



Performance Comparison of Fe²⁺ Activated Persulfate and Electro-Persulfate Process in Acid Blue 25 Removal from Aqueous Solution: Operating Conditions and Reaction Velocity

Zeinab Ghorbani, Bitā Ayati*

Department of Environmental Engineering, Faculty of Civil and Environmental Engineering,
Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

ABSTRACT: The purpose of this study was to compare the performance of Fe²⁺ activated persulfate and electro-persulfate process in Acid Blue 25 removal from aqueous solution. For this reason, the effects of different parameters including pH, dye, sodium persulfate and ferrous sulfate concentrations were investigated. The removal efficiency of 92% at the time of 60 minute was obtained at pH= 3, dye concentration= 50 mg/L, sodium persulfate concentration= 500 mg/L and Fe (II) sulfate concentration= 100 mg/L for Fe²⁺ activated persulfate system and the removal efficiency of 95% at pH= 5, dye concentration = 200 mg/L, sodium persulfate concentration = 500 mg/L and ferrous sulfate concentration = 100 mg/L for electro-persulfate system by means of graphite materials as the neutral electrodes. COD removal efficiency in Fe²⁺ activated persulfate and electro-persulfate in the mentioned conditions were 90% and 89% in 180 minutes, respectively. Moreover, the result of process kinetics showed that using electrochemical process improved the reaction velocity from 0.0016 to 0.0487 mg/L/min. The comparison between these two-process showed that using electrochemical process improved dye removal efficiency by 4 times.

Review History:

Received: 2019-01-14
Revised: 2019-04-08
Accepted: 2019-04-09
Available Online: 2019-05-11

Keywords:

Sulfate radical
Electrochemical Process
Fe²⁺
Acid Blue 25
Kinetic

1. INTRODUCTION

Dyes can be considered as common pollutants in the wastewater of textile industries. These compounds have adverse effects on the environment and ecosystem due to the resistance against the light, non-biodegradability, variable range of pH and toxicity. Up to now, the vast numbers of physical, chemical and biological methods have been used for dye removal which by-products and the cost of sludge disposal are some of the disadvantages of these methods [1].

Persulfate (S₂O₈²⁻) has the second most reduction potential in advance oxidation processes after the ozone (O₃). The Sulfate radical (SO₄^{•-}) has unique characteristics such as high kinetic velocity and greater stability compared to hydroxyl radical (OH[•]) [2]. However, due to its low rate of oxidation reaction at room temperature, various types of catalysts such as heat, UV radiation, alkalinity, activated carbon and metal ions can be used for the activation of persulfate and the production of SO₄^{•-} with high capability of oxidation [3]; Nevertheless, using Fe²⁺ as a catalyst has the advantages of high removal efficiency and cost-effectiveness [4].

In recent years, electrochemical processes as an environmentally friendly technology have been widely used in the removal of various pollutants in the industrial wastewater. Compared with the conventional methods for the activation of persulfate, using of persulfate with electrolysis (electro-persulfate) improves the consumption of persulfates and

*Corresponding author's email: Ayati_Bi@modares.ac.ir

reduces Fe³⁺ to Fe²⁺, as well as decreases sludge production and reactor volume, thereby reducing operating costs [5].

The main aim of this study was to compare the of Fe²⁺ activated persulfate process and electro-persulfate process in Acid Blue 25 removal by manual addition of FeSO₄ as a catalyst and evaluating the parameters by means of graphite electrodes.

2. MATERIALS AND METHODS

The dye used in this study was Acid Blue 25 (C₂₀H₁₃N₂NaO₅S, pH=8.2) which is widely used in textile, leather, pulp and paper industries. Sodium Hydroxide, Sulfuric Acid, sodium persulfate and iron (II) sulfate were the other ingredients which were used.

The electrochemical reactor used was a 500 mL Plexiglas. In each step of the study, the synthetic sewage was stirred up by magnetic stirrer at a speed of 100 rpm and sampling was carried out every 10 minutes. Before reading the samples and in order to eliminate the adverse effect of the produced sludge on the results, the samples were centrifuged at a speed of 3000 rpm for 1 minute and the absorbance of remained color in the samples was measured at the wavelength of 602 nm. Graphite electrodes used in electro-persulfate process were 120×60×10 mm, which were rinsed with acetone and distilled water to purify the contaminants.

Experiments related to both processes were conducted in the current of 0.5 A, electrolyte concentration of 1600 mg/L,



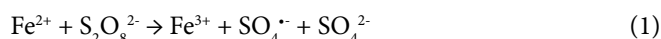
Table 1. the amount of assessed parameters

Parameter	amount
pH	3, 5, 8.2, 9
Dye Concentration (mg/L)	50, 75, 100, 150, 200, 250
Fe ²⁺ Concentration (mg/L)	50, 75, 100, 150, 200
S ₂ O ₈ ²⁻ Concentration (mg/L)	300, 400, 500, 600

the effective cross section of graphite electrodes of 30 cm², the space between electrodes of 3 cm and the stirrer velocity of 100 rpm and the parameters were measured based on Table 1. It should be noted that all experiments were carried out at a temperature of (25±1) °C by OFAT method, with 3 times repetitions and with a maximum error of 5%.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In advanced oxidation processes, in which Fe²⁺ is used to activate and produce SO₄^{•-}, pH affects either the species and state of iron existed in the solution and the reactions of S₂O₈²⁻ with pollutants. According to reactions 1 and 2, by the gradual increase of pH from acidic to alkaline levels, most of the iron converts to Fe³⁺ and since only Fe²⁺ is capable of activating S₂O₈²⁻, by decreasing the Fe²⁺ to Fe³⁺ ratio, the efficiency decreases significantly. Moreover, at the amounts of pH more than 4, the solubility of Fe²⁺ decreases and the iron becomes colloid which leads to the decrease of efficiency [6].



According to the above description and considering the economic issues (reducing the amount of chemicals used to adjust the pH), the pH values of 3 and 5 were selected for the Fe²⁺ activated persulfate and electro-persulfate systems as optimal pH, respectively. Also, due to the fact that the dye removal efficiency in both systems is not significantly different at 60 minutes and 90 minutes, the time of 60 minutes was chosen as the optimal time of the experiment.

Moreover, according to the obtained results and considering economic issues, the initial optimal initial concentration of dyes for Fe²⁺ activated persulfate and electro-persulfate processes was chosen 50 and 150 mg/L, respectively. Because in high concentrations of dye, the removal efficiency decreases due to the reduction of production of oxidizing radicals on the catalyst surface and the stability of the number of oxidizing radicals [7]. Additionally, by-products compete with dye molecules to achieve active Fe²⁺ sites. Thus, the reaction between the catalyst and the oxidizing agent is disrupted and the removal efficiency is reduced [8]. Considering economic issues and results, the persulfate concentration of 500 mg/L was chosen as the optimum amount in both systems. The amount of oxidant that is responsible for producing reactive radicals is an important factor in improving the efficiency of the oxidation process. Increasing the removal efficiency of dyes by increasing the initial concentration of sodium persulfate is due to the production of more amount of SO₄^{•-}. The sulfate radicals form a double bond, transport electrons

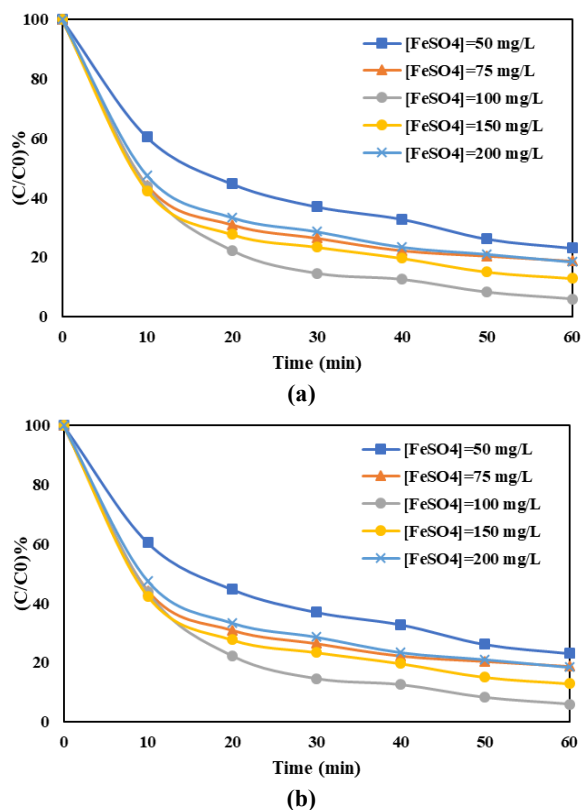


Fig. 1. the changes in dye concentration based on time in different amounts of Fe²⁺ (a) Fe²⁺ activated persulfate (pH=3, [Dye]=50 mg/L, [Na₂S₂O₈]=500 mg/L), (b) electro-persulfate (pH=5, [Dye]=200 mg/L, [Na₂S₂O₈]=500 mg/L)

and, as a result, decompose the pollutant. Also, according to reaction 3, persulfate ions converts to radical sulfate by using electron released in the electro-persulfate system, which increases the system's ability to remove higher concentrations of dyes [9].



The results of tests performed to determine the optimal concentration of Fe²⁺ are presented in Fig. 1.

As shown in Fig. 1 (a), the dye removal efficiency in Fe²⁺ activated persulfate system after 60 minutes at concentrations of 50, 75, 100, 150, and 200 mg/L was 77, 81, 92, 87 and 81.5%, respectively. Also, according to Fig. 1 (b), the dye removal efficiency in electro-persulfate system after 60 is 86, 95, 93 and 92%, respectively. Because, despite the fact that Fe²⁺ can effectively activate persulfate (reaction 1) [10], Fe³⁺ exhibits inappropriate performance in activation. Regarding reaction 4, Fe³⁺ is converted to Fe²⁺ by releasing electron in the electro-persulfate system, which results in the reduction of Fe²⁺ and increasing dye removal efficiency compared with the Fe²⁺ activated persulfate system [11].



By adding Fe²⁺ to the reactor, the process will be effective in the first few minutes, and will continue to result in the conversion of Fe²⁺ into Fe³⁺ the process will stop. Therefore,

a high concentration of Fe^{2+} should be added to the solution, which would produce high volumes of sludge. Another problem with the addition of excess Fe^{2+} was that it led to the production of other sulfate species that had less oxidation power (Reaction 2) [12].

