

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

چکیده

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 $\text{pH} = 3$ ، غلظت ۵۰ mg/L رنگزا، غلظت ۵۰۰ mg/L نمک پرسولفات سدیم و غلظت ۱۰۰ mg/L نمک سولفات آهن (II) در فرایند پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} و حذف ۹۵ درصد رنگزا در $\text{pH} = 5$ ، غلظت ۲۰۰ mg/L رنگزا، غلظت ۵۰۰ mg/L نمک پرسولفات سدیم و غلظت ۱۰۰ mg/L نمک سولفات آهن (II) در فرایند الکترو پرسولفات با استفاده از دو الکتروود 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 ۰/۰۰۱۶ mg/L/min تا ۰/۰۴۸۷ mg/L/min می شود. 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) می شود.

کلمات کلیدی

رادیکال سولفات، فرایند الکتروشیمیایی، آهن دوظرفیتی، اسید آبی ۲۵، سینتیک

۱- مقدمه

رنگزها از آلاینده‌های متداول موجود در فاضلاب‌های صنایع نساجی و رنگریزی 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].

با اینکه در پژوهش انجام‌شده 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 تولیدشده 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 (حذف) و سرعت واکنش اکسیداسیون پایین در دمای اتاق و در غیاب کاتالیزور دارد. پرسولفات می‌تواند به روش‌های مختلف مانند گرما، اشعه UV، قلیائیت، کربن فعال و یون‌های فلزی فعال شود. فعال شدن پرسولفات که شامل ازهم‌گسیختگی پیوند O-O است، منجر تولید به رادیکال سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) 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 بصره 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 فعال‌شده 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 فعال‌شده توسط آهن صفر ظرفیتی را بررسی کردند که راندمان حذف غلظت $50 \text{ M}\mu$ آرسنیک در مدت‌زمان ۳۰ دقیقه برابر با ۹۶٪ بدست آمد [۱۷]. Izadifard و همکاران (۲۰۱۷) مطالعات خود را در زمینه کاهش سولفولان با استفاده از پرسولفات فعال‌شده با 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 فعال‌شده 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 ۵۰ mg/L ماده آلاینده حذف شد [۱۶]. Cai و همکاران (۲۰۱۸)، پژوهش خود را در زمینه اکسیداسیون الکتروشیمیایی اسید ۲ و ۴-دی کلروفتوکسی استیک با استفاده از پرسولفات فعال شده توسط فرایند الکتروشیمیایی انجام دادند که بیشترین راندمان حذف با مقدار ۹۶٪ در چگالی جریان ۵ mA/cm² بدست آمد [۲۰]. Li و همکاران (۲۰۱۸)، مطالعات خود را در زمینه کاهش ۲ و ۴-دی نیتروفل در محلول های آبی با استفاده از فرایند الکتروپرسولفات با آند از جنس آهن حلقوی ورقه ای انجام دادند که در مدت زمان ۱۵ دقیقه و غلظت پرسولفات ۵ 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 الکترو گرافیت در فرایند الکترو پرسولفات، هدف اصلی این پژوهش، مقایسه کارایی فرایند پرسولفات فعال شده توسط Fe²⁺ 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 روش ها

۲-۱ مواد

رنگزای مورد بررسی در این پژوهش، اسید آبی ۲۵ (با فرمول شیمیایی C₂₀H₁₃N₂NaO₅S، pH طبیعی ۸/۲ و جرم مولکولی ۴۱۶/۳۰۸ g/mol) بود که به طور گسترده برای رنگ کردن نساجی، چرم، کاغذ و سلولز استفاده می شود [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 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 پلکسی گلاس 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 می شد. در بازه زمانی انجام آزمایش، هر ۱۰ دقیقه یک بار نمونه برداری انجام می شد. قبل از قرائت نمونه ها و به منظور رفع اثر سوء احتمالی حضور لجن روی نتایج، نمونه ها به مدت ۱ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ rpm سانتریفوژ و مقادیر جذب رنگ باقی مانده در نمونه ها در طول موج بیشینه رنگزا (۶۰۲ nm) اندازه گیری می شدند. در آزمایشات مربوط به فرایند الکترو پرسولفات از الکترودهای گرافیت به ابعاد ۱۰×۶۰×۱۲ میلی متر به دلیل مقرون ب صرفه و خنثی بودن استفاده شد که به صورت عمودی و توسط میله فلزی عایق شده با پلاستیک ثابت می شدند. قبل از انجام هر آزمایش به منظور پاک کردن آلودگی های احتمالی هر دو الکترو توسط استن و آب مقطر شستشو داده می شدند.

