نشریه علمی علوم و فناوری رنگ
Journal of Color Science and Technology
www.jcst.icrc.ac.ir

available online @ www.jcst.icrc.ac.ir
نشریه علمی علوم و فناوری رنگ/ ۱۵ (۱۴۰۰)۳، ۲۲۳ـ۲۱۵
نوع مقاله: پژوهشی
20.1001.1.17358779.1400.15.3.6.5

مقایسه روش‌های اکسیداسیون پیشرفته(AOPs) پرسولفات در حذف رنگ از پساب شهری

تارخ خدادادی[۱]، عیسی سلگی[۲*]، ثمر مرتضوی[۳]، حشمت‌اله نورمرادی[۴]

۱-دانشجوی دکتری، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، صندوق پستی: ۹۵۸۶۳-۶۵۷۱۹.
۲- دانشیار، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، صندوق پستی: ۹۵۸۶۳-۶۵۷۱۹.
۳- استادیار، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، صندوق پستی: ۹۵۸۶۳-۶۵۷۱۹.
۴- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایلام، ایلام، ایران، صندوق پستی: ۶۹۳۱۱-۳۴۶۸۱.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۶/۱۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۴۰۰/۹/۲۰

چکیده

معمولا روش‌های متداول تصفیه فاضلاب نمی‌توانند پسابی با استانداردهای مورد نیاز سازمان‌های محیط‌زیستی را برآورده نمایند. لذا در این مطالعه کارایی روش‌های اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از پرسولفات و به کمک عوامل فعال‌کننده پراکسیدهیدروژن، پرتو فرابنفش و ازن در تصفیه تکمیلی فاضلاب شهری بررسی شد. همچنین تاثیر زمان تماس، pH محیط واکنش و نسبت مولی اکسنده‌ها در میزان حذف رنگ از پساب فاضلاب ارزیابی شد. نتایج نشان داد که بالاترین میزان حذف آلاینده‌ها در نسبت مولی ۱،۰۶ به ۱ پراکسیدهیدروژن به پرسولفات در هر سه فرآیند پرسولفات/پراکسیدهیدروژن، پرسولفات/پراکسیدهیدروژن/پرتو فرابنفش و پرسولفات/پراکسید هیدروژن/ازن در حذف رنگ از پساب فاضلاب شهری به دست آمد. همچنین در تمامی فرآیندها بالاترین میزان حذف رنگ در pH قلیایی (۹) به دست آمد. مقایسه بین فرآیندها نشان داد که کارایی آنها به صورت پرسولفات/پراکسیدهیدروژن > پرسولفات/پراکسیدهیدروژن/پرتو فرابنفش > پرسولفات/پراکسید هیدروژن/ازن بود. براساس نتایج این مطالعه؛ استفاده از عوامل فعال‌کننده همراه با پرسولفات در تصفیه فاضلاب تاثیر بسزایی در حذف آلاینده‌های آن از جمله رنگ پساب دارد. لذا تصفیه تکمیلی توسط فرآیندهای انجام شده در این مطالعه راهکاری مناسب برای استفاده مجدد از پساب در کشاورزی و آبزی‌پروری می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: پرسولفات، اکسیداسیون پیشرفته، فاضلاب شهری، رنگ، پراکسیدهیدروژن، ازن

Comparison of Advanced Oxidation Methods (AOPs) of Persulfate in Removal of Color in Municipal Wastewater

T. Khodadadi[1], E. Solgi [1]*, S. Mortazavi[1], H. Nourmoradi[2]

1- Department of Environment, Faculty of Natural Resources and Environment, Malayer University, P. O. Box: 65719-95863, Malayer,Iran

2- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ilam University of Medical Sciences, P.O. Box: 34681-69311, Ilam, Iran

Received: 05-01-2020 Accepted: 01-09-2020 Available online: 11-12-2021

Abstract

Conventional wastewater treatment methods usually cannot meet the standards required by environmental organizations. Therefore, in this study, the efficiency of advanced oxidation methods using persulfate by various activators of hydrogen peroxide, UV, and ozone in the tertiary treatment of municipal wastewater was investigated. Also, the effects of contact time, solution pH, and the molar ratio of oxidants on the color removal were evaluated. The results showed that the highest color removal was obtained in $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ with a molar ratio of 1.06 to 1 for three processes of $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$, $UV/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ and $O_3/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ in solution pH of 9. A comparison of different systems showed the highest color removal efficiency followed the order of $O_3/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ >$UV/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ >$H_2O_2/S_2O_8^{2-}$. The results showed that activating agents and persulfate have a significant effect on the removal of color in wastewater treatment. Therefore, tertiary wastewater treatment by these processes can effectively reuse wastewater in agriculture and aquaculture. J. Color Sci. Tech. 15(2021), 215-223© Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Persulfate, Advanced oxidation, Urban wastewater, Color, Hydrogen peroxide, Ozone.

***Corresponding author: e.solgi@malayeru.ac.ir**

۱ـ مقدمه

منابع تولید فاضلاب انواع فعالیت‌های گوناگون انسانی مانند فعالیت‌های صنعتی، تجاری و خانگی می‌باشند. با گسترش سریع جمعیت، توسعه شهرها، افزایش تعداد صنایع و نیاز به تامین آب خانگی، میزان تولید فاضلاب به همان نسبت افزایش یافته است. پساب‌های خروجی از تصفیه‌خانه‌های شهری با انواع آلاینده‌های گوناگون؛ اصلی‌ترین عامل آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی می‌باشند. امروزه با بهبود استانداردهای زندگی افراد جامعه و تولید فاضلاب‌های گوناگون؛ مدیریت فاضلاب‌های خانگی به یک مشکل بزرگ تبدیل شده است. به طوری که در بعضی نقاط دنیا فاضلاب‌های خانگی را بدون هیچگونه تصفیه‌ی مناسبی در زهکش‌ها، مسیل‌ها، رودخانه‌ها یا دریاچه‌ها دفع می‌کنند [۱]. این عمل باعث ایجاد مشکلاتی مانند شکوفایی جلبکی[1]، افزایش هزینه تصفیه آب، کاهش ارزش تفریحی آب، خطرات بهداشتی برای انسان و دام، افزایش کدورت، تغییر رنگ آب، کاهش اکسیژن محلول، تغییرات نامطلوب در محیط‌زیست آبزی و از بین رفتن آبزیان به دلیل ورود میکروارگانیسم‌ها و مواد آلی و معدنی می‌شود. لذا در جهت جلوگیری از خطرات و مشکلات اینگونه فاضلاب‌ها؛ بایستی آنها را قبل از تخلیه در منابع آب، به روش‌های مناسب تصفیه نمود. انتخاب نوع فرآیند تصفیه به خصوصیات فاضلاب و نوع کاربرد و استفاده مجدد از آن بستگی دارد [۱]. با پیشرفت سریع، توسعه، پذیرش و استفاده گسترده از فن‌آوری‌های تصفیه؛ استفاده از فاضلاب تصفیه شده در کشورهای توسعه‌یافته افزایش یافته است و به دلیل مشکلات ناشی از کمبود آب؛ در خیلی از نقاط جهان استفاده مجدد از پساب را در دستور کار خود قرار داده‌اند [۲].

