

## مقایسه کارایی نانوذرات مگنتیت $Fe_3O_4$ و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه دی پراکسی پرسولفات در تصفیه فاضلاب صنعت چرم سازی

سید محسن بلادی<sup>۱</sup>

رویا مافی غلامی<sup>۲\*</sup>

[r.mafigholami@wtiau.ac.ir](mailto:r.mafigholami@wtiau.ac.ir)

علی هاشمی زواره<sup>۳</sup>

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۷/۲۱

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۳/۳۱

### چکیده

**زمینه و هدف:** تصفیه فاضلاب‌های صنعتی بدلیل حضور آلاینده‌های مختلف دشوارتر از فاضلاب های شهری است. فاضلاب تولیدی در صنعت چرم سازی به دلیل داشتن بار آلودگی و حضور یون کلرید بالا باید قبل از تخلیه به محیط زیست تصفیه گردد. فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه دی پراکسی پرسولفات در حضور عوامل فعال کننده یک فرایند نوین تلقی می‌شود. این فرایند قابلیت زیادی در تصفیه فاضلاب‌هایی با آلودگی بالا را دارد. در این مطالعه، از فرایند آنیون پرسولفات با فعال سازی آهن مغناطیسی ( $Fe_3O_4$ ) و آهن صفر ظرفیتی در مقیاس آزمایشگاهی به منظور تصفیه و کاهش بار آلی (COD) فاضلاب صنعت چرم سازی استفاده شد.

**روش بررسی:** در این فرایند، تاثیر متغیرهای pH اولیه فاضلاب (۵-۹)، زمان واکنش (۰-۶۰ دقیقه)، غلظت آنیون پرسولفات (۲۰۰-۵۰ میلی گرم در لیتر) و مقدار نانوذرات حاوی آهن (۲-۰/۵ گرم در لیتر) مورد بررسی قرار گرفتند.

**یافته ها:** بهترین شرایط فرایند اکسیداسیون پیشرفته در حضور آهن صفر ظرفیتی شامل pH برابر ۳، مقدار نانوذرات آهن مغناطیسی برابر یک گرم در لیتر و مقدار دی پراکسی پرسولفات برابر ۱۰۰ میلی گرم در لیتر بدست آمد. طی شرایط ذکر شده، کارایی فرایند ۸۵ درصد حاصل شد. یافته‌ها مشخص کرد که فرایند مذکور COD (COD اولیه برابر ۳۷۰۰ میلی گرم در لیتر) را به زیر ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر (COD نهایی برابر ۵۵۵ میلی گرم در لیتر) کاهش داد.

۱- کارشناسی ارشد مهندسی عمران محیط زیست، گروه محیط زیست، دانشکده هنر و معماری، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب.  
۲- دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده هنر و معماری، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب. \* (مسئول مکاتبات)  
۳- کارشناسی ارشد مهندسی عمران محیط زیست، گروه محیط زیست، دانشکده هنر و معماری، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب.

**بحث و نتیجه گیری:** فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه دی پراکسی پرسولفات در حضور ترکیبات آهن (آهن صفر ظرفیتی و آهن مغناطیسی) به دلیل کارایی بالا (حذف ۸۵ درصد از COD اولیه و کاهش آن به ۵۵۵ میلی گرم در لیتر)، می تواند برای تجزیه و معدنی-سازی آلاینده های محیط های آبی به ویژه فاضلاب های صنعتی مورد استفاده قرار بگیرد. پساب خروجی از این سیستم می تواند به تصفیه خانه فاضلاب شهری تخلیه شود، لذا با کاهش COD به ۵۵۵ میلی گرم در لیتر نمی تواند به تنهایی مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه های کلیدی:** فاضلاب صنعتی، آهن مغناطیسی، اکسیداسیون پیشرفته، پساب خروجی.

# Comparison of the Efficiency of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetite Nanoparticles and Zero-valent Iron Nanoparticles in the Advanced Oxidation Process Based on Diproxipersulfate in Sewage Treatment of Leather Industry

Seyed Mohsen Beladi <sup>1</sup>

Roya Mafi Gholami <sup>2\*</sup>

[r.mafigholami@wtiau.ac.ir](mailto:r.mafigholami@wtiau.ac.ir)

Ali Hashemi Zavareh <sup>3</sup>

Admission Date: October 13, 2023

Date Received: June 21, 2023

## Abstract

**Background and Objective:** Industrial wastewater treatment is more difficult than urban sewage due to the presence of various pollutants. Sewage produced in the leather industry should be treated to the environment due to having a pollution load and the presence of high chloride ion before discharge. The advanced oxidation process based on dioxy persulfate is considered a new process in the presence of active agents. This process has a great capability in wastewater treatment with high pollution. In this study, the anion process of persulfate was used with the activation of magnetic iron (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and zero-valent iron at laboratory scale in order to treat and reduce the organic load (COD) waste water of leather industry.

**Material and Methodology:** In this process, the effect of primary pH variables of wastewater (5-9), reaction time (0-60 minutes), Anion concentration of persulfate (50-200 mg per liter) and the amount of iron-containing nanoparticles (0.5-2 grams per liter) were investigated.

**Findings:** The best conditions of the advanced oxidation process in the presence of zero-valent iron include pH 3. The amount of magnetic iron nanoparticles was equal to one gram per liter and the amount of dioxy persulfate was equal to 100 mg per liter. During the mentioned conditions, the efficiency of the process was achieved by 85 percent. The findings revealed that the initial COD (COD process reduced 3,700 milligrams per liter to below 1,000 milligrams per liter → COD final to 555 milligrams per liter.

**Discussion and Conclusion:** Advanced oxidation process based on dioxy persulfate in the presence of iron compounds (zero-valent iron and magnetic iron) due to high performance (removal of 85 percent of primary COD and reduction to 555 milligrams per liter, can be used for decomposition and mineralization of pollutants, pollutants, water, especially industrial sewage. The effluent from this system can be drained into municipal wastewater treatment plants, so by reducing COD to 555 mg per liter, it still cannot be used alone.

**Keywords:** Industrial wastewater, Magnetic iron, Advanced oxidation, Output effluent.

---

1- Master of Environmental Civil Engineering, Department of Environment, Faculty of Art and Architecture, Islamic Azad University, Tehran West Branch.

2- Associate Professor, Department of Environment, Faculty of Art and Architecture, Islamic Azad University, Tehran West Branch. \*(Corresponding Author)

3- Master of Environmental Civil Engineering, Department of Environment, Faculty of Art and Architecture, Islamic Azad University, Tehran West Branch.

## مقدمه

گسترش روز افزون جمعیت و ارتقا سطح زندگی به همراه لزوم صنعتی تر شدن جوامع باعث شده است که صنایع مورد نیاز برای خدمت به انسان افزایش پیدا کند. در کنار تمام مزایایی که پیشرفت زندگی داشته، حضور آلاینده های گوناگون اعم از آلاینده های آلی (ترکیبات آلی تولیدی توسط انسان) و آلاینده های غیر آلی (مانند فلزات سنگین) در بوم‌سازگان بویژه محیط های آبی مانند آب های سطحی و زیر زمینی باعث بروز پیامدها و آسیب های محیط‌زیستی غیر قابل جبران شده است. بهم خوردن تعادل در چرخه محیط زیست و نقص در زندگی موجودات از جمله انسان باعث بروز مشکلات عدیده ای شده است. آب بعنوان منشا تمامی حیات بر روی کره زمین در نظر گرفته می شود که امروزه آلودگی این عنصر گرانبها و تولید فاضلاب بدلائل مختلف از جمله فاضلاب خانگی، صنعتی، کشاورزی و رواناب، از مسائل نگران کننده آلودگی محیط زیست به شمار می آیند (۱). یکی از عوامل خطرناک در حیطه مدیریت محیط زیست، حضور فاضلاب های تولیدی در جوامع بوده که دارای دسته بندی‌های اشاره شده است و خطرناکترین نوع فاضلاب، فاضلاب های صنعتی است (۲). فاضلاب های صنعتی در مقایسه با سایر فاضلاب ها دارای تنوع هستند این تنوع از لحاظ کمی و کیفی است. میزان دبی اینگونه فاضلاب ها بر خلاف فاضلاب های خانگی دارای نوسان بسیار زیادی بوده و تحت تاثیر خط تولید است همچنین کیفیت آن‌ها نیز بر اساس محصول تولیدی بسیار مختلف و دارای درجه بندی کم، متوسط و قوی است. همانگونه که اشاره شد اینگونه فاضلاب ها بر اساس مواد اولیه و خام تولید، چرخه ی تولیدی و محصولات، آلاینده های آلی و غیر آلی متفاوتی را وارد محیط می کنند که شامل طیف وسیعی از ترکیبات آلی تجزیه پذیر، تجزیه ناپذیر و انواع فلزات از قبیل فلزات سنگین هستند (۳). روش های متداولی که برای تصفیه فاضلاب های صنعتی انتخاب شده بر پایه فرایندهای زیستی است که می تواند بصورت فرایندهای زیستی هوازی (با بار آلودگی پایین) یا بی هوازی (با بار آلودگی بالا) و یا تلفیقی از هر دو آن‌ها باشد. هریک از فرایندهای ذکر شده دارای معایبی هستند که باعث شده استفاده از آنها محدود

