

Original Paper

Removal of phenol in aqueous solutions by ferrous activated persulfate in the present of UV irradiation

Zahra Sharifi (M.Sc), M.Sc in Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences Hamadan, Hamadan, Iran. ORCID ID: 0000-0001-6287-6604

Ghorban Asgari (Ph.D), Associate professor, Social Determinants of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran. ORCID ID: 0000-0003-0127-9480

***Abdolmotaleb Seid-mohammadi (Ph.D)**, **Corresponding Author**, Associate professor, Social Determinants of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran. sidmohamamdi@umsha.ac.ir ORCID ID: 0000-0001-8197-1324

Abstract

Background and Objective: Organic aromatic compounds as common environmental pollutants can be existing in the effluent of different industries in concentrations ranging from trace quantities to hundreds of milligrams per liter. Phenol compounds extremely have been used in pharmaceutical, wood industry and paper and dyes industries which introduced to environment via effluents. This study was done to evaluate the efficacy of persulfate activated by Fe^{2+} in the present of UV for removal of phenol from aqueous solutions.

Methods: This photocatalytic degradation experiment was performed in batch mode using a 2.5 L cylindrical reactor equipped with low-pressure Hg vapor lamp of 55 W for wavelength production of 253.7 nm. The effects of operating parameters such as pH of the solution (pH: 3-10), different initial persulfate concentration (10-75 mmol/l), initial Fe^{2+} concentration (5-30 mmol/l) and initial phenol concentration (10-100 mg/l). Concentration changes of phenol were determined using UV-VIS spectroscopy at the wavelength of 500 nm.

Results: Degradation of phenol was significantly decreased with increasing of pH from 3 to 10, whereas the highest phenol removal rate was 82% at pH=3 in 45 min contact time. Also, the phenol removal rate is depending on initial persulfate and Fe^{2+} concentration. The degradation of phenol by this photocatalytic followed first order rate decay kinetics ($R^2 > 98\%$). Under optimum operational conditions, the removal of TOC was obtained to be 61% in 45 min contact time.

Conclusion: This study indicated that activation of persulfate by Fe^{2+} in the present of UV process could serve as a novel treatment technique for removal of phenol in aqueous solution.

Keywords: Ultraviolet, Fe^{2+} , Persulfate activation, Phenol, Wastewater

Received 2 Jan 2018

Revised 18 Jul 2018

Accepted 3 Sep 2018

Cite this article as: Zahra Sharifi, Ghorban Asgari, Abdolmotaleb Seid-mohammadi. [Removal of phenol in aqueous solutions by ferrous activated persulfate in the present of UV irradiation]. J Gorgan Univ Med Sci. 2019 Spring; 21(1): 113-122. [Article in Persian]

حذف فنل از محلول‌های آبی با استفاده از پرسولفات فعال شده با آهن دوظرفیتی در حضور امواج فرابنفش

زهرا شریفی، کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران. ORCID ID: 0000-0001-6287-6604
دکتر قربان عسگری، دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

ORCID ID: 0000-0003-0127-9480

* دکتر عبدالمطلب صیدمحمدی، دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

ORCID ID: 0000-0001-8197-1324

چکیده

زمینه و هدف: ترکیبات آلی حلقوی از جمله آلاینده‌های رایجی هستند که در خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب بسیاری از صنایع در غلظت‌های پایین تا صدها میلی‌گرم در لیتر مشاهده شده‌اند. فنل به مقدار زیاد در صنایع مصرف داشته و از طریق پساب این صنایع وارد محیط زیست می‌شود. این مطالعه به منظور حذف فنل از محلول‌های آبی با استفاده از پرسولفات فعال شده با آهن دوظرفیتی در حضور امواج فرابنفش انجام شد.

روش بررسی: این مطالعه توصیفی فتوکاتالیستی در مقیاس آزمایشگاهی و در سیستم ناپیوسته با استفاده از یک واحد راکتور با حجم ۲/۵ لیتر مجهز به لامپ جیوه‌ای کم فشار ۵۵ واتی در طول موج ۲۵۴ نانومتر انجام شد. تاثیر پارامترهای بهره‌برداری نظیر pH محلول (۳ تا ۱۰)، غلظت پرسولفات (۷۵-۱۰ میلی‌مول بر لیتر)، غلظت آهن (۳۰-۵ میلی‌مول بر لیتر)، غلظت اولیه فنل (۱۰۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) بر عملکرد فرایند مورد بررسی قرار گرفت. غلظت فنل با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد.

یافته‌ها: با افزایش pH محلول از ۳ تا ۱۰ حذف فنل کاهش یافت. بیشترین میزان حذف فنل در زمان ۴۵ دقیقه در pH ۳ برابر با ۸۲ درصد بود. همچنین کارایی فرایند در حذف فنل به غلظت اولیه پرسولفات و آهن بستگی داشت. نتایج بیانگر آن بود که تجزیه فنل از معادلات درجه اول کاذب تبعیت نمود. در شرایط بهینه بهره‌برداری میزان کاهش TOC در زمان ۴۵ دقیقه ۶۱ درصد تعیین شد.

نتیجه‌گیری: فرایند توام پرسولفات / آهن دوظرفیتی / اشعه فرابنفش توانایی حذف مقادیر مختلف فنل را دارا است. لذا امکان استفاده از این فرایند در حذف فنل به تنهایی یا به عنوان پیش تصفیه در تصفیه فاضلاب صنایع وجود دارد.

کلید واژه‌ها: امواج فرابنفش، آهن دوظرفیتی، فعال سازی پرسولفات، فنل، فاضلاب

* نویسنده مسؤول: دکتر عبدالمطلب صید محمدی، پست الکترونیکی sidmohammadi@umsha.ac.ir

نشانی: همدان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط، تلفن ۰۸۱-۳۸۳۸۰۰۹۰

وصول مقاله: ۱۳۹۶/۱۰/۱۲، اصلاح نهایی: ۱۳۹۷/۴/۲۷، پذیرش مقاله: ۱۳۹۷/۶/۱۲

مقدمه

فنل یکی از ترکیباتی است که به مقدار زیاد در صنایع داروسازی، پلاستیک‌سازی، صنایع تولید و فراوری چوب، صنایع رنگ و کاغذسازی مصرف داشته و از طریق پساب این صنایع وارد محیط زیست می‌شود (۳و۴). فنل دارای وزن مولکولی ۹۴/۱۱، بی‌رنگ، جامد کریستالی، نقطه ذوب ۴۳ درجه سانتی‌گراد، نقطه جوش ۱۸۱/۸ درجه سانتی‌گراد، ضریب تفکیکی اکتانل به آب ۱/۴۶ است. فنل دارای بوی آروماتیک شدید، تا حدی بیمار کننده، بوی تند و مطبوع است (۴).

