

Using Persulfate-based Photochemical Oxidation (UV/Na₂S₂O₈) in Eliminating 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions

Roghaye Piri¹,
Majid Kermani^{2,3},
Ali Esrafil⁴

¹ MSc in Environmental Engineering, Faculty of Electrical, Computer, and Environmental Health engineering, Islamic Azad University, West Tehran Branch, Tehran, Iran

² Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

³ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

⁴ Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received April 25, 2016; Accepted November 1, 2016)

Abstract

Background and purpose: Chlorophenol compounds are refractory and toxic contaminants that enter the environment as a result of industrial activities. They can contaminate water sources through leaking into the groundwater or being washed out from polluted soil. The aim of the present study was to evaluate the rate of 4-Chlorophenol (4-CP) degradation using the UV/NaPS process.

Materials and methods: In this investigation, the photochemical oxidation process was conducted in a batch type laboratory-scale photoreactor (1.5 L) equipped with a 50000 $\frac{\mu WS}{cm^2}$ power. This study also investigated the effects of independent variables including sodium persulfate concentration (8.4-84 mmol/L), pH (3-10), 4-CP concentration (0.5-5 mmol/L), and reaction time (2-30 min) on the removal efficiency of 4-CP. The effluent concentration of 4-CP was measured by the UV-visible spectrophotometer at 280 nm wavelength. In addition, kinetic model was investigated.

Results: The optimum removal efficiency of 4-C by UV/NaPS process was 89.3% with sodium persulfate concentration of 8.4 mmol/L, pH of 5, initial 4-CP concentration of 1.5 mmol/L, and reaction time of 30 min. Moreover, 60.4% of the total organic carbon (TOC) was removed under similar condition. In addition, the data was found to follow the first-order kinetics.

Conclusion: Considering the growing use of UV radiation in water treatment processes and the considerable efficiency of UV/NaPS process in removing 4-CP, this method can be proposed for the elimination of 4-CP after performing cost-benefit analyses.

Keywords: 4-Chlorophenol (4-CP), photochemical oxidation, sodium persulfate, UV/NaPS

بررسی فرآیند اکسیداسیون فتوشیمیایی با پایه پرسولفات [UV/Na₂S₂O₈] در حذف ۴-کلروفنل از محیط‌های آبی

رقیه پیری^۱مجید کرمانی^{۳،۲}علی اسرافیلی^۴

چکیده

سابقه و هدف: ترکیبات کلروفنلی از جمله آلاینده‌های مقاوم و سمی هستند که به وسیله صنایع بسیاری وارد محیط زیست می‌شوند و با نشت به آب‌های زیرزمینی یا شسته‌شدن خاک‌های آلوده، سبب آلودگی منابع آبی می‌شوند. این مطالعه به منظور ارزیابی میزان تجزیه ۴-کلروفنل (4CP) توسط فرآیند UV/NaPS انجام شده است.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه، فرآیند اکسیداسیون فتوشیمیایی در یک فتوراکتور، با مقیاس آزمایشگاهی ۱/۵ لیتری و با جریان منقطع مجهز شده به لامپ UV با توان $5000 \frac{\mu\text{W}}{\text{cm}^2}$ صورت گرفت. تأثیر متغیرهای مستقل شامل غلظت پرسولفات سدیم (۸۴-۸/۴ mmol/L)، pH (۱۰-۳)، غلظت ۴-کلروفنل (۵-۰/۵ mmol/L) و زمان واکنش (۳۰-۲ دقیقه) بر بازده حذف ۴-کلروفنل بررسی شد. غلظت‌های خروجی ۴-کلروفنل به وسیله دستگاه UV/Visible در طول موج ۲۸۰ nm تعیین گردید. میزان کل کربن آلی با دستگاه آنالیز TOC اندازه‌گیری شد. همچنین، مدل‌های سینتیکی فرآیند مورد بررسی قرار گرفتند.

یافته‌ها: در این مطالعه، بازده بهینه حذف ۴-کلروفنل توسط فرآیند UV/NaPS در غلظت پرسولفات سدیم ۸/۴ mmol/L، pH=۵، غلظت اولیه ۴-کلروفنل برابر با ۱/۵ mmol/L در زمان واکنش ۳۰ دقیقه به میزان ۸۹/۳ درصد به دست آمد. افزون بر این، در شرایط مشابه ۶۰/۴ درصد از کل کربن آلی حذف شد. داده‌ها نیز از مدل سینتیکی درجه اول تبعیت داشتند.

استنتاج: با توجه به افزایش استفاده از اشعه UV در فرآیندهای تصفیه آب و بازده قابل قبول فرآیند UVNaPS برای حذف آلاینده ۴-کلروفنل، پس از آنالیزهای سود-هزینه، استفاده از این روش برای حذف ۴-کلروفنل قابل پیشنهاد است.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون فتوشیمیایی، پرسولفات سدیم، ۴-کلروفنل، UV/NaPS

مقدمه

زیستی می‌باشد که در پساب صنایع تولیدی مانند: زغال‌سنگ، کک‌سازی، پتروشیمی، علف‌کش‌ها و حشره‌کش‌ها، حلال‌ها، رزین‌ها و حفاظت چوب در غلظت‌های ۴۰-۵۰ mg/L وجود دارد (۶-۲). این

۴-کلروفنل با فرمول شیمیایی C₆H₅OCl یکی از مشتقات فنل است که به وسیله EPA در دسته‌ی آلاینده‌های دارای تقدم قرار گرفته است (۱). این آلاینده یک ترکیب آروماتیک سمی و تجزیه‌ناپذیر

Email: majidkermani@yahoo.com

مؤلف مسئول: مجید کرمانی - تهران، دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

۱. کارشناس ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده برق، کامپیوتر و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب، تهران، ایران

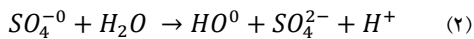
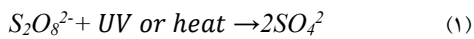
۲. مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۳. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۴. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۲/۶ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۵/۳/۹ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۷/۱۱

ارزان در بازار موجود است (۲۰،۱۹). با وجود مزیت‌هایی که برای پرسولفات بیان شده، واکنش پرسولفات با آلاینده‌ها کند است و برای تسریع واکنش‌ها به کاتالیزور نیاز دارد (۲۱). با فعال‌سازی پرسولفات توسط دما، اشعه UV، فلز انتقالی، کربن فعال و انرژی مایکروویو، رادیکال سولفات تولید می‌شود. رادیکال سولفات تولیدی می‌تواند مواد سخت تجزیه‌پذیر را تجزیه و مولکول‌های آن را به مولکول‌های ساده‌تر و قابل تجزیه زیستی تبدیل کند (۲۳،۲۲،۱۶). رابطه ۱ و ۲ بیانگر واکنش‌های فعال‌سازی پرسولفات هستند (۹، ۲۶-۲۴).



