

Efficiency of Electro/persulfate Process by Iron Electrode in Removing Furfural from Aqueous Solution

Mohammad Reza Samarghandi¹,
Mostafa Leili²,
Roya Harati³,
Monireh Tarlani Azar³,
Sima maleki³

¹ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Health Sciences Research Center, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

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

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

(Received June 18, 2014 ; Accepted December 9, 2014)

Abstract

Background and purpose: In oil and petrochemical industries, organic aromatic compounds such as furfural are produced on a large scale. They are degradable or act as a deterrent for biological systems. In order to generate sulfate radical ($\text{SO}_4^\cdot$), persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, PS) is often activated by heat, UV irradiation and intermediate metals like iron ions. The aim of this study was to investigate the efficiency of activated $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ by electrically produced iron using the iron electrode (modern process of electro/persulfate) for furfural removal.

Materials and methods: In this study, a lab-scale batch reactor equipped to 4 electrodes and direct power source was used to remove furfural. The effects of key parameters such as pH, voltage, initial concentration of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and furfural on the process were studied. Furthermore, we investigated the changes in pH during the process and the effect of the optimized situation

Results: The findings showed that initial pH, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ initial concentration and voltage played an important role in furfural removal. Under acidic situations, an increase in the efficiency was seen, and by raising pH the amount of furfural removal decreased. We observed that 98% of furfural was removed in 60 min (pH=3, voltage=10 V, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ concentration=8.4 mM). When the concentration of furfural was raised, the efficiency declined. At pH=5, 7, 9 and 11 after 60 min, the efficiencies were 66, 53, 48 and 12, respectively. By increasing voltage to 10 V, the highest rate of efficiency was seen. By applying $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ separately, after 60 min the efficiency was 39% while at these conditions, the efficiency of the electrochemical process was only 28%. By contrast, electro/persulfate could remove 98% of furfural.

Conclusion: The use of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ion in electrochemical reactors equipped to iron electrode can increase the efficiency of the process. Thus, the application of this novel process could be of great benefit for industrial wastewater plants operators.

Keywords: Sulfate radical, persulfate, electro/persulfate, iron electrode, furfural

بررسی کارایی فرآیند الکترو/ پرسولفات با استفاده از الکترو د آهن جهت حذف فورفورال از محیط های آبی

محمد رضا سمرقندی^۱

مصطفی لیلی^۲

رویا هراتی^۳

منیره طرلانی آذر^۳

سیما ملکی^۳

چکیده

سابقه و هدف: در پساب صنایع نفت و پتروشیمی، ترکیبات آلی آروماتیکی نظیر فورفورال در مقیاس وسیع تولید می شود که غیر قابل تجزیه بوده و یا به عنوان یک عامل بازدارنده برای سیستم های بیولوژیکی عمل می کنند. به منظور تولید رادیکال های سولفات ($SO_4^{\bullet-}$)، می توان پرسولفات ($PS, S_2O_8^{2-}$) را با حرارت، اشعه UV و فلزات واسطه نظیر یون های آهن فعال کرد. هدف از این مطالعه، بررسی کارایی پرسولفات فعال شده با آهن تولید شده به روش الکتریکی با استفاده از الکترو د آهن (فرآیند نوین الکترو/ پرسولفات) جهت حذف فورفورال بود.

مواد و روش ها: در این مطالعه، یک راکتور منقطع الکتروشیمیایی در مقیاس آزمایشگاهی مجهز به ۴ الکترو د و منبع برق مستقیم به منظور حذف فورفورال مورد استفاده قرار گرفت. مهم ترین پارامترهای مؤثر بر فرآیند شامل pH، ولتاژ، غلظت اولیه پرسولفات و غلظت اولیه فورفورال بررسی شد. هم چنین میزان تغییرات pH در خلال فرآیند، هم افزایی فرآیندها در سیستم در شرایط بهینه بررسی شد.

یافته ها: نتایج نشان داد pH اولیه محلول، غلظت اولیه پرسولفات و ولتاژ، دارای تأثیر قابل توجهی در حذف فورفورال می باشند. کارایی حذف فورفورال در شرایط اسیدی، بیش تر بود و با افزایش pH کارایی حذف فورفورال کاهش پیدا کرد، به طوری که ۹۸ درصد از فورفورال بعد از ۶۰ دقیقه در pH برابر ۳، ولتاژ ۱۰ ولت و غلظت پرسولفات برابر ۸/۴ mM حذف شد. هم چنین با افزایش غلظت فورفورال، راندمان حذف کاهش یافت. در pH برابر ۵، ۷، ۹ و ۱۱، بعد از ۶۰ دقیقه در همین شرایط، کارایی حذف فورفورال به ترتیب ۶۶، ۵۳، ۴۸ و ۱۲ درصد به دست آمد. با افزایش ولتاژ از ۲/۵ تا ۳۰ ولت، کارایی حذف فورفورال افزایش یافت به طوری که تا ولتاژ ۱۰ ولت بیش ترین میزان حذف اتفاق افتاد. کاربرد پرسولفات به طور مجزا در زمان واکنش ۶۰ دقیقه تنها در حدود ۱۸/۵ درصد از فورفورال را حذف کرد، در همین شرایط فرآیند الکتروشیمیایی به تنهایی ۳۷ درصد کارایی داشت. این در حالی بود که فرآیند تلفیقی الکترو/ پرسولفات توانست ۹۸ درصد فورفورال را حذف کند. **استنتاج:** استفاده از آنیون پرسولفات در راکتورهای الکتروشیمیایی با الکترو د آهن می تواند کارایی خوبی در حذف فورفورال داشته باشد. لذا استفاده از فرآیند الکترو/ پرسولفات با الکترو د های آهن (EPS) می تواند برای بهره برداران تصفیه خانه های فاضلاب های صنعتی فرآیندی خوش آتیه باشد.

واژه های کلیدی: رادیکال سولفات، پرسولفات، الکترو/ پرسولفات، الکترو د آهن، فورفورال

مقدمه

صنایع نفت و پتروشیمی یکی از صنایع پایه در اکثر کشورها به خصوص در ایران بوده و به عنوان یکی از بزرگ ترین منابع آلاینده محیط زیست محسوب می شوند و ترکیبات شیمیایی پیچیده مختلفی از صنایع

E-mail: Ghaed_mir@yahoo.com

مؤلف مسئول: رویا هراتی - همدان: بلوار شهید فهمیده، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

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

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۳/۱۸ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۳/۹/۹ تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۹/۱۸