آزمایشات مربوط به هر دو فرایند پرسولفات فعال شده با Fe²⁺ و الکترو پرسولفات، با هدف حذف رنگزا و COD، در شدت جریان برابر با ۵ A، غلظت الکترولیت برابر با ۱۶۰۰ mg/L، سطح مقطع مؤثر الکترودهای گرافیت برابر با ۳۰ cm²، فاصله الکترو برابر با ۳ cm و دور همزن ۱۰۰ rpm و مقادیر پارامترهای اندازه گیری شده منتخب براساس مراجع بررسی شده [۲۱-۲۳] مطابق با جدول ۱ انتخاب شدند. در این پژوهش از pH متر دیجیتالی Metrohm، اسپکتروفتومتر نوع UV-Visible مدل DR 4000 ساخت شرکت Hach، COD راکتور Hach، منبع تغذیه Megatek, MP-3005D و همزن مغناطیسی مدل H5-860 ساخت شرکت طیف آزما استفاده شد. نکته قابل ذکر اینکه کلیه آزمایشات در دمای C (۲۵±۱) 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.

¹ One Factor at a Time

جدول ۱: مقادیر پارامترهای بررسی شده

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

همچنین برای دو فرایند ذکر شده، 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].

$$C_0 - C_t = kt \quad (۳)$$

$$\ln(C_0/C_t) = kt \quad (۴)$$

$$1/C_t - 1/C_0 = kt \quad (۵)$$

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، ۹۴/۵، ۷۰/۵ و ۷۵ 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 راندمان حذف افزایش می‌یابد.

در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از یون پرسولفات که از Fe^{2+} برای فعال سازی و تولید رادیکال $SO_4^{\bullet-}$ استفاده می‌شود، pH هم بر گونه و حالت آهن موجود در محلول و هم بر واکنش‌های $S_2O_8^{2-}$ با آلاینده‌ها تأثیر می‌گذارد [۲۵]. براساس واکنش‌های ۶ و ۷، راندمان کاهش یافته در pHهای خیلی پایین، به این دلیل است که رادیکال $SO_4^{\bullet-}$ در شرایط خیلی اسیدی از بین می‌رود [۲۶].

