

Survey of Activated Persulfates by Electrical Current in Presence of UV to Decrease of COD from Industrial Wastewater

Mehralipour J*¹, Soleymani M², Kasaei P³, Jahanbakhsh M⁴

1. Department of Environmental Health, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran. Student Research Committee, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2. Analytical chemistry. Azad University, Karaj Branch, Alborz, Iran

3. Master of Civil Engineering, Azad University of Tehran West Branch, Tehran, Iran

4. Msc student of Environment Health Engineering, Qom University of Medical Sciences, Qom, Iran

* *Corresponding author.* Tel: +989120035907, E-mail: Jamalmehralipour@yahoo.com

Received: Oct 31, 2017 Accepted: Dec 24, 2017

ABSTRACT

Background & objectives: Advanced Oxidation processes (AOPs) are extensively applied in industrial waste water treatment plants to improve the treatment process. Persulfate activated with power current in presence of ultraviolet rays is considered as combined or hybrid process. The aim of this study was to determine the effectiveness of this process in COD removal of industrial wastewater.

Methods: The experimental study was conducted in a batch photoreactor. Four iron electrodes in monopolar shape were connected to power current and used as anode and cathode. The affecting parameters including pH (3-11), initial Prsulfate concentration (1-5 mMol/L), and direct current electricity (3.125-15.625 Ma/s.cm²) were investigated in the removal of COD in industrial wastewater. COD were measured according to closed method in standard methods for water and wastewater.

Results: The findings obtained from the present study shows the combined process is of high performance in removal of COD (93.1%). The optimum conditions were found to be pH =3, power current (15.625 Ma/s.cm²), Persulfate (4 mMol/L), and contact time (150 min).

Conclusion: The persulfate activated in presence of power current and ultraviolet rays was found to be a high-performance process in COD removal. This method can be applied to eliminate pollution from wastewater as a pretreatment or supplementary (advanced) after conventional wastewater treatment processes. In operation, the simplicity of this method makes use of this in large scale.

Keywords: Electrochemical Process; Activated Persulfate; Ultraviolet Ray; COD; Industrial Wastewater

بررسی کارایی پرسولفات فعال شده با جریان الکتریکی در حضور اشعه ماورابنفش در کاهش COD فاضلاب صنعتی

جمال مهرعلی پور^{۱*}، مریم سلیمانی^۲، پوریا کسایی^۳، مصطفی جهانبخش^۴

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران ایران
عضو شورای مرکزی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی ایران
 ۲. گروه شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد واحد کرج، البرز، ایران
 ۳. دانش آموخته مهندسی عمران گرایش محیط زیست، دانشگاه آزاد، تهران غرب، تهران، ایران
 ۴. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی قم، قم، ایران
- * نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۰۰۳۵۹۰۷ ایمیل: Jamalmehralipour@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته جهت تصفیه فاضلاب صنایع رو به گسترش است. پرسولفات فعال شده توسط جریان الکتریکی در حضور اشعه ماورابنفش، فرایندی تلفیقی محسوب می‌شود. هدف این مطالعه، تعیین کارایی این فرایند در کاهش COD فاضلاب صنعتی بود.

روش کار: این مطالعه تجربی، در یک فتوراکتور منقطع انجام گرفت. چهار الکترود آهن با ابعاد که بصورت مونوپلار به جریان مستقیم وصل بودند، بعنوان آند و کاتد استفاده شدند. پارامترهای pH (۳-۱۱)، آنیون پرسولفات (۱-۵) و جریان مستقیم الکتریکی ($3/125 - 15/625 \text{ mA/s.cm}^2$) در حذف COD مورد مطالعه قرار گرفتند. سنجش COD بر اساس روش Closed ذکر شده در کتاب استاندارد متد صورت گرفت.

یافته‌ها: یافته‌ها نشان داد که فرایند دارای توانایی مناسبی در حذف COD است (۹۳/۱٪). شرایط بهینه برابر $\text{pH}=3$ ، جریان الکتریکی $15/625 \text{ mA/s.cm}^2$ ، آنیون پرسولفات 8 mMol/L ، زمان واکنش ۱۵۰ دقیقه بود. با تغییر مقادیر پارامترها از شرایط بهینه، کارایی فرایند دچار تغییر شد.

نتیجه‌گیری: پرسولفات فعال شده در حضور جریان الکتریکی و اشعه UV دارای کارایی مناسب در حذف COD است و می‌توان از این فرایند برای کاهش بار آلودگی فاضلاب خام قبل از ورود به واحدهای تصفیه متداول یا بعنوان یک تصفیه تکمیلی بعد از فرایندهای متداول استفاده نمود. این فرایند به دلیل راهبری آسان می‌تواند بصورت مقیاس بزرگ مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: فرآیند الکتروشیمیایی، پرسولفات فعال شده، اشعه ماورابنفش، COD، فاضلاب صنعتی

پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۳

دریافت: ۱۳۹۶/۸/۹

مقدمه

سمی و بازدارنده رشد هستند که باعث ایجاد تداخل در فرایندهای بیولوژیکی می‌شوند. پایین بودن نسبت شاخص‌های BOD به COD در فاضلاب‌های صنعتی تاییدکننده این موضوع است (۱). در کشورهای توسعه‌یافته، از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته

تصفیه فاضلاب صنعتی، می‌تواند متضمن بازچرخش و استفاده مجدد پساب، کاهش اثرات منفی زیست محیطی فاضلاب‌های خام صنعتی شود. اینگونه فاضلاب‌ها، علاوه بر غلظت بالای مواد آلی، دارای مواد

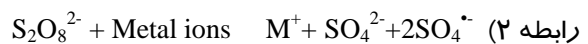
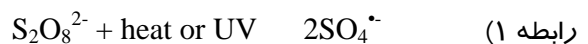
Fe^{2+} دارای دو ایراد اساسی است: (۱) با اضافه کردن Fe^{2+} به راکتور، فرایند در چند دقیقه‌ی ابتدایی دارای کارایی خواهد بود و در ادامه با تبدیل Fe^{2+} به Fe^{3+} کارایی فرایند متوقف خواهد شد در نتیجه باید غلظت بالایی از Fe^{2+} به محیط اضافه نمود که با این اقدام باعث تولید حجم بالایی از لجن خواهد شد. (۲) اضافه کردن بیش از حد Fe^{2+} این است که Fe^{2+} بعنوان رباینده رادیکال سولفات عمل نموده و طبق رابطه ۶ باعث تولید گونه‌های دیگر سولفات می‌شود که قدرت اکسیداسیون کمتری دارند (۱۱).