Therefore, considering the above reasons and economic issues, concentration of 100 mg/L was selected as the optimum concentration for both systems.

According to the results of the COD test in the Fe^{2+} activated persulfate system after 180 minutes, 90% of the initial COD and in the electro-persulfate system, with dye concentration and initial COD of 128 mg/L and 200 mg/L respectively a similar elimination percentage (89%) was obtained in the same period, indicating the proper function of the electro-persulfate system.

In the kinetics of processes, Fe^{2+} activated persulfate process second-order kinetics and the electro-persulfate process followed the first-order kinetics. Also, due to the speed constants, the use of the electro-persulfate system caused a significant increase in reaction speed from 0.0016 to 0.0487 mg/L/min.

4. CONCLUSION

In this study, the efficiency of Fe^{2+} activated persulfate and electro-persulfate processes in Acid Blue 25 removal was compared. According to the results, using the electro-persulfate system in addition to having a higher reaction rate compared to Fe^{2+} activated persulfate, due to improving the consumption of persulfate, eliminates 4 times as much dye with a constant amount of sodium persulfate and iron sulfate (II) and the less need to chemicals to reach the optimum pH. Also, in electro-persulfate process, the production of sludge due to the reduction of Fe^{2+} was lower which resulted in lower operating cost.

REFERENCES

[1] I.A. Ike, K. Linden, J.D. Orbell, M. Duke: Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation

- processes, Chemical Engineering Journal, 338 (2018) 651-669.
- [2] S. K. Kansal, A.H. Ali, S. Kapoor: Photocatalytic decolorization of biebrich scarlet dye in aqueous phase using different nanophotocatalysts, Desalination, 259(1-3) (2010) 147-155.
- [3] O. Zahraa, S. Maire, F. Evenou, C. Hachem, M. N. Pons, A. Alinsafi, M. Bouchy: Treatment of wastewater dyeing agent by photocatalytic process in solar reactor, International Journal of Photoenergy, (2006).
- [4] J. Wang, S. Wang: Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants, Chemical Engineering Journal, 334 (2018) 1502-1517.
- [5] S. Waclawek, H.V. Lutze, K. Grubel, V.V. Padil, M. Černik, D.D. Dionysiou: Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review, Chemical Engineering Journal, 330 (2017) 44-62.
- [6] S. Norzaee, M. Taghavi, B. Djahed, F. K. Mostafapour: Degradation of Penicillin G by heat activated persulfate in aqueous solution, Journal of Environmental Management, 215 (2018) 316-323.
- [7] N. Masomboon, C. Ratanatamskul, M. C. Lu: Chemical oxidation of 2, 6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent, Journal of Hazardous Materials, 176 (1-3) (2010) 92-98.
- [8] R. Idel-aouad, M. Valiente, A. Yaacoubi, B. Tanouti, M. Lopez-Mesas: Rapid decolorization and mineralization of the azo dye CI Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction, Journal of Hazardous Materials, 186(1) (2011) 745-750.
- [9] N. Panda, H. Sahoo, S. Mohapatra: Decolourisation of methyl orange using Fenton-like mesoporous Fe_2O_3 - SiO_2 composite, Journal of Hazardous Materials, 185(1) (2011) 359-365.
- [10] X. R. Xu, X. Z. Li: Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion, Separation and Purification Technology, 72(1) (2010).
- [11] S. Rodriguez, L. Vasquez, D. Costa, A. Romero, A. Santos: Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe (II), Fe (III) and zero valent iron (ZVI), Chemosphere, 101 (2014) 86-92.
- [12] X. Jiang, Y. Wu, P. Wang, H. Li, W. Dong: Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion, Environmental Science and Pollution Research, 20(7) (2013) 4947-4953.

HOW TO CITE THIS ARTICLE

Z. Ghorbani, B. Ayati, Performance Comparison of Fe^{2+} Activated Persulfate and Electro-Persulfate Process in Acid Blue 25 Removal from Aqueous Solution: Operating Conditions and Reaction Velocity, Amirkabir J. Civil Eng., 52(7) 423-426.

DOI: 10.22060/ceej.2019.15641.5979





مقایسه کارایی فرایندهای پرسولفات فعال شده توسط Fe^{2+} و الکترو پرسولفات در حذف محلول اسید آبی ۲۵: شرایط عملکرد و سرعت واکنش

زینب قربانی^۱، بیبا آیتی^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
^۲ دانشیار، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

تاریخچه داوری:	خلاصه: هدف از این پژوهش، مقایسه کارایی دو فرایند پرسولفات فعال شده توسط Fe^{2+} و الکترو پرسولفات در حذف محلول اسید آبی ۲۵ بود. بدین منظور، تأثیر پارامترهای pH، غلظت رنگزا، غلظت پرسولفات سدیم و غلظت سولفات آهن (II) مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج حاصل پس از ۶۰ دقیقه، حذف ۹۲ درصد رنگزا تحت $pH = 3$ ، غلظت 50 mg/L رنگزا، غلظت 500 mg/L نمک پرسولفات سدیم و غلظت 100 mg/L نمک سولفات آهن (II) در فرایند پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} و حذف ۹۵ درصد رنگزا در $pH = 5$ ، غلظت 200 mg/L رنگزا، غلظت 500 mg/L نمک پرسولفات سدیم و غلظت 100 mg/L نمک سولفات آهن (II) در فرایند الکترو پرسولفات با استفاده از دو الکترو گرافیت صورت گرفت اما در شرایط مذکور پس از زمان مشابه ۱۸۰ دقیقه حذف حدود ۹۰ درصد COD در هر دو فرایند حاصل شد. نتایج بررسی سینتیک واکنش نشان داد که استفاده از فرایند الکترو پرسولفات موجب افزایش سرعت واکنش از 0.0016 mg/L/min تا 0.0784 mg/L/min می‌شود. مقایسه این دو فرایند نشان داد استفاده از فرایند الکتروشیمیایی موجب بهبود قابلیت فرایند پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} و انجام عمل تصفیه در pH نزدیک به pH طبیعی رنگزا (مصرف مواد شیمیایی کمتر) و حذف رنگزا با غلظت بیشتر (۴ برابر) می‌شود.
دریافت: ۱۳۹۷-۱۰-۲۴	
بازنگری: ۱۳۹۸-۰۱-۱۹	
پذیرش: ۱۳۹۸-۰۱-۲۰	
ارائه آنلاین: ۱۳۹۸-۰۲-۲۱	
کلمات کلیدی:	
رادیکال سولفات	
فرایند الکتروشیمیایی	
آهن دوظرفیتی	
اسید آبی ۲۵	
سینتیک	

۱- مقدمه

با اینکه در پژوهش انجام شده توسط Hugh Marshal در سال ۱۹۱۲، یون پرسولفات ($S_2O_8^{2-}$) معرفی و استفاده شد، کاربرد آن به عنوان یک عامل مهم برای تولید رادیکال اکسیدکننده قدرتمند سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) به منظور کاربرد در فرایند اکسیداسیون پیشرفته، مدت‌ها به دلیل پراکسید هیدروژن (H_2O_2) و رادیکال هیدروکسیل تولید شده توسط آن (OH^{\bullet}) تحت‌الشعاع قرار گرفت. مقدار پتانسیل احیاء پرسولفات پس از ازن (O_3) بیشترین مقدار را برای استفاده به عنوان اکسیدکننده در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته دارد. پرسولفات و رادیکال سولفات ناشی از آن دارای ویژگی‌های خاص و منحصر بفرد از جمله بالا بودن سرعت سینتیک، پایداری بیشتر در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل و وابستگی کمتر به مواد آلی (که موجب تأثیر بیشتر آن بر روی مواد آلی است)، می‌باشد [۶]. با این حال، این ماده معایبی مانند تغییر pH در طول واکنش، تولید محصولات جانبی خطرناک

رنگزها از آلاینده‌های متداول موجود در فاضلاب‌های صنایع نساجی و رنگرزی می‌باشند. ورود آن‌ها به آب‌های پذیرنده با توجه به خصوصیات این ترکیبات از قبیل ساختار شیمیایی متنوع، مقاومت در برابر نور، غیر قابل تجزیه بیولوژیکی بودن، دامنه pH متغیر و از همه مهم‌تر، سمی و سرطان‌زا بودن به دلیل ساختار حلقوی آروماتیک، اثرات نامطلوبی بر محیط زیست و اکوسیستم موجود خواهد گذاشت [۱]. تا به امروز روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای حذف رنگزا استفاده شده که هر کدام محاسن و معایب خاص خود را دارند [۲]. از جمله معایب موجود، تولید آلاینده‌های ثانویه، هزینه دفع لجن و عدم کارایی مناسب و همچنین غیر اقتصادی بودن می‌باشد [۳-۵].

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: ayati_bi@modares.ac.ir



UV و ترکیب UV و ازن انجام دادند. در این پژوهش، راندمان حذف $13/1 \text{ mM}$ سولفولان پس از ۲۵ دقیقه به میزان ۶۰٪ رسید [۱۸]. Norzaee و همکاران (۲۰۱۸) در پژوهشی از پرسولفات فعال شده توسط گرما برای حذف پنی‌سیلین G استفاده کردند که به راندمان حذف ۹۷/۲۵٪ آلاینده در pH برابر با ۵ رسیدند [۱۹]. Liu و همکاران (۲۰۱۸)، مطالعات خود را در زمینه کاهش هیدروکلرید تتراسایکلین توسط تلفیق فرایند اکسیداسیون الکتروشیمیایی و پرسولفات انجام دادند که در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه، ۸۱٪ از 50 mg/L ماده آلاینده حذف شد [۱۶]. Cai و همکاران (۲۰۱۸)، پژوهش خود را در زمینه اکسیداسیون الکتروشیمیایی اسید ۲ و ۴-دی‌کلروفوکسی استیک با استفاده از پرسولفات فعال شده توسط فرایند الکتروشیمیایی انجام دادند که بیشترین راندمان حذف با مقدار ۹۶٪ در چگالی جریان 5 mA/cm^2 بدست آمد [۲۰]. Li و همکاران (۲۰۱۸)، مطالعات خود را در زمینه کاهش ۲ و ۴-دی‌نیتروفلن در محلول‌های آبی با استفاده از فرایند الکتروپرسولفات با آند از جنس آهن حلقوی ورقه‌ای انجام دادند که در مدت زمان ۱۵ دقیقه و غلظت پرسولفات 5 mM ، راندمان حذف COD به حداکثر میزان خود (۶۳/۴٪) رسید [۲۱]. با توجه به عدم بررسی تأثیر الکترودهای خنثی و مقرون به صرفه بودن الکترود گرافیت در فرایند الکترو پرسولفات، هدف اصلی این پژوهش، مقایسه کارایی فرایند پرسولفات فعال شده توسط Fe^{2+} و فرایند الکترو پرسولفات در حذف محلول اسید آبی ۲۵ با افزودن دستی نمک سولفات آهن (II) به عنوان کاتالیزور و بررسی پارامترهای مؤثر بود.

