

Efficiency of Electro/Fe²⁺/Persulfate Process in Industrial Wastewater Treatment

Jamal Mehralipour¹,
Mostafa Leili²,
Hasan Zolghadr Nasab³,
Abdolmotaleb Seyed Mohammadi²,
Amir Shabanlo¹

¹ MSc in Environmental Health Engineering, Student Research Committee, School of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

² Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, School of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

³ MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

(Received October 19, 2014 ; Accepted April 4 , 2015)

Abstract

Background and purpose: In Electro/Fe²⁺/persulfate process, persulfate radicals are produced as powerful oxidizing agents which increase the efficiency of this process. The aim of this study was to investigate the efficiency removal of COD, TSS and dye from industrial effluent in Buali industrial area in Hamedan.

Materials and methods: In this study, the batch experiment was performed using a reactor equipped with four iron electrodes. We studied the effects of some operating parameters including pH (3-11), divalent iron ion dose (0.1 to 0.5 g/L), concentration of persulfate anion (0.5-2 g/L) and direct current electric rate (1-5 A) in removal of COD, TSS and dye from wastewater. The COD, TSS and dye measurement was done according to the standard methods.

Results: The results showed that under optimum conditions (pH: 3, Fe⁺² dosage: 0.1 g/L and density: 5A) the removal efficiencies of process in COD, TSS and dye were 91.6, 73.5 and 93.1%, respectively. By making changes in the parameters, the efficiency of process also changed. The removal efficiency of single application of electrooxidation was 58.2%, 52.2% and 68% for COD, TSS and dye, respectively.

Conclusion: The electro/Fe²⁺/persulfate process showed acceptable performance in removal of COD, TSS and dye. Therefore, this process could be used as a pretreatment unit to reduce the load of raw wastewater pollution before entering the conventional treatment units. Furthermore, the assessment of synergistic effects of persulfate revealed that single application of electrochemical degradation in optimum conditions had a much lower efficiency compared to electro/Fe⁺²/persulfate process.

Keywords: Electro/ Fe²⁺/persulfate process, COD, TSS, dye, industrial wastewater

بررسی کارایی فرآیند الکترو/ آهن دوظرفیتی/ پرسولفات در تصفیه فاضلاب صنعتی

جمال مهرعلی پور^۱
مصطفی لیلی^۲
حسن ذوالقدر نسب^۳
عبدالمطلب صید محمدی^۲
امیر شعبانلو^۱

چکیده

سابقه و هدف: تولید رادیکال پرسولفات در فرآیند الکترو/ آهن/ پرسولفات، باعث افزایش کارایی فرایند می شود. هدف از این مطالعه، بررسی کارایی فرآیند مذکور در تصفیه فاضلاب ورودی به شهرک صنعتی بوعلی همدان است. **مواد و روش ها:** در این مطالعه، از یک راکتور مجهز به چهار الکترود آهن استفاده شد. تأثیر پارامترهای pH (۳-۱۱)، غلظت یون آهن (۰/۱-۰/۵ g/L)، آنیون پرسولفات (۲-۰/۵ g/L) و جریان الکتریکی (۱-۵ آمپر) در حذف COD، TSS، (Chemical Oxygen Demand) و رنگ فاضلاب مورد بررسی قرار گرفت. سنجش COD، TSS و رنگ بر اساس روش های استاندارد انجام گرفت.

یافته ها: یافته ها نشان داد تحت شرایط بهینه که شامل pH برابر ۳، غلظت آنیون پرسولفات برابر ۱ گرم در لیتر، غلظت یون آهن برابر ۰/۱ گرم در لیتر و جریان ۵ آمپر بود، کارایی فرایند در حذف COD، TSS و رنگ به ترتیب برابر با ۹۱/۶، ۷۳/۵ و ۹۳/۱ درصد بود. با تغییر شرایط پارامترها، کارایی فرایند دچار تغییر شد. کاربرد مجزای تجزیه ی الکتریکی کارایی کمتری داشته و باعث حذف ۵۸/۲ درصدی COD، ۵۲/۲ درصدی TSS و ۶۸ درصدی رنگ شده است.

استنتاج: فرایند مورد مطالعه، دارای راندمان قابل قبولی در حذف پارامترهای مورد مطالعه می باشد. بنابراین می توان استفاده از این فرایند را به منظور کاهش بار آلودگی فاضلاب خام قبل از ورود به واحدهای تصفیه متداول مورد ملاحظه قرار داد. تعیین هم افزایی فرایند مشخص نمود که کاربرد مجزای تجزیه ی الکتروشیمیایی در شرایط بهینه، کارایی بسیار کمتری نسبت به کاربرد همزمان جریان الکتریسته و پرسولفات دارد.

واژه های کلیدی: فرآیند الکترو/ آهن دوظرفیتی/ پرسولفات، COD، TSS، رنگ، فاضلاب صنعتی

مقدمه

این گونه فاضلاب ها نخواهد داشت. از طرفی زمان های ماند هیدرولیکی بالا و در نتیجه حجم های بزرگ تر تانک های تماس جهت انجام تصفیه مؤثر خود باعث تحمیل هزینه های اضافی خواهد شد که استفاده صرف از روش های بیولوژیکی برای تصفیه فاضلاب های با

استفاده از فرایندهای بیولوژیکی برای تصفیه فاضلاب، فرایندی مقرون به صرفه و دوست دار محیط زیست است. ولی در برخی فاضلاب های صنعتی مواد سمی و بازدارنده ای وجود دارد که استفاده ی تنها از فرایندهای بیولوژیکی تقریباً تأثیر قابل توجهی در تصفیه

E-mail: mostafa.leili@gmail.com

مؤلف مسئول: مصطفی لیلی - همدان: دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

۱. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۳. دانشجوی کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

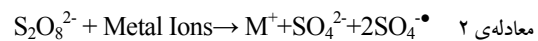
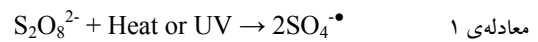
تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۷/۲۷ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۳/۸/۲۰ تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۱/۱۵

رباینده‌ی رادیکال سولفات عمل نموده و باعث تولید گونه‌های دیگر سولفات می‌شود که قدرت اکسیداسیون کم‌تری دارند (۱۲).