در سال‌های اخیر، تحقیقاتی در زمینه استفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات برای حذف آلاینده‌های گوناگون انجام شده است. برای نمونه، Killian و همکاران در سال ۲۰۰۷ امکان‌سنجی کاربرد پرسولفات فعال‌شده با Fe (II) کیلاته‌شده با اسیدسیتریک را در انهدام BTEX و PAHs خاک آلوده بررسی کردند (۲۷). Liang و همکاران نیز در سال ۲۰۰۸ از Fe (II) کیلاته‌شده با اسیدسیتریک و EDTA برای فعال‌سازی پرسولفات در تجزیه بنزن، تولوئن، اتیلن بنزن و گزیلن استفاده کردند (۲۳). Huang و همکاران در سال ۲۰۰۹ با استفاده از فرآیند اکسیداسیون Co²⁺/PMS به بررسی شواهد رفتاری رادیکال‌های غالب و محصولات واسط تولیدی در تجزیه بیس‌فنل پرداختند (۲۸). در سال ۲۰۱۱ Yang و همکاران، تجزیه اکسایشی AO7 در محلول آبی را در حضور GAC/PS بررسی کردند (۲۹). Zhang و همکاران در سال ۲۰۱۵ از فرآیند UV/persulfate برای حذف carbamazepine از محیط‌های آبی استفاده

آلاینده به‌دلیل جایگزینی کلر با هیدروژن شماره ۴ موجود در حلقه بنزی، ۴-کلروفلن نامیده می‌شود و در بازار به نام‌های ۴-کلروفلن یا کلرو-۴-هیدروکسی بنزن موجود است (۷). این آلاینده به‌وسیله پوست، تنفس و گوارش وارد بدن می‌شود و سبب آسیب مجاری تنفسی، سیستم اعصاب مرکزی، سیستم ایمنی، استفراغ، کم‌اشتهایی، آسیب‌های ذهنی، کبد، کلیه و خون می‌گردد (۸-۱۰). حد مجاز فلن موجود در آب و فاضلاب صنایع قبل از تخلیه به محیط زیست، به‌ترتیب ۰/۰۰۱ و ۱ mg/L است (۱۱). بر این اساس، یافتن روشی مناسب برای حذف این آلاینده تجزیه‌ناپذیر زیستی از پساب صنایع ضروری است. از روش‌های تصفیه فلن می‌توان به فرآیندهای انعقاد، ازن‌زنی، فتو فتون، جذب، اسمز معکوس، تبادل یونی، الکترودیالیز، اکسیداسیون شیمیایی و پیشرفته اشاره کرد (۱۳،۱۲،۵،۳).

در میان فرآیندهای یادشده، استفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته به‌دلیل بازده حذف بالا، تولید نکردن محصولات شیمیایی، محصولات خطرناک جانبی، لجن زیستی و درنهایت، هزینه پایین‌تر نسبت به منافع آن، گستردگی بیشتری دارد (۱۴،۷). تاکنون از فرآیندهای گوناگون اکسیداسیون پیشرفته مانند: واکنش فتون، اشعه ماوراءبنفش/ازن، اشعه ماوراءبنفش/پراکسید هیدروژن، فتون/اشعه ماوراءبنفش، پراکسید هیدروژن/ماکروویو و شبه فتون برای حذف فلن و مشتقات آن استفاده شده است (۱۶-۱۴).

پایه اصلی همه این روش‌ها تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل برای تبدیل مواد آلی به معدنی است (۱۸،۱۷،۹). پرسولفات ماده اکسیدکننده قوی با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۰۱ V است که به‌طور طبیعی به‌صورت نمک‌های سدیم، پتاسیم و آمونیوم پرسولفات، با قیمتی

گردید. مرحله‌های انجام تحقیق به شرح زیر است:

تهیه مواد شیمیایی مورد نیاز

مواد شیمیایی مورد نیاز در این تحقیق شامل: کریستال ۴-کلروفلن، پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد، اسیدسولفوریک و سدیم هیدروکسید، از شرکت Merck (کشور آلمان) خریداری شد. ماده اکسیدکننده مورد استفاده در این مطالعه پرسولفات سدیم (NaPS) بود. ۴-کلروفلن نقطه ذوب ۴۳/۲، نقطه جوش ۲۱۸/۵ درجه سانتی‌گراد و وزن مخصوص ۱/۲۶۵ g دارد (۳۵).

مشخصات رآکتور UV/NaPS مورد استفاده

رآکتور UV/NaPS حاوی یک لامپ UV ساخت کشور آمریکا با شدت $50000 \frac{\mu\text{W}}{\text{cm}^2}$ و طول موج ۲۵۴ nm با روکش محافظ استیل بود که در داخل مخزنی از جنس پلی‌اتیلن به حجم ۱/۵ L قرار داشت. در این مطالعه، طراحی آزمایش‌ها به صورت یک فاکتور در زمان (One Factor at the Time) بود.

محلوسازی و انجام آزمایش‌ها

محلوسازی ۴-کلروفلن مورد مطالعه (۱ mmol/L) با استفاده از حل کردن ۱۲۸/۵۶ g از ۴-کلروفلن در ۱ L آب مقطر تهیه گردید. سپس، از محلوسازی مادر، محلوسازی واسطه ۳۰۰ mmol/L و از آن، محلوسازی استاندارد ۰/۵ تا ۵ mmol/L، ۴-کلروفلن برای انجام آزمایش‌ها تهیه شد. میزان pH با استفاده از دستگاه (pH متر با مدل Crison ساخت کشور اسپانیا) و اضافه کردن اسیدسولفوریک (H_2SO_4) و سدیم هیدروکسید (NaOH) در مقادیر ۳ تا ۱۰ تنظیم گردید. براساس مطالعات صورت گرفته، ابتدا تأثیر غلظت پرسولفات، سپس pH، غلظت اولیه آلاینده و درنهایت، میزان معدنی‌شدن آلاینده در زمان‌های تماس ۲-۳۰ دقیقه بررسی شد. در هر قسمت از

نمودند (۳۰). کمربندی و همکاران در سال ۱۳۹۴ با فرآیند الکتروپرسولفات، حذف ۲-کلروفلن از محیط‌های آبی را مورد بررسی قرار دادند (۲۴). صید محمدی و همکاران در سال ۱۳۹۳ حذف ۲ و ۴ دی‌کلروفلن را با استفاده از پرسولفات فعال‌شده با امواج فراصوت از محیط‌های آبی بررسی کردند (۴). از آنجا که، فعال‌سازی پرسولفات با آهن از معایبی مانند: مصرف زیاد آهن، خارج شدن آهن دو ظرفیتی پس از واکنش به صورت آهن سه ظرفیتی و تولید لجن فراوان دارد و استفاده از امواج فراصوت نیز در عمل از امکان‌پذیری پایینی برخوردار است؛ در نتیجه فعال‌سازی پرسولفات با کمک اشعه UV مناسب‌تر است (۳۱، ۲۴).