از ۵۴۷٫۸، ۳ مترمکعب فاضلاب تولیدی ایران در سال ۲۰۱۰ فقط ۱۶۲٫۳، ۱ میلیون مترمکعب جمع‌آوری و ۸۲۰٫۷ میلیون مترمکعب از آن تصفیه شده است [۳]، از طرف دیگر خیلی از روش‌های تصفیه بیولوژیکی از جمله لجن فعال، صافی چکنده، لاگون هوادهی و برکه تثبیت موجود در ایران و دیگر نقاط جهان توانایی تصفیه مناسب فاضلاب‌ها را نداشته و نمی‌توانند پسابی مطابق با استانداردهای محیط زیستی برای دفع در بدنه‌های آبی تامین نمایند؛ به طوری که برای استفاده مجدد از این پساب‌ها نیاز به تصفیه تکمیلی با استفاده از روش‌های دیگر مانند فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته[2] (AOP) می‌باشد [۴].

پرسولفات یکی از اکسنده‌های مورد استفاده در فرآیندهای تصفیه پیشرفته است که در طی سالیان اخیر به طور گسترده‌ای برای تصفیه آب و فاضلاب به آن توجه شده است [۵]. همچنین چندین مطالعه کارایی روش پرسولفات را در حذف رنگ و بهبود تجزیه زیستی انواع مختلف شیرابه محل‌های دفن زباله[3] را گزارش نموده‌اند [۶]. یون پرسولفات ($S_2O_8^{2-}$) یکی از قوی‌ترین اکسنده‌ها با پتانسیل اکسیداسیون ۲٫۱ ولت می‌باشد که بعد از فعال شدن؛ رادیکال‌های آزاد سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) با پتانسیل اکسیداسیون قوی‌تر (۳٫۱-۲٫۷ ولت) را تولید می‌کند. این اکسنده قادر به تخریب تعداد زیادی از آلاینده‌های پایدار و سمی در فاضلاب، آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌باشد که پس از واکنش، محصولات جانبی تولید شده (معمولا یون‌های سولفات)؛ خطر محیط‌زیستی چندانی ندارند [۷].

سازوکارهای متعددی جهت فعال‌سازی یون پرسولفات و ایجاد رادیکال آزاد پرسولفات با پتانسیل اکسیداسیون بالا کاربرد دارند [۷]. به عبارت دیگر، جهت فعال‌سازی یون پرسولفات از ترکیبات متفاوتی مانند $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$، $O_3/S_2O_8^{2-}$، $MnO_4^-/S_2O_8^{2-}$، $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$، $UV/S_2O_8^{2-}$ و غیره استفاده می‌شود [۶، ۷]. تاکنون کارایی استفاده از پراکسیدهیدروژن (H_2O_2) برای فعال کردن یون پرسولفات و در جهت تصفیه تکمیلی فاضلاب (پساب) گزارش نشده است. لذا در این مطالعه برای بررسی و مقایسه کارایی فرآیندهای مختلف پرسولفات و اثرات متفاوت فعال‌کننده‌ها[4] در کارایی آن؛ اکسنده پراکسیدهیدروژن (H_2O_2) بصورت ثابت استفاده و اثرات تشدیدکنندگی اشعه فرابنفش (UV) در طول موج ۲۵۴ nm و گاز ازن (O_3) در حذف رنگ پساب تصفیه‌خانه ارزیابی و مقایسه گردید. مقدار رنگ پساب قبل و بعد از آزمایش هر سه فرآیند $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$، $UV/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ و $O_3/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ / اندازه‌گیری شد.

۲ـ بخش تجربی

۲ـ۱ـ مواد

همه آزمایشات در دمای اتاق (۲۵ °C) و برای هر سه فرآیند $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$، $UV/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ و $O_3/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ به ترتیب بوسیله دستگاه جارتست، بشر و گازشوی (به عنوان راکتور) انجام شدند. پرسولفات سدیم ($Na_2S_2O_8$) با مولاریته $g.mol^{-1}$ ۲۳۸٫۰۹ و هیدروژن پراکسید (H_2O_2) با مولاریته $g.mol^{-1}$ ۳۴٫۰۰ مورد استفاده جهت اکسیداسیون پساب، از شرکت مرک (کشور آلمان) خریداری شدند.

در فرآیند $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ برای تامین محلول ($H_2O_2/S_2O_8^{2-}$) در نسبت‌های مولار ۰٫۳۵ به ۱، ۰٫۷به۱، ۱٫۰۶ به۱، ۱٫۴۲ به۱، ۱٫۷۸ به ۱ و ۲ به ۱، به ترتیب از ۰٫۰۳۵ (۱٫۱۹ mg/l)، ۰٫۰۷ (۲٫۳۸ mg/l)، ۰٫۱۰۶ (۳٫۶۰۴ mg/l)، ۰٫۱۴۲(۴٫۸۲۸ mg/l)، ۰٫۱۷۸ (۶٫۰۵۲ mg/) و H_2O_2 ۰٫۲ $mmolL^{-1}$ (۶٫۸۰۰ mg/l) از پراکسید هیدروژن ۳۰٪ و $S_2O_8^{2-}$ ۰٫۱ mmolL$^-$ (۱۹٫۲۰۹ mg/l) استفاده شد. به وسیله

1 -Eutrophication
2 -Advanced oxidation process
3- Landfill
4- Activators

قطره‌چکان از اسید هیدروکلریک ۳۷٪ و هیدرواکسید سدیم ۳۳٪ به نمونه‌های پساب راکتورها افزوده و pH آنها تنظیم شد.

نسبت مولی مناسب فرآیند $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ در pH اولیه پساب (۷٫۶۵) و زمان تماس ۱۸۰ min در یک بشر ۰٫۵ l (ارتفاع ۰٫۲۲ mm و قطر داخلی ۰٫۱۲ mm) تعیین شد. برای ایجاد محیط یکنواخت از یک همزن مغناطیسی (IKA® RH Basic2, Germany) با سرعت متوسط استفاده گردید.

پس از تایید نسبت مولار بهینه $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$؛ اثرات زمان تماس (۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه) در بهترین نسبت $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین طریق که مقادیر ثابت از نسبت بهینه به تمامی راکتورها افزوده و سپس در زمان‌های تعریف شده عمل انعقاد و لخته‌سازی ارزیابی شد. پس از به دست آوردن زمان بهینه حذف؛ pH راکتورها در مقادیر ۴، ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹ تنظیم و تاثیر pH بر میزان حذف تعیین گردید.

بررسی‌ها نشان می‌دهد که رابطه تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل و سولفات در واکنش‌های $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ به صورت رابطه‌های (۱-۳) است [۸].

$$S_2O_8^{2-}+H_2O\rightarrow 2HSO_4^- +1.2O_2 \quad (۱)$$

$$H_2S_2O_8+H_2O\rightarrow H_2SO_5+H_2SO_4 \quad (۲)$$

$$H_2SO_5+H_2O\rightarrow H_2O_2+H_2SO_4 \quad (۳)$$

پرسولفات طبق واکنش شماره ۲ در محیط‌های اسیدی، خنثی و بازی تجزیه می‌شود در حالیکه واکنش شماره ۳ فقط در محیط‌های خیلی اسیدی انجام می‌شود.