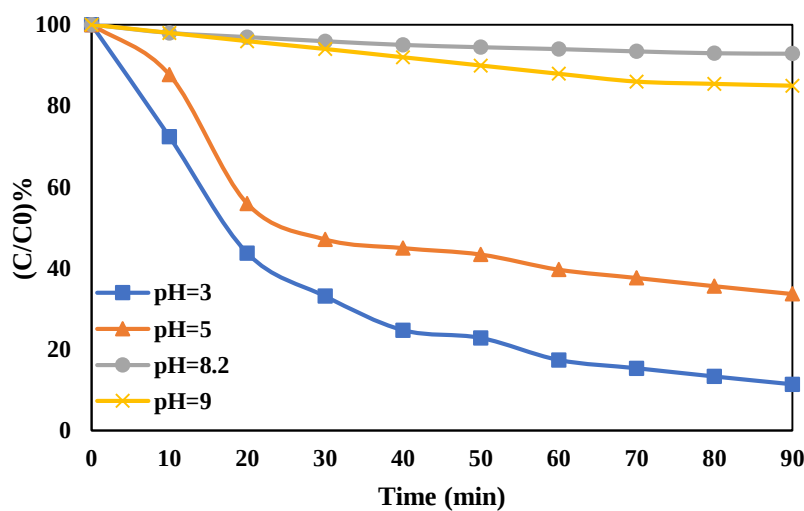


با افزایش تدریجی pH از شرایط اسیدی به محدوده قلیایی، بیشتر آهن موجود در سیستم اکسیداسیون مطابق با واکنش‌های ۸ و ۹، به Fe^{3+} تبدیل می‌شود و از آنجایی که تنها Fe^{2+} قادر به فعال سازی $S_2O_8^{2-}$ است، با کاهش نسبت Fe^{2+} به Fe^{3+} کارایی فرایند به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. همچنین در pHهای بالای ۴، حلالیت Fe^{2+} باقی مانده در محلول کاهش و آهن به حالت کلوئیدی در می‌آید. این پدیده نیز به نوبه خود میزان کارایی را کاهش می‌دهد [۲۷].

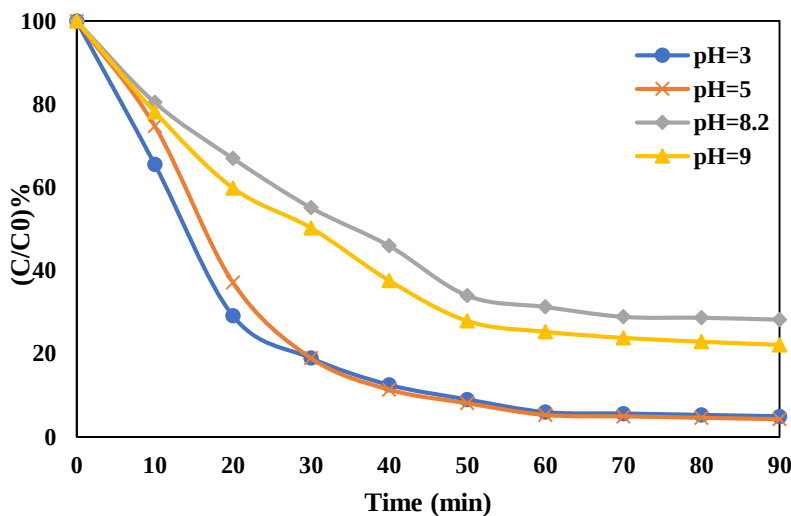


نکته قابل توجه این که با افزایش pH به بالای ۹، گونه‌های اوکسی هیدروکسیدهای فریک مطابق با واکنش‌های ۱۰ و ۱۱ تولید می‌شود که توانایی بسیار ناچیزی در فعال سازی $S_2O_8^{2-}$ دارند [۲۸].





(الف)



(ب)

شکل ۱: تغییرات غلظت رنگزا در واحد زمان در pHهای مختلف (الف) پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} ، (ب) الکترو پرسولفات
 ($[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]=300 \text{ mg/L}$ ، $[\text{Dye}]=50 \text{ mg/L}$ ، $[\text{Fe}^{2+}]=100 \text{ mg/L}$)

به طور کلی، در pHهای اسیدی، رادیکالهای $\text{SO}_4^{\bullet-}$ غالب هستند. در pH حدود ۹، هر دو رادیکال $\text{SO}_4^{\bullet-}$ و $\text{OH}^{\bullet}$ حضور دارند و در pHهای بالاتر از ۹، رادیکال $\text{OH}^{\bullet}$ غالب است. زمانی که از نمک پرسولفات سدیم به عنوان اکسیدکننده استفاده می‌شود، براساس واکنش ۱۲، علاوه بر رادیکال $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ، رادیکال $\text{OH}^{\bullet}$ نیز تولید می‌شود. بنابراین، راندمان حذف در pHهای بالا به دلیل واکنش رادیکال $\text{SO}_4^{\bullet-}$ با $\text{OH}^{\bullet}$ که منجر به مصرف بیشتر رادیکال $\text{SO}_4^{\bullet-}$ می‌شود، کاهش می‌یابد [۲۹].