شود و کارایی مناسبی را نداشته باشند. در کنار این موضوع، حضور آلاینده‌های آلی سخت تجزیه پذیر یا تجزیه ناپذیر که ساخته دست انسان هستند، کارایی این فرایندها را تحت تاثیر قرار می دهند (۴، ۵). فرایندهای تصفیه زیستی بصورت هوازی یا بی هوازی بیشتر برای فاضلاب هایی بکار می روند که فاقد مواد دیر تجزیه پذیر یا سخت تجزیه پذیر هستند که می توان فاضلاب‌های شهری را نام برد ولی از آنجایی که فاضلاب‌های صنعتی دارای ترکیبات آلی غیر قابل تجزیه زیستی و همچنین ترکیبات معدنی خاص هستند، تصفیه زیستی را با مشکل مواجه می کنند (۶). با بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی اکثر فاضلاب های صنعتی این نتیجه حاصل می‌شود که فاضلاب های صنعتی دارای نسبت BOD5 به COD کمتر از ۰/۵ دارند (در برخی موارد ۰/۱ نیز گزارش شده است) که این موضوع نشان دهنده حضور ترکیبات تجزیه ناپذیر زیستی است و عملاً این فرایندها کاربردی ندارند (۹-۷). همچنین باید اشاره شود که حضور ترکیبات آلی خطرناک و تجزیه ناپذیر باعث ایجاد اختلال در سیستم فرایندهای زیستی شده و جمعیت میکروبی را با مشکل مواجهه می کند (۱۰). یکی از صنایعی که در ایران بسیار رواج دارد و دارای فراوانی گسترده‌ای از نظر ابعاد بوده، کارخانه تولید چرم است. این صنعت در بر گیرنده کارگاه های کوچک تا کارخانجات بزرگ مانند مارال چرم، نوین چرم، چرم مشهد، چرم تبریز و غیره است. فاضلاب تولیدی در این صنعت، جز فاضلاب‌های بسیار قوی و خطرناک دسته بندی می شود، در این صنعت، پوست حیوانات مختلف از جمله گوسفند و گاو، طی فرآیندهای پیوسته فیزیکی-شیمیایی بر اثر اعمال فیزیکی، تأثیرات مواد شیمیایی و یا گیاهی از حالت خام فاسدشدنی به کالایی فاسد نشدنی، با ارزش و قابل استفاده برای انسان بنام چرم تبدیل می شوند. مراحل به کار رفته در این صنعت شامل مراحل خیساندن و شستشو، آهک دهی، لش-زدایی، موگیری، آهک گیری و آنزیم دهی است (۱۱). با توجه به مراحل مختلف اشاره شده، فرایند تبدیل پوست خام به چرم و تنوع مواد مورد استفاده در این زنجیره تولید، پسماندهای ناشی از فرایند بسیار گسترده بوده و در صورت عدم توجه لازم به آن

است (۱۸). از مزایای استفاده از این اکسید کننده می‌توان به انحلال پذیری بالا در محیط‌های آبی، واکنش پذیری غیر انتخابی، پایداری نسبی در دمای محیط، واکنش با اکثر آلاینده‌ها با پایه‌ی آلی و پایداری شیمیایی در سیستم‌های آبی اشاره نمود (۱۹). همان‌گونه که اشاره شد یکی از راه‌های فعال‌سازی پرسولفات استفاده از یون‌های فلزی مانند آهن و کبالت است. آهن به دلیل غیرسمی بودن، ارزان‌قیمت بودن و مؤثر بودن بیشتر مورد توجه بوده، روش فعال‌سازی با یون آهن دو ظرفیتی دارای دو ایراد اساسی است. ابتدا اینکه با اضافه کردن آهن دو ظرفیتی به محفظه انجام واکنش؛ فرایند در چند دقیقه‌ی ابتدایی شروع فرایند دارای کارایی بالایی خواهد بود، با تبدیل آهن دو ظرفیتی به سه ظرفیتی کارایی فرایند کاهش یافته و در ادامه متوقف می‌شود بنابراین باید غلظت بالایی از آهن دو ظرفیتی را همزمان به محیط اضافه نمود که این اقدام باعث تولید حجم بالایی از آهن سه ظرفیتی بشکل لجن خواهد شد. دومین ایراد اضافه کردن بیش از حد آهن دو ظرفیتی، این است که آهن دو ظرفیتی بدلیل داشتن نقش دوگانه (بعنوان فعال کننده آنیون پرسولفات و راباینده رادیکال سولفات) در غلظت‌های بالا، بعنوان راباینده رادیکال سولفات عمل نموده و باعث تولید گونه‌های دیگر سولفات می‌شود که قدرت اکسیداسیون کمتری دارند (۲۰). آهن صفر ظرفیتی (ZVI) و نانو ذرات مغناطیسی در مقیاس، امروز این ترکیبات جایگزین سایر گونه‌های آهن شده است. از این ترکیبات می‌تواند باعث شکستن ترکیبات آلی کلردار شده و همچنین انجام فرایند در شرایط محیطی مختلف و در محل (In situ) را انجام دهد (۲۱). از آنجایی که بیشتر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در محیط اسیدی دارای کارایی بالاتری هستند لذا حضور این ترکیبات در محیط اسیدی که خاصیت احیای بیشتری دارد باعث انجام دو فرایند می‌شود. ابتدا خوردگی در شرایط اسیدی باعث تولید آهن دوظرفیتی ( $Fe^{2+}$ ) می‌شود و فرایند دوم واکنش مستقیم با آنیون پرسولفات است که باعث تولید رادیکال سولفات می‌گردد. این ترکیبات در طی فرایند، به آرامی آهن دو ظرفیتی آزاد کرده که باعث کاهش نقش آهن دوظرفیتی در

موجب آلودگی‌های وسیعی در محیط زیست (آب، هوا و خاک) می‌شود که نتیجه این بی‌توجهی، اعتراضات و واکنش‌های منفی عمومی و ایجاد محدودیت از طرف دولت برای ایجاد گسترش این صنعت است (۱۲). اکسیداسیون پیشرفته، فرایندهایی بر پایه استفاده از عوامل اکسید کننده و تولید رادیکال‌های فوق‌العاده واکنش پذیر هستند. اصلی‌ترین رادیکال‌های مورد استفاده، رادیکال هیدروکسیل و رادیکال سولفات هستند که دارای عدد اکسیداسیون و احیای بالای ۲/۵ هستند. بطور کلی این فرایندها در دسته‌های فوتوکاتالیست، سونوکاتالیست، الکتروکاتالیست، از ناسیون دسته بندی می‌شوند (۱۴، ۱۵). تاکنون از برخی از این فرایندها در مقیاس آزمایشگاهی، پایلوت و واقعی برای تصفیه فاضلاب صنعتی استفاده و نتایج نسبتاً مطلوبی گزارش شده است. فرایندهای تلفیقی است (۱۶). فرایندها بر پایه خانواده پرسولفات، به دلیل تولید رادیکال‌های فعال سولفات، جز فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته هستند رادیکال سولفات حاصل از آنیون پرسولفات، حاصل ترکیبات خاصی مانند سدیم پرسولفات و پتاسیم پرسولفات، یکی از قویترین اکسیدکننده‌های محیط‌های آبی با قابلیت (۲/۶ V) است که مشابه رادیکال هیدروکسیل (۲/۷ V) عمل می‌کند. در بین اکسیدکننده‌های قوی، آنیون پرسولفات و رادیکال سولفات ناشی از آنیون پرسولفات دارای ویژگی‌های خاص و منحصر بفرد از جمله بالا بودن سرعت واکنش، پایداری بیشتر (میلی ثانیه) در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل (میکروثانیه) و وابستگی کمتر به مواد آلی طبیعی (عوامل ربایش رادیکال اکسیدکننده) که خود سبب تأثیر بیشتر آن بر روی مواد آلی است می‌شود (۱۷). تحت شرایط اتمسفری، اکسیداسیون آنیون پرسولفات تأثیر زیادی بر آلاینده‌های آلی ندارد بنابراین از عوامل فعال‌سازی این ترکیب استفاده می‌گردد. بر اساس مطالعات گذشته، عواملی مانند گرما، اشعه ماورابنفش، جریان الکتریکی مستقیم و متناوب و یون‌های فلزی خاصی (مانند آهن، کبالت، منیزیم و غیره) به عنوان فعال کننده استفاده شده و تولید رادیکال سولفات رخ داده و واکنش اکسیداسیون توسط پرسولفات بطور چشمگیری افزایش یافته

بر پایه دی پراکسی پرسولفات در حضور نانوذرات آهن صفر ( $Fe^0$ ) ظرفیتی و نانوذرات آهن مغناطیسی ( $Fe_3O_4$ ) به منظور افزایش تولید رادیکال های اکسید کننده مانند رادیکال سولفات، رادیکال هیدروکسیل و سوپراکساید در راستای تصفیه پساب صنعت چرم سازی است. بر اساس توضیحات ارائه شده، هدف از این مطالعه بصورت دقیق می توان به تعیین تاثیرات: ۱- مقدار کاتالیست (نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی) بر روی میزان کاهش COD، ۲- pH اولیه فاضلاب بر روی میزان کاهش COD، زمان واکنش بر میزان کاهش COD و ۳- مقدار غلظت پراکسی دی پرسولفات بر روی میزان کاهش COD در فاضلاب صنعت چرم سازی است.

### مواد و روش ها

#### شناسایی صنعت مورد نظر

#### مشخصات فاضلاب خام کارخانه چرم سازی

در این پژوهش، نمونه برداری از ورودی تصفیه خانه کارخانه چرم سازی واقع در شهرستان ورامین صورت گرفت. COD،  $BOD_5$ ، pH، DO، TSS، SS، TDS، کل نیتروژن، کجلدال، کل فسفات، چربی و روغن، جامدات قابل ته نشینی و هدایت الکتریکی فاضلاب در آزمایشگاه معتمد پایا پرداز محیط تعیین شد، سپس مطالعه بر روی کاهش میزان COD صورت پذیرفت.