فرآیند $UV/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ نیز همانند فرآیند $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ انجام شد با این تفاوت که از چهار لامپ فشار متوسط فرابنفش (Philips, 6W, UV-C, 254nm) بصورت عمودی در قسمت داخلی و پیرامونی بشر (به عنوان راکتور) استفاده و در داخل شیشه شفاف کوارتز قرار داده شدند. جهت جلوگیری از پراکنش و پرت انرژی و بازدارندگی اثرات مضر پرتو فرابنفش، اطراف بشر به صورت کامل با فویل آلومینیومی پوشانده شد.

پرتو فرابنفش با فعال‌سازی یون پرسولفات و پراکسیدهیدروژن و تبدیل آنها به رادیکال پرسولفات و پراکسید؛ در تخریب مواد آلی در محیط مائی مؤثر می‌باشد (رابطه‌های ۴ و ۵) [۸، ۹].

$$H_2O_2+UV\rightarrow HO\bullet+HO\bullet \quad (۴)$$

$$S_2O_8^{2-}+UV\rightarrow SO_4\bullet^-+SO_4\bullet^- \quad (۵)$$

همچنین در حضور فعال‌کننده‌های پرتو فرابنفش و گاز ازن، یون پرسولفات طبق رابطه ۶ به رادیکال آزاد سولفات کاتالیز می‌شود.

$$S_2O_8^{2-}+O_3 \textit{ or } UV\rightarrow SO_4^-\bullet+ (SO_4^-\bullet \text{ or } SO_4^{2-}) \quad (۶)$$

همانند فرآیند $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$، در فرآیند $O_3/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ از دو ظرف گازشوی[1] به عنوان راکتور (Schott Duran, Germany) با حجم مؤثر ۰٫۵ L و در حالت سری انجام شد [۱۰]. از ژنراتور ازن (مدل MOG-5G/H, Arda, France) و منبع هوا برای تولید و انتقال ازن به راکتور با سرعت جریان ۱/۶ گرم در ساعت استفاده شد. مقدار ازن با استفاده از روش استاندارد شماره E۲۳۵۰ [۱۰] اندازه‌گیری شد.

تحقیقات نشان می‌دهد که استفاده از ازن به عنوان فعال‌کننده به ترتیب باعث تولید ۰٫۴۳±۰٫۱ mol و ۰٫۴۵±۰٫۱ mol رادیکال آزاد $SO_4^{-\bullet}$ و $OH^\bullet$ به ازای هر مول ازن می‌گردد. بدین طریق که در ابتدا گاز ازن باعث تولید ترکیبات واسط (رابطه ۷) و در ادامه تشکیل رادیکال‌های آزاد $SO_5^{-\bullet}$ و $O_3^{-\bullet}$ شده و سپس به دلیل واکنش بین آنها رادیکال‌های آزاد $SO_5^{-\bullet}$ و $O_3^{-\bullet}$ به ترتیب به رادیکال آزاد $SO_4^{-\bullet}$ و $OH^\bullet$ تبدیل می‌شوند [۱۱].

$$SO_5^{2-}+O_3\rightarrow {}^-O_3SO_5^- \quad (۷)$$

۲ـ۲ـ روش کار

رنگ‌سنجی و pH مطابق کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب و به ترتیب مطابق روش‌های B۲۱۲۰ و (No.4500-H+) اندازه‌گیری شدند [۱۱]. تمام آزمایشات در شرایط مشابه و با سه تکرار انجام شد که انحراف استاندارد نسبی (RSD) کمتر از ۴٪ بدست آمد. بازده حذف رنگ[2] با استفاده از رابطه ۸ محاسبه شد.

$$\text{Removal (\%)} = [(C_i-C_f)/C_i] \times 100 \quad (۸)$$

که در آن C_i و C_f به ترتیب مقادیر اولیه و نهایی غلظت‌های رنگ هستند. در مراحل مختلف آزمایش؛ میزان pH همه راکتورها با استفاده از دستگاه pH متر (مدل۷۴۴ ساخت شرکت Metrohm سوئیس) اندازه‌گیری شد.

۲ـ۳ـ پساب و ویژگی‌های آن

شهر ایلام با جمعیت ۱۹۴۰۳۰نفر در عرض جغرافیایی ۳۳٫۶۳۵۰°N و طول جغرافیایی ۴۶٫۴۱۵۳°E در غرب کشور ایران واقع شده و ۱۴۲۷m از سطح دریا ارتفاع دارد. سرانه تولید فاضلاب در این شهر ۱۴۸٫۸۱ $l.capi^{-1}.d^{-1}$ می‌باشد که پس از جمع‌آوری و انتقال به تصفیه‌خانه؛ ابتدا از آشغال‌گیر و دانه‌گیر عبور نموده و سپس وارد دو سری لاگون هوادهی به صورت موازی گشته و بعد از ته‌نشینی و کلرزنی در رودخانه مهدی‌آباد در پایین دست دفع می‌شود [۱۲].

برای انجام این مطالعه به صورت سه روز در هفته از پساب

1- Impinger
2- Color

خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب شهر ایلام و توسط ظروف پلاستیکی ۱۰ لیتری نمونه‌برداری انجام و سپس در کوتاهترین زمان ممکن (کمتر از ۳۰min) به آزمایشگاه انتقال داده شدند. برای به حداقل رساندن واکنش‌های زیستی و شیمیایی؛ نمونه‌ها در دمای ۴ °C نگهداری شدند. در آزمایشگاه پس از جداسازی جامدات معلق از پساب توسط کاغذ واتمن ۴۲؛ مقدار ml ۱۰۰ نمونه در داخل لوله نسلر ریخته و با محلول‌های استاندارد رنگ که توسط نمک‌های کلروپلاتینات پتاسیم و کلرید کبالت کریستاله و در غلظت‌های استاندارد ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۱۰۰ واحد رنگ[1](TCU) آماده شده بودند مقایسه شدند. همه مراحل نمونه‌برداری، انتقال و آزمایش نمونه‌ها براساس روش‌های استاندارد متد آب و فاضلاب انجام شد [۱۳]. میانگین ویژگی‌های پساب مطالعه شده و تصفیه شده در این مطالعه در جدول‌های ۱ و ۲ آمده است.

۳ـ نتایج و بحث

۳ـ۱ـ اثر مقدار[2] اکسیدان در حذف رنگ فاضلاب

شکل ۱ اثر نسبت مولی اکسیدان‌ها در حذف رنگ در فرآیندهای مورد بررسی را نشان می‌دهد؛ مطابق این شکل میزان حذف رنگ با افزایش نسبت $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ از ۰,۳ به ۱ تا ۱,۰۶ به ۱ افزایش یافته و سپس شروع به کاهش نموده و در نسبت ۲ به ۱ به حداقل می‌رسد. به طوریکه در نسبت مولی ۱,۰۶ به ۱ میزان حذف رنگ در طول min ۶۰ اکسیداسیون توسط فرآیندهای $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$، $UV/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ و $O_3/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ به ترتیب برابر با ۸۲٪، ۸۶٪ و ۹۵٪ می‌باشد و افزایش میزان مولی H_2O_2 بعد از این شرایط بهینه؛ باعث کاهش میزان حذف رنگ شد.