اشعه UV به تنهایی در تصفیه آب و فاضلاب به وسیله تولید رادیکال هیدروکسیل و همچنین، تجزیه مستقیم به منظور گندزدایی استفاده می‌شود (۳۲، ۱۹). در مطالعه پیش رو، برای حذف ۴-کلروفلن موجود در محلول‌های آبی، از اکسیداسیون پیشرفته پرسولفات فعال‌شده با اشعه UV (UV/NaPS) استفاده شد. از مزیت‌های این روش در مقایسه با روش‌های دیگر، می‌توان به ساده بودن، قیمت ارزان و حلالیت بالای پرسولفات و پایداری بالای رادیکال‌های تولیدشده توسط آن همراه با استفاده از اشعه گندزدکننده UV که کاربرد آن در فرآیند تصفیه آب و فاضلاب رایج است، اشاره کرد (۳۳، ۳۴). پارامترهای مورد بررسی در این مطالعه شامل: تأثیر غلظت پرسولفات، pH محلول، غلظت اولیه آلاینده در زمان‌های گوناگون، مدل‌های سینتیکی فرآیند و میزان معدنی‌سازی ۴-کلروفلن است.

مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع تجربی است که به منظور بررسی بازده حذف ۴-کلروفلن با استفاده از فرآیند اکسیداسیون فتوشیمیایی همراه با پرسولفات انجام

به دست آمده به منظور معرفی مناسب ترین مدل، از نظر سازگاری مقایسه شدند. در این مقایسه، R^2 ملاک قرار داده شد؛ به این معنی که بالاترین ضریب رگرسیون نشان دهنده بهترین مدل است.

یافته‌ها

تأثیر غلظت پرسولفات

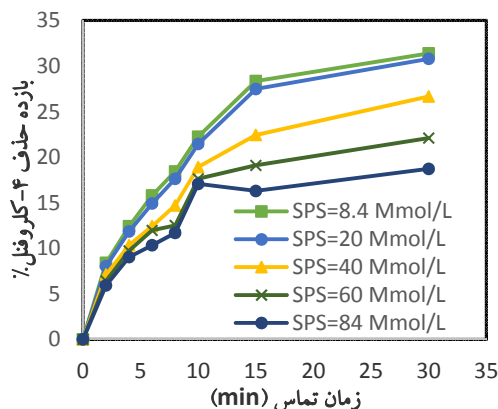
به منظور بررسی تأثیر غلظت‌های گوناگون پرسولفات سدیم (NaPS)، این ماده در غلظت‌های ۸/۴ تا ۸۴ mmol/L به محلول ۴-کلروفنل (4CP) اضافه شد. در غلظت ۱/۵ mmol/L از 4CP پس از گذشت زمان تابش ۳۰ دقیقه بازده حذف در فرآیند فتولیز (UV) به تنهایی، برابر با ۸/۵ درصد به دست آمد؛ در حالی که در غلظت ۸/۴ mmol/L از پرسولفات سدیم که به عنوان غلظت بهینه (تصویر شماره ۱) به دست آمد، در فرآیند UV/NaPS بازده حذف پس از گذشت زمان تابش ۳۰ دقیقه، به ۳۰/۳ درصد افزایش یافت. افزودن بیش از مقدار ۸/۴ mmol/L از پرسولفات سدیم در فرآیند یادشده، سبب کاهش در بازده حذف 4CP گردید. در این مطالعه برای فرآیند UV/NaPS در تصویر شماره ۱ مشخص است که با افزایش زمان تماس بازده، حذف

آزمایش، پس از تهیه غلظت مناسب محلول آلاینده از ۴-کلروفنل ذخیره، pH با استفاده از محلول سود و اسیدسولفوریک تنظیم شد. سپس، پرسولفات سدیم در مقدار مشخص به نمونه اضافه گردید. در نهایت، پس از اختلاط کامل نمونه، محلول یکنواخت به مخزن آزمایشی منتقل شد و در مدت‌زمان‌های مورد نیاز در تماس با اشعه UV قرار گرفت. غلظت ۴-کلروفنل نمونه ورودی و نمونه خروجی فرآیند ذکر شده به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Visible مدل T80+ ساخت کشور ژاپن در طول موج ۲۸۰ nm قرائت شد (۳۸-۳۶). میزان TOC (کل کربن آلی) با استفاده از روش ذکر شده در روش استاندارد با دستگاه TOC Analyzer مدل TOC-L Shimadzu سنجش گردید (۳۶). داده‌های به دست آمده از مراحل گوناگون آزمایش‌ها و نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های جمع‌آوری شده و سایر پارامترهای اندازه‌گیری، به کمک نرم‌افزار Excel تجزیه و تحلیل شدند. برای محاسبه بازده حذف ۴-کلروفنل از فرمول زیر استفاده شد:

$$R = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (3)$$

C_0 و C_e موجود در رابطه ۳، به ترتیب بیانگر غلظت اولیه و نهایی ۴-کلروفنل بر حسب میلی‌گرم در لیتر، R بیانگر بازده حذف ۴-کلروفنل بر حسب درصد است (۳۹).