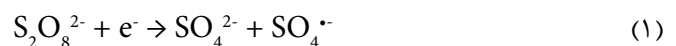
۲- مواد و روش‌ها

۲-۱ مواد

رنگزای مورد بررسی در این پژوهش، اسید آبی ۲۵ (با فرمول شیمیایی $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}$ ، pH طبیعی ۸/۲ و جرم مولکولی $416/308 \text{ g/mol}$) بود که به طور گسترده برای رنگ کردن نساجی، چرم، کاغذ و سلولز استفاده می‌شود [۲۲]. رنگزای اسید آبی ۲۵، از شرکت الوان ثابت همدان، ترکیبات شیمیایی شامل هیدروکسید سدیم و اسیدسولفوریک جهت تنظیم pH و پرسولفات سدیم و سولفات آهن (II) برای انجام آزمایشات اصلی و سولفات نقره، سولفات جیوه (II)، دی کرومات پتاسیم جهت انجام آزمایش COD از نمایندگی

(حذف) و سرعت واکنش اکسیداسیون پایین در دمای اتاق و در غیاب کاتالیزور دارد. پرسولفات می‌تواند به روش‌های مختلف مانند گرما، اشعه UV، قلیابیت، کربن فعال و یون‌های فلزی فعال شود. فعال شدن پرسولفات که شامل ازهم‌گسیختگی پیوند O-O است، منجر تولید به رادیکال سولفات ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) با قابلیت اکسیدکنندگی بالا می‌شود [۷]. این رادیکال ناپایدار، به شدت فعال و اکسیدکننده قوی است که به سرعت به مولکول‌های مواد آلی حمله و یک اتم هیدروژن از ساختار مواد آلی جدا می‌کند [۸، ۹]. پتانسیل اکسایش-کاهش رادیکال سولفات تولیدشده از طریق فعال‌سازی پرسولفات، بستگی به نحوه فعال‌سازی آن دارد؛ اما فعال‌سازی پرسولفات با استفاده از Fe^{2+} به دلیل راندمان حذف بالا و مقرون به صرفه بودن، مطالعات فراوانی را به خود اختصاص داده است [۱۰].

در سال‌های اخیر، فرایندهای الکتروشیمیایی به عنوان تکنولوژی دوستدار محیط زیست به طور گسترده در حذف آلاینده‌های مختلف موجود در فاضلاب بکار گرفته شده‌اند [۱۱]. در مقایسه با روش‌های مرسوم فعال‌سازی پرسولفات با استفاده از Fe^{2+} ، استفاده از پرسولفات همراه با الکترولیز (الکترو پرسولفات)، موجب بهبود مصرف پرسولفات و احیای Fe^{3+} به Fe^{2+} و نیز کاهش تولید حجم لجن و حجم راکتور و در نتیجه کاهش هزینه بهره‌برداری می‌شود [۱۲-۱۵]. واکنش ۱، واکنش یون پرسولفات با الکترون آزادشده از سیستم الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد که منجر به تولید رادیکال سولفات می‌شود. همچنین بر اساس واکنش ۲، یون پرسولفات در کاتد می‌تواند دوباره تولید شود که به آن فعال‌سازی کاتدی گفته می‌شود [۱۶].



تحقیقات فراوانی در زمینه حذف آلاینده‌های مختلف با استفاده از نمک پرسولفات سدیم فعال شده با روش‌های گوناگون انجام شده است. به عنوان مثال، Hussain و همکاران (۲۰۱۷) در پژوهشی، اکسیداسیون آرسنیک موجود در محلول‌های آبی با استفاده از فرایند پرسولفات فعال شده توسط آهن صفرظرفیتی را بررسی کردند که راندمان حذف غلظت $50 \mu\text{M}$ آرسنیک در مدت زمان ۳۰ دقیقه برابر با ۹۶٪ بدست آمد [۱۷]. Izadifard و همکاران (۲۰۱۷) مطالعات خود را در زمینه کاهش سولفولان با استفاده از پرسولفات فعال شده با

جدول ۱. مقادیر پارامترهای بررسی شده
Table 1. The values of investigated parameters

مقادیر	پارامتر
۸-۵-۳/۹-۲	pH
۲۵۰-۲۰۰-۱۵۰-۱۰۰-۷۵-۵۰	غلظت رنگزا (mg/L)
۵۰-۷۵-۱۰۰-۱۵۰-۲۰۰	غلظت یون آهن (mg/L)
۳۰۰-۴۰۰-۵۰۰-۶۰۰	غلظت یون پرسولفات (mg/L)

راکتور Hach، منبع تغذیه Megatek,MP-3005D و همزن مغناطیسی مدل H5-860 ساخت شرکت طیف‌آزما استفاده شد. نکته قابل ذکر اینکه کلیه آزمایشات در دمای 25 ± 1 °C با روش تک فاکتوری^۱ و به صورت ناپیوسته با ۳ بار تکرار انجام شدند که درصد خطای مجاز حداکثر برابر با ۵٪ در نظر گرفته شد.

همچنین برای دو فرایند ذکرشده، سینتیک‌های مرتبه صفر، اول و مرتبه نیز مطابق روابط ۳ تا ۵ بررسی شد که در آن C_0 غلظت اولیه رنگزا، C_t غلظت نهایی رنگزا، k ثابت سرعت واکنش و t زمان واکنش می‌باشد [۲۴].

$$C_0 - C_t = kt \quad (3)$$

$$\ln(C_0/C_t) = kt \quad (4)$$

$$1/C_t - 1/C_0 = kt \quad (5)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱ تعیین pH بهینه

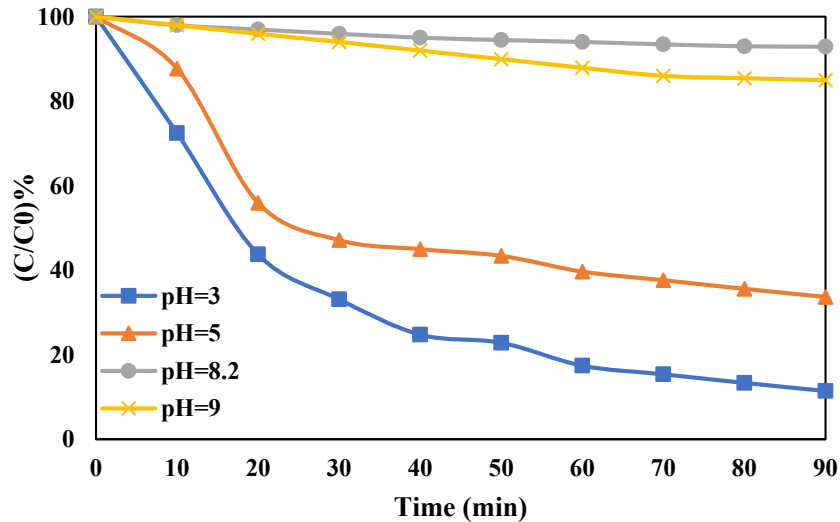
به منظور تعیین pH بهینه به عنوان یکی از پارامترهای اصلی این فرایند، نتایج آزمایش حذف رنگزا در pHهای مختلف در شکل‌های ۱ (الف) و ۱ (ب) ارائه شده است. با توجه به شکل ۱ (الف)، راندمان حذف رنگزا در سیستم پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} ، پس از گذشت ۹۰ دقیقه برای pHهای ۳، ۵، ۸/۲ و ۹ به ترتیب برابر با ۸۸/۶، ۶۶، ۷ و ۱۵ درصد و با توجه به شکل ۱ (ب)، راندمان حذف رنگزا در سیستم الکترو پرسولفات، برای pHهای مذکور به ترتیب برابر با ۹۴/۵، ۹۴/۵ و ۷۰/۵ درصد می‌باشد. در هر دو سیستم، با افزایش مقدار pH از ۳ تا ۸/۲، راندمان حذف کاهش و با افزایش مقدار pH از ۸/۲ تا ۹

شرکت مرک تهیه شدند. همچنین از نمک سولفات سدیم به منظور برقراری بهتر جریان الکتریکی استفاده شد.

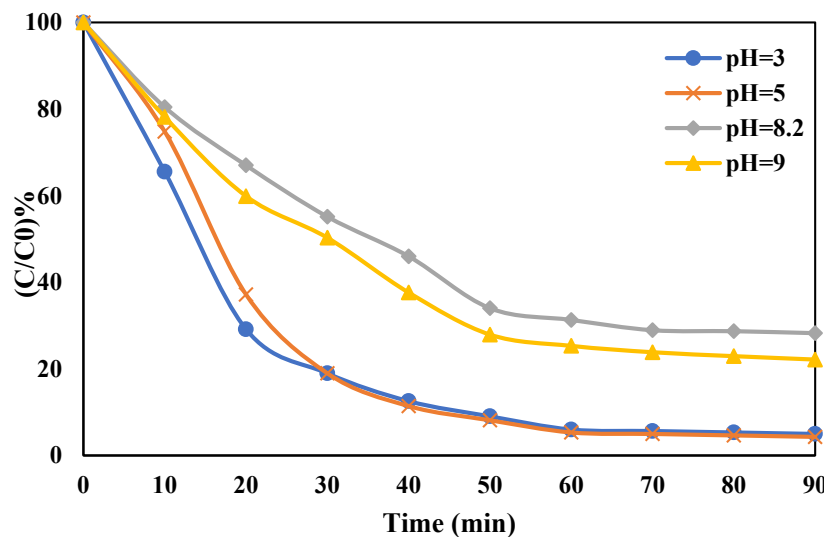
۲-۲ روش کار

راکتور الکتروشیمیایی مورد استفاده از جنس پلکسی‌گلاس به حجم ۵۰۰ mL بود. در هر مرحله از تحقیق، محتویات داخل راکتور (فاضلاب سنتزی)، توسط مگنت مغناطیسی و همزن با سرعت ۱۰۰ rpm هم زده می‌شد. در بازه زمانی انجام آزمایش، هر ۱۰ دقیقه یک بار نمونه برداری انجام می‌شد. قبل از قرائت نمونه‌ها و به منظور رفع اثر سوء احتمالی حضور لجن روی نتایج، نمونه‌ها به مدت ۱ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ rpm سانتریفوژ و مقادیر جذب رنگ باقی‌مانده در نمونه‌ها در طول موج بیشینه رنگزا (۶۰۲ nm) اندازه‌گیری می‌شدند. در آزمایشات مربوط به فرایند الکترو پرسولفات از الکترودهای گرافیت به ابعاد $10 \times 60 \times 120$ میلی‌متر به دلیل مقرون بصره و خنثی بودن استفاده شد که به صورت عمودی و توسط میله فلزی عایق‌شده با پلاستیک ثابت می‌شدند. قبل از انجام هر آزمایش به منظور پاک کردن آلودگی‌های احتمالی هر دو الکتروود توسط استن و آب مقطر شستشو داده می‌شدند.