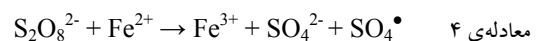
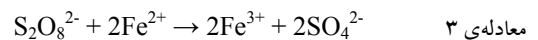


با استفاده از جریان الکتریکی به صورت مستمر، می‌توان در بخش کاتد آهن سه ظرفیتی را به دو ظرفیتی احیا نمود و هم‌چنین در بخش آنود رادیکال هیدروکسیل تولید نمود که به عنوان دیگر اکسیدکننده‌ی قوی مورد استفاده قرار می‌گیرد و مشکلات عنوان شده را می‌تواند برطرف نماید که از این روش برای حذف آلاینده‌ها در مطالعات دیگر نیز استفاده شده است. Oh (۲۰۱۰) (۱۳) از آهن صفر ظرفیتی برای فعال‌سازی آنیون پرسولفات و تجزیه‌ی ۲، ۴- دی نیترو تولوئن استفاده کرد. در این مطالعه، از pH در محدوده‌ی ۳ تا ۳/۲ استفاده شد. نتایج مطالعه بیانگر تأثیرگذاری بهتر آهن صفر ظرفیتی در فعال‌سازی آنیون پرسولفات و حذف آلاینده‌ی مورد نظر بود. در مطالعه‌ی دیگری، Wu (۲۰۱۲) (۱۴) از فرآیند الکترو/آهن دو ظرفیتی/پرسولفات برای حذف رنگ اسید نارنجی استفاده کردند. نتایج این مطالعه نیز نشان داد که همراه کردن فرآیند الکتروشیمیایی با آهن دو ظرفیتی و آنیون پرسولفات، کارایی حذف را افزایش می‌دهد. Chen (۲۰۱۵) معدنی‌سازی آنیلین از محیط‌های آبی را بر اساس فرآیند الکتروپرسولفات به همراه امواج فراصوت مورد مطالعه قرار دادند (۱۵). شرایط بهینه شامل ولتاژ برابر ۶ ولت، دما ۳۱۸ K، غلظت آنیون پرسولفات برابر ۲/۵ درصد وزنی و pH برابر ۳ بود. Zhang و همکاران (۲۰۱۳) حذف بیس فنل آ از محیط‌های آبی را با استفاده از فرآیند الکتروپرسولفات مورد مطالعه قرار دادند (۱۶). در شرایط بهینه که pH برابر ۳، غلظت آنیون پرسولفات برابر ۱۰ mmol/L، غلظت یون آهن برابر ۴ mmol/L و جریان ۳۳/۶ mA/cm² بود ۹۴/۳ درصد از TOC حذف گردید. Lin و همکاران (۲۰۱۴) (۱۷) حذف Clofibric Acid از محیط‌های آبی با فرآیند EC/Fe³⁺/PMS را مورد بررسی قرار دادند که شرایط

بار COD بالا و حاوی ترکیبات پیچیده را با مسائل جدی مواجه می‌سازد (۲، ۱). استفاده از انواع فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced oxidation process AOPs) برای حذف طیف وسیعی از آلاینده‌های آلی مقاوم مثل فنل (۳)، فورفورال (۴)، شیرابه‌ی حاصل از محل‌های دفن پسماندهای شهری (۵)، باقیمانده‌های ترکیبات دارویی (۶) و ... توسط محققین مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است. در بیش‌تر فرایندهای AOPs، مکانیسم حذف براساس تولید رادیکال آزاد با قدرت اکسیداسیون بالا است (۴). این رادیکال‌ها از طریق واکنش‌های شیمیایی، الکتروشیمیایی یا فتوشیمیایی در محل تولید می‌شود (۸، ۷). پرسولفات قوی‌ترین اکسیدان خانواده پراکسیژن است. اکسیداسیون آنیون پرسولفات تأثیر زیادی بر آلاینده‌های آلی ندارد. اما چنانچه از گرما، نور و یا یون‌های فلزی خاصی به عنوان کاتالیزور استفاده شود رادیکال سولفات به عنوان یکی از قویترین اکسیدکننده‌ها با پتانسیل اکسیداسیون حدود ۲/۶ V تولید می‌شود (۱۰، ۹). فرایندهای رخ داده در استفاده از پرسولفات به صورت زیر است (معادلات ۱ و ۲) (۱۰):



آهن به دلیل غیرسمی بودن، ارزان‌قیمت بودن و اثرگذاری بالا مورد توجه می‌باشد. واکنش‌هایی که با حضور یون آهن رخ می‌دهد شامل واکنش‌های زیر می‌باشد (معادلات ۳-۵) (۱۱):



با اضافه کردن آهن دو ظرفیتی به راکتور، فرآیند در چند دقیقه ابتدایی دارای کارایی خواهد بود و در ادامه با تبدیل آهن دو ظرفیتی به سه ظرفیتی کارایی فرآیند متوقف خواهد شد بنابراین باید غلظت بالایی از آهن دو ظرفیتی را به محیط اضافه نمود که باعث تولید حجم بالایی از لجن خواهد شد. دومین مشکل اضافه کردن بیش از حد آهن دو ظرفیتی این است که به‌عنوان

بهینه‌ی فرایند pH برابر ۳، غلظت CA برابر ۵۰ mg/L، غلظت یون آهن برابر ۱ mmol/L، غلظت پرسولفات برابر ۱۰ mmol/L و جریان برابر ۳۳/۶ mA/cm² تعیین شد. در این شرایط مقدار حذف TOC در ۱۸۰ دقیقه ۶۴/۷ درصد گزارش شد. سمرقندی و همکاران (۲۰۱۴)، کارایی فرایند الکترو/ پرسولفات را در حذف فورفورال از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار دادند. نتایج مطالعه نشان داد که کارایی فرایند در pH برابر ۳، غلظت پرسولفات برابر ۸/۴ میلی مول بر لیتر در ولتاژ برابر ۱۰ در مدت زمان ۶۰ دقیقه بالاترین مقدار ممکن است (۲). هدف از این مطالعه بررسی کارایی پرسولفات فعال شده با روش الکتریکی با الکترودهای آهن به عنوان یک واحد مستقل تصفیه‌ی پیشرفته در تصفیه‌ی فاضلاب صنعتی ورودی به تصفیه‌خانه‌ی شهرک صنعتی بوعلی و کاهش پارامترهای COD، TSS و رنگ به پایین‌ترین میزان ممکن بود.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه‌ی تجربی فاضلاب از ورودی تصفیه‌خانه‌ی شهرک صنعتی بوعلی بر اساس روش‌های استاندارد نمونه‌برداری در ده نوبت در فصل تابستان و پاییز سال ۱۳۹۳ جمع‌آوری شد (۱۸). فاضلاب مورد مطالعه، ترکیبی از صنایع مختلف است که مهم‌ترین آن صنایع غذایی، تولیدی قطعات فلزی، موکت سازی و غیره می باشد که شامل ۲۱۶ واحد فعال است.