**روش تحقیق:** در این پژوهش از یک راکتور واکنش اکسیداسیون پیشرفته به حجم مفید ۵۰۰ میلی لیتر در آزمایشگاه (جدول ۲) استفاده شد. برای بررسی تاثیر فرایندها در تصفیه فاضلاب صنعت چرم سازی، از تعیین میزان تغییرات ایجاد شده در COD استفاده شد. آزمایشات با استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه دی پراکسی پرسولفات با طراحی مرحله به مرحله (OFAT) هر یک از متغیرها، صورت گرفت. به این شکل که در هر مرحله یکی از متغیرهای مورد مطالعه، در مقادیر تعیین شده، متغیر قرار گرفت و باقی آن ها در یک مقدار میانی ثابت در نظر گرفته شدند و تاثیر تغییرات آن متغیر مورد سنجش قرار گرفت و میزانی که بالاترین کارایی را داشت انتخاب

رپایش رادیکال سولفات در غلظت بالای آهن می شود بنابراین استفاده از این ترکیب به جای آهن دوظرفیتی که بصورت دستی یا الکتریکی وارد محیط می شود، دارای مزایای بیشتری است (۲۲). بر اساس توضیحات ارائه شده، هدف از این مطالعه استفاده از دو ترکیب حاوی آهن (آهن صفر ظرفیتی و نانوذرات مغناطیسی حاوی آهن) در فعال سازی ترکیب پرسولفات و استفاده از رادیکال های سولفات تولیدی در تصفیه شیرابه صنعت چرم سازی است. در زمینه سوابق این تحقیق، Xu و همکاران در مطالعه ای به بررسی کارایی پرسولفات فعال شده با یون های  $Fe^{2+}$  در حذف رنگ آزو Orange G پرداختند، شرایط بهینه برای حذف ۹۹ درصد رنگ در غلظت ۰/۱ میلی مول در پایان ۳۰ دقیقه، برابر غلظت ۴ میلی مول بر لیتر آنیون پرسولفات و آهن دو ظرفیتی در pH برابر ۳/۵ بود (۲۳).

Seok-Young و همکارانش در سال ۲۰۱۰، آنیون پرسولفات را توسط ZVI فعال کردند و در حذف آلاینده 2,4-dinitrotoluene مورد استفاده قرار دادند. نتایج مطالعه مشخص نمود که حضور آهن صفر ظرفیتی در مقایسه با آهن دو ظرفیتی دارای کارایی بسیار بالاتری است (۲۴). قلی کنندی و همکاران در سال ۱۳۹۵ طی مطالعه ای به بررسی کارآمدی فرایند اکسایش پیشرفته فردنتون در حذف بار آلی از فاضلاب شور صنایع چرم سازی پرداخته اند. این مطالعه موردی با استفاده از پابلوت منقطع آزمایشگاهی به حجم ۱ لیتر، مجهز به دستگاه همسوکننده جریان برق و چهار الکتروگرافیت انجام پذیرفت. بر اساس نتایج بررسی های انجام شده، راکتور آزمایشگاهی فردنتون تحت شرایط بهینه  $pH=3$ ، نسبت ۰/۶  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]=$ ، غلظت پراکسید هیدروژن ۲۲۶۰ میلی گرم بر لیتر، جریان ۰/۸ آمپر و مدت زمان ۱۲۰ دقیقه بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد که کارآمدی حذف COD و یون کلر به ترتیب برابر با ۶۱ و ۴۰ درصد است. بر مبنای نتایج حاصل و مشاهدات انجام شده می توان گفت که گرچه از سویی بخش قابل توجهی از یون کلر به عنوان عامل شوری حذف می شود، ولی غلظت بالای یون کلر موجود عامل محدودکننده کارآمدی این راکتور در خصوص حذف COD است (۲۵).

**نوآوری** این تحقیق در استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته

از دستگاه اسپکتروفوتومتر (DR5000) و ویال رنج بالا (تا ۱۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر) استفاده شد. ۲ میلی‌لیتر نمونه فاضلاب پس از انجام فرایند توسط سانتریفیوژ خالص‌سازی گردید و در داخل ویال ریخته شد. در ادامه در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت مورد هضم قرار گرفت و توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۶۲۰ نانومتر قرائت گردید.

شد. در مراحل بعدی آن متغیر در مقدار به دست آمده، مورد استفاده قرار گرفت.

### روش اندازه‌گیری غلظت COD

هدف اصلی این پژوهش، تعیین مقدار کاهش COD فاضلاب صنعت چرم سازی در فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه فعال سازی دی پراکسی پرسولفات بود. برای دستیابی به این موضوع، مقدار COD اندازه‌گیری گردید. برای اندازه‌گیری این پارامتر



شکل ۱- دستگاه اسپکتروفوتومتر برای اندازه‌گیری COD

Figure 1. Spectrophotometer device for measuring cod

### جدول ۱- تجهیزات آزمایشگاهی

Table 1. laboratory equipment

ردیف	نام دستگاه	توضیحات	مدل / شرکت سازنده
۱	دستگاه اسپکتروفوتومتر	اندازه‌گیری COD	DR 5000 <sup>TM</sup> UV-Vis 1800 Spectrophotometer از کمپانی حک آمریکا Hach
۲	دستگاه سانتریفیوژ	جداسازی ناخالصی‌های نمونه قبل از قرائت	بهسان MC24
۳	pH متر	تنظیم pH نمونه‌ها	ADWA –AD11
۴	شیشه آلات آزمایشگاهی	برای انجام آزمایش	----

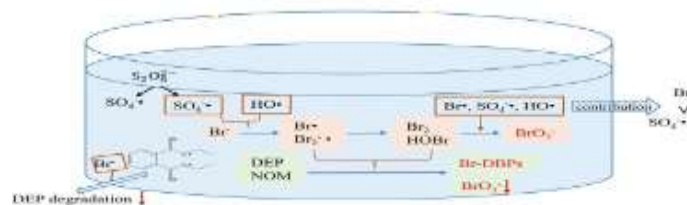
### جدول ۲- مواد شیمیایی استفاده شده در پژوهش

Table 2. Chemicals used in the research

ردیف	ماده شیمیایی	توضیحات	شرکت سازنده
۱	ویال COD	برای اندازه‌گیری COD	آلمان - Aqualytic-Lovibond
۲	آب مقطر دی‌یونایز	برای شستشوی وسایل آزمایشگاهی	توسکا شیمی
۳	اسید سولفوریک	برای تنظیم pH	آداک شیمی - ۹۸ درصد
۴	هیدروکسید سدیم	برای تنظیم pH	قطران شیمی - گرید آزمایشگاهی
۵	دی پراکسی پرسولفات	به منظور تشکیل رادیکال سولفات	کمپانی مرک آلمان
۶	نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی	به منظور فعال سازی آنیون پرسولفات	Arminano – zero valent iron nano particles
۷	نانوذرات آهن مغناطیسی	به منظور فعال سازی آنیون پرسولفات	Arminano

تاثیرگذار بر کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته (شکل ۲ و ۳) بر پایه دی پراکسی پرسولفات در نظر گرفته شد. محدوده‌ی متغیرهای اشاره شده بر اساس مطالعات گذشته و بر اساس مقالات موجود در نظر گرفته شد. طراحی مراحل آزمایش در جدول ۳ نشان داده شده است.

بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه دی پراکسی پرسولفات در این پژوهش متغیرهای pH اولیه محیط، زمان واکنش، غلظت آنیون پرسولفات و مقدار نانوذرات آهن (آهن صفر ظرفیتی و آهن مغناطیسی) به عنوان اصلی‌ترین متغیرهای



شکل ۲- تصویر شماتیک فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه دی پراکسی پرسولفات

Figure 2. Schematic image of the advanced oxidation process based on dperoxypersulfate



شکل ۳- تصویر واقعی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه دی پراکسی پرسولفات

Figure 3. Real image of the advanced oxidation process based on dperoxypersulfate

جدول ۳- متغیرها و محدوده‌ها

Table 3. Variables and ranges

مراحل	تعیین pH بهینه	زمان واکنش (دقیقه)	تعیین مقدار کاتالیست (گرم در لیتر)	غلظت آنیون پرسولفات (میلی گرم در لیتر)	هدف	تعداد مراحل آزمایش	تعداد نمونه های آزمایش	منابع استناد شده
۱	۳، ۵، ۷، ۹	صفر، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۲۰	۰/۵	۱۰۰	بهینه سازی pH و زمان واکنش	۴	۲۰	۲۶
۲	مقدار بهینه pH	زمان بهینه	۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵	۱۰۰	بهینه سازی کاتالیست	۳	۱۵	۲۷
۳	مقدار بهینه pH	زمان بهینه	مقدار بهینه جریان	۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰	بهینه سازی غلظت پرسولفات	۳	۱۵	۲۸
مجموع								
						۱۰	۵۰	----



### ۳- تعیین تاثیر غلظت آنیون پرسولفات

در مرحله سوم، ابتدا مقدار ۵۰۰ سی سی فاضلاب خام صنعت چرم سازی با مشخصات فیزیکوشیمیایی اولیه مشخص برداشته شد. در ادامه با استفاده از اسید و باز، pH نمونه‌ها در مقدار بهینه به دست آمده در مرحله اول تنظیم گردید. مقدار نانوذرات آهن نیز در مقدار بهینه تنظیم شد. در این مرحله بر اساس جدول ۳ غلظت آنیون پرسولفات ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر به کار برده شد و در انتهای این مرحله، غلظت آنیون پرسولفاتی که در آن فرایند اکسیداسیون پیشرفته دارای بالاترین کارایی حذف COD بود به عنوان غلظت بهینه‌ی آنیون پرسولفات انتخاب گردید و در مرحله بعد از این مقدار استفاده شد. با انجام این ۳ مرحله بهینه سازی فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه دی پراکسی پرسولفات در تصفیه فاضلاب صنعت چرم سازی انجام شده و بهترین شرایط برای بالاترین میزان حذف COD به دست می‌آید. تمامی آزمایشات مرتبط با مطالعه در آزمایشگاه مرجع پایا پرداز محیط انجام گرفت.