آزمایشات مربوط به هر دو فرایند پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} و الکترو پرسولفات، با هدف حذف رنگزا و COD، در شدت جریان برابر با ۰/۵ A، غلظت الکتروولیت برابر با ۱۶۰۰ mg/L، سطح مقطع مؤثر الکترودهای گرافیت برابر با ۳۰ cm²، فاصله الکتروود برابر با ۳ cm و دور همزن ۱۰۰ rpm و مقادیر پارامترهای اندازه‌گیری شده منتخب براساس مراجع بررسی شده [۲۱-۲۳] مطابق با جدول ۱ انتخاب شدند. در این پژوهش از pH متر دیجیتالی Metrohm، اسپکتروفوتومتر نوع UV-Visible مدل 4000 DR ساخت شرکت Hach، COD



(الف)



(ب)

شکل ۱. تغییرات غلظت رنگزا در واحد زمان در pHهای مختلف (الف) پرسولفات فعال شده با Fe²⁺، (ب) الکترو پرسولفات
 ([Na₂S₂O₈]=۳۰۰ mg/L, [Dye]=۵۰ mg/L, [Fe²⁺]=۱۰۰mg/L)

Fig. 1. The changes in dye concentration based on time in different amounts of pH a) Fe²⁺ activated persulfate b) electro-persulfate ([Na₂S₂O₈] = 300 mg/L, [Dye] = 50 mg/L, [Fe²⁺] = 100 mg/L)



با افزایش تدریجی pH از شرایط اسیدی به محدوده قلیایی، بیشتر آهن موجود در سیستم اکسیداسیون مطابق با واکنش‌های ۸ و ۹، به Fe³⁺ تبدیل می‌شود و از آنجایی که تنها Fe²⁺ قادر به فعال‌سازی S₂O₈²⁻ است، با کاهش نسبت Fe²⁺ به Fe³⁺ کارایی فرایند به مقدار

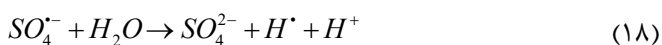
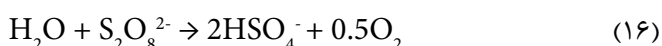
راندمان حذف افزایش می‌یابد.

در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از یون پرسولفات که از Fe²⁺ برای فعال‌سازی و تولید رادیکال SO₄^{•-} استفاده می‌شود، pH هم بر گونه و حالت آهن موجود در محلول و هم بر واکنش‌های S₂O₈²⁻ با آلایندها تأثیر می‌گذارد [۲۵]. براساس واکنش‌های ۶ و ۷، راندمان کاهش یافته در pHهای خیلی پایین، به این دلیل است که رادیکال SO₄^{•-} در شرایط خیلی اسیدی از بین می‌رود [۲۶].

با توجه به شکل ۲ (الف)، اختلاف pH های ورودی و خروجی برای pH های اولیه ۳، ۵، ۸/۲ و ۹ به ترتیب برابر با ۰/۲۳، ۱/۸۸، ۱/۲۸ و ۲/۴۵ می باشد. همچنین با توجه به شکل ۲ (ب)، اختلاف pH های ورودی و خروجی برای pH های اولیه ۳، ۵، ۸/۲ و ۹ به ترتیب برابر با ۰/۲۳، ۱/۹۷، ۱/۸۲ و ۲/۷۵ می باشد. pH برابر با ۳ کمترین تغییرات را از خود نشان داد؛ اما با افزایش pH، دامنه تغییرات pH در مدت زمان آزمایش تغییرات قابل توجهی داشت و در طول واکنش به سمت اسیدی شدن میل کرد. به طور کلی، بیشترین تغییرات pH در ۱۵ دقیقه ابتدایی واکنش رخ می دهد. این مسئله می تواند به دلایل زیر باشد [۲۰]:

تجزیه پرسولفات، مقدار قابل توجهی یون H^+ در محلول آزاد می کند که به سرعت موجب کاهش pH محلول می شود (واکنش های ۱۶ و ۱۷).

رادیکال $SO_4^{\cdot-}$ تشکیل شده، با H_2O و یا OH^- واکنش می دهد که منجر به تولید H^+ و کاهش غلظت OH^- و در نتیجه کاهش pH می شود (واکنش های ۱۸ و ۱۹).

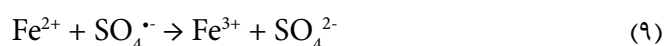
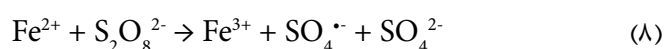


با توجه به توضیحات فوق و با در نظر گرفتن مسائل اقتصادی (کاهش میزان مصرف مواد شیمیایی به منظور تنظیم pH)، pH های برابر با ۳ و ۵ به ترتیب برای سیستم پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} و الکترو پرسولفات به عنوان pH بهینه انتخاب شدند. همچنین با توجه به اینکه راندمان حذف رنگزا در هر دو سیستم در زمان های ۶۰ دقیقه و ۹۰ دقیقه تفاوت چندانی با هم ندارند، زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه آزمایش انتخاب شد.

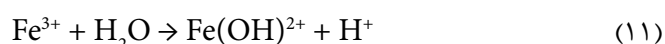
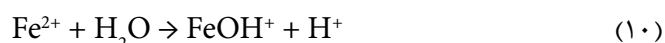
۳-۲ تأثیر غلظت اولیه رنگزا

آزمایشات مربوط به تعیین غلظت اولیه بهینه رنگزا، در غلظت های اولیه مختلف رنگزا در pH بهینه منتخب ۳ در سیستم پرسولفات و ۵ در سیستم الکترو پرسولفات و با ثابت نگه داشتن دیگر پارامترها انجام شدند. نتایج این آزمایشات، به تفکیک در شکل ۳ (الف) و ۳

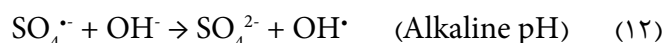
قابل توجهی کاهش می یابد. همچنین در pH های بالای ۴، حلالیت Fe^{2+} باقی مانده در محلول کاهش و آهن به حالت کلئیدی در می آید. این پدیده نیز به نوبه خود میزان کارایی را کاهش می دهد [۲۷].



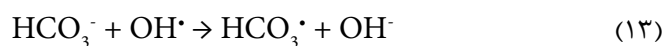
نکته قابل توجه این که با افزایش pH به بالای ۹، گونه های اوکسی هیدروکسیدهای فریک مطابق با واکنش های ۱۰ و ۱۱ تولید می شود که توانایی بسیار ناچیزی در فعال سازی $S_2O_8^{2-}$ دارند [۲۸].



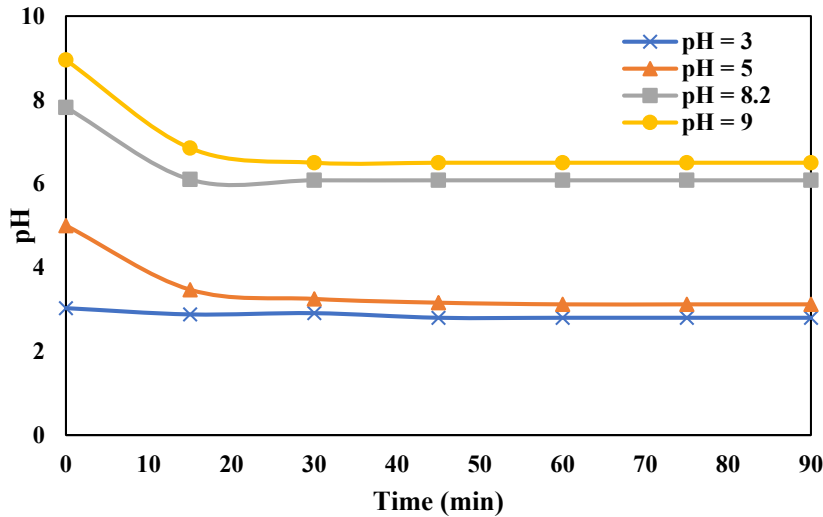
به طور کلی، در pH های اسیدی، رادیکال های $SO_4^{\cdot-}$ غالب هستند. در pH حدود ۹، هر دو رادیکال $SO_4^{\cdot-}$ و OH^{\cdot} حضور دارند و در pH های بالاتر از ۹، رادیکال OH^{\cdot} غالب است. زمانی که از نمک پرسولفات سدیم به عنوان اکسیدکننده استفاده می شود، براساس واکنش ۱۲، علاوه بر رادیکال $SO_4^{\cdot-}$ ، رادیکال OH^{\cdot} نیز تولید می شود. بنابراین، راندمان حذف در pH های بالا به دلیل واکنش رادیکال $SO_4^{\cdot-}$ با OH^{\cdot} که منجر به مصرف بیشتر رادیکال $SO_4^{\cdot-}$ می شود، کاهش می یابد [۲۹].