رابطه ۶) $Fe^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{\cdot-}$

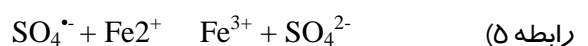
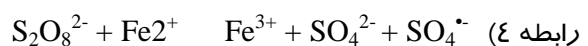
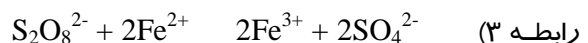
اما با استفاده از جریان الکتریکی می‌توان بطور مستمر در بخش آند Fe^{2+} بصورت الکتریکی تولید نمود و در بخش کاتد، Fe^{3+} را به Fe^{2+} احیا نمود و رادیکال هیدروکسیل نیز تولید نمود. بر اساس رابطه ۱، اشعه ماورابنفش (UVR) می‌تواند باعث فعال‌سازی آنیون پرسولفات و تولید یک جفت رادیکال سولفات شده و همچنین بصورت مستقیم می‌تواند باعث تخریب آلاینده‌های آلی، تولید رادیکال هیدروکسیل حاصل از تجزیه مولکول‌های آب و احیای Fe^{3+} شود (۱۲). جی‌وو^۲ و همکاران (۱۳) از فرآیند الکترو/ Fe^{2+} / پرسولفات برای حذف رنگ اسید نارنجی استفاده کردند، در این مطالعه همراه کردن فرآیند الکتروشیمیایی با آهن دو ظرفیتی و آنیون پرسولفات، کارایی حذف را افزایش داد. هانگ^۳ و همکاران نیز در مطالعه ای کارایی حذف آلاینده تترامتیل آمونیوم را با استفاده از پرسولفات فعال شده توسط اشعه ماورابنفش مورد بررسی قرار دادند (۱۲).

با توجه به مقدمه ذکر شده، هدف مطالعه حاضر فعال‌سازی آنیون پرسولفات و تولید رادیکال سولفات و هیدروکسیل بصورت استفاده همزمان از دو عامل فعال کننده جریان الکتریکی مستقیم (تولید Fe^{2+} در سطح الکتروده‌های آهن در بخش آند) و امواج

(AOP_s) در تصفیه فاضلاب‌های حاوی آلاینده‌های مقاوم استفاده می‌شود. در این فرایندها، حذف بر پایه تولید رادیکال آزاد با قدرت اکسیداسیون بالا است. رادیکال‌های شدیداً فعال و ناپایدار، از طریق واکنش‌های شیمیایی، الکتروشیمیایی و یا فتوشیمیایی در محل^۱، تولید می‌شوند (۲). استفاده توأم از چند مکانیسم مانند فرایند فتوالکتروفتون باعث بهبود و تسریع واکنش‌های تجزیه می‌گردد (۳). آنیون پرسولفات ($S_2O_8^{2-}$) و رادیکال سولفات ($SO_4^{\cdot-}$) به ترتیب دارای پتانسیل اکسیداسیون و احیا (۲/۰۱ V) و (۳/۱-۲/۵) هستند. رادیکال سولفات تولیدشده از آنیون پرسولفات می‌تواند یکسری از واکنش‌های زنجیره‌ای رادیکال که در آنها ترکیب آلی وجود دارد را ایجاد نماید و باعث تخریب ترکیبات آلی شود (۴). از ویژگی‌های خاص رادیکال سولفات می‌توان به بالابودن سرعت واکنش، پایداری بیشتر در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل، انحلال‌پذیری بالا در محیط‌های آبی، واکنش‌پذیری غیر انتخابی، پایداری نسبی در دمای محیط، واکنش با اکثر آلاینده‌ها با پایه آلی، پایداری شیمیایی در سیستم‌های آبی و عدم تاثیرپذیری در برابر رباینده‌های رادیکال اشاره کرد (۵-۷). جهت تولید رادیکال سولفات از گرما، نور (تولید دو رادیکال) و یا یون‌های فلزی خاص (تولید یک رادیکال) استفاده می‌شود (روابط ۱ و ۲) (۸،۹):



آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) به دلیل هزینه پایین و اثرگذاری بالا، در راستای فعال‌سازی مورد توجه است. (روابط ۳ تا ۵) (۱۰):