۱- مواد و تجهیزات

هیدروکسید سدیم، اسید سولفوریک، سولفات آهن، پرسولفات پتاسیم از شرکت مرک و سیگما آلدریج تهیه شد. در این مطالعه از دستگاه‌های تولید کننده‌ی جریان الکتریکی مستقیم (DC) مدل PS-405 ساخت شرکت ADAK کشور چین، pH متر دیجیتال Sensoal ساخت شرکت HACH، ترازوی دیجیتال مدل ۶۲۰ وی تی، کوره دیجیتال ساخت شرکت ایران نوین،

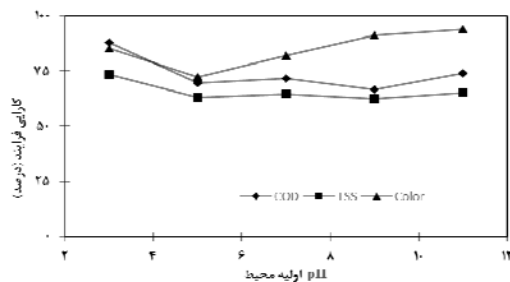
دستگاه رنگ‌سنج مدل P1805 شرکت HACH و اسپکتروفوتومتر DR5000 ساخت شرکت (HACH) استفاده شد.

۲- پایلوت مورد استفاده و روش اجرا

محفظه واکنش در مقیاس آزمایشگاهی مورد نظر به صورت جریان منقطع و از جنس پلکسی گلاس به حجم مفید یک لیتر بود، چهار الکتروده آهن مدل استاندارد ST37 ساخت شرکت M.M.K با اوزان ۱۱۶ گرم به ازای هر الکتروده (دو الکتروده بعنوان آند و دو الکتروده به عنوان کاتد)، به صورت یک در میان با فاصله دو سانتی متر از هم به صورت عمودی داخل راکتور تعبیه شد. ابعاد همه الکترودها مساوی و برابر ۲۰×۲×۰/۲ سانتی متر و دارای مساحت کل ۱۶۰ سانتی متر مربع بود. هر چهار الکتروده به صورت مستقیم به منبع دیجیتالی هم سو کننده جریان به صورت اتصال تک قطبی متصل شدند. از سود و اسید سولفوریک ۱ N جهت تنظیم pH نمونه‌ها استفاده شد که در سایر مطالعات مشابه که در آن‌ها مقدار COD نیز اندازه‌گیری شده است از این ترکیبات برای تنظیم pH استفاده شده است (۱۴). لازم به ذکر است به منظور بررسی تداخل یون سولفات ناشی از اسید اضافه شده جهت تنظیم pH و نیز سولفات ناشی از آنیون پرسولفات اضافه شده در مقادیر COD، مقادیر COD معادل ناشی از این عوامل در آب مقطر بر اساس سایر مطالعات (۱۹) به‌طور جداگانه محاسبه شده و در تمام محاسبات از COD اندازه‌گیری شده کسر و مقادیر خالص گزارش شد. این مطالعه بر اساس تعیین شرایط بهینه کارایی فرایند در حذف COD، TSS و رنگ فاضلاب انجام شد که هر کدام دارای معیار مناسبی از جنبه‌های بهداشتی، زیست محیطی و زیبایی شناختی می‌باشند. در این مطالعه، غلظت‌های مورد نیاز آنیون پرسولفات (۲۰/۵-۲ گرم بر لیتر) به صورت جریان منقطع و دستی در ابتدای فرایند از قسمت بالایی وارد محفظه‌ی واکنش شد. همچنین مقادیر مورد نیاز آهن دو ظرفیتی (۰/۱-۰/۵

تعیین زمان واکنش بهینه و تعیین pH بهینهی فرآیند با توجه به اهمیت زمان واکنش و pH در بیش تر واکنش های شیمیایی، تعیین زمان واکنش بهینه، طبق شرایط پیش فرض انتخاب شده برای سایر پارامترها بر اساس مطالعات قبلی صورت گرفته (۱۷، ۱۵، ۸، ۴)، مشخص شد. بر اساس نتایج حاصل از این مرحله، زمان بهینه در حذف رنگ در مدت زمان ۱۰ دقیقه، حذف TSS در مدت زمان ۳۰ دقیقه و راندمان های بالای حذف COD در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه تعیین شد و بعد از این زمان ها برای هر پارامتر، کارایی تقریباً ثابت بوده یا حتی روند کاهشی داشت. بنابراین از این زمان ها برای انجام ادامه ی مراحل آزمایش و تعیین کارایی روش در حذف پارامترهای مورد مطالعه استفاده شد. ضمناً غلظت اولیهی رنگ، COD و TSS بر اساس میانگین غلظت ها در نمونه ی ترکیبی برداشت شده از تصفیه خانه بوده و بدون اینکه تغییری در آن ها داده شود از این مقادیر در مراحل مختلف مطالعه استفاده شد و اختلاف بین مقادیر باقیمانده ی پارامترها با مقادیر اولیه ی ارائه شده در جدول به عنوان کارایی روش در نظر گرفته شد.

بعد از بهینه سازی زمان، pH بهینه ی فرایند تعیین شد. نتایج حاصل از تأثیر pH اولیه ی محیط در میزان کارایی فرایند در حذف COD، TSS و رنگ در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است. در این مرحله، فاضلاب با غلظت



نمودار شماره ۱: تأثیر pH بر کارایی فرآیند الکترو/آهن دو ظرفیتی/پرسولفات

(زمان: بهینه، غلظت پرسولفات: ۰/۵ g/L، غلظت آهن دو ظرفیتی: ۰/۱ g/L، شدت جریان: ۵A، COD: ۳۴۵۰ mg/L، رنگ: ۵۴۰ واحد پلاتین کبالت، TSS: ۱۶۰۷ mg/L)

گرم در لیتر) با استفاده از ترکیب سولفات آهن تأمین گردید. تنظیم ولتاژ جریان ورودی به همراه کنترل میزان شدت جریان در محدوده ی ۱ تا ۵ آمپر انجام شد. بعد از شروع به کار، اختلاط لازم در محفظه ی واکنش توسط مگنت مغناطیسی و هم زن با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه فراهم شد. نمونه برداری با استفاده از پیپت کاملاً تمیز به حجم ۲۵ سی سی از بالای محفظه واکنش و از میانه های محلول در حال اختلاط برداشته شد. در مراحل مختلف آزمایش، تأثیر پارامترهای عنوان شده روی حذف COD، TSS و رنگ فاضلاب سنجیده شد و در نهایت شرایط بهینه ی مطالعه تعیین شد. مقادیر حذف COD، TSS و رنگ در نمونه ها بر اساس روش های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب انجام گرفت (۱۸). در این مطالعه، هر آزمایش بر اساس روش طراحی یک فاکتور در هر زمان ($OFAT^1$)، سه بار تکرار شد و در نهایت میانگین نتایج به دست آمده گزارش شد. میزان غلظت یون های آهن آزاد شده در طی فرایند نیز ثابت نبوده ولی از طریق روابط ارائه شده در مطالعات پیشین مورد اندازه گیری قرار گرفت (۲۰) (نتایج این بخش از مطالعه ارائه نشده است).