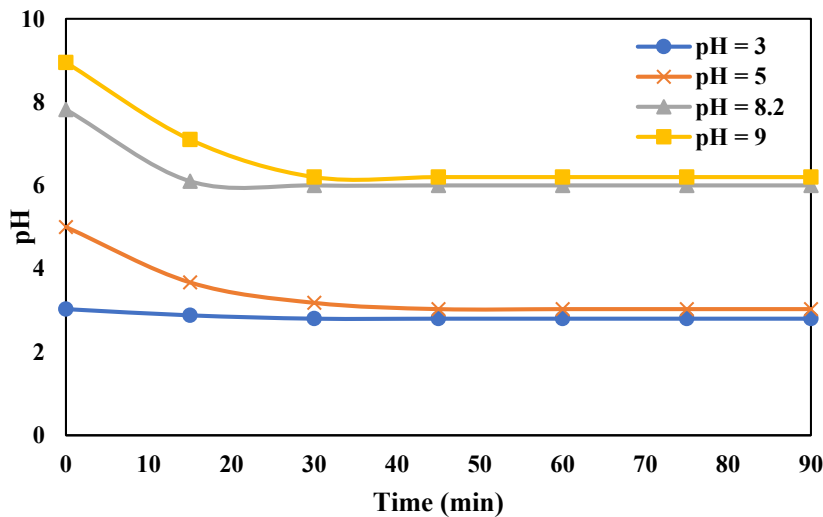
علاوه بر این، در زمان اکسیداسیون آلاینده، CO_2 به عنوان محصول نهایی در آب تولید می شود که در شرایط قلیایی می تواند به کربنات و بی کربنات تبدیل شود. متعاقباً، CO_3^{2-} و HCO_3^- ، رادیکال OH^{\cdot} تولید شده را از بین می برند و راندمان حذف آلاینده از طریق رقابت در واکنش با OH^{\cdot} مطابق با واکنش های ۱۳ تا ۱۵ کاهش می یابد [۳۰].



در طول تحقیق، تغییرات pH مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل های ۲ (الف) و ۲ (ب) ارائه شده است.



(الف)



(ب)

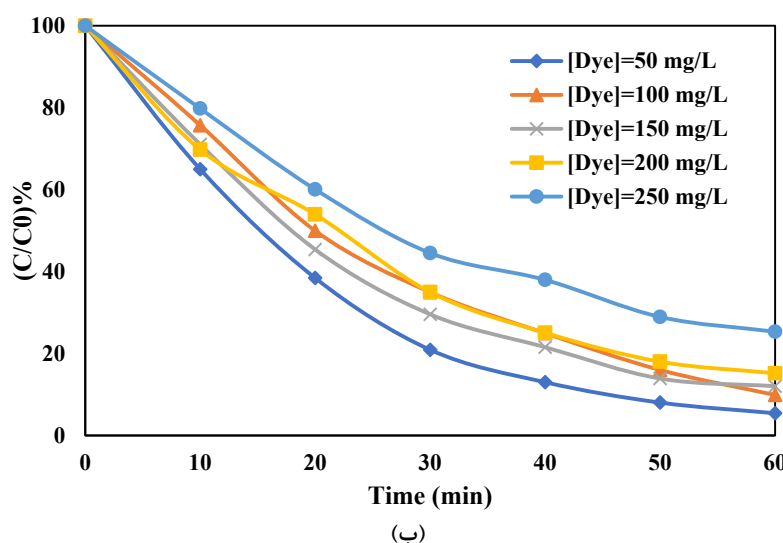
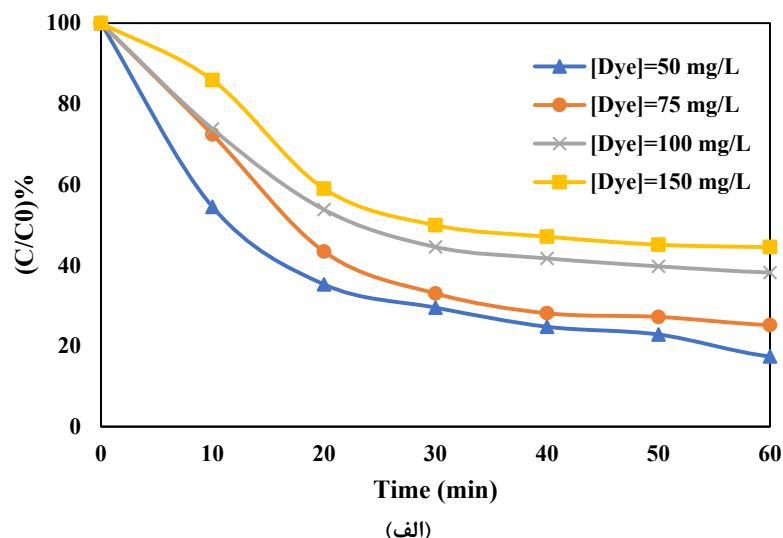
شکل ۲. تغییرات pH در طول زمان آزمایش (الف) پرسولفات فعال شده با Fe²⁺، (ب) الکترو پرسولفات
 ([Na₂S₂O₈]=۳۰۰ mg/L, [Dye]=۵۰mg/L, [Fe²⁺]=۱۰۰mg/L)

Fig. 2. The change in pH a) Fe²⁺ activated persulfate b) electro-persulfate ([Na₂S₂O₈] = 300 mg/L, [Dye] = 50 mg/L, [Fe²⁺] = 100 mg/L)

از گذشت ۶۰ دقیقه برای غلظت‌های رنگزای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برابر با ۹۴/۵، ۹۰، ۸۸، ۸۵ و ۷۵ درصد می‌باشد و با افزایش غلظت رنگزا راندمان حذف کاهش می‌یابد؛ زیرا در غلظت‌های بالا، تولید رادیکال اکسیدکننده بر روی سطح کاتالیست به دلیل اشغال شدن مکان‌های فعال توسط مولکول‌های رنگزا و در عین حال، ثابت ماندن تعداد رادیکال‌های اکسیدکننده کاهش می‌یابد [۳۱]. علاوه بر این، محصولات جانبی تولیدشده در طول مدت اکسیداسیون رنگزا، با مولکول‌های رنگزا برای دستیابی به

(ب) ارائه شده است.

همان‌طور که در شکل ۳ (الف) مشاهده می‌شود، راندمان حذف رنگزا در سیستم پرسولفات فعال شده با Fe²⁺ پس از گذشت ۶۰ دقیقه در غلظت‌های رنگزای ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برابر با ۸۲/۵، ۷۵، ۶۲ و ۵۵/۵ درصد می‌باشد. بنابراین با توجه به نتایج حاصل، مقدار غلظت اولیه بهینه رنگزا برابر با ۵۰ mg/L در سیستم پرسولفات فعال شده با Fe²⁺ انتخاب شد. همچنین با توجه به شکل ۳ (ب)، راندمان حذف رنگزا در سیستم الکترو پرسولفات پس



شکل ۳. تغییرات غلظت رنگزا در واحد زمان برای مقادیر مختلف غلظت رنگزا
 (الف) پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} ($[Fe^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$, $[Na_2S_2O_8] = 300 \text{ mg/L}$, $pH = 3$)
 (ب) الکترو پرسولفات ($[Fe^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$, $[Na_2S_2O_8] = 300 \text{ mg/L}$, $pH = 5$)

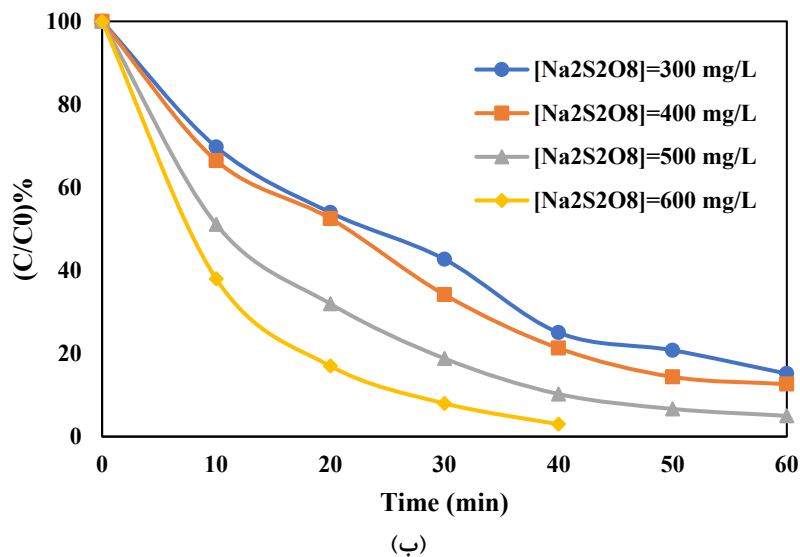
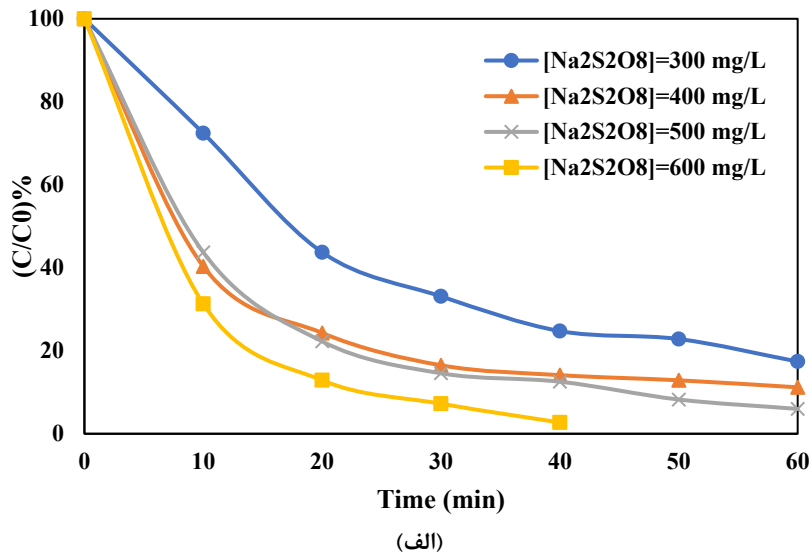
Fig. 3. The changes in dye concentration based on time in different amounts of dye concentration a) Fe^{2+} activated persulfate ($pH = 3$, $[Na_2S_2O_8] = 300 \text{ mg/L}$, $[Fe^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$) b) electro-persulfate ($pH = 5$, $[Na_2S_2O_8] = 300 \text{ mg/L}$, $[Fe^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$)

فوق و در نظر گرفتن مسائل اقتصادی، 200 mg/L به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد و در ادامه تحقیق مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۳ تأثیر غلظت اولیه نمک پرسولفات سدیم

آزمایشات انجام شده به منظور به دست آوردن مقدار غلظت بهینه یون پرسولفات، در شرایط بهینه منتخب pH و غلظت رنگزا و با ثابت نگه داشتن پارامترهای دیگر انجام شد که نتایج در شکل ۴ ارائه شده است.