فنل در صورت مواجهه انسان از طریق پوست، گوارش و تنفس وارد بدن شده و بسته به میزان جذب و مدت زمان تماس اثراتی از جمله تحریک مخاط، سوزش و سوختگی پوستی، تاثیر بر کبد،

در دهه‌های اخیر حضور آلاینده‌های با منشأ آلی در منابع آبی تهدیدی جدی برای محیط زیست و سلامتی انسان محسوب می‌شوند. ترکیبات حلقوی آروماتیک یکی از انواع این آلاینده‌ها به‌شمار می‌روند که به‌طور عمده از طریق تخلیه فاضلاب و پساب‌های شهری و صنعتی وارد منابع آب سطحی و زیرزمینی می‌شوند. حضور این ترکیبات در محیط به دلیل پایداری بالا، نه تنها باعث اختلال در فرایندهای متداول تصفیه فاضلاب در سیستم‌های تصفیه متداول می‌گردد؛ بلکه اثرات سمی بر انسان و دیگر موجودات زنده داشته و به همین دلیل حذف آنها مورد توجه محققین قرار گرفته است (۱و۲). از میان طیف گسترده ترکیبات آلی

عدم اثربخشی آن به تنهایی در حذف مواد آلی و لزوم فعال‌سازی آن با هدف افزایش کارکرد فرایند در حذف مواد آلی است (۱۸-۱۶). امواج فرابنفش، امواج فراصوت، گرما و فلزات دوظرفیتی از جمله مهم‌ترین عوامل فعال‌ساز پرسولفات به‌شمار می‌روند که نهایتاً پرسولفات را به رادیکال‌های آزاد سولفات و هیدروکسیل با پتانسیل اکسیداسیون و احیا ۲/۵۶ و ۲/۷۱ ولت که قابلیت حمله و اکسیداسیون ترکیبات آلی را تبدیل می‌کند (۱۸و۸).

استفاده از ترکیبات فلزی از جمله نانو ذره آهن و آهن دوظرفیتی به‌عنوان فلزات فعال‌کننده عوامل اکسیدان از جمله پرسولفات به‌منظور افزایش و تسریع در روند تولید رادیکال‌های فعال مورد توجه قرار گرفته است (۲۱-۱۹).

نانو ذرات آهن از فلزات فعال‌کننده‌ای است که به‌دلیل خصوصیات منحصر به‌فرد خود به‌عنوان عامل فعال‌سازی پرسولفات مورد مطالعه قرار گرفته است (۲۲-۲۰). Hussain و همکاران در فرایند حذف کلروانیلین با استفاده از پرسولفات فعال شده با نانو ذره آهن ۶۵ درصد ماده آلی را حذف نمودند (۲۳). هر چند فرایند هزینه‌بر و پیچیده تولید نانو ذرات آهن و سرنوشت نامعلوم ترکیبات در مقیاس نانو در محیط زیست و اثرات احتمالی بر سلامت انسان استفاده از سایر فلزات فعال‌کننده از خانواده آهن را در فعالیت‌های زیست‌محیطی مطرح نموده است. در این میان استفاده از آهن دوظرفیتی به‌عنوان عامل فعال‌ساز در کاربردهای زیست‌محیطی به‌دلیل اقتصادی بودن، عدم سمیت و دوستدار محیط زیست بودن آن به‌عنوان جایگزین نانو ذرات آهن با ظرفیت صفر مورد استفاده قرار گرفته است. هر چند تخریب رادیکال‌های پرسولفات تولید شده و امکان تبدیل سریع آهن دوظرفیتی به سه ظرفیتی در صورت عدم توجه به غلظت آهن اضافه شده به سیستم بایستی مورد توجه جدی قرار گیرد که در این میان استفاده از امواج فرابنفش در کاهش غلظت آهن مصرفی نقش قابل توجهی دارد (۱۶و۲۴).

Rodriguez و همکاران در فرایند فعال‌سازی پرسولفات به‌منظور حذف رنگ Orange G با استفاده از ترکیبات مختلف آهن میزان اثربخشی آهن دوظرفیتی در فعال‌سازی پرسولفات را بیش از آهن با ظرفیت صفر و آهن سه ظرفیتی گزارش نمودند که طی آن حذف کامل ماده آلی با استفاده از تاثیر توأم آهن دوظرفیتی و پرسولفات حاصل شد (۲۵). هر چند Nie و همکاران طی پژوهش حذف کلرامفتیکل با استفاده از پرسولفات فعال شده با استفاده از آهن دوظرفیتی و آهن با ظرفیت صفر در فعال‌سازی پرسولفات، استفاده از آهن با ظرفیت صفر را به‌عنوان فعال‌کننده فلزی موثرتر معرفی نمود (۲۶). لذا در این مطالعه تاثیر فرایند فعال‌سازی پرسولفات با استفاده از آهن دوظرفیتی در حضور امواج فرابنفش در حذف فلز از محلول‌های آبی و اثر پارامترهای بهره‌برداری از جمله pH

کلیه‌ها، ریه‌ها و سیستم عروقی، خستگی، بی‌قراری، ضعف عضلانی، تهوع، کما و نهایتاً مرگ می‌گردد (۵و۴). اثرات فزاینده سمی و زیست‌محیطی فلز از یک سو و ایجاد طعم و مزه نامطبوع در آب آشامیدنی از سوی دیگر سبب شده است که این آلاینده در گروه آلاینده‌های دارای اولویت طبقه‌بندی شده و مقدار مجاز آن برای آب آشامیدنی ۰/۰۰۱ میلی‌گرم بر لیتر و برای سباب تخلیه شده به محیط یک میلی‌گرم بر لیتر تعیین گردد (۶). به‌منظور انطباق با استانداردهای مورد نظر روش‌های مختلفی از جمله روش‌های بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی از جمله استفاده از فرایندهای غشایی، جذب و سوزاندن برای حذف فلز مورد استفاده قرار گرفته است (۷-۱۰). تاثیر عوامل محیطی از جمله pH، دما، بار آلی، بازدارندگی رشد میکروبی، جداسازی تنها و عدم حذف کامل از جمله معایب روش‌های مورد اشاره است. طی چند دهه اخیر استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی به دلیل سهولت کاربرد، اقتصادی بودن، کم‌بودن هزینه‌های راه‌اندازی و بهره‌برداری، تنوع در روش‌های مورد استفاده و کارایی بالا توجه زیادی را در میان محققین زیست‌محیطی به خود معطوف داشته است (۷و۱۰). در خلال این واکنش‌ها یک یا چند الکترون از ماده شیمیایی مورد نظر به ماده دیگر که اکسیدکننده نامیده می‌شود؛ منتقل می‌گردد. حذف آلاینده‌ها در فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید رادیکال‌های آزاد با قدرت اکسیداسیون بالا با هدف تبدیل ترکیبات شیمیایی آلی به مواد معدنی انجام می‌شود (۱۱و۱۲). استفاده از امواج فرابنفش (۸)، امواج فراصوت (۱۱)، ازن (۱۳) و امواج مایکروویو (۹) از جمله روش‌های متداول در فرایند اکسیداسیون پیشرفته ناشی از تولید رادیکال به‌شمار می‌روند. استفاده از امواج فرابنفش به‌دلیل خصوصیات منحصر به‌فرد آن از جمله ساده بودن نصب و راه‌اندازی، پایین بودن هزینه‌های اجرا و بهره‌برداری بیش از سایر روش‌ها مورد توجه قرار گرفته است (۸و۱۲). عیب عمده امواج فرابنفش در حذف ترکیبات آلی پایین بودن راندمان آن است که این عامل را با استفاده توأم از امواج فرابنفش و عوامل اکسیدان از جمله پراکسید هیدروژن (۲)، پرسولفات (۱۴)، پرودات (۱۵) و عوامل معدنی نظیر ترکیبات آهن (۱۶-۱۴) و با هدف تاثیرگذاری بیشتر تقویت نموده‌اند.