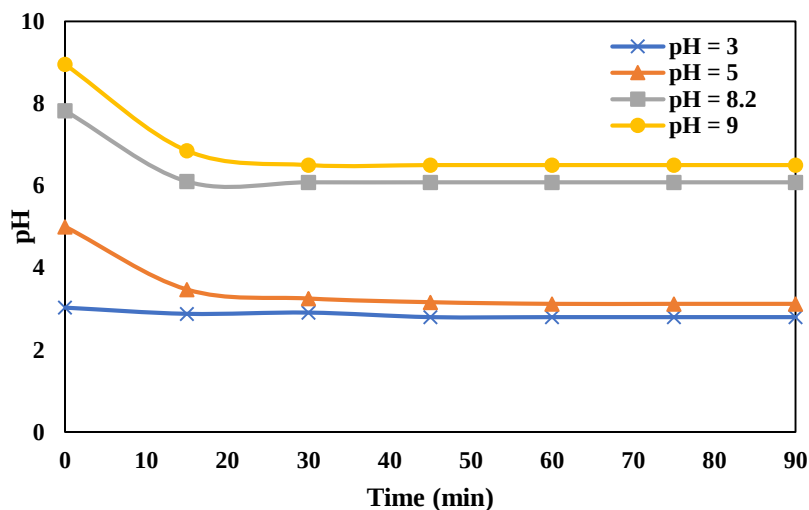


علاوه بر این، در زمان اکسیداسیون آلاینده، CO_2 به عنوان محصول نهایی در آب تولید می‌شود که در شرایط قلیایی می‌تواند به کربنات و بی‌کربنات تبدیل شود. متعاقباً، CO_3^{2-} و HCO_3^- ، رادیکال $\text{OH}^{\bullet}$ تولیدشده را از بین می‌برند و راندمان حذف آلاینده از طریق رقابت در واکنش با $\text{OH}^{\bullet}$ مطابق با واکنش‌های ۱۳ تا ۱۵ کاهش می‌یابد [۳۰].

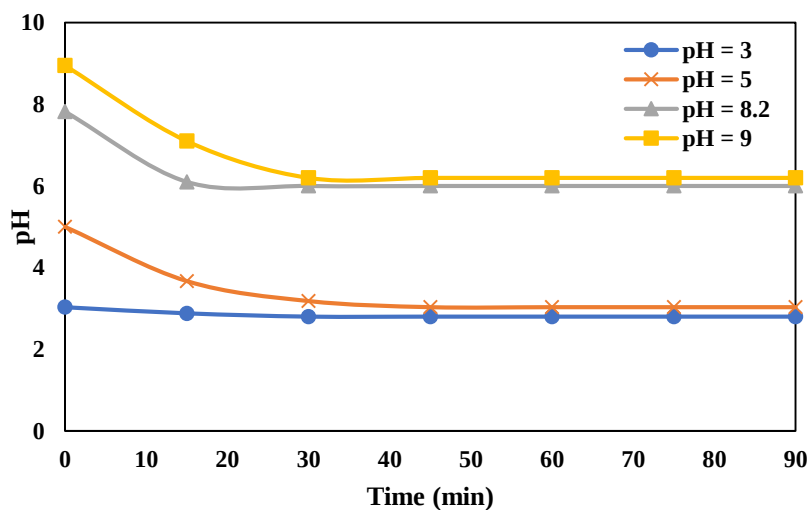




در طول تحقیق، تغییرات pH مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل‌های ۲ (الف) و ۲ (ب) ارائه شده است.



(الف)



(ب)

شکل ۲: تغییرات pH در طول زمان آزمایش (الف) پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} ، (ب) الکترو پرسولفات
 $([\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]=300 \text{ mg/L}, [\text{Dye}]=50 \text{ mg/L}, [\text{Fe}^{2+}]=100 \text{ mg/L})$

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 pH 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 می‌کند که به سرعت موجب کاهش pH محلول می‌شود (واکنش‌های ۱۶ و ۱۷).
- رادیکال $SO_4^{\bullet-}$ تشکیل شده، با H_2O و یا OH^- واکنش می‌دهد که منجر به تولید H^+ و کاهش غلظت OH^- و در نتیجه کاهش pH می‌شود (واکنش‌های ۱۸ و ۱۹).