مکان های فعال در دسترس Fe^{2+} ، رقابت می کنند. بنابراین واکنش بین کاتالیست و اکسیدکننده مختل می شود و راندمان حذف کاهش می یابد [۳۲]. اما Hassan و Hamid [۳۳]، گزارش کردند که با افزایش غلظت اولیه رنگزا راندمان حذف نیز افزایش می یابد. این پدیده را می توان با استفاده از تئوری برخورد توصیف کرد. براساس این تئوری، با افزایش تعداد مولکول های رنگزا در واحد حجم، احتمال برخورد بین ماده آلی و گونه های اکسیدکننده افزایش می یابد که این امر منجر به افزایش راندمان حذف رنگزا می شود. با توجه به توضیحات



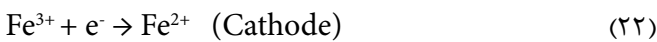
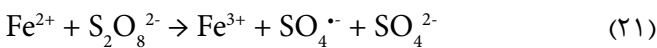
شکل ۴: تغییرات غلظت رنگزا در واحد زمان برای مقادیر مختلف غلظت نمک پرسولفات سدیم
 (الف) پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} ($pH = 3$, $[Dye] = 50 \text{ mg/L}$, $[Fe^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$)
 (ب) الکترو پرسولفات ($pH = 5$, $[Dye] = 200 \text{ mg/L}$, $[Fe^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$)

Fig. 4. The changes in dye concentration based on time in different amounts of sodium persulfate concentration a) Fe^{2+} activated persulfate ($pH = 3$, $[Dye] = 50 \text{ mg/L}$, $[Fe^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$) b) electro-persulfate ($pH = 5$, $[Dye] = 200 \text{ mg/L}$, $[Fe^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$)

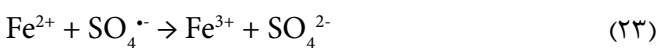
غلظت 600 mg/L یون پرسولفات در مدت زمان ۴۰ دقیقه، با در نظر گرفتن مسائل اقتصادی مقدار غلظت اولیه بهینه یون پرسولفات برابر با 500 mg/L برای سیستم پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} انتخاب شد. با توجه به ۴ (ب)، راندمان حذف رنگزا در سیستم الکترو پرسولفات، پس از گذشت ۶۰ دقیقه برای غلظت‌های مذکور به ترتیب برابر با ۸۵، ۸۷/۵، ۹۵ و ۹۷ درصد می‌باشد و با افزایش غلظت پرسولفات، راندمان

همان‌طور که در شکل ۴ (الف) ملاحظه می‌شود، راندمان حذف رنگزا در سیستم پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} پس از گذشت ۶۰ دقیقه برای غلظت‌های یون پرسولفات ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برابر با ۸۲/۵، ۸۹، ۹۲ و ۹۹ درصد می‌باشد و با افزایش غلظت اولیه یون پرسولفات، راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد. بنابراین با توجه به نتایج حاصل، با وجود راندمان حذف بالای رنگزا در

عملکرد دوگانه بود؛ به گونه‌ای که با افزایش غلظت یون از ۰/۵ mM تا ۴ mM، راندمان حذف آلاینده افزایش و پس از آن کاهش یافت و در شرایط بهینه (غلظت های ۴ mM آهن دوظرفیتی و ۴ mM یون پرسولفات و pH برابر با ۳/۵)، ۹۹٪ از رنگزا در مدت زمان ۳۰ دقیقه حذف شد [۳۵] زیرا با وجود اینکه آهن دوظرفیتی می‌تواند به طور مؤثری پرسولفات را فعال کند (واکنش ۲۱) [۳۵]؛ آهن سه‌ظرفیتی عملکرد نامناسبی در فعال‌سازی از خود نشان می‌دهد. البته با توجه به واکنش ۲۲، Fe^{3+} با استفاده از الکترون آزاد شده در سیستم الکترو پرسولفات به Fe^{2+} تبدیل می‌شود که این مسئله منجر به احیای Fe^{2+} و افزایش راندمان حذف رنگزا در مقایسه با سیستم پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} می‌گردد [۳۶].



با اضافه کردن آهن دوظرفیتی به راکتور، فرایند در چند دقیقه ابتدایی دارای کارایی خواهد بود و در ادامه با تبدیل آهن دوظرفیتی به سه‌ظرفیتی کارایی فرایند متوقف خواهد شد. بنابراین باید غلظت بالایی از آهن دوظرفیتی به محیط اضافه می‌شد که باعث تولید حجم بالایی از لجن می‌شد. همچنین مشکل دیگر اضافه کردن بیش از حد آهن دوظرفیتی این بود که مطابق با واکنش ۲۳ به عنوان رابنده رادیکال پرسولفات عمل نموده و منجر به تولید گونه‌های دیگر سولفات می‌شد که قدرت اکسیداسیون کم‌تری داشتند [۳۷].



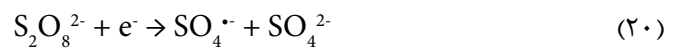
لذا با توجه به دلایل فوق و در نظر گرفتن مسائل اقتصادی غلظت ۱۰۰ mg/L به عنوان غلظت بهینه در سیستم‌های پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} و الکترو پرسولفات انتخاب شد.

۳-۵ بررسی حذف COD رنگزا

اگرچه میزان کاهش غلظت ماده رنگزا پارامتری مهم در حذف رنگزا از محلول‌های آبی می‌باشد، اما نشان‌دهنده تجزیه کامل آلاینده نمی‌باشد. به منظور بررسی راندمان معدنی‌سازی توسط این فرایند، میزان حذف COD رنگزا با استفاده از فرایندهای پرسولفات فعال شده توسط Fe^{2+} و الکترو پرسولفات، تحت شرایط بهینه pH، غلظت رنگزا، غلظت یون پرسولفات و غلظت یون آهن (II) مورد بررسی قرار

حذف رنگزا افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه اختلاف راندمان حذف رنگزا در غلظت‌های پرسولفات ۵۰۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر کم است و با در نظر گرفتن مسائل اقتصادی، غلظت پرسولفات ۵۰۰ mg/L به عنوان غلظت بهینه در سیستم الکترو پرسولفات انتخاب شد.

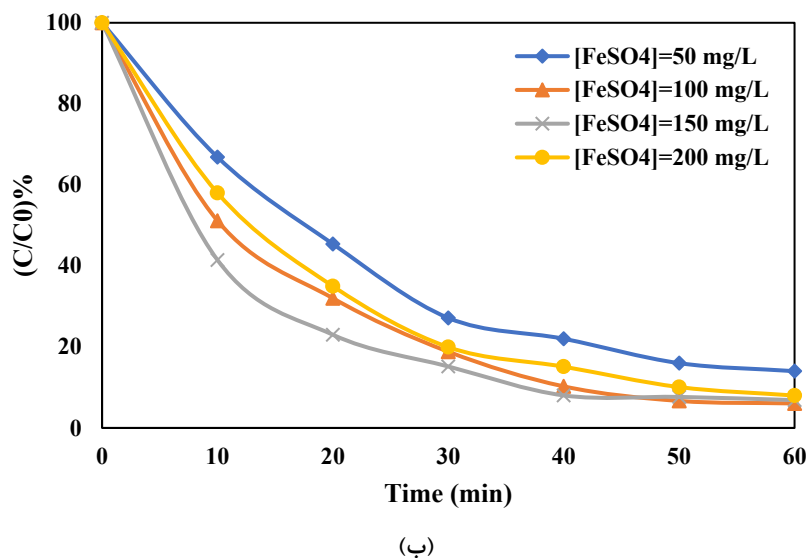
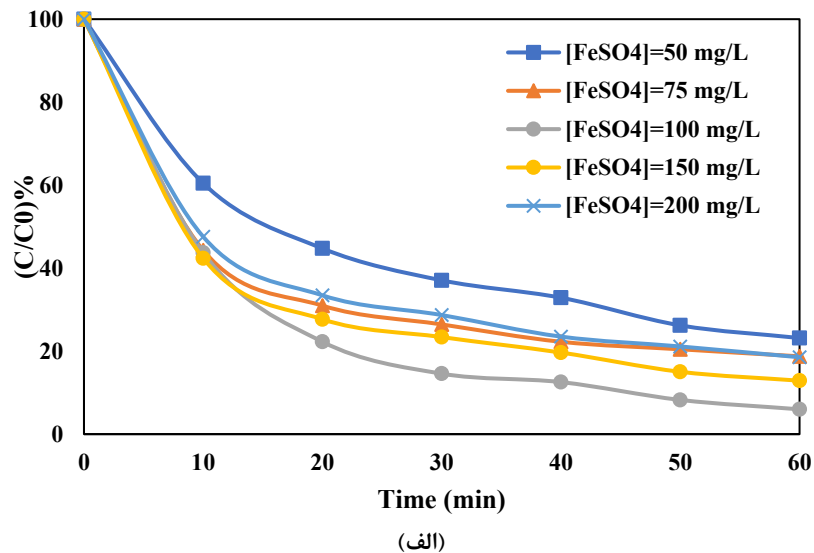
مقدار اکسیدکننده که منبع تولید رادیکال‌های واکنش‌دهنده است، یک عامل مهم در بهبود راندمان فرایند اکسیداسیون می‌باشد [۳۴]. افزایش راندمان حذف رنگزا توسط افزایش در غلظت اولیه نمک پرسولفات سدیم به دلیل تولید بیشتر رادیکال $SO_4^{\cdot-}$ می‌باشد. رادیکال‌های سولفات تولیدشده، از طریق ربایش هیدروژن موجب تشکیل پیوند دوگانه و انتقال الکترون و در نتیجه تجزیه آلاینده می‌شوند. همچنین با توجه به واکنش ۲۰، یون پرسولفات با استفاده از الکترون آزاد شده در سیستم الکترو پرسولفات به رادیکال سولفات تبدیل می‌شود که این مسئله منجر به افزایش قابلیت سیستم در حذف غلظت‌های بالاتر رنگزا در سیستم الکترو پرسولفات نسبت به سیستم پرسولفات فعال شده توسط Fe^{2+} می‌گردد [۱۹].