آنیون پرسولفات با فرمول شیمیایی S₂O₈-2 به‌عنوان یک عامل اکسیدان با پتانسیل اکسیداسیون -احیای ۲/۰۱ ولت در فرایندهای حذف شیمیایی ترکیبات مقاوم مورد استفاده قرار گرفته است. پرسولفات به‌عنوان یک آنیون غیرانتخابی، محلول و پایدار دارای ویژگی‌های خاص و منحصر به‌فرد از جمله بالا بودن سرعت سنتیک، پایداری بیشتر در دمای محیط و وابستگی کمتر به نوع ماده آلی است. نتایج مطالعات متعدد بیانگر پایداری این ماده در محیط و

برای انجام این پژوهش تاثیر غلظت اولیه پرسولفات، زمان تابش، pH، تاثیر غلظت اولیه آهن دوظرفیتی بر واکنش بررسی گردید. در تمامی مراحل از محلول استوک با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم برلیتر فنل استفاده شد. برای تنظیم pH از هیدروکسید سدیم و اسیدسولفوریک ۰/۱ نرمال استفاده شد.

به منظور بررسی تاثیر pH بر روی فرایند در ناحیه اسیدی، خنثی و بازی به ترتیب pH های ۳، ۷ و ۱۰ انتخاب گردید. برای مقایسه تغییرات pH از غلظت ثابت ۵۰ میلی گرم بر لیتر فنل، غلظت پرسولفات ۵۰ میلی مول بر لیتر و آهن دوظرفیتی ۲۵ میلی مول بر لیتر استفاده شد.

برای تعیین غلظت بهینه آهن دوظرفیتی، از pH بهینه مرحله قبل، غلظت ثابت ۵۰ میلی گرم بر لیتر فنل، غلظت پرسولفات ۵۰ میلی مول بر لیتر و غلظت های متفاوت آهن دوظرفیتی شامل ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ میلی مول بر لیتر استفاده شد.

به منظور تعیین تاثیر غلظت های مختلف پرسولفات، مقادیر متفاوت پرسولفات در مقادیر ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی مول بر لیتر غلظت ماده آلی برابر با ۵۰ میلی گرم بر لیتر در مقادیر بهینه آهن دوظرفیتی و pH بهینه مرحله قبل، استفاده شد.

برای تعیین تاثیر غلظت های مختلف فنل، مقادیر متفاوت فنل در غلظت های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، غلظت پرسولفات، آهن و pH بهینه حاصل از مراحل قبل، مورد بررسی قرار گرفت.

برای تعیین اثر تاثیر آهن دوظرفیتی، اشعه فرابنفش و پرسولفات به تنهایی از مقادیر بهینه مرحله قبل استفاده شد و کارایی حذف هر یک در غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر فنل سنجیده شد. در نهایت و پس از انجام هر مرحله از انجام آزمایشات غلظت فنل باقیمانده براساس روش ۵۵۳۰ رنگ سنجی موجود در کتاب استاندارد متد و توسط دستگاه Uv/Vis spectrometer-DR 5000 در طول موج ۵۰۰ نانومتر اندازه گیری شد (۲۷). همچنین میزان کارایی فرایند در معدنی سازی ماده آلی از طریق اندازه گیری کل کربن آلی با استفاده از آنالیز کننده کل کربن آلی (Shimsdu, TOC-VCSH) مورد سنجش قرار گرفت.

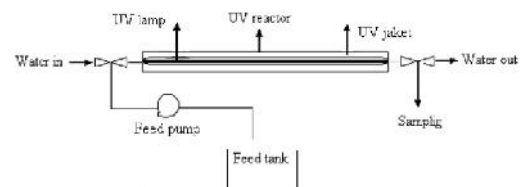
یافته ها

نتایج تاثیر مقادیر متفاوت pH محیط در دامنه ۳ تا ۱۰ در حضور پرسولفات و آهن به ترتیب برابر با ۲۰ میلی مولار بر لیتر و غلظت اولیه فنل برابر با ۵۰ میلی گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در نمودار یک نشان داده شده است. در محیط با pH برابر ۳، نسبت به محیط خنثی و قلیایی در فرایند توام پرسولفات / آهن / امواج فرابنفش میزان حذف ماده آلی بیشتر بود. بعد از مدت زمان ۴۵ دقیقه از انجام واکنش در pH برابر ۳، ۷ و ۱۰ به ترتیب ۸۷/۴

محلول، غلظت های متفاوت پرسولفات، آهن دوظرفیتی و فنل در تجزیه فنل و همچنین میزان معدنی سازی مورد ارزیابی قرار گرفت.

روش بررسی

این مطالعه توصیفی در آزمایشگاه تحقیقاتی آب و فاضلاب دانشگاه علوم پزشکی همدان در سال ۱۳۹۶ انجام گردید. آزمایشات در یک راکتور استوانه ای در مقیاس آزمایشگاهی و از جنس استیل ضد زنگ با حجم مفید ۲/۵ لیتر انجام شد. پرتو فرابنفش مورد استفاده در این مطالعه توسط لامپ بخار جیوه کم فشار ۵۵ وات در طول موج ۲۵۳/۷ nm تامین گردید. لامپ درون پوشش کوارتزی بسیار شفاف به قطر ۲ سانتی متر در امتداد طول راکتور و به صورت مرکزی در داخل آن قرار داده شد. شکل یک شمای کلی راکتور تابش پرتو فرابنفش و تجهیزات بکار رفته و جدول های ۱ و ۲ مشخصات راکتور و لامپ مورد استفاده را نشان داده است.



شکل ۱: شمای شماتیک راکتور مورد استفاده

جدول ۱: مشخصات راکتور مورد استفاده

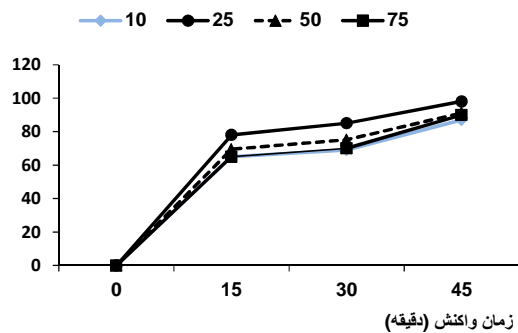
شرح	مشخصات
۹۲	طول (سانتی متر)
۷/۶	قطر (سانتی متر)
۴	وزن (کیلوگرم)
استیل ضد زنگ ۳۰۴	جنس بدنه
۰/۷۵	اندازه لوله ورودی و خروجی [in]
۵	فشار قابل تحمل [bar]
۲/۵	حجم مفید راکتور [L]
ترانسفورماتور ۲۴۰-۲۱۰ ولت	منبع تغذیه
جراخ سیگنال	سیستم هشداردهنده

جدول ۲: مشخصات لامپ مورد استفاده

شرح	مشخصات
۵۵W	لامپ کم فشار بخار جیوه
۵۰۰۰	طول عمر مفید لامپ [h]
۲۵۳/۷	حد اکثر ناحیه تابش [nm]
۳	قطر پوشش کوارتزی (سانتی متر)
۹۰۹	طول لامپ (میلی متر)
۲۶	قطر لامپ (میلی متر)
۲۶	وزن لامپ (گرم)
۵۰-۶۰	فرکانس [Hz]
۵۰۰۰۰	شدت تابش [-ws/cm]
۱	تعداد لامپ

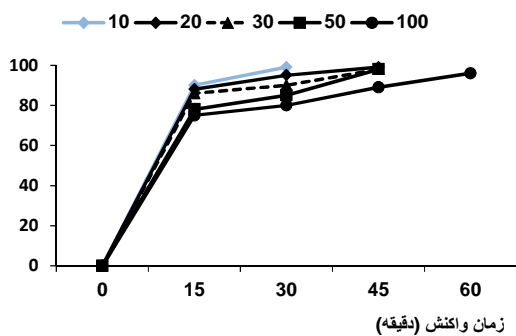
درصد، ۶۷/۵ درصد و ۴۹ درصد از فنل حذف گردید.