بررسی لی[3] و همکارانش نشان داد که هنگام استفاده همزمان از پراکسیدهیدروژن و پرسولفات ($H_2O_2/S_2O_8^{2-}$)، متناسب‌سازی نسبت این دو در تصفیه فاضلاب بسیار موثر است، که علت آن را تجزیه بیشتر و سریعتر یون پرسولفات ($S_2O_8^{2-}$) به دلیل حضور و تاثیر پراکسیدهیدروژن (H_2O_2) دانستند [۱۴]. در مطالعه‌ی دیگری معلوم شد که فعال‌سازی یون پرسولفات با کمک گاز ازن باعث افزایش کارایی حذف رنگ شیرابه شد؛ به طوری که افزایش غلظت جرمی ازن به پرسولفات، باعث افزایش میزان تصفیه شیرابه گردید [۱۵]. در یک بررسی استفاده از پرسولفات در حضور فعال‌کننده پراکسیدهیدروژن و پرتو فرابنفش باعث افزایش کارایی اکسنده پرسولفات در حذف آنتی‌بیوتیک بتالاکتام شد [۱۶]. مطالعه کسمائی و همکاران نشان داد که افزایش غلظت رادیکال هیدروکسیل (•OH) در پساب باعث افزایش کارایی رنگزدایی از پساب گردید [۱۷]. که این نتایج با نتیجه مقاله حاضر سازگار است.

مطابق شکل ۱ در نسبت ۲ به ۱ پراکسید هیدروژن به پرسولفات؛ میزان حذف رنگ توسط فرآیندهای $H_2O_2/S_2O_8^{2}$، $UV/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ و $O_3/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ به ترتیب به ۳۵٪، ۴۰٪ و ۶۰٪ کاهش یافت که مطالعات متعدد علت آن را روبش[4] رادیکال‌های هیدروکسیل به دلیل وجود مقادیر زیاد پراکسید می‌دانند.

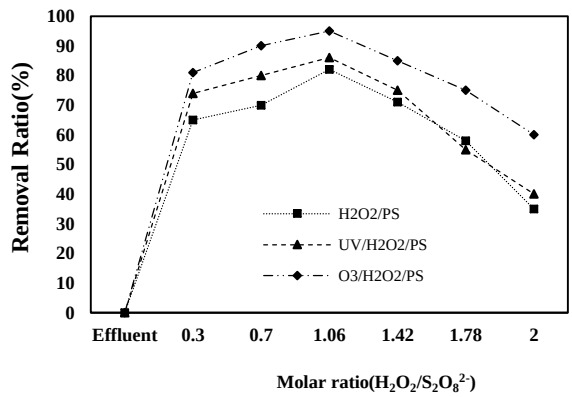
1- True color unit
2- Dose
3- Li
4- Scavenging

جدول ۱: ویژگی‌های پساب خروجی از تصفیه‌خانه فاضلاب شهر ایلام.

پارامتر	محدوده مقادیر
رسانایی الکتریکی (EC)	۲۶۵-۲۴۰ ($\mu S\ cm^{-1}$)
کل جامدات محلول (TDS)	۱۷۲-۱۵۶ (mgl^{-1})
پی‌اچ (pH)	۷,۸۵-۶,۶۲
اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)	۳۳۶-۱۱۲ (mgl^{-1})
اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (BOD_5)	۱۹۷-۷۰ (mgl^{-1})
کل جامدات معلق (TSS)	۳۲۷-۶۰ (mgl^{-1})
کل کلیفرم (Total Coliform)	$۱,۱۰\times۱۰^{+۶}$-$۶,۳۰.\times۱۰^{+۶}$ (MPN/100ml)
کلیفرم مدفوعی (Fecal Coliform)	$۱,۱۲\times۱۰^{+۴}$-$۳,۶۰\times۱۰^{+۶}$ (MPN/100ml)
کدورت (Turbidity)	۱۵۰-۵۹ (NTU)
رنگ (Color)	۲۰۰-۴۰ (TCU)
اکسیژن محلول (DO)	۵,۷-۲,۷ (mgl^{-1})

جدول ۲: ویژگی‌های پساب خروجی از تصفیه‌خانه پس از تصفیه پیشرفته (تکمیلی) با کمک پرسولفات و عوامل فعال‌کننده و مقایسه با استاندارد سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا برای استفاده مجدد در صنعت و کشاورزی (EPA, 2012).

مشخصه	محدوده مقادیر پس از تصفیه به کمک پرسولفات	استاندارد استفاده در صنعت و کشاورزی
رسانایی الکتریکی (EC)	۳۷۵-۵۸۵ (μScm^{-1})	ندارد
کل جامدات محلول (TDS)	۲۵۰-۳۸۰ (mgl^{-1})	۴۵۰
pH	۳,۰۰-۹,۵۵	۶,۰-۹,۰
اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)	۱۳,۴۴- ۶۹,۴۴ (mgl^{-1})	۶۰
اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (BOD_5)	۱۹,۷۹-۴۷,۳۶ (mgl^{-1})	≤۳۰
کل جامدات معلق (TSS)	۱۵ -۳۲,۷ (mgl^{-1})	≤۳۰
کل کلیفرم (Total Coliform)	۰-۴,۲۹×۱۰$^{+۵}$ (MPN/100ml)	۱۰۰۰
کلیفرم مدفوعی (Fecal Coliform)	۰-۵,۶۰×۱۰$^{+۳}$ (MPN/100ml)	≤۲۰۰
کدورت (Turbidity)	۱۴-۲۳ (NTU)	≤۲
رنگ (Color)	۵-۴۸ (TCU)	۷۵
اکسیژن محلول (DO)	۲,۳-۵,۰ (mgl^{-1})	۲



شکل ۱: مقایسه تاثیر نسبت‌های مولی متفاوت $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ در زمان ثابت ۶۰ دقیقه، pH ۷,۶۵ و دمای ۲۵°C در حذف رنگ پساب توسط ترکیب پراکسید به پرسولفات و با کمک فعال‌کننده‌های UV (۲۵۴nm) و ازن(۱,۶ g/h).

در حقیقت پراکسیدهیدروژن در مقادیر بالاتر از نسبت بهینه بر حذف پارامترهای فاضلاب اثر بازدارندگی اعمال می‌نماید (رابطه ۹) [۱۸، ۱۹].

$$H_2O_2+HO\bullet \rightarrow HO_2\bullet^-+H_2O \quad (۹)$$

نتایج این مطالعه و مطالعات فوق نشان می‌دهد که توانایی اکسیداسیون پرسولفات با کمک فعال‌کننده‌های دیگر در حذف آلاینده‌ها نسبت به استفاده از پرسولفات به تنهایی بسیار کاراتر می‌باشد. همچنین به دلیل اهمیت بسیار بالای تاثیر نسبت مولار در حذف مواد آلی و افزایش هزینه‌ها، بهینه‌سازی نسبت مولار از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است.

