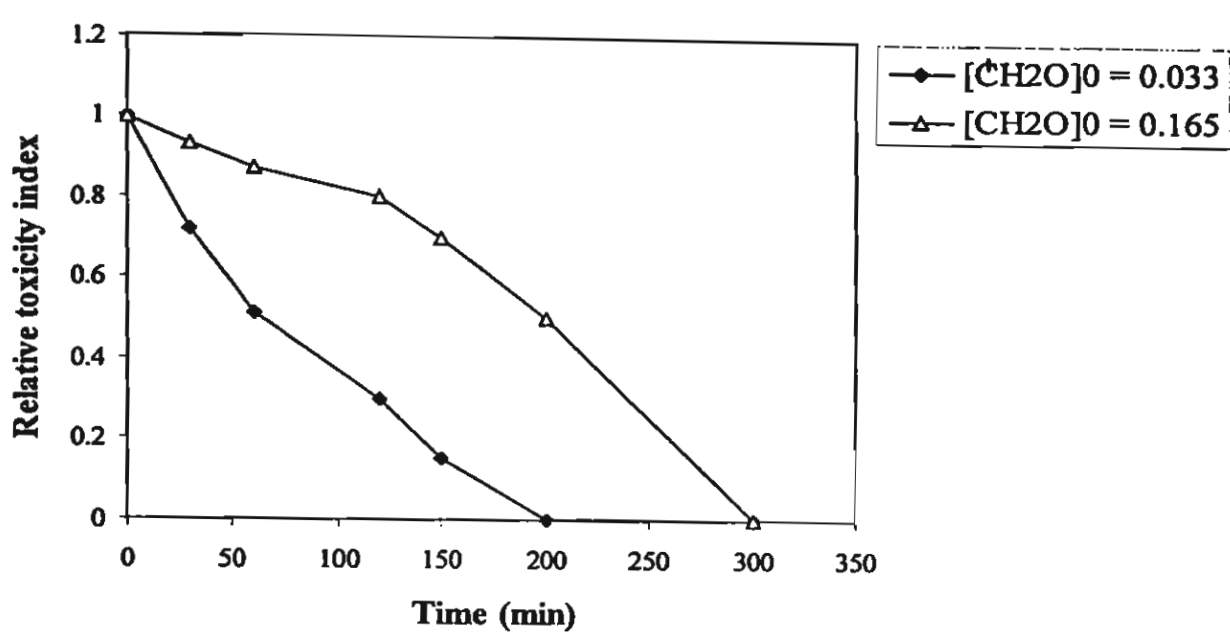












1 FORMALDEHYDE DEGRADATION IN THE PRESENCE OF METHANOL 2 IN PHOTO-FENTON PROCESS

3
4 Puangrat Kajitvichyanukul^{1,*}, Ming-Chun Lu², Aditsuda Jamroensan³,
5 Wanpen Wirojanagud⁴ and Thammarat Koottatep⁵
6

7 ¹ Department of Environmental Engineering, King Mongkut's University of
8 Technology Thonburi, 91 Pracha-Utid Rd., Tungkru, Bangkok, Thailand, 10140
9

10 ² Department of Environmental Resources Management, Chai Nan University of
11 Pharmacy and Science, Tainan, Taiwan
12

13 ³ National Research Center in Environmental Hazardous Waste Management,
14 Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, 10330
15

16 ⁴Department of Environmental Engineering, Khonkaen University,
17 Khonkaen, Thailand, 40002
18

19 ⁵School of Environment, Resources and Development (SERD),
20 Asian Institute of Technology(AIT), Thailand,
21

22 Submitted to *Chemical Engineering Journal*

23 October 26, 2004
24

25 * Corresponding author. Tel.: +66-2-4709163; fax: +66-2-8748185; E-mail address:
26 puangrat.kaj@kmutt.ac.th

Abstract

In this study, the photo-Fenton process for the degradation of formaldehyde was investigated in lab-scale experiments. Results showed that methanol, the additive chemical in a commercial product of formaldehyde, was also decomposed during the formaldehyde oxidation reaction. The oxidation reaction was in three-stages. The first stage was the $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ reaction in which both formaldehyde and methanol were swiftly decomposed. The second and the third stages exerted a somewhat less rapid degradation of both chemicals. The first stage of the oxidation reaction can be discussed by means of the initial average rate and the third stage or $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ stage was found to follow the first order reaction rate. The reaction was influenced by the initial pH, the concentration of hydrogen peroxide, the amount of ferrous ions. The initial pH at 2.6 provided the highest removal efficiencies in this system. In addition, the competition between formaldehyde and methanol was investigated and described as r_m/r_f , where r_m and r_f were the initial rates of methanol and formaldehyde, respectively. The addition of methanol exhibited a competitive effect on formaldehyde degradation. The removal of formaldehyde decreased with increasing methanol concentration. At the high concentrations of methanol, the oxidation reaction of formaldehyde was repressed. It appears that all values of r_m/r_f obtained from the experiments are lower than the theoretical values.

Key Words: Photo-Fenton, advanced oxidation processes, irradiation process, formaldehyde, methanol,

1 **1. Introduction**

2 The widespread use of formaldehyde in many industries (pharmacy,
3 perfumery and cosmetics, organic synthesis, resin and colors manufacturing, etc.) has
4 led to public health concerns due to its toxicity to the environment [1, 2].
5 Formaldehyde is frequently found in industrial waste-streams. Its concentration in
6 wastewaters from chemical industries can be as high as 5-10 g/l [3]. Besides, it is also
7 widely used in hospitals as an embalming solution at high concentrations.
8 Formaldehyde was found to critically damage DNA and to mutate in mammalian cells
9 and microorganisms [2]. Consequentially, direct discharges of formaldehyde can
10 threaten life in the receiving waters. In many hospitals in Thailand, the batch
11 discharging of the large volumes of this chemical substance to biological wastewater
12 treatment plant causes a shock load of high toxicity to the microorganisms in the
13 wastewater treatment system. Failures of biological processes in many local areas can
14 be expected. Many wastewater treatment plants in Thailand have suffered from this
15 serious problem for several years. This indicates that it is necessary to find a suitable
16 solution for the handling of this chemical waste.

17 Many elegant researches in advanced oxidation processes (AOPs) for the
18 destruction of organic contaminants in an aqueous medium have been extensively
19 conducted in recent years [4, 5, 6]. Fenton or photo-Fenton reaction is one type of
20 AOP that has treatment potential for the degradation of many organic species [7, 8, 9,
21 10]. The mechanism of the Fenton reaction has been known for a long time. The
22 photo-Fenton reaction uses ferrous ions to react with hydrogen peroxide under
23 irradiation of UV light, producing hydroxyl radicals with powerful oxidizing abilities
24 to degrade certain toxic contaminants. Accordingly, the photo-Fenton reaction was

1 introduced as a very promising water treatment method to treat formaldehyde from
2 wastewater in this study.

3 In our work, we investigated the photo-Fenton reaction for its ability to
4 decompose formaldehyde under various conditions. In addition, the oxidation of
5 methanol, the additive chemical in formaldehyde solutions, was studied. In general,
6 methanol of approximately 10% by concentration is added in the commercial product
7 of formaldehyde to limit the extent of polymerization. Thus, attention must be paid to
8 the possible competition in hydroxyl radical receiving between formaldehyde and
9 methanol. However, the research focusing on the competition of formaldehyde and
10 methanol degradation is limited. The main objective of this paper is to provide
11 information about formaldehyde decomposition under influence of several factors,
12 such as pH, hydrogen peroxide and ferrous ions, while the oxidation of methanol in
13 identical experimental conditions is also reported.

14

15 2. Material and methods

16 Formaldehyde solution (37%) containing 10% methanol as a stabilizer,
17 hydrogen peroxide (35%), and heptahydrated ferrous sulfate were purchased from
18 Merck. The rest of the used reagents were at least reagent grade. Aqueous solutions
19 used for oxidation reactions were prepared with Millipore Milli-Q water.

20 Formaldehyde studies were performed in a 1.1 L cylindrical quartz reactor. All
21 experiments were carried out in a batch photoreactor. The photochemical reactor was
22 purchased from ACE Glass Co. A 10 W low-pressure mercury lamp with a principal
23 wavelength of 254 nm was used as the light source in all experiments. The UV lamp
24 was inserted into a double-walled quartz immersion-well located at the center of the
25 reactor. The UV lamp was kept on during the experiment. Fresh tap water was flushed

1 through the immersion-well to prevent the lamp from overheating. The solution was
2 fully stirred with a magnetic stirrer to ensure sufficient mixing. The reaction
3 temperature was kept constant at 25°C.

4 For every experiment conducted, the reactor was filled with 1 L of
5 formaldehyde solution (initial concentration of formaldehyde and methanol were
6 0.333 M and 0.0079 M, respectively). Formaldehyde was prepared by stirring an
7 excess amount of solution in pure water at room temperature. Reaction mixtures were
8 obtained by mixing a stock solution with pure water, followed by taking an
9 appropriate amount of formaldehyde solution, and adding ferrous ions with a
10 concentration of 6.67×10^{-3} to 8.33×10^{-2} M. The reactions were initiated after adding
11 hydrogen peroxide with concentrations ranging from 0.333 M to 1.0 M. As presented
12 in literature [11], the photo-Fenton reaction cannot occur at $\text{pH} > 10$. Therefore, photo-
13 Fenton was stopped instantly by adding NaOH to the reaction mixtures and quenched
14 by adding Na_2SO_3 before analysis. Hydrogen peroxide was analyzed by iodometric
15 titration with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution. The initial pH value was adjusted by a gas
16 chromatographer equipped with an FID Detector (HP 4890). A pack column (5%
17 diphenyl and dimethylpolysiloxane) was used.

18

19 3. Results and discussion

20 3.1 Process comparison on formaldehyde and methanol degradation

21 It is recognized that hydroxyl radicals can be obtained from different reaction
22 pathways. In photo-Fenton, hydroxyl radicals can be initiated by the combination of
23 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ and Fe^{2+} . The relative contribution to hydroxyl radical formation among
24 reaction pathways is one of the principal issues to be investigated in this study. Figure
25 1 presents the comparisons of formaldehyde and methanol degradation by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$

1 and photo-Fenton. This comparison can illustrate the enhancing effects of ferrous ions
2 on the degradation of both contaminants. As observed from the change during 80 min
3 irradiation, the decomposition rates of formaldehyde and methanol by the UV/H₂O₂
4 process were slower than those by photo-Fenton. In the UV/H₂O₂ process, the
5 removal ratios of formaldehyde and methanol at the first 5 min were 5% and 0.2%
6 and at 80 min were 48% and 32%, respectively. When ferrous ion was introduced into
7 the UV/H₂O₂ system, the removal ratios of formaldehyde and methanol were
8 drastically increased. As seen from the graph, the formaldehyde and methanol
9 removal rates were observed after 80 min reaction time, which as high as 94% and
10 78%, respectively.

11 -These data indicate that ferrous ions play a crucial role in the photo-Fenton
12 system. Generally, the hydroxyl radicals formed from photolysis of hydrogen peroxide
13 can be shown as in Equation (1). With the addition of ferrous ions to the system, so
14 called photo-Fenton, additional hydroxyl radicals can be obtained from the reaction
15 between ferrous ion and hydrogen peroxide, as shown in Equation (2). With UV
16 irradiation, a recycling of the ferrous ions by the reduction of ferric ions is occurred.

17 In this way, the concentration of ferrous ions increases and therefore the
18 oxidation reaction is accelerated due to the higher generation of hydroxyl radicals [6].
19



23
24 From the above explanation, it follows that the photo-Fenton system could be
25 more efficient in formaldehyde and methanol removal than the UV/H₂O₂ system.

The results also show that the oxidation reactions of formaldehyde and methanol removal were very fast during the first 5 min (the first stage), then they gradually slowed down during the short period (the second stage), and got slower after 20 min (the third stage). It is obviously a three-stage reaction. In the first stage, formaldehyde and methanol were decomposed quickly; this is referred to as the $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ stage. The second stage is the transition stage, which occurs rapidly during the short period. The third stage is the declining phase of the photo-Fenton oxidation rate in which Fe^{3+} is the major species that plays a role during this stage. This stage is called the $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ stage [9]. Obviously, the rate of formaldehyde and methanol decomposition in the third stage was slower than in the first and second stages. Therefore, it can be derived that the first stage reaction is the most rapid stage compared with the other stages, resulting in a higher rate of hydroxyl radical formation in the first stage reaction than in the second and third stages. However, due to the predominant role of Fe^{2+} in the first stage and Fe^{3+} in the third stage in the photo-Fenton process, only the first- and third-stage of the oxidation reaction rate are discussed here. The first stage, or $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ stage, of the oxidation reaction is discussed by means of the initial average rate at the first 5 min, and the third stage, or $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ stage, is discussed by means of the first order rate constant (k). In addition, the competition between formaldehyde and methanol is described as r_m/r_f , where r_m and r_f are the initial rates of methanol and formaldehyde, respectively.

The rate constants of formaldehyde and methanol were calculated as in Table 1. The initial rates of formaldehyde degradation increased from $3.33 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$ to $4.33 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$ and for methanol degradation increased from $3.18 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$ to $7.55 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$. The k values of formaldehyde and methanol in the third stage

1 changed from $6.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ to $1.49 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and from $3.66 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ to 8.25×10^{-3}
2 min^{-1} , respectively.

3 From the experiments, it can be concluded that photo-Fenton can significantly
4 increase the efficiency of formaldehyde and methanol removal in an aqueous solution.
5 However, the oxidation rate of formaldehyde and methanol changed only slightly in
6 the last stage of the oxidation reaction. This may be caused by the slow rate of the
7 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ reaction and almost complete disappearance of hydrogen peroxide in the
8 last stage.

10 3.2 Effect of initial pH

11 -As shown in the principal reaction of photo-Fenton in Equation (2), the
12 amount of generated hydroxyl radical is affected by pH. The hydroxyl radicals can be
13 efficiently formed, especially under acidic conditions. According to a previous study
14 [12], at pH values above 4, the degradation of organic contaminants strongly
15 decreases because at higher pH values iron precipitates as hydroxide and this reduces
16 the transmission of the radiation. Whereas, at relatively low pH values, the
17 regeneration of ferrous ions may reduce due to the high concentration of H^+ in the
18 system as represented by Equation (3). Therefore, in this study the values of initial pH
19 of all experiments were investigated in the range of 2.6-4. As stated in the
20 experimental section, in all the experiments carried out in the present work the desired
21 initial pH was obtained by addition of suitable amounts of H_2SO_4 or NaOH , but once
22 the reaction started, the solution pH was not controlled.

23 Figure 2 shows the relationship between the residual fraction of formaldehyde
24 and methanol with time. It is noticeable that 93% of formaldehyde elimination and
25 about 70-80% of methanol degradation can be obtained after 80 min of reaction

period. However, in the $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ stage, the difference of formaldehyde and methanol oxidation rates among different initial pH values is not obvious. For the $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ stage, both formaldehyde and methanol degradation rates obey first-order kinetics and the rate constants are listed in Table 2.

From the results it can be derived that the initial pH does not have an obvious influence on the decomposition of formaldehyde and methanol in the photo-Fenton reaction. This finding agrees with Kang et al. [13] in that the generating amount of hydroxyl radicals appears to be no different at initial pH 3-5 for color removal. While considering each stage separately, the initial pH plays a more apparent role in the initial stage than the removal ratio of formaldehyde and methanol at the last stage. Apparently, the formaldehyde and methanol oxidation rates increase as the pH value decreases. It can be calculated that when the pH is greater than 3, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ can occur [14] and it does not react with hydrogen peroxide [11]. Thus the ferric ions in the system that can react with hydrogen peroxide are reduced and, consequently, hydroxyl radicals are diminished. In addition, it appears that the highest removal efficiency for both formaldehyde and methanol was achieved at an initial pH 2.6. Therefore, this initial pH value was used throughout the rest of the experiments.

3.3 Effect of the initial hydrogen peroxide concentration

Hydrogen peroxide plays an important role in the photo-Fenton process. As shown in Figure 3, if only ferrous ions were added in the solution without adding hydrogen peroxide, both formaldehyde and methanol did not decompose. This shows that ferrous ions alone cannot decompose the organic contaminants of the interest. The percentages of formaldehyde at the first 5 min of reaction time were 56%, 65%, and 90% in the presence of 0.333, 0.667, and 1.0 M of hydrogen peroxide,

1 respectively. In addition, formaldehyde was almost completely degraded with 1.0 M
2 of hydrogen peroxide at 10 min. The percentages of methanol at the first 5 min were
3 45%, 47%, and 66% with 0.333, 0.667, and 1.0 M of hydrogen peroxide, respectively.
4 As observed from the experimental results, the removal efficiency of formaldehyde
5 and methanol increase with the increase of the hydrogen peroxide concentration. This
6 finding agrees with Pignatello [11] who concluded that an increase in hydrogen
7 peroxide could increase the rate of 2,4-D mineralization. The residual hydrogen
8 peroxide with time is shown in Figure 4.

9 During the $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ stage, the hydrogen peroxide was rapidly consumed.
10 resulting in the huge decrease of formaldehyde and methanol during the beginning of
11 the photo-Fenton reaction. This is in agreement with the fact that Fenton and photo-
12 Fenton reactions dominate the first minutes of the process and a larger concentration
13 of reactants directly increases the reaction rate [15]. In the $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ stage, the
14 formaldehyde and methanol oxidations follow first-order kinetics, and the rate
15 constants are listed in Table 3. It is obvious that the reaction rates increase with
16 increasing hydrogen peroxide. As pointed out by Rahhal and Richter [16], the higher
17 the concentrations of hydrogen peroxide, the faster it is decomposed. As presented by
18 a previous study [17], the reaction rate can be inhibited by an excess of hydrogen
19 peroxide in the system. The reason for this may arise from either the reaction of
20 hydroxyl radicals and the hydrogen peroxide concentration, or the combination of two
21 hydroxyl radicals to form hydrogen peroxide as shown in Equations (4) and (5).
22 However, in this study, the oxidation of both formaldehyde and methanol was not
23 inhibited by increasing the concentration of hydrogen peroxide. The reason for this
24 could be that the amount of hydrogen peroxide added in this experiment had not yet
25 reached the degree of inhibition.

3.4 Effect of ferrous ions

As shown in Figure 1, formaldehyde and methanol can not be completely oxidized by only adding hydrogen peroxide to the solution. Ferrous ions are the main species that can catalyze hydrogen peroxide to produce hydroxyl radicals with a strong oxidizing ability [18]. Additionally, ferrous ions also act as a photo catalyst in the photo-Fenton system; ferric ion can be regenerated to ferrous ion in the presence of UV light. However, an excess amount of ferrous ions may inhibit the oxidation reaction because ferrous ions can also compete with target organic compounds to consume hydroxyl radicals. To investigate the effects of ferrous ion concentration on the photo-Fenton process for treating formaldehyde and methanol, experiments were carried out with various amounts of ferrous ions.

Figures 5 and 6 show the effects of ferrous ion concentrations on the degradation of formaldehyde and methanol. As the ferrous ion concentration increased from 0 M to 6.67×10^{-3} M, 2.27×10^{-2} M, 6.67×10^{-2} M, and 8.33×10^{-2} M, the removal percentages of formaldehyde degradation at 5 minutes were 5%, 32%, 55%, 65%, and 78%, respectively. While the removal efficiencies of methanol oxidation during the same period were 0.2% to 2%, 37%, 47%, and 49%, respectively. Interestingly, these removal percentage values had increased tremendously as the reaction time reached at 80 min of the reaction period. The removal percentages of formaldehyde reached 48%, 62%, 79%, 94% and 95%, respectively, and those for methanol 32% to 44%, 63%, 79% and 82%, respectively.

These results indicate that the removal efficiency of formaldehyde and methanol increased with an increase in the ferrous ion concentration, especially during the $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ stage. However, at ferrous concentrations of 6.67×10^{-2} M and 8.33×10^{-2} M, the removal efficiencies of formaldehyde and methanol did not change

much. This result might be explained by the ferrous ion inhibition that occurred when too high a concentration of ferrous was presented. Ferrous ions themselves may react with hydroxyl radicals resulting in the retardation of the reaction. Liou et al. [4] also indicated that the hydroxyl radical inhibition effect could occur in the photo-Fenton reaction with high ferrous concentrations.

In the $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ stage, when ferrous ions increased, the rate constant values of formaldehyde and methanol increased as shown in Table 4. Noticeably, when high dosages of ferrous ions were used (6.67×10^{-2} and 8.33×10^{-2} M), the initial rate of formaldehyde and methanol changed slightly. Therefore, the benefit obtained from an increased amount of ferrous ions on the initial rate was not obvious.