۹۱/۲ درصد رسید. مقادیر حذف پرسولفات در مقادیر اولیه ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی مول بر لیتر به ترتیب ۸۷ درصد، ۹۸ درصد، ۹۱/۲ درصد و ۹۰ درصد تعیین شد.



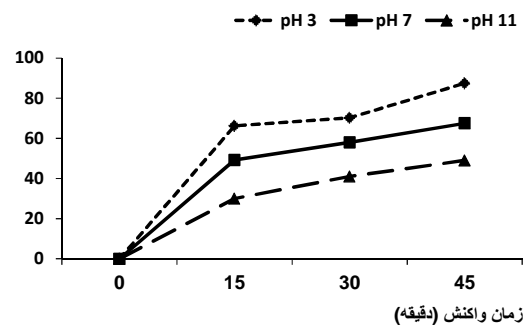
نمودار ۳: تأثیر غلظت‌های مختلف پرسولفات (برحسب mM) در حذف فنل در فرایند امواج فرابنفش / آهن (غلظت فنل ۵۰ mg/l، pH=3)

تأثیر غلظت‌های اولیه فنل در دامنه ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در حذف فنل بررسی شد. بدین منظور و با ثابت نگهداشتن متغیرهای بهره‌برداری در مقادیر pH برابر با ۳، پرسولفات برابر با ۲۵ میلی مول بر لیتر و غلظت آهن برابر با ۱۵ میلی مول بر لیتر تأثیر غلظت‌های متفاوت ماده آلی ارزیابی شد (نمودار ۴). در زمان صفر تا ۶۰ دقیقه از انجام آزمایشات با افزایش غلظت اولیه فنل کارایی حذف آن کاهش یافت. در غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر فنل در زمان ۳۰ دقیقه ۹۹ درصد ماده آلی حذف شد. این در حالی است که ۹۹ درصد حذف در زمان ۴۵ دقیقه برای غلظت ۲۰ میلی مول بر لیتر اتفاق افتاد. کارایی حذف فنل در مقادیر اولیه ۳۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر نیازمند افزایش زمان تماس بود و به ترتیب به ۹۸ درصد، ۹۶ درصد طی زمان ۴۵ و ۴۵ و ۶۰ دقیقه حاصل شد.



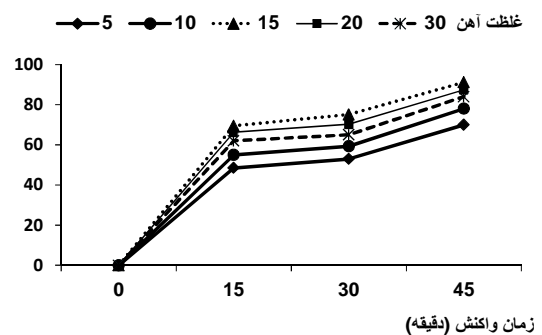
نمودار ۴: تأثیر غلظت‌های مختلف فنل (برحسب mg/l) در حذف آن در فرایند امواج فرابنفش / پرسولفات / آهن (پرسولفات ۲۵ میلی مول بر لیتر، آهن ۱۵ میلی مول بر لیتر، pH=3)

نتایج حذف فنل با اثر آهن، امواج فرابنفش و پرسولفات به صورت تنها و توأم پرسولفات، اشعه فرابنفش، آهن،



نمودار ۱: تأثیر pH های مختلف در حذف فنل در فرایند امواج فرابنفش / پرسولفات / آهن (غلظت فنل ۵۰ mg/l، پرسولفات ۵۰ میلی مول بر لیتر، آهن ۲ میلی مول بر لیتر)

نتایج تأثیر تغییرات غلظت اولیه آهن دوظرفیتی در فعال‌سازی پرسولفات در حضور امواج فرابنفش در حذف فنل تأثیر گذار بود (نمودار ۲). طی گذشت زمان ۴۵ دقیقه از انجام آزمایشات به ترتیب ۷۰ درصد، ۷۸ درصد، ۹۱/۲ درصد، ۸۷/۴ درصد و ۸۴ درصد ماده آلی در حضور ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ میلی مول بر لیتر آهن حذف شد. با افزایش غلظت آهن از ۵ تا ۱۵ میزان حذف فنل افزایش یافت و پس از آن با افزایش غلظت اولیه آهن میزان حذف مجدداً روند کاهشی داشت. لذا غلظت بهینه آهن در این مطالعه برابر با ۱۵ میلی مول بر لیتر انتخاب گردید.



نمودار ۲: تأثیر غلظت‌های مختلف آهن (برحسب mM) در حذف فنل در فرایند امواج فرابنفش / پرسولفات / آهن (غلظت فنل ۵۰ mg/l، پرسولفات ۵۰ میلی مول بر لیتر، pH=3)

نتایج تأثیر تغییرات غلظت پرسولفات در دامنه ۱۰ تا ۷۵ میلی مول بر لیتر در pH برابر با ۳، در حضور غلظت بهینه آهن و امواج فرابنفش در نمودار ۳ آمده است. کارایی حذف فنل به غلظت پرسولفات بستگی داشت. بیشترین مقدار حذف فنل با حضور ۲۵ میلی مول بر لیتر پرسولفات اتفاق افتاد که در زمان ۴۵ دقیقه ۹۸ درصد ماده آلی حذف شد. این در حالی است که با افزایش غلظت پرسولفات به ۵۰ میلی مول بر لیتر کارایی حذف کاهش و به

پرسولفات/آهن، اشعه فرابنفش/آهن و اشعه فرابنفش/پرسولفات در نمودار ۵ آمده است. در مقدار pH بهینه و غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر فنل با استفاده از امواج فرابنفش، پرسولفات و آهن به تنهایی طی زمان ۴۵ دقیقه به ترتیب ۴۰ درصد، ۱۰ درصد و ۴ درصد فنل کاهش یافت. نتایج مربوط به حذف فنل با استفاده از فرایندهای توام پرسولفات/آهن، اشعه فرابنفش/آهن و اشعه فرابنفش/پرسولفات در شرایط بهینه بهره برداری بیانگر آن است که با گذشت زمان ۴۵ دقیقه از انجام واکنش به ترتیب ۲۵/۶ درصد، ۴۵ درصد و ۶۰ درصد ماده آلی در فرایندهای مورد استفاده حذف گردید.

مقایسه این نتایج با فرایند توام امواج فرابنفش/پرسولفات/آهن بیانگر تاثیر بیشتر آن نسبت به سایر فرایندهای مورد مطالعه در این پژوهش بوده است. به نحوی که براساس میزان حذف می توان فرایندهای مورد استفاده را به صورت زیر دسته بندی نمود. امواج فرابنفش/آهن/پرسولفات < فرابنفش/پرسولفات < آهن / امواج فرابنفش < امواج فرابنفش < پرسولفات/آهن < پرسولفات < آهن دو ظرفیتی

جدول ۳: متغیرهای سینتیکی درجه اول کاذب در فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی فنل در شرایط بهینه بهره برداری

غلظت (mg/l)	معادله	K (1/min)	R ²
۲۰	Y=0.1034x	۱/۰۳۱ ۱۰ ^{-۱}	۰/۹۶۶۴
۵۰	Y=0.080x	۱ ۱۰ ^{-۲}	۰/۹۵۱۳
۷۵	Y=0.0532x	۵/۳۴ ۱۰ ^{-۲}	۰/۹۱

بحث

با توجه به نتایج این مطالعه تاثیر مقادیر متفاوت pH محیط در حضور پرسولفات، آهن و امواج فرابنفش بیانگر آن است که در محیط اسیدی نسبت به محیط خنثی و قلیایی در فرایند توام پرسولفات/آهن/ امواج فرابنفش میزان حذف ماده آلی بیشتر بود.