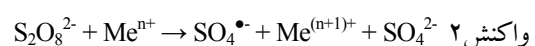
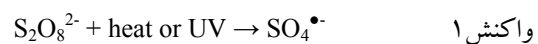
پتروشیمی، پالایشگاه‌های نفت و سایر واحدهای فرایندی و تولیدی مواد شیمیایی وارد محیط زیست شده و این صنایع همواره به عنوان یک منبع عمده آلوده کننده محیط زیست به ویژه خاک و منابع آبی محسوب می‌شوند (۲، ۱). وجود ترکیبات مقاوم و سمی در منابع آب و هم‌چنین تولید فاضلاب‌های حاوی ترکیبات سمی و پیچیده، کاربرد فرآیندهای متداول تصفیه آب و فاضلاب را محدود و در برخی موارد ناتوان کرده است (۳). بسیاری از این مواد که از صنایع وارد محیط زیست می‌شوند غیرقابل تجزیه بوده یا به عنوان یک عامل بازدارنده برای سیستم‌های بیولوژیکی عمل می‌کنند. در محیط‌های طبیعی این ترکیبات طول عمر بالایی داشته و به کندی تجزیه می‌شوند. از میان طیف گسترده مواد آلی موجود در محیط، ترکیبات آلی آروماتیک و حلقوی مانند فورفورال^۱ در مقیاس وسیع در صنایع حاصل از ساخت لاستیک و پلاستیک، ۱۷۰۰ (۱۲)، در پالایشگاه‌ها، ۶۰۰ (۴) و صنایع پتروشیمی، ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر (۶) تولید می‌شود. مواجهه‌ی انسانی با فورفورال در صورت استنشاق یا بلعیده شدن (۵) باعث آسیب به ریه‌ها، کبد، کلیه و طحال می‌شود که اثرات سرطان‌زایی آن گزارش شده است (۸). فورفورال برای پوست، چشم‌ها و غشاهای مخاطی محرک است. مواجهه با غلظت‌های ۱۴-۱/۹ ppm از فورفورال باعث سردرد، سرخ شدن چشم‌ها و ریزش اشک (۱۴) در برخی کارگران مواجهه یافته با آن شده است. مواجهه با غلظت‌های بیش تر باعث ادم ریوی می‌شود (۱۰).

در سال‌های اخیر جهت حذف فورفورال از فاضلاب از روش‌های فیزیکی (۷)، شیمیایی (۶)، فیزیکوشیمیایی و جذب (۳۴، ۳۱) و روش‌های بیولوژیکی (۲) استفاده شده است. روش‌های کاتالستی^۲ (۱۵) و فتوکاتالستی^۳ (۱۳)، ازن‌زنی (۱۴)، استخراج از حلال (۹) و روش‌های نانوفیلتراسیون (۱۱)، از دیگر روش‌هایی هستند که توسط

محققین در حذف فورفورال مورد بررسی قرار گرفته است. بیش تر روش‌های ذکر شده در حال حاضر در مرحله‌ی تحقیق و بررسی بوده که هم از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشند و هم هزینه‌های عملیاتی و بهره‌برداری بالایی دارند و در مقیاس واقعی مورد بررسی قرار نگرفته‌اند. روش‌های بیولوژیکی جهت تجزیه فورفورال با راندمان بیش از ۹۹ درصد (۲) یکی دیگر از روش‌های حذف فورفورال از محیط‌های آبی است که به وسیله برخی از محققین گزارش شده است. نکته‌ای که در مورد روش‌های بیولوژیکی می‌توان بیان داشت این است که تصفیه‌ی بیولوژیکی تحت تاثیر پارامترهای مختلف راهبری و نیز سمیت فورفورال در غلظت‌های بالا (۵)، غیر قابل تجزیه بودن بیش تر این ترکیبات در پساب صنایع پتروشیمی، طولانی بودن زمان‌های ماند هیدرولیکی که نیازمند در نظر گرفتن حجم‌های بزرگ‌تری برای واحدهای تصفیه بیولوژیکی می‌باشد و این خود نیازمند هزینه‌ی بالایی است، قرار می‌گیرد (۱۸). Anbia و همکاران (۱۱) و Singh و همکاران (۷) مطالعاتی را در مورد جذب فورفورال به ترتیب توسط جاذب‌هایی با منافذ نانو و کربن فعال انجام دادند. آن‌ها پیشنهاد کردند که فرآیند جذب می‌تواند به عنوان یک فرایند تصفیه‌ای مؤثر برای حذف فورفورال مورد استفاده قرار بگیرد. ولی مهم‌ترین چالش در استفاده از این جاذب‌ها، این است که در فرآیندهای جذب، فقط انتقال فاز صورت می‌گیرد و معمولاً تغییری در ساختار ترکیب آلاینده اتفاق نمی‌افتد. برقه‌ای و همکاران (۱۰) کارایی روش‌های مختلف فوتوکسیداسیون در تجزیه فورفورال را بررسی کردند. نتایج حاصل نشان داد که فرایند V/H_2O_2 در حضور یون‌های آهن دو ظرفیتی $(UV/H_2O_2/Fe^{+2})$ به عنوان مؤثرترین روش در بین روش‌های بررسی شده بوده است. مقدار پراکسید هیدروژن، pH، دما و توان ورودی UV به عنوان پارامترهای تأثیرگذار بر تجزیه فورفورال نیز در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت.

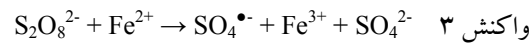
1. Furfural
2. Catalyst
3. Photocatalytic

در سال‌های اخیر کاربرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advance Oxidation Process یا AOPs) به عنوان تکنولوژی قابل قبول با کارایی مناسب همواره مورد توجه محققان و بهره‌برداران تصفیه خانه‌های آب و فاضلاب بوده است (۱۷). در این میان، پراکسید هیدروژن و ازن در مقیاس آزمایشگاهی و واقعی با موفقیت استفاده شده است، اما عمر کوتاه عامل اکسید کننده، حلالیت کم، ذخیره و جابجایی، پرهزینه و گران بودن فرآیند از معایب این روش بوده است (۱۹، ۲۰). طی سال‌های اخیر ترکیبی به نام پرسولفات با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۰۱ ولت، شناخته و معرفی شده است، پرسولفات قادر است ترکیبات آلی سمی و مقاوم را اکسید کند. برخی مزایای پرسولفات عبارت است از ارزان بودن، پایداری بالای رادیکال تولید شده از آن در شرایط مختلف، حلالیت بالا، داشتن شکل جامد و در نتیجه سهولت در جابه جایی و ذخیره سازی (۲۱، ۲۲). صرف نظر از این مزایا، مطالعات گسترده در زمینه کاربرد پرسولفات نشان داد در دمای اتاق توانایی پرسولفات برای تجزیه مواد آلی کم و با سرعتی آهسته انجام می‌شود. لذا برای تسریع فرآیند اکسیداسیون با پرسولفات لازم است، عملیات فعال‌سازی انجام گیرد. فعال‌سازی پرسولفات به عنوان یک فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با حرارت، نور UV و فلزات واسطه (Me^{2+}) انجام می‌شود. محصول نهایی عملیات فعال‌سازی، تولید رادیکال سولفات با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۶ ولت است. واکنش‌های ۱ و ۲ فعال‌سازی حرارتی و شیمیایی پرسولفات را نشان می‌دهد (۱۹، ۲۳-۲۷).



در میان فلزات واسطه که برای فعال‌سازی پرسولفات استفاده می‌شود، بیشترین کاربرد مربوط به آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) است. در واکنش ۳ این فرآیند نشان داده شده است. معایب کاربرد این فعال‌کننده

عبارت‌اند از نیاز به مقادیر زیاد آهن، تولید زیاد لجن، خارج شدن آهن دو ظرفیتی از واکنش با پرسولفات بعد از اکسید شدن به آهن فریک (Fe^{3+}) و مصرف رادیکال‌های سولفات در غلظت‌های بالا می‌باشد (۳۰-۲۸).