^۲ Jie Wu^۳ Huang^۱ In situ

مشخصات پایلوت و روش کار

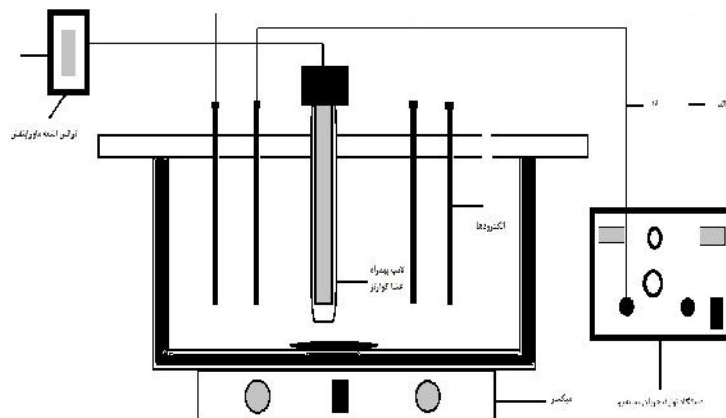
در این مطالعه تجربی با رویکرد کاربردی، فاضلاب از ورودی تصفیه‌خانه یک شهرک صنعتی بر اساس دستورالعمل‌های ارائه شده در مرجع استاندارد متد نمونه‌برداری، حمل و نگهداری شد (۱۴). پایلوت مورد استفاده شامل یک فتوراکتور در مقیاس آزمایشگاهی مورد نظر به صورت جریان منقطع و از جنس پلکسی‌گلاس پوشش داده شده به لایه نگهدارنده پرتوی UV به حجم مفید یک لیتر بود، چهار الکتروود آهن (دو الکتروود بعنوان آند و دو الکتروود بعنوان کاتد)، بصورت یک در میان با فاصله ۲ سانتی متر به صورت عمودی و معلق داخل فتوراکتور تعبیه شد. الکتروودها دارای مساحت کل 320 cm^2 ($20 \times 20 \times 20$) بودند. هر چهار الکتروود بصورت مستقیم به منبع دیجیتالی همسوکننده جریان بصورت مونوپولار متصل بودند. از سود و اسید سولفوریک ۱N جهت تنظیم pH نمونه‌ها استفاده شد. شماتیک فتوراکتور مورد استفاده در این پژوهش در شکل ۱ نشان داده شده است.

ماورابنفش در کاهش شاخص COD فاضلاب صنعتی، بررسی پارامترهای فنی و انرژی مصرفی بود.

روش کار

مواد و وسایل

در این پژوهش، مواد شیمیایی: پتاسیم سولفات ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$)، اسید سولفوریک (H_2SO_4)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، ویال COD از شرکت‌های معتبر خریداری شد. از pH متر دیجیتالی مدل Sensual شرکت HACH، دستگاه رکتی‌فایر با نام تجاری ADAK و مدل PS-405 ساخت چین، لامپ تولیدکننده امواج تک فام ماورابنفش با طول موج 254 nm با نام تجاری Philips ساخت تایوان، دستگاه اسکتروفتومتر (DR6000) ساخت شرکت HACH، دستگاه حرارت‌دهی ویال با مارک SB-8808 ساخت شرکت HACH و ترازوی دیجیتال مدل 620TuS استفاده شد.



شکل ۱. شماتیک پایلوت مورد استفاده در فرآیند تصفیه فاضلاب صنعتی

اولیه نمونه (۱۱-۳)، زمان واکنش (۱۵-۱۸۰ min) در حضور پرتوی ثابت UV به میزان 30 mW/s.cm^2 بعنوان پارامترهای مطالعه مورد بررسی قرار گرفتند. در این مطالعه از روش کلاسیک OFAT برای تعیین

این مطالعه بر اساس تعیین شرایط بهینه کارایی فرایند در حذف COD فاضلاب انجام شد. در این مطالعه، غلظت آنیون پرسولفات ($5-1 \text{ mMol/L}$)، جریان الکتریکی ورودی ($15/625-3/125 \text{ mA/s.cm}^2$)، pH

فرایند در نمونه‌ها بر اساس روش استاندارد ذکر شده در کتاب مرجع آزمایشات آب و فاضلاب اندازه‌گیری شد و میزان کارایی فرایند در حذف COD با استفاده از رابطه ۷ تعیین شد و از نرم‌افزار Excel جهت رسم نمودارها استفاده شد.

رابطه ۷: $Efficiency(\%) = (C_e - C_0) / C_0 \times 100$
 C_0 : غلظت اولیه COD (بر حسب mg/L): C_e : غلظت باقیمانده COD (بر حسب mg/L): $Efficiency$: کارایی حذف پارامترهای مورد نظر (%).
 در نهایت تجزیه و تحلیل نتایج با استفاده از نرم‌افزار SPSS-24 و آزمون آماری ANOVA با سطح معنی‌داری ۰/۰۵ انجام گرفت.

یافته‌ها

برخی از مشخصات فاضلاب در جدول ۱ نشان داده شده است.

تأثیر هر متغیر بر کارایی فرایند استفاده شد. بدین منظور در مرحله نخست جهت تعیین pH با بالاترین کارایی، pH متغیر و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شد و در خاتمه بهترین pH از نظر کارایی بدست آمد. در مرحله بعد، در pH بهینه بدست آمده با در نظر گرفتن پارامتر جریان الکتریکی بعنوان پارامتر متغیر، غلظت آنیون پرسولفات ثابت در نظر گرفته شد و در خاتمه جریان الکتریکی مستقیم بر اساس بالاترین کارایی بدست آمد. در مرحله نهایی در pH و جریان الکتریکی بهینه، پارامتر غلظت آنیون پرسولفات بعنوان پارامتر متغیر در نظر گرفته شد و در نهایت بهینه شد. بعد از شروع به کار، اختلاط لازم در محفظه واکنش توسط مگنت مغناطیسی و هم‌زن با سرعت ۹۰ rpm/min فراهم شد. در مراحل مختلف آزمایش تأثیر پارامترهای عنوان شده بر روی حذف COD فاضلاب سنجیده شد و در نهایت شرایط مناسب فرایند تعیین شد. مقادیر COD قبل و بعد از

جدول ۱. مشخصات مهم فاضلاب خام نمونه‌برداری شده

مقادیر هر مشخصه	مشخصات خام فاضلاب (واحد)
۰/۲۷	اکسیژن محلول (mg/L) (اندازه‌گیری در محل)
۵	pH اولیه فاضلاب (اندازه‌گیری در محل)
۶۰۱۸	میزان جامدات کل (mg/L) (TS)
۱۸۶۵	میزان جامدات معلق (mg/L) (TSS)
۷۲۱۰	هدایت الکتریکی (EC) (mS/cm)
۵۶۵	رنگ کل (پلاتین کبالت)
۱۹۸	کدورت (NTU)
۲۸۹۰ ± ۳۰	اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) (mg/L)