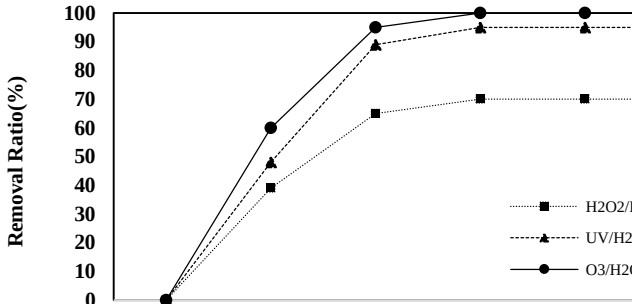
۳ـ۲ـ اثر زمان واکنش در حذف رنگ فاضلاب

بر طبق شکل ۲ میزان حذف رنگ بعد از ۹۰ دقیقه زمان ثابت شده است که دلیل احتمالی آن کامل شدن همه‌ی واکنش‌های شیمیایی تا این زمان و مقاومت مواد باقی‌مانده در برابر عوامل اکسیدان می‌باشند [۲۰]. در مطالعه‌ای با هدف حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی[1] (COD) و رنگ از فاضلاب پتروشیمی مشخص شد که در هنگام استفاده از پرسولفات همراه با سایر فعال‌کننده‌ها؛ افزایش زمان تماس باعث افزایش میزان حذف می‌گردد به طوری که بالاترین میزان حذف رنگ از فاضلاب در زمان ۳۰ دقیقه انجام شد [۲۰]. بر طبق مطالعه صبوح و مختارانی افزایش زمان واکنش باعث افزایش حذف رنگ در pH ثابت (۹) گردید. در این مطالعه میزان حذف رنگ بعد از ۶۰ دقیقه تماس به بالاترین حد ممکن (۸۵٪) رسید [۱۵]. مطالعات فوق نتایج این مطالعه را تایید می‌نمایند.

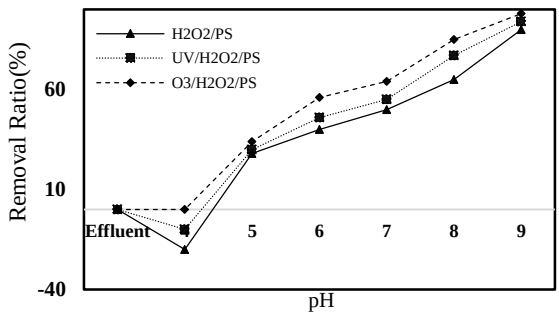
۳ـ۳ـ اثر pH محلول در حذف رنگ فاضلاب

بررسی شکل ۳ نشان می‌دهد که بین حذف رنگ با میزان pH محلول رابطه وجود دارد؛ بطوریکه در بین pH های مطالعه شده، بالاترین درصد حذف در فرآیند $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ در pH خنثی و بازی به دست آمد که دلیل آن تولید بیشتر رادیکال‌های آزاد $SO_4^{\bullet-}$ و $OH^{\bullet}$ در این شرایط می‌باشد [۱۶]. مطالعات متعددی تاثیر منفی pH اسیدی به دلیل کاهش غلظت رادیکال $OH\bullet$ از طریق روبش آن توسط یون هیدروژن [۳۸، ۴۰] و همچنین کاهش رادیکال $SO4^{\bullet-}$ به دلیل واکنش با یون پرسولفات ($S_2O_8^{2-}$) تولید گونه کمتر فعال بی‌سولفات (HSO_4^-)؛ و کاهش کارایی حذف را تایید می‌نمایند [۲۱].

1- Chemical oxygen demand



شکل ۲: مقایسه تاثیر زمان تماس در نسبت مولی $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$=۱,۰۶، pH:۷,۶۵، مدت زمان ۱۸۰دقیقه و در دمای ۲۵ °C در حذف رنگ پساب توسط ترکیب پراکسید به پرسولفات و با کمک فعال‌کننده‌های UV (۲۵۴ nm) و ازن (۱,۶ g/h).



شکل ۳: مقایسه تاثیر pH ۴ تا ۹ در نسبت مولی $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$= ۱,۰۶، زمان ثابت ۶۰min و در دمای ۲۵°C، در حذف رنگ فاضلاب توسط ترکیب پراکسید به پرسولفات و با کمک فعال‌کننده‌های UV (۲۵۴ nm) و ازن (۱,۶ g/h).

لذا این پدیده منجر به کاهش اثر فرآیند $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ بر حذف رنگ می‌گردد.

شکل ۳ نشان می‌دهد که هنگام استفاده از فرآیند $O_3/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$؛ بالاترین میزان حذف (۹۸٪) در pH قلیایی (۹) و کمترین میزان حذف (صفردرصد) در pH اسیدی (۴) به دست آمد. مطالعات انجام گرفته نشان می‌دهد که واکنش گاز ازن با پرسولفات ($S_2O_8^{2-}$) باعث تولید هر دو رادیکال OH• و $SO_4^{\bullet-}$ می‌گردد (رابطه‌های ۱۰ تا۱۶) [۲۲]؛ از طرفی واکنش هم‌زمان پراکسیدهیدروژن (H_2O_2) با ازن (O_3) باعث تولید رادیکال هیدروکسیل(OH•) می‌گردد (رابطه‌های ۱۷ تا ۲۳) [۲۳]؛ این رادیکال در pHهای بالا (قلیایی) با واکنش با پرسولفات ($S_2O_8^{2-}$) باعث تولید بیشتر رادیکال سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) می‌شود که نقش بسیار مهمی در تجزیه مواد آلی عامل رنگ در فاضلاب دارد (رابطه ۲۴) [۱۵].

$$S_2O_8^{2-}+O_3\rightarrow {}^{-}O_3SO_5^{-} \quad (۱۰)$$

$${}^{-}O_3SO_5^{-}\rightarrow SO_5^{\bullet-}+O_3^{\bullet} \quad (۱۱)$$

$${}^{-}O_3SO_5^{-}\rightarrow SO_4^{2-}+2O_2 \quad (۱۲)$$

$$SO_5^{\bullet-}+O_3\rightarrow SO_4^{\bullet-}+2O_2 \quad (۱۳)$$

$$2SO_5^{\bullet-}\rightarrow 2SO_4^{\bullet-}+O_2 \quad (۱۴)$$

$$2SO_5^{\bullet-}\rightarrow S2O8^{2-}+O_2 \quad (۱۵)$$

$$SO_5^{2-}+O3\rightarrow OH^{\bullet}+SO_4^{\bullet-} \quad (۱۶)$$

$$H_2O_2+O_3\rightarrow HO_5^{+}+H^{+} \quad (۱۷)$$

$$HO_5^{-}\rightarrow O_3^{\bullet-}+HO_2^{\bullet} \quad (۱۸)$$

$$HO_5^{-}\rightarrow 2O_2+OH^{-} \quad (۱۹)$$

$$O_3^{\bullet-}\leftrightarrow O^{\bullet-}+O_2 \quad (۲۰)$$

$$O^{\bullet-}+H_2O\leftrightarrow OH^{\bullet}+OH^{-} \quad (۲۱)$$

$$HO_2\bullet\leftrightarrow O_2\bullet^{-}+H^{+} \quad (۲۲)$$

$$O_2^{\bullet-}+O_3\rightarrow O_3^{\bullet-}+O_2 \quad (۲۳)$$

$$S_2O_8^{2-}+OH^{\bullet}\rightarrow HSO_4^{\bullet-}+SO_4^{\bullet-}+1.2O_2 \quad (۲۴)$$