به منظور بررسی مدل‌های سینتیکی، تجزیه ۴-کلروفنل در فرآیند UV/NaPS در شرایط بهینه به دست آمد (غلظت پرسولفات ۸/۴ mmol/L، pH=۵ و غلظت اولیه ۴-کلروفنل برابر با ۱/۵ mmol/L) و در محدوده زمانی صفر تا ۹۰ دقیقه بررسی شد. مدل‌های سینتیکی درجه صفر، درجه اول، درجه اول کاذب، درجه دوم و درجه دوم کاذب (فرم‌های خطی ۱ تا ۴) بررسی و نتایج



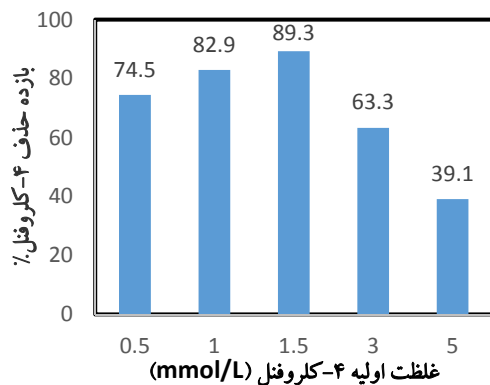
تصویر شماره ۱: تأثیر غلظت اولیه پرسولفات سدیم در بازده حذف ۴-کلروفنل (۵ mmol/L = غلظت 4CP، pH=۸/۵)

آلاینده در همه غلظت‌های پرسولفات سدیم افزایش یافته است.

تأثیر pH

در این مرحله از آزمایش‌ها، بازده حذف ۴-کلروفنل در pH های ۳ تا ۱۰ مورد مطالعه قرار گرفت (تصویر شماره ۲). بازده حذف ۴-کلروفنل در فرآیند UV/NaPS در pH اسیدی (pH=۳)، بالاتر از pH قلیایی (pH=۱۰) به دست آمد. در غلظت ۴-کلروفنل ۵ mmol/L، بازده حذف پس از ۳۰ دقیقه تابش امواج فرابنفش در حضور پرسولفات سدیم در ۱۰ و pH=۳، به ترتیب ۴۲/۷ و ۲۸/۵ درصد به دست آمد. نتایج در ۵ و pH=۳ نشان‌دهنده این مطلب بود که در pH=۵، بازده حذف بسیار نزدیک به pH=۳ است (تصویر شماره ۲). به همین دلیل، در فرآیند UV/NaPS و به منظور صرفه‌جویی در مصرف مواد شیمیایی برای اسیدی کردن محیط واکنش، pH=۵ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

۴-کلروفنل در ۵ mmol/L از 4CP انتخاب و در شرایط بهینه به دست آمده در مراحل قبلی آزمایش شدند. در تصویر شماره ۳ نتایج به دست آمده از تأثیر غلظت اولیه ۴-کلروفنل در فرآیند UV/NaPS نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت ۴-کلروفنل بازده حذف بالا رفته است که این افزایش در بازده حذف تا غلظت‌های خاصی ادامه پیدا می‌کند و سپس با افزایش غلظت، بازده حذف کاهش می‌یابد. علت این کاهش را می‌توان به ایجاد ترکیبات آلی واسطه در غلظت‌های بالای ۴-کلروفنل دانست که سبب ایجاد فرآیند رقابتی حذف توسط رادیکال‌های اکسیداسیون می‌شوند که نتیجه آن، کاهش بازده حذف آلاینده خواهد بود. در شرایط بهینه حاصل شده (غلظت ۱/۵ mmol/L = غلظت 4CP، ۸/۴ mmol/L = غلظت NaPS و pH=۵)، درصد حذف ۴-کلروفنل با افزایش زمان تماس از ۲ به ۳۰ دقیقه، به ترتیب از ۲۵/۸ به ۸۹/۳ درصد افزایش یافته است.



تصویر شماره ۳: بازده حذف ۴-کلروفنل در غلظت‌های گوناگون (۸/۴ mmol/L = غلظت NaPS، pH=۵، زمان تماس ۳۰ دقیقه)

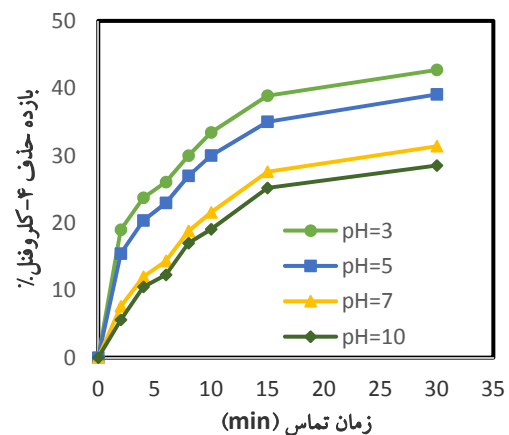
سیستیک فرآیند UV/NaPS

کاهش در میزان غلظت ۴-کلروفنل تابعی از زمان تابش امواج UV است که براساس مطالعات انجام شده در این پژوهش، اطلاعات به دست آمده با واکنش درجه

آلاینده در همه غلظت‌های پرسولفات سدیم افزایش یافته است.

تأثیر pH

در این مرحله از آزمایش‌ها، بازده حذف ۴-کلروفنل در pH های ۳ تا ۱۰ مورد مطالعه قرار گرفت (تصویر شماره ۲). بازده حذف ۴-کلروفنل در فرآیند UV/NaPS در pH اسیدی (pH=۳)، بالاتر از pH قلیایی (pH=۱۰) به دست آمد. در غلظت ۴-کلروفنل ۵ mmol/L، بازده حذف پس از ۳۰ دقیقه تابش امواج فرابنفش در حضور پرسولفات سدیم در ۱۰ و pH=۳، به ترتیب ۴۲/۷ و ۲۸/۵ درصد به دست آمد. نتایج در ۵ و pH=۳ نشان‌دهنده این مطلب بود که در pH=۵، بازده حذف بسیار نزدیک به pH=۳ است (تصویر شماره ۲). به همین دلیل، در فرآیند UV/NaPS و به منظور صرفه‌جویی در مصرف مواد شیمیایی برای اسیدی کردن محیط واکنش، pH=۵ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.



تصویر شماره ۲: بازده حذف ۴-کلروفنل در pH های مختلف (۸/۴ mmol/L = غلظت NaPS، ۵ mmol/L = غلظت 4CP)

تأثیر غلظت اولیه ۴-کلروفنل

به منظور بررسی تأثیر غلظت‌های گوناگون ۴-کلروفنل بر بازده حذف، غلظت‌های ۰/۵ تا

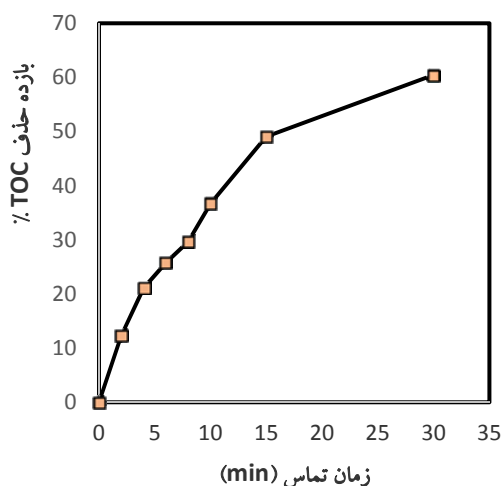
جدول شماره ۱: ضرایب ثابت سینتیکی حذف ۴-کلروفنل در فرآیندهای UV/NaPS و UV

انواع فرآیند	k' (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
UV	۰/۰۰۲۱	>۳۰	۰/۶۷۱۸
NaPS	۰/۰۰۲۴	>۳۰	۰/۶۷۳۵
UV/NaPS	۰/۰۶۵۷	<۸	۰/۹۳

زمان تماس ۳۰ دقیقه، بازده حذف ۴-کلروفنل به وسیله فرابنفش به تنهایی، پرسولفات سدیم و فرآیند توأم اشعه UV و پرسولفات سدیم، به ترتیب برابر با ۷/۵، ۱۱/۲ و ۸۹/۳ درصد به دست آمد.