Rong و همکاران (۳۵) در مطالعه‌ای به بررسی کارایی پرسولفات فعال شده با یون‌های آهن دو ظرفیتی در حذف رنگ آزو پرداختند. شرایط بهینه برای حذف ۹۹ درصد رنگ در پایان ۳۰ دقیقه، برابر با غلظت پرسولفات ۴ میلی مولار در pH برابر ۳/۵ بود. یونگ اوه و همکاران (۲۰) از آهن صفر ظرفیتی (Fe^0) به عنوان منبع تولید آهن دو ظرفیتی برای فعال‌سازی پرسولفات و تجزیه ۲، ۴-دی نیترتولون استفاده کرده‌اند. pH مورد مطالعه در رنج ۳ تا ۳/۲ بود، نتیجه مطالعه حاکی از تاثیر بهتر Fe^0 نسبت به استفاده مستقیم آهن دو ظرفیتی در فعال‌سازی پرسولفات و حذف آلایندة مورد نظر بود. در این مطالعه پرسولفات به تنهایی کارایی ناچیزی در حذف آلایندة داشت. با عنایت به مزایا و ویژگی‌های خاص فرآیندهای الکتروشیمیایی در حذف ترکیبات آلی و با توجه به کارایی بالای پرسولفات در صورت فعال شدن با یون‌های آهن، و همچنین به دلیل مصرف بی‌رویه ترکیبات آلی آروماتیک و حلقوی مانند فورفورال و عدم امکان حذف این ترکیبات با فرایندهای متداول در تصفیه خانه‌های فاضلاب صنایع نفت و پتروشیمی استفاده از روش‌های موثر و کارآمد امری اجتناب ناپذیر می‌باشد. مطالعات متعددی در زمینه حذف فورفورال توسط فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری، TiO_2 ، UV با نتایج مطلوب وجود دارد ولی تاکنون هیچ مطالعه‌ای بر روی حذف فورفورال به روش الکترو/پرسولفات با استفاده از الکترودهای آهن گزارش نشده است. بنابراین هدف از این پژوهش، حذف فورفورال از محیط‌های آبی با استفاده از روش الکترو/پرسولفات با استفاده از الکترودهای آهن می‌باشد که در آن تأثیر

مهم‌ترین پارامترهای بهره‌برداری شامل pH اولیه، ولتاژ، غلظت پرسولفات، غلظت اولیه فورفورال و هم چنین میزان تغییرات pH در طی فرآیند، بررسی اثرات هم افزایی پارامترها، در شرایط بهینه فرآیند مورد مطالعه قرار گرفت است.

مواد و روش‌ها

مواد مورد نیاز برای انجام مطالعه از جمله فورفورال و سایر ترکیبات شیمیایی شامل سدیم هیدروکسید، اسید سولفوریک، سولفات سدیم و پتاسیم پرسولفات از شرکت Merck آلمان تهیه گردید. دستگاه دیجیتالی همسوکننده جریان برق مدل PS-405، pH متر دیجیتالی ساخت هک (HACH) آلمان و اسپکتروفتومتر DR5000 ساخت کشور آمریکا استفاده گردید. مشخصات کلی فورفورال در جدول شماره ۱ نشان داده شده است.

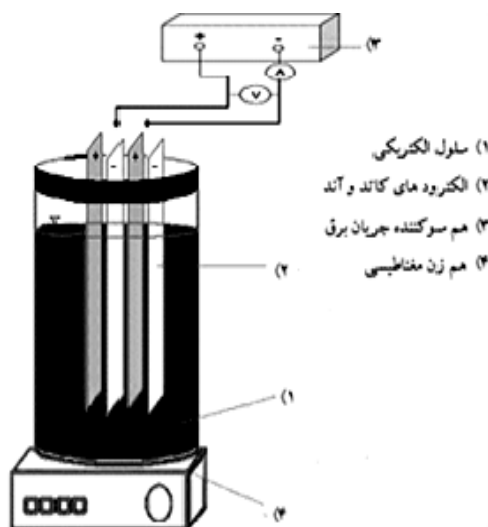
جدول شماره ۱: خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و ساختار مولکولی فورفورال

نام شیمیایی	فورفورال
ساختار مولکولی	
فرمول شیمیایی	$C_5H_4O_2$
جرم مولی	96/08 g/mol
نقطه‌ی جوش ($^{\circ}C$)	161/7

مشخصات پالیت و روش کار

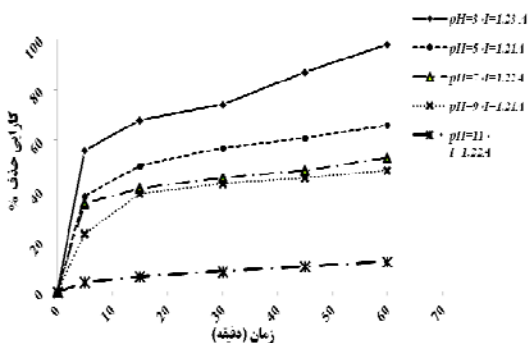
مطالعه حاضر در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. راکتور الکتروشیمیایی مورد نظر به صورت جریان منقطع و از جنس پلکسی گلاس به حجم ۱۲۵۰ میلی‌لیتر حاوی ۱۰۰۰ میلی‌لیتر نمونه بود. ۴ الکترود آهن (۲ الکترود آند و ۲ الکترود کاتد)، یک در میان با فاصله ۲۰ میلی‌متر از هم به صورت عمودی داخل راکتور تعبیه شد. ابعاد هر ۴ الکترود مساوی و برابر ۲۰۰×۲۰×۲ میلی‌متر بود. هر ۴ الکترود توسط سیم‌های رابط به منبع دیجیتالی هم سو کننده جریان برق (DC Power Supply) متصل شد. شماتیک راکتور

مورد استفاده در این پژوهش در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است. از سود و اسید سولفوریک ۱ نرمال برای تنظیم pH نمونه‌ها و برای بهبود خاصیت یونی از سولفات سدیم به مقدار ثابت ۰/۱ گرم بر لیتر در تمام آزمایش‌ها استفاده شد. نمونه‌های حاوی غلظت‌های مورد نظر از فورفورال (۲۰۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) با استفاده از محلول استوک ۲۰۰۰ ppm (۱/۷۵ میلی‌لیتر در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر) تهیه و استفاده گردید. هم چنین غلظت‌های مورد نیاز پرسولفات (۰/۱۰۵ تا ۱۲/۶ میلی‌مول بر لیتر) به صورت جریان منقطع وارد راکتور شد. تنظیم ولتاژ در محدوده (۲/۵ تا ۳۰ ولت) انجام شد. بعد از شروع به کار، محتویات داخل راکتور، توسط مگنت مغناطیسی و هم زن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. مدت زمان انجام هر فرآیند ۶۰ دقیقه بود و در بازه زمانی صفر تا ۶۰ دقیقه نمونه‌برداری انجام گردید. نمونه برداری با استفاده از پیپت تمیز با حجم ۱۰ میلی‌لیتر از راکتور انجام گرفت. کلیه مراحل انجام آزمایش در دمای اتاق انجام شد و میانگین ۲ بار آزمایش در هر مرحله گزارش گردید. قبل از قرائت نمونه‌ها و به منظور رفع اثر سوء احتمالی حضور لجن روی نتایج، نمونه‌ها به مدت ۲ دقیقه با سرعت ۲۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند.