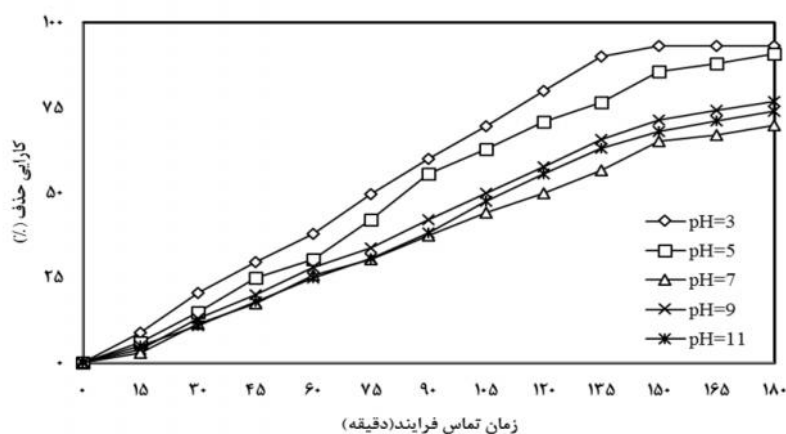
۱۸۰ بصورت هر ۱۵ min تا رسیدن به بهترین کارایی فرآیند در حذف COD انجام گرفت. کارایی فرایند در pH برابر ۳ در مدت زمان ۱۵۰ min (پس از این زمان کارایی فرایند تقریباً ثابت شد) به میزان ۹۳/۱ درصد بدست آمد (غلظت باقیمانده COD برابر ۱۹۸ mg/L). از آنجایی که در pH برابر ۳ و زمان ۱۵۰ min، فرایند کارایی بالایی در حذف دارد بنابراین بعنوان pH بهینه در نظر گرفته شد. هم‌زمان با انجام فرآیند، میزان تغییرات pH در خلال فرآیند

تعیین تأثیر pH اولیه محیط بر کارایی فرآیند

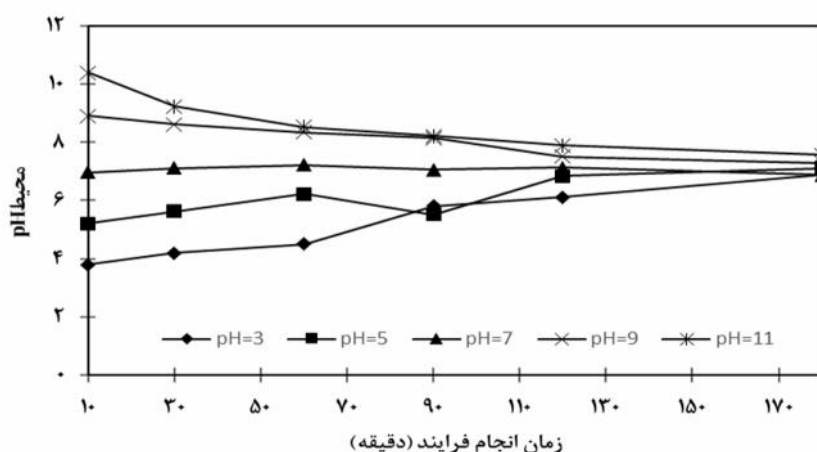
نتایج تأثیر pH اولیه بر کارایی فرایند در حذف COD، در نمودار ۱ ارایه شده است. در این مرحله، فاضلاب با غلظت مشخص COD وارد محفظه واکنش شد (مقادیر اولیه COD در هر مرحله اندازه‌گیری شد). غلظت پرسولفات ۴ mMol/L، جریان UV برابر 30 mW/s.cm^2 و شدت $15/63 \text{ mA/s.cm}^2$ و pH نمونه‌ها توسط اسید و سود ۱ N بر روی ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ تنظیم شد. نمونه‌برداری از دقیقه ۱۵ تا

تغییرات pH به نحوی بود که پساب نهایی خروجی از فتوراکتور دارای pH نسبتاً خنثی بود. نتایج آزمون ANOVA، ($p=0.019$, $F=3.65$)، بدست آمد که نشان دهنده معناداری پارامتر مذکور است.

اندازه گیری شد، نتایج این بخش از مطالعه در نمودار ۲ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، در طی فرایند، تغییر pH نمونه ها صورت گرفته و بیشترین تغییرات pH در ۳۰ min ابتدایی بود،



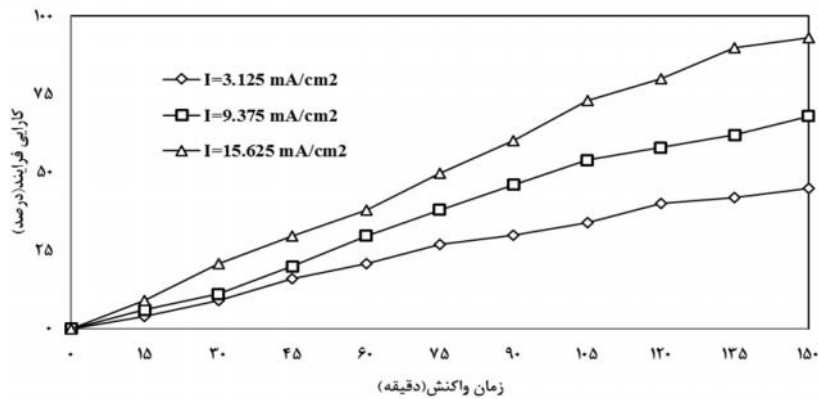
نمودار ۱. تاثیر pH بر کارایی فرآیند حذف COD (غلظت پرسولفات ۴ mMol/L، آمپر ۶۲۵ mA/s.cm²، UV=30 mW/s.cm²)