3.5 Competition of formaldehyde with methanol

Methanol is present in commercial formaldehyde to keep its stability. As hydroxyl radicals are a non-selective oxidant, it can react with almost all organic compounds. Therefore, methanol may compete with formaldehyde to consume hydroxyl radicals resulting in the retardation of the oxidation reaction of formaldehyde. To investigate the effect of methanol on the degradation of formaldehyde treated by the photo-Fenton process, three experiments with different initial concentrations of methanol, 0.0796 M, 0.333 M and 0.667 M, were investigated. As shown in Figures 6(a) and 6(b), the amounts of formaldehyde decomposition within 5 minutes were 65%, 41% and 21% and the amounts of methanol decomposition were 47%, 24%, and 13%, when the initial concentrations of methanol were 7.96×10^{-2} M, 0.333 M, and 0.667 M, respectively. In the presence of high concentrations of methanol, 0.333 M and 0.667 M, the oxidation reaction of formaldehyde had almost stopped after 20 min. These results indicate that the removal

efficiency of formaldehyde decreased with an increase in the methanol concentration. Presumably, the presence of methanol retards the oxidation of formaldehyde and methanol itself. Methanol may compete with formaldehyde to consume formaldehyde as in the reaction as expressed in Equation (4):



Further evidence for the retardation of formaldehyde by the methanol oxidation can be seen from Table 5. As the concentrations of methanol increased, the initial rates and k values of formaldehyde and methanol decreased. These values clearly show that methanol may compete with formaldehyde to react with hydroxyl radicals and get oxidized.

As presented by Buxton et al. [19], the intrinsic rate constants for formaldehyde and methanol with hydroxyl radicals were almost at the same value: $1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and $9.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively. Therefore, the oxidation rate of formaldehyde could almost be the same as that of methanol.

According to the following equation:

$$\frac{r_m}{r_f} = \frac{K_{\text{OH}} \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] \cdot [\bullet\text{OH}]}{K_{\text{OH}} \cdot [\text{CH}_2\text{O}] \cdot [\bullet\text{OH}]} \quad (5)$$

where r_m stands for the initial rate of methanol and r_f is the initial rate of formaldehyde; K_{OH} is the intrinsic rate constant of pollutants to react with hydroxyl radicals: $1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for formaldehyde and $9.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for methanol; $[\text{CH}_3\text{OH}]$ is

1 the initial concentration of methanol: 0.0796 M. $[\text{CH}_2\text{O}]$ is the initial concentration of
2 formaldehyde; 0.333 M, and $[\bullet\text{OH}]$ is the concentration of hydroxyl radicals in the
3 system.

4 By substituting these values in Equation (5), the theoretical value of r_m/r_f is
5 equal to 0.232. Table 6 lists the r_m/r_f obtained from the experiments. It indicates that
6 all values of r_m/r_f obtained from the experiments are lower than the theoretical values.
7 Similar results are also presented in Table 7. By substituting 0.333 M and 0.667 M of
8 methanol in Equation (5), the theoretical values of r_m/r_f are 0.97 and 1.94,
9 respectively. However, r_m/r_f values obtained from the experiments are 0.588 and
10 1.209, respectively, which are much lower than the theoretical values. This finding
11 indicates that methanol is difficult to oxidize when competing with formaldehyde.

12

13 Conclusions

14 The results from this study show that the degradation of formaldehyde is
15 feasible in the photo-Fenton system. During the oxidation reaction, methanol, the
16 additive chemical in commercial formaldehyde, was also decomposed. As a
17 comparison, the photo-Fenton process provides a more significant increase in the
18 efficiency of formaldehyde and methanol oxidation in aqueous solutions than that of
19 the UV/ H_2O_2 process. The formaldehyde decomposition in this system underwent a
20 three-stage reaction. The first stage was the reaction during the first 5 min in which
21 both formaldehyde and methanol were quickly decomposed and this is referred to as
22 the $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ stage. The decomposition rates in the following stages were clearly
23 slow and can be divided into the second and third stages. In third stage, called the
24 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ stage, the reaction took place after 30 min, and this was discussed by
25 means of the first order rate constant (k). The degradations of formaldehyde and

1 methanol are far swifter in the $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ stage than those in the second and third
2 stages. In the photo-Fenton system, the oxidation rates of formaldehyde and methanol
3 were influenced by many factors, such as the initial pH value, the concentrations of
4 hydrogen peroxide, ferrous ions and methanol. The initial pH values exerted less
5 effect on formaldehyde and methanol degradation. However, the initial pH at 2.6
6 provided the highest removal efficiencies in this system. The increasing of hydrogen
7 peroxide and ferrous ion concentrations enhanced the formaldehyde and methanol
8 removal efficiencies. However, at high concentrations of ferrous ions (higher than
9 2.27×10^{-2} M), the initial rate of formaldehyde and methanol changed only slightly.

10 The addition of methanol exhibited a competitive effect on formaldehyde
11 degradation. The removal of formaldehyde decreased with increasing methanol
12 concentration. At high concentrations of methanol, the oxidation reaction of
13 formaldehyde was retarded. In the kinetic reaction rate study, the experimental values
14 of the ratio of methanol to formaldehyde oxidation rates (r_m/r_f) is lower than those
15 derived from theoretical values. However, these values present the same finding;
16 oxidation of formaldehyde is much more easily achievable than that of methanol in
17 the same system.

18 19 **Acknowledgement**

20 We are thankful for the supported by the Thailand Research Fund, Thailand
21 under grant no. MRG4680029 and the National Science Council, Taiwan ROC under
22 grant no. NSC 92-2211-E-006.

References:

- [1] S.T. Christoskova, M. Stoyanova, Catalytic Degradation of CH_2O and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ in Wastewaters, *Wat. Res.* 36 (2002) 2297-2303.
- [2] R.C. Grafstrom, R.D. Curren, L. L. Yang, C.C. Harris, Genotoxicity of Formaldehyde in Cultured Human Bronchial Fibroblasts, *Science* 228 (1985) 89-91.
- [3] Y. Grushko, Harmful Organic Compounds in Industrial wastewater, Peterburg, Himia (1982).
- [4] M.-J. Liou, M.C. Lu, J.N. Chen, Oxidation of Explosives by Fenton and Photo-Fenton Processes, *Wat. Res.* 37 (2003) 3172-3179.
- [5] F. Torrades, M. Pérez, H.D. Mansilla, J. Peral, Experimental Design of Fenton and Photo-Fenton Reactions for the Treatment of Cellulose Bleaching Effluents, *Chemosphere* 53 (2003) 1211-1220.
- [6] M.Y. Ghaly, G. Härtel, R. Mayer, R. Haseneder, Photochemical Oxidation of p-chlorophenol by UV/ H_2O_2 and Photo-Fenton Processes. A comparative study, *Waste Manage.* 21 (1) (2001) 41-47.
- [7] A. Goi, M. Trapido, Hydrogen Peroxide Photolysis, Fenton reagent and Photo-Fenton for the Degradation of Nitrophenols: a Comparative Study, *Chemosphere* 46 (2002) 913-922.
- [8] J. Araña, E.T. Rendón, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, O.G. Díaz, J.P. Peña, Highly Concentrated Phenolic Wastewater Treatment by the Photo-Fenton Reaction, Mechanism Study by FTIR-ATR, *Chemosphere* 44 (2001) 1017-1023.
- [9] M.C. Lu, J.N. Chen, C.P. Chang, Oxidation of Dichlorvos with Hydrogen Peroxide using Ferrous Ion as Catalyst, *J. Hazard. Mater.* 65 (1999) 277-288.

- [10] M.A. Engwall, J.J. Pignatello, D. Grasso, Degradation and Detoxification of the Wood Preservatives Creosote and Pentachlorophenol in Water by the Photo-Fenton Reaction, *Wat. Res.* 33 (5) (1999) 1151-1158.
- [11] J.J. Pignatello, Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Env. Sci. Technol.* 26 (1992) 944-951
- [12] B.C. Faust, J. Hoigne, Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog, and rain, *Atmos. Environ.* 24A (1990) 79-89
- [13] S.F. Kang, C.H. Liao, S.T. Po, Decolorization of Textile Wastewater by Photo-Fenton Oxidation Technology, *Chemosphere* 41 (2000) 1287-1294.
- [14] Snoeyink and Jerkins, *Water Chemistry*, Wiley, 1980.
- [15] M. Pérez, F. Torrades, J. A. Garcia-Hortal, X. Doménech, and J. Peral Removal of Organic Contaminants in Paper Pulp Treatment Effluents under Fenton and Photo-Fenton Conditions, *Appl. Cat. B: Environ.* 36 (2002) 63-74.
- [16] S. Rahhal, H.W. Richter, Reduction of hydrogen peroxide by the ferrous iron chelate of diethylenetriamine-N,N,N',N,N'-pentaacetate, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3126-3133.
- [17] D.-K. Moon, T. Maruyama, K. Osakada, T. Yamamoto, Chemical oxidation of polyaniline by radical generating reagent, *Chem. Lett.* (1991) 1633-1636.
- [18] P.F. Collins, H. Diehl, G.F. Smith, 2,4,6-Tripyridyl-s-Triazine as a Reagent for Iron, Determination of Iron in Limestone, Silicates, and Refractories, *Anal. Chem.* 31 (1959) 1862-1867.
- [19] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of Rate Constants of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl

- 1 Radicals ($\text{OH}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in Aqueous Solution, J. Phys. Chem. Ref. Data 17 (1988)
- 2 513-886.

Table Captions

Table 1. Formaldehyde and methanol oxidation rates and rate constants using UV/H₂O₂ and photo-Fenton

Table 2. Effect of initial pH on photodecomposition of formaldehyde and methanol with 6.67×10^{-2} M of Fe²⁺

Table 3. Effect of H₂O₂ on formaldehyde and methanol oxidation

Table 4. Effect of ferrous ions on formaldehyde and methanol oxidation

Table 5. Influence of methanol on the oxidation reaction

Table 6. Comparison of experimental and theoretical values for r_m/r_f

Table 7. Comparison of experimental and theoretical values for r_m/r_f in various initial concentrations of methanol

Table 1. Formaldehyde and methanol oxidation rates and rate constants using
UV/H₂O₂ and photo-Fenton

Process	initial rate(M·min ⁻¹)		k (min ⁻¹)		r _m /r _f
	CH ₂ O	CH ₃ OH	CH ₂ O	CH ₃ OH	
UV/H ₂ O ₂	3.33×10 ⁻³	3.18×10 ⁻⁵	6.5×10 ⁻³	3.66×10 ⁻³	0.0095
photo-Fenton	4.33×10 ⁻²	7.55×10 ⁻³	1.49×10 ⁻²	8.25×10 ⁻³	0.174

Table 2. Effect of initial pH on photodecomposition of formaldehyde and methanol
with 6.67×10^{-2} M of Fe^{2+}

Parameters	initial rate ($\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$)		k (min^{-1})		r_m/r_f
	CH_2O	CH_3OH	CH_2O	CH_3OH	
pH 2.6	4.33×10^{-2}	7.55×10^{-3}	1.49×10^{-2}	8.25×10^{-3}	0.174
pH 3	3.95×10^{-2}	2.23×10^{-3}	1.71×10^{-2}	8.91×10^{-3}	0.056
pH 3.5	4.00×10^{-2}	5.99×10^{-3}	1.63×10^{-2}	9.09×10^{-3}	0.15
pH 4	3.60×10^{-2}	4.92×10^{-3}	1.69×10^{-2}	8.29×10^{-3}	0.137

1 **Table 3.** Effect of H₂O₂ on formaldehyde and methanol oxidation

CH ₂ O or CH ₃ OH Concentration	initial rate (M·min ⁻¹)		k (min ⁻¹)		r _m /r _f
	CH ₂ O	CH ₃ OH	CH ₂ O	CH ₃ OH	
0.333 M	3.72x10 ⁻²	6.03x10 ⁻³	1.58x10 ⁻³	1.78x10 ⁻³	0.1621
0.500M	3.4x10 ⁻²	2.66x10 ⁻³	3.79x10 ⁻³	2.85x10 ⁻³	0.078
0.667 M	4.33x10 ⁻²	7.55x10 ⁻³	1.45x10 ⁻²	8.25x10 ⁻³	0.174
0.833 M	4.6x10 ⁻²	8.5x10 ⁻³	-	1.47x10 ⁻²	0.185
1 M	5.97x10 ⁻²	1.05x10 ⁻²	-	4.6x10 ⁻³	0.207

1 **Table 4.** Effect of ferrous ions on formaldehyde and methanol oxidation

[Fe ²⁺]	initial rate (M·min ⁻¹)		k (min ⁻¹)		r _m /r _f
	CH ₂ O	CH ₃ OH	CH ₂ O	CH ₃ OH	
0 M	3.33×10 ⁻³	3.18×10 ⁻⁵	6.5×10 ⁻³	3.66×10 ⁻³	0.0095
6.67×10 ⁻³ M	1.46×10 ⁻²	3.98×10 ⁻⁴	8.25×10 ⁻³	4.85×10 ⁻³	0.0273
2.27×10 ⁻² M	3.69×10 ⁻²	5.89 ×10 ⁻³	9.01×10 ⁻³	4.6×10 ⁻³	0.16
6.67×10 ⁻² M	4.33×10 ⁻²	7.55×10 ⁻³	1.49×10 ⁻²	8.25×10 ⁻³	0.174
8.33×10 ⁻² M	5.18×10 ⁻²	7.82×10 ⁻³	1.54×10 ⁻²	1.12×10 ⁻²	0.151

Table 5. Influence of methanol on the oxidation reaction

[CH ₃ OH]	initial rate (M·min ⁻¹)		k (min ⁻¹)		r _m /r _f
	CH ₂ O	CH ₃ OH	CH ₂ O	CH ₃ OH	
0.0796 M	4.33×10 ⁻²	7.55×10 ⁻³	1.49×10 ⁻²	8.25×10 ⁻³	0.174
0.333 M	2.72×10 ⁻²	1.6×10 ⁻²	1.33×10 ⁻³	2.04×10 ⁻⁴	0.588
0.667 M	1.43×10 ⁻²	1.79×10 ⁻²	4.67×10 ⁻⁴	1.48×10 ⁻⁴	1.209

Table 6. Comparison of experimental and theoretical values for r_m/r_f

	Experimental conditions			r_m/r_f	
	[H ₂ O ₂], M	[Fe ²⁺], M	initial pH	Experimental value	Theoretical value
UV/H ₂ O ₂	0.667	0	2.6±0.1	0.0095	0.232
photo-Fenton	0.667	6.67×10 ⁻²	2.6±0.1	0.174	0.232
Effect of pH	0.667	6.67×10 ⁻²	2.6±0.1	0.174	0.232
	0.667	6.67×10 ⁻²	3.0±0.1	0.056	0.232
	0.667	6.67×10 ⁻²	3.5±0.1	0.15	0.232
	0.667	6.67×10 ⁻²	4.0±0.1	0.137	0.232
Effect of H ₂ O ₂	0.333	6.67×10 ⁻²	2.6±0.1	0.162	0.232
	0.5	6.67×10 ⁻²	2.6±0.1	0.078	0.232
	0.667	6.67×10 ⁻²	2.6±0.1	0.174	0.232
	0.833	6.67×10 ⁻²	2.6±0.1	0.185	0.232
	1	6.67×10 ⁻²	2.6±0.1	0.207	0.232
Effect of Fe ²⁺	0.667	0	2.6±0.1	0.0095	0.232
	0.667	6.67×10 ⁻³	2.6±0.1	0.106	0.232
	0.667	2.27×10 ⁻²	2.6±0.1	0.16	0.232
	0.667	6.67×10 ⁻²	2.6±0.1	0.174	0.232
	0.667	8.33×10 ⁻²	2.6±0.1	0.151	0.232

Table 7. Comparison of experimental and theoretical values for r_m/r_f in various initial concentrations of methanol

	Experimental conditions			r_m/r_f	
	[CH ₃ OH], M	[H ₂ O ₂], M	[Fe ²⁺], M	Experimental value	Theoretical value
Effect of methanol	0.0796	0.667	6.67x10 ⁻²	0.174	0.232
	0.333	0.667	6.67x10 ⁻²	0.588	0.97
	0.667	0.667	6.67x10 ⁻²	1.209	1.94

Figure captions

Figure 1. Comparison on the removal of formaldehyde and methanol in different processes, removal of formaldehyde in photolysis process (—■—), removal of formaldehyde in photo-Fenton process (—▲—), removal of methanol in photolysis process (···□···), removal of methanol in photo-Fenton process (···△···); experimental conditions: $[H_2O_2] = 6.67 \times 10^{-1} M$, $[Fe^{2+}] = 6.67 \times 10^{-2} M$, $pH = 2.6 \pm 0.1$.

Figure 2. Photooxidation of formaldehyde (F) and methanol (M) in various initial pH, F-pH 2.6(—■—), F-pH 3.5(—▲—), F-pH 4(—◆—), M-pH 2.6(···□···), M-pH 3.5 (···△···), and M-pH 4(···◇···); experimental conditions: $[CH_2O] = 0.33 M$, $[H_2O_2] = 6.67 \times 10^{-1} M$, $[Fe^{2+}] = 6.67 \times 10^{-2} M$.

Figure 3. Photooxidation of formaldehyde (F) and methanol (M) at different hydrogen peroxide concentrations, H_2O_2 Free(···◇···), F- $[H_2O_2]$ 0.333 M (—■—), F- $[H_2O_2]$ 0.667 M (—▲—), F- $[H_2O_2]$ 1 M (—◆—), M- $[H_2O_2]$ 0.333 M (···□···), M- $[H_2O_2]$ 0.667 M (···△···), M- $[H_2O_2]$ 1 M(···◇···); experimental conditions: $[CH_2O] = 0.33 M$, $[Fe^{2+}] = 6.67 \times 10^{-2} M$, $pH = 2.6 \pm 0.1$.

Figure 4. Residual fraction of hydrogen peroxide with time, $[H_2O_2]$ 0.333 M(—□—), $[H_2O_2]$ 0.500 M(—◇—), $[H_2O_2]$ 0.667 M(—△—), $[H_2O_2]$ 0.833 M(—◆—), $[H_2O_2]$ 1 M (—■—); experimental conditions: $[CH_2O] = 0.33 M$, $[Fe^{2+}] = 6.67 \times 10^{-2} M$, $pH = 2.6 \pm 0.1$.

Figure 5. Effect of initial concentrations of ferrous ions on photooxidation of (a) formaldehyde (F), F-Fe²⁺ Free (—◆—), F-[Fe²⁺] 6.67x10⁻³ M (—■—), F-[Fe²⁺] 2.27x10⁻² M (—▲—), F-[Fe²⁺] 6.67x10⁻² M (—◆—), F-[Fe²⁺] 8.33x10⁻² M (—■—), and (b) methanol (M), M-Fe²⁺ Free(···◇···), M-[Fe²⁺] 6.67x10⁻³ M(···□···), M-[Fe²⁺] 2.27x10⁻² M (···△···), M-[Fe²⁺] 6.67x10⁻² M (···◇···), M-[Fe²⁺] 8.33x10⁻² M (···■···); experimental conditions: [CH₂O]=0.33 M, [H₂O₂]=6.67x10⁻¹ M, pH =2.6±0.1.

Figure 6. Effect of initial concentrations of methanol on the oxidation of (a) formaldehyde (F), F-[CH₃OH] 0.0796 M(—◆—), F-[CH₃OH] 0.333 M (—■—), F-[CH₃OH] 0.667 M(—▲—) and (b) methanol (M), M-[CH₃OH] 0.0796 M(···◇···), M-[CH₃OH] 0.333 M (···□···), M-[CH₃OH] 0.667 M (···△···); experimental conditions: [CH₂O]=0.33 M, [H₂O₂]=6.67x10⁻¹ M, [Fe²⁺] = 6.67x10⁻² M, pH =2.6±0.1.