با توجه به رابطه‌های ۱۰ تا ۲۳ به ازای مصرف سه مول $S_2O_8^{2-}$، H_2O_2 و O_3؛ یک مول رادیکال آزاد $SO_4^{\bullet-}$ (با پتانسیل اکسیداسیون و احیاء ۲,۵ تا ۳,۱ V) و دو مول رادیکال آزاد OH• (با پتانسیل اکسیداسیون و احیاء ۲,۷ ولت) تولید می‌شود [۲۴، ۲۵]. با توجه به این که رادیکال (OH•) در pH قلیایی فعالتر از pH اسیدی می‌باشد [۲۵] بنابراین فرآیند $O_3/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ در این pH نسبت به pH خنثی و اسیدی کاراتر بوده و توانست رنگ بیشتری (۹۸٪) را حذف نماید. در مطالعه دنگ و عزیسکی نتایج مشابهی بدست آمد؛ به طوری که کمترین میزان حذف مواد آلی در pH ۴ و بالاترین میزان حذف در pH ۸,۳ گزارش شد [۲۵]. همچنین ابوعَمر و همکارانش؛ هنگام استفاده از فرآیند $O_3/S_2O_8^{2-}$ بیشترین میزان حذف پارامترها از شیرابه زباله در پی‌اچ ۸ تا ۱۱ و کمترین میزان حذف در پی‌اچ اسیدی را گزارش نمودند [۲۶]. طبق مطالعه ملکوتیان و گل میرزایی بیشینه بازده حذف رنگ از محیط آبی در pH ۹ به دست آمد [۲۷]. نتایج مطالعات فوق مطابقت کامل با مطالعه حاضر دارند؛ در حالیکه در مطالعه کسمائی و همکارانش بالاترین میزان حذف رنگ از پساب در هنگام استفاده از پراکسیدهیدروژن در pH اسیدی ۴ به دست آمد، همچنین نتایج مطالعه آنها نشان داد که محیط اسیدی باعث افزایش میزان رادیکال‌های فعال هیدروکسیل و افزایش رنگ‌زدایی پساب شد [۱۷]؛ که از نظر پی‌اچ موثر محیط واکنش

مخالف نتایج این تحقیق می‌باشد.

براساس شکل ۳ در نسبت مولی ثابت $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$=۱,۰۶ و زمان ثابت (۹۰ دقیقه)، pH اسیدی ۴ در ابتدا باعث افزایش میزان رنگ پساب شده است و سپس با افزایش pH پساب به شرایط خنثی و قلیایی؛ میزان حذف رنگ پساب به تدریج افزایش یافته است، به طوری که کمترین میزان حذف رنگ درpH اسیدی (۴) و بیشترین میزان حذف درpH قلیایی ۹ برای هر سه فرآیند به دست آمده است. تحقیقات دیگر نشان می‌دهد کهpH اسیدی با افزایش میزان حلالیت بیشتر عوامل رنگی در محلول، باعث کاهش میزان حذف و ترسیب رنگ وpH قلیایی با کاهش حلالیت عوامل رنگی و افزایش میزان ته‌نشینی، بازده حذف عوامل رنگی را بهتر فراهم می‌آورد [۲۸]. در تحقیق مشابهی که بر روی تصفیه شیرابه لندفیل انجام گرفت، با افزایشpH محیط از ۳ تا ۱۱، میزان حذف به تدریج افزایش یافت؛ به طوری که بالاترین میزان حذف درpH ۱۱ برای حذف COD، رنگ و نیتروژن آمونیاکی (NH_3-N) به ترتیب برابر با ۷۸ ٪، ۹۲ ٪ و ۸۱ ٪ به دست آمد [۲۹]؛ که محققین علت آن را اثر فعال‌کننده محیط قلیایی در افزایش تولید رادیکال‌های سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) و هیدروکسیل ($OH^{\bullet}$)بیان کردند (رابطه ۲۵).

$$S_2O_8^{2-}+OH^- \rightarrow HSO_4^-+SO_4^{2-}+1.2O_2 \quad (۲۵)$$

مطالعات متعدد دیگری اثر قلیائیت بر فعال‌سازی اکسیداسیون پرسولفات را تایید نموده‌اند [۳۰].

۳ـ۴ـ تعیین کارایی فرآیند در حذف COD در شرایط بهینه

در این بخش از مطالعه ابتدا COD پساب اندازه‌گیری و سپس تغییرات میزان COD در شرایط بهنیه نسبت به زمان تعیین شد. در شرایط بهینه پس از مدت زمان ۹۰ دقیقه؛ فرآیندهای $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$، $UV/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ و $O_3/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ به ترتیب با ۹۰ ٪، ۹۵ ٪ و ۹۶ ٪ بازده، میزان COD را کاهش دادند (شکل ۴).

۳ـ۵ـ مطالعات سینتیکی

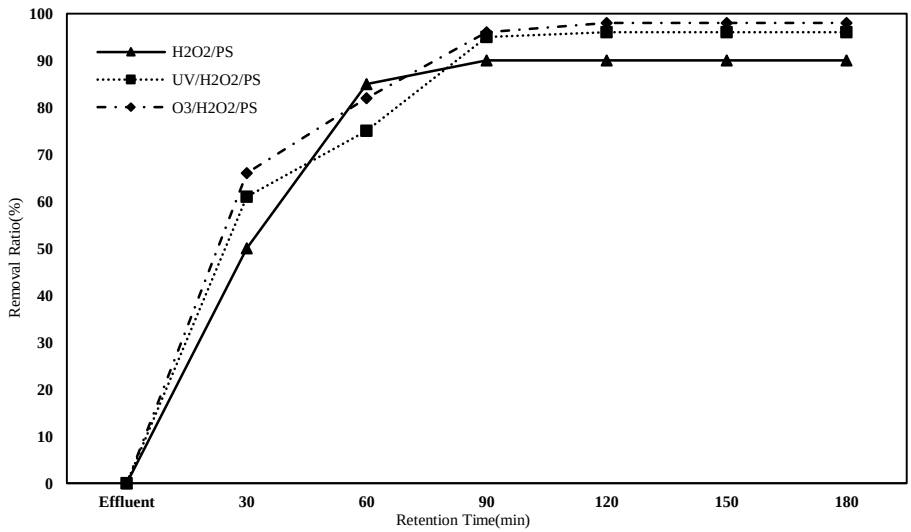
برای نشان دادن سازوکار تجزیه و حذف ماده آلاینده (رنگ) از پساب توسط سه فرآیند $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$، $UV/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ و $O_3/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ از روابط سینتیکی استفاده شد. در این تحقیق به منظور تاثیر فرآیندهای اکسیداسیون در حذف رنگ پساب (۱۸۰TCU) از مدل‌های سینتیکی خطی درجه اول و دوم که بیشتر در بررسی سینتیک واکنش‌های شیمیایی متداول هستند، استفاده شد. دو مدل سینتیکی فوق به ترتیب به صورت روابط ۲۶ و ۲۷ نشان داده می‌شوند [۳۱].

$$\ln\left(\frac{C_C}{C_0}\right)=-K_1t \quad (۲۶)$$

$$\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0}=K_2t \quad (۲۷)$$

که در رابطه‌های فوق K_1 و K_2 به ترتیب ثابت سرعت سینتیک درجه اول (min^{-1}) و درجه دوم ($mg^{-1}min^{-1}$) هستند. با توجه به رابطه‌های فوق و تعیین شیب و عرض از مبداء خطوط، سینتیک و سرعت ثابت حذف رنگ از پساب مورد بررسی قرار گرفت.