بررسی میزان تجزیه ۴-کلروفنل و معدنی سازی

آزمایش TOC به منظور اندازه گیری غلظت کل کربن آلی است که به صورت ترکیبات واسطه اکسیداسیون در اثر تخریب ۴-کلروفنل به وجود آمده اند. همان طور که در تصویر شماره ۵ نشان داده شده، بازده حذف TOC تولیدی توسط ۴-کلروفنل با استفاده از فرآیند UV/NaPS در شرایط بهینه برابر ۶۰/۴ درصد به دست آمده است؛ به عبارت دیگر، اگرچه بازده حذف ۴-کلروفنل در زمان تابش ۳۰



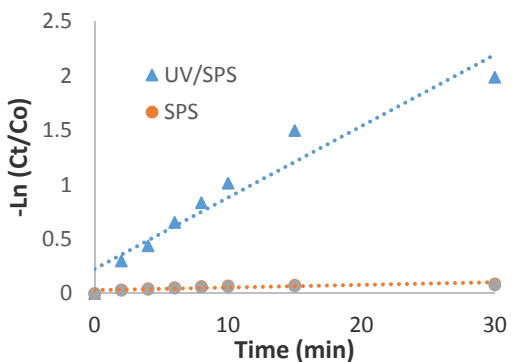
تصویر شماره ۵: بازده حذف TOC در شرایط بهینه UV، NaPS و UV/NaPS (غلظت ۴CP = ۱/۵ mmol/L، غلظت NaPS = ۸/۴ mmol/L، pH=۵، زمان تماس ۳۰ دقیقه)

اول هماهنگی داشته و مدل سینتیکی پیشنهادی در فرآیند مذکور، درجه اول در نظر گرفته شده است:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k't \quad (۴)$$

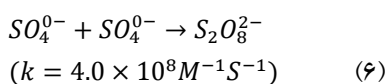
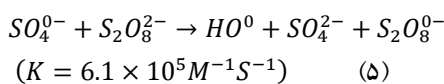
C_0 غلظت اولیه ۴-کلروفنل (برحسب میلی گرم در لیتر)، C غلظت باقیمانده ۴-کلروفنل (برحسب میلی گرم در لیتر) پس از گذشت زمان t و k' میزان ثابت سرعت واکنش (برحسب عکس دقیقه) است. با رسم $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ در برابر زمان، k' میزان ثابت سرعت واکنش (برحسب عکس دقیقه) به دست می آید. همان طور که در تصویر شماره ۴ مشاهده می شود، با در نظر گرفتن واکنش درجه اول در مقادیرهای بهینه به دست آمده، سرعت فرآیند فتوشیمیایی (UV/NaPS)، پرسولفات سدیم به تنهایی (NaPS) و فتولیز (UV) بررسی شدند. در جدول شماره ۱ میزان ثابت سرعت واکنش و همچنین $t_{1/2}$ (میزان نیمه عمر) مربوط به این فرآیندها نشان داده شده است.

داده های به دست آمده از جدول شماره ۱، نشان دهنده این مطلب است که در فرآیند فتوشیمیایی (UV/NaPS)، سرعت واکنش تجزیه ۴-کلروفنل (k') ۳۱ برابر فرآیند UV به تنهایی و ۲۷ برابر فرآیند NaPS به تنهایی می باشد. براساس این نتایج در شرایط بهینه و



تصویر شماره ۴: مقایسه سرعت واکنش فرآیندهای UV، NaPS و UV/NaPS (غلظت ۴CP = ۱/۵ mmol/L، غلظت NaPS = ۸/۴ mmol/L، pH=۵، زمان تماس ۳۰ دقیقه)

به پرسولفات و در نهایت، آنیون سولفات، از حمله آن‌ها به مولکول‌های ۴-کلروفلن جلوگیری می‌کند. در نتیجه، میزان ۸/۴ mmol/L از پرسولفات سدیم، به‌عنوان غلظت بهینه که در آن بیشترین میزان سرعت واکنش به‌دست آمده است، در نظر گرفته شد. مطالعات دیگر نیز این موضوع را تأیید می‌کنند (۴۲، ۴۰). در مطالعات انجام‌شده توسط Olmez-Hanci و همکاران (۴۳)، Lin و همکاران (۳۲)، قانعیان و همکاران (۴۴)، Saien (۲۵) و همکاران نیز در غلظت‌های بالای پرسولفات سدیم، بازده حذف آلاینده کاهش یافته است.



سینتیک فرآیند UV/NaPS

با توجه به تصویر شماره ۴ و جدول شماره ۱، مشخص شد که سرعت تخریب ۴-کلروفلن از واکنش درجه اول پیروی می‌کند. Lin و همکاران، Sharma و همکاران، Saien و همکاران نیز به نتیجه مشابهی از لحاظ تطابق داده‌ها با مدل سینتیکی درجه اول دست یافتند (۴۰، ۳۲، ۲۴). با توجه به مطالعه انجام‌شده، مشخص شد که حذف ۴-کلروفلن به‌وسیله اکسیداسیون پیشرفته UV/NaPS، به‌شدت به غلظت اولیه پرسولفات سدیم و pH وابسته است.

بررسی تأثیر pH

با توجه به تصویر شماره ۳، می‌توان گفت که حذف ۴-کلروفلن با افزایش pH کاهش یافته و بالاترین بازده حذف در pH=۳ به‌دست آمده است. در pH اسیدی ۴-کلروفلن به شکل مولکولی و در شرایط قلیایی

دقیقه در فرآیند UV/NaPS برابر با حدود ۸۹/۳ درصد گزارش شده است، میزان حذف TOC به‌دست آمده از ۴-کلروفلن در این زمان تابش (۳۰ دقیقه) در فرآیند UV/NaPS، ۳۲ درصد کمتر مشاهده شد.