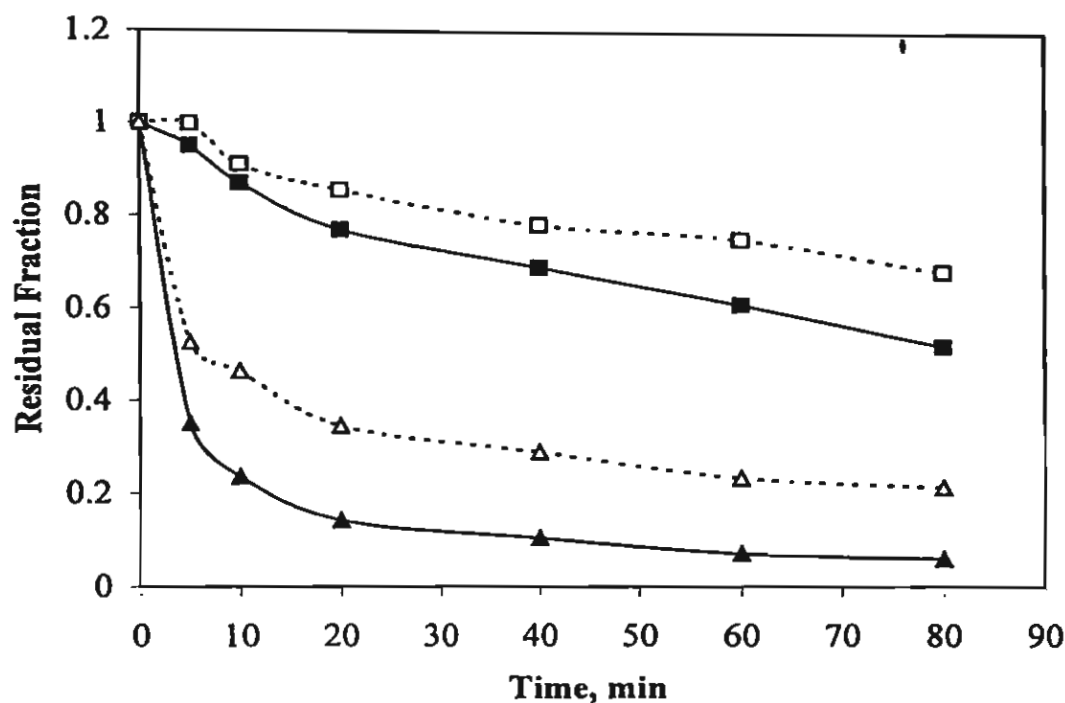


Figure 1. Comparison on the removal of formaldehyde and methanol in different processes, removal of formaldehyde in photolysis process (—■—), removal of formaldehyde in photo-Fenton process (—▲—), removal of methanol in photolysis process (···□···), removal of methanol in photo-Fenton process (···▲···); experimental conditions: $[H_2O_2] = 6.67 \times 10^{-1} \text{ M}$, $[Fe^{2+}] = 6.67 \times 10^{-2} \text{ M}$, $pH = 2.6 \pm 0.1$.

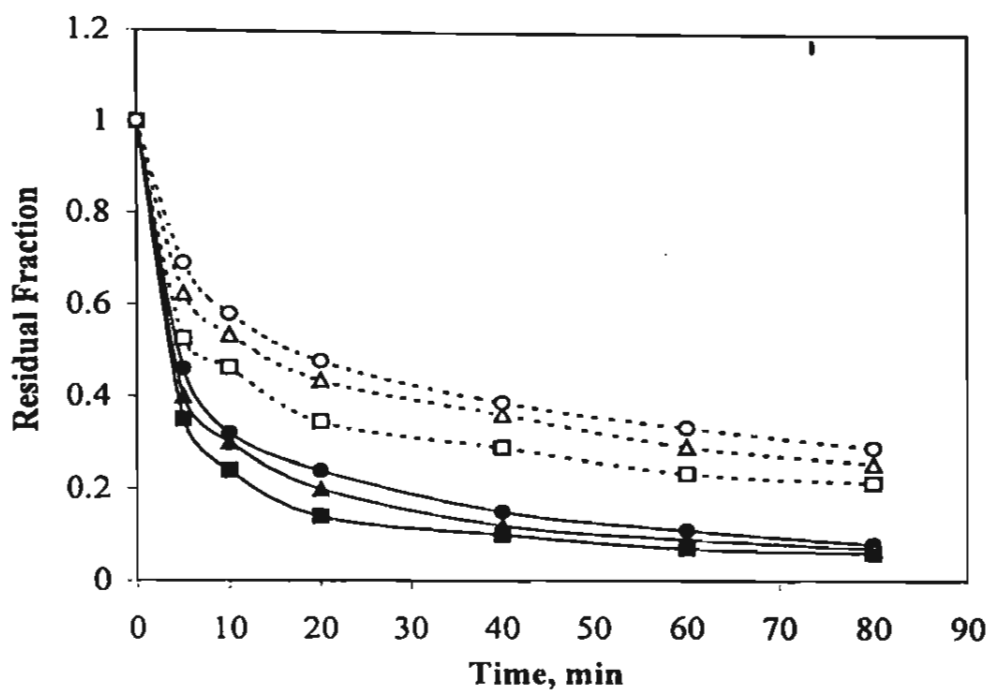


Figure 2. Photooxidation of formaldehyde (F) and methanol (M) in various initial pH,

F-pH 2.6(—■—), F-pH 3.5(—▲—), F-pH 4(—●—), M-pH 2.6(···□···),

M-pH 3.5 (···△···), and M-pH 4(···○···); experimental conditions:

$[\text{CH}_2\text{O}] = 0.33 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6.67 \times 10^{-1} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 6.67 \times 10^{-2} \text{ M}$.

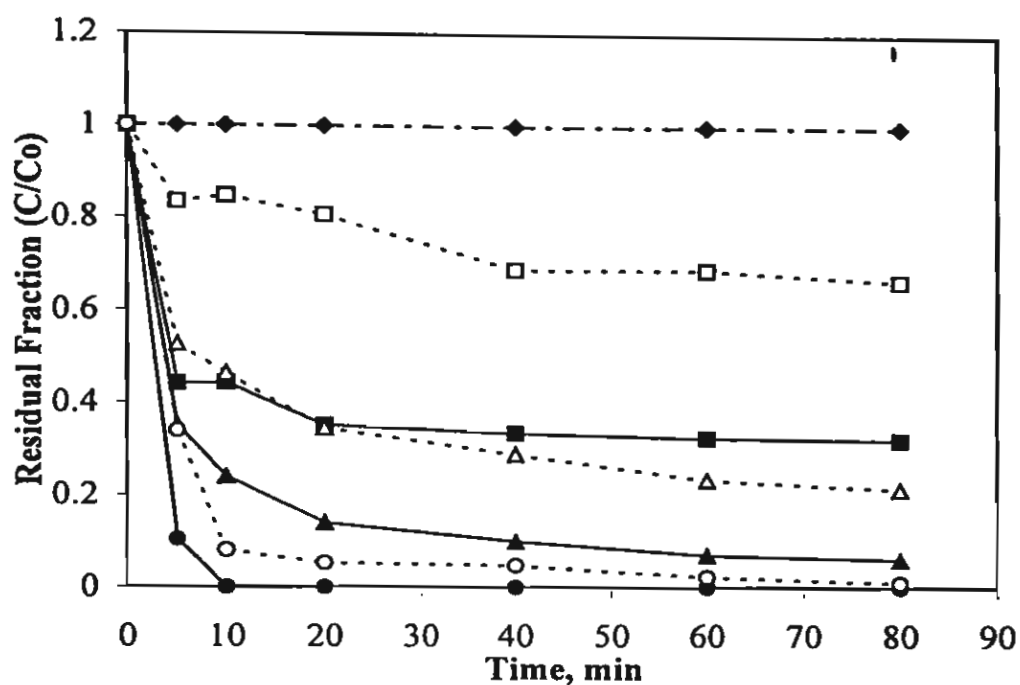


Figure 3. Photooxidation of formaldehyde (F) and methanol (M) at different hydrogen peroxide concentrations, H₂O₂ Free(---◆---), F-[H₂O₂] 0.333 M (—■—), F-[H₂O₂] 0.667 M (—▲—), F-[H₂O₂] 1 M (—●—), M-[H₂O₂] 0.333 M (---□---), M-[H₂O₂] 0.667 M (---△---), M-[H₂O₂] 1 M(---◇---); experimental conditions: [CH₂O]=0.33 M, [Fe²⁺]=6.67×10⁻² M, pH =2.6±0.1.

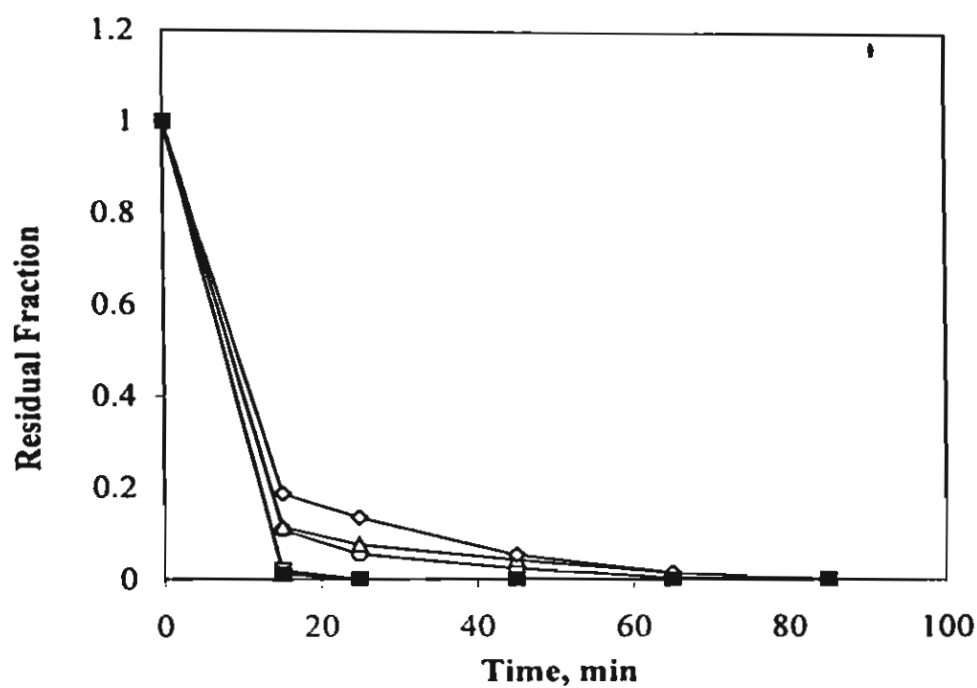


Figure 4. Residual fraction of hydrogen peroxide with time, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 0.333 M(—■—), $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 0.500 M(—◊—), $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 0.667 M(—△—), $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 0.833 M(—○—), $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 1 M (—); experimental conditions: $[\text{CH}_2\text{O}] = 0.33$ M, $[\text{Fe}^{2+}] = 6.67 \times 10^{-2}$ M, $\text{pH} = 2.6 \pm 0.1$.

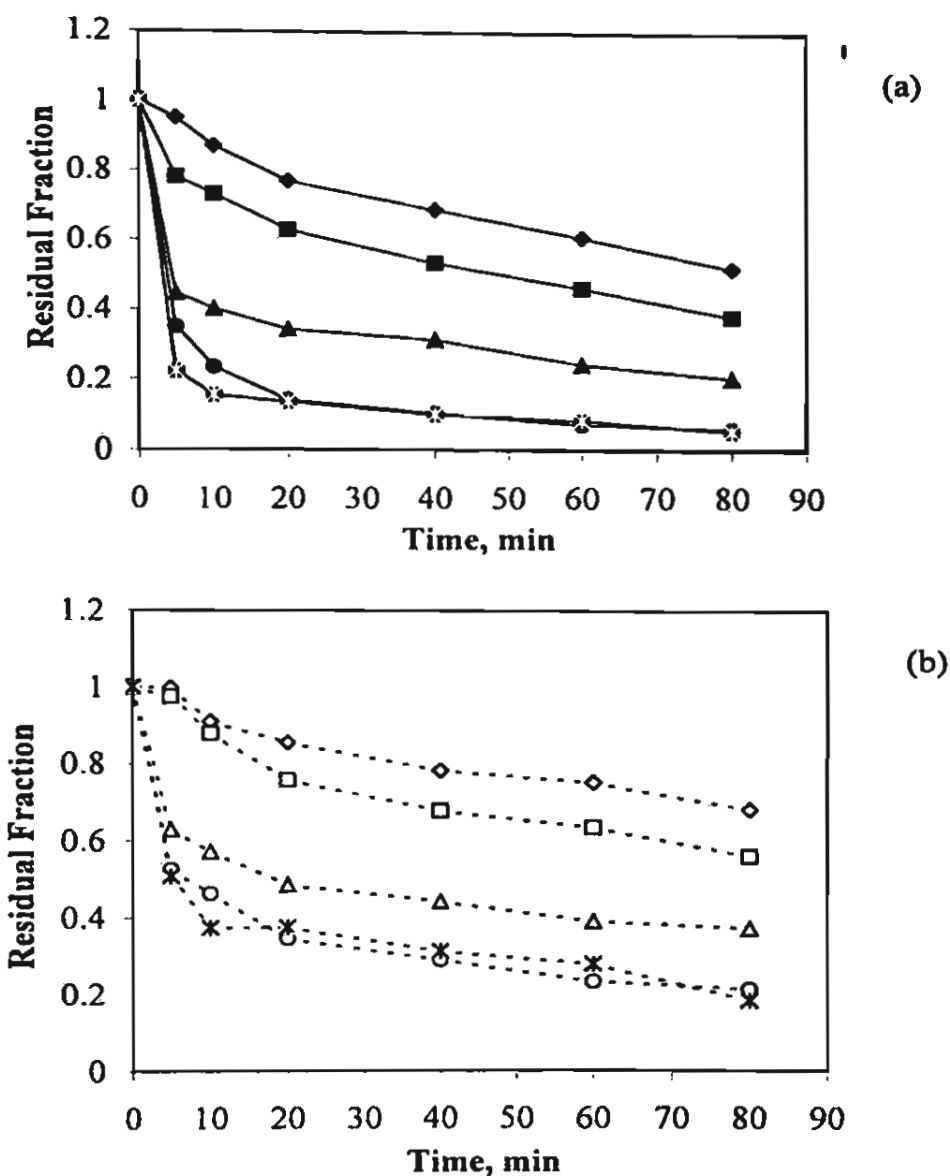
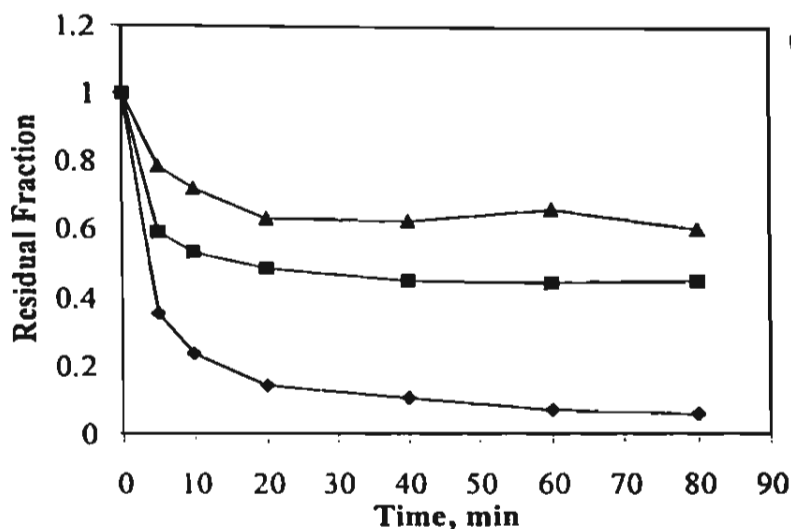
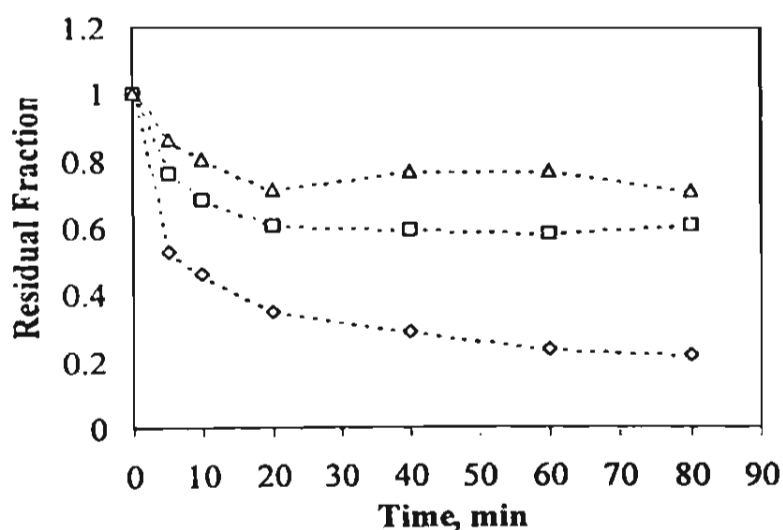


Figure 5. Effect of initial concentrations of ferrous ions on photooxidation of

(a) formaldehyde (F), $F-Fe^{2+}$ Free (—◆—), $F-[Fe^{2+}] 6.67 \times 10^{-3} M$ (—■—), $F-[Fe^{2+}] 2.27 \times 10^{-2} M$ (—▲—), $F-[Fe^{2+}] 6.67 \times 10^{-2} M$ (—●—), $F-[Fe^{2+}] 8.33 \times 10^{-2} M$ (—×—), and (b) methanol (M), $M-Fe^{2+}$ Free (···◇···), $M-[Fe^{2+}] 6.67 \times 10^{-3} M$ (···□···), $M-[Fe^{2+}] 2.27 \times 10^{-2} M$ (···△···), $M-[Fe^{2+}] 6.67 \times 10^{-2} M$ (···○···), $M-[Fe^{2+}] 8.33 \times 10^{-2} M$ (···×···); experimental conditions: $[CH_2O]=0.33 M$, $[H_2O_2]=6.67 \times 10^{-1} M$, $pH=2.6 \pm 0.1$.



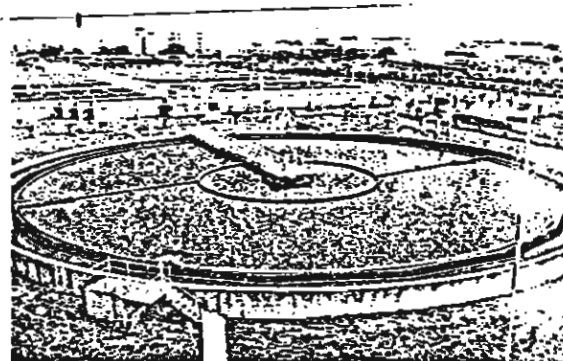
(a)



(b)

Figure 6. Effect of initial concentrations of methanol on the oxidation of

(a) formaldehyde (F), F-[CH₃OH] 0.0796 M(◆), F-[CH₃OH] 0.333 M (■), F-[CH₃OH] 0.667 M(▲) and (b) methanol (M), M-[CH₃OH] 0.0796 M(◇), M-[CH₃OH] 0.333 M (□), M-[CH₃OH] 0.667 M (△); experimental conditions: [CH₂O]=0.33 M, [H₂O₂]=6.67×10⁻¹ M, [Fe²⁺]= 6.67×10⁻² M, pH=2.6±0.1.



Proceedings of Asian-Pacific Regional Conference on Practical Environmental Technologies

亞太地區實用性環境技術研討會

【 論 文 集 】

December 18 - 21, 2003

Chia Nan University of Pharmacy and Science
Tainan, Taiwan, ROC

嘉南藥理科技大學

EFFECT OF UV/H₂O₂ ON DEGRADATION OF FORMALDEHYDE IN AQUEOUS SOLUTION

Puangrat Kajitvichyanukul¹, Arissara Tariya², Wanpen Wirojanagud³,
Thammarat Koottatep⁴, and Chih-Hsiang Liao⁵

¹ *Department of Environmental Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi,
Bangkok, Thailand*

² *National Research Center in Environmental and Hazardous waste Management, Chulalongkorn
University, Bangkok, Thailand*

³ *Department of Environmental Engineering Khonkaen University, Khonkaen, Thailand*

⁴ *School of Environment, Resources and Development (SERD), Asian Institute of Technology (AIT),
Thailand*

⁵ *Department of Environmental Engineering and Science Chia Nan University of Pharmacy and
Science, Tainan, Taiwan.*

ABSTRACT

In this study, UV/H₂O₂ photooxidation process was investigated for the degradation of formaldehyde from aqueous solution. An annular photoreactor equipped with 254 nm low pressure mercury lamp was employed. The effects of UV irradiation, hydrogen peroxide, and pH solution on process performance were systematically studied. The study shows that UV photolysis has little effect on degradation of formaldehyde. The highest efficiency of formaldehyde degradation is achieved with the mole ratio of CH₂O: H₂O₂ at 1:2. The degradation of formaldehyde does not improve in the presence of hydrogen peroxide in excess. The favorable oxidations of formaldehyde were obtained in the region of pH 5-7. In addition, the byproduct of formic acid was identified in the degradation of formaldehyde by UV/H₂O₂ process.

KEYWORDS: formaldehyde, photooxidation, advanced oxidation processes, ultraviolet light, hydrogen peroxide

1. INTRODUCTION

Medical wastewater contains a variety of toxic organic contaminants in wide concentration range. The toxic chemicals used in hospital generally consist of formalin solution as 40% formaldehyde and other chemicals such as acetone chloroform. According to prior studies (Charuratana and Voranisarakul, 1993; Cheawchanthanakit and Sangphromma 1997), the failure of the hospital wastewater treatment plants in Thailand came from the direct discharge of these toxic chemicals to the process units. The results from these studies also indicated that formaldehyde is considered as the major toxic organic contaminant in the medical wastewater due to its relatively high strength and volume discharge. Formaldehyde is commonly used as the preservative chemical in laboratory and embalming room in hospital. Used formaldehyde will be discharged to the wastewater treatment plant from the laboratory once a week with average amount of 500 mg/L and from embalming room twice a year with average amount of 67.5 m³.