نمودار ۲. تغییرات pH محیط در طی فرآیند

تعیین تاثیر جریان الکتریکی مستقیم بر کارایی فرآیند در این بخش، در غلظت اولیه مشخص COD در زمان واکنش بهینه (۱۵۰ min)، غلظت آنیون پرسولفات ۴ mMol/L، pH برابر pH بهینه (pH=۳)، UV برابر ۳۰ mW/s.cm² و جریان ورودی (I) در محدوده ۳/۱۲۵-۱۵/۶۲۵ mA/s.cm² (با کنترل ولتاژ بر حسب ولت) تنظیم شد. نمودار ۳ تاثیر تغییرات جریان بر کارایی فرآیند در حذف COD را نشان می دهد. همانگونه که مشخص است، افزایش جریان از

افزایش داد، به طوری که در بالاترین جریان فرایند ۹۳/۱ درصد کارایی دارد. با توجه به نتایج بدست آمده در این بخش از مطالعه، جریان ۱۵/۶۲۵ mA/cm² به عنوان بهترین جریان الکتریکی در نظر گرفته شد. نتایج آزمون ANOVA، ($p=0.047$, $F=8.01$)، بدست آمد که نشان دهنده معناداری پارامتر مذکور است.

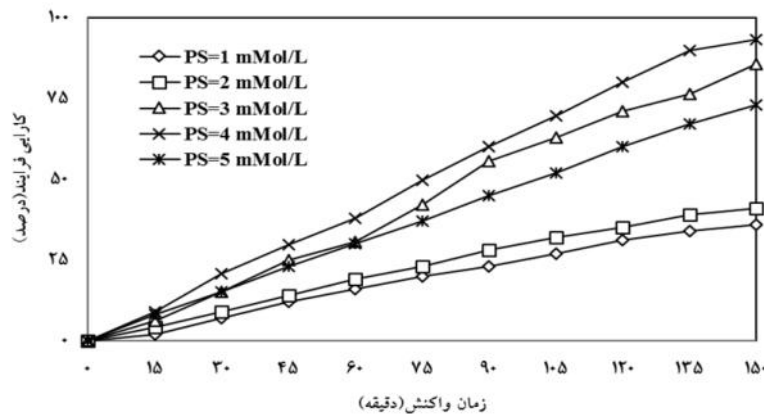


نمودار ۳. تأثیر جریانی الکتریکی بر فرآیند (غلظت پرسولفات ۸ mMol/L، زمان = ۳.۱۵۰ min، pH=3، UV=30 mW/s.cm²)

اصلی تولید رادیکال آزاد سولفات، تأثیر شگرفی بر کارایی حذف دارد، به طوری که در غلظت‌های مختلف آنیون پرسولفات کارایی فرآیند برای هر پارامتر متغیر است. در غلظت برابر ۸ mMol/L بالاترین کارایی حذف COD مشاهده شد که ۹۳/۱ درصد بود. تغییر میزان غلظت آنیون پرسولفات باعث تغییر در کارایی فرایند می‌گردد. نتایج آزمون ANOVA، ($p=0.049$, $F=6.07$)، بدست آمد که نشان دهنده معناداری پارامتر مذکور است.

تعیین تأثیر غلظت آنیون پرسولفات در فرآیند

در این بخش، تأثیر غلظت‌های مختلف آنیون پرسولفات در محدوده ۱-۵ mMol/L در کارایی فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. غلظت اولیه COD مانند مراحل قبل مشخص بود، غلظت آنیون پرسولفات (۱، ۲، ۳، ۴، ۵)، جریان ورودی برابر $15/625 \text{ mA/s.cm}^2$ ، UV برابر 30 mW/s.cm^2 و pH=3 تنظیم شد. نتایج این مرحله از مطالعات در نمودار ۴ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییرات غلظت این ترکیب به عنوان عامل



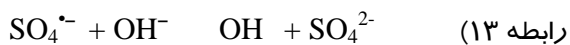
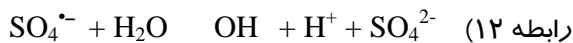
نمودار ۴. تأثیر غلظت آنیون پرسولفات بر فرآیند (آمپر = ۱۵/۶۲۵ mA/cm²، UV=30 mW/s.cm²، pH=3)

تولید رادیکال سولفات استفاده می‌شود، pH هم بر گونه و حالت آهن موجود در محلول و هم بر واکنش‌های آنیون پرسولفات با آلاینده‌ها تأثیر می‌گذارد (۱۵). تغییر pH محیط با تغییر درجه یونیزاسیون آلاینده و عامل اکسیدکننده، خصوصیات

بحث

در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته پارامتر pH، یکی از پارامترهای تأثیرگذار بر کارایی فرآیند است. در فرآیند الکتروشیمیایی از Fe^{2+} که بصورت الکتریکی در سطح الکترودها تولید شده‌اند برای فعال‌سازی و

تولید شود، در شرایط قلیایی این واکنش‌ها بیشتر اتفاق می‌افتد. این که رادیکال غالب در فرآیند چه خواهد بود، کاملاً به pH مرتبط است. در pH‌های زیر ۷، بخصوص ۳ تا ۵، برتری با رادیکال سولفات است، در pH بین ۷ تا ۹، حضور هر دو رادیکال را می‌توان مشاهده کرد (واکنش ۱۲) و در شرایط بسیار قلیایی بخصوص pH‌های بالای ۱۲، رادیکال هیدروکسیل برتری دارد (واکنش ۱۳) و از آنجایی که در شرایط قلیایی، پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل به شدت کاهش پیدا می‌کند، کارایی فرآیند حتی در حضور غالب این رادیکال کاهش پیدا می‌کند (۲۰). همچنین در pH‌های بالا، رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل با هم واکنش ربایشی دارند، و این واکنش نیز به نوبه خود کارایی فرآیند را دچار کاهش بیشتری می‌کند، چرا که سیستم اکسیداسیون از رادیکال تهی می‌شود (واکنش ۱۴) (۲۱، ۲۲).