بحث

تأثیر غلظت پرسولفات

در این مطالعه، مشخص شد که به‌دلیل مقاومت ۴-کلروفلن در برابر تابش نور، بازده حذف آن به‌وسیله پرسولفات سدیم تنها و UV به‌تنهایی کمتر از فرآیند UV/NaPS است. ترکیب امواج UV با پرسولفات سدیم (NaPS)، سبب تولید سریع‌تر رادیکال‌های اکسیداسیون می‌شود. همان‌طور که گفته شد، فعال‌شدن پرسولفات، رادیکال‌های SO_4^{0-} و HO^0 با پتانسیل اکسیداسیون بالا (به ترتیب ۲/۰۱ و ۲/۷۷) ایجاد می‌کند (۴۰). به‌طور کلی، همان‌طور که در تصویر شماره ۴ مشاهده می‌شود، سیستم UV/NaPS به‌منظور تجزیه کامل ۴-کلروفلن به زمان تابش بسیار کمتری نسبت به فرآیندهای UV و NaPS به‌تنهایی نیاز دارد. از این نظر، این فرآیند نسبت به دیگر فرآیندهای در نظر گرفته‌شده توجیه اقتصادی بیشتری نیز دارد. این مطلب نه‌تنها در ارتباط با ۴-کلروفلن؛ بلکه در ارتباط با دیگر ترکیبات آلی وجود دارد. نتایج به‌دست آمده از آزمایش‌ها با دیگر مطالعات نیز هماهنگی دارند (۴۱).

بر اساس رابطه‌های ۱ و ۲، دلیل حذف ۴-کلروفلن با افزودن پرسولفات سدیم تحت اشعه UV، ایجاد رادیکال‌های SO_4^{0-} و HO^0 می‌باشد. همان‌طور که در تصویر شماره ۱ مشاهده می‌شود، در ارتباط با تأثیر پرسولفات سدیم در ترکیب با فرآیند فتولیز (UV)، گفتنی است که در غلظت‌های بالاتر از ۸/۴ mmol/L پرسولفات سدیم، رادیکال SO_4^{0-} طبق رابطه‌های ۵ و ۶ به‌عنوان اسکاونجر عمل می‌کند و با تبدیل رادیکال‌های سولفات

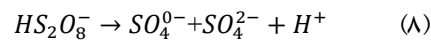
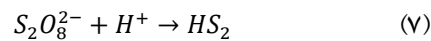
رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل ادامه داشته و رادیکال‌های آزاد تولیدشده، صرف تجزیه آلاینده و ترکیبات به دست آمده می‌شود. مطالعه‌ای که توسط یگانه و همکاران بر روی حذف DEP توسط فرآیند $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{2+}$ انجام گرفت، نشان داد که با افزایش زمان، بازده افزایش می‌یابد (۴۶). در تحقیقی که Lin و همکاران با عنوان حذف فنل به روش پرسولفات فعال شده با اولتراسونیک انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که هرچه زمان تماس بیشتر شود، غلظت آلاینده کاهش می‌یابد (۳۲).

تأثیر غلظت اولیه ۴-کلروفنل

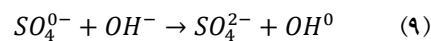
بر اساس تصویر شماره ۳، در فرآیند UV/NaPS با افزایش غلظت ۴-کلروفنل تا ۱/۵ mmol/L، به دلیل در دسترس بودن مقادیر کافی رادیکال‌های اکسیداسیون و افزایش رقابت بین محصولات واسطه تولیدی از ماده آلی بر سر دریافت رادیکال‌های اکسیداسیون برای تجزیه آلاینده، بازده حذف افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت ۴-کلروفنل از ۱/۵ تا ۵ mmol/L به دلیل ثابت بودن رادیکال‌های اکسیداسیون، میزان مواجهه و تماس برای تجزیه آلاینده کاهش می‌یابد. در نتیجه، بازده با کاهش شدیدی روبه‌رو می‌شود. همچنین، دلیل دیگر را می‌توان به ایجاد ترکیبات آلی واسطه در غلظت‌های بالای ۴-کلروفنل مربوط دانست که سبب ایجاد فرآیند رقابتی حذف توسط رادیکال‌های اکسیداسیون و در نتیجه، سبب کاهش بازده حذف آلاینده می‌شوند (۴، ۴۵، ۴۷).

مطالعه‌ای که توسط صید محمدی و همکاران درباره حذف ۴-کلروفنل با کاربرد توأم فناوری اکسیداسیون پیشرفته و ماکروویو انجام شد، مؤید این موضوع است؛ به گونه‌ای که در غلظت ۵۰ mg/L بعد از زمان ۹۰ دقیقه، ۸۱/۷ درصد ماده آلی حذف شد و با

به شکل یونی در محلول حضور دارد (۴۵). به دلیل افزایش خاصیت آب‌دوستی ترکیبات واسطه در pH اسیدی، بازده حذف ۴-کلروفنل در این pH بالاتر است. افزون بر آن، در pH اسیدی، پرسولفات سدیم طبق رابطه ۷ و ۸ به رادیکال‌های $SO_4^{\cdot-}$ و SO_4^{2-} تبدیل می‌شود و در pH قلیایی طبق رابطه ۸، رادیکال‌های $SO_4^{\cdot-}$ و OH^0 ایجاد به وجود می‌آیند (۲۵، ۳۲).



اگرچه پتانسیل اکسیداسیون OH^0 ایجادشده بسیار بالا است ($E = 2.7 V$)، این پتانسیل اکسیداسیون در شرایط قلیایی کاهش می‌یابد (۲۴، ۴۰). از طرف دیگر، رادیکال اضافی $SO_4^{\cdot-}$ ایجادشده طبق رابطه ۹ در شرایط قلیایی طی پدیده اسکاونجر، رادیکال‌های OH^0 و $SO_4^{\cdot-}$ را غیرفعال می‌کند و از این طریق سبب کاهش تجزیه و ترکیب آلاینده به وسیله رادیکال‌های اکسیداسیون می‌شود. در نتیجه، بازده حذف با افزایش pH کاهش می‌یابد (۲۴، ۲۵). Sharma و همکاران که از $UV/S_2O_8^{2-}$ برای حذف بیسفنل، کمرئی و همکاران که از فرآیند الکترو/پرسولفات برای حذف ۲-کلروفنل استفاده کرده بودند، به نتایج مشابهی دست یافتند (۲۴، ۴۰).