EFFECT OF UV/H₂O₂ ON DEGRADATION OF FORMALDEHYDE IN AQUEOUS SOLUTION

The degradation of these toxic pollutants that pose some degree of either toxic or inhibition to microorganism in biological treatment process must be carried out by other treatment technology prior to the conventional treatment. During the last decade, attention has been focused on the advance oxidation processes (AOPs), which provide ultimate solution for the treatment of hazardous organic pollutants (Amiri et al., 1997; Andreozzi et al., 1999; Krutzler and Bauer, 1999). The combination of UV irradiation and some catalysts (e.g. H₂O₂, O₃, Fe(II) and TiO₂) is employed to produce hydroxyl radicals which react with organic pollutants, leading to mineralization of the contaminants. Since the conventional treatment method for medical wastewater in Thailand is biological process, the AOPs are selected as the pre-treatment method to decompose formaldehyde to a certain safety concentration level for further treatment. Of the AOPs, the UV/H₂O₂ is selected in this research due to its easiness and readiness as well as its effectiveness in organic pollutants removal.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Photochemical Reactor

A 1-litre photochemical batch reactor was used in all experimental performed. The photoreactor consists of outer and inner compartments. The inner part is an angular quartz vessel for locating low pressure mercury lamp, which has a wattage of 10 and emits 254 nm primarily. This inner well is water-jacketed to maintain a constant solution temperature. The outer quartz compartment is the solution receiving well with 2 sampling ports. In addition, this system was well agitated by a magnetic stirring bar.

2.2 Experimental Procedure

For each experiment, synthetic wastewater of 10,000 mg/L (0.33 M) formaldehyde was prepared in deionized water. The pH solution was adjusted to desired values by H₂SO₄ or NaOH before startup, then a predetermined amount of hydrogen peroxide was injected in the reactor right at the beginning of each run. The time at which the solution was irradiated was considered as time zero. Each solution was irradiated for 300 min.

2.3 Analytical Measurements

At appropriate time intervals, samples were taken from the reactor into glass vials. The samples were immediately analyzed to avoid further reaction. Enzyme catalase was also added to each sample to decompose hydrogen peroxide residue, preventing hydrogen peroxide from reacting with organic substrates during the analysis. The standard iodometric method was performed to determine the hydrogen peroxide residual concentrations. The concentrations of formaldehyde residue were determined by gas chromatography equipped with flame ionization detector (GC-17A Shimadzu with ATTM-Aquawax glass capillary column 30m. x 0.25 mm. x 0.25 μ m film thickness). The analytical conditions were set as follows: the injector and detector temperatures were 170°C and 250°C, respectively; the column temperature programming was 35°C for one min, 40°C for 3 min with the ramp temperature rate at 0.8°C/min, and 110°C for 5 minutes with ramp temperature rate at 16°C/min. The elution time of 1.85 minute was used for identifying formaldehyde peak. Helium is used as carrier gas using 20% split mode. The injection sample volume was 2 μ l. The

concentrations of formaldehyde were calculated from corresponding peak area. Initial and treated TOC were analyzed with Shimadzu 700 TOC ANALYZER 0-1-Analytical.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Photodegradation of Formaldehyde

In this study, the photolysis of formaldehyde without hydrogen peroxide was investigated. As shown in Figure 1, by UV alone slight amount of formaldehyde was decomposed, less than 20% being removed. In the presence of H_2O_2 , formaldehyde was seen to drop down sharply. But after a certain time point around 120 min, the residual formaldehyde remained rather unchanged.

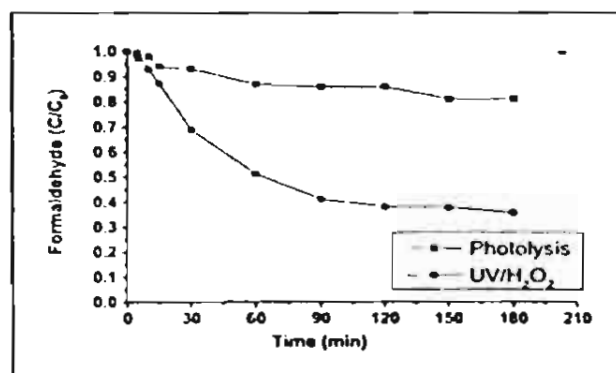
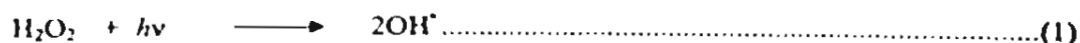


Figure 1. Degradation of formaldehyde by UV and UV/ H_2O_2 .
([CH_2O]₀ = 10,000 mg/l, $CH_2O:H_2O_2$ = 1:1, pH = 7)

3.2 Effect of H_2O_2

In the UV/ H_2O_2 process, hydroxyl radicals were generated through the photolysis of hydrogen peroxide as shown in the initiation step of hydroxyl radicals formation (equation (1)).



This generated hydroxyl radical can react with hydrogen peroxide and thus leads to many reactions as follow:

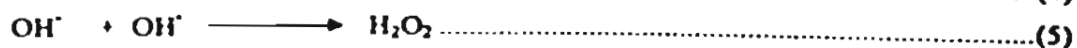
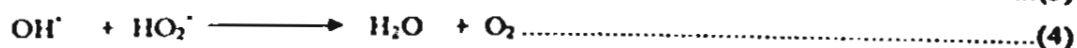
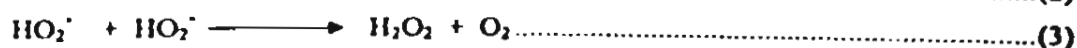
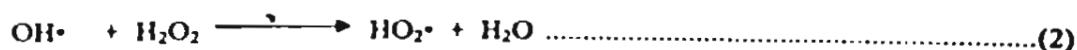


Figure 2 illustrates the degradation of formaldehyde as a function of the irradiation time at different initial hydrogen peroxide concentrations. As described earlier, the photolysis of

EFFECT OF UV/H₂O₂ ON DEGRADATION OF FORMALDEHYDE IN AQUEOUS SOLUTION

formaldehyde in the absence of hydrogen peroxide gave rather slight effect and resulted in slow degradation of formaldehyde. With the presence of hydrogen peroxide, the degradation rate of formaldehyde increased with increasing hydrogen peroxide concentration. However the ratio of 1:3 resulted in less removal of formaldehyde than 1:2. This can be explained due to hydroxyl radical scavenging by excessive H₂O₂ (equation (2)). As the ratio of formaldehyde and hydrogen peroxide is higher than 1:2, its hydroxyl radical scavenging effect became important and the formaldehyde degradation decreased accordingly. In the meantime, the termination reactions (equation (3)-(5)) might be expected to occur.

With the ratios of formaldehyde and hydrogen peroxide at 1:0.1, 1:0.5 and 1:1, Figure 3 shows that hydrogen peroxide was completely consumed at 60 minutes, indicating that the amounts of hydrogen peroxide in these systems were insufficient. On the contrary, hydrogen peroxide was observed to be in excess with the ratios of 1:2 and 1:3, which led to considerable residue of hydrogen peroxide at the end of reaction period 300 min. Under such ratios, H₂O₂ was seen to reduce remarkably in the period of 90 min, and after 90 min it decreased slowly.

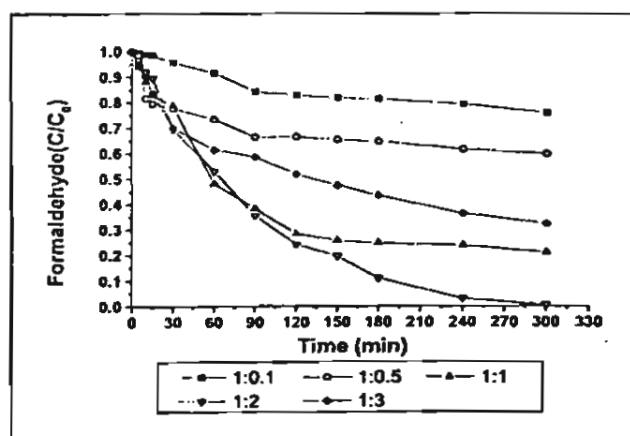


Figure 2. Degradation of formaldehyde by UV/H₂O₂ with different molar ratios of CH₂O:H₂O₂. ([CH₂O]₀ = 10,000 mg/l, pH = 7)

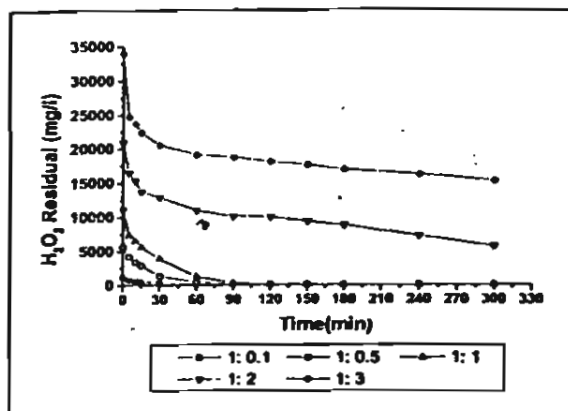


Figure 3. Hydrogen peroxide residues in UV/H₂O₂ system with different molar ratios of CH₂O:H₂O₂. ([CH₂O]₀ = 10,000 mg/l, pH = 7)

3.3 Effect of pH

It has been reported that the best oxidation was obtained at acidic pH for ultraviolet and hydrogen peroxide process in the presence of carbonate species (Liao and Gurol, 1995; Mokrini et al., 1997). However, higher dissociation rate for hydrogen peroxide at higher pH has also been reported (Ku et al., 1998). In addition, effect of pH on the efficiency of hydroxyl radical production and its final reaction will mostly depend on nature of contaminant (Hernandez et al., 2002). The results for oxidation of formaldehyde at different pH by UV/H₂O₂ process were given in Figure 4. Obviously, the best formaldehyde removal was obtained in the region of pH 5–7. When the pH solution was lower or higher than this pH region the formaldehyde oxidation efficiency was reduced. The highest rate of formaldehyde degradation was observed to be at pH 7.

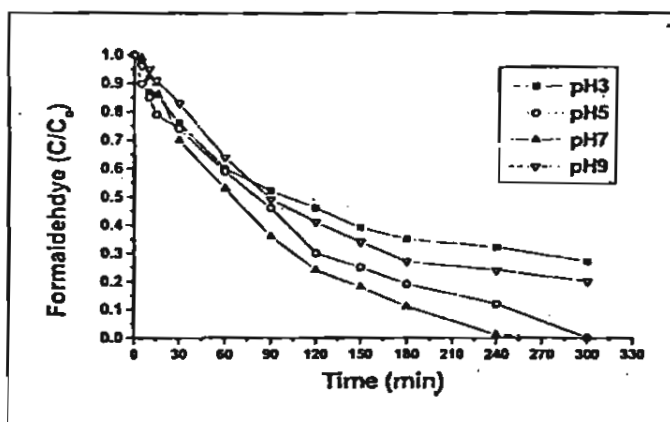


Figure 4. Hydrogen peroxide residuals in UV/H₂O₂ system with different pH.
([CH₂O]₀ = 10,000 mg/l, CH₂O:H₂O₂ = 1:2)

3.4 Degradation of Formaldehyde

Figure 5 shows the TOC removal as a function of the irradiation time at a molar ratio of formaldehyde:hydrogen peroxide, 1:2. Apparently, degradation of formaldehyde does not reach complete mineralization since 60% of TOC still remained in the solution. This phenomenon can be explained that formaldehyde was oxidized into formic acid as its reaction byproduct, which is refractory to hydroxyl radical oxidation. As reported in earlier studies (Stefan and Bolton, 1998; Heit et al., 1998; Gonzalez and Braun, 1996), formaldehyde itself react with hydroxyl radicals ([•]OH) by way of hydrogen abstraction, resulting in the formation of formyl radicals ([•]CHO) or their hydrated form. The latter are oxidized by dissolved molecular oxygen to yield formic acid and hydroperoxyl radicals. Again, formic acid reacts with [•]OH to give formoyl radicals that react with molecular oxygen finally yielding carbon dioxide and hydroperoxyl radicals. The presence of formic acid was evidenced by identifying its peak in GC chromatogram in this study.

EFFECT OF UV/H₂O₂ ON DEGRADATION OF FORMALDEHYDE IN AQUEOUS SOLUTION

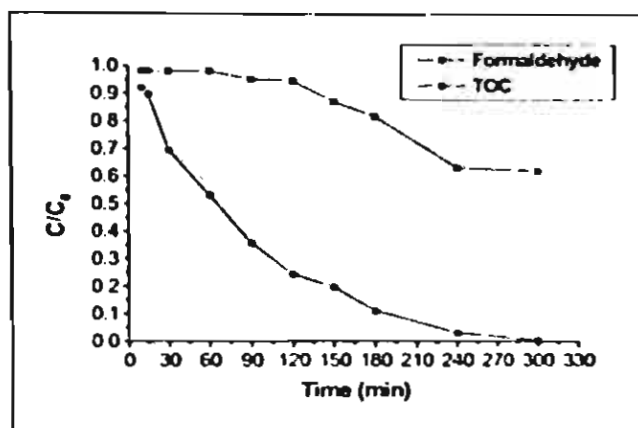


Figure 5. TOC and formaldehyde degradation by UV/H₂O₂ process.
([CH₂O]₀ = 10,000 mg/l, CH₂O:H₂O₂ = 1:2, pH = 7)

4. CONCLUSIONS

This study shows the photooxidation of formaldehyde by UV/H₂O₂ process at different molar ratios of formaldehyde: hydrogen peroxide and different solution pH levels. Slight formaldehyde degradation by UV alone was observed. Addition of hydrogen peroxide led to significant increase of efficiency of formaldehyde degradation. The excessive amount of hydrogen peroxide (e.g. ratio of CH₂O:H₂O₂ at 1:3) in the UV/H₂O₂ system exerted negative effect on the degradation of formaldehyde. The optimum molar ratio of CH₂O:H₂O₂ was found to be 1:2 to achieve the highest degradation of formaldehyde. The optimum pH of this system is presented at the region of pH 5-7. The results show that degradation of formaldehyde does not reach complete mineralization due to the occurrence of reaction byproduct like formic acid, which is refractory to hydroxyl radical oxidation.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by the Thailand Research Fund under grant no. MRG4680029.

REFERENCES

- Amiri A. S., Bolton J. R., Cater S. R. (1997) Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Wat. Res.* 31, 787-798
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. (1999) Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Cat. Today*, 53, 51-59
- Charuratana U., Voranisarakul J. (1993) Wastewater Treatment Plant Research and Development for 25 Hospitals Nationwide. Report submitted to Health Department, Ministry of Health, Thailand
- Cheawchanthanakit S., Sangphromma A (1997) Effect of Lysol on activated sludge for hospital wastewater treatment



- Clasisse C., Ferrieu F., Assous M., Wei D., Zachman G. (1996) Automated Infrared Microscopy as analytical tool in a lithographic silylation process of resists. *Bruker Report* 143/96.
- Gonzalez M. C., Braun A. M. (1996) Vacuum UV photolysis of aqueous solution of nitrate effect of organic matter. II. Methanol. *J. Photochem. Photobiol. A.* 95,67-72
- Heit G., Neuner A., Saugy P.-Y., Braun A. M. (1998) Actinometry: The quantum yield of the photolysis of water. *J. Phys. Chem. A.* 102,5551-5561
- Hernandez R., Zappi M., Colucci J., Jones R. (2002) Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *J. Hazard. Mater.*, 2789, 1-18
- Krutzler T., Bauer R. (1999) Optimization of a photo-Fenton prototype reactor. *Chemosphere*, 38, 2517-2532
- Ku Y., Wang L., Shen Y. (1998). Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/H₂O₂ process. *J. Hazard. Mater.* 60, 41-45
- Liao C., Gurol M. (1995). Chemical Oxidation by photolysis decomposition of hydrogen peroxide. *Environ Sci Tech.* 29, 300-3014
- Stefan M. I., Bolton J. R. (1998) mechanism of the degradation of 1,4-Dioxan in dilute aqueous solution using the UV/H₂O₂ process. *Environ. Sci. Technol.* 32,870-873

DEGRADATION OF FORMALDEHYDE AND METHANOL BY PHOTO-FENTON PROCESS

Puangrat Kajitvichyanukul¹, Ming-Chun Lu², Aditsuda Jamroensan³,
Jarurat Voranisarakul¹, Wanpen Wirojanagud⁴, Thammarat Koottatep⁵

¹ *Department of Environmental Engineering, King Mongkut's University of Technology
Thonburi, Bangkok, Thailand.*

² *Department of Environmental Resources Management, Chai Nan University of Pharmacy and
Science, Tainan, Taiwan*

³ *National Research Center in Environmental Hazardous Waste Management, Chulalongkorn
University, Bangkok, Thailand.*

⁴ *Department of Environmental Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen, Thailand*

⁵ *School of Environment, Resources and Development (SERD), Asian Institute of Technology (AIT),
Thailand*

ABSTRACT

The degradation of formaldehyde and methanol using photo-Fenton method in a lab-scale reactor was investigated in this study. The initial concentration of formaldehyde and methanol were 0.333M and 7.96×10^{-2} M, respectively. Effect of methanol, H_2O_2 and Fe^{2+} concentrations on the photo-Fenton reaction was investigated. The initial rate of formaldehyde and methanol oxidation significantly increased with increasing the concentration of H_2O_2 . UV light has higher promotion efficiency when there is a lower Fe^{2+} concentration; however, at the higher concentration of Fe^{2+} , it just slightly increased the oxidation rate due to the fast reaction of H_2O_2 and Fe^{2+} . The optimum concentrations of H_2O_2 and Fe^{2+} for formaldehyde and methanol oxidation obtained in this study were 1.0 M and 6.67×10^{-2} M, respectively.

KEYWORDS: formaldehyde, methanol, photo-Fenton

1. INTRODUCTION

Many chemical substances are used in hospitals and are discharged monthly or annually to wastewater treatment plants. Recently, King Mongkut's University of Technology Thonburi (KMUTT) has studied the failure of the wastewater treatment plant in many hospitals in Thailand. It is found that the major factor causing the problem to the wastewater treatment plant, normally biological processes, is the batch discharging of used chemical substances causing the shock load of toxic chemicals of the wastewater treatment plant. Major organic contaminant discharged to wastewater treatment plants is formaldehyde, used as embalming solution. With large discharge volume, formaldehyde becomes the most significant pollutant in hospital wastewater.

Photo-Fenton process has attracted a great interest in recent years due to its high efficiency to mineralize organic pollutants. The success of organic hazardous waste removal from the

wastewater using this process has been widely reported (Rodriguez *et al.*, 2002; Bauer *et al.*, 1999). With combination of H_2O_2 , Fe^{2+} , and UV, very reactive free radicals, known as hydroxyl radicals ($\text{OH}^\bullet$), are generated and react rapidly with almost organic compounds. In this study, photo-Fenton process was applied to investigate the oxidation of formaldehyde in aqueous phase. In addition, methanol is also added in the commercial product of formaldehyde to keep it stable. Therefore, methanol always exists in formaldehyde solution and competes hydroxyl radical with formaldehyde during the oxidation. In this study, formaldehyde as well as methanol oxidation in the photo-Fenton process were evaluated. Three parameters, namely initial pH, $[\text{H}_2\text{O}_2]$, and $[\text{Fe}^{2+}]$ were used to explore their effect on the oxidation reaction. In addition, the oxidation of formaldehyde in the presence of different methanol concentrations was also studied.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Chemicals and Materials

Analytical grade formaldehyde 37% with 10% Of methanol, hydrogen peroxide 35% and heptahydrated ferrous sulfate were purchased from the Merck Company. All experiments were performed in a 1.1-L reactor. The quartz reactor includes of two compartments. The outer compartment contains the treated mixture and the chemical reagents, and the inner one was used to insert the UV-lamp. The cooling water was provided for the inner part to keep a constant temperature (30°). The sampling solution was well mixed with a magnetic stirrer bar.

2.2 Procedure

All reaction solutions were adjusted to pH 2.6 ± 0.2 with H_2SO_4 . The light source was a 10-W ultraviolet lamp with a peak wavelength of 254nm. The initial concentration of formaldehyde and methanol were 0.333 M, and 7.96×10^{-2} M, respectively. The concentrations of hydrogen peroxide and ferrous ion were varied from 0.333 to 1.0 M and 6.67×10^{-3} to 8.33×10^{-2} M to investigate the optimum condition for formaldehyde and methanol degradation. The photo-Fenton reaction was initiated by the addition of hydrogen peroxide and simultaneously starts of irradiation. 1-ml aliquots were withdrawn at selected time intervals. The reaction was quenched instantly by adding 2-ml of 0.28 M Na_2SO_3 and 1-ml of NaOH 0.5 M before analysis.