رائو^۱ و همکاران (۲۳) با فرآیند آهن دوزرفیتی/آنیون پرسولفات به بررسی تجزیه carbamazepine پرداختند، pH بهینه در فرآیند برابر ۳ بدست آمد. رومرو^۲ و همکاران (۲۰) در مطالعه‌ای به حذف Diuron با آنیون پرسولفات فعال شده با آهن دو ظرفیتی در سه محدوده pH برابر ۳، ۵ و ۸ پرداختند، افزایش pH کارایی فرآیند در حذف آلاینده را کاهش و همچنین کاهش pH در خلال فرآیند گزارش شد. حضور اشعه ماورابنفش دارای اثر تشدیدکنندگی است. اشعه ماورابنفش در مرحله اول باعث کمک به فعال‌سازی آنیون پرسولفات شده و رادیکال سولفات تولید می‌گردد (روابط ۱ و ۱۵) (۲۴، ۲۵).



سطحی و درجه فعالیت، انحلال‌پذیری عامل واکنش می‌تواند بر کارایی فرآیند تاثیرگذار باشد. در pH اسیدی، تجزیه یون‌های آهن بصورت محلول بیشتر رخ می‌دهد و باعث افزایش تجزیه آنیون پرسولفات می‌شود (۱۶). در pH خیلی اسیدی (کمتر از ۳)، غلظت بالای یون هیدروژن در محیط باعث از بین رفتن رادیکال‌های هیدروکسیل و سولفات خواهد شد (۱۷). با افزایش تدریجی pH از حالت اسیدی به قلیایی، بیشتر آهن موجود در سیستم به صورت گونه‌های Fe^{3+} تغییر می‌کنند و از آنجایی که تنها Fe^{2+} قادر به فعال‌سازی آنیون پرسولفات است، کارایی فرآیند به مقدار چشمگیری افت پیدا می‌کند، این نتایج در رابطه با کاربرد معرف فنتون نیز صادق است، همچنین در pH‌های بالای ۴، حلالیت یون‌های Fe^{2+} باقیمانده در محلول کاهش و به شکل کلوئیدی در می‌آید، این پدیده نیز به نوبه خود کارایی را کاهش می‌دهد (رابطه ۱۱) (۱۸).

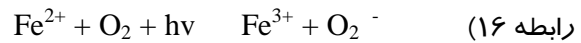


کاهش کارایی فرآیند در pH‌های بالا (محدوده قلیایی) می‌تواند دلایل مختلفی مانند رسوب یون‌های آهن بصورت Fe^{3+} با تشکیل ترکیب هیدروکسیدی، تجزیه آنیون پرسولفات در مسیر غیر رادیکالی (تولید محصولات غیر از رادیکال سولفات)، تبدیل رادیکال سولفات به ترکیبات دیگر با قدرت اکسیداسیون کمتر یا بدون قدرت اکسیداسیون و کاهش تولید رادیکال‌های آزاد حاصل از روابط الکترواستاتیکی بین عامل اکسیدکننده و کاتالیزور با سطوح منفی و آنیون پرسولفات بصورت SO_5^{2-} و HSO_5^- (۱۷) افزایش pH به بالای ۹، باعث تشکیل گونه‌های اوکسی هیدروکسیدهای فریک [$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ، FeOH^{3+}] و $\text{Fe}(\text{OH})_3$ و $[\text{Fe}_2(\text{OH})_4]^{4+}$ می‌گردد که توانایی بسیار ناچیزی در فعال‌سازی آنیون پرسولفات دارند (۱۹). محصول فعال‌سازی آنیون پرسولفات با Fe^{2+} که به تولید رادیکال سولفات منجر می‌شود، می‌تواند با تغییر pH تا حدودی تغییر کند، و رادیکال هیدروکسیل

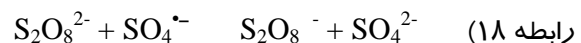
¹ Rao

² Romero

در بخش دیگر، در حضور Fe^{2+} اشعه ماورابنفش باعث تولید هیدروژن پراکساید و متعاقب آن رادیکال هیدروکسیل می‌گردد (روابط ۱۶ و ۱۷) (۲۷،۲۶).



در نهایت اشعه ماورابنفش بعنوان یک عامل در تخریب حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار ترکیبات آلی عمل می‌نماید. خطایی و همکاران در مطالعه ای حذف رنگ Basic Red 46 را با فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ بر اساس طراحی ترکیبی مرکزی بهینه‌سازی نمودند (۲۸). آنیون پرسولفات عامل ایجاد رادیکال سولفات بعنوان اکسیدکننده، نقش اساسی در تجزیه و حذف آلاینده دارد. تاثیر غلظت آنیون پرسولفات، بر کارایی حذف آلاینده مورد نظر می‌تواند به صورت دو گانه ظهور کند. غلظت پایین‌تر از حد بهینه به دلیل کمتر آزاد شدن رادیکال سولفات و کاهش نسبت مولی آنیون پرسولفات به آلاینده باعث کاهش کارایی خواهد شد. افزایش غلظت این ماده اکسیدان از حد خاصی، نه تنها کارایی حذف آلاینده را افزایش نمی‌دهد، بلکه به عاملی برای ربایش و مصرف رادیکال های $SO_4^{\cdot-}$ موجود در محلول آبی، باعث کاهش کارایی فرآیند خواهد شد؛ (رابطه ۱۸) (۲۹):