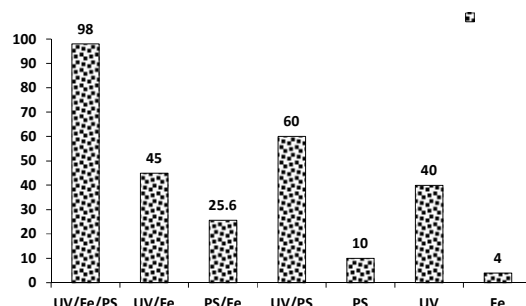
سرعت واکنش های شیمیایی به pH محیط بستگی داشته و pH محلول به طور مستقیم و غیرمستقیم بر اکسیداسیون مواد شیمیایی تاثیر گذار است (۲). در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، تغییرات pH از طریق تولید رادیکال های متنوع بر میزان اکسیداسیون مواد آلی تاثیر گذار است. هنگامی که محلولی تحت تاثیر عوامل مولد رادیکال قرار می گیرد؛ رادیکال های متنوعی می تواند تشکیل گردد که این امر ناشی از pH محلول های آبی است (۸).

مهم ترین علت تاثیر تغییرات pH محیط بر تجزیه ترکیبات آلی در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته نوع و میزان رادیکال تولیدی در این فرایند است (۱۲ و ۱۹). انتخاب نوع رادیکال تولید شده در فرایند فعال سازی پرسولفات به pH محلول بستگی دارد. به همین دلیل با توجه به نوع واکنش، محیط واکنش و نوع آلانینده ممکن است pH بهینه یک فرایند توام با پرسولفات با فرایند دیگر در شرایطی دیگر متفاوت باشد. بر اساس مطالعات انجام گرفته رادیکال های پرسولفات و هیدروکسیل مهم ترین رادیکال های تولید شده طی

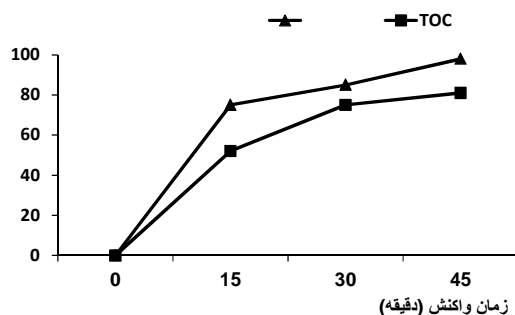
مقایسه این نتایج با فرایند توام امواج فرابنفش/پرسولفات/آهن بیانگر تاثیر بیشتر آن نسبت به سایر فرایندهای مورد مطالعه در این پژوهش بوده است. به نحوی که براساس میزان حذف می توان فرایندهای مورد استفاده را به صورت زیر دسته بندی نمود. امواج فرابنفش/آهن/پرسولفات < فرابنفش/پرسولفات < آهن / امواج فرابنفش < امواج فرابنفش < پرسولفات/آهن < پرسولفات < آهن دو ظرفیتی

مقایسه این نتایج با فرایند توام امواج فرابنفش/پرسولفات/آهن بیانگر تاثیر بیشتر آن نسبت به سایر فرایندهای مورد مطالعه در این پژوهش بوده است. به نحوی که براساس میزان حذف می توان فرایندهای مورد استفاده را به صورت زیر دسته بندی نمود.

امواج فرابنفش/آهن/پرسولفات < فرابنفش/پرسولفات < آهن / امواج فرابنفش < امواج فرابنفش < پرسولفات/آهن < پرسولفات < آهن دو ظرفیتی



نمودار ۵: مقایسه حذف فنل در شرایط بهینه بهره برداری در فرایندهای مختلف در زمان ۴۵ دقیقه (UV=اشعه فرابنفش، Fe=یون آهن، PS=پرسولفات)



نمودار ۶: مقایسه درصد حذف TOC و فنل در شرایط بهینه بهره برداری در فرایند امواج فرابنفش / پرسولفات / آهن

بر اساس نتایج حاصل از فرایند فعال سازی پرسولفات با استفاده از آهن در حضور امواج فرابنفش در شرایط بهینه بهره برداری که در نمودار ۶ نشان داده شده؛ با افزایش زمان تماس به تدریج و ضمن کاهش غلظت ماده آلی میزان کربن آلی کل

فرایند فعال‌سازی پرسولفات به‌شمار می‌روند که در pH قلیایی رادیکال هیدروکسیل، در pH خنثی هر دو رادیکال سولفات و هیدروکسیل و در pH اسیدی رادیکال سولفات در محیط واکنش غالب هستند (۱۷ و ۲۸). رادیکال‌های مذکور طی سه مکانیسم اصلی ربایش هیدروژن، افزودن هیدروژن و انتقال الکترون با ترکیبات آلی وارد واکنش شده و آنها را تجزیه می‌کنند. در این میان رادیکال هیدروکسیل تمایل بیشتری به انجام واکنش از طریق مکانیسم انتقال الکترون را دارد. در صورتی که رادیکال سولفات تمایل بیشتری جهت انجام واکنش با استفاده از دو روش ربایش هیدروژن و انتقال الکترون را دارد. از این رو انتخاب‌پذیری بیشتری نسبت به رادیکال هیدروکسیل خواهد داشت (۱۴ و ۲۰). چنانچه بیان شد در محیط‌های اسیدی رادیکال غالب سولفات است و به‌دلیل استفاده از دو مکانیسم تهاجمی یعنی ربایش هیدروژن و انتقال الکترون و از طرفی پایداری بیشتر در محیط تاثیرگذاری مناسبی در اکسیداسیون ترکیبات آلی دارد. اما وجود آب و حضور یون‌های هیدروکسیل ناشی از قلیایی نمودن محیط شرایط را برای تشکیل رادیکال هیدروکسیل فراهم می‌آورد که از یک سو پایداری کمتری نسبت به رادیکال سولفات دارد (کمتر از ۳ برابر) و از سوی دیگر بر خلاف محیط اسیدی که پتانسیل اکسیداسیون و احیا رادیکال هیدروکسیل در آن ۲/۷ ولت است به ۱/۸ ولت در محیط قلیایی می‌رسد که به‌مراتب کمتر از رادیکال پرسولفات با درجه اکسیداسیون ۲/۶۵ است و به همین دلیل بالا رفتن pH محلول منجر به کاهش ظرفیت اکسیداسیون می‌شود (۲۹). همچنین تشکیل رادیکال هیدروکسیل در محیط‌های قلیایی سبب می‌شود که این عامل نقش رادیکال اسکاونجر را ایفا نموده و واکنش آن با رادیکال پرسولفات منجر به تشکیل آنیون سولفات شود. از طرف دیگر در محیط‌های با pH بالا آنیون‌های سولفات تولید می‌شود که با رادیکال‌های فعال در یک سیستم واکنش داده و از طریق از بین بردن آنها باعث کاهش راندمان حذف آلاینده در سیستم مورد نظر می‌شوند. به این ترتیب آنیون سولفات که نقش از بین‌برنده رادیکال را دارا است؛ می‌تواند به کاهش راندمان حذف آلاینده‌ها کمک کند و در محیط‌های با pH قلیایی بیشتر تولید می‌شوند و به همین نسبت رادیکال هیدروکسیل به‌دلیل خاصیت الکتروفیلیکی بیشتر به آنیون‌ها چسبیده و بی‌اثر می‌شود (۸).