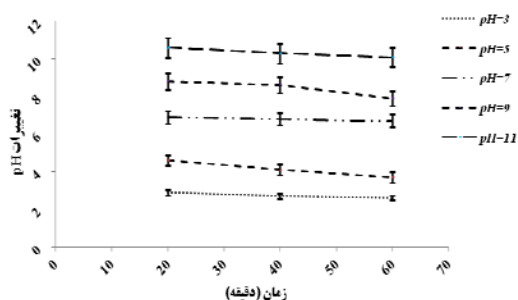


تصویر شماره ۱: شماتیک راکتور مورد استفاده در فرآیند EPS

که در پایان ۶۰ دقیقه کارایی فرآیند در تمام نمونه‌ها افزایش یافت و pH بهینه در این مطالعه ۳ انتخاب شد. همچنین در نمودار شماره ۲ مشاهده می‌شود که فرآیند الکترو/پرسولفات با استفاده از الکترودهای آهن در طی عملیات حذف فورفورال باعث تغییر pH در نمونه‌های مورد مطالعه شده است. بیش‌ترین تغییرات pH در ۳۰ دقیقه ابتدایی بود، تغییرات pH به صورت کاهشی بود، به طوری که برای نمونه با pH اولیه ۳ و ۵ در پایان ۶۰ دقیقه واکنش، pH نهایی به ترتیب به ۲/۶ و ۳/۷ رسید. این در صورتی بود که در pH اولیه ۱۱، در پایان ۶۰ دقیقه از واکنش pH نهایی ۱۰ مشاهده گردید. با توجه به این که آزمایشات جهت اثربخشی تکرار شده‌اند، در نمودار شماره ۲ این تکرار و نیز انحراف معیار مربوطه، نشان داده شده است، ولی در سایر نمودارها، صرفاً مقادیر میانگین جهت گویا بودن نمودارها استفاده شده است.



نمودار شماره ۱: تاثیر pH بر کارایی فرایند الکترو/پرسولفات (فورفورال ۱۰ mg/L، پرسولفات ۸/۴ میلی مولار، سولفات سدیم ۱۰۰ mg/L و ولتاژ ۱۰ ولت)



نمودار شماره ۲: تاثیر فرایند الکترو/پرسولفات بر تغییرات pH نمونه‌ها (فورفورال ۱۰ mg/L، پرسولفات ۸/۴ میلی مولار، سولفات سدیم ۱۰۰ mg/L، ولتاژ ۱۰ ولت)

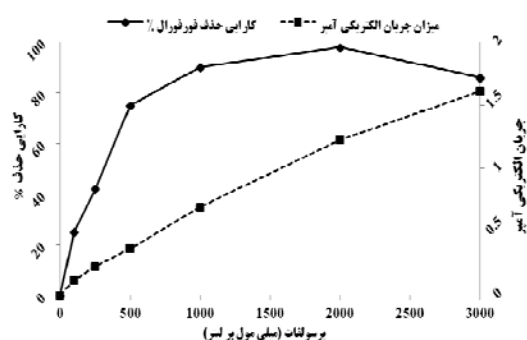
مقادیر جذب فورفورال باقی مانده در نمونه‌ها در طول موج ۲۶۴ نانومتر اندازه‌گیری شد. برای انتخاب این طول موج غلظت مشخصی از فورفورال تهیه شد. سپس با استفاده از سل کوارتز و اسپکتروفوتومتری در طول موج ۱۹۰ تا ۴۰۰ نانومتر اسکن طول موج صورت گرفت. پیک مورد نظر در طول موج ۲۶۴ نانومتر به دست آمد. برای بررسی تاثیر pH بر این طول موج، همین عملیات برای نمونه‌ای با pH برابر ۳ صورت گرفت. اسکن طول موج نشان داد تغییر pH باعث جابجایی و کاهش پیک می‌شود. لذا برای قرائت تمامی نمونه‌های گرفته شده، pH بر روی ۷ تنظیم و سپس جذب آن‌ها قرائت گردید از این محدوده‌ی طول موج برای اندازه‌گیری فورفورال به روش اسپکتروفوتومتری در مطالعات دیگر نیز استفاده شده است (۳۱،۱۲،۶). برای تبدیل مقادیر جذب به غلظت بر مبنای میلی گرم بر لیتر، منحنی استاندارد غلظت-جذب تهیه شد؛ در خلال نمونه‌برداری میزان تغییرات pH و جریان الکتریکی آمپر (به عنوان شاخصی برای بیان میزان هدایت الکتریکی) ثبت شد.

یافته‌ها

تاثیر تغییرات pH اولیه در کارایی فرآیند و تاثیر فرایند در pH نهایی

نتایج حاصل از تاثیر pH در میزان حذف فورفورال در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است بیش‌ترین کارایی فرآیند در حذف فورفورال مربوط به pH برابر ۳ است. در این pH بعد از ۶۰ دقیقه از زمان واکنش، کارایی فرآیند در حذف فورفورال برابر ۹۴ درصد به دست آمد. با افزایش pH نمونه‌های مورد مطالعه، کارایی حذف به طور چشم‌گیری کاهش پیدا کرد، به طوری که در pH برابر ۵، ۷، ۹ و ۱۱ و بعد از ۶۰ دقیقه از فرآیند به ترتیب ۶۶، ۵۳، ۴۸ و ۱۰ درصد از فورفورال حذف شد. با افزایش زمان ماند در تمامی نمونه‌ها کارایی حذف فورفورال افزایش یافت، به طوری

عامل اصلی تولید رادیکال سولفات تاثیر قابل توجهی در کارایی حذف فورفورال داشته، به طوری که در غلظت‌های برابر ۰/۴۲، ۰/۱۰۵، ۰/۲۴ و ۰/۸ میلی مول بر لیتر کارایی فرآیند بعد از ۶۰ دقیقه به ترتیب ۲۵، ۴۲، ۸۹ و ۹۸ درصد به دست آمد. با افزایش غلظت پرسولفات، شدت آمپر هم افزایش یافت به طوری که در غلظت بهینه ۰/۸ میلی مول بر لیتر پرسولفات، شدت جریان ۱/۳۴ آمپر افزایش یافت. هم چنین با افزایش غلظت پرسولفات به ۱۲/۶ میلی مول بر لیتر، بعد از پایان ۶۰ دقیقه کارایی فرآیند با کاهش همراه بود و در حدود ۸۶ درصد از فورفورال حذف شد. غلظت بهینه پرسولفات برابر ۰/۸ میلی مول بر لیتر انتخاب گردید.