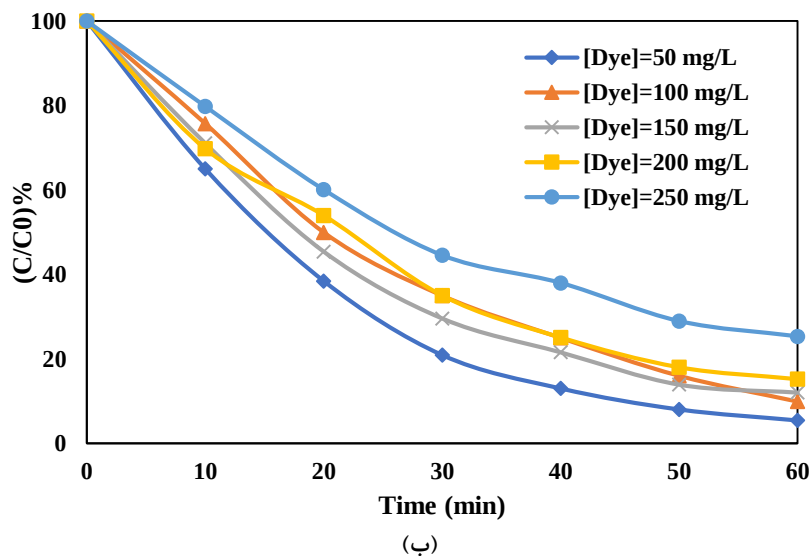
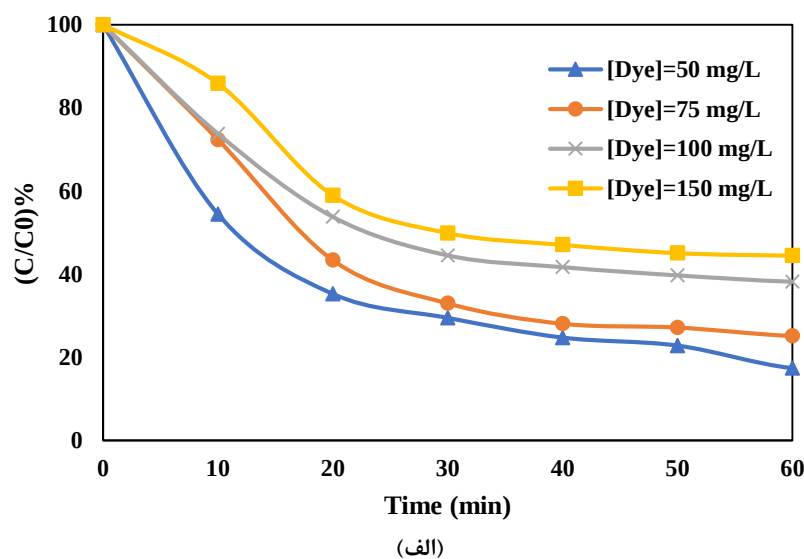


با توجه به توضیحات فوق و با در نظر گرفتن مسائل اقتصادی (کاهش میزان مصرف مواد شیمیایی به منظور تنظیم pH)، pHهای برابر با ۳ و ۵ به ترتیب برای سیستم پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} و الکترو پرسولفات به عنوان pH بهینه انتخاب شدند. همچنین با توجه به اینکه راندمان حذف رنگزا در هر دو سیستم در زمان‌های ۶۰ دقیقه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

۲-۳ تأثیر غلظت اولیه رنگزا

آزمایشات مربوط به تعیین غلظت اولیه بهینه رنگزا، در غلظت‌های 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 (ب) ارائه شده است.