Formaldehyde was analyzed by a GC equipped with an FID detector (HP4890). A pack column (5% diphenyl and dimethylpolysiloxane) with the following dimension, 60 m, and 0.53 μm , was used. The temperature program during the GC analysis was used as follows: 35 °C(1min), 0.8 °C.min⁻¹ until 40 °C(3min), 65 °C.min⁻¹ until 200 °C(1min).

3. RESULTS AND DISCUSSION

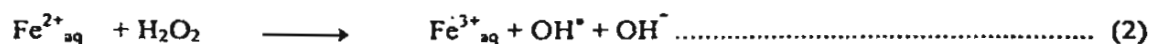
3.1 Comparison of UV/ H_2O_2 and photo-Fenton processes

Since photo-Fenton process initiated by combination of UV/ H_2O_2 and Fe^{2+} , the oxidation efficiency of UV/ H_2O_2 should be studied first and then compared with photo-Fenton process.

In UV/H₂O₂ process hydroxyl radical are formed according to equation (1) (Esplugas, *et. al*, 2002):



In the photo-Fenton process system, Fe²⁺ can catalyze H₂O₂ to produce OH[•] as shown in equation (2):



The role of UV irradiation leads not only to the formation of additional hydroxyl radicals as shown in equation (1) but also to a recycling of the Fe²⁺ catalyst by the reduction of Fe³⁺. By this way, the concentration of Fe²⁺ increases and therefore the oxidation reaction is accelerated because much more hydroxyl radicals are generated (Ghaly *et al.*, 2001).

As shown in Figures 1 and 2, the decomposition rate of formaldehyde and methanol by UV/H₂O₂ process was slow compared with that by photo-Fenton process. In UV/H₂O₂ process, the removal ratios of formaldehyde and methanol at 5 minutes were 12% and 3% and after 80 minutes, those were 57% and 40%, respectively. In this study, the initial rate is defined as the average oxidation rate in the first 5 min. of the oxidation reaction. When Fe²⁺ was introduced in the UV/H₂O₂ process, therefore the initial rate of formaldehyde degradation increased from 7.66x10⁻³ M.min⁻¹ to 4.63x10⁻² M.min⁻¹ and 4.78x10⁻⁴ M.min⁻¹ to 7.56x10⁻³ M.min⁻¹ for methanol degradation. From our observation, it is recommended that the photo-Fenton process can significantly accelerate the rate of formaldehyde and methanol degradation in aqueous solution.

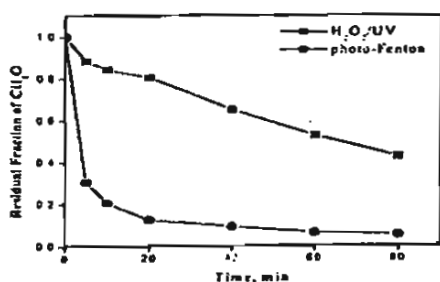


Figure 1 Comparison of formaldehyde degradation by H₂O₂/UV and photo-Fenton methods (initial [CH₂O] = 0.333 M, [H₂O₂] = 0.667 M, [Fe²⁺] = 6.67x10⁻² M, initial pH = 2.6 ±0.2).

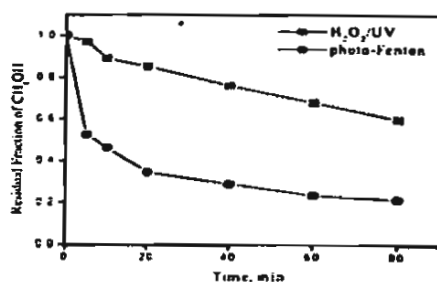


Figure 2 Comparison of methanol degradation by H₂O₂/UV and photo-Fenton method (initial [CH₃OH] = 8.36x10⁻² M, [H₂O₂] = 0.667 M, [Fe²⁺] = 6.67x10⁻² M, initial pH = 2.6±0.2).

3.2 Effect of H₂O₂

Hydrogen peroxide plays an important role in the photo-Fenton process. As shown in equations (1) and (2), •OH is generated by the photolysis of hydrogen peroxide and the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ion. In the absence of H₂O₂, no

DEGRADATION OF FORMALDEHYDE AND METHANOL BY PHOTO-FENTON PROCESS

formaldehyde degradation was observed and methanol concentration was slightly decreased. The role of added H_2O_2 is different depending on its concentration. Figure 3 shows the effect of initial concentration of H_2O_2 on the removal of formaldehyde. Results show that the removal ratio of formaldehyde at the time of 5 minutes were 56%, 70%, and 90% in the presence of 0.333, 0.667, and 1.0 M H_2O_2 , respectively. Formaldehyde was almost degraded with addition of 1.0 M H_2O_2 within 10 min. After 80 min, the removal ratios of formaldehyde were 68%, and 95% with 0.333 and 0.667 M of H_2O_2 . The initial rate of formaldehyde degradation were $3.73 \times 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$, $4.63 \times 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$ and $5.96 \times 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$ with different concentration of H_2O_2 ranging from 0.333 to 1.0 M. Figure 4 shows the profile of methanol degradation using different dosages of H_2O_2 in the presence of $6.67 \times 10^{-2} \text{ M}$ of Fe^{2+} . The removal rate of methanol was higher during the first 20 minutes. The degradation of methanol at the time of 5 minutes were 40%, 47% and 66%, and reached 61%, 79% and 96% after 80 minutes with 0.333, 0.667 and 1.0 M of H_2O_2 , respectively. Due to increasing the concentration of H_2O_2 from 0.333 to 1.0 M, the initial rate of methanol degradation increased from $6.28 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$ to $7.56 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$ and $1.05 \times 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$, respectively. It indicates that the initial degradation rates of formaldehyde and methanol increased with increasing H_2O_2 concentration in a linear relationship as shown in Figure 5.

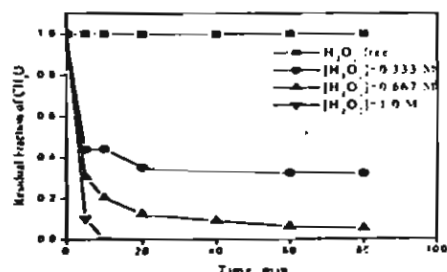


Figure 3 Effect of hydrogen peroxide dosage on the photodegradation of formaldehyde (initial $[\text{CH}_2\text{O}] = 0.333 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 6.67 \times 10^{-2} \text{ M}$, initial $\text{pH} = 2.6 \pm 0.2$).

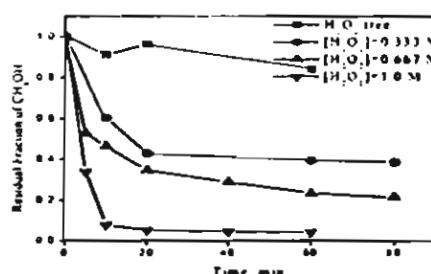


Figure 4 Effect of hydrogen peroxide dosage on the removal ratio of Methanol (initial $[\text{CH}_3\text{OH}] = 7.96 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 6.67 \times 10^{-2} \text{ M}$, initial $\text{pH} = 2.6 \pm 0.2$).

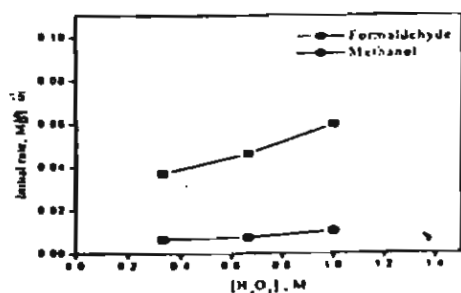


Figure 5 Effect of hydrogen peroxide dosage on initial rate of formaldehyde and methanol degradation (initial $[\text{CH}_2\text{O}] = 0.333 \text{ M}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 7.96 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 6.67 \times 10^{-2} \text{ M}$, initial $\text{pH} = 2.6 \pm 0.2$).

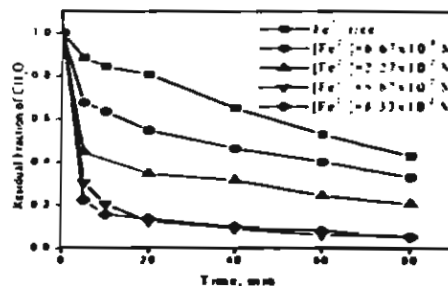


Figure 6 Effect of ferrous ion concentration on the removal of formaldehyde (initial $[\text{CH}_2\text{O}] = 0.333 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.667 \text{ M}$, initial $\text{pH} = 2.6 \pm 0.2$).

3.3 Effect of ferrous ion

Ferrous ion acts as a photo catalyst in photo-Fenton system. However, Liou *et al.* (2003) indicated that the $\text{OH}^\bullet$ inhibition effect can occur in photo-Fenton reaction with high Fe^{2+} concentration. To obtain the optimal Fe^{2+} concentration, the experiment was carried out with various amounts of iron salt. Figure 6 shows the effect of ferrous ion concentration on the degradation of formaldehyde. As the ferrous ion concentration increased from 0 to 6.67×10^{-3} , 2.27×10^{-2} , 6.67×10^{-2} , and 8.33×10^{-2} M, the percentage of formaldehyde degradation at time of 5 minutes were 12%, 33%, 56%, 70%, and 78% and reached 58%, 67%, 80%, 95% and 95% respectively after 80 minutes. The initial rates of formaldehyde degradation increased with increasing Fe^{2+} concentration; they are 7.66×10^{-3} M $\cdot\text{min}^{-1}$, 2.16×10^{-2} M $\cdot\text{min}^{-1}$, 3.7×10^{-2} M $\cdot\text{min}^{-1}$, 4.63×10^{-2} M $\cdot\text{min}^{-1}$, and 5.16×10^{-2} M $\cdot\text{min}^{-1}$, respectively. The removal ratio of methanol at the different concentrations of ferrous ions is shown in Figure 7. It is remarkable that the degradation curve of methanol and formaldehyde show a similar tendency. The removal ratio at the time of 5 minutes and 80 minutes increased from 3% to 14%, 37%, 47%, and 49% and from 40% to 54%, 63%, 79% and 82% when the ferrous ion concentration was increased from 0 to 6.67×10^{-3} , 2.27×10^{-2} , 6.67×10^{-2} , and 8.33×10^{-2} M. As a result, the initial rate of methanol degradation increased from 4.78×10^{-4} M $\cdot\text{min}^{-1}$, to 2.30×10^{-3} M $\cdot\text{min}^{-1}$, 5.89×10^{-3} M $\cdot\text{min}^{-1}$, 7.56×10^{-3} M $\cdot\text{min}^{-1}$, and 7.8×10^{-3} M $\cdot\text{min}^{-1}$, respectively.

It indicates that the degradation rate of formaldehyde and methanol distinctly increased with increasing amounts of ferrous ion concentration. Figure 8 shows the relationship between the Fe^{2+} concentration and the initial rate of formaldehyde and methanol degradation. The optimum Fe^{2+} concentration for formaldehyde and methanol degradation obtained in this study was 6.67×10^{-2} M. Although, the highest initial rate was obtained at 8.33×10^{-2} M of Fe^{2+} , the removal ratios of formaldehyde and methanol after 20 min were almost the same with that at 6.67×10^{-2} M of Fe^{2+} .

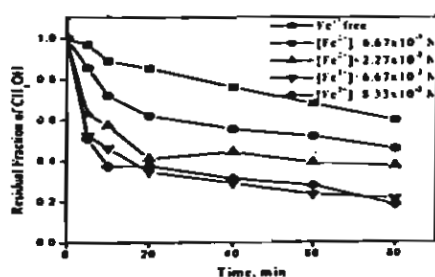


Figure 7 Effect of ferrous ion concentration on the removal of methanol (initial $[\text{CH}_3\text{OH}] = 7.96 \times 10^{-2}$ M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.667$ M, initial pH = 2.6 ± 0.2).

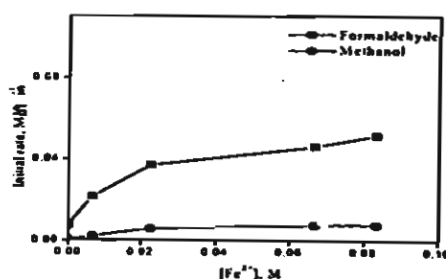


Figure 8 Effect of ferrous dosage on initial rate of formaldehyde and methanol degradation (initial $[\text{CH}_2\text{O}] = 0.333$ M, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 7.96 \times 10^{-2}$ M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.667$ M, initial pH = 2.6 ± 0.2).

3.4 Effect of methanol

Due to the presence of methanol in formaldehyde solution, the effect of methanol concentration was investigated in this study. Figure 9 indicates that formaldehyde remaining

DEGRADATION OF FORMALDEHYDE AND METHANOL BY PHOTO-FENTON PROCESS

within 5 minutes decreased from 70% to 41% and 28%, when the concentration of methanol increased from 7.96×10^{-2} to 0.333 and 0.667 M, respectively. The initial rates of formaldehyde degradation under the experimental conditions were $4.63 \times 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$, $2.73 \times 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$, $1.86 \times 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$, respectively. Fig 10 shows the removal ratio of methanol at different initial concentrations. The initial rates of methanol degradation were $7.56 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$, $1.52 \times 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$, and $2.48 \times 10^{-2} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$, at the initial concentrations of 7.96×10^{-2} , 0.333, and 0.667 M, respectively.

The concentration of methanol in formaldehyde solution plays an important effect on formaldehyde degradation. Increasing methanol concentration lead to inhibit the degradation of formaldehyde significantly, due to the reaction of hydroxyl radical with methanol as shown in equation (3) (Chamarro, *et al.*, 2001)

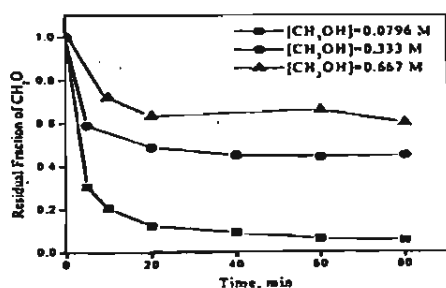


Figure 9 Degradation of formaldehyde in the presence of methanol at different concentrations (initial $[\text{CH}_2\text{O}] = 0.333 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.667 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 6.67 \times 10^{-2}$ initial $\text{pH} = 2.6 \pm 0.2$).

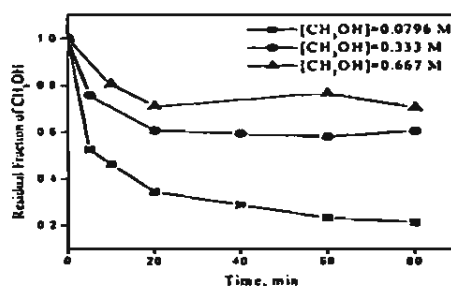


Figure 10 Degradation rate of methanol at different concentrations (initial $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.667 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 6.67 \times 10^{-2}$ initial $\text{pH} = 2.6 \pm 0.2$).

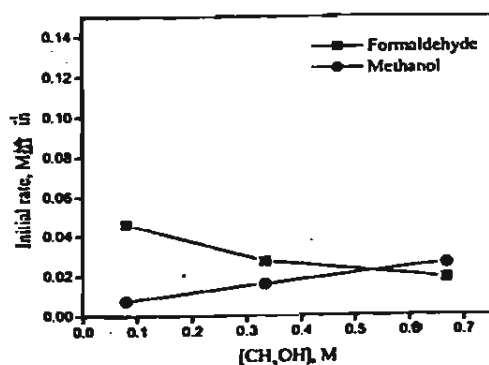


Figure 11 Effect of methanol on initial rate of formaldehyde and methanol degradation (initial $[\text{CH}_2\text{O}] = 0.333 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.667 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 6.67 \times 10^{-2}$, initial $\text{pH} = 2.6 \pm 0.2$).

4. CONCLUSIONS

Photo-Fenton process is effective in the degradation of formaldehyde and methanol. The initial rate of formaldehyde and methanol oxidation significantly increased with increasing the concentration of H_2O_2 . UV light has higher promotion efficiency when there is a lower

Fe^{2+} concentration; however, at the higher concentration of Fe^{2+} , it just slightly increased the oxidation rate due to the fast reaction of H_2O_2 and Fe^{2+} . The optimum concentrations of H_2O_2 and Fe^{2+} for formaldehyde and methanol oxidation obtained in this study were 1.0 M and $6.67 \times 10^{-2} \text{M}$, respectively. According the finding in this study, competition of formaldehyde and methanol has to be further explored.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by the Thailand Research Fund under grant no. MRG4680029 and the National Science Council, Taiwan ROC under grant no. NSC 88-2211-E-041-011.

REFERENCES

- Bauer R., Waldner G., Fallmann H., Hager S., Klare M., Krutzler T., Matalo S., Maletzky P. (1999) The photo-fenton reaction and the TiO_2/UV process for waste water treatment-novel developments. *Catalysis Today* 53, 131-144
- Chamarro E., Marco A., Esplugas S. (2001) Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Wat. Res.* 35(4), 1047-1051.
- Christoskova S.T., Stoyonova M. (2002) Catalytic degradation of CH_2O and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ in wastewaters. *Wat. Res.* 36, 2297-2303
- Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., and Rodriguez, M. (2002) Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Wat. Res.* 36, 1034-1042.
- Ghaly M.Y., Härtel G., Mayer R., Hasencder R. (2001) Photochemical oxidation of *p*-chlorophenol by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management*. 21, 41-47
- Liou, M. -J., Lu, M. -C., Chen. J. -N., (2003) Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes. *Wat. Res.* 37, 3172-3179.
- Rodriguez M., Timokhin, V., Michl, F., Contreras, S., Gimenez, J., Esplugas, S., (2002). The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. *Catalysis Today*. 76, 291-300

การย่อยสลายน้ำเสียจากโรงพยาบาลโดยใช้กระบวนการ ยูวีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

Degradation of Medical Wastewater Using UV/H₂O₂ Process

พวงรัตน์ ขจิตวิชยานุกูล¹ และ อาทิตย์พันธุ์ สัยยะนิฐิ²
Puangrat Kajitvichyanukul¹ and Artitrphan Saiyanite²

บทคัดย่อ

ในการศึกษานี้ กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงที่นำมาใช้ คือกระบวนการยูวีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นกระบวนการที่สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ปนเปื้อน เช่น อะซิโตน, แอลกอฮอล์, คลอโรฟอร์ม รวมทั้งกรดอินทรีย์ต่างๆ ได้ โดยน้ำเสียที่นำมาใช้ในการศึกษาเป็นน้ำเสียจริงที่นำมาจากโรงพยาบาลบางปะกอก3 และเป็นน้ำเสียที่มาจากห้องปฏิบัติการของโรงพยาบาล โดยมีค่า ซีโอดี และ ทีโอดี เริ่มต้นเท่ากับ 1350 และ 1050 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ จากผลการศึกษาพบว่า ที่พีเอช 3 เป็นพีเอชที่สามารถย่อยสลายซีโอดีของน้ำเสียโรงพยาบาลได้ดีที่สุดคือ 28% โดยประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์ปนเปื้อนส่วนใหญ่ขึ้นอยู่กับ ความเข้มข้นและปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่ต้องมีมากพอ ที่จะใช้ในกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ปนเปื้อนในน้ำเสียนั้นๆ แต่ถ้าหากมีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในน้ำมากเกินไป จะทำให้อัตราการย่อยสลายสารอินทรีย์ลดลงไปด้วย เนื่องจากการที่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มากเกินไปจะสามารถทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลราดิคัล ทำให้ประสิทธิภาพในการบำบัดลดลง โดยในการทดลองความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสมที่สุดคือ 2025 มิลลิกรัม/ลิตร สามารถย่อยสลายซีโอดีได้ถึง 51% โดยขั้นตอนในการย่อยสลายสารปนเปื้อนด้วยกระบวนการยูวีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นี้เป็นไปอย่างช้าๆ และกระบวนการย่อยสลายนี้จะเกิดได้เร็วขึ้นเมื่อทำการย่อยสลายโดยการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แบบหลายช่วงเวลาเมื่อเทียบกับการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แบบช่วงเวลาเดียวและผลที่ได้จากการทดลองคือที่การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แบบหลายช่วงเวลาสามารถย่อยสลายซีโอดีได้มากถึง 75%

คำสำคัญ : น้ำทิ้งโรงพยาบาล, ยูวีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์, กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง, กระบวนการฉายแสง

¹ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพฯ 10140;

²นิสิตปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพฯ 10140;

โทรศัพท์ : 0-2470-9163, โทรสาร : 0-2470-9165 e-mail : puangrat.kaj@kmutt.ac.th

Abstract

In this study, UV/H₂O₂ process was used to explore the possibility of treating medical wastewater containing various organic pollutants such as acetone, alcohol, chloroform, and organic acids. The real wastewater was taken from Bangpakok3 Hospital for all investigated experiments. The initial COD and TOC were 1350 and 1050 mg/l, respectively. Results show that the highest degradation of medical wastewater was obtained at pH 3. The degradation efficiency of organic pollutants depended mainly on concentration of hydrogen peroxide. With the excess of hydrogen peroxide in the system, the performance of pollutant degradation is relatively low. The self-scavenging of hydrogen peroxide is the major explanation of this inhibition effect. The highest percentage of COD removal was found at 51% with 2025 mg/L of hydrogen peroxide. However, the faster oxidation was found in multi-step addition of hydrogen peroxide comparing to the one step process. The COD removal was enhanced with multi-step addition of hydrogen peroxide as the COD removal percentage was increased to 75%.