۳-۴ تأثیر غلظت اولیه نمک سولفات آهن (II)

آزمایشات انجام شده به منظور تعیین مقدار غلظت بهینه کاتالیزور یون آهن (II)، در شرایط منتخب pH، غلظت رنگزا و غلظت یون پرسولفات بدست آمده از مراحل قبل انجام شد که نتایج در شکل ۵ (الف) و ۵ (ب) ارائه شده است.

همانطور که در شکل ۵ (الف) ملاحظه می‌شود، راندمان حذف رنگزا در سیستم پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} با افزایش غلظت Fe^{2+} از ۵۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر افزایش و از ۱۰۰ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر کاهش یافته است. به گونه‌ای که پس از گذشت ۶۰ دقیقه برای غلظت‌های ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برابر با ۷۷، ۸۱، ۹۲، ۸۷ و ۸۱/۵ درصد می‌باشد. همچنین با توجه به شکل ۵ (ب) راندمان حذف رنگزا پس از گذشت ۶۰ دقیقه برای غلظت‌های آهن (II) مذکور به ترتیب برابر با ۸۶، ۹۵، ۹۳ و ۹۲ درصد می‌باشد و با افزایش غلظت آهن (II) از ۵۰ mg/L تا ۱۰۰ mg/L راندمان حذف رنگزا افزایش و از ۱۰۰ mg/L تا ۲۰۰ mg/L اندکی کاهش می‌یابد. در حذف رنگزای نارنجی G از محلول آبی با استفاده از پرسولفات فعال شده توسط آهن دوظرفیتی نیز Fe^{2+} دارای

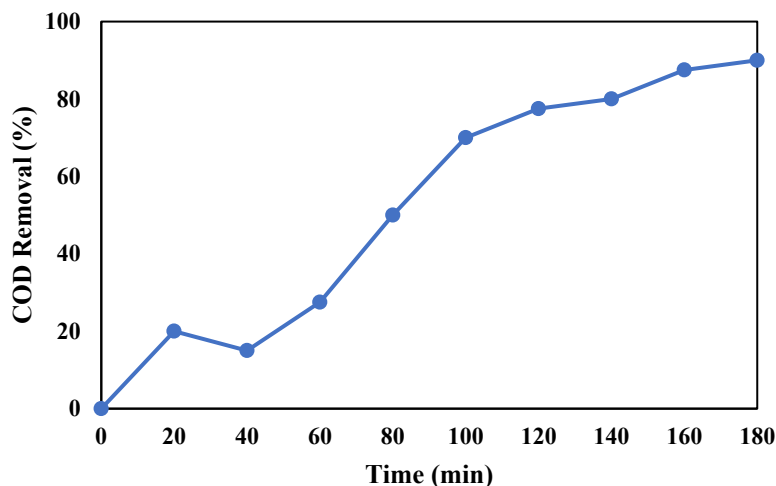


شکل ۵. تغییرات غلظت رنگزا در واحد زمان برای مقادیر مختلف غلظت نمک سولفات آهن (II)
 (الف) پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} ($[Na_2S_2O_8] = 500 \text{ mg/L}$, $[Dye] = 50 \text{ mg/L}$, $pH = 3$)
 (ب) الکترو پرسولفات ($[Na_2S_2O_8] = 500 \text{ mg/L}$, $[Dye] = 200 \text{ mg/L}$, $pH = 5$)

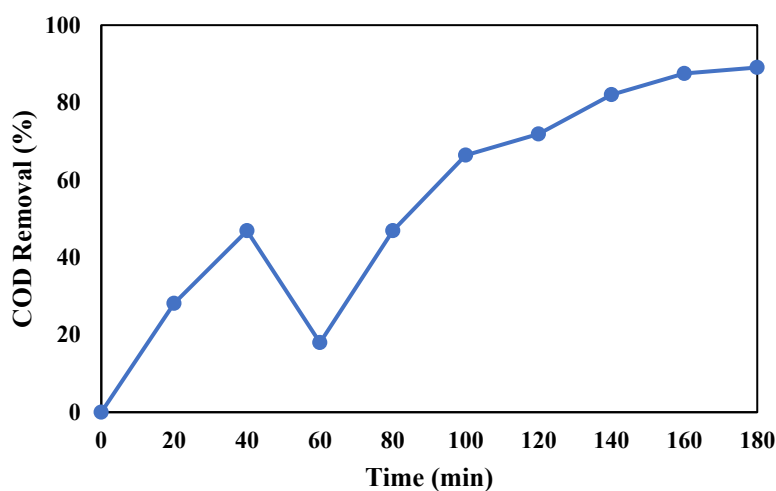
Fig. 5. The changes in dye concentration based on time in different amounts of Fe (II) sulfate concentration a) Fe^{2+} activated persulfate ($pH = 3$, $[Dye] = 50 \text{ mg/L}$, $[Na_2S_2O_8] = 500 \text{ mg/L}$) b) electro-persulfate ($pH = 5$, $[Dye] = 200 \text{ mg/L}$, $[Na_2S_2O_8] = 500 \text{ mg/L}$)

زیرا رادیکال سولفات و هیدروکسیل تولید شده ناشی از واکنش یون پرسولفات و یون آهن به عنوان یکی از قوی‌ترین کاتالیزورها، در اثر واکنش با رنگزا موجب شکسته شدن پیوندهای آن می‌شود [۳۸]. همچنین ملاحظه می‌شود که با وجود حذف رنگزا در مدت زمان ۶۰ دقیقه، عملیات معدنی‌سازی کامل آن انجام نشده و برای حذف COD نیاز به مدت زمان بیشتری می‌باشد که به دلیل ساختار حلقوی و سخت تجزیه‌پذیری اسید آبی ۲۵ و تولید محصولات واسطه

گرفت که نتایج آن در شکل ۶ ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، در سیستم پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} پس از ۱۸۰ دقیقه، ۹۰ درصد COD اولیه به میزان 40 mg/L (غلظت رنگزا 50 mg/L) حذف شده در حالیکه در سیستم الکتروپرسولفات با وجود چهار برابر شدن غلظت رنگزا و COD اولیه (به ترتیب 128 mg/L و 200 mg/L) درصد حذف مشابه (۸۹ درصد) در همان مدت حاصل شده است که بیانگر قابلیت مناسب سیستم الکتروپرسولفات می‌باشد.



(الف)



(ب)

شکل ۶. راندمان حذف COD رنگزا

(الف) پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} ($pH = 3$, $[Dye] = 50 \text{ mg/L}$, $[Na_2S_2O_8] = 500 \text{ mg/L}$)

(ب) الکترو پرسولفات ($pH = 5$, $[Dye] = 200 \text{ mg/L}$, $[Na_2S_2O_8] = 500 \text{ mg/L}$)

Fig. 6. COD removal efficiency of dye a) Fe^{2+} activated persulfate ($pH = 3$, $[Dye] = 50 \text{ mg/L}$, $[Na_2S_2O_8] = 500 \text{ mg/L}$) b) electro-persulfate ($pH = 5$, $[Dye] = 200 \text{ mg/L}$, $[Na_2S_2O_8] = 500 \text{ mg/L}$)

موفق به حذف ۶۳/۲ درصد COD پس از ۷۵ دقیقه توسط پرسولفات فعال شده با گرما شدند [۱۹].

۳-۶ بررسی سینتیک فرایندها

به منظور بررسی سینتیک فرایندها از مدل‌های سینتیک مرتبه صفر، مرتبه اول و مرتبه دوم استفاده و بهترین مدل از طریق بیشترین ضریب رگرسیون (R^2) انتخاب شد. نتایج حاصل در جدول ۲ ارائه

است. در تحقیقات دیگر نیز نتایج مشابهی گزارش شده بطوریکه Cai و همکاران (۲۰۱۶) در پژوهش خود با استفاده از فرایند الکترو-پرسولفات در pH برابر با ۳ و غلظت یون پرسولفات $16/8 \text{ mM}$ با وجود حذف ۹۲/۱ درصد رنگزای اسید نارنجی ۲ به راندمان حذف ۷۵/۴ درصد COD در مدت‌زمان ۲۴ ساعت دست یافتند [۳۹]. Norzaee و همکاران (۲۰۱۸) نیز در pH برابر با ۵ و غلظت یون پرسولفات $0/5 \text{ mM}$ با وجود حذف ۹۷/۲۵ درصد پنی سیلین G،

جدول ۲. سینتیک فرایندهای پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} و الکترو پرسولفات
 Table 2. The kinetics of Fe^{2+} activated persulfate and electro-persulfate processes

الکترو پرسولفات	پرسولفات فعال شده با Fe^{2+}	
$y = 2.8033x + 51.657$ $R^2 = 0.8896$	$y = 0.5301x + 16.737$ $R^2 = 0.7704$	درجه صفر
$y = 0.0487x + 0.1503$ $R^2 = 0.9892$	$y = 0.0254x + 0.5022$ $R^2 = 0.8810$	درجه اول
$y = 0.0014x + 0.0099$ $R^2 = 0.9679$	$y = 0.0016x + 0.0139$ $R^2 = 0.9650$	درجه دوم

شده است. فرایند پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} بود که منجر به کاهش هزینه بهره‌برداری شد.