نتایج تاثیر تغییرات غلظت اولیه آهن دوظرفیتی در فعال‌سازی پرسولفات بیانگر تاثیر تغییرات غلظت اولیه آهن در فرایند حذف فنل در فرایند مورد مطالعه داشته است که بر این اساس با افزایش غلظت آهن از ۵ تا ۱۵ میزان حذف فنل افزایش یافت و پس از آن با افزایش غلظت آهن روند کاهشی داشت. به این ترتیب غلظت ۱۵ میلی‌مول بر لیتر به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید. بر این اساس آهن موجبات فعال‌سازی پرسولفات را فراهم آورد و از طریق تولید بیشتر رادیکال پرسولفات بر حذف ماده آلی تاثیرگذار خواهد بود. هرچند نتایج نشان داد با افزایش غلظت آهن به بیش از ۱۵ میلی‌مول بر لیتر میزان حذف کاهش یافت که می‌تواند ناشی از اثر رادیکال اسکاونجری آهن دوظرفیتی و تبدیل رادیکال پرسولفات پر قدرت به یون پرسولفات باشد (۲۲ و ۲۳ و ۲۵).

نتایج مطالعه حاضر با مطالعه Wei و همکاران که به منظور حذف بنتازون از ترکیبات آهن توام با پرسولفات استفاده نمودند؛ مطابقت دارد. در این مطالعه نیز با افزایش غلظت ذرات آهن از ۰/۹ تا ۴/۴ میلی‌مول بر لیتر سرعت واکنش افزایش یافت و با افزایش غلظت آهن به ۶/۲ میلی‌مول بر لیتر کارایی حذف مجدداً کاهش یافت (۲۱). در مطالعه Zhou و همکاران نیز تاثیر غلظت نانو ذره

فرایند فعال‌سازی پرسولفات به‌شمار می‌روند که در pH قلیایی رادیکال هیدروکسیل، در pH خنثی هر دو رادیکال سولفات و هیدروکسیل و در pH اسیدی رادیکال سولفات در محیط واکنش غالب هستند (۱۷ و ۲۸). رادیکال‌های مذکور طی سه مکانیسم اصلی ربایش هیدروژن، افزودن هیدروژن و انتقال الکترون با ترکیبات آلی وارد واکنش شده و آنها را تجزیه می‌کنند. در این میان رادیکال هیدروکسیل تمایل بیشتری به انجام واکنش از طریق مکانیسم انتقال الکترون را دارد. در صورتی که رادیکال سولفات تمایل بیشتری جهت انجام واکنش با استفاده از دو روش ربایش هیدروژن و انتقال الکترون را دارد. از این رو انتخاب‌پذیری بیشتری نسبت به رادیکال هیدروکسیل خواهد داشت (۱۴ و ۲۰). چنانچه بیان شد در محیط‌های اسیدی رادیکال غالب سولفات است و به‌دلیل استفاده از دو مکانیسم تهاجمی یعنی ربایش هیدروژن و انتقال الکترون و از طرفی پایداری بیشتر در محیط تاثیرگذاری مناسبی در اکسیداسیون ترکیبات آلی دارد. اما وجود آب و حضور یون‌های هیدروکسیل ناشی از قلیایی نمودن محیط شرایط را برای تشکیل رادیکال هیدروکسیل فراهم می‌آورد که از یک سو پایداری کمتری نسبت به رادیکال سولفات دارد (کمتر از ۳ برابر) و از سوی دیگر بر خلاف محیط اسیدی که پتانسیل اکسیداسیون و احیا رادیکال هیدروکسیل در آن ۲/۷ ولت است به ۱/۸ ولت در محیط قلیایی می‌رسد که به‌مراتب کمتر از رادیکال پرسولفات با درجه اکسیداسیون ۲/۶۵ است و به همین دلیل بالا رفتن pH محلول منجر به کاهش ظرفیت اکسیداسیون می‌شود (۲۹). همچنین تشکیل رادیکال هیدروکسیل در محیط‌های قلیایی سبب می‌شود که این عامل نقش رادیکال اسکاونجر را ایفا نموده و واکنش آن با رادیکال پرسولفات منجر به تشکیل آنیون سولفات شود. از طرف دیگر در محیط‌های با pH بالا آنیون‌های سولفات تولید می‌شود که با رادیکال‌های فعال در یک سیستم واکنش داده و از طریق از بین بردن آنها باعث کاهش راندمان حذف آلاینده در سیستم مورد نظر می‌شوند. به این ترتیب آنیون سولفات که نقش از بین‌برنده رادیکال را دارا است؛ می‌تواند به کاهش راندمان حذف آلاینده‌ها کمک کند و در محیط‌های با pH قلیایی بیشتر تولید می‌شوند و به همین نسبت رادیکال هیدروکسیل به‌دلیل خاصیت الکتروفیلیکی بیشتر به آنیون‌ها چسبیده و بی‌اثر می‌شود (۸).

از دیگر دلایل عدم اثربخشی فرایند مورد نظر در محیط‌های قلیایی تبدیل رادیکال سولفات به رادیکال هیدروکسیل است که در این شرایط پتانسیل اکسیداسیون - احیاء رادیکال هیدروکسیل با افزایش pH کاهش پیدا می‌کند. لذا قدرت اکسیداسیون آن نیز کاهش می‌یابد (۱۶).

مشابه نتایج این پژوهش Liang و Wang (۲۸) pH محلول را یکی از عوامل تاثیرگذار در فرایند حذف ترامتیل آمونیوم

تایید کرده است که افزایش غلظت اولیه سبب کاهش میزان حذف می‌شود و راه‌حل این موضوع را افزایش مدت زمان انجام واکنش دانسته است. وانگ و همکاران در فرایند حذف ماده آلی در غلظت‌های مختلف ۰/۲۵ تا ۰/۱ مول بر لیتر گزارش نمودند که راندمان حذف در شرایط بهینه بهره‌برداری از ۸۷/۵ تا ۳۲/۲ درصد متفاوت بود. دلیل عمده را این گونه بیان نمودند که در محیط با غلظت پایین ماده آلی رادیکال‌های تولیدی از مقدار مصرف شده جهت تجزیه بیشتر است و از طرفی شانس ماده آلی برای برخورد و تماس افزایش می‌یابد و همین عامل منجر به افزایش کارایی فرایند می‌شود. در حالی که با افزایش غلظت ماده آلی تعداد رادیکال‌های واکنش‌دهنده کاهش یافته و ماده آلی شانس برای برخورد و واکنش با رادیکال‌های تولیدی ندارد (۲۸). از طرف دیگر افزایش غلظت آلاینده باعث تولید بیشتر محصولات جانبی ناشی از اکسیداسیون خواهد شد که این ترکیبات مصرف‌کننده مقادیر بیشتری از رادیکال آزاد خواهند بود (۳۰). نتیجه مطالعه درویشی و همکاران نیز بیانگر تاثیر غلظت‌های اولیه ماده آلی در حذف آن با استفاده از فرایند امواج فراصوت و نانو اکسید منیزیم بوده است. در این مطالعه با افزایش غلظت ماده آلی از ۲ تا ۱۵ میلی‌گرم در لیتر سرعت واکنش از ۰/۰۲ به ۰/۰۵ بر دقیقه کاهش یافت (۳۱).