تأثیر زمان تماس

زمان ماند یک پارامتر تأثیرگذار در تعیین بازده حذف آلاینده، توسط فرآیند اکسیداسیون پیشرفته است. در تصاویر ۱ و ۲ با افزایش زمان، تماس بازده حذف نیز افزایش یافته است. با افزایش زمان ماند، روند واکنش‌های اکسایش-کاهش و تولید

Lin و همکاران نیز به بازده ۶۳ درصدی طی ۶۰ دقیقه دست یافتند (۳۲). Sharma و همکاران که از این روش در حذف بیس فنل استفاده کردند، به بازده حذف TOC برابر ۴۰ درصد طی ۲۴۰ دقیقه و ۵۵ درصد طی ۳۶۰ دقیقه دست یافتند (۴۰).

سپاسگزاری

این مطالعه برگرفته از پایان‌نامه مصوب با عنوان «بررسی مقایسه‌ای کارایی فرآیند اکسیداسیون فتوشیمیایی توأم با پراکسید هیدروژن و پرسولفات در حذف ۴-کلروفنل از فاضلاب سنتتیک»، مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب در سال ۱۳۹۳، به کد ۲۲۸۴۰۴۲۵۹۳۱۰۱۴ است.

افزایش غلظت اولیه ماده آلی به ۵۰۰ mg/L بعد از گذشت ۹۰ دقیقه، ۱۶ درصد حذف به دست آمد (۴۸).

بررسی میزان تجزیه ۴-کلروفنل و معدنی‌سازی

در ارتباط با بررسی میزان تجزیه و معدنی‌سازی ۴-کلروفنل (تصویر شماره ۵)، نتایج نشان‌دهنده این مطلب هستند که حدود ۴۰ درصد از TOC به دست آمده از ۴-کلروفنل، پس از ۳۰ دقیقه زمان تابش امواج UV باقی مانده است؛ همچنین، معدنی‌سازی پس از زمان ۳۰ دقیقه به طور کامل انجام نشده و محصولات واسطه از ۴-کلروفنل تولید شده است که به وجود آورنده TOC هستند (۴۱). در مطالعه Olmez-Hanci و همکاران برای حذف فنل، بازده حذف TOC طی فرآیند UV/NaPS پس از ۱۲۰ دقیقه ۶۵ درصد اعلام شده است

References

- Movahedyan H, Mohammadi AS, Assadi A. Comparison of different advanced oxidation processes degrading p-chlorophenol in aqueous solution. *Iranian J Environ Health Sci Eng* 2009;6(3):153-160. (persian).
- Olmez-Hanci T, Arslan-Alaton I, Genc B. Bisphenol A treatment by the hot persulfate process: oxidation products and acute toxicity. *J Hazard Mater*. 2013;263:283-290.
- Jamshidi N, Torabian A, Azimi A, Nabi Bidhendi GR, Jafarzadeh MT. Investigation of Phenol Removal in Aqueous Solutions Using Advanced Photochemical Oxidation (APO). *Water and Wastewater*. 2010;20(4):24-29. (persian).
- Kermani M, Pourmoghaddas H, Bina B, Khazaei Z. Removal of phenol from aqueous solutions by rice husk ash and activated carbon. *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 2006; 9(10): 1905–1910.
- Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M. Kinetic and isotherm studies of adsorption and biosorption processes in the removal of phenolic compounds from aqueous solutions: comparative study. *J Environ Health Sci Eng*. 2013; (11): 29.
- Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Application of Azolla for 2-chlorophenol and 4-chlorophenol removal from aqueous solutions. *Iran J Health Sci*. 2013;1(2):43-55. (persian).
- Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M, Yaghmaeian K. Removal efficiency, adsorption kinetics and isotherms of phenolic compounds from aqueous solution using rice bran ash. *Asian J Chem*. 2013;25(7): 3871–3878.
- Dianati Tilaki RM, Zazouli MA, Yazdani

- Charati J, Alamgholilu M. Efficiency and Kinetics Studies of Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Sunlight in the Presence of Zinc Oxide Nanoparticles. *J health*. 2015;6(2):134-143. (persian).
9. Dadban Shahamat Y, Zazouli M A, Asgharnia H, Dehghanifard E. Evaluation of Rapid Purification of High Concentrations of 2, 4-Dinitrophenol in Wastewater Using Catalytic Ozonation with Carbonous Nanocomposite. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2016; 25 (133) :138-149. (persian).
10. Dianati Tilaki RA, Zazoli MA, Yazdani Charati J, Alam gholilu M, Rostamali E. Degradation of 4-chlorophenol by sunlight using catalyst of zinc oxide. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2014;23(2):196-201. (persian).
11. Akbari Jonoush Z, Farzadkia M, Dadban Shahamat Y, Esrafilizaji A. Rapid Removal of Phenol from Aqueous Solutions by AC_Fe3O4 Nano-Composite: Kinetics and Equilibrium Studies. *J Mazand Univ Med Sci*. 2015;24(122):158-168. (persian).
12. Eskandary S, Hoodaji M, Tahmourespour A. Study of Growth Process and Phenol Biodegradation by a Bacterium Isolated from Wastewater (in vitro). *Journal of Water and Wastewater*. 2011;22(2):78-84. (persian).
13. dianati Ra, Zazouli MA, Yazdani-Charati J, Ashrafi S, Rostamali E. Photocatalytic Degradation of Bisphenol A from Aqueous Solutions using TiO2 Nanoparticles and UV Illumination. *Iranian J Health Sci*. 2014;2(4):15-20. (persian).
14. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafilizaji A, Salahshour Arian S, Khazaei M, et al. Heterogeneous catalytic ozonation by Nano-MgO is better than sole ozonation for metronidazole degradation, toxicity reduction, and biodegradability improvement. *Desalination Water Treat*. 2016; 57(35): 16435-16444. (persian).
15. Yin G, Liao PH, Lo KV. An ozone/hydrogen peroxide/microwave-enhanced advanced oxidation process for sewage sludge treatment. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*. 2007;42(8):1177-1181.
16. Bahrami Asl F, Kermani M, Farzadkia M, Esrafilizaji A, Arian SS, Zeynalzadeh D, et al. Removal of Metronidazole from Aqueous Solution Using Ozonation Process. *J Mazand Univ Med Sci*. 2015; 24(121): 131-140. (persian).
17. seyed Mohammadi A, Mivahedian Attar HM. p-Chlorophenol Oxidation in Industrial Effluent by Ultrasonic/Fenton Technology. *Water and Wastewater*. 2011;22(4):43-49. (persian).
18. Ghaneian M, Ehrampoush M, Ghanizadeh G, Dehvary M, Abootoraby M, Jasemizad T. Application of solar irradiation/K2S2O8 photochemical oxidation process for the Removal of reactive blue 19 dye from aqueous solutions. *Iranian J Health Environ*. 2010;3(2):165-176. (persian).
19. Comninellis C, Chen G. *Electrochemistry for the Environment*: New York: Springer; 2010.
20. Rodriguez S, Santos A, Romero A, Vicente F. Kinetic of oxidation and mineralization of priority and emerging pollutants by activated persulfate. *Chem Engin J*. 2012;213:225-234.
21. Xu XR, Li S, Hao Q, Liu JL, Yu YY, Li HB. Activation of persulfate and its environmental application. *Int J Environ Bioenergy*. 2012;1(1):60-81.