#### منطقه مورد مطالعه

در این مطالعه، از چرم سازی ارس واقع در بلوار بنفشه چرمشهر واقع در ورامین نمونه برداری صورت پذیرفت. لازم به ذکر است که هیچگونه واحد تصفیه ای در این واحد تولید چرم وجود نداشت و فاضلاب تولیدی به سیستم جمع آوری فاضلاب شهری تخلیه می شد. بر اساس آب مصرفی این واحد، حدود ۱۰ مترمکعب در روز است، با در نظر گرفتن نرخ تبدیل آب به فاضلاب (۰/۸) مقدار فاضلاب تولیدی در حدود ۸ متر مکعب می‌باشد. شکل ۳ نمایی از این واحد صنعتی را نشان می دهد.

### مقدار مطلوب متغیرها در فرایند اکسیداسیون پیشرفته

#### بر پایه دی پراکسی پرسولفات

این مطالعه در دو بخش کاملاً مجزا و به یک شکل انجام شد. در بخش اول نانوذرات آهن و در بخش دوم از نانوذرات آهن مغناطیسی استفاده شد. در بخش های زیر مراحل هر بخش تشریح شده است.

#### ۱- تعیین تاثیر pH محیط و زمان واکنش

در مرحله اول، ابتدا مقدار ۵۰۰ سی سی فاضلاب خام صنعت چرم سازی با مشخصات فیزیکوشیمیایی اولیه مشخص برداشته شد. سپس با استفاده از اسید و باز، pH نمونه‌ها در مقادیر اشاره شده در جدول ۳ تنظیم گردید. سایر مقادیر از جمله مقدار نانوذرات آهن (۰/۵ گرم در لیتر) و غلظت آنیون پرسولفات (۱۰۰ میلی گرم در لیتر) ثابت در نظر گرفته شد (با توجه به نتایج مطالعات گذشته فرض می‌گیریم). از زمان صفر تا ثابت شدن کارایی فرایند، نمونه برداری در بازه‌های زمانی اشاره شده در جدول ۳ صورت گرفت. در انتهای این مرحله pH و زمان واکنش به صورت همزمان بهینه‌سازی گردید و شرایطی که در آن بالاترین مقدار حذف COD صورت گرفته است بعنوان شرایط بهینه تعیین شد.

#### ۲- تعیین تاثیر مقدار نانوذرات آهن

در مرحله دوم، ابتدا مقدار ۵۰۰ سی سی فاضلاب خام صنعت چرم سازی با مشخصات فیزیکوشیمیایی اولیه مشخص برداشته شد. در ادامه با استفاده از اسید و باز، pH نمونه‌ها در مقدار بهینه به دست آمده در مرحله اول تنظیم گردید. مقادیر مختلف نانوذرات آهن بر اساس جدول ۳ وارد راکتور شد. در انتها مقدار بهینه‌ای که در آن فرایند اکسیداسیون پیشرفته دارای بالاترین کارایی حذف COD بود به عنوان مقدار بهینه انتخاب و در مرحله بعد از آن استفاده شد.



شکل ۴- نمایی از کارخانه مورد مطالعه

Figure 4. A view of the studied factory

## یافته‌ها

نتایج بهینه سازی فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه

دی پراکسی پرسولفات در حضور آهن صفر ظرفیتی

در این مرحله دو پارامتر ۱- pH اولیه فاضلاب کارگاه چرم سازی و ۲- زمان واکنش مورد بهینه سازی قرار گرفتند که نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است. در این بخش pH با استفاده از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید در مقادیر ۳، ۵، ۷ و ۹ تنظیم گردید. سایر متغیرها در نقطه‌ی میانی ثابت در نظر گرفته شد (مقدار نانوذرات آهن صفر ظرفیتی = ۰/۵ گرم در

لیتر، غلظت دی پراکسی پرسولفات = ۱۰۰ میلی گرم در لیتر). در بازه زمانی ۰ تا ۱۵۰ دقیقه در زمان های صفر، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه نمونه برداری از محفظه واکنش صورت گرفت و میزان کاهش COD مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت pH و زمان واکنشی که در آن بالاترین میزان حذف COD مشاهده شد، به عنوان pH و زمان بهینه انتخاب گردید و در ادامه مراحل، از این مقادیر استفاده شد.

جدول ۴- تعیین تاثیر زمان واکنش و pH بر کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته

Table 4. Determining the effect of reaction time and pH on the efficiency of the advanced oxidation process

زمان	۰	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	۱۲۰	۱۵۰
pH=۳	۰	۱۸	۳۹	۶۲	۷۸	۸۳	۸۳
pH=۵	۰	۱۲	۲۴	۳۵	۵۷	۷۰	۸۱
pH=۷	۰	۹	۲۰	۳۱	۴۴	۵۸	۶۷
pH=۹	۰	۱۶	۳۰	۴۵	۶۳	۷۴	۸۰

نظر گرفته شدند. در فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه رادیکال های اکسید کننده مانند رادیکال سولفات pH مناسب در محدوده اسیدی ذکر شده است. در pH برابر ۳ به دلیل غالب بودن بارهای مثبت (یون هیدروژن) و تشکیل بهتر رادیکال اکسید کننده، انتظار می رود کارایی فرایند بالاتر از سایر pH ها باشد.

نتایج بهینه سازی مقدار کاتالیست آهن صفر ظرفیتی

بر اساس نتایج ارائه شده در نمودار و جدول ۴ مشخص شد که کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پراکسی دی پرسولفات در حضور نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در کاهش بار آلودگی فاضلاب چرم سازی، در pH برابر ۳ و مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، دارای بالاترین کارایی است و در این شرایط ۸۳ درصد از COD اولیه حذف شده است. تغییر pH و زمان واکنش باعث کاهش کارایی فرایند می شود. بنابراین pH برابر ۳ و زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه به عنوان بهترین شرایط در این مرحله در

در این مرحله، مقدار کاتالیست آهن صفر ظرفیتی، مورد بهینه سازی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۵ ارائه شده است. در این بخش pH با استفاده از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید در pH برابر ۳ (pH بهینه تعیین شده در مرحله قبل) تنظیم گردید. میزان آهن صفر ظرفیتی در مقادیر ۰/۲۵، ۰/۵، ۱ و ۲ گرم در لیتر در نظر گرفته شد. متغیر غلظت دی پراکسی پرسولفات در نقطه میانی ثابت تعیین گردید (غلظت دی پراکسی پرسولفات = ۱۰۰ میلی گرم در لیتر). در بازه زمانی صفر تا ۱۲۰ دقیقه شامل زمان های صفر، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰،

۱۰۰ و ۱۲۰ دقیقه نمونه برداری از محفظه واکنش صورت پذیرفت و میزان کاهش COD مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت مقدار نانوذرات آهن صفر ظرفیتی که در آن بالاترین میزان حذف COD مشاهده شد، به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید و در ادامه مراحل، از این مقدار استفاده شد. در مقدار ۳ هفتاد و نه درصد (بهینه) تعیین شده است لذا اگرچه در مقادیر کمتر از ۳ ممکن است راندمان بالاتر رود ولی از نظر محیط زیستی بدلیل پساب اسیدی و دلایل اقتصادی توجیه ندارد.

### جدول ۵- تعیین تاثیر مقدار نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته

Table 5. Determination of the effect of the amount of zero-valent iron nanoparticles on the efficiency of the advanced oxidation process

زمان	۰	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	۱۲۰
Fe0= ۰/۲۵gr/l	۰	۲۰	۲۱	۳۳	۴۰	۶۲
Fe0= ۰/۵gr/l	۰	۱۸	۳۹	۶۲	۷۸	۸۳
Fe0= ۱gr/l	۰	۲۲	۴۱	۷۸	۸۵	۸۵
Fe0= ۲gr/l	۰	۱۹	۳۳	۷۰	۸۰	۸۵

این بخش pH با استفاده از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید در pH برابر ۳ (pH بهینه تعیین شده در مراحل قبل) و مقدار نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در مقدار یک میلی گرم در لیتر تعیین گردید و غلظت دی پراکسی پرسولفات در مقادیر ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد. در بازه زمانی ۰ تا ۱۲۰ دقیقه شامل زمان های صفر، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ دقیقه نمونه برداری از محفظه واکنش صورت پذیرفت و میزان کاهش COD مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، غلظتی که در آن بالاترین میزان حذف COD مشاهده شد، به عنوان غلظت بهینه آنیون پرسولفات انتخاب گردید.

بر اساس نتایج ارائه شده جدول ۵ مشخص شد که کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته در کاهش بار آلودگی فاضلاب چرم سازی در مقدار نانوذرات آهن برابر یک (گرم در لیتر) دارای بالاترین میزان حذف COD است و با این شرایط در مدت زمان ۸۰ دقیقه، کارایی فرایند ۸۵ درصد بوده است. در پایان این مرحله، مقدار نانوذرات آهن صفر ظرفیتی برابر یک (گرم در لیتر) در نظر گرفته شد و در مراحل بعدی از این مقدار استفاده شد. با افزایش مقدار نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، مقدار بیشتری آهن دو ظرفیتی از آهن صفر ظرفیتی جدا شده و تشکیل رادیکال سولفات و هیدروکسیل را تسریع می کند.