Keywords : Medical wastewater, UV/H₂O₂, Advanced oxidation processes, irradiation process

คำนำ

ในปัจจุบัน โรงพยาบาลของรัฐทุกแห่งจะมีระบบบำบัดน้ำเสีย ซึ่งจะเป็นระบบบำบัดน้ำเสียแบบชีวภาพ โดยอาศัยจุลินทรีย์ที่เลี้ยงไว้เป็นตัวบำบัด เช่นระบบบ่อผึ่ง (Oxidation pond) หรือระบบตะกอนเร่ง (Activated Sludge) น้ำเสียของโรงพยาบาลมีลักษณะคล้ายกับน้ำเสียจากอาคารบ้านเรือน (Domestic waste water) แต่จะแตกต่างกันในส่วนที่น้ำเสียของโรงพยาบาลนั้น มีเชื้อจุลินทรีย์ที่ทำให้เกิดโรค (Pathogenic microorganisms) ทั้งปริมาณ และชนิดมากกว่าน้ำเสียจากอาคารบ้านเรือน และเนื่องด้วยสาเหตุนี้เองจึงจำเป็นที่จะต้องมีการกำจัดของเสียในน้ำทิ้งโรงพยาบาล เพื่อป้องกันไม่ให้สิ่งสกปรกและเชื้อโรคแพร่กระจายออกนอกโรงพยาบาล [1]

โรงพยาบาล และสถานพยาบาลจะมีการใช้สารเคมีเป็นจำนวนมาก ได้แก่ น้ำยาฟอर्मาลินที่ใช้ในการดองศพ การใช้สารเคมีในกลุ่มของอะซีโตน การใช้สารเคมีในกลุ่มของไลซอลในการล้างทำความสะอาด รวมทั้งแอลกอฮอล์หลายชนิด สารเคมีเหล่านี้เมื่อใช้แล้วจะถูกระบายลงสู่ระบบบำบัดน้ำเสียในปริมาณมากต่อครั้ง ซึ่งสารเคมีเหล่านี้จะก่อให้เกิดความเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ ส่งผลให้ระบบบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพของโรงพยาบาล เกิดปัญหาในการเดินระบบ และมีประสิทธิภาพลดลง

เมื่อวิเคราะห์โดยภาพรวมแล้ว หากมีการบำบัดสารเคมีเหล่านี้เบื้องต้น ก่อนระบายลงสู่ระบบบำบัด น้ำเสียทางชีวภาพของโรงพยาบาล โดยการเพิ่มหน่วยบำบัดทางเคมีสำหรับน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการของโรงพยาบาลซึ่งมีปริมาณน้อย เมื่อเทียบกับน้ำเสียจากโรงพยาบาลโดยรวม จะทำให้ปัญหาที่เกิดจากความเป็นพิษของสารเคมีต่อจุลินทรีย์หมดไปได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้กับระบบบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพเดิมของโรงพยาบาลที่มีอยู่ทั่วประเทศได้ จากการศึกษาที่ผ่านมาแล้วพบว่ากระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced Oxidation Processes, AOPs) เป็นกระบวนการบำบัดน้ำเสียขั้นต้นร่วมกับกระบวนการบำบัดทางชีววิทยา ในการบำบัดน้ำเสียที่มีองค์ประกอบของ 2,4-D และ Propoxur พบว่าสามารถลดความเป็นพิษของน้ำเสียได้ ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะใช้กระบวนการ AOPs ร่วมกับกระบวนการทางชีววิทยาในการบำบัดน้ำเสีย [2] โดยในการศึกษานี้กระบวนการ AOPs ที่ใช้คือ ยูวีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (UV/H₂O₂) ซึ่งกระบวนการนี้ได้มีการนำไป

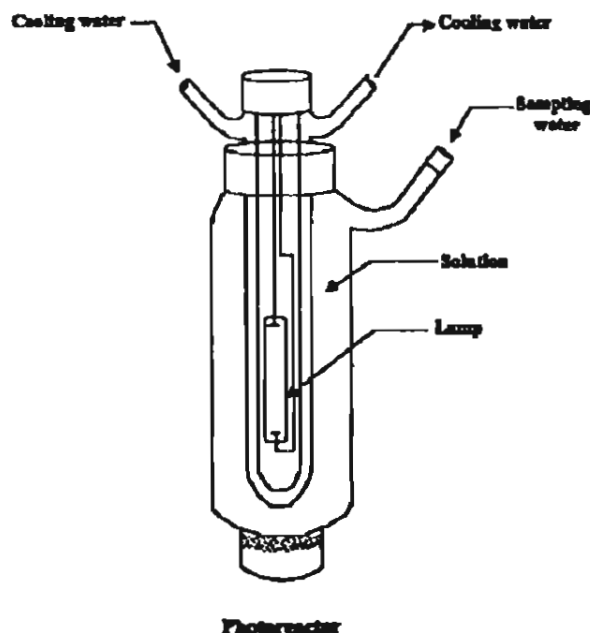
ใช้อย่างแพร่หลายกับน้ำเสียจากอุตสาหกรรมในต่างประเทศ โดยประสบผลในการกำจัดสารอินทรีย์อย่างดียิ่ง วิธีการนี้จึงมีความเป็นไปได้สูงในการนำมาใช้กับน้ำเสียที่มีสารเคมีอินทรีย์ปนเปื้อนจากห้องปฏิบัติการของโรงพยาบาล

อุปกรณ์และวิธีการ น้ำเสีย

ในการทดลองนี้ใช้น้ำเสียจริงจากห้องปฏิบัติการของโรงพยาบาลบางประกอก3 ซึ่งเก็บจากเครื่องตรวจวัดปริมาณเม็ดเลือด และเครื่องวิเคราะห์เม็ดเลือดด้วยเคมี โดยนำน้ำเสียทั้งสองเทรวมกันให้เป็นน้ำเสียรวม จากนั้นได้ทำการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของน้ำเสีย ก่อนเข้าสู่กระบวนการยูวีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยน้ำเสียมีลักษณะสมบัติดังนี้ค่าซีโอดีเท่ากับ 1350 มิลลิกรัม /ลิตร ค่าความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทั้งหมด(ที โอซี)เท่ากับ 1050 มิลลิกรัม/ลิตร และมีค่าพีเอชอยู่ในช่วง 7.5-7.6

ถังปฏิกรณ์และสารเคมี

ถังปฏิกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีขนาด 1.2 ลิตร ทำจาก quartz มีทางเข้าออกสำหรับน้ำหล่อเย็น ตรงกลางมีช่องว่างไว้สำหรับใส่หลอดยูวี และมีแท่งแม่เหล็กเป็นตัวกวนผสม ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2 , 30% m/m) จัดซื้อจาก บริษัท Carlo erba chemical กรดซัลฟูริก (H_2SO_4 , 96%), โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และสารเคมีอื่นๆจัดซื้อจาก บริษัท Merck chemical



รูปที่ 1 ดังปฏิกรณ์สำหรับกระบวนการออกซิเดชัน

กระบวนการยวียไอโครเจนเปอร์ออกไซด์

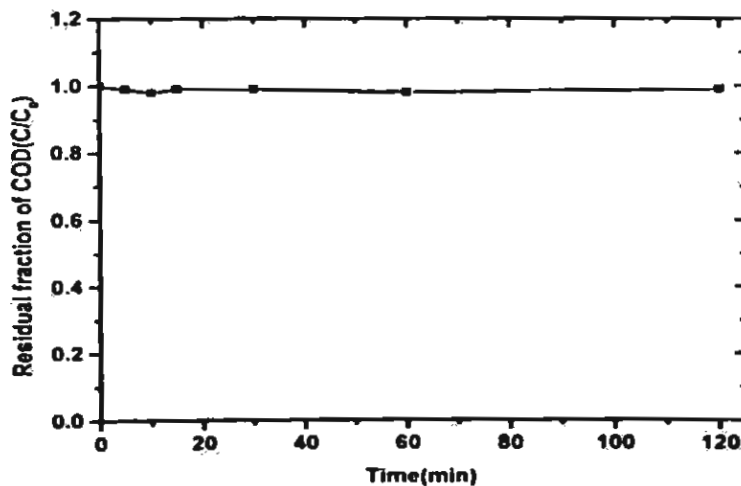
นำน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการ โรงพยาบาลปริมาตร 1 ลิตร เทลงในถังปฏิกรณ์สำหรับกระบวนการออกซิเคชันทำการปรับพีเอชจากนั้นเติมสารละลายไอโครเจนเปอร์ออกไซด์ลงในถังปฏิกรณ์สำหรับกระบวนการออกซิเคชัน และใส่แท่งแม่เหล็ก เพื่อทำให้เกิดการผสมขึ้น ฉายแสงยูวี และเริ่มต้นจับเวลา เก็บตัวอย่างน้ำเสียหลังจากผ่านการบำบัดที่เวลา 0, 5, 10, 15, 30, 60 และ 120 นาที ตามลำดับและวัดค่าพีเอช รวมทั้งอุณหภูมิในขณะที่ เก็บตัวอย่างน้ำเสีย

วิธีการวิเคราะห์

น้ำตัวอย่างที่เก็บแต่ละเวลาหลังจากผ่านการบำบัดแล้ว จะถูกแบ่งออกเป็นสามส่วนด้วยกันคือ ส่วนที่หนึ่งนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไอโครเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหลืออยู่โดยกระบวนการ Standard Iodometric method น้ำตัวอย่างส่วนที่สองนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาค่าทีโอซี โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ Model TOC-V CPH ของบริษัท Shimadzu น้ำตัวอย่างส่วนที่สามนำมาใช้ในการหาค่าซีไอดีโดยวิธีฟลักแบบปิดวิเคราะห์ตาม Standard Method for the examination of Water and Wastewater 20th edition 1998 การวัดค่าพีเอช ใช้เครื่องวัดพีเอชรุ่น Model CG 848 W.Germany

ผลการทดลองและวิจารณ์

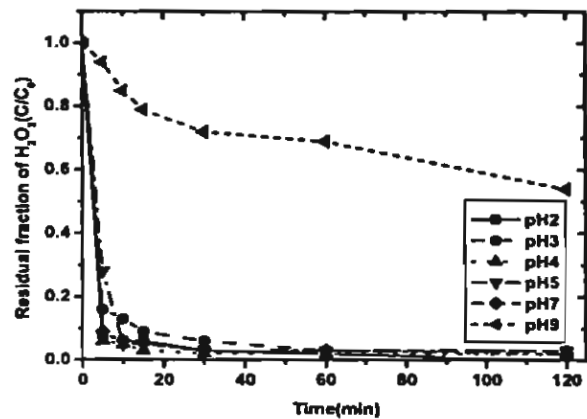
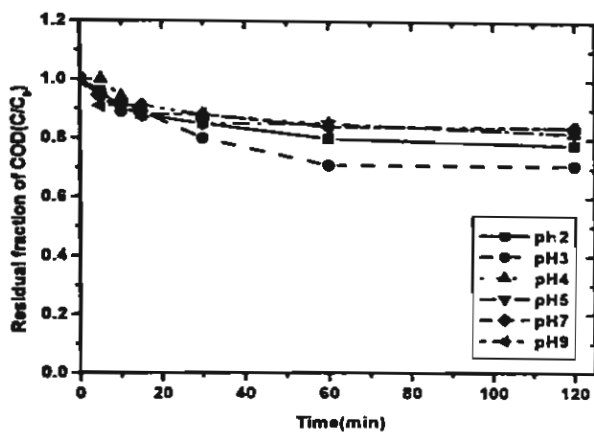
ผลของปฏิกิริยาโฟโตไลซิส



รูปที่ 2 การย่อยสลายซีไอดีด้วยกระบวนการโฟโตไลซิส

จากการศึกษาโดยนำน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการของโรงพยาบาลมาฉายแสงเพื่อให้เกิดกระบวนการโฟโตไลซิส โดยทำการทดลอง ที่สภาวะพีเอช 7.5 ค่าซีไอดีเริ่มต้นเท่ากับ 1350 มิลลิกรัม/ลิตร และค่าทีโอซีเริ่มต้น 1050 มิลลิกรัม/ลิตร จากรูปที่ 2 พบว่าค่าซีไอดีไม่มีการลดลงแต่อย่างใด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าน้ำเสียชนิดนี้ไม่สามารถย่อยสลายได้ด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตเพียงอย่างเดียว

ผลของพีเอชเริ่มต้นที่มีต่อประสิทธิภาพในการย่อยสลายซีโอดี



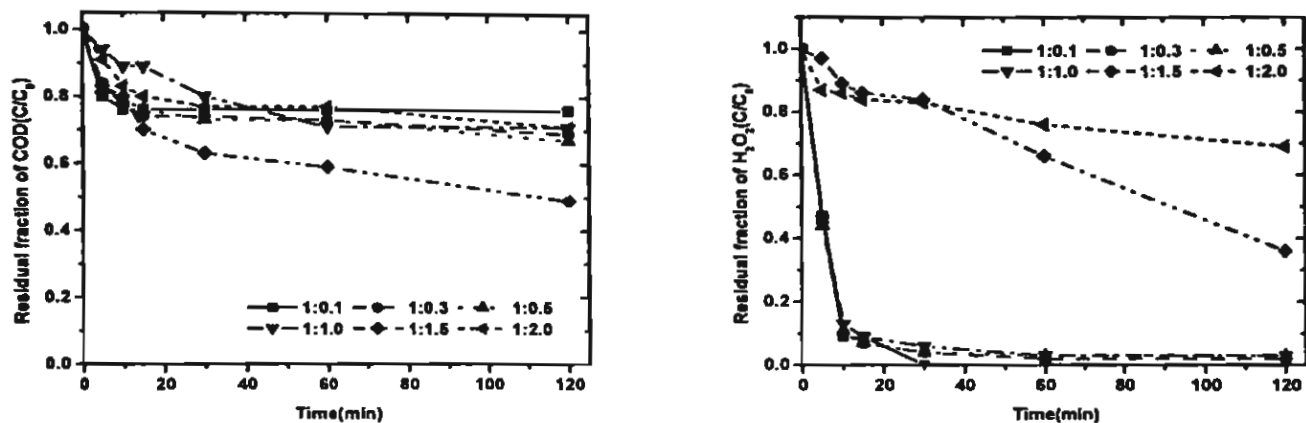
รูปที่ 3 การย่อยสลายซีโอดีด้วยกระบวนการยูวีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่อัตราส่วน COD: H₂O₂ (1:1) ที่พีเอช 2, 3, 4, 5, 7, 9 และปริมาณ H₂O₂ ที่ยังคงเหลืออยู่ต่อเวลา

จากการศึกษาโดยนำน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการของโรงพยาบาลมาผ่านกระบวนการยูวีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยทำการทดลองที่สภาวะพีเอชที่เป็นกรดซึ่งได้แก่พีเอช 2, 3, 4 และ 5 ที่สภาวะเป็นกลางได้แก่พีเอช 7 และที่สภาวะเป็นเบสได้แก่พีเอช 9 ค่าซีโอดีเริ่มต้นเท่ากับ 1350 มิลลิกรัม/ลิตร และค่าทีโอซีเริ่มต้น 1050 มิลลิกรัม/ลิตร โดยเติม H₂O₂ 1350 มิลลิกรัม/ลิตร จากรูปที่ 3 พบว่าพีเอช มีผลกระทบต่อกระบวนการย่อยสลายซีโอดีของน้ำเสียชนิดนี้ แต่อย่างไรก็ตามจากรูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่าที่พีเอช 3 เป็นสภาวะที่สามารถย่อยสลายซีโอดีได้มากกว่าที่พีเอชอื่น โดยสามารถย่อยสลายได้ถึง 28% และถ้าดูที่ปริมาณ H₂O₂ ที่เหลืออยู่นั้นจะเห็นได้ว่า ที่พีเอชเป็นกรดและเป็นกลางนั้นปริมาณ H₂O₂ ที่เหลืออยู่จะน้อยมากเมื่อเทียบกับที่พีเอชเป็นเบสเนื่องจากมาจาก H₂O₂ สามารถแตกตัวได้ดีกว่าที่พีเอชเป็นกรด เช่นเดียวกับการย่อยสลายซีโอดีของน้ำเสียปิโตรเคมี พีเอชที่เหมาะสมคือ พีเอช 3 ซึ่งสามารถย่อยสลายซีโอดีได้มากกว่าที่พีเอช 1 ถึง 2 เท่าและสามารถอธิบายได้จากสมการ การแตกตัวของ H₂O₂ ที่สภาวะเป็นกรดและเบสดังนี้



โดย H₂O₂ จะสามารถแตกตัวให้ [°]OH 2 โมล ในสภาวะที่เป็นกรดดังสมการที่ (3) และ H₂O₂ จะสามารถแตกตัวให้ [°]OH เพียง 1 โมล ในสภาวะที่เป็นเบสดังสมการที่ (1) และ (2) [3] และในการบำบัดน้ำชะมูลฝอย พบว่าการออกซิไดซ์สารอินทรีย์จะมีประสิทธิภาพดีในช่วง พีเอช 2-4 [4] ในการศึกษาการใช้กระบวนการออกซิเดชันกำจัดสารประกอบในกลุ่มเบนซีน 2 ชนิด คือ ฟีนอล และกรดเบนโซอิก ผลที่ได้คือในกระบวนการยูวีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ปฏิกริยาจะเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วมากที่พีเอช 3-7 [5]

ผลของความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีต่อประสิทธิภาพในการย่อยสลายซีไอดี

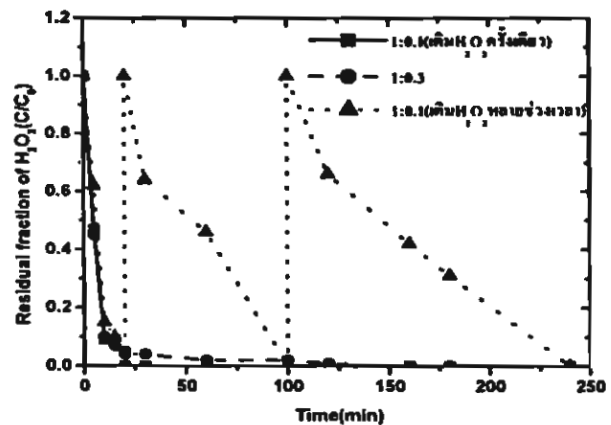
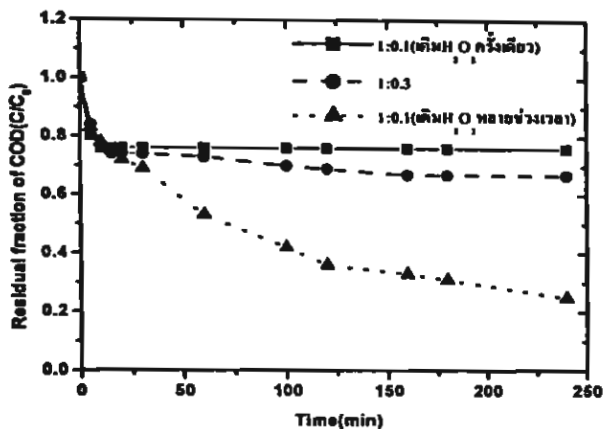


รูปที่ 4 การย่อยสลายซีไอดีด้วยกระบวนการยวไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่อัตราส่วน COD: H₂O₂ (1:0.1, 1:0.3, 1:0.5, 1:1, 1:1.5, 1:2) ที่พีเอช 3 และปริมาณ H₂O₂ ที่ยังคงเหลืออยู่ต่อเวลา