22. Liu C, Shih K, Sun C, Wang F. Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate. *Sci Total Environ.* 2012;416:507-512.
23. Liang C, Huang CF, Chen YJ. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. *Water Res.* 2008;42(15):4091-4100.
24. kamarehie B, Jafari A, Astartki SH. 2-chlorophenol removal from aqueous solutions using electro/persulfate process. *Yafteh.* 2015;17(3):26-37. (persian).
25. Saien J, Asgari H. Aqueous Quinoline Treatment with Iron/ Copper Activated UV/ Persulfate Process in a Falling Film Photo-Reactor. *Iranian J Chem Engin (IJChE).* 2014;11(4):50-63. (persian).
26. Zhao L, Hou H, Fujii A, Hosomi M, Li F. Degradation of 1, 4-dioxane in water with heat-and Fe²⁺-activated persulfate oxidation. *Environ Sci Pollution Res.* 2014;21(12):7457-7465. (persian).
27. Killian PF, Bruell CJ, Liang C, Marley MC. Iron (II) activated persulfate oxidation of MGP contaminated soil. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal.* 2007;16(6):523-537.
28. Huang YF, Huang YH. Behavioral evidence of the dominant radicals and intermediates involved in bisphenol A degradation using an efficient Co²⁺/PMS oxidation process. *J Hazard Mater.* 2009;167(1):418-426.
29. 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.
30. Zhang Q, Chen J, Dai C, Zhang Y, Zhou X. Degradation of carbamazepine and toxicity evaluation using the UV/persulfate process in aqueous solution. *J Chem Technol Biotechnol.* 2015;90(4):701-708.
31. Muff J, Andersen CD, Erichsen R, Soegaard EG. Electrochemical treatment of drainage water from toxic dump of pesticides and degradation products. *Electrochimica Acta.* 2009;54(7):2062-2068.
32. Lin YT, Liang C, Chen JH. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosphere.* 2011;82(8):1168-1172.
33. Huang KC, Zhao Z, Hoag GE, Dahmani A, Block PA. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere.* 2005;61(4):551-560.
34. Hou L, Zhang H, Xue X. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. *Separation and Purification Technology.* 2012;84:147-152.
35. Gamy V, Lecloux A, Boutonnet JC, Papp R, De Rooij C, Thompson R.S, et al. Euro Chlor Risk Assessment for the Marine Environment Osparcom Region: North Sea - Principles and Purposes - Environmental Monitoring and Assessment. 1998;53(3): 395-399.
36. Federation WE, Association APH. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA. 2005.
37. Krystynik P, Kluson P, Hejda S, Buzek D, Masin P, Tito DN. Semi-pilot scale environment friendly photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with singlet oxygen species—Direct comparison with H₂O₂/UV-

- C reaction system. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;160-161:506-513.
38. Liang HY, Zhang YQ, Huang Sb, Hussain I. Oxidative degradation of p-chloroaniline by copper oxidate activated persulfate. *Chem Eng J*. 2013;218:384-391.
39. Soleymani AR, Saïen J, Bayat H. Artificial neural networks developed for prediction of dye decolorization efficiency with UV/K₂S₂O₈ process. *Chem Eng J*. 2011;170(1):29-35.
40. Sharma J, Mishra I, Kumar V. Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈(2-) oxidation systems. *J Environ Manage*. 2015;156:266-275.
41. Rahmani Z, Kermani M, Gholami M, Jafari AJ, Mahmoodi NM. Effectiveness of photochemical and sonochemical processes in degradation of Basic Violet 16 (BV16) dye from aqueous solutions. *Iranian J Environ Health sci Engin*. 2012; 9: 14.
42. Yegane badi M, Esrafilı A, Rezaei Kalantary R, Azari A, Ahmadi E, Gholami M. Removal of Diethyl phthalate from Aqueous Solution Using Persulfate-based (UV/Na₂S₂O₈ / Fe²⁺) Advanced Oxidation Process. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2016;25(132):122-135.
43. Olmez-Hanci T, Arslan-Alaton I. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol. *Chem Eng J*. 2013;224(1):10-16.
44. Ghaneian MT, Ehrampoush MH, Dehviri M, Kheirkhah M, Jamshidi . Askarshahi M, et al. The Investigation of Electron Beam Catalytic Oxidation Process Efficiency with Potassium Persulfate in Removal Humic Acid from Aqueous Solutions. *Tolooebehdasht*. 2015;14(1):63-76. (Persian).
45. Seyed Mohammadi A, Asghari G, Almasi H. Removal of 2,4 Di-Chlorophenol Using Persulfate Activated with Ultrasound from Aqueous Solutions. *J Environ Health Engin*. 2014;1(4):259-270. (Persian).
46. Esrafilı A, Rezaei Kalantary R, Azari A, Ahmadi E, Gholami M. Removal of Diethyl phthalate from Aqueous Solution Using Persulfate-based (UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) Advanced Oxidation Process. *J Mazandaran Univ Medical Sci*. 2016;25(132):122-135. (Persian).
47. Shokoohi R, Ebrahimzadeh L, Rahmani AR, Ebrahimi SJ, Samarghandi MR. Comparison of the Advanced Oxidation Processes in Phenol Degradation in Laboratory Scale. *Journal of Water and Wastewater*. 2009;20(4):30-35. (Persian).
48. Seyed MOHAMMADI A, ASGARI G, EBRAHIMI A, SHARIFI Z, MOVAHEDIAN Attar H. 4-Chlorophenol oxidation combined with the application of advanced oxidation technology and the modified microwave in chemical and petrochemical wastewater industry. *Health Sys Res*. 2010; 6(3) 390-396. (persian).