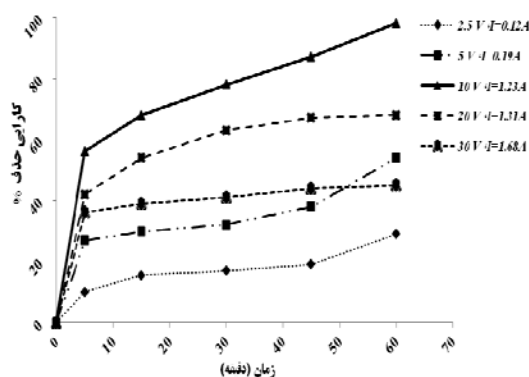


نمودار شماره ۴: تاثیر غلظت پرسولفات بر کارایی فرایند الکترو/پرسولفات (زمان ماند ۶۰ دقیقه، فورفورال ۱۰ mg/L، ولتاژ ۱۰ ولت، سولفات سدیم ۱۰۰ mg/L، pH برابر ۳)

تاثیر تغییرات غلظت اولیه فورفورال در کارایی فرآیند الکترو/پرسولفات:

تاثیر تغییرات غلظت اولیه فورفورال بر کارایی فرآیند الکترو/پرسولفات در نمودار شماره ۵ نشان داده شده است. نتایج حاکی از کاهش کارایی فرآیند با افزایش غلظت اولیه فورفورال بود، به طوری که با افزایش غلظت اولیه فورفورال از ۱۰ به ۵۰ میلی گرم بر لیتر در پایان ۶۰ دقیقه از فرآیند کارایی از ۹۸ به ۷۷/۹۲ درصد کاهش پیدا کرد. افزایش غلظت فورفورال به ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر کارایی حذف فورفورال را در پایان ۶۰ دقیقه از فرآیند به ۵۴ و ۳۴ درصد رساند.

تاثیر تغییرات ولتاژ در کارایی فرآیند الکترو/پرسولفات: نتایج حاصل از تاثیر تغییرات شدت ولتاژ جریان در محدوده ۲/۵ تا ۳۰ ولت در کارایی فرآیند جهت حذف فورفورال در نمودار شماره ۳ نشان داده شده است. همان طور که از نمودار مشخص است، افزایش ولتاژ از ۲/۵ تا ۱۰ ولت، کارایی فرآیند را در حذف فورفورال به طور چشم گیری افزایش داد، به طوری که در ولتاژهای ۲/۵، ۵ و ۱۰ ولت در پایان ۶۰ دقیقه از واکنش به ترتیب ۲۳، ۳۹ و ۹۸ درصد از فورفورال حذف شد. افزایش ولتاژ از ۱۰ تا ۳۰ ولت تاثیری در افزایش کارایی حذف فورفورال نداشت. هم چنین در ولتاژهای ۲۰ تا ۳۰ ولت، کارایی حذف فورفورال بعد از ۳۰ دقیقه از زمان واکنش ثابت شد. با توجه به این نتایج ولتاژ بهینه در این مطالعه برابر ۱۰ ولت، انتخاب گردید.



نمودار شماره ۳: تاثیر ولتاژ بر کارایی فرایند الکترو/پرسولفات (فورفورال ۱۰ mg/L، پرسولفات ۰/۸ میلی مولار، سولفات سدیم ۱۰۰ mg/L، pH برابر ۳)

تاثیر تغییرات غلظت پرسولفات در کارایی فرآیند الکترو/پرسولفات:

تاثیر غلظت‌های مختلف پرسولفات در محدوده ۰/۴۲ تا ۱۲/۶ میلی مول بر لیتر در کارایی فرآیند الکترو/پرسولفات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این تغییرات در شرایط بهینه بهره‌برداری در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود نتایج بیانگر آن است که تغییرات غلظت پرسولفات به عنوان

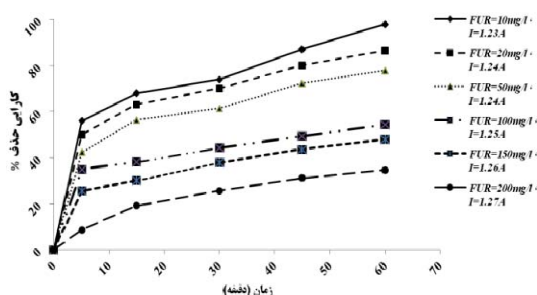
تاثیر هم افزایی اجزاء شرکت کننده در فرآیند الکترو/پرسولفات

برای مشخص کردن اثر هم افزایی اجزاء شرکت کننده در فرآیند الکترو/پرسولفات، ۸ نمونه مجزا تهیه شد. نمونه اول، دوم و نمونه سوم به ترتیب به بررسی تاثیر مجزای pH، الکترولیت سولفات سدیم و پرسولفات در حذف فورفورال داشت. در ادامه نمونه‌هایی به منظور بررسی تاثیر کاربرد پرسولفات در حضور الکترولیت، فرآیند الکتروشیمیایی در حضور و عدم حضور الکترولیت و فرآیند الکترو/پرسولفات در شرایط بهینه خود و در حضور و عدم حضور الکترولیت تهیه و مورد مطالعه قرار گرفت. زمان ماند در تمام نمونه‌ها ۶۰ دقیقه بود. نتایج در غالب نمودار شماره ۶ به صورت مقایسه‌ای نشان داده شده است. فرآیند مجزای پرسولفات در پایان تنها در حدود ۱۸/۵ درصد از فورفورال را حذف کرد. در همین شرایط فرآیند الکتروشیمیایی در حضور الکترولیت با الکترو آهن تنها ۳۷/۳۴ درصد کارایی داشت. این در حالی بود که تلفیق این دو فرآیند قادر به حذف ۹۸ درصد فورفورال بود. این نتایج حاکی از تاثیر مثبت حضور پرسولفات در تلفیق این دو فرآیند با هم بود.

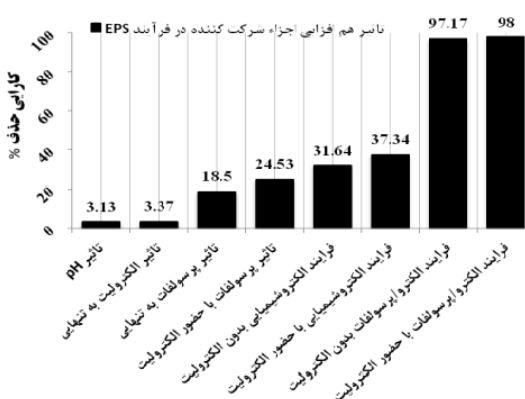
میزان کارایی فرآیند الکترو/پرسولفات در کاهش COD در شرایط بهینه

از آن جایی که در حذف ترکیبات آلی به روش الکتروشیمیایی یا هر روش دیگری، میزان معدنی سازی که با کاهش در مقادیر COD (میزان اکسیژن خواهی شیمیایی) نشان داده می شود حائز اهمیت می باشد، لذا در این مرحله میزان کارایی فرآیند در کاهش COD مورد مطالعه قرار گرفت. همان طور که در نمودار شماره ۷ نشان داده شده است، در این مرحله تمامی متغیرها در حالت بهینه انتخاب و تنظیم شدند. یعنی از مقادیر $\text{pH}=3$ ، ولتاژ ۱۰ ولت و غلظت فورفورال ۱۰ میلی گرم بر لیتر، جهت انجام این فاز از مطالعه استفاده شد. همان طور که

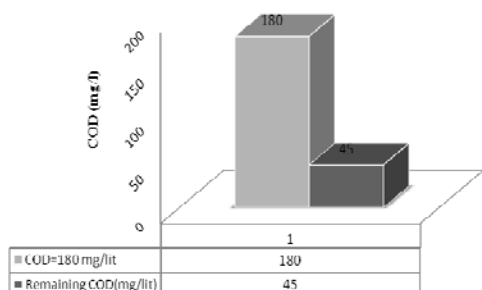
در نمودار قابل مشاهده است، میزان تجزیه فورفورال در مقایسه با میزان معدنی سازی یا کاهش COD بیش تر بوده است. نتایج نشان داد که بعد از ۶۰ دقیقه از فرآیند و در شرایط بهینه COD، ۷۵ درصد کاهش یافته است.