یافته ها

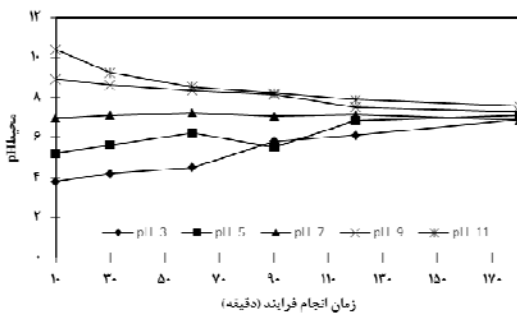
در ابتدای مطالعه مشخصات مهم فاضلاب خام نمونه برداری شده، توسط روش های استاندارد مربوط به هر پارامتر تعیین مقدار شد که نتایج آن در جدول شماره ۱ نشان داده شده است.

جدول شماره ۱: مشخصات اصلی فاضلاب خام نمونه برداری شده

مشخصات خام فاضلاب (واحد)	مقدار		
	میانگین	پیشینه	کمیته
اکسیژن محلول (DO) (mg/L)	۰/۳۸۳	۰/۷	۰/۲۰۲
pH اولیه فاضلاب	۵/۰۷	۵/۲۹	۴/۸۳
میزان جامدات کل (TSS) (mg/L)	۵۴/۷	۷۰/۱	۴۶۳۳
میزان جامدات معلق (TSS) (mg/L)	۱۶/۷	۱۸۶۵	۱۹۹
هدایت الکتریکی (EC) (mS/cm)	۷۱۶۹	۷۸۸۷	۶۲۵۰
رنگ کل (پلاتین کبالت)	۵۲۹/۶	۵۹۰	۵۰۰
کدورت (NTU)	۱۷۷/۶	۲۰۲	۱۴۹
اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) (mg/L)	۳۴۵۰	۵۱۰۰	۲۷۰۰

1. One Factor at a Time

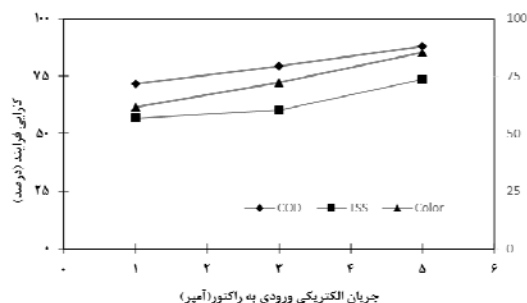
برای پارامتر TSS و ۱۰ دقیقه برای پارامتر رنگ)، و سایر شرایط بهینه‌ی تعیین شده در مراحل قبل یعنی غلظت آنیون پرسولفات ۰/۵ g/L، pH=۳، غلظت یون آهن دو ظرفیتی برابر ۰/۵ گرم در لیتر و جریان ورودی در محدوده ۱-۵ آمپر (با کنترل ولتاژ بر حسب ولت) تنظیم شد. نمودار شماره ۳ تأثیر تغییرات شدت جریان بر کارایی فرآیند در حذف COD، TSS و رنگ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است، افزایش جریان از ۱ تا ۵ A داد، به طوری که در جریان ۵ آمپر در پایان زمان بهینه فرایند به ترتیب ۸۸/۱، ۷۳/۵ و ۸۵/۳ درصد از COD، TSS و رنگ حذف شد و در جریان برابر ۱ آمپر کارایی



نمودار شماره ۲: تغییرات pH محیط در طی فرآیند الکترو/آهن دو

ظرفیتی/پرسولفات

(غلظت پرسولفات: ۰/۵ g/L، غلظت آهن دو ظرفیتی: ۰/۱ g/L، شدت جریان: ۵A، COD: ۳۴۵۰ mg/L، رنگ: ۵۴۰ واحد پلاتین کبالت، TSS: ۱۶۰۷ mg/L)



نمودار شماره ۳: تأثیر شدت جریان الکتریکی بر فرآیند الکترو/آهن دو

ظرفیتی/پرسولفات

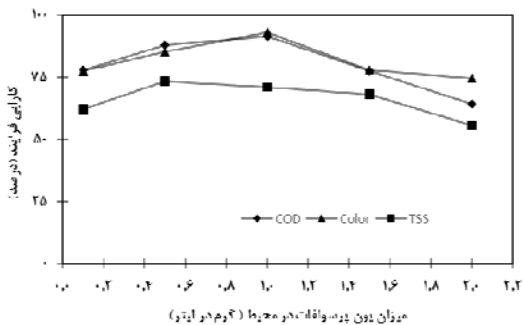
(غلظت پرسولفات: ۰/۵ g/L، غلظت یون آهن دو ظرفیتی: ۰/۱ g/L، pH=۳، COD: ۳۴۵۰ mg/L، رنگ: ۵۴۰ واحد پلاتین کبالت، TSS: ۱۶۰۷ mg/L)

مشخص COD، TSS و رنگ وارد محفظه‌ی واکنش شد (مقادیر هر مشخصه در جدول شماره ۱ ارائه شده است). غلظت پرسولفات ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت یون آهن دو ظرفیتی برابر ۰/۱ گرم در لیتر، جریان ۵ آمپر و pH نمونه‌ها روی ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ تنظیم شد. بهترین کارایی فرآیند در حذف COD، TSS و رنگ در pH های مختلف ب مشخص شد بگونه‌ای که کارایی فرایند برای حذف COD در pH برابر ۳ در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به میزان ۸۸/۱ درصد به دست آمد (غلظت باقی‌مانده COD برابر ۴۱۰ میلی گرم در لیتر). برای TSS بهترین کارایی فرایند در pH برابر ۳ در مدت زمان ۳۰ دقیقه به دست آمد که حدود ۷۴ درصد می‌باشد. (غلظت باقیمانده TSS برابر ۴۱۷ میلی گرم در لیتر) اما بیش‌ترین کارایی حذف رنگ در pH برابر ۱۱ در مدت زمان ۱۰ دقیقه به دست آمد که در این شرایط کارایی فرایند بیش از ۹۴ درصد تعیین شد (غلظت باقیمانده رنگ برابر ۳۲ واحد پلاتین کبالت). با تغییر pH از شرایط بهینه هر پارامتر، کارایی حذف COD، TSS و رنگ دچار تغییر شد. البته در pH=۳ نیز این فرایند کارایی قابل قبولی در حذف رنگ نشان داد (۹۱/۱ درصد) و از آنجایی که پارامتر COD و TSS دارای اهمیت بیش‌تری هستند بنابراین از pH برابر ۳ بعنوان pH بهینه در ادامه‌ی مطالعه استفاده شد. هم‌زمان با انجام فرآیند، میزان تغییرات pH در خلال فرآیند اندازه‌گیری شد، نتایج این بخش از مطالعه در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در طی عملیات حذف COD، TSS و رنگ، pH فاضلاب نیز دچار تغییر می‌شود که بیش‌ترین تغییرات pH در ۳۰ دقیقه ابتدایی بود، تغییرات pH به نحوی بود که پساب نهایی خروجی از راکتور دارای pH نسبتاً خنثی بود.