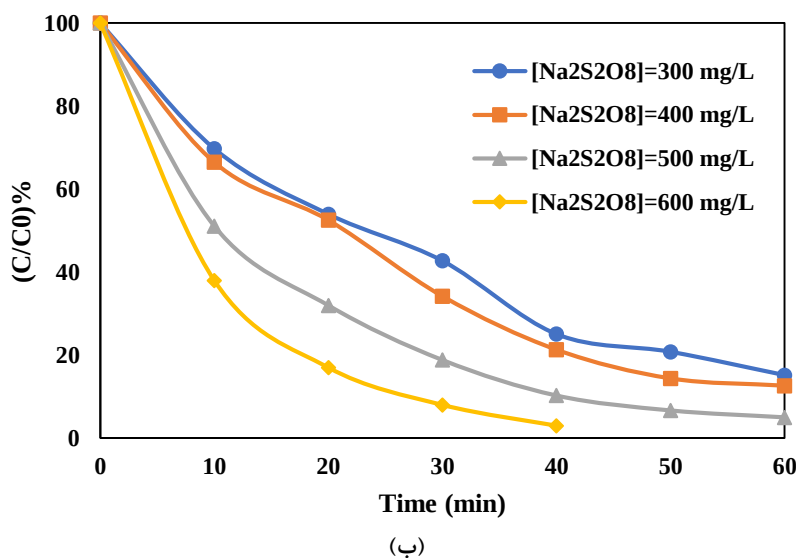
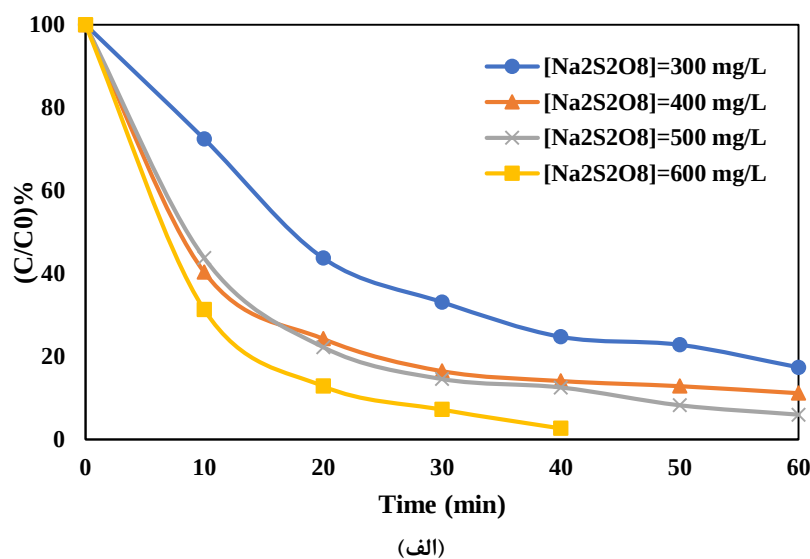
همان‌طور که در شکل ۳ (الف) مشاهده می‌شود، راندمان حذف رنگزا در سیستم پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} پس از گذشت ۶۰ دقیقه در غلظت‌های رنگزای ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برابر با ۸۲/۵، ۷۵، ۶۲ و ۵۵/۵ درصد می‌باشد. بنابراین با توجه به نتایج حاصل، مقدار غلظت اولیه بهینه رنگزا برابر با ۵۰ mg/L در سیستم پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} انتخاب شد. همچنین با توجه به شکل ۳ (ب)، راندمان حذف رنگزا در سیستم الکترو پرسولفات پس 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 مکان‌های فعال در دسترس Fe^{2+} ، رقابت می‌کنند. بنابراین واکنش بین کاتالیست و اکسیدکننده مختل می‌شود و راندمان حذف کاهش می‌یابد [۳۲]. اما Hassan و Hamid [۳۳]، گزارش کردند که با افزایش غلظت اولیه رنگزا راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد. این پدیده را می‌توان با استفاده از تئوری برخورد توصیف کرد. براساس این تئوری، با افزایش تعداد مولکول‌های رنگزا در واحد حجم، احتمال برخورد بین ماده آلی و گونه‌های اکسیدکننده افزایش می‌یابد که این امر منجر به افزایش راندمان حذف رنگزا می‌شود. با توجه به توضیحات فوق و در نظر گرفتن مسائل اقتصادی، ۲۰۰ mg/L به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد و در ادامه تحقیق مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۳: تغییرات غلظت رنگزا در واحد زمان برای مقادیر مختلف غلظت رنگزا
 (الف) پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} ($[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$ ، $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 300 \text{ mg/L}$ ، $\text{pH} = 3$)
 (ب) الکترو پرسولفات ($[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$ ، $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 300 \text{ mg/L}$ ، $\text{pH} = 5$)