نمودار شماره ۵: تاثیر غلظت اولیه فورفورال بر کارایی فرایند الکترو/پرسولفات (پرسولفات ۸/۴ میلی مول بر لیتر، ولتاژ ۱۰ ولت، سدیم ۱۰۰ mg/L، pH برابر ۳)



نمودار شماره ۶: هم افزایی اجزاء شرکت کننده در فرایند الکترو/پرسولفات (pH برابر ۳، زمان فرآیند ۶۰ دقیقه، پرسولفات ۸/۴ میلی مول بر لیتر، ولتاژ ۱۰ ولت، فورفورال ۱۰ mg/L، سولفات سدیم ۱۰۰ mg/L)



نمودار شماره ۷: میزان کاهش COD برای فورفورال در فرایند الکترو/پرسولفات (pH برابر ۳، زمان فرآیند ۶۰ دقیقه، پرسولفات ۸/۴ میلی مول بر لیتر، ولتاژ ۱۰ ولت، فورفورال ۱۰ mg/L، سولفات سدیم ۱۰۰ mg/L)

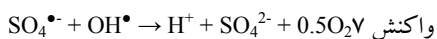
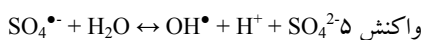
بحث

در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و فرآیندهای الکتروشیمیایی، تاثیرگذارترین پارامتر در راهبری و کارایی فرآیند، pH محلول است، در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با پرسولفات که از آهن دو ظرفیتی برای فعال سازی و تولید رادیکال سولفات استفاده می شود، pH هم بر گونه و حالت آهن موجود در محلول و هم بر واکنش های پرسولفات با آلاینده ها تاثیر می گذارد (۳۷). در مورد تاثیر pH بر تعیین گونه و حالت آهن موجود در محلول، با افزایش تدریجی pH از شرایط اسیدی به محدوده قلیایی، بیش تر آهن موجود در سیستم اکسیداسیون الکترو/ پرسولفات، به حالت Fe^{3+} تغییر گونه می دهد و از آن جایی که تنها آهن دو ظرفیتی قادر به فعال سازی پرسولفات است، با کاهش نسبت آهن دو ظرفیتی به آهن فریک کارایی فرآیند به مقدار قابل توجه کاهش پیدا می کند. این نتایج در رابطه با کاربرد معرف فتون نیز صادق است. هم چنین در pH های بالای ۴، حلالیت آهن دو ظرفیتی باقی مانده در محلول کاهش و آهن به حالت کلوئیدی در می آید، این پدیده نیز به نوبه خود کارایی را کاهش می دهد (واکنش شماره ۴) (۳۸،۳۵).

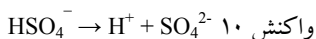
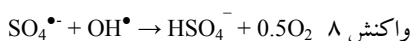


با افزایش بیش تر pH به بالای ۹، گونه های اوکسی هیدروکسیدهای فریک ($Fe(OH)_3^0$ ، $Fe(OH)_4^-$ ، $FeOH^{3+}$) تولید می گردد. این گونه از آهن توانایی بسیار ناچیزی در فعال سازی پرسولفات دارند (۳۹). محصول فعال سازی پرسولفات با آهن دو ظرفیتی که به تولید رادیکال سولفات منجر می شود، می تواند با تغییر pH تا حدودی تغییر کند و واکنش را به سمت تولید رادیکال هیدروکسید سوق دهد. این واکنش ها در شرایط قلیایی بیش تر اتفاق می افتد (واکنش های شماره ۵ و ۶). لذا عامل اصلی تعیین رادیکال غالب در فرآیند، کاملاً به pH مرتبط است. در pH های زیر ۷، به خصوص ۳ تا ۵، برتری با رادیکال

سولفات است (واکنش شماره ۳)، در pH بین ۷ تا ۹، حضور هر دو رادیکال را می توان مشاهده کرد (واکنش شماره ۵) و در شرایط بسیار قلیایی به خصوص، pH های بالای ۱۲، رادیکال هیدروکسید برتری دارد (واکنش شماره ۶) و از آن جایی که در شرایط قلیایی، پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسید به شدت کاهش پیدا می کند، کارایی فرآیند حتی در حضور غالب این رادیکال کاهش پیدا می کند. هم چنین از نظر میزان پایداری رادیکال در محیط آبی، پایداری رادیکال های پرسولفات از رادیکال های هیدروکسید بسیار بیش تر است (۳۶). یکی دیگر از واکنش های ناخواسته که در pH های بالا رخ می دهد، واکنش ربایشی رادیکال های پرسولفات و رادیکال های هیدروکسید با هم است، این واکنش نیز به نوبه خود کارایی فرآیند را دچار کاهش بیش تری می کند، چرا که سیستم اکسیداسیون از رادیکال تهی می شود (واکنش شماره ۷) (۴۰،۲۵).



وقوع برخی واکنش ها در طول فرآیند باعث تغییر pH در تمام نمونه ها شد. این واکنش ها می تواند باعث کاهش بیش تر pH فرایند اکسیداسیون شود. رادیکال پرسولفات طبق واکنش شماره ۷ و ۸ تمایل به تولید H^+ و مصرف OH^- دارد، که نتیجه این دو واکنش، کاهش pH محیط آبی است. هم چنین از طریق واکنش های زنجیره ای تفکیک HSO_4^- در آب، یون های هیدروژن ایجاد می گردد، که این واکنش ها نیز باعث کاهش بیش تر pH می گردد (واکنش های شماره ۸-۱۰) (۴۱،۳۹).