- مراجع**
- [1] A. Khataee, A. Akbarpour, B. Vahid: Photoassisted electrochemical degradation of an azo dye using Ti/RuO₂ anode and carbon nanotubes containing gas-diffusion cathode, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 936-930 (2014) (3)45.
- [2] S. M. Ghoreishi, R. Haghghi: Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of nonbiodegradable textile effluent, Chemical Engineering Journal, (3-1)95 169-163 (2003).
- [3] G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I. Banat, R. Marchant, W. F. Smyth: Microbial decolourisation and degradation of textile dyes, Applied Microbiology and Biotechnology, (2001) (2-1)56 87-81.
- [4] I.A. Ike, K. Linden, J.D. Orbell, M. Duke: Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes, Chemical Engineering Journal, 338 669-651 (2018).
- [5] S. Song, L. Xu, Z. He, H. Ying, J. Chen, X. Xiao, B. Yan: Photocatalytic degradation of CI Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using SrTiO₃/CeO₂ composite as the catalyst, Journal of Hazardous material, 1308-1301 (2008) (3)152.
- [6] S. K. Kansal, A.H. Ali, S. Kapoor: Photocatalytic

همانطور که در جدول ۲ ملاحظه می‌شود، فرایند پرسولفات از سینتیک درجه دوم (واکنش ۵) و فرایند الکترو پرسولفات از سینتیک درجه اول (واکنش ۴) تبعیت می‌کند. همچنین با توجه به ثابت‌های سرعت ارائه شده، استفاده از سیستم الکترو پرسولفات موجب افزایش قابل توجه سرعت واکنش از 0.016 mg/L/min به 0.0014 mg/L/min شده است.

نتیجه‌گیری

رنگزها به دلیل ساختار شیمیایی متنوع، عدم قابلیت تجزیه بیولوژیکی و سرطان‌زا بودن تأثیرات نامطلوبی بر محیط زیست دارند که در این میان استفاده از یون پرسولفات به دلیل پتانسیل بالای احیاء نسبت به دیگر اکسیدکننده‌ها و پایداری بالا یون Fe^{2+} به دلیل راندمان حذف بالا و مقرون به صرفه بودن و به عنوان فعال‌کننده یون پرسولفات و فرایند الکتروشیمیایی به عنوان تکنولوژی دوستدار محیط زیست بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بدین منظور در این پژوهش، کارایی دو فرایند پرسولفات فعال شده توسط Fe^{2+} و الکترو پرسولفات در حذف محلول اسید آبی ۲۵ مقایسه شد. طبق نتایج حاصل، استفاده از سیستم الکترو پرسولفات علاوه بر داشتن سرعت واکنش بالاتر نسبت به پرسولفات فعال شده توسط Fe^{2+} ، به دلیل بهبود مصرف پرسولفات موجب حذف غلظت ۴ برابری از رنگزا (200 mg/L در مقایسه با 50 mg/L) با مقدار ثابت نمک‌های پرسولفات سدیم و سولفات آهن (II) و نیز نیاز به مواد شیمیایی (هزینه) کمتر برای رسیدن به pH بهینه شد. همچنین در فرایند الکترو پرسولفات به دلیل احیای Fe^{2+} ، مقدار لجن تولیدی کمتر از

- wastewater treatment: A review, *Chemical Engineering Journal*, 62-44 (2017) 330.
- [16] J. Liu, S. Zhang, Y. Song, B. Wang, F. Zhang: Degradation of tetracycline hydrochloride by electro-activated persulfate oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 809 79-74 (2018).
- [17] I. Hussain, M. Li, Y. Zhang, S. Huang, W. Hayat, Y. Li, X. Du, G. Liu: Efficient oxidation of arsenic in aqueous solution using zero valent iron-activated persulfate process, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3990-3983 (2017) (4) 5.
- [18] M. Izadifard, G. Achari, C. H. Langford: Degradation of sulfolane using activated persulfate with UV and UV Ozone, *Water Research*, 331-325 (2017) 125.
- [19] S. Norzaee, M. Taghavi, B. Djahed, F. K. Mostafapour: Degradation of Penicillin G by heat activated persulfate in aqueous solution, *Journal of Environmental Management*, 323-316 (2018) 215.
- [20] J. Cai, M. Zhou, Y. Liu, A. Savall, K.G. Serrano: Indirect electrochemical oxidation of -4 ,2dichlorophenoxyacetic acid using electrochemically-generated persulfate, *Chemosphere*, 169-163 (2018) 204.
- [21] J. Li, Y. Ren, L. Lai, B. Lai: Electrolysis assisted persulfate with annular iron sheet as anode for the enhanced degradation of -4 ,2dinitrophenol in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 787-778 (2018) 344.
- [22] M. Kousha, S. Tavakoli, E. Daneshvar, A. Vazirzadeh, A. Bhatnagar: Central composite design optimization of Acid Blue 25 dye biosorption using shrimp shell biomass, *Journal of Molecular Liquids*, 273-266 (2015) 207.
- [23] R. Shokouhi, Z. Ghavami, A. Dargahi, M. Vanaee Tabar: Evaluating the Efficiency of Ultrasonic and Persulfate Compilative Process in Eosin Y Dye Removal from Aqueous Solutions, *Journal of Color Science and Technology*, 274-265 (2017) (4)11.
- [24] L. Bu, S. Zhu, S. Zhou: Degradation of atrazine by electrochemically activated persulfate using BDD anode: Role of radicals and influencing factors, *Chemosphere*, 244-236 (2018) 195.
- [25] A. Rastogi, S.R. Al-Abed, D. D. Dionysiou: Sulfate radical decolorization of biebrich scarlet dye in aqueous phase using different nanophotocatalysts, *Desalination*, -1)259 155-147 (2010) (3).
- [7] O. Zahraa, S. Maire, F. Evenou, C. Hachem, M. N. Pons, A. Alinsafi, M. Bouchy: Treatment of wastewater dyeing agent by photocatalytic process in solar reactor, *International Journal of Photoenergy*, (9-1 (2006).
- [8] A. Asadi, M. Mehrvar: Degradation of aqueous methyl tert-butyl ether by photochemical, biological, and their combined processes, *International Journal of Photoenergy*, (2006).
- [9] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam: Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, -247 (2001) (3)77 255.
- [10] J. Wang, S. Wang: Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants, *Chemical Engineering Journal*, 1517-1502 (2018) 334.
- [11] S. Yuan, Liao, A. N. Alshawabkeh: Electrolytic manipulation of persulfate reactivity by iron electrodes for trichloroethylene degradation in groundwater, *Environmental Science and Technology*, -656 (2013) (1)48 663.
- [12] H. Lin, J. Wu, H. Zhang: Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe⁺³/peroxydisulfate process, *Separation and Purification Technology*, 117 23-18 (2013).
- [13] J. Zou, J. Ma, L. Chen, X. Li, Y. Guan, P. Xie, C. Pan: Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe (III)/Fe (II) cycle with hydroxylamine, *Environmental Science and Technology*, 11691-11685 (2013) (20)47.
- [14] J.E. Silveira, A.L. Garcia-Costa, T.O. Cardoso, J.A. Zazo, J.A. Casas: Indirect decolorization of azo dye Disperse Blue 3 by electro-activated persulfate, *Electrochimica Acta*, 258 932-927 (2017).
- [15] S. Waclawek, H.V. Lutze, K. Grubel, V.V. Padil, M. Černik, D.D. Dionysiou: Chemistry of persulfates in water and

- [33] H. Hassan, B. H. Hameed: Decolorization of Acid Red 1 by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-ball clay catalyst, International Conference on Environment Science and Engineering IPCBEE IACSIT Press Singapore, 2011.
- [34] S. Dhaka, R. Kumar, M.A. Khan, K. J. Paeng, M. B. Kurade, S. J. Kim, B. H. Jeon: Aqueous phase degradation of methyl paraben using UV-activated persulfate method, Chemical Engineering Journal, 19-11 (2017) 321.
- [35] X. R. Xu, X. Z. Li: Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion, Separation and Purification Technology, 2010 (1)72
- [36] S. Rodriguez, L. Vasquez, D. Costa, A. Romero, A. Santos: Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe (II), Fe (III) and zero valent iron (ZVI), Chemosphere, 101 92-86 (2014).
- [37] X. Jiang, Y. Wu, P. Wang, H. Li, W. Dong: Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion, Environmental Science and Pollution Research, 4953-4947 (2013) (7)20.
- [38] A. Seidmohammadi, G. Asgari, L. Torabi: Removal of Metronidazole Using Ozone Activated Persulfate from Aqua Solutions in Presence of Ultrasound, Journal of Mazandaran University of Medical Science, (143)26 173-160 (2016).
- [39] C. Cai, Z. Zhang, H. Zhang: Electro-Assisted Heterogeneous Activation of Persulfate by Fe/SBA15- for the Degradation of Orange II, Journal of Hazardous Materials, 218-209 :313.
- based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems, Applied Catalysis, 179-171 (2009) (4-3)85.
- [26] G. Zhen, X. Lu, Y. Zhao, X. Chai, D. Niu: Enhanced dewater ability of sewage sludge in the presence of Fe (II)-activated persulfate oxidation, Bioresource Technology, 265-259 (2012) 116.
- [27] N. Masomboon, C. Ratanatamskul, M. C. Lu: Chemical oxidation of -6 ,2dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent, Journal of Hazardous Materials, 98-92 (2010) (3-1) 176.
- [28] L. Zhou, W. Zhang, Y. Ji, J. Zhang, C. Zeng, Y. Zhang, Q. Wang, X. Yang: Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic (III) and diuron in aquatic system, Journal of Hazardous Materials, 430-422 (2013) 263.
- [29] C. W. Wang, C. Liang: Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation, Chemical Engineering Journal, 478-472 (2014) 254.
- [30] C. Tan, N. Gao, Y. Deng, W. Rong, S. Zhou, N. Lu: Degradation of antipyrine by heat activated persulfate, Purification Technology, 128-122 (2013) 109.
- [31] R. Idel-aouad, M. Valiente, A. Yaacoubi, B. Tanouti, M. Lopez-Mesas: Rapid decolorization and mineralization of the azo dye CI Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction, Journal of Hazardous Materials, (2011) (1)186 750-745.
- [32] N. Panda, H. Sahoo, S. Mohapatra: Decolourisation of methyl orange using Fenton-like mesoporous Fe₂O₃-SiO₂ composite, Journal of Hazardous Materials, 365-359 (2011) (1)185.

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

Z. Ghorbani, B. Ayati, Performance Comparison of Fe²⁺ Activated Persulfate and Electro-Persulfate Process in Acid Blue 25 Removal from Aqueous Solution: Operating Conditions and Reaction Velocity, Amirkabir J. Civil Eng., 52(7) 1729-1742.

DOI: 10.22060/ceej.2019.15641.5979