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.



شکل ۴: تغییرات غلظت رنگزا در واحد زمان برای مقادیر مختلف غلظت نمک پرسولفات سدیم

(الف) پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} ($[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$ ، $[\text{Dye}] = 50 \text{ mg/L}$ ، $\text{pH} = 3$)

(ب) الکترو پرسولفات ($[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$ ، $[\text{Dye}] = 200 \text{ mg/L}$ ، $\text{pH} = 5$)

همان طور که در شکل ۴ (الف) ملاحظه می شود، راندمان حذف رنگزا در سیستم پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} پس از گذشت ۶۰ دقیقه برای غلظت های یون پرسولفات ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برابر با ۸۲/۵، ۸۹، ۹۲ و ۹۹ درصد می باشد و با افزایش غلظت اولیه یون پرسولفات، راندمان حذف نیز افزایش می یابد. بنابراین با توجه به نتایج حاصل، با وجود راندمان حذف بالای رنگزا در غلظت ۶۰۰ mg/L یون پرسولفات در مدت زمان ۴۰ دقیقه، با در نظر گرفتن مسائل اقتصادی مقدار غلظت اولیه بهینه یون پرسولفات برابر با ۵۰۰ 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 غلظت های مذکور به ترتیب برابر با ۸۵، ۸۷/۵، ۹۵ و ۹۷ درصد می باشد و با افزایش غلظت پرسولفات، راندمان حذف رنگزا افزایش می یابد. با توجه به اینکه اختلاف راندمان حذف رنگزا در غلظت های پرسولفات ۵۰۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر

کم است و با در نظر گرفتن مسائل اقتصادی، غلظت پرسولفات 500 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 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 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 آزادشده 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].



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

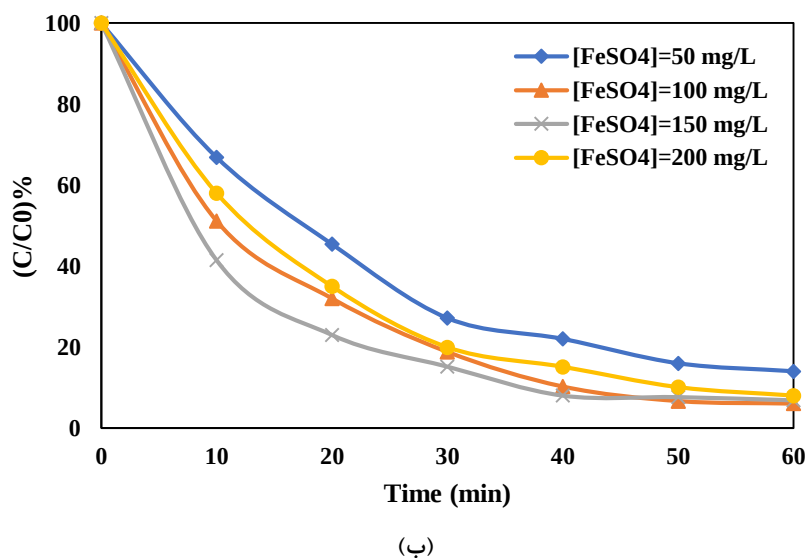