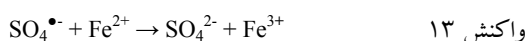
Khan و همکاران (۴۲) در یک مطالعه مقایسه ای با عنوان اکسیداسیون تخریبی آتراین در محلول های آبی با فرآیندهای $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ ، $UV/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ و

UV/S₂O₈²⁻ بهترین pH در فرآیند UV/HSO₅⁻/Fe²⁺ را ۳ به دست آوردند. Rao و همکاران (۴۳) با فرآیند پرسولفات/آهن دو ظرفیتی به بررسی تجزیه carbamazepine پرداختند. pH بهینه در فرآیند برابر ۳ به دست آمد و هم چنین مشخص شد فرآیند مذکور باعث کاهش pH نمونه‌ها می‌شود. Romero و همکاران (۳۶) در مطالعه‌ای به حذف Diuron با پرسولفات فعال شده با آهن دو ظرفیتی در سه محدوده pH برابر ۳، ۵ و ۸ پرداختند، افزایش pH کارایی فرآیند در حذف آلاینده را کاهش داد و در این مطالعه کاهش pH در خلال فرآیند گزارش شد. از آن جایی که در فرآیند الکترو/پرسولفات، تنها منبع حضور یون‌های آهن دو ظرفیتی برای فعال سازی پرسولفات در راکتور، الکتروند آهن بود، تعیین میزان و غلظت یون‌های آهن آزاد شده از الکتروند آهن (واکنش شماره ۱۱) و برگشت پذیری یون‌های آهن دو ظرفیتی از طریق احیاء مداوم یون‌های آهن فریک در سطح کاتد (واکنش شماره ۱۲) با ولتاژ اعمال شده به سلول الکتریکی کنترل شد (۴۱، ۴۴).

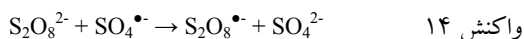


بعد از فعال سازی پرسولفات با یون‌های آهن دو ظرفیتی، آهن اکسید و به فرم آهن فریک در می‌آید، لذا به دلیل فقدان فعال ساز اصلی، نیاز به استفاده زیاد و دائمی آهن دو ظرفیتی خواهد بود. این امر تولید لجن را افزایش و از نظر هزینه هم روشی گران محسوب می‌گردد. یکی از روش‌های کاهش هزینه‌های مربوط به تولید و احیاء مجدد آهن، تلفیق فرآیند 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 فریک از طریق احیاء کاتدی در سطح الکتروند کاتد به فرم آهن دو ظرفیتی تبدیل می‌شود. این احیاء در شرایط اسیدی بهترین کارایی را دارد (۴۵). در این مطالعه، آهن دو

ظرفیتی موجود در نمونه‌ها، با هوادهی، ته نشینی و سانتریفیوژ قبل از قرائت نمونه‌ها حذف شد. هم چنین به منظور رفع اثر رادیکال‌های باقی مانده در نمونه، pH نمونه‌ها روی ۱۱ تنظیم شد، چرا که در این pH رادیکال‌ها خواص اکسیدان بودن خود را از دست می‌دهند. Wang و همکاران (۴۶) در فرآیند Electro-Fe(II)/Oxone، از ورقه‌های آند آهن برای فعال سازی اکسون و اکسیداسیون ۵،۴ و ۲- تری کلرو فنوکسی استیک استفاده کردند. اکسون شامل ترکیب (2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄) بوده که هر یک مول از ترکیب اکسون قادر به تولید ۲ mol از HSO₅⁻ است، که بعد از فعال سازی، رادیکال پرسولفات تولید می‌شود. در این مطالعه از الکتروند Ti/RuO₂-IrO₂ به عنوان کاتد استفاده شد. البته افزایش غلظت آهن دو ظرفیتی از مقادیر مشخص نه تنها باعث افزایش کارایی سیستم نخواهد شد، بلکه از معایب این افزایش غلظت می‌توان به افزایش حجم لجن و کاهش کارایی فرآیند با پدیده جذب رادیکال‌های پرسولفات با آهن دو ظرفیتی اشاره کرد (واکنش شماره ۱۳) (۴۷، ۴۸).



در رابطه با غلظت مصرفی پرسولفات، تاثیر بر کارایی حذف آلاینده مورد نظر می‌تواند به صورت دو گانه ظهور کند. افزایش غلظت این ماده اکسیدان از حد خاصی، نه تنها کارایی حذف آلاینده را افزایش نمی‌دهد، بلکه به عاملی برای ربایش و مصرف رادیکال‌های پرسولفات موجود در محلول آبی، باعث کاهش کارایی فرآیند خواهد شد؛ واکنش شماره ۱۴ این موضوع را بهتر نشان می‌دهد (۴۹).



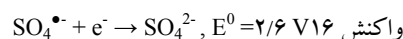
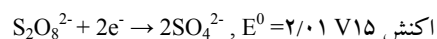
لذا در این مطالعه غلظت ۸/۴ میلی مول بر لیتر پرسولفات به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. در اکثر مطالعات مربوط به اکسیداسیون ترکیبات آلی، افزایش غلظت آلاینده مورد مطالعه با کاهش کارایی فرآیند همراه بوده است. برای این بحث، دلایل متفاوتی وارد

افزایش غلظت پرسولفات، کارایی حذف فورفورال افزایش یافت، این در حالی بود که با افزایش غلظت پرسولفات از ۸/۴ به ۱۲/۶ میلی مول بر لیتر، کارایی فرآیند کاهش یافت. هم چنین نتایج حاکی از تاثیر فرآیند بر pH محیط آبی در خلال فرآیند بود. بالاخره نتایج نشان داد تلفیق فرآیند پرسولفات با فرآیند الکتروشیمیایی، به منظور تولید الکتریکی آهن و فعال سازی پرسولفات، دارای توانایی بیش تری در مقایسه با استفاده مجزا از این فرآیندها است.

سپاسگزاری

نویسندگان مراتب تشکر و سپاس خود را از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان جهت تامین اعتبار مالی پروژه در قالب طرح تحقیقاتی دانشجویی ابراز می دارند.

است؛ از جمله کاهش نسبت رادیکال تولیدی به غلظت آلاینده و دیگری افزایش مواد حد واسط که تمایل به مصرف رادیکال دارند (۴۴). زمانی که نمک پرسولفات در آب قرار می گیرد، آنیون پرسولفات در آب شکل می گیرد (واکنش شماره ۱۵). آنیون پرسولفات قدرت اکسیداسیون کمی داشته و در دمای محیط با سرعت کمی قادر به اکسیداسیون ترکیبات آلی است. به همین دلیل فعال سازی پرسولفات با فرآیندهای شیمیایی و یا روش های حرارتی برای تولید رادیکال پرسولفات لازم است (واکنش شماره ۱۶) (۳۶).



نتایج به دست آمده از این مطالعه نشان داد کارایی فرآیند الکترو/پرسولفات، با افزایش pH کاهش می یابد. تاثیر غلظت پرسولفات بر کارایی فرآیند دو گانه بود. با

References

1. Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 1999; 53(1): 51-59.
2. Leili M, Moussavi GR, Nadafi K, Khosravi R. The Investigation and Comparison of Furfural Removal from Wastewater using Cyclic Biological Reactor (CBR) and Fusarium Culmorum Granules. *Iranian Journal of Health and Environment* 2013; 6(2): 133-144.
3. Shu HY. Degradation of dyehouse effluent containing CI Direct Blue 199 by processes of ozonation, UV/H₂/O₂ and in sequence of ozonation with UV/H₂/O₂. *J Hazard Mater* 2006; 133(1-3): 92-98.
4. Wirtz R, Dague R. Anaerobic treatment of a furfural-production wastewater. *Waste Management* 1993; 13(4): 309-315.
5. Zazouli MA, Ebrahimzadeh MA, Yazdani Charati J, Shiralizadeh Dezfoli A, Rostamali A, Veisi F. Effect of Sunlight and Ultraviolet Radiation in the Titanium Dioxide (TiO₂) Nanoparticles for Removal of Furfural from Water. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 23(107): 126-138 (Persian).
6. Borghei SM, Hosseini SN. Comparison of furfural degradation by different photooxidation methods. *Chem Eng J* 2008; 139(3): 482-488.
7. Singh S, Srivastava VC, Mall ID. Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009; 332(1): 50-56.
8. Nezamzadeh-Ejhieh A, Moeinirad S. Heterogeneous photocatalytic degradation of furfural using NiS-clinoptilolite zeolite. *Desalination* 2011; 273(2-3): 248-257.
9. Tsai SW, Kao KY. Diffusive sampling of airborne furfural by solid-phase microextraction