لذا در این مطالعه غلظت 8 mMol/L آنیون پرسولفات به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. در مطالعات پیشین صورت گرفته در این زمینه، تاثیر غلظت آنیون پرسولفات بر کارایی فرایند سنجیده شده است. یانگ-کینگ^۱ کارایی فرایند آهن دو ظرفیتی/ پرسولفات در حذف آنیلین را در غلظت یک میلی مول بر لیتر بالاترین مقدار ممکن گزارش کرده است (۳۰). حضور جریان الکتریکی در فرایند بر اساس توضیحات ارائه شده، جایگزین کردن تولید الکتریکی

آهن دو ظرفیتی بجای اضافه کردن دستی یون آهن دو ظرفیتی است، مکانیسم و کارکرد جریان الکتریکی به‌مانند یون آهن است. بنابراین با افزایش جریان الکتریکی در نهایت منجر به تولید بیشتر یون‌های آهن است. حضور بیشتر یون‌های آهن تا حد خاصی، باعث افزایش کارایی حذف می‌شود که بدلیل افزایش میزان تجزیه آنیون پرسولفات با وجود مراکز اکسیداسیون و احیای اضافی است (یون آهن دو ظرفیتی). این افزایش کارایی تا یک حد خاصی است و بعد از آن افزایش کارایی وجود ندارد که به دو دلیل است: ابتدا اینکه در حضور آهن بیش از حد بهینه باعث ربایش رادیکال هیدروکسیل می‌گردد و دوماً تولید بیش از حد یون آهن باعث تجمع یون‌ها و ایجاد پدیده خود اتصالی^۲ یون‌های آهن شده و باعث کاهش محل‌های فعال کاتالیزوری می‌شود که در نهایت باعث کاهش واکنش می‌گردد (۱۶). سمرقندی و همکاران در مطالعه ای کارایی فرایند الکتروپرسولفات را در حذف غلظت بالای سفتریاکسون را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با افزایش ولتاژ تا یک حد مشخص (۱۰ ولت) به بالاترین میزان رسید (۳۱). یکی از مهمترین ویژگی‌های فرایندهای به کار گرفته شده در تصفیه آلاینده‌ها میزان انرژی مصرفی و دارای ارزش افزوده این فرایند نسبت به فرایندهای دیگر است. در این مطالعه میزان انرژی مصرفی در شرایط بهینه مناسب بکارگیری این فرایند بعنوان یک فرایند پیش تصفیه یا تصفیه تکمیلی می‌تواند باشد. در مطالعه مهرعلی پور و همکاران میزان هزینه مصرفی انرژی فرایند الکتروپرسولفات در تصفیه فاضلاب شهرک صنعتی بوعلی همدان مورد محاسبه قرار گرفته است (۱). همچنین شو^۳ و همکاران میزان انرژی مصرفی را در فرایند الکتروکواگولاسیون مورد محاسبه قرار داده اند (۳۲). حضور عوامل مختلف مانند جریان الکتریکی، آنیون پرسولفات، امواج UV می‌تواند تاثیر

^۲ Self- Binding

^۳ Shaw

^۱ Yong-Qing

فعال‌سازی پرسولفات، دارای توانایی بیشتری در مقایسه با استفاده مجزا از این فرآیندها است. نتایج بدست آمده مشخص کرد که از این فرایند می‌توان برای تصفیه فاضلاب‌های خام قوی استفاده نمود و این فرایند را می‌توان قبل از واحدهای متداول تصفیه‌خانه یا بعنوان یک فرایند تکمیلی مورد استفاده قرار داد (عدم تامین استاندارد تخلیه به محیط زیست، مشخص می‌نماید که این فرایند می‌تواند بعنوان فرایند مکمل باشد). از کاستی‌های این روش نوین تنها می‌توان به عدم تامین تجهیزات در راستای بهره‌برداری در مقیاس بزرگ و راهبری آن اشاره نمود که با بکارگیری اپراتور ماهر و همچنین تامین بودجه بر این مشکل می‌توان فائق آمد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب تشکر را از شرکت آویده رایان الوند به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی جهت انجام این طرح پژوهشی بعمل می‌آورند.

هم‌افزایی بر روی کارایی داشته باشد به گونه‌ای که کارایی هر کدام این پارامترها پایین‌تر از حالت کلی است که نتایج مطالعه بیانگر این موضوع است. نتایج مطالعه شکوهی و همکاران که فرایند پرسولفات فعال‌شده با حرارت در حذف 2,4-DNP بود نیز تایید کننده این موضوع است (۳۳).

نتیجه‌گیری

نتایج بدست آمده از این مطالعه نشان داد فرآیند مورد استفاده، کارایی مناسبی در حذف COD در مقیاس آزمایشگاهی دارد (۹۳/۱٪ در بهترین شرایط فرایند). کارایی فرایند با تغییر pH کاهش می‌یابد (pH=۳ بعنوان بهترین pH) و تاثیر غلظت پرسولفات در فرآیند دوگانه بود (8 mMol/L بهترین غلظت پرسولفات)، حضور UV در محیط باعث افزایش در کارایی فرایند می‌شود. نتایج نشان داد تلفیق فرآیند آنیون پرسولفات با فرآیند الکتروشیمیایی و فتوشیمیایی؛ به منظور تولید الکتریکی آهن و