### نتایج بهینه سازی غلظت دی پراکسی پرسولفات:

در این مرحله، متغیر غلظت دی پراکسی پرسولفات، مورد بهینه سازی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۶ ارائه شده است. در

## جدول ۶- تعیین تاثیر غلظت دی پراکسی پرسولفات بر کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته

Table 6. Determining the effect of diperoxypersulfate concentration on the efficiency of the advanced oxidation process

زمان	۰	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	۱۲۰
غلظت دی پراکسی پرسولفات = ۵۰ میلی گرم در لیتر	۰	۱۴	۳۰	۴۵	۵۸	۷۲
غلظت دی پراکسی پرسولفات = ۱۰۰ میلی گرم در لیتر	۰	۲۲	۴۱	۷۸	۸۵	۸۵
غلظت دی پراکسی پرسولفات = ۲۰۰ میلی گرم در لیتر	۰	۱۹	۳۸	۶۹	۸۰	۸۵

نتایج بهینه‌سازی همزمان pH اولیه فاضلاب و زمان واکنش:

در این مرحله دو پارامتر pH اولیه فاضلاب کارگاه چرم سازی و زمان واکنش مورد بهینه سازی قرار گرفتند که نتایج آن در جدول ۸ ارائه شده است. در این بخش pH با استفاده از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید در مقادیر ۳، ۵، ۷ و ۹ تنظیم شد. سایر متغیرها در نقطه میانی ثابت در نظر گرفته شد (مقدار نانوذرات آهن مغناطیسی = ۰/۵ گرم در لیتر، غلظت دی پراکسی پرسولفات = ۱۰۰ میلی گرم در لیتر). در بازه زمانی ۰ تا ۱۵۰ دقیقه در زمان های صفر، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه نمونه برداری از محفظه واکنش صورت گرفت و میزان کاهش COD مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت pH و زمان واکنشی که در آن بالاترین میزان حذف COD مشاهده شد، به عنوان pH و زمان بهینه انتخاب گردید و در ادامه مراحل، از این مقادیر استفاده شد.

بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۶ مشخص شد که فرایند اکسیداسیون پیشرفته آلودگی فاضلاب چرم سازی در غلظت دی پراکسی پرسولفات میزان ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، دارای بالاترین کارایی و در این شرایط کارایی فرایند ۸۵ درصد بوده است. شرایط بهینه فرایند اکسیداسیون پیشرفته دی پراکسی پرسولفات با آهن صفر ظرفیتی در مقادیر pH برابر ۳، زمان واکنش برابر ۸۰ دقیقه، آهن صفر ظرفیتی برابر یک گرم در لیتر و غلظت دی پراکسی پرسولفات برابر ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، حاصل می شود (جدول ۷)

در این شرایط، کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته در حذف COD برابر ۸۵ درصد تعیین شد. میزان COD از مقدار ۳۷۰۰ میلی گرم در لیتر با کارایی ۸۵ درصدی به ۵۵۵ میلی گرم در لیتر رسیده است که بر اساس استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست اجازه تخلیه به محیط را پیدا نمی کند اما می توان پساب را بدون مشکل به سیستم جمع آوری فاضلاب شهری تخلیه نمود.

## جدول ۷- تعیین تاثیر زمان واکنش و pH بر کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته

Table 7. Determining the effect of reaction time and pH on the efficiency of the advanced oxidation process

زمان	۰	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	۱۲۰	۱۵۰
pH=۳	۰	۱۵	۳۵	۵۹	۷۵	۷۹	۸۰
pH=۵	۰	۱۰	۲۰	۳۲	۵۵	۶۸	۷۹
pH=۷	۰	۹	۱۹	۳۰	۴۲	۶۰	۷۱
pH=۹	۰	۱۴	۲۸	۴۲	۵۹	۷۰	۷۹

بالاترین کارایی بوده و در این شرایط ۷۹ درصد از COD اولیه حذف شده است. تغییر pH و زمان واکنش باعث کاهش کارایی فرایند می شود. بنابراین pH برابر ۳ و زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه به عنوان بهترین شرایط در این مرحله در نظر گرفته شد. در

بر اساس نتایج ارائه شده جدول ۷ مشخص شد که کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه پراکسی دی پرسولفات در حضور نانوذرات آهن مغناطیسی در کاهش بار آلودگی فاضلاب چرم سازی با pH برابر ۳ و مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، دارای

قبل) تنظیم گردید. مقدار آهن مغناطیسی در مقادیر ۰/۲۵، ۰/۵، ۱ و ۲ گرم در لیتر در نظر گرفته شد. متغیر غلظت دی پراکسی پرسولفات در نقطه میانی ثابت در نظر گرفته شد (غلظت دی پراکسی پرسولفات = ۱۰۰ میلی گرم در لیتر). در بازه زمانی صفر تا ۱۲۰ دقیقه در زمان های صفر، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ دقیقه نمونه برداری از محفظه واکنش صورت پذیرفت و میزان کاهش COD مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت مقدار نانو ذرات آهن مغناطیسی که در آن بالاترین میزان حذف COD مشاهده شد، به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد و در ادامه مراحل، از این مقدار استفاده گردید.

فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه رادیکال های اکسید کننده مانند رادیکال سولفات و هیدروکسیل، pH مناسب در محدوده اسیدی ذکر شده است. در pH برابر ۳ به دلیل غالب بودن بارهای مثبت (یون هیدروژن) و تشکیل بهتر رادیکال اکسید کننده، انتظار می رود کارایی فرایند بالاتر از سایر pH ها باشد.

#### نتایج بهینه سازی مقدار کاتالیست آهن مغناطیسی $Fe_3O_4$

در این مرحله، مقدار کاتالیست آهن مغناطیسی، مورد بهینه سازی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۹ ارایه شده است. در این بخش pH با استفاده از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید در pH برابر ۳ (pH بهینه تعیین شده در مرحله

#### جدول ۸- تعیین تاثیر مقدار نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته

Table 8. Determining the effect of the amount of zero-valent iron nanoparticles on the efficiency of the advanced oxidation process

زمان	۰	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	۱۲۰
$Fe_3O_4 = 0.25 \text{ gr/l}$	۰	۸	۱۹	۳۲	۴۰	۶۰
$Fe_3O_4 = 0.5 \text{ gr/l}$	۰	۱۵	۳۵	۵۹	۷۵	۷۹
$Fe_3O_4 = 1 \text{ gr/l}$	۰	۱۹	۳۹	۷۵	۸۳	۸۵
$Fe_3O_4 = 2 \text{ gr/l}$	۰	۱۸	۳۵	۷۱	۷۸	۸۴

بخش pH با استفاده از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید در pH برابر ۳ (pH بهینه تعیین شده در مراحل قبل) و مقدار نانوذرات آهن مغناطیسی در مقدار یک میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شدند. غلظت دی پراکسی پرسولفات در مقادیر ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد. در بازه زمانی ۰ تا ۱۲۰ دقیقه در زمان های صفر، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ دقیقه نمونه برداری از محفظه واکنش صورت پذیرفت و میزان کاهش COD مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، غلظتی که در آن بالاترین میزان حذف COD مشاهده گردید و به عنوان غلظت بهینه دی پراکسی پرسولفات انتخاب شد.

بر اساس نتایج ارایه شده در جدول ۸ مشخص شد که کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته در کاهش بار آلودگی فاضلاب چرم سازی در مقدار نانوذرات آهن مغناطیسی برابر یک گرم در لیتر دارای بالاترین میزان حذف COD است و در این شرایط در مدت زمان ۸۰ دقیقه، کارایی فرایند ۸۳ درصد است. در پایان این مرحله، مقدار نانوذرات آهن مغناطیسی برابر یک گرم در لیتر در نظر گرفته شد و در مراحل بعدی از این مقدار استفاده گردید. با افزایش نانوذرات آهن مغناطیسی، مقدار بیشتری آهن دو ظرفیتی از آهن مغناطیسی جدا شده و تشکیل رادیکال سولفات و هیدروکسیل را تسریع می کند.

#### نتایج بهینه سازی غلظت دی پراکسی پرسولفات:

در این مرحله، غلظت دی پراکسی پرسولفات، مورد بهینه سازی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۹ ارایه شده است. در این

## جدول ۹- تعیین تاثیر غلظت غلظت دی پراکسی پرسولفات بر کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته

Table 9. Determining the effect of diperoxypersulfate concentration on the efficiency of the advanced oxidation process

زمان	۰	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	۱۲۰
غلظت دی پراکسی پرسولفات = ۵۰ میلی گرم در لیتر	۰	۱۲	۲۸	۴۰	۵۹	۷۰
غلظت دی پراکسی پرسولفات = ۱۰۰ میلی گرم در لیتر	۰	۱۹	۳۹	۷۵	۸۳	۸۵
غلظت دی پراکسی پرسولفات = ۲۰۰ میلی گرم در لیتر	۰	۱۷	۳۵	۶۶	۷۹	۸۰

در این شرایط، کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته در حذف COD برابر ۸۵ درصد تعیین شد. ۳-میزان COD از مقدار ۳۷۰۰ میلی گرم در لیتر با راندمان ۸۵ درصدی به ۵۵۵ میلی گرم در لیتر رسیده است که بر اساس استاندارد حفاظت محیط زیست اجازه تخلیه به محیط را پیدا نمی کند اما می توان پساب را بدون مشکل به سیستم جمع آوری فاضلاب شهری تخلیه نمود.

بر اساس نتایج ارایه شده در جدول ۹ مشخص شد که فرایند اکسیداسیون پیشرفته آلودگی فاضلاب چرم سازی در غلظت دی پراکسی پرسولفات برابر ۱۰۰ میلی گرم در لیتر دارای بالاترین کارایی است و در این شرایط کارایی فرایند ۸۵ درصد است. شرایط بهینه فرایند اکسیداسیون پیشرفته در حضور دی پراکسی پرسولفات با آهن مغناطیسی عبارت است از: pH برابر ۳، زمان واکنش برابر ۸۰ دقیقه، مقدار آهن مغناطیسی برابر یک گرم در لیتر و غلظت دی پراکسی پرسولفات برابر ۱۰۰ میلی گرم در لیتر.