- device with on-fiber derivatization. *J Chromat A* 2006; 1129(1): 29-33.
10. Faramarzpour M, Vossoughi M, Borghei M. Photocatalytic degradation of furfural by titania nanoparticles in a floating-bed photoreactor. *Chem Eng J* 2009; 146(1): 79-85.
 11. Anbia M, Mohammadi N. A nanoporous adsorbent for removal of furfural from aqueous solutions. *Desalination* 2009; 249(1): 150-153.
 12. Sahu AK, Mall ID, Srivastava VC. Studies on the adsorption of furfural from aqueous solution onto low-cost bagasse fly ash. *Chem Eng Commun* 2007; 195(3): 316-335.
 13. Kang CL, Tang XJ, JIAO XQ, Guo P, Quan FM, Lin XY. Degradation Of Furfural By Uv/O₃ Technology. *Chem Res Chinese Universities* 2009; 25(4): 451-454.
 14. Lieli M, Mosavi SG, Nadafi K, Ghaffari M. The investigation of single ozonation process, catalytic ozonation process and single adsorption on activated carbon efficiencies for removal of furfural from aqueous solution. *J Sabzevar Univ Med Sci* 2013; 20(1): 51-61 (Persian).
 15. Zhang W, Zhu Y, Niu S, Li Y. A study of furfural decarbonylation on K-doped Pd/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2011; 335(1-2): 71-81.
 16. Mebrek OR, Derriche Z. Removal of Furfural from Aqueous Solutions by Adsorption Using Organobentonite: Isotherm and Kinetic Studies. *Adsorption Science & Technology* 2010; 28(6): 533-545.
 17. Fahmi MR, Abidin CZA, Rahmat NR. Characteristic of Colour and COD Removal of Azo Dye by Advanced Oxidation Process and Biological Treatment. *International Conference on Biotechnology and Environment Management (ICBEM)* 2011; 16-18.
 18. Naseri S, Mesdaghinia A, Jafarzadeh N. Evaluated the sudden entry of phenol and TiO furfural in conventional activated sludge systems and PACTEcology. *Ecology* 2000; 1-4: 28-32.
 19. Oh SY, Kang SG, Kim DW, Chiu PC. Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides. *Chem Eng J* 2011; 172(2-3): 641-646.
 20. Oh SY, Kang SG, Chiu PC. Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron. *Sci Total Environ*. 2010; 408(16): 3464-4368.
 21. Rodriguez S, Santos A, Romero A, Vicente F. Kinetic of oxidation and mineralization of priority and emerging pollutants by activated persulfate. *Chem Eng J* 2012; 213: 225-234.
 22. Hou L, Zhang H, Xue X. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. *Sep Purif Technol* 2012; 84: 147-152.
 23. Khataee A. Application of central composite design for the optimization of photo-destruction of a textile dye using UV/S 2 O 8 2-process. *Pol J Chem Technol* 2009; 11(4): 38-45.
 24. Li SX, Hu W. Decolourization of Acid Chrome Blue K by Persulfate. *Procedia Environmental Sciences* 2011; 10(Part B): 1078-1084.
 25. 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.
 26. Ghauch A, Ayoub G, Naim S. Degradation of sulfamethoxazole by persulfate assisted

- micrometric Fe^0 in aqueous solution. *Chem Eng J* 2013; 228: 1168-1181.
27. Ghauch A, Tuqan AM. Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/ H_2O systems: Kinetics and products. *Chem Eng J* 2012; 183: 162-171.
 28. Lin YT, Liang C, Chen JH. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosphere* 2011; 82(8): 1168-1172.
 29. Bennedsen LR, Muff J, Sogaard EG. Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate. *Chemosphere* 2012; 86(11): 1092-1097.
 30. Li H, Wan J, Ma Y, Wang Y, Huang M. Influence of particle size of zero-valent iron and dissolved silica on the reactivity of activated persulfate for degradation of acid orange 7. *Chem Eng J* 2014; 237: 487-496.
 31. Sahu AK, Srivastava VC, Mall ID, Lataye DH. Adsorption of Furfural from Aqueous Solution onto Activated Carbon: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study. *Separ Sci Technol* 2008; 43(5): 1239-1259.
 32. Zhang Y, Han B, Ezeji TC. Biotransformation of furfural and 5-hydroxymethyl furfural (HMF) by *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 during butanol fermentation. *N Biotechnol* 2012; 29(3): 345-351.
 33. Hristozova T, Angelov A, Tzvetkova B, Paskaleva D, Gotcheva V, Gargova S, et al. Effect of furfural on carbon metabolism key enzymes of lactose-assimilating yeasts. *Enzyme and Microbial Technology* 2006; 39(5): 1108-1112.
 34. Arts JH, Muijser H, Appel MJ, Frieke Kuper C, Bessems JG, Woutersen RA. Subacute (28-day) toxicity of furfural in Fischer 344 rats: a comparison of the oral and inhalation route. *Food Chem Toxicol* 2004; 42(9): 1389-1399.
 35. Xu XR, Li XZ. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Sep Purif Technol* 2010; 72(1): 105-111.
 36. 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.
 37. Rastogi A, Al-Abed SR, Dionysiou DD. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009; 85(3-4): 171-179.
 38. Masomboon N, Ratanatamskul C, Lu MC. Chemical oxidation of 2, 6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent. *J Hazard Mater* 2010; 176(1-3): 92-98.
 39. 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(Part 2): 422-430.
 40. Kusic H, Peternel I, Ukic S, Koprivanac N, Bolanca T, Papic S, et al. Modeling of iron activated persulfate oxidation treating reactive azo dye in water matrix. *Chem Eng J* 2011; 172(1): 109-121.
 41. Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/ Fe^{3+} /peroxydisulfate process. *Sep Purif Technol* 2013; 117: 18-23.
 42. Khan JA, He X, Khan HM, Shah NS, Dionysiou DD. Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by $\text{UV/H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, UV/Fe^{2+} and UV/Fe^{2+} processes: A

-
- comparative study. Chem Eng J 2013; 218: 376-383.
43. Rao YF, Qu L, Yang H, Chu W. Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process. J Hazard Mater 2014; 268: 23-32.
44. 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.
45. 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.
46. Wang YR, 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.
47. 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.
48. Ji Y, Ferronato C, Salvador A, Yang X, Chovelon JM. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. Sci Total Environ 2014; 472: 800-808.
49. Liang C, Wang ZS, Bruell CJ. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. Chemosphere. 2007; 66(1): 106-113.