داده‌های جدول ۳ نشان می‌دهد که عملکرد هر سه فرآیند اکسیداسیون مطالعه شده در حذف رنگ از پساب از نوع سینتیک درجه دوم می‌باشد.



شکل ۴: مقایسه تاثیر زمان تماس در نسبت مولی $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$= ۱,۰۶، pH:۷,۶۵، مدت زمان ۱۸۰دقیقه و در دمای ۲۵ °C، در حذف COD (۲۷۵ mg/l) پساب توسط ترکیب پراکسید به پرسولفات و با کمک فعال‌کننده‌های UV (۲۵۴nm) و ازن (۱,۶ g/h).

جدول۳: مقادیر ثابت سرعت و ثابت همبستگی برای سینتیک درجه اول و دوم حذف رنگ پساب.

غلظت اولیه رنگ پساب (TCU)	نوع فرآیند اکسیداسیون	سینتیک درجه اول		سینتیک درجه دوم	
		k_1	R^2	k_2	R^2
۱۸۰	$H_2O_2/S_2O_8^{2-}$	۰,۰۰۳۸	۰,۵۷	-۰,۰۰۰۰۷	۰,۹۰۸
۱۸۰	$UV/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$	۰,۰۱۴۳	۰,۶۳	-۰,۰۰۰۲	۰,۹۵
۱۸۰	$O_3/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$	۰,۰۱۴۵	۰,۵۷	-۰,۰۰۰۳	۰,۹۱۳

۴ـ نتیجه‌گیری

در این مطالعه تجزیه و کاهش رنگ پساب شهری توسط سه روش اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه فاکتورهای نسبت مولی $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$، زمان تماس و پی‌اچ محیط مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که نسبت مولی در حذف و تخریب مواد آلی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است به طوری که انتخاب نسبت مولی مناسب کارایی بالایی در حذف مواد آلی از پساب دارد. در این مطالعه نسبت مولی ۱,۰۶ در فرآیند $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ اثرگذاری بالاتری نسبت به سایر نسبت‌های بررسی شده داشت. انتخاب این نسبت در pH خنثی و قلیائی با شکل‌گیری بیشتر رادیکال‌های فعال $^{\bullet}OH$ و $SO_4^{\bullet-}$ مرتبط می‌باشد.

pH محلول نیز یکی از فاکتورهای بسیار موثر بر تصفیه پساب از طریق روش‌های شیمیایی مانند AOPs می‌باشد. با کمک نسبت مولی بدست آمده بهترین pH حذف نیز به دست آمد. در این بررسی pH قلیایی ۹ باعث تولید بیشتر و ایجاد محیط واکنشی مناسب‌تر در تولید رادیکال‌های آزاد $^{\bullet}OH$ و $SO_4^{\bullet-}$ و حذف بیشتر رنگ از طریق سه فرآیند $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$، $UV/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ و $O_3/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ گردید. با کمک این نسبت مولی؛ بهترین زمان تماس ۹۰ دقیقه در حذف رنگ پساب بدست آمد.

نتایج این مطالعه نشان داد که عواملی مانند نسبت مولی اکسنده‌ها، زمان تماس، pH محیط و نوع اکسنده‌ها (ازن، پرسولفات و پراکسید) در میزان تولید رادیکال‌ها (غلظت رادیکال‌ها در محیط)، نوع رادیکال‌ها ($^{\bullet}OH$ یا $SO_4^{\bullet-}$)، نسبت رادیکال $^{\bullet}OH$ به $SO_4^{\bullet-}$ و روبش رادیکال‌ها توسط همدیگر تاثیر مستقیم دارند.

با توجه به اینکه بالاترین کارایی همه فرآیندها در تخریب رنگ پساب در pH خنثی و pH قلیایی به دست آمد؛ لذا می‌توان پساب تصفیه شده به روش فوق را با کمترین تعدیل در pH در آب‌های سطحی و زیرزمینی دفع و یا از آن در کشاورزی، پرورش ماهی، صنعت و غیره استفاده نمود و این روش باعث کاهش مصرف مواد شیمیایی جهت تنظیم پی‌اچ هنگام دفع نهایی و در نتیجه صرفه‌جویی اقتصادی می‌شود. علاوه بر این به دلیل اثرات خطرناک رادیکال‌های آزاد بر موجودات زنده در محیط زیست آبی دریافت کننده پساب؛ استفاده از مقادیر کم H_2O_2 و $S_2O_8^{2-}$ (در اینجا به ترتیب ۱,۰۶ و ۰,۱ میلی‌مول بر لیتر) باعث کاهش غلظت این اکسنده‌ها در پساب نهایی می‌گردد.

بر طبق نتایج به دست آمده، هر سه فرآیند پرسولفات استفاده شده در این مطالعه کارایی بسیار بالایی در حذف و کاهش رنگ در پساب را نشان دادند؛ در حالی که مقایسه بین سه سیستم پرسولفات نشان داد که کارآیی آنها در حذف رنگ به صورت $O_3/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ > $UV/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ > $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ بود. ضمنا تنها مواد شیمیایی باقی‌مانده در این روش یون‌های سولفات کم‌مقدار است که فاقد هرگونه خطر برای محیط زیست می‌باشند. همچنین با توجه به نتایج در همه‌ی موارد و مقایسه سه فرآیند استفاده شده، فرآیند $O_3/H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ کارایی بالاتری نسبت به دو فرآیند دیگر داشته و می‌تواند به عنوان روشی مناسب در تصفیه سایر فاضلاب‌ها و آب‌های آلوده مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله از پایان‌نامه دکتری رشته محیط‌زیست-آلودگی‌های محیط‌زیست در دانشگاه ملایر گرفته شده است. نویسندگان برخود لازم می‌دانند تا از دانشگاه ملایر جهت حمایت مالی و اخلاقی و دانشگاه علوم پزشکی ایلام جهت همکاری در انجام آزمایشات تشکر و قدردانی نمایند.

۵- مراجع

۳. س. ناصری، ط. صادقی، ف. واعظی، ک. ندافی، بررسی کیفیت تصفیه‌خانه فاضلاب اردبیل به منظور استفاده مجدد در کشاورزی. مجله سلامت و بهداشت اردبیل. (۱۳۹۱)۳، ۸۰-۷۳.

۴.ا. وکیلی تجره، ح. گنجی دوست، ب. آیتی، حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگزای

1. J. K. Braga, M. B. A. Varesche, Commercial laundry water characterisation. *Am. J. Anal. Chem.* 5(2014), 8–16.
2. F. Aziz, M. Farissi, Reuse of TREATED WASTEWATER IN AGRICULTURE: SOLVING WATER DEfiCIT PROBLEMS IN ARID AREAS (REVIEW). *Annals of West University of Timisoara: Series of Biology*. 157(2014), 95-110.