References

- 1- Mehralipour J, Leili M, ZolghadrNasab H, Seyed Mohammadi A, Shabanlo A. Efficiency of Electro/Fe²⁺/Persulfate Process in Industrial Wastewater Treatment. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences. 2015;25(123):137-48.
- 2- Ebrahiem EE, Al-Maghrabi MN, Mobarki AR. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. Arabian Journal of Chemistry. 2017;10:S1674-S9.
- 3- Díez A, Sanromán M, Pazos M. Sequential two-column electro-Fenton-photolytic reactor for the treatment of winery wastewater. Environmental Science and Pollution Research. 2017;24(2):1137-51.
- 4- Zhong Z, Gu ZY, Qiu Z, Sun FC, Zhang ZL. Potential for Persulfate Degradation of Semi Volatile Organic Compounds Contamination. Advanced Materials Research. 2013;651:109-14.
- 5- Samarghandi MR, Leili M, Godini K, Mehralipour J, Harati R. Furfural removal from synthetic wastewater by persulfate anion activated with electrical current: energy consumption and operating costs optimization. Der Pharma Chemica. 2015;7(7):48-57.
- 6- Samarghandi M, Mehralipour J, Azarin G, Godini K, Shabanlo A. Decomposition of sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant by electro/Fe²⁺-activated persulfate process from aqueous solutions. Global NEST Journal. 2017;19(1):115-21.
- 7- Hussain I, Zhang Y, Huang S, Du X. Degradation of *p*-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron. Chemical Engineering Journal. 2012.
- 8- Wang WH, Hoag GE, Collins JB, Naidu R. Evaluation of Surfactant-Enhanced In Situ Chemical Oxidation (S-ISCO) in Contaminated Soil. Water, Air, & Soil Pollution. 2013;224(12):1-9.
- 9- Zhou L, Zheng W, Ji Y, Zhang J, Zeng C, Zhang Y, et al. Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic (III) and diuron in aquatic system. Journal of hazardous materials. 2013.

- 10- Ahmad M, Teel AL, Watts RJ. Mechanism of Persulfate Activation by Phenols. *Environmental science & technology*. 2013.
- 11- Jiang X, Wu Y, Wang P, Li H, Dong W. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion. *Environmental Science and Pollution Research*. 2013;1-7.
- 12- Huang J, Wang K-S, Liang C. Oxidative degradation of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) by UV/persulfate and associated acute toxicity assessment. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2017;1-8.
- 13- Wu J, Zhang H, Qiu J. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;215–216(0):138-45.
- 14- Way C. Standard methods for the examination of water and wastewater. 2012.
- 15- Rastogi A, Al-Abed SR, Dionysiou DD. Sulfate radical-based ferrous–peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;85(3–4):171-9.
- 16- Avetta P, Pensato A, Minella M, Malandrino M, Maurino V, Minero C, et al. Activation of persulfate by irradiated magnetite: implications for the degradation of phenol under heterogeneous photo-Fenton-like conditions. *Environmental science & technology*. 2014;49(2):1043-50.
- 17- Shiraz AD, Takdastan A, Borghei SM. Photo-Fenton like degradation of catechol using persulfate activated by UV and ferrous ions: Influencing operational parameters and feasibility studies. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;249:463-9.
- 18- Masomboon N, Ratanatamskul C, Lu M-C. Chemical oxidation of 2, 6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent. *Journal of hazardous materials*. 2010;176(1-3):92-8.
- 19- Zhou L, Zheng W, Ji Y, Zhang J, Zeng C, Zhang Y, et al. Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic(III) and diuron in aquatic system. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;263, Part 2(0):422-30.
- 20- Romero A, Santos A, Vicente F, González C. Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage. *Chemical Engineering Journal*. 2010;162(1):257-65.
- 21- Wang X, Wang L, Li J, Qiu J, Cai C, Zhang H. Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. *Separation and Purification Technology*. 2014;122(0):41-6.
- 22- Kusic H, Peternel I, Ukic S, Koprivanac N, Bolanca T, Papic S, et al. Modeling of iron activated persulfate oxidation treating reactive azo dye in water matrix. *Chemical Engineering Journal*. 2011;172(1):109-21.
- 23- Rao YF, Qu L, Yang H, Chu W. Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process. *Journal of Hazardous Materials* 2014;268:23–32.
- 24- Basturk E, Karatas M. Decolorization of antraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/H₂O₂ process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2015;299:67-72.
- 25- Ghodbane H, Hamdaoui O. Decolorization of antraquinonic dye, CI Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe (II) processes. *Chemical Engineering Journal*. 2010;160(1):226-31.
- 26- Lin C-C, Lee L-T, Hsu L-J. Degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using UV-365 nm/S₂O₈²⁻ process. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2014;11(3):831-8.
- 27- Wols B, Hofman-Caris C. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water research*. 2012;46(9):2815-27.
- 28- Khataee A, Habibi B. Photochemical oxidative decolorization of CI basic red 46 by UV/H₂O₂ process: Optimization using response surface methodology and kinetic modeling. *Desalination and Water Treatment*. 2010;16(1-3):243-53.
- 29- Liang C, Wang Z-S, Bruell CJ. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere*. 2007;66(1):106-13.
- 30- Zhang Y-q, Xie X-f, Huang W-l, Huang S-b. Degradation of aniline by Fe²⁺-activated persulfate oxidation at ambient temperature. *Journal of Central South University*. 2013;20:1010-4.
- 31- Samarghandi M, Shabanlo A, Nazari E, Sadri M, Mehralipour J. Efficiency of Electro/Persulfate (EPS) Process in Degrading High Concentrations of Ceftriaxone in Pharmaceutical Effluents. *Journal of Water and Wastewater(parallel title); Ab va Fazilab (in persian)*. 2016;27(4):15-25.

- 32- Hashim KS, Shaw A, Al Khaddar R, Pedrola MO, Phipps D. Iron removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of drinking water using a new flow column reactor. *Journal of environmental management*. 2017;189:98-108.
- 33- Shokohi R, Shabanloo A, Zamani F. Evaluation of efficiency of persulfate activated with heat in 2, 4-dinitrophenol degradation from aqueous solution by central composite design method. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2017;10(2):187-98.