## جدول ۱۰- شرایط بهینه فرایند اکسیداسیون پیشرفته در کاهش بار آلودگی پساب صنعت چرم سازی

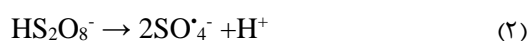
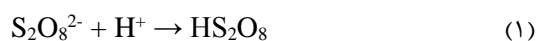
Table 10. Optimum conditions of the advanced oxidation process in reducing the pollution load of leather industry effluent

نوع آهن	آوری فاضلاب	تخلیه به سیستم جمع	مطابق با استاندارد محیط	زیست	غلظت نهایی	COD(mg/l)	غلظت اولیه	COD (mg/l)	کارایی (درصد)	زمان واکنش (دقیقه)	غلظت پرسولفات (mg/l)	مقدار آهن (گرم در لیتر)	pH پساب
FeO	دارد	ندارد	۵۵۵	۳۷۰۰	۸۵	۸۰	۱۰۰	۱	۳				
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	دارد	ندارد	۵۵۵	۳۷۰۰	۸۵	۸۰	۱۰۰	۱	۳				

یکی از عوامل تاثیرگذار بر کارایی فرایندها، میزان زمان واکنش در طی انجام فرایندهای مختلف بویژه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است. بدیهی است که با افزایش این مدت زمان، کارایی فرایند در حذف آلاینده ها و کاهش COD نیز افزایش پیدا می کند. با افزایش زمان واکنش، این فرصت به عوامل دخیل بر کارایی فرایند داده می شود که تاثیرگذاری بیشتری بر کارایی حذف آلاینده داشته باشند. در فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر

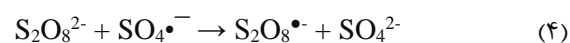
پایه دی پراکسی پرسولفات بصورت غیر مستقیم (فعال سازی آنیون پرسولفات و تولید رادیکال سولفات در فرایند) در کارایی فرایند دخیل است. بنابراین واضح است که هر میزان زمان واکنش بالاتر باشد، تجزیه و حذف آلاینده ها (بصورت مستقیم و غیر مستقیم) بیشتر صورت می گیرد. باید توجه نمود که ممکن است با افزایش زمان واکنش، کارایی نیز افزایش داشته باشد اما باید به این نکته توجه نمود که بحث اقتصادی فرایند نیز مطرح

داده اند. در این مطالعه از پنج غلظت مختلف آنیون پرسولفات (۰/۱، ۰/۲، ۰/۵، ۱ و ۲ میلی مول بر لیتر) استفاده شده است. نتایج نشان داد که افزایش غلظت آنیون پرسولفات از ۰/۱ به ۲ میلی مول باعث افزایش کارایی حذف شده است ولی در غلظت ۲ میلی مول و بیشتر کارایی ثابت مانده است (۳۴) بنا بر نتایج بدست آمده مشخص شد که کارایی فرایند در حضور هر دو نوع ترکیب آهن (آهن صفر ظرفیتی و آهن مغناطیسی) به دلیل اینکه در دسته فرایند اکسیداسیون پیشرفته شیمیایی قرار دارند در pH اسیدی بیشتر از pH خنثی و قلیایی می-باشد. فرایند مذکور در واقع جزئی از فرایندهای ترکیبی هستند که در حضور ترکیبات نانویی آهن، دی پراکسی پرسولفات تجزیه و به ترکیب آنیون پرسولفات تبدیل شده و متعاقباً به تولید رادیکال سولفات ختم می-شوند بنابراین باید تاثیرگذاری pH اولیه محیط بر روی مکانیسم‌ها بررسی شود. فرایند نام برده شده، در pH اسیدی بر اساس روابط ارایه شده ۱ و ۲ نشان می‌دهد که تولید رادیکال سولفات از آنیون پرسولفات در pH اسیدی بیشتر از سایر pH ها می‌باشد و همانگونه که مشخص است کارایی فرایند با افزایش تولید رادیکال پرسولفات افزایش پیدا می‌کند. (رابطه ۱)



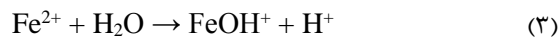
حضور عوامل فعال کننده در این فرایند (مانند ذرات آهن) باعث فعال سازی آنیون پرسولفات در محیط می‌گردند. روابط ارایه شده بیانگر مکانیسم‌های رخ داده در محیط واکنش می-باشد (۳۵). با افزایش تدریجی pH از محدوده اسیدی به قلیایی، بیشتر آهن موجود در سیستم اکسیداسیون پیشرفته به صورت یون‌های سه ظرفیتی تغییر گونه می‌دهند و از آنجایی که تنها یون‌های دو ظرفیتی آهن قادر به فعال سازی آنیون پرسولفات و رادیکال سولفات است، با کاهش نسبت یون‌های دو ظرفیتی به سه ظرفیتی آهن کارایی فرایندها به مقدار قابل توجه کاهش پیدا می‌کنند، همچنین در pH های بالای ۴، حلالیت یون‌های دو ظرفیتی آهن باقی مانده در محلول کاهش و به شکل

است و باید در نظر گرفت که افزایش کارایی دارای توجیه اقتصادی است یا خیر (۲۹). در تمام مطالعات صورت گرفته در این حیطه زمان واکنش بعنوان پارامتر اصلی مورد بررسی قرار گرفته است لذا می توان به مطالعه [N Oturan](#) و همکارانش در سال ۲۰۱۶ که کارایی فرایند فوتوالکتروفتون را در حذف آنتی بیوتیک سولفامتازین مورد مطالعه قرار داده‌اند، اشاره نمود (۳۰). در رابطه با غلظت مصرفی دی پراکسی پرسولفات و آنیون پرسولفات، تاثیر بر کارایی حذف آلاینده مورد نظر را به صورت دوگانه توصیف و تفسیر نمود. افزایش غلظت این ماده اکسیدان از حد خاصی، نه تنها کارایی حذف آلاینده را افزایش نمی‌دهد، بلکه به عاملی برای راپیش و مصرف رادیکال‌های سولفات موجود در محلول آبی، باعث کاهش کارایی فرایند خواهد شد. رابطه ۴ این موضوع را بهتر نشان می‌دهد.



در اکثر مطالعات مربوط به اکسیداسیون ترکیبات آلی، افزایش غلظت آلاینده مورد مطالعه با کاهش کارایی فرایند همراه بوده است، برای این بحث، دلایل متفاوتی وارد است؛ از جمله کاهش نسبت رادیکال تولیدی به غلظت آلاینده و دیگری افزایش مواد حد واسط که تمایل به مصرف رادیکال دارند (۳۱). آنیون پرسولفات بعنوان منبع تولید رادیکال سولفات می‌باشد که با افزایش آنیون پرسولفات در حضور عوامل فعال کننده مانند یون های آهن، باعث افزایش میزان تولید رادیکال سولفات می‌شود. با افزایش غلظت آنیون پرسولفات به بیشتر از حالت بهینه، کارایی فرایند کاهش پیدا می‌کند بر اساس مطالعاتی که در این زمینه صورت گرفته دلیل آن را می‌توان اینگونه توجیح نمود که با افزایش غلظت آنیون پرسولفات به غلظت‌های بیش از حد بهینه، خود آنیون پرسولفات بعنوان رادیکال اسکاونجر یا همان رباینده رادیکال عمل می‌کنند و در نهایت باعث کاهش حضور رادیکال‌های فعال سولفات در محیط واکنش شده و در نتیجه کارایی فرایند کاهش پیدا می‌کند (۳۲ و ۳۳). طی مطالعه‌ای که Yung و همکارانش در سال ۲۰۱۳ انجام داده اند، کارایی فرایند Ferrous-activated persulfate در حذف آرسنیت سه ظرفیتی و diuron را از محیط‌های آبی مورد مطالعه قرار

کلوئیدی در می‌آید، این پدیده نیز به نوبه خود کارایی را کاهش می‌دهد (رابطه ۳) (۳۷).



افزایش pH به بالای ۹، باعث تشکیل گونه‌های اوکسی هیدروکسیدهای فریک ( $\text{FeOH}^{3+}$ ،  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ،  $\text{Fe}(\text{OH})_3^\bullet$  و  $\text{Fe}_2(\text{OH})_3^{4+}$ ) می‌گردد که توانایی بسیار ناچیزی در فعال‌سازی آنیون پرسولفات یا رادیکال سولفات دارند (۳۶). محصول فعال-سازی آنیون پرسولفات و هیدروژن پراکسید با یون‌های دو ظرفیتی آهن که به تولید رادیکال سولفات و هیدروکسیل منجر می‌شود، می‌تواند با تغییر pH تا حدودی تغییر کند (۳۶ و ۳۸). فعال‌سازی آنیون پرسولفات با یون‌های آهن که نهایتاً به تولید رادیکال سولفات در شرایط اسیدی می‌انجامد، می‌تواند باعث کاهش بیشتر pH سیستم اکسیداسیون شود، رادیکال سولفات تمایل به تولید یون‌های هیدروژن و مصرف یون‌های هیدروکسیل دارد، که نتیجه این دو واکنش، کاهش pH محیط آبی است، همچنین از طریق واکنش‌های زنجیره‌ای تفکیک  $\text{HSO}_4^-$  در آب، یون‌های هیدروژن ایجاد می‌گردد، که این واکنش‌ها نیز باعث کاهش بیشتر pH می‌گردد (۳۷ و ۳۸). Ali Khan و همکاران (۳۹) در یک مطالعه‌ی مقایسه‌ای با عنوان اکسیداسیون تخریبی آترابن در محلول‌های آبی با فرآیندهای  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ،  $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{UV}/\text{HSO}_5^-/\text{Fe}^{2+}$ ؛ بهترین pH در فرآیند  $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$  را ۳ بدست آوردند. Rao و همکاران (۴۰) با فرآیند  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$  به بررسی تجزیه carbamazepine پرداختند، pH بهینه در فرآیند برابر ۳ بدست آمد و همچنین مشخص شد فرآیند مذکور باعث کاهش pH نمونه‌ها می‌شود. Romero و همکاران (۴۱) در مطالعه‌ای به حذف Diuron با  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  فعال شده با  $\text{Fe}^{2+}$  در سه محدوده pH برابر ۳، ۵ و ۸ پرداختند، افزایش pH کارایی فرآیند در حذف آلاینده را کاهش داده و همچنین کاهش pH در خلال فرآیند گزارش گردید. در این مطالعه آهن صفر ظرفیتی (ZVI) در مقیاس میکرو (mZVI) و نانو (nZVI) و همچنین آهن مغناطیسی ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) در مقیاس آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفته است (۴۲). ذرات آهن اشاره شده