تعیین شدت جریان بهینه در فرآیند

در این بخش از مطالعه، در غلظت اولیه‌ی مشخص COD، TSS و رنگ (جدول شماره ۱) در زمان واکنش بهینه هر پارامتر (۱۸۰ دقیقه برای پارامتر COD، ۳۰ دقیقه

تعیین غلظت بهینه‌ی آنیون پرسولفات در فرآیند در این بخش از مطالعه، تأثیر غلظت‌های مختلف آنیون پرسولفات در کارایی فرآیند تحت شرایط بهینه‌ی تعیین شده در مراحل قبل مورد بررسی قرار گرفت. غلظت اولیه COD، TSS و رنگ مانند مراحل قبل و مطابق جدول شماره ۱ بود. نتایج این مرحله از مطالعات در نمودار شماره ۵ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییرات غلظت آنیون پرسولفات به عنوان عامل اصلی تولید رادیکال آزاد سولفات، تأثیر چشم‌گیری در کارایی حذف برای هر یک از پارامترهای مورد مطالعه دارد. در غلظت برابر ۱ گرم در لیتر، بالاترین کارایی حذف COD و رنگ مشاهده شد که به ترتیب ۹۱/۶ و ۹۳/۱ درصد و برای TSS بالاترین کارایی در غلظت ۰/۵ گرم در لیتر مشاهده شد که ۷۳/۵ درصد بود. مشابه سایر پارامترهای تأثیرگذار بر فرآیند، در اینجا نیز تغییر میزان غلظت آنیون پرسولفات باعث تغییر در کارایی فرآیند شد.



نمودار شماره ۵: تأثیر غلظت آنیون پرسولفات بر فرآیند الکترو/ آهن دو ظرفیتی / پرسولفات

غلظت یون آهن دو ظرفیتی: ۰/۱ g/L، شدت جریان: ۵ A، pH=۳،
COD: ۳۴۵۰ mg/L، رنگ= ۵۴۰ واحد پلاتین کبالت،
TSS: ۱۶۰۷ mg/L

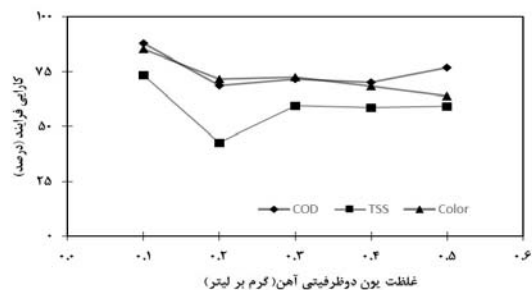
هم افزایی اجزاء شرکت کننده در فرآیند

جهت مشخص نمودن اثر هم افزایی اجزاء شرکت کننده در فرآیند الکترو/ آهن دو ظرفیتی / پرسولفات، ۴ نمونه‌ی مجزا از فاضلاب ترکیبی برداشت شد. نمونه‌ها به ترتیب به بررسی تأثیر مجزای فرآیند تجزیه‌ی الکتروشیمیایی (EC)، فرایند الکتریکی به‌مراه آنیون پرسولفات

فرایند در حذف COD، TSS و رنگ به ترتیب به ۷۱/۶، ۵۶/۸ و ۶۱/۵ کاهش پیدا کرد. با توجه به نتایج به دست آمده در این بخش از مطالعه، جریان ۵ آمپر به عنوان شدت جریان بهینه فرایند در نظر گرفته شد.

تعیین غلظت بهینه‌ی یون‌های دو ظرفیتی آهن در فرآیند

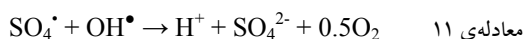
در این بخش از مطالعه، تأثیر غلظت‌های مختلف یون دو ظرفیتی آهن بر کارایی فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام این مرحله از آزمایش، در غلظت مشخص COD، TSS و رنگ (غلظت‌های ارائه شده در جدول شماره ۱)، غلظت آنیون پرسولفات ۰/۵ g/L، pH برابر با ۳، زمان بهینه، جریان ورودی برابر ۵ آمپر، تأثیر غلظت یون‌های دو ظرفیتی آهن در محدوده ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ گرم در لیتر بر کارایی حذف پارامترهای مورد نظر بررسی شد. هدف از افزودن یون‌های آهن افزایش سرعت فعال‌سازی و کاهش زمان واکنش بود (۱۴، ۱۳). نتایج این مرحله از مطالعه در نمودار شماره ۴ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییرات غلظت یون آهن به عنوان یکی از عوامل فعال‌کننده‌ی رادیکال پرسولفات، بر کارایی حذف تأثیرگذار خواهد بود. در غلظت یون دو ظرفیتی آهن برابر ۰/۱ گرم بر لیتر، کارایی فرآیند در زمان بهینه در حذف COD، TSS و رنگ به ترتیب ۸۸/۱، ۷۳/۵ و ۸۵/۳ بدست آمد، با تغییر غلظت یون‌های آهن از حالت بهینه کارایی حذف نیز کاهش پیدا کرد.