จากการศึกษาโดยนำน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการของโรงพยาบาลมาผ่านกระบวนการยวไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยทำการทดลอง ที่สภาวะพีเอช 3 ค่าซีไอดีเริ่มต้นเท่ากับ 1350 มิลลิกรัม/ลิตร และทีโอซีเริ่มต้น 1050 มิลลิกรัม/ลิตร และอัตราส่วนในการเติม H₂O₂ เป็นดังนี้ 1:0.1, 1:0.3, 1:0.5, 1:1, 1:1.5 และ 1:2 จากรูปที่ 4 พบว่าเมื่อเติม H₂O₂ ในปริมาณที่น้อยเกินไป ประสิทธิภาพในการย่อยสลายซีไอดีจะหยุดลงเมื่อ H₂O₂ ถูกใช้หมดไป ดังรูปที่ 4 ที่อัตราส่วน 1:0.1 เมื่อ H₂O₂ หมดลงที่เวลา 20 นาที ประสิทธิภาพในการย่อยสลายซีไอดีก็จะหยุดลงที่ 24% ด้วยเช่นกัน เช่นเดียวกันหากมีการเติม H₂O₂ มากจนเกินไป เช่น ที่อัตราส่วน 1:2 ประสิทธิภาพในการย่อยสลายซีไอดีก็จะต่ำเพียง 29% เท่านั้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าเมื่อมีปริมาณ H₂O₂ มาก ⁰OH ที่มีอยู่ในน้ำเสียนั้นมีแนวโน้มที่จะจับตัวกับ H₂O₂ หรือ ⁰OH ด้วยกันเองทำให้ไม่เกิดการย่อยสลายซีไอดีที่อยู่ในน้ำเสีย และในการศึกษาครั้งนี้อัตราส่วน 1:1.5 เป็นอัตราส่วนที่สามารถย่อยสลายซีไอดีได้มากที่สุดถึง 51% ภายในเวลา 120 นาที แต่จะเห็นว่ายังคงมีปริมาณ H₂O₂ เหลืออยู่ซึ่งยังคงสามารถย่อยสลายซีไอดีต่อไปได้ เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาให้นานขึ้น สำหรับปริมาณหรืออัตราส่วนที่เหมาะสมนั้นขึ้นอยู่กับประเภทของน้ำเสีย [6] ในการย่อยสลายอะซิโตน (C₃H₆O) อัตราส่วนของ (C₃H₆O: H₂O₂) ที่ (1:20) สามารถย่อยสลายอะซิโตนได้ถึง 96% ที่เวลา 60 นาที [7] สำหรับ การย่อยสลายซีไอดีของน้ำเสียปิโตรเคมี อัตราส่วนของ (COD:H₂O₂) จะอยู่ที่ (1:2.33-2.74) [2]

ผลของการย่อยสลายซีไอดีโดยการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แบบหลายช่วงเวลา

ในการศึกษาครั้งนี้ได้ทำการศึกษาโดยทำการเปรียบเทียบผลของการย่อยสลายซีไอดีของการเติม H₂O₂ ที่อัตราส่วน 1:0.1 โดยทำการเติม H₂O₂ ที่เริ่มต้นเพียงครั้งเดียว เทียบกับการเติม H₂O₂ ที่อัตราส่วน 1:0.1 โดยทำการเติม H₂O₂ ที่เริ่มต้นและทำการเติมอีก 2 ครั้งเมื่อ H₂O₂ หมดลง ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 5



รูปที่ 5 การย่อยสลายซีโอดีด้วยกระบวนการยูวีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่อัตราส่วน COD: H_2O_2 (1:0.1, 1:0.3 และ 1:0.1 โดยทำการเติมเมื่อ H_2O_2 หมด) ที่พีเอช 3 และปริมาณ H_2O_2 ที่ยังคงเหลืออยู่ต่อเวลา

ดังรูปที่ 5 จะสังเกตว่าที่การเติม H_2O_2 1:0.1 เท่า เพียงครั้งเดียวปริมาณ H_2O_2 จะหมดลงที่เวลา 20 นาที และประสิทธิภาพในการย่อยสลายซีโอดีก็จะหยุดลงที่ 24% ด้วยเช่นกัน หากดูที่การเติมแบบหลายครั้งเมื่อ H_2O_2 หมดลงแล้วทำการเติม H_2O_2 เข้าไปเพื่อให้เกิดการย่อยสลายซีโอดีต่อ จากรูปที่ 5 จะสังเกตได้ว่าการเติม H_2O_2 ถึง 3 ครั้ง และประสิทธิภาพในการย่อยสลายจะเพิ่มมากขึ้นถึง 75% และเมื่อทำการเปรียบเทียบการเติมแบบหลายครั้งกับการเติมแบบครั้งเดียวในปริมาณ H_2O_2 ที่เท่ากันจากรูปที่ 5 จะสังเกตได้ว่าการเติมหลายครั้งจะให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายซีโอดีได้มากกว่า โดยในการเติม H_2O_2 แบบเป็นขั้นนี้ต้องเติมเมื่อปริมาณของ H_2O_2 ถูกย่อยสลายจนใกล้หมดแล้วจึงทำการเติม H_2O_2 เพิ่มลงไป แต่หาก H_2O_2 ในน้ำ ยังคงมีปริมาณสูงอยู่ การเติม H_2O_2 จะเป็นการเติมที่มากเกินไปซึ่งจะไม่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลาย ซีโอดี ให้ดีขึ้น ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

สรุปผลการทดลอง

น้ำเสียจากห้องปฏิบัติการของโรงพยาบาลนั้น ไม่สามารถที่จะย่อยสลายซีโอดีได้ด้วยกระบวนการโฟโตไลซิส และในการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียนั้น พบว่าพีเอชส่งผลน้อยมากต่อการย่อยสลายสารอินทรีย์ และจากการทดลองพบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดที่สามารถย่อยสลายซีโอดีได้มากที่สุดคือ COD: H_2O_2 เท่ากับ (1:1.5) สามารถทำให้ค่าซีโอดีลดลงได้มากถึง 51% รวมทั้งการย่อยสลายซีโอดีแบบการเติม H_2O_2 หลายช่วงเวลานั้น ผลที่ได้ก็คือการเติม H_2O_2 เมื่อเวลาที่ H_2O_2 หมดลง จะสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการลดค่าซีโอดีได้มากถึง 75 %

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ในการสนับสนุนทุนวิจัยสำหรับการศึกษานี้ภายใต้โครงการ “การใช้กระบวนการแคว้นออกซิเดชันในการบำบัดน้ำเสียขั้นต้นสำหรับน้ำเสียจากโรงพยาบาล” ตามสัญญา รับทุนเลขที่ MRG4680029

เอกสารอ้างอิง

1. มหาวิทยาลัยสุโขทัยธรรมชิตราช, 2533, เอกสารการสอนชุดวิชาการบริหารโรงพยาบาล (Hospital Management I), สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยสุโขทัยธรรมชิตราช, หน้า 1-7.
2. Lu, M. C. and J.N. Chen. 1997. Pretreatment of Pesticide Waster by Photocatalytic Oxidation. Wat. Sci. Tech. 36(2-3) :117-122
3. Jung, L.C., D.H. Tseng and S.C. yang. 1997. Treatment of Petrochemical Wastewater by UV/H₂O₂ Photodecomposed System. Wat. Sci. Tech. 36(12) : 375-365
4. Steensen, M. 1997. Chemical Oxidation for the Treatment of Leachate-Process Comparison and Result from Full-Scale Plant. Wat. Sci. Tech. 35(4) :249-256
5. Mokrini, A, D. Ousse and S. Esplugas. 1997. Oxidation of Aromatic Compound with UV Radiation/Ozone/Hydrogen Peroxide. Wat. Sci. Tech. 35(4) :95-102
6. Glaze, W.H., Kang, J. W., and Chapin, D.H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide, and ultraviolet radiation. Ozone Science and engineering 9: 335-352.
7. Refael, H., Mark Z., Jose, C., and Robert, J. (2002). Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. Journal of hazardous madterials 2789: 1-18

การย่อยสลายน้ำเสียจากโรงพยาบาลโดยใช้กระบวนการ โฟโตเฟนตัน

Degradation of Medical Wastewater Using Photo-Fenton Process

พวงรัตน์ ขจิตวิชยานุกูล¹ และ ณัฐพล สุนทรวิภาต²

Puangrat Kajitvichyanukul¹ and Nattapol Suntronvipart²

บทคัดย่อ

ในการศึกษานี้ กระบวนการที่นำมาใช้ในการบำบัดน้ำเสียจากโรงพยาบาล คือกระบวนการ โฟโตเฟนตัน โดยสารอินทรีย์ปนเปื้อนส่วนใหญ่จะเป็นพวก อะซิโตน, แอลกอฮอล์, คลอโรฟอร์มและกรดอินทรีย์ต่างๆ โดยน้ำเสียที่นำมาใช้ในการศึกษานี้มาจากโรงพยาบาลบางประกอก 3 ซึ่งเป็นน้ำเสียที่มาจากห้องปฏิบัติการของโรงพยาบาล โดยมีปริมาณซีไอดี และ ทีไอซี เริ่มต้นที่ 1350 และ 1050 มิลลิกรัม/ลิตร ตามลำดับ กระบวนการย่อยสลายด้วยแสงเป็นตัวกระตุ้นให้กระบวนการเกิดเร็วขึ้น ประสิทธิภาพในการบำบัดของกระบวนการโฟโตเฟนตันสามารถดูได้จากปริมาณ ซีไอดี ที่ลดลง หลังจากผ่านการบำบัดแล้ว จากการศึกษาพบว่าที่สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการย่อยสลายสารอินทรีย์ปนเปื้อนในน้ำเสียโรงพยาบาลนั้นคือ ทีพีเอช 3 และจากการศึกษาพบว่าประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์จะขึ้นอยู่กับปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และปริมาณ เฟอร์รัสไอออน เป็นหลัก โดยที่ในการทำปฏิกิริยาดังกล่าวต้องมีสารทั้งสองชนิดนี้ในปริมาณที่เหมาะสม กล่าวคือในการทำปฏิกิริยาเมื่อมีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์รัสไอออนน้อยเกินไป จะทำให้ไฮดรอกซิลราดิคอลลมีปริมาณน้อย ทำให้ลดค่าซีไอดีได้น้อยตามไปด้วย แต่ถ้ามีปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์รัสไอออนที่มากเกินไป ทั้งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์รัสไอออนต่างเป็นตัวแย่งทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลราดิคอลล ทำให้ประสิทธิภาพในการลดค่าซีไอดีมีประสิทธิภาพที่ต่ำลง และจากการศึกษาพบว่าเมื่อน้ำเสียผ่านกระบวนการบำบัดเป็นเวลา 1 ชั่วโมงภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่สุดจะสามารถลดปริมาณซีไอดี ได้มากถึง 75%

คำสำคัญ : น้ำทิ้งโรงพยาบาล, โฟโตเฟนตัน, กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง, กระบวนการฉายแสง

¹ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพฯ 10140;

² นิสิตปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพฯ 10140;

โทรศัพท์ : 0-2470-9163, โทรสาร: 0-2470-9165 e-mail : puangrat.kaj@kmutt.ac.th

Abstract

In this study, photo-Fenton process was used to explore the possibility of treating medical wastewater containing various organic pollutants such as acetone, alcohol, chloroform, and organic acids. The real wastewater was taken from Bangpakok3 Hospital for all investigated experiments. The initial COD and TOC were 1350 and 1050 mg/l, respectively. The photodegradation experiments were carried out in a stirred batch photoreactor equipped with an immersed germicide lamp as UV source. The treatment efficiencies of the photo-Fenton processes were calculated from the residual COD in the water. The results showed that the most optimum pH for the degradation of medical wastewater was pH 3. It was also found that both hydrogen peroxide and ferrous ions exerted the significant effect on degradation efficiency. If the hydrogen peroxide and ferrous ions are not in an appropriate amounts, the COD is relatively low in removal percentage. On the other hand, if the excess amounts of both substances are found in the reaction, the inhibition effect of organic degradation occurred. Hydrogen peroxide and ferrous ions were hydroxyl radical scavengers in the latter situation. At the optimum condition, COD removal of more than 75% was achieved after 1 hr of reaction time in this process.

Keywords : Medical wastewater, photo-Fenton, Advanced oxidation processes, irradiation process

คำนำ

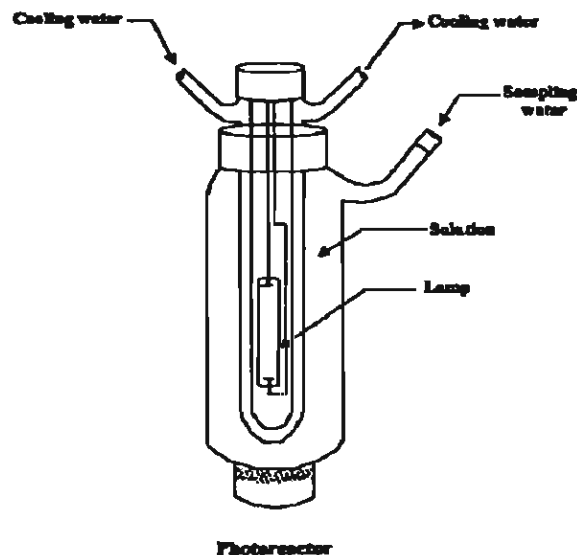
ในปัจจุบันทั้งภาครัฐและเอกชน ได้ตระหนักถึงความสำคัญของสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะมลพิษทางด้านน้ำเสียจากโรงพยาบาลและสถานพยาบาลซึ่งเป็นสถานที่หนึ่งที่มีการใช้สารเคมีเป็นจำนวนมาก และสารเคมีเหล่านั้นหลังจากผ่านการใช้งานแล้วมักจะถูกทิ้งเจือปนมากับน้ำทิ้งทั่วไปของโรงพยาบาลและเข้าสู่ระบบบำบัดน้ำเสียในที่สุด สารเคมีเหล่านี้ก่อให้เกิดความเป็นพิษต่อจุลินทรีย์ทำให้เซลล์จุลินทรีย์อาจจะเกิดการแตกและตายในที่สุด ส่งผลให้ระบบบำบัดน้ำเสียแบบชีวภาพของโรงพยาบาลทำให้เกิดปัญหาในการดำเนินงาน และทำให้น้ำที่ผ่านระบบบำบัดของโรงพยาบาลไม่ได้คุณภาพหนึ่ง เมื่อวิเคราะห์ในภาพรวมแล้ว การบำบัดสารเคมีเหล่านี้เบื้องต้น โดยเพิ่มหน่วยบำบัดทางเคมีสำหรับสารเคมีซึ่งมีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับปริมาณน้ำเสียของโรงพยาบาลโดยรวม เพื่อทำให้สารเคมีเหล่านี้มีความเข้มข้นต่ำลงในระดับที่ไม่เป็นพิษต่อจุลินทรีย์ก่อนที่จะระบายไปสู่ระบบบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพ นับว่าเป็นการแก้ไขวิธีหนึ่ง ซึ่งสามารถนำไปใช้กับระบบบำบัดน้ำเสียทางชีวภาพเดิมของโรงพยาบาลและสถานพยาบาลที่มีอยู่ทั่วประเทศได้

กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced Oxidation Processes , AOPs) เป็นกระบวนการบำบัดน้ำเสียทางเคมีที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายในการบำบัดน้ำเสียที่มีสารเคมีเจือปนอยู่ กระบวนการนี้เป็นกระบวนการทางเคมีโดยอาศัยการทำปฏิกิริยาของไฮดรอกซิลราดิคัล (Hydroxyl Radical, $\text{OH}^\bullet$) กับสิ่งปนเปื้อนทำให้สิ่งปนเปื้อนเกิดการย่อยสลายและความเป็นพิษของสารเคมีนั้นลดลง โดยในการศึกษานี้ได้เลือกใช้ กระบวนการเฟนตัน (Fenton Processes) ร่วมกับการฉายแสงอัลตราไวโอเลต (UV) เพื่อให้เกิดไฮดรอกซิลราดิคัลทำปฏิกิริยาย่อยสลายสารปนเปื้อนจำพวกสารอินทรีย์ที่เจือปนอยู่ในน้ำเสียของโรงพยาบาลและจากการที่ กระบวนการออกซิเดชันขั้นสูงออกซิเดชันนี้ได้มีการนำไปใช้อย่างแพร่หลายกับน้ำเสียอุตสาหกรรมในต่างประเทศ โดยประสบผลการบำบัดสารเคมีอย่างคืบคลาน วิธีนี้จึงมีความเป็นไปได้สูงในการนำมาใช้กับน้ำเสียที่มีสารอินทรีย์ปนเปื้อนจากโรงพยาบาล

อุปกรณ์และวิธีการ

เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

การทดลองทั้งหมดทดลองด้วย ถังปฏิกรณ์ทำจากควอตซ์ ขนาด 1.2 ลิตร ใช้ปริมาณสารผสมในการทำปฏิกิริยา 1 ลิตร แบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนนอก ใช้สำหรับใส่น้ำเสียที่ต้องการบำบัดและสารเคมีผสมสำหรับการทำปฏิกิริยา ส่วนใน ใส่หลอดแสงยูวี 10 วัตต์ ความยาวคลื่น 250 นาโนเมตร น้ำหล่อเย็นสำหรับปรับอุณหภูมิให้คงที่ที่ 30 °C ใส่ พีเอชมิเตอร์ (pH Meter) และ เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer) ติดกับ ถังปฏิกรณ์ ตามรูปที่ 1 ทำการผสมสารภายในให้เข้ากันด้วยเครื่อง กวนแม่เหล็ก



รูปที่ 1 ถังปฏิกรณ์ที่ใช้สำหรับการทดลอง

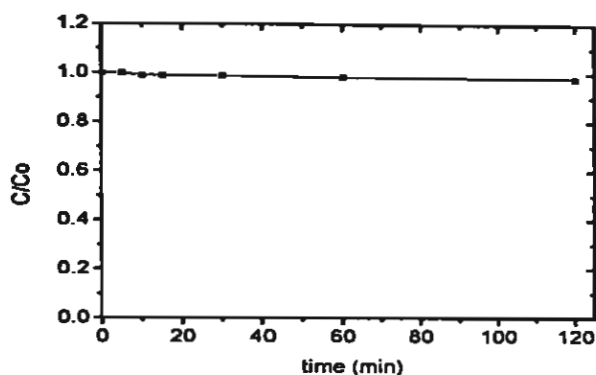
วิธีการทดลอง

น้ำเสียที่ใช้ในการทดลองเป็นน้ำน้ำเสียจริงของสารเคมีที่ออกจากห้องปฏิบัติการของโรงพยาบาลบางประกอกว ในปริมาณ 1 ลิตร ใส่เฟอร์รัสซัลเฟต (FeSO_4 ; Merck) ทำการปรับพีเอชเริ่มต้น เปิดแสงยูวีแบบ 10 วัตต์ 250 นาโนเมตร ใส่ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide; Carlo ERBA) 30% เป็นการเริ่มปฏิกิริยา การเก็บตัวอย่างน้ำเสียในแต่ละช่วงเวลาทำการวิเคราะห์หาค่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหลือ (Hydrogen peroxide concentration) ด้วยวิธีการไอโอดิ เมทริก (Standard Iodometric Method) และ ค่าซีไอดี (COD) ด้วยวิธีการรีฟลักแบบปิด (Colse Reflux) [1]

ผลการทดลองและวิจารณ์

ผลของปฏิกิริยาโฟโตไลซิสต่อการย่อยสลายน้ำเสีย

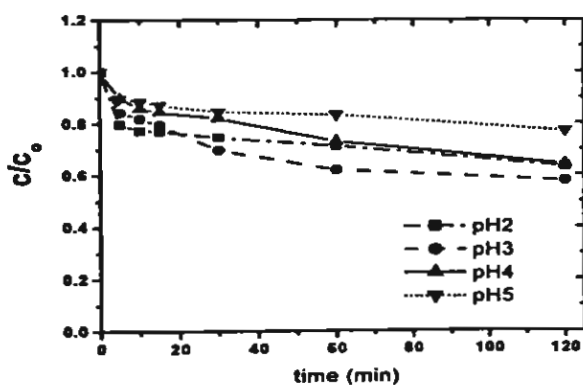
จากรูปที่ 2 แสดงผลของปฏิกิริยาโฟโตไลซิส (photolysis) ต่อการลดค่าซีไอดีซึ่งจะเห็นได้ว่ากระบวนการโฟโตไลซิสเพียงอย่างเดียวไม่สามารถส่งผลต่อการย่อยสลายสารอินทรีย์ปนเปื้อนในน้ำเสียโรงพยาบาลสามารถดูได้จากปริมาณ ซีไอดีที่ลดลงเพียง 2% หลังจากผ่านการบำบัดแล้ว