توانایی فعال‌سازی اکسید کننده‌های مختلف از جمله آنیون پرسولفات و در نهایت تجزیه آلاینده‌های موجود در محیط‌های آب و فاضلاب را داراست. در طی این فرایند، ذرات آهن در واکنش با پرسولفات دچار خوردگی می‌شود و همچنین می‌تواند با مولکول‌های آب واکنش دهد و یون‌های آهن دو ظرفیتی ایجاد کند. در ادامه یون آهن دو ظرفیتی آزاد شده باعث فعال-سازی پرسولفات می‌شود. ترکیبات اشاره شده در مدت زمان بسیار کوتاهی دچار خوردگی شده و حجم بالایی از یون‌های آهن دو ظرفیتی را آزاد کرده که باعث تسریع واکنش می‌شود. اما افزایش بیش از حد ذرات آهن باعث افزایش یون‌های آهن دو ظرفیتی شده که نقش رادیکال اسکاونجر را دارا بوده و رادیکال سولفات را به سایر ترکیبات تجزیه می‌کنند. حضور بیش از حد یون‌های آهن دو ظرفیتی در محیط باعث ایجاد حالت کلاته شدن با لیگاند برخی ترکیبات آلی شده و تولید کلاته فلزی پایدار می‌کند (۴۵ و ۴۶). pH محیط یکی از متغیرهای با اهمیت و تاثیرگذار در کلیه فرایندهای شیمیایی، بیوشیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته از جمله فرایند اکسیداسیون پیشرفته در حضور دی پراکسی پرسولفات است. نتایج مطالعات صورت گرفته در این مقوله نشان دهنده تاثیرگذاری pH اولیه فاضلاب، بسته به نوع فرایند بکار برده شده و نوع آلاینده و پساب بسیار گوناگون است. بعنوان مثال فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مبنی بر تولید رادیکال هیدروکسیل در pH های اسیدی، فرایندهای جذب بر اساس خصوصیات جاذب و فرایندهایی بر پایه ازن زنی در شرایط قلیایی دارای کارایی بالاتری هستند (۴۳). این عامل مهم (pH) در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته‌ی مورد استفاده، از طریق تاثیر بر تشکیل رادیکال‌های فعال هیدروکسیل و پرسولفات تاثیرگذار است (۴۴). بر اساس نتایج بدست آمده در این مطالعه، مشخص شد تا یک میزان مشخصی غلظت نانوذرات آهن (صفر و مغناطیسی) باعث افزایش کارایی شده و پس از آن به دلیل توضیحات ارایه شده کارایی فرایندها تغییری نمی‌کند. نتایج این مطالعه با نتایج Moon و همکارانش (۴۵) در سال ۲۰۱۲ و Dong و همکارانش (۴۶) در سال ۲۰۱۸ مطابقت دارد. فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه دی پراکسی



- doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.10.018
- Kamali, M., Persson, KM., Costa, ME., & Capela, I., (2019). "Sustainability criteria for assessing nanotechnology applicability in industrial wastewater treatment: Current status and future outlook". *Environment international*. Vol.125. Pages 261-276. DOI: [10.1016/j.envint.2019.01.055](https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.055). (In Persian)
  - Chauhan, PS., Kant, R., Rai, A., Gupta, A., Bhattacharya, S., (2019). "Facile synthesis of ZnO/GO nanoflowers over Si substrate for improved photocatalytic decolorization of MB dye and industrial wastewater under solar irradiation". *Materials Science in Semiconductor Processing*. 89:6-17.
  - Saeed, T., Khan, T., (2019). "Constructed wetlands for industrial wastewater treatment: Alternative media, input biodegradation ratio and unstable loading". *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7(2):103042. (In Persian)
  - Esplugas, S., Bila, DM., Krause, LGT., & Dezotti, M., (2007). "Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents". *Journal of Hazardous Materials*. Vol.149, Issue 3, Pages 631-642.
  - Burdon, F., Munz, N., Reyes, M., Focks, A., Joss, A., & Räsänen, K., (2019). "Agriculture versus wastewater pollution as drivers of macroinvertebrate community structure in streams". *Science of the Total Environment*. doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.10.018
- پرسولفات در حضور ترکیبات آهن (آهن صفر ظرفیتی و آهن مغناطیسی) به دلیل کارایی بالا (حذف ۸۵ درصد از COD اولیه و کاهش آن به ۵۵۵ میلی گرم در لیتر)، می تواند برای تجزیه و معدنی سازی آلاینده های محیط های آبی به ویژه فاضلاب های صنعتی مورد استفاده قرار بگیرد. از نقاط قوت این فرایند، سادگی آن در راه اندازی و راهبری است و در این فرایند آلاینده های سخت تجزیه، مانند ترکیبات آلی دیر تجزیه پذیر، معمولاً حذف و تثبیت آلاینده به صورت کامل و مؤثر انجام می شود. بر اساس نتایج ارائه شده مشخص شد که فرایند مورد استفاده دارای کارایی مناسبی در تصفیه فاضلاب صنعت چرم سازی است و امکان استفاده از این فرایند، به عنوان یک فرایند تصفیه کامل و یا پیش تصفیه نیز فراهم است. نکته ای که باید به آن اشاره شود: فرایند با کاهش COD به ۵۵۵ میلی گرم در لیتر نمی تواند به تنهایی مورد استفاده قرار گیرد و پساب خروجی از این سیستم باید به تصفیه خانه فاضلاب شهری تخلیه شود. در آخر پیشنهاد می گردد فرایند مورد مطالعه برای سایر فاضلاب های صنعتی (مجموع صنایع)، سایر متغیرهای تاثیرگذار بر کارایی فرایند، فرایند مورد مطالعه با سایر ترکیبات فعال کننده (مانند یون های منگنز و کبالت) و فرایند در حالت جریان پیوسته مورد مطالعه قرار گیرد.

## References

- Markham AC. A brief history of pollution: Routledge; 2019.
- Chávez, A., Gimeno, O., Rey, A., Pliego, G., Oropesa, A., & Álvarez, P., et al. (2019). "Treatment of highly polluted industrial wastewater by means of sequential aerobic biological oxidation-ozone based AOPs". *Chemical Engineering Journal*. Vol. 361, Pages 89-98.
- Ayare, SD., Gogate, PR., (2019). "Sonocatalytic treatment of phosphonate containing industrial wastewater intensified using combined oxidation approaches". *Ultrasonics sonochemistry*. Vol. 51, Pages 69-76.

- removal of herbicide 2, 4-D from water by iron-free electrochemical advanced oxidation". *Electrochimica Acta*. Vol.297, Pages 582-592. doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.196
15. Yingwu Yao., Bingli Ren., Yang Yang., Chunjiao Huang., & Mengyao Li., (2019). "Preparation and electrochemical treatment application of Ce-PbO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> composite electrode in the degradation of acridine orange by electrochemical advanced oxidation process". *Journal of hazardous materials*. Vol. 361, Pages 141-151. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.081
  16. Asadollahfardi, G., Zangoeei, H., Motamedi, V., & Davoodi, M., (2018). "Selection of coagulant using jar test and analytic hierarchy process: A case study of Mazandaran textile wastewater". Vol.7, Issue 1, Pages 1-11. (In Persian) DOI:[10.12989/aer.2018.7.1.001](https://doi.org/10.12989/aer.2018.7.1.001)
  17. Rachel H Waldemer., Paul G Tratnyek., Richard L Johnson., & James T Nurmi., (2007). "Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products". *Environmental science & technology*. Vol.41, Issue 3, Pages 1010-1015. doi: 10.1021/es062237m
  18. Wei Hong Wang., George E. Hoag., John B. Collins., & Ravi Naidu., (2013). "Evaluation of Surfactant-Enhanced In Situ Chemical Oxidation (S-ISCO) in Contaminated Soil". *Water, Air, & Soil Pollution*. Vol. 224, Issue 12, Pages 1-9. DOI:[10.1007/s11270-013-1713-z](https://doi.org/10.1007/s11270-013-1713-z)
  19. Imtyaz Hussain., Yongqing Zhang., Shaobin Huang., Xiaozhe Du., (2012). "Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron". *Chemical Total Environment*. Vol. 659. Pages 1256-1265. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.372>
  9. Antonie RL., (2018). "Fixed biological surfaces-wastewater treatment: the rotating biological contactor :CRC press".
  10. Fiorentino, A., Di Cesare, A., M. Eckert, E., Rizzo, L., Fontaneto, D., Yang, Y., & Corno, G., (2019). "Impact of industrial wastewater on the dynamics of antibiotic resistance genes in a full-scale urban wastewater treatment plant". *Science of the Total Environment*. Vol.646, Pages 1204-1210. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.370
  11. Gardziella, A., Pilato, LA., & Knop A., (2013). "Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology". *Springer Berlin Heidelberg*.
  12. Tawakkoly, B., Alizadehdakhel, A., Dorosti, F., (2019). "Evaluation of COD and turbidity removal from compost leachate wastewater using *Salvia hispanica* as a natural coagulant". *Industrial Crops and Products*. Vol.137, Pages 323-331. DOI:[10.1016/j.indcrop.2019.05.038](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.05.038)
  13. Bolyard, SC., Mohaghegh Motlagh, A., Lozinski, D., & Reinhart, DR., (2019). "Impact of organic matter from leachate discharged to wastewater treatment plants on effluent quality and UV disinfection". *Waste Management*. Vol.88, Pages 257- 267. doi: 10.1016/j.wasman.2019.03.036.
  14. Weilu Yang., Minghua Zhou., Nihal Oturan., Yawei Li., Pei Su., Mehmet A. Oturan., (2019). "Enhanced activation of hydrogen peroxide using nitrogen doped graphene for effective