نمودار شماره ۴: تأثیر غلظت یون آهن دو ظرفیتی بر فرآیند الکترو/ آهن دو ظرفیتی / پرسولفات

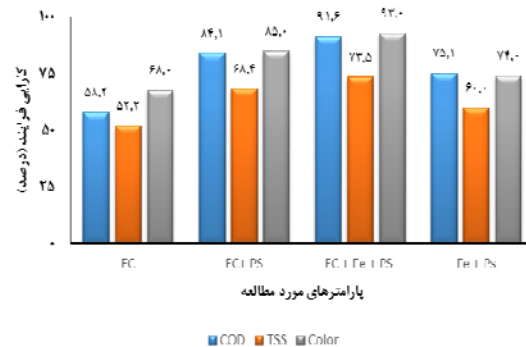
غلظت پرسولفات: ۰/۵ g/L، شدت جریان: ۵ A، pH=۳، COD: ۳۴۵۰ mg/L، رنگ= ۵۴۰ واحد پلاتین کبالت، TSS: ۱۶۰۷ mg/L

از طرف دیگر، افزایش pH به بالای ۹، باعث تشکیل گونه‌های اوکسی هیدروکسیدهای فریک $Fe_2(OH)_3^{4+}$ و $Fe(OH)_3^{\bullet}$ ، $Fe(OH)_4^-$ ، $Fe(OH)^{3+}$ می‌گردد که توانایی بسیار ناچیزی در فعال سازی آنیون پرسولفات دارند (۱۰). محصول فعال سازی آنیون پرسولفات با آهن دو ظرفیتی که به تولید رادیکال سولفات منجر می‌شود، می‌تواند با تغییر pH تا حدودی تغییر کند، و به جای رادیکال سولفات، رادیکال هیدروکسیل تولید شود که در شرایط قلیایی این واکنش‌ها بیش تر اتفاق می‌افتد به همین دلیل است که کارایی فرایند در pH های اسیدی بیش تر است. این که رادیکال‌های غالب در فرآیند به چه شکل‌هایی وجود داشته باشند، کاملاً به pH مرتبط است. در pH های کم تر از ۷، به خصوص ۳ تا ۵، برتری با رادیکال سولفات است. در pH بین ۷ تا ۹، حضور هر دو رادیکال را می‌توان مشاهده کرد (واکنش معادله ۹) و در شرایط بسیار قلیایی به خصوص، pH بالای ۹، رادیکال هیدروکسیل برتری دارد (واکنش معادله ی ۱۰). با توجه به این که در شرایط قلیایی، پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل به شدت کاهش پیدا می‌کند، بنابراین کارایی فرآیند حتی در حضور غالب این رادیکال کاهش پیدا می‌کند (۲۳). هم چنین در pH های بالا، رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل با هم واکنش ربایشی دارند که این واکنش نیز به نوبه‌ی خود کارایی فرآیند را به مقدار بیش تری کاهش می‌دهد، چرا که سیستم اکسیداسیون از رادیکال تهی می‌شود (واکنش معادله ی ۱۱) (۲۸،۲۷).



همان‌طور که ذکر شد نتایج حاصل از بررسی حذف رنگ نیز نشان‌دهنده‌ی بیشتر بودن نسبی کارایی حذف رنگ در pH های قلیایی است که با شرایط به دست آمده برای COD و TSS متفاوت است. زیرا حذف رنگ می‌تواند براساس مکانسیم‌های مختلفی از جمله انعقاد و

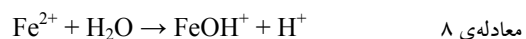
(EC+PS)، آهن دو ظرفیتی به همراه آنیون پرسولفات ($Fe^{2+} + PS$) و فرایند الکترو/ آهن دو ظرفیتی/ پرسولفات ($EC + Fe^{2+} + PS$) اختصاص داشت (نمودار شماره ۶).



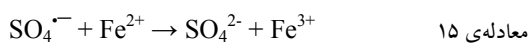
نمودار شماره ۶: اثرات هم افزایی پارامترهای مورد مطالعه بر کارایی فرایند (COD: ۳۴۵۰ mg/L، رنگ: ۵۴۰ واحد پلاتین کبالت، TSS: ۱۶۰۷ mg/L)

بحث

در کلیه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته و الکتروشیمیایی، تأثیر گذارترین پارامتر در راهبری و کارایی فرآیند، pH اولیه محیط است (۱۷،۴،۳). در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با آنیون پرسولفات که از آهن دو ظرفیتی برای فعال سازی و تولید رادیکال سولفات استفاده می‌شود، pH هم بر گونه و حالت آهن موجود در محلول و هم بر واکنش‌های آنیون پرسولفات با آلایندها تأثیر گذار است. به طوری که با افزایش تدریجی pH از محدوده‌ی اسیدی به قلیایی، بیش تر آهن موجود در سیستم اکسیداسیون الکترو/ آهن دو ظرفیتی/ پرسولفات به صورت گونه‌های سه ظرفیتی آهن تغییر می‌کنند و از آن جایی که تنها آهن دو ظرفیتی قادر به فعال سازی آنیون پرسولفات است، با کاهش نسبت آهن دو ظرفیتی به سه ظرفیتی کارایی فرآیند به مقدار زیادی افت پیدا می‌کند. هم چنین در pH های بالای ۴، حلالیت یون‌های دو ظرفیتی باقیمانده در محلول کاهش و به شکل کلوئیدی تبدیل می‌شود، این پدیده نیز به نوبه‌ی خود کارایی فرایند را کاهش می‌دهد (معادله ی ۸) (۲۵،۲۴).

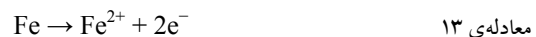


راکتور تولید شود و به صورت محلول وجود داشته باشد. بعد از فعال سازی آنیون پرسولفات با یون های دو ظرفیتی آهن، آهن اکسید و به فرم سه ظرفیتی تبدیل می شود، لذا به دلیل فقدان فعال ساز اصلی، مجبور به استفاده ی زیاد و دائمی یون های دو ظرفیتی خواهد بود که این امر تولید لجن را افزایش می دهد و از نظر هزینه هم مقرون به صرفه ای نخواهد بود. یکی از روش های کاهش هزینه های مربوط به تولید و احیاء مجدد آهن، تلفیق فرآیند آنیون پرسولفات با روش الکتروشیمیایی با الکترودهای آند آهن است، به این ترتیب آهن به طور مداوم از طریق الکترودهای آند آهن تولید و بعد از اکسید شدن به آهن سه ظرفیتی از طریق احیاء کاتدی در سطح الکترو کاتد به فرم دو ظرفیتی تبدیل می شود، این احیاء در شرایط اسیدی بهترین کارایی را دارد (۱۷) بنابراین می تواند از دیگر دلایل بالا بودن راندمان در pH های اسیدی باشد. Wang و همکاران (۲۷) در فرآیند Electro-Fe(II)/Oxone، از ورقه های آند آهن برای فعال سازی Oxone و اکسیداسیون ۲،۴ و ۵- تری کلرو فو کس استیک استفاده کردند. نتایج این مطالعه نشان داد هر یک مول از ترکیب Oxone قادر به تولید ۲ مول از HSO_5^- است، که بعد از فعال سازی، رادیکال سولفات به عنوان مهم ترین عامل اکسید کننده تولید می شود. در این مطالعه از الکتروکاتد $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ به عنوان کاتد استفاده شد. البته افزایش غلظت یون های دو ظرفیتی آهن از مقادیر مشخص نه تنها باعث افزایش کارایی سیستم نخواهد شد، بلکه از معایب این افزایش غلظت می توان به افزایش حجم لجن و کاهش کارایی فرآیند با پدیده ی جذب رادیکال های سولفات توسط آهن دو ظرفیتی اشاره کرد (معادله ی ۱۵) (۲۹،۲۸).