در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته ترکیبات آلی به آب و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌شوند. هرچند در این میان ترکیبات حدوداً متوسطی تولید می‌گردد که به کندی تجزیه می‌شوند. پس بنا بر این اصل که معدنی‌سازی کندتر از حذف انجام می‌شود؛ برای حذف کامل و نزدیک شدن به معدنی‌سازی مدت زمان انجام واکنش باید افزایش یابد. در فرایند فتوکاتالیستی مطالعه حاضر میزان معدنی‌سازی از طریق اندازه‌گیری کل کربن آلی تعیین شد. در مطالعه درویشی و همکاران در شرایط بهینه بهره‌برداری سرعت حذف ماده آلی و حذف TOC به ترتیب ۰/۰۱۴ و ۰/۰۰۷ بر دقیقه در زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه بود (۳۱). در مطالعه Jorfi و همکاران (۳۲) حذف رنگ آزو با استفاده از فرایند UVA/MgO مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج اعلام شده در غلظت نانو اکسید منیزیم برابر با ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان تماس ۶۰ دقیقه راندمان حذف رنگ و TOC به ترتیب به میزان ۹۹ درصد و ۸۲ درصد تعیین شد. همچنین نتایج بیانگر آن بود که حذف ۹۸ درصدی TOC در زمان ۳۰۰ دقیقه از انجام واکنش حادث گردید. سرعت انجام واکنش‌های شیمیایی را می‌توان با استفاده از تعیین سینتیک واکنش‌ها مشخص نمود. سرعت واکنش تغییر غلظت واکنش‌دهنده‌ها در زمان است که به عوامل متعددی نظیر غلظت و طبیعت واکنش‌دهنده، حالت فیزیکی، دما و حضور کاتالیزور بستگی دارد. سینتیک واکنش‌های شیمیایی معمولاً از نوع درجه صفر، یک، دو و شبه درجه یک و دو

آهن را در فعال‌سازی پرسولفات حایز اهمیت دانسته شد. به طوری که با افزایش غلظت آهن از ۰/۱ به ۰/۵ گرم در لیتر در حضور ۰/۲ میلی‌لیتر پرسولفات راندمان حذف از ۳۰ به ۹۱ درصد طی زمان ۶۰ دقیقه رسید (۲۴).

در فرایند اکسیداسیون پیشرفته نوع و غلظت ماده اکسیدکننده یکی از عوامل موثر در حذف ترکیبات آلی است. آنیون پرسولفات یکی از عوامل اکسیداسیون دو الکترونی است که در حضور فعال‌کننده‌ها به رادیکال سولفات با قدرت اکسیداسیون و احیای بالا تبدیل می‌شود. رادیکال پرسولفات تولید شده یکی از تاثیرگذارترین عوامل اکسیدکننده است که توانایی تجزیه ترکیبات آلی مقاوم به دی‌اکسید کربن، آب و اسیدهای معدنی را دارد. این رادیکال نه تنها توانایی حمله به ترکیبات آلی به صورت مستقیم و تجزیه آنها را دارد؛ بلکه قادر است به صورت غیرمستقیم با آب و یون‌های هیدروکسیل وارد واکنش شده و رادیکال هیدروکسیل تولید نماید که خود عامل مهم در تجزیه مواد آلی به‌شمار می‌رود (۲۳ و ۲۴).

در مطالعه حاضر کارایی حذف فنل به غلظت پرسولفات بستگی داشت. بیشترین مقدار حذف فنل با حضور ۲۵ میلی‌مول بر لیتر پرسولفات اتفاق افتاد. به طوری که در زمان ۴۵ دقیقه ۹۸ درصد ماده آلی حذف شد. این در حالی است که با افزایش غلظت پرسولفات به ۵۰ میلی‌مول بر لیتر کارایی حذف کاهش و به ۹۱/۲ درصد رسید. فاضلاب صنایع تولیدکننده ترکیبات فنلی اغلب دارای غلظت‌های مختلفی از فنل هستند که بررسی راندمان حذف فنل به عنوان تابعی از غلظت اولیه آن در واکنش‌های اکسیداسیون بسیار حایز اهمیت است. در مطالعه حاضر غلظت اولیه فنل عامل مهم و تاثیرگذاری در میزان حذف بود. به نحوی که با افزایش غلظت اولیه ماده آلی راندمان حذف در هر دو فرایند کاهش چشمگیری یافت. در واقع افزایش غلظت اولیه آلاینده در شرایط بهینه بهره‌برداری به دو دلیل عملکرد فرایند را تحت تاثیر قرار می‌دهد. نخست آن که در مقادیر ثابت رادیکال سولفات تولید شده با افزایش غلظت آلاینده میزان تماس و مواجهه با رادیکال آزاد کاهش یافته و در نتیجه سرعت اکسیداسیون کاهش می‌یابد. در ثانی افزایش غلظت آلاینده باعث تولید بیشتر محصولات جانبی ناشی از اکسیداسیون خواهد شد که این ترکیبات مصرف‌کننده مقادیر بیشتری از رادیکال آزاد خواهند بود (۲۱ و ۲۶). در این شرایط افزایش زمان تماس یکی از راه‌های غلبه بر مشکل است. راه حل دیگر افزایش غلظت ماده اکسیدان است. هرچند این احتمال وجود دارد که در غلظت‌های بالای ماده اکسیدان تکرر رادیکال آزاد پرسولفات منجر به تسهیل واکنش با سایر رادیکال‌های پرسولفات شده و همین عاملی برای کاهش راندمان باشد. نتایج سایر مطالعات نیز این نکته را

انطباق داشته و در مقادیر فنل بیش از ۵۰ میلی گرم در لیتر می‌تواند به‌عنوان پیش تصفیه مورد استفاده قرار گیرد.

نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که فرایند توام پرسولفات / آهن دوظرفیتی / اشعه فرابنفش توانایی حذف مقادیر مختلف فنل را دارا است. لذا امکان استفاده از این فرایند در حذف فنل به تنهایی یا به‌عنوان پیش تصفیه در تصفیه فاضلاب صنایع وجود دارد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی (شماره ۹۵۰۳۲۵۱۵۴۷) مصوب معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان بود و با حمایت مادی و معنوی آن معاونت محترم به انجام رسید که در اینجا سپاس خود را اعلام می‌داریم.