- 3464-8.  
DOI: [10.1016/j.scitotenv.2010.04.032](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.032)
25. Gholi Kandi. G.B, Sadat Hoseini S, Afsari. F, Efficiency review of the advanced oxidation process of the Fred Fenton in the removal of organic matter from the saltwater effluent of the leather industry, 2016; 42(4), 839-854. (In Persian)
  26. Rahmani, A., Almasi, H., Bajalan, S., Rezaei Vahidian, H., Zarei, A., & Shabanloo, A., (2017). "Optimization of Ciprofloxacin Antibiotic Sonochemical Degradation with Persulfate Activated by Nano Zero-Valent Iron by Central Composite Design Method". *Journal of Health* Vol. 8, Issue. 3, Pages 231-245 (In Persian)
  27. Shabanlo, A., Khorshidi, M., & Seid Mohammadi, A., (2018). "Synergistic effect investigation of persulfate and nano zero-valent iron in degradation of Acid Blue 113 in the presence of 40 KHz ultrasonic irradiation" Vol.24, Issue 6, Pages 81-93. (In Persian)
  28. Kitis, M., Kaplan, SS., Karakaya, E., Yigit, N O., Civelekoglu, G., (2006). "Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice". *Chemosphere*. Vol.66. Issue 1, Pages 130-38.
  29. Teruhiko Ishikawa., Tadashi Miyahara., Mami Asakura., & Shuichi Higuchi., (2005). "One-Pot Multistep Synthesis of 4-Acetoxy-2-amino-3-arylbenzofurans from 1-Aryl-2-nitroethylenes and Cyclohexane-1,3-diones". *Chemistry*. Vol. 7, Issue 7, Pages 1211-1214.  
DOI: [10.1021/ol047540b](https://doi.org/10.1021/ol047540b)
  30. Nihal, Oturan., Jie, Wu., Hui, Zhang., Virender, K Sharma., & Oturan, *Engineering Journal*. Vol. 203, Pages 269-76.
  20. Xiaoxuan Jiang., Yanlin Wu., Peng Wang., Hongjing Li., & Wenbo Dong., (2013). "Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion". *Environmental Science and Pollution Research*. Vol. 20, Issue 7. Pages 4947-53. doi: 10.1007/s11356-013-1468-5.
  21. Bagbi, Y., Sarswat, A., Tiwari, S., Mohan, D., Pandey, A., & Solanki, PR., (2017). "Synthesis of l-cysteine stabilized zero-valent iron (nZVI) nanoparticles for lead remediation from water". *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. Vol.7, Pages 34-45. doi.org/10.1016/j.enmm.2016.11.008
  22. Jingzi Beiyuan., Jiang-Shan Li., Daniel C W Tsang., Lei Wang., Chi Sun Poon., Xiang-Dong Li., & Scott Fendorf., (2017). "Fate of arsenic before and after chemical-enhanced washing of an arsenic-containing soil in Hong Kong". *Science of The Total Environment*. Vol. 599-600, Pages 679-688.  
DOI: [10.1016/j.scitotenv.2017.04.208](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.208)
  23. Xiang-Rong Xu., Xiang-Zhong Li., (2010). "Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion". *Separation and purification technology*. Vol.72, Issue 1, Pages 105-111.  
doi.org/10.1016/j.seppur.2010.01.012
  24. Oh, S-Y., Kang, S-G., & Chiu, PC., (2010). "Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron". *Science of the Total Environment*. 408(16), Pages

35. Lei, Zhou., Wei, Zheng., Yuefei, Ji., Jinfeng, Zhang., Chao, Zeng., Ya, Zhang., Qi, Wang., & Xi, Yang., (2013). "Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic (III) and diuron in aquatic system". *Journal of hazardous materials*. Vol. 263, Pages 422-430. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2013.09.056](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.056)
36. Mahdi-Ahmed, M., Chiron, S., (2014). "Ciprofloxacin oxidation by UV-C activated peroxymonosulfate in wastewater". *Journal of hazardous materials*. Vol. 265, Pages. 41-46. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.034
37. Epold, I., Trapido, M., & Dulova, N., (2015). "Degradation of levofloxacin in aqueous solutions by Fenton, ferrous ion-activated persulfate and combined Fenton/persulfate systems". *Chemical Engineering Journal*. Vol. 279, 452-462. DOI. [10.1016/j.cej.2015.05.054](https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.054)
38. Xiaoxuan Jiang., Yanlin Wu., Peng Wang., Hongjing Li., & Wenbo Dong., (2013). "Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion". *Environmental Science and Pollution Research*. Vol.20, Issue 7. Pages 4947-53.
39. Monteagudo, J., Durán, A., González, R., & Expósito, A., (2015). "In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, UV light, Fe<sup>2+</sup> ions, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>". *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol.176-177, Pages 120-129. doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.055
40. Khan, JA., He, X., Khan, HM., Shah, NS., & Dionysiou, DD., (2013). "Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe
- Mehmet A., (2013). "Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: effect of electrode materials". *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 140, Pages 92-97. doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.035
31. Sopaj, F., Oturan, N., Pinson, J., Podvorica, F., & Oturan, MA., (2016). "Effect of the anode materials on the efficiency of the electro-Fenton process for the mineralization of the antibiotic sulfamethazine". *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol.199, Pages 331-341. doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.035
32. Heng Lin., Jie Wu., Hui Zhang., (2013). "Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe<sup>3+</sup>/peroxydisulfate process". *Separation and Purification Technology*. Vol.117, Pages 18-23. DOI:[10.1016/j.seppur.2013.04.026](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.026)
33. Lingjun Bu. Shiqing Zhou., Zhou Shi., Lin Deng., Guangchao Li., Qihang Yi., & Naiyun Gao., (2015). "Degradation of oxcarbazepine by UV-activated persulfate oxidation: kinetics, mechanisms, and pathways". *Environmental science and pollution research international*. Vol.23, Issue 3, Pages 2848-55. doi: 10.1007/s11356-015-5524-1.
34. Wenhai, Chu., Dongmei, Li., Naiyun, Gao., Michael R, Templeton., Chaoqun, Tan., & Yuqiong, Gao., (2015). "The control of emerging haloacetamide DBP precursors with UV/persulfate treatment. Water research". Vol.72 Pages 340-348. doi: 10.1016/j.watres.2014.09.019

44. Liu, W., Jin, L., Xu, J., Liu, J., Li, Y., & Zhou, P., (2019). "Insight into pH dependent Cr (VI) removal with magnetic  $Fe_3S_4$ ". *Chemical Engineering Journal*. Vol. 359, Pages 564-71.
45. Saeid, S., Behnajady, MA., (2015) "Photooxidative Removal of Phenazopyridine by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process in a Batch Re-circulated Annular Photoreactor: Influence of Operational Parameters". *Oriental Journal of Chemistry*. Vol 31, Issue 2.
46. Byung-Hyun, Moon., Young-Bae, Park., & Kyung-Hun Park., (2011). "Fenton oxidation of Orange II by pre-reduction using nanoscale zero-valent iron". *Desalination*. Vol. 268, (1-3). Pages 52-249.
47. Haoran Dong., Qi He., Guangming Zeng., Lin Tang., Lihua Zhang., Yankai Xie., Yalan Zeng., & Feng Zhao., (2017). "Degradation of trichloroethene by nanoscale zero-valent iron (nZVI) and nZVI activated persulfate in the absence and presence of EDTA". *Chemical Engineering Journal*. Vol. 316, Pages 410-418. doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.118
- 2+, UV//Fe 2+ and UV//Fe 2+ processes: A comparative study". *Chemical Engineering Journal*. 218. Pages 376-83. [10.1016/j.cej.2012.12.055](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.055)
41. Bazinet, RP., Rao, JS., Chang, L., Rapoport, SI., & Lee, H-J., (2006). "Chronic carbamazepine decreases the incorporation rate and turnover of arachidonic acid but not docosahexaenoic acid in brain phospholipids of the unanesthetized rat: relevance to bipolar disorder". *Biological psychiatry*. Vol.59 , Issue 5. Pages 401-407.
42. Romero, A., Santos, A., Vicente, F., & González, C., (2010). "Diuron abatement using activated persulphate: effect of pH, Fe (II) and oxidant dosage". *Chemical Engineering Journal*. Vol. 162, Issue 1. Pages 257-265.
43. Al-Shamsi, MA., Thomson, NR., (2013). "Treatment of organic compounds by activated persulfate using nanoscale zerovalent iron". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 52, Issue 38. Pages 13564-13571.