آزویی اسید قرمز ۱۴ از آب به وسیله نانوکامپوزیت مغناطیسی $TiO_2/Fe_3O_4/CNT$. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. ۱۳(۱۳۹۸)، ۸۷-۷۵.

5. S. G. Huling, B. E. Pivetz, In-situ chemical oxidation, (EPA/600/R-06/072). USEPA. Available from: https://archive.epa.gov/ada/web/pdf/insituchemicaloxidation_engineering_issue.pdf. (2006). Accessed September 01, 2019.
6. L. Chen, T. Cai, C. Cheng, Z. Xiong, D. Ding, Degradation of acetamiprid in UV/H_2O_2 and UV/persulfate systems: a comparative study. *Chem. Eng. J.* 351(2018),1137-1146.
7. T. Hua, A. Affam, W. Chung, W. Swee, W. Adebayo, J. Olufemi, OlufemiActivation of persulphate by heat, pH, and transition metals for removal of COD and colour from biologically treated palm oil mill effluent. AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC, (2019), 020007.
8. M. Moradi, F. Ghanbari, E. Minaee Tabrizi, Removal of acid yellow 36 using Box–Behnken designed photoelectroFenton: a study on removal mechanisms. *Toxicol. Environ. Chem.* 97(2015), 700-709.
9. N. Jaafarzadeh, F. Ghanbari, M. Moradi, Photo-electro-oxidation assisted peroxymonosulfate for decolorization of acid brown 14 from aqueous solution. *Korean J. Chem. Eng.* 32(2015), 458-464.
10. R. Rezaei Kalantary, M. Rahmatinia, M. Moradi, Data on modeling of UV/$Na_2S_2O_8$/FeS_2 process in amoxicillin removal using Box-Behnken methodology. *Data in Brief*. 19(2018) 1810-1815.
11. S. Wacławek, H. V. Lutze, K. Grübel, V. V. T. Padil, M. Černík, D. D. Dionysiou, Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review. *Chem. Eng. J.* 330(2017), 44-62.

۱۲.ح. نورمرادی، ح. کریمی، ع. حسینی افشار، ا. باقی، ک. فرخی مقدم، ارزیابی عملکرد تصفیه‌خانه فاضلاب شهر ایلام در حذف کل کلی‌فرم، کلی‌فرم مدفوعی و سایر عوامل موثر بر کیفیت آب. مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی ایلام. ۲۲(۱۳۹۳)، ۸۳-۷۷.

13. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association. APHA & AWWA. 2017.
14. J. Li, Q. Ji, B. Lai, D. Yuan, Degradation of p-nitrophenol by Fe_0/H_2O_2/persulfate system: Optimization, performance and mechanisms. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 80(2017), 686–694.
15. A. Soubh, N. Mokhtarani, Post Treatment of Composting Leachate with Combination of Ozone and Persulfate Oxidation Process. *Rsc Advances*, 6(2016), 76113-76122, DOI: 10.1039/C6RA09539A.
16. X. He, S. P. Mezyk, I. Michael, D. Fatta-Kassinos, D. D. Dionysiou, Degradation kinetics and mechanism of beta-lactam antibiotics by the activation of H_2O_2 and $Na_2S_2O_8$ under UV-254nm Irradiation. *J. Hazard. Mater.* 279(2014), 375-383.
17. S. Kasmaei, M. K. Rofouei, M. E. Olya, S.Ahmed, Kinetic and thermodynamic studies on the reactivity of hydroxyl radicals in wastewater treatment by advanced oxidation processes. *Prog. Color Colorants Coat.* 13 (2020), 1-10.
18. Y. Liu, A. Zhou, Y. Gan, X. Li, Roles of hydroxyl and sulfate radicals in degradation of trichloroethene by persulfate activated with Fe^{2+} and zero-valent iron: Insights from carbon isotope fractionation. *J. Hazard. Mater.* 344(2018), 98-103.
19. J. Rodríguez-Chueca, E. Laski, C. García-Cañibano, M. J. Martín de Vidales, Á. Encinas, B. Kuchc, J. Marugán, Micropollutants removal by full-scale UV-C/sulfate radical based Advanced Oxidation Processes. *Sci. Total Environ.* 630(2018), 1216-1225.
20. A. A. Babaei, F. Ghanbari, COD removal from petrochemical wastewater by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/percarbonate: biodegradability improvement and cost evaluation. *J. Water Reuse Desalin.* 6(2016), 484-494.
21. F. Mohammadi Moghadam, M. Mahdavi, A. Ebrahimi, HR. Tashauoei, AH. Mahvi, Feasibility Study of Wastewater Reuse for Irrigation in Isfahan, Iran. *Middle-East J. Sci. Res.* 23(2015), 2366-2373.
22. J. Qiao, S. Luo, P. Yang, W. Jiaoa, Y. Liua, Degradation of Nitrobenzene-containing wastewater by ozone/persulfate oxidation process in a rotating packed bed. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 99(2019), 1-8.

۲۳.ر. شکوهی، س. احمدی، م. ت. صمدی، ع. صیدمحمدی، م. ونائی تبار، بررسی کارایی فرایند فتوکاتالیستی توام با پرسولفات و پراکسید هیدروژن در حذف مالاتیون از محیط‌های آبی. مجله سلامت و بهداشت اردبیل. (۱۳۹۷)۹، ۹۹-۸۷.

24. M. Ahmadi, F. Ghanbari, M. Moradi, Photocatalysis assisted by peroxymonosulfate and persulfate for benzotriazole degradation: effect of pH on sulfate and hydroxyl radicals. *Water Sci. Technol*. 72(2015), 2095-2102.
25. S. Xing, W. Li, B. Liu, Y. Wu, Y. Gao, Removal of ciprofloxacin by persulfate activation with CuO: A pH-dependent mechanism. *Chem. Eng. J.* 382(2020), 122837.
26. S. S. Abu Amr, H.A. Aziz, M.N. Adlan, J.M.A. Alkasseh, Effect of ozone and ozone/persulfate processes on biodegradable and soluble characteristics of semiaerobic stabilized leachate. *Environ. Prog. Sustainable Energy*. 33(2014),184-191.

۲۷. م. ملکوتیان، خ. گل میرزایی، بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته به روش پراکسون به منظور حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ از محیط‌های آبی. نشریه علمی-پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۴)۹، ۲۰۵-۱۹۹.

28. J. Bratby, *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment*. IWA publishing. 2016.
29. A. H. Hilles, S. S. Abu Amr, R. A. Hussein, O. D. El-Sebaie, A. I. Arafa, Performance of combined sodium persulfate/H_2O_2 based advanced oxidation process in stabilized landfill leachate treatment. *J. Environ. Manage*. 166(2016), 493-498.
30. A. M. Ocampo, Persulfate activation by organic compound, PhD Thesis. Washington state university, *Department of environmental engineering*, USA, 1-77, 2009.

۳۱. پ. کاظمی، ش. سالم، حذف عامل رنگزا از پساب به کمک فوتوکاتالیست آناتاز تثبیت شده بر پایه متاکائولن. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۷)۱۲، ۲۹۲-۲۸۱.