در رابطه با غلظت مصرفی آنیون پرسولفات، تأثیر بر کارایی حذف آلاینده مورد نظر می تواند به صورت دو گانه ظهور کند و افزایش غلظت این ماده ی اکسیدان از حد خاصی، نه تنها کارایی حذف آلاینده را افزایش

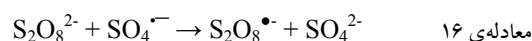
لخته سازی در pH قلیایی، اکسیداسیون مستقیم آن در سطح آند و بالاخره اکسیداسیون غیرمستقیم آن توسط رادیکال های فعال تولید شده در pH های اسیدی و خنثی در فرآیند اتفاق بیفتد (۲۵،۲۱،۱۴). pH بهینه به دست آمده در این مطالعه در سایر مطالعات مشابه نیز مشاهده و گزارش شده است. به عنوان مثال، Rao و همکاران (۲۹) تجزیه carbamazepine را در فرآیند آهن دو ظرفیتی / آنیون پرسولفات مورد بررسی قرار دادند که در آن pH بهینه برابر با ۳ به دست آمد. Romero و همکاران (۲۶) در مطالعه ای، حذف Diuron با آنیون پرسولفات فعال شده با آهن دو ظرفیتی در سه محدوده ی pH برابر ۳، ۵ و ۸ را مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که افزایش pH باعث کاهش کارایی فرآیند می شود. ضمن این که کاهش pH در خلال فرآیند نیز مشاهده شد که با نتایج مطالعه ی حاضر هم خوانی دارد. از آنجایی که در فرآیند الکترو / آهن دو ظرفیتی / پرسولفات، حضور یون های دو ظرفیتی برای فعال سازی آنیون پرسولفات در راکتور، مربوط به الکتروکاتد آهن می باشد، لذا با انجام فرآیند دوباره فعال سازی یون های دو ظرفیتی از طریق احیاء مداوم یون های سه ظرفیتی در سطح کاتد (معادله ی ۱۲) با ولتاژ اعمال شده به سلول الکتریکی و وارد کردن مجدد آن ها در واکنش های فعال سازی و تولید رادیکال های مربوطه، کارایی راکتور در حد بهینه حفظ شده و همچنین میزان و غلظت یون های آهن آزاد شده از الکتروکاتد آهن (معادله ۱۳) (۱۴،۱۲) بر اساس روابط ارائه شده در سایر مطالعات تعیین شد (معادله ی ۱۴) (۲۱).



$$\Phi = [\Delta M_{\text{exp}} / \Delta M_{\text{theo}}] \times 100 \quad \text{معادله ی ۱۴}$$

در معادله ۱۴، Φ مربوط به یون های آهن تولید شده بر اثر جریان الکتریکی القاء شده، ΔM_{exp} نشان دهنده ی مقادیر واقعی آهن محلول بر اثر اکسیداسیون آند و ΔM_{theo} نیز نشان دهنده مقادیر تئوریک آهن محلول است که می تواند بر اثر القاء جریان الکتریکی در

نمی‌دهد، بلکه به عاملی برای ربایش و مصرف رادیکال‌های SO_4^- موجود در محلول آبی تبدیل خواهد شد و باعث کاهش کارایی فرآیند خواهد شد؛ معادله‌ی ۱۶ این موضوع را بهتر نشان می‌دهد (۳۰):



با توجه به موارد ذکر شده در مورد تأثیر آنیون پرسولفات و بررسی غلظت‌های مختلف آن، روند مشابهی در این مطالعه نیز مشاهده شد و غلظت بهینه آن تعیین و در بخش یافته‌ها ارائه شد (نمودار شماره ۳). در مطالعه‌ی انجام گرفته توسط Yong-Qing و همکاران نیز مشاهده شد که تغییرات غلظت آنیون پرسولفات باعث تغییر کارایی فرآیند آهن دو ظرفیتی/ پرسولفات در حذف آنیلین شده و غلظت بهینه‌ی پرسولفات برابر یک میلی مول بر لیتر گزارش شد. همچنین در غلظت‌های بیش از مقادیر بهینه، روند کاهش در کارایی حذف مشاهده شد (۳۱) که با نتایج این تحقیق همخوانی دارد. نتایج مربوط به معدنی‌سازی آلاینده‌های موجود در مقایسه با استفاده از این روش در حذف سایر آلاینده‌ها نیز قابل توجه می‌باشد. بعنوان مثال در مطالعه Jie Wu و همکاران (۱۴)، میزان معدنی‌سازی حذف رنگ با فرآیند الکترو/ Fe^{+2} /پراکسی دی‌سولفات تحت شرایط بهینه پس از ۶۰ و ۶۰۰ دقیقه به ترتیب ۵۷/۶ و ۹۰/۲ درصد گزارش شد. نکته‌ی دیگری که باید به آن اشاره شود تفاوت اندک بین کارایی حذف رنگ و میزان معدنی‌سازی است. چنین روندی در سایر مطالعات مشابه که از این روش استفاده کرده‌اند، نیز مشاهده شده است که می‌تواند بر اثر اکسیداسیون الکتروشیمیایی ترکیبات آلی فاضلاب (بخصوص عوامل ایجادکننده‌ی رنگ در فاضلاب) و همچنین ناشی از انعقاد الکتروشیمیایی باشد (۲۰).