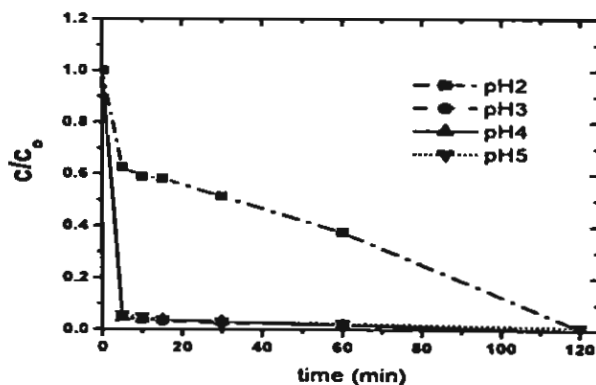
รูปที่ 2 แสดงผลของปฏิกิริยาโฟโตไลซิสต่อการลดค่าซีไอดี โดยใช้แสงยูวีแบบ 10 วัตต์ 250 นาโนเมตร

ผลกระทบของค่าพีเอช (Effect of pH)

ผลกระทบของค่าพีเอชที่มีต่อการย่อยสลายน้ำเสียจากโรงพยาบาลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตัน จากรูปที่ 3 แสดงการย่อยสลายน้ำเสียโรงพยาบาลที่พีเอช 2, 3, 4 และ 5 สามารถลดค่าได้ซีไอดี 37%, 43%, 36% และ 24% ตามลำดับและลดได้สูงสุดถึง 43 % ที่พีเอชมีค่าเท่ากับ 3 จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมากระบวนการโฟโตเฟนตันจะมีค่าพีเอชดีที่สุดเท่ากับ 3 [2] ทั้งนี้เนื่องมาจากเฟอร์รัสที่พีเอช 2-3 จะอยู่ในรูป $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}(\text{H}_2\text{O})$, ซึ่งเป็นรูปของเฟอร์รัสที่มีค่าคงที่ของการดูดซับแสงกว้างที่สุด ทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\text{OH}^\bullet$) ได้ดีที่สุด [3] จากรายงานการวิจัยพบว่าในกระบวนการโฟโตเฟนตัน ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถแตกตัวให้ไฮดรอกซิลเรดิคัลได้ดีในสภาวะที่เป็นกรด [4] นอกจากนี้ยังพบว่าพีเอชในช่วงกรดเป็นพีเอชที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการโฟโตเฟนตันในการบำบัดน้ำเสียหลายชนิด เช่น น้ำชะขยะมูลฝอย [5] สารอินทรีย์ที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ [6] สีในน้ำเสียจากโรงงานสีย้อม [7] เป็นต้น



(ก)

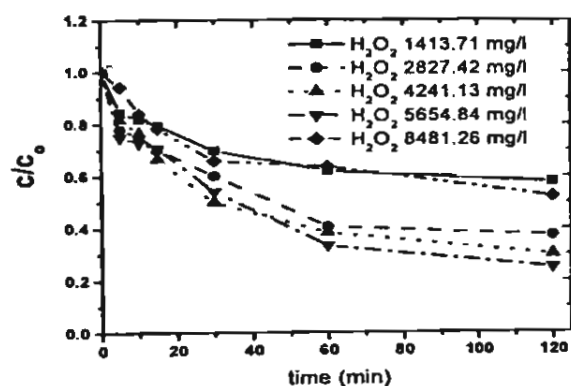


(ข)

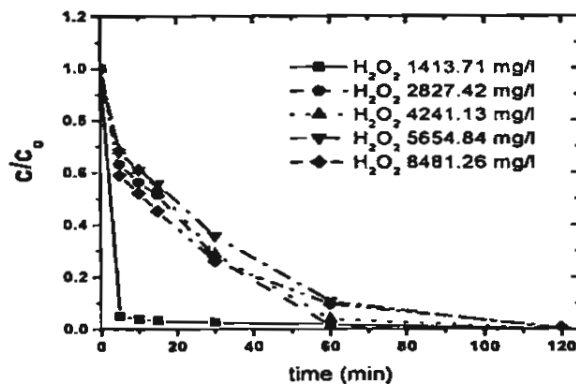
รูปที่ 3 แสดงผลกระทบของพีเอชในกระบวนการโฟโตเฟนตันที่มีต่อประสิทธิภาพการลดค่าซีไอดี (ก) และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ข) โดยสภาวะที่ใช้ในการทดลอง คือ แสงยูวี 10 วัตต์ความยาวคลื่น 250 นาโนเมตร ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1,413.71 มิลลิกรัม/ลิตร และ เฟอร์รัสไอออน 135 มิลลิกรัม/ลิตร

ผลกระทบของปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เริ่มต้น (Effect of H_2O_2 dosage)

จากรูปที่ 4 แสดงถึงผลกระทบของปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เริ่มต้นที่มีต่อการย่อยสลายน้ำเสียด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันจะเห็นได้ว่าที่พีเอช 3 เฟอร์รัสไอออน 135 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เริ่มต้นเท่ากับ 1,413.71, 2,827.42, 4,241.13, 5,654.84, 8,481.26 มิลลิกรัม/ลิตร สามารถลดค่าซีโอดีได้ 43%, 63%, 70%, 75% และ 48% ตามลำดับ โดยที่ปฏิกิริยาหลักของการเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลของกระบวนการโฟโตเฟนตันเกิดจากกระบวนการของกระบวนการเฟนตัน (fenton reaction) กระบวนการโฟโตไลซิสของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (photolysis of hydrogen peroxide) และกระบวนการโฟตรีดักชันของเฟอร์ริกไอออน (photoreduction of ferric ion) ตามสมการที่ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ [8,9]



(ก)



(ข)

รูปที่ 4 แสดงผลกระทบของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เริ่มต้นในกระบวนการโฟโตเฟนตันที่มีต่อประสิทธิภาพการลดค่าซีโอดี (ก) และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ข) โดยสภาวะที่ใช้ในการทดลอง คือ แสงยูวี 10 วัตต์ความยาวคลื่น 250นาโนเมตร เฟอร์รัสไอออน 135 มิลลิกรัม/ลิตร

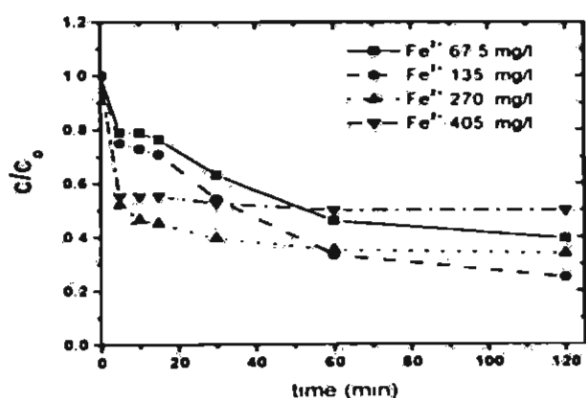
จากกราฟในกราฟในรูป 4 จะพบว่าเมื่อให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณที่น้อยเกินไป เช่น ที่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1413.71 มิลลิกรัม/ลิตร ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะถูกนำไปใช้ในการย่อยสลายอย่างรวดเร็ว ทำให้หมดไปภายในเวลาไม่ถึง 10 นาที ประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์จึงมีค่าประมาณ 43% เมื่อเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ให้มากขึ้น ประสิทธิภาพในการบำบัดจะเพิ่มขึ้นตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วยดังแสดงในสมการที่ 1 และ 2 อย่างไรก็ตามหากมีปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มากเกินไป เช่น เมื่อมีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 8481.26 มิลลิกรัม/ลิตร ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะแข่งทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลเรดิคัลทำให้ประสิทธิภาพลดลงดังแสดงในรูปที่ 4 (ก) ซึ่งอธิบายได้โดยสมการที่ 4



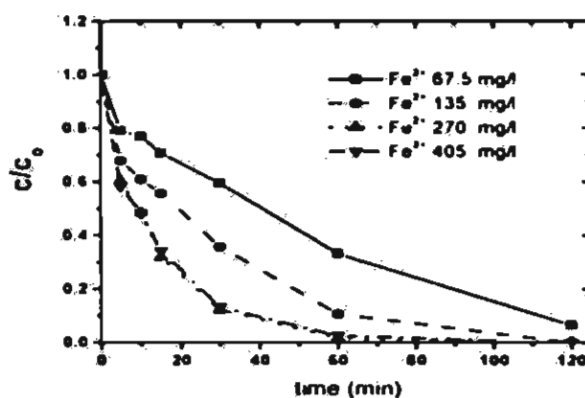
การใช้กระบวนการโฟโตเฟนตันในการบำบัดน้ำเสียจึงต้องมีการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสมจึงจะสามารถบำบัดน้ำเสียได้อย่างมีประสิทธิภาพในการทดลองนี้ที่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 5654.84 มิลลิกรัม/ลิตร ให้ประสิทธิภาพในการบำบัดดีที่สุด คือ สามารถลดค่าซีไอได้ถึง 75%

ผลกระทบของปริมาณเฟอร์รัสไอออนเริ่มต้น (Effect of Fe^{2+} dosage)

จากรูปที่ 5 แสดงถึงผลกระทบของเฟอร์รัสไอออนเริ่มต้นที่มีต่อการย่อยสลายน้ำเสียด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตัน จะเห็นได้ว่าที่พีเอช 3 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 5654.84 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาณเฟอร์รัสไอออนเริ่มต้นเท่ากับ 67.5, 135, 270, 405 มิลลิกรัม/ลิตร สามารถลดค่าซีไอได้ 61%, 75%, 67% และ 50% ตามลำดับ



(ก)



(ข)

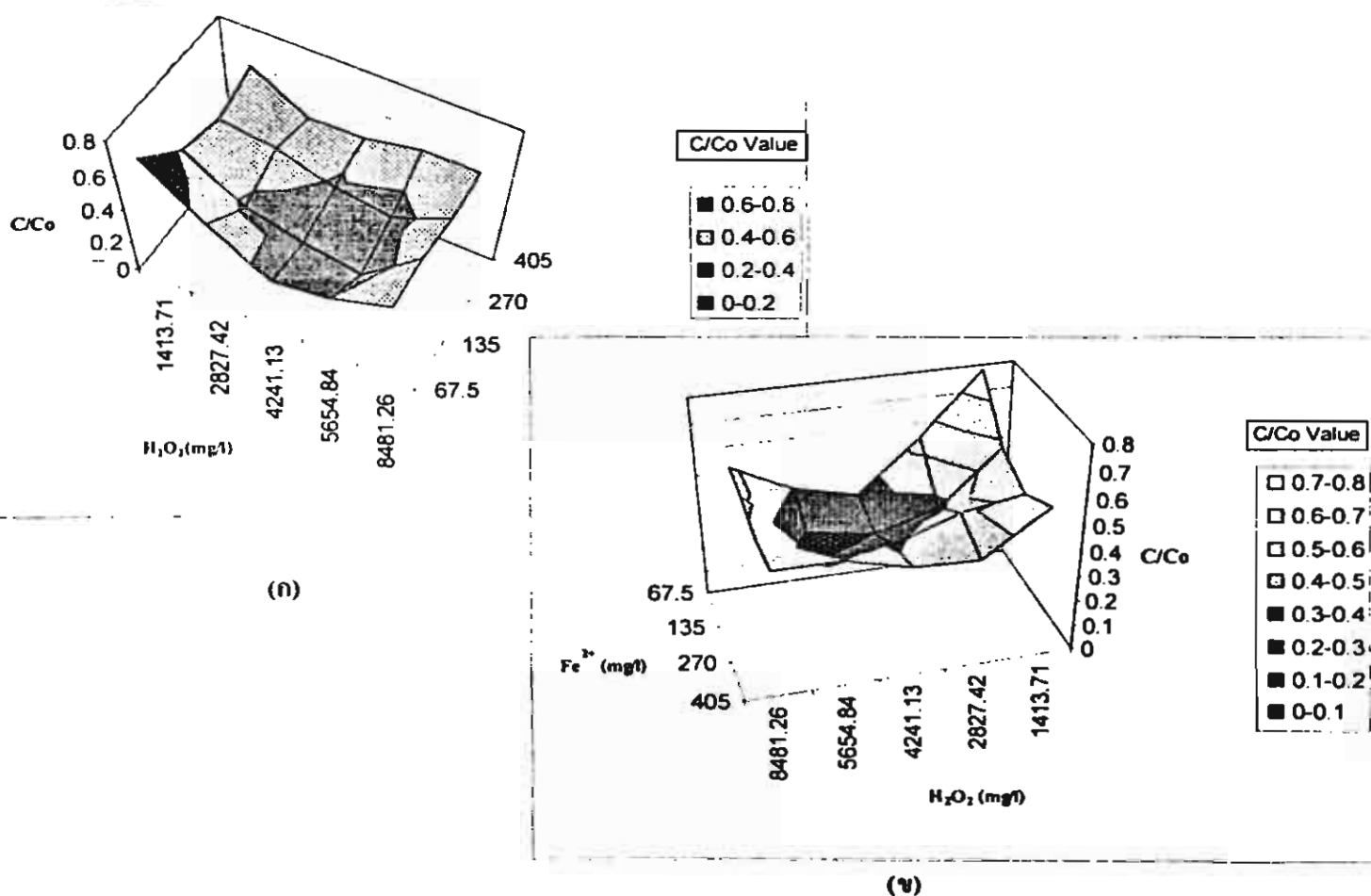
รูปที่ 5 แสดงผลกระทบของปริมาณเฟอร์รัสไอออนเริ่มต้นในกระบวนการโฟโตเฟนตันที่มีต่อประสิทธิภาพการลดค่าซีไอ (ก) และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ข) โดยสภาวะที่ใช้ในการทดลอง คือ แสงยูวี 10 วัตต์ความยาวคลื่น 250 นาโนเมตร ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 5654.84 มิลลิกรัม/ลิตร

ผลกระทบของปริมาณของเฟอร์รัสไอออนเริ่มต้นจะส่งผลโดยตรงต่อความเร็วของปฏิกิริยาการเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลเนื่องจากเฟอร์รัสไอออนเป็นตัวเร่งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในการสร้างไฮดรอกซิลเรดิคัลให้เกิดอย่างรวดเร็ว เมื่อพิจารณาในกรณีเพิ่มความเข้มข้นเฟอร์รัสไอออนมากขึ้นจาก 67.5 มิลลิกรัม/ลิตร 135 มิลลิกรัม/ลิตร ประสิทธิภาพในการกำจัดค่าซีไอจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วยจาก 61% ไปเป็น 75% ทั้งนี้เมื่อเฟอร์รัสไอออนเพิ่มขึ้นปริมาณไฮดรอกซิลเรดิคัลในน้ำจะเพิ่มขึ้นตามทำให้การกำจัดซีไอดีมีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อมีเฟอร์รัสไอออนในปริมาณที่มากเกินไปจะส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการลดค่าซีไอดี เนื่องจากไฮดรอกซิลเรดิคัลที่เกิดขึ้นจะไปทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และทำปฏิกิริยากับเฟอร์รัสไอออน ดังสมการที่ 4 และ 5 [10] ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการลดค่าซีไอดีเฟอร์รัสไอออนเริ่มต้นที่ 270 และ 405 ลดค่าลงอยู่ที่ 67% และ 50% ซึ่งต่ำกว่าค่าซีไอดีที่ถูกกำจัดโดยเฟอร์รัสไอออนเริ่มต้นที่ 135 มิลลิกรัม/ลิตร ซึ่งสามารถลดค่าซีไอดีได้สูงสุดที่ 75%



ผลกระทบของปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และเฟอร์รัสไอออนเริ่มต้น (Effect of H_2O_2 and Fe^{2+} dosage)

จากการทดลองที่ผ่านมาจะเห็นได้ว่าทั้งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์รัสไอออนต่างส่งผลต่อประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสีย กล่าวคือ สารทั้งสองชนิดต้องมีปริมาณที่เหมาะสมจึงจะสามารถที่จะสามารถบำบัดน้ำเสียได้อย่างมีประสิทธิภาพปริมาณที่น้อยเกินไปหรือมากเกินไปจะทำให้ประสิทธิภาพในการลดค่าซีโอดีลดลงอย่างเห็นได้ชัด ในการทดลองชุดนี้จึงทำการทดลองโดยสร้างเป็นเมตริกซ์ของการทดลองเมื่อมีการพิจารณาผลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์รัสไอออนร่วมกัน โดยแปรผันค่าของความเข้มข้นของสารที่ละชนิดจำนวนทั้งหมด 20 การทดลอง โดยมีค่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เริ่มต้นเท่ากับ 1,413.71, 2,827.42, 4,241.13, 5,654.84, 8,481.26 มิลลิกรัม/ลิตร และเฟอร์รัสไอออนเริ่มต้นเท่ากับ 67.5, 135, 270, 405 มิลลิกรัม/ลิตร ดังแสดงในรูปที่ 6



รูปที่ 6 (ก) และ (ข) แสดงสภาวะที่เหมาะสมของปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และปริมาณเฟอร์รัสไอออนเริ่มต้นที่มีต่อประสิทธิภาพการลดค่าซีโอดี ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 3 และ แสงยูวีแบบ 10 วัตต์ความยาวคลื่น 250 นาโนเมตร ในมุมมองของกราฟที่แตกต่างกัน

จากกราฟ จะเห็นได้ว่าที่สภาวะที่เหมาะสมที่สุดของกระบวนการ โฟโตเฟนตันในการบำบัดน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการของโรงพยาบาลอยู่ที่ ค่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เริ่มต้นเท่ากับ 5,654.84 มิลลิกรัม/ลิตร และเฟอร์รัสไอออนเริ่มต้นเท่ากับ 135 มิลลิกรัม/ลิตร สามารถบำบัดค่าซีโอดีได้ลดลงมากที่สุดถึง 75%

สรุปผลการทดลอง

ภาพรวมผลกระทบของพีเอช ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์รัสไอออนต่อประสิทธิภาพการบำบัดน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการจากโรงพยาบาลโดยที่สภาวะที่เหมาะสมในการลดค่าซีโอดีของกระบวนการโฟโตเฟนตันคือ พีเอช เท่ากับ 3 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 5654.84 มิลลิกรัม/ลิตรและ เฟอร์รัสไอออน เท่ากับ 135 มิลลิกรัม/ลิตร โดยในการทำปฏิกิริยาต้องมีสารทั้งสองชนิด คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์รัสไอออนในปริมาณที่เหมาะสมกล่าวคือในการทำปฏิกิริยาเมื่อมีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์รัสไอออนน้อยเกินไปไฮดรอกซิลเรดิคัลที่เกิดขึ้นในปริมาณที่น้อยไม่เพียงพอที่จะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการลดค่าซีโอดีให้อยู่ในสภาวะที่เหมาะสม แต่ถ้ามีปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์รัสไอออนที่มากเกินไปจะเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลอย่างรวดเร็วและทั้งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเฟอร์รัสไอออนต่างเป็นตัวแย่งรับอิเล็กตรอนทำให้ประสิทธิภาพในการลดค่าซีโอดีมีประสิทธิภาพที่ต่ำลง

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ในการสนับสนุนทุนวิจัยสำหรับการศึกษานี้ภายใต้โครงการ “การใช้กระบวนการแอดวานซ์ออกซิเดชันในการบำบัดน้ำเสียขั้นต้นสำหรับน้ำเสียจากโรงพยาบาล” ตามสัญญา รับทุนเลขที่ MRG4680029

เอกสารอ้างอิง

- [1] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed., American Public Health Association/ American Water Works Association/ Water Environment Federation, Washington DC. 1995.
- [2] J.J. Pignatello, D. Liu, P.Huston , 1999. Evidence for as additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. Environ. Sci. Tecchnol. 33 . 1832.
- [3] H.J. Benkelberg, P. Werneck, J. 1995. Phys. Chem. 99. 52140
- [4] Kang, S.F., Liao, C.H., Po, S.T., 2000. Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology. Chemosphere 41 , 1287-1294.
- [5] Kim, S.M., Geissen, S., Vogelpohl, A., 1997. Landfil leachate treatment by a photoassisted fenton reaction. Wat. Sci. Technol. 35, 239-248.
- [6] Maletzky, P., Bauer, R., 1998. The photo-fenton method degradation of nitrogen containing organic compounds. Chemosphere 37, 899-909.
- [7] Kang, S.F., Liao, C.H., Hung, H.P., 1999. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions. J. Hazardous Mat. B 65, 317-333.
- [8] Fenton, H.J.H., 1894. Oxidation of tartaric in the presence of ion. Chem. Soc, J. Lond. 65, 899-910
- [9] Faust, B.C., Hoigne, J., 1990. Photolysis of Fe complexes as sources of OH radicals in clouds, fog, and rain III. Atmos. Environ. A24, 79-89
- [10] Perez, M., Torrades, F., Domenech, X., Peral, J., 2002. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. Wat. Res 36, 2703-2710.