References

- Bahrami Asl F, Kermani M, Farzadkia M, Esrafilii A, Salahshour Arian S, mokammel A et al. Removal of Metronidazole from Aqueous solution using ozonation process. J Mazandaran Univ Med Sci. 2015; 24(121): 131-40. [Article in Persian]
- Ao X, Liu W. Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: peroxy monosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide. Chemical Engineering Journal. 2017 Apr; 313: 629-37. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.089>
- Maleki A, Khadem Erfan MB, Seyed Mohammadi AM, Ebrahimi R. Application of commercial powdered activated carbon for adsorption of carbolic acid in aqueous solution. Pak J Biol Sci. 2007; 10(14): 2348-52. doi: 10.3923/pjbs.2007.2348.2352
- Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. J Hazard Mater. 2008 Dec; 160(2-3): 265-88. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.045
- Ayisha Sidiqia M, Kanmani S Degradation of phenolic wastewaters by UV-LED/H₂O₂/Nano-TiO₂. Int J Eng Technol Manag Appl Sci. 2015; 3(8): 73-80.
- National Primary Drinking Water Regulations Complete. EPA 816-F-09-004. MAY 2009.
- Poulopoulos SG, Korologos CA, Boulamanti A, Philippopoulos CJ. Treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions by wet oxidation. Water Res. 2007 Mar; 41(6): 1263-68. doi: 10.1016/j.watres.2006.12.038
- Seid-mohammadi A, Asgari G, Poormohammadi A, Ahmadian M, Rezaevahidian H. Removal of phenol at high concentrations using UV/Persulfate from saline Wastewater. Desalination and Water Treatment. 2016; 57(42): 19988-95. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1102770>
- Roostaei N, Tezel FH. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. J Environ Manage. 2004; 70(2): 157-64.
- Asgari G, Seidmohammadi A, Chavoshani A. Pentachlorophenol removal from aqueous solutions by microwave/persulfate and microwave/H₂O₂: A comparative kinetic study. J Environ Health Sci Eng. 2014; 12: 94. doi: 10.1186/2052-336X-12-94
- Mustafa YA, Shihab AH. Removal of 4-chlorophenol from wastewater using a pilot-scale advanced oxidation process. Desalination and Water Treatment. 2013; 51(34-36): 6663-75. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.765362>
- Seidmohammadi A, Asgari G, Torabi L. [Removal of Metronidazole using ozone activated persulfate from aqua

کاذب هستند. در فرایندهای تجزیه فتوکاتالیستی مدل سینتیک معادله درجه اول کاذب Langmuir-Hinshelwood برای تعیین سینتیک تجزیه ترکیبات آلی به‌ویژه ترکیبات فنلی پیشنهاد شده است (۳۳). در مطالعه حاضر مدل سینتیک درجه اول کاذب مدل مناسبی برای توصیف سرعت واکنش بود و برای تمامی غلظت‌های فنل این مدل به خوبی برازش داده شد. همچنین با افزایش غلظت اولیه ماده آلی ثابت سرعت واکنش روندی نزولی داشت که نیازمند زمان تماس بیشتر برای حذف فنل در غلظت‌های بالاتر را نشان می‌دهد. با ملاحظه مقادیر فنل خروجی از راکتور در شرایط بهینه بهره‌برداری و مقایسه آن با استانداردهای موجود، نتایج این مطالعه بیانگر آن است که در مقادیر متفاوت غلظت اولیه فنل تا ۵۰ میلی گرم در لیتر این فرایند با استانداردهای زیست محیطی

solutions in presence of ultrasound]. J Mazandaran Univ Med Sci. 2016; 26(143): 160-73. [Article in Persian]

13. Wang Y, Zhang H, Chen L, Wang Sh, Zhang D. Ozonation combined with ultrasound for the degradation of tetracycline in a rectangular air-lift reactor. Sep Purif Technol. 2012; 84: 138-46. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.035>

14. Lin YT, Liang C, Chen JH. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. Chemosphere. 2011 Feb; 82(8): 1168-72. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.12.027

15. Liu CS, Shih K, Sun CX, Wang F. Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate. Sci Total Environ. 2012 Feb; 416: 507-12. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.12.004

16. Rao YF, Qu L, Yang H, Chu W. Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process. J Hazard Mater. 2014 Mar; 268: 23-32. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.010

17. Naim S, Ghauch A. Ranitidine abatement in chemically activated persulfate systems: Assessment of industrial iron waste for sustainable applications. Chemical Engineering Journal. 2016 Mar; 288: 276-88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.101>

18. Kang J, Duan X, Zhou L, Sun H, Tade MO, Wang Sh. Carbocatalytic activation of persulfate for removal of antibiotics in water solutions. Chemical Engineering Journal. 2016 Mar; 288: 399-405. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.040>

19. Zazo JA, Pliego G, García-Muñoz P, Casas JA, Rodriguez JJ. UV-LED assisted catalytic wet peroxide oxidation with a Fe (II)-Fe (III)/activated carbon catalyst. Applied Catalysis B: Environmental. 2016 Sep; 192: 350-56. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.010>

20. Weng C-H, Ding F, Lin Y-T, Liu N. Effective decolorization of polyazo direct dye Sirius Red F3B using persulfate activated with Fe₀ aggregate. Sep Purif Technol. 2015 Jun; 147: 147-55. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.062>

21. Wei X, Gao N, Li C, Deng Y, Deng S, Li L. Zero-Valent iron activation of persulfate (PS) for oxidation of bentazon in water. Chemical Engineering Journal. 2016 Feb; 285: 660-70. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.120>

22. Seidmohammadi A, Amiri R, Faradmal J, Lili M, Asgari Gh. UVA-LED assisted persulfate/nZVI and hydrogen peroxide/nZVI for degrading 4-chlorophenol in aqueous solutions. Korean Journal of Chemical Engineering. 2018; 35(3): 694-701. doi: 10.1007/s11814-017-0317-5

23. Hussain I, Zhang Y, Huang S, Du X. Degradation of

- p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal*. 2012 Sep; 203: 269-76. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.120>
24. 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. *J Hazard Mater*. 2013 Dec; 263 Pt 2: 422-30. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.09.056
25. Rodriguez S, Vasquez L, Costa D, Romero A, Santos A. Oxidation of orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI). *Chemosphere*. 2014 Apr; 101: 86-92. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.12.037
26. Nie M, Yan C, Li M, Wang X, Bi W, Dong W. Degradation of chloramphenicol by persulfate activated by Fe²⁺ and zerovalent iron. *Chemical Engineering Journal*. 2015 Nov; 279: 507-15. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.055>
27. APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st Edition. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC. 2005.
28. Wang CW, Liang C. Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation. *Chemical Engineering Journal*. 2014 Oct; 254: 472-78. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.116>
29. Luo C, Jiang J, Ma J, Pang S, Liu Y, Song Y, Guan C, et al. Oxidation of the odorous compound 2,4,6-trichloroanisole by UV activated persulfate: Kinetics, products, and pathways. *Water Res*. 2016 Jun; 96: 12-21. doi: 10.1016/j.watres.2016.03.039
30. Wang S, Zhou N. Removal of carbamazepine from aqueous solution using sono-activated persulfate process. *Ultrason Sonochem*. 2016 Mar; 29: 156-62. doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.09.008
31. Darvishi Cheshmeh Soltani R, Safari M, Mashayekhi M. Sonocatalyzed decolorization of synthetic textile wastewater using sonochemically synthesized MgO nanostructures. *Ultrason Sonochem*. 2016 May; 30: 123-31. doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.11.018
32. Jorfi S, Barzegar G, Ahmadi M, Darvishi Cheshmeh Soltani R, Alah Jafarzadeh Haghighifard N, Takdastan A, et al. Enhanced coagulation-photocatalytic treatment of Acid red 73 dye and real textile wastewater using UVA/synthesized MgO nanoparticles. *J Environ Manage*. 2016 Jul; 177: 111-18. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.04.005
33. Vinu R, Madras G. Kinetics of simultaneous photocatalytic degradation of phenolic compounds and reduction of metal ions with nano-TiO₂. *Environ Sci Technol*. 2008 Feb; 42(3): 913-19.