نتایج به‌دست آمده از این مطالعه نشان داد فرآیند الکترو/ آهن دو ظرفیتی/ پرسولفات، در شرایط بهینه یعنی pH برابر ۳، غلظت پرسولفات برابر ۱ گرم در لیتر، غلظت یون‌های دو ظرفیتی آهن برابر ۰/۱ گرم در لیتر و شدت جریان برابر ۵ آمپر، دارای کارایی قابل ملاحظه‌ای در حذف پارامترهای TSS، COD و رنگ می‌باشد که به ترتیب برابر ۹۱/۶، ۷۳/۵ و ۹۳/۱ بود و کارایی فرآیند با تغییر شرایط از حالت بهینه دچار تغییر شد. حضور یون‌های دو ظرفیتی آهن در محیط باعث راه اندازی سیستم می‌شود اما حضور بیش از حد تأثیر مثبتی بر فرآیند ندارد. نتایج نشان داد تلفیق فرآیند آنیون پرسولفات با فرآیند الکتروشیمیایی، به منظور تولید الکتریکی آهن و فعال‌سازی پرسولفات، دارای توانایی بیش‌تری در مقایسه با استفاده‌ی مجزا از این فرآیندها است. نتایج به‌دست آمده مشخص کرد که از این فرآیند می‌توان برای تصفیه فاضلاب‌های خام قوی استفاده نمود و این فرآیند را می‌توان قبل از واحدهای متداول تصفیه‌خانه یا به‌عنوان یک واحد مستقل مورد استفاده قرار داد. با توجه به حساسیت روش در کنترل پارامترهای تأثیرگذار بر مطالعه، نکته‌ای که حائز اهمیت است، استفاده از بهره‌بردار نسبتاً مجرب و ماهر در این روش‌هاست.

سپاسگزاری

پژوهش اخیر با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان بعنوان طرح هیئت علمی به شماره‌ی ۹۳۰۱۲۶۴۷۶ مصوب ۹۳/۰۱/۲۶ به انجام رسیده است که نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت کمال تشکر را دارند.

References

1. Sui Q, Huang J, Lu S, Deng S, Wang B, Zhao W, et al. Removal of pharmaceutical and personal care products by sequential

ultraviolet and ozonation process in a full-scale wastewater treatment plant. *Front Environ Sci Eng Chin* 2014; 8(1): 62-68.

2. Samarghandi MR, Leili M, Harati R, Azar MT. Efficiency of Electro/persulfate Process by Iron Electrode in Removing Furfural from Aqueous Solution. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(119): 95-108.
3. Galbičková B, Blinová L, Soldán M. Using of AOP Process for Phenol Removal from Wastewater. *Adv Mater Res* 2014; 864: 1690-1693.
4. Leili M, Moussavi G, Naddafi K. Degradation and mineralization of furfural in aqueous solutions using heterogeneous catalytic ozonation. *Desalin Water Treat* 2013; 51(34-36): 6789-6797.
5. Zazouli MA, Yousefi Z, Eslami A, Ardebilian MB. Municipal solid waste landfill leachate treatment by fenton, photo-fenton and fenton-like processes: Effect of some variables. *Iranian J Environ Health Sci Eng* 2012; 9(1): 3.
6. Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ Int* 2009; 35(2): 402-417.
7. Antonopoulou M, Evgenidou E, Lambropoulou D, Konstantinou I. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. *Water Res* 2014; 53: 215-234.
8. Mohammadi AS, Mehralipour J, Shabanlo A, Roshanaie G, Barafreshpour M, Asgari G. Comparing the Electrocoagulation and Electro-Fenton Processes for Removing Nitrate in Aqueous Solution for Fe Electrodes. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 23(104): 57-67.
9. Wang WH, Hoag GE, Collins JB, Naidu R. Evaluation of Surfactant-Enhanced In Situ Chemical Oxidation (S-ISCO) in Contaminated Soil. *Water Air Soil Pollut* 2013; 224(12): 1-9.
10. 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; 263(pt 2): 422-430.
11. Ahmad M, Teel AL, Watts RJ. Mechanism of persulfate activation by phenols. *Environ Sci Technol* 2013; 47(11): 5864-5871.
12. Jiang X, Wu Y, Wang P, Li H, Dong W. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion. *Environ Sci Pollut Res Int* 2013; 20(7): 4947-4953.
13. Oh S-Y, Kang SG, Chiu PC. Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron. *Sci Total Environ* 2010; 408(16): 3464-3468.
14. Wu J, Zhang H, Qiu J. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process. *J Hazard Mater* 2012; 215-216: 138-145.
15. Chen WS, Huang CP. Mineralization of aniline in aqueous solution by electro-activated persulfate oxidation enhanced with ultrasound. *Chem Eng J* 2015; 266: 279-288.
16. Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe³⁺/peroxydisulfate process. *Sep Purif Technol* 2013; 117: 18-23.
17. Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of clofibric acid in aqueous solution by an EC/Fe³⁺/PMS process. *Chem Eng J* 2014; 244: 514-521.
18. American Public Health Association (APHA). Standard Method for the Examination of Water and Wastewater. 22nd ed. Washington DC; 2012.
19. Moussavi G, Aghanejad M. The performance of electrochemical peroxidation process for COD reduction and biodegradability

- improvement of the wastewater from a paper recycling plant. *Sep Purif Technol* 2014; 132: 182-186.
20. Parsa JB, Vahidian HR, Soleymani A, Abbasi M. Removal of Acid Brown 14 in aqueous media by electrocoagulation: Optimization parameters and minimizing of energy consumption. *Desalination* 2011; 278(1-3): 295-302.
 21. Xu X-R, Li X-Z. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Sep Purif Technol* 2010; 72(1): 105-111.
 22. Masomboon N, Ratanatamskul C, Lu M-C. Chemical oxidation of 2, 6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent. *J Hazard Mater* 2010; 176(1-3): 92-98.
 23. Romero A, Santos A, Vicente F, González C. Diuron abatement using activated persulphate: effect of pH, Fe (II) and oxidant dosage. *Chem Eng J* 2010; 162(1): 257-265.
 24. 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. *Sep Purif Technol* 2014; 122: 41-46.
 25. Kusic H, Peternel I, Ukc S, Koprivanac N, Bolanca T, Papic S, et al. Modeling of iron activated persulfate oxidation treating reactive azo dye in water matrix. *Chem Eng J* 2011; 172(1): 109-121.
 26. Rao YF, Qu L, Yang H, Chu W. Degradation of carbamazepine by Fe (II)-activated persulfate process. *J Hazard Mater* 2014; 268: 23-32.
 27. Wang Y, Chu W. Degradation of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro-Fe (II)/Oxone process using iron sheet as the sacrificial anode. *Water Res* 2011; 45(13): 3883-3889.
 28. 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; 101: 86-92.
 29. Ji Y, Ferronato C, Salvador A, Yang X, Chovelon J-M. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. *Sci Total Environ* 2014; 472: 800-808.
 30. Yang S, Yang X, Shao X, Niu R, Wang L. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature. *J Hazard Mater* 2011; 186(1): 659-666.
 31. Zhang YQ, Huang WL, Fennell DE. In situ chemical oxidation of aniline by persulfate with iron (II) activation at ambient temperature. *Chin Chem Lett* 2010; 21(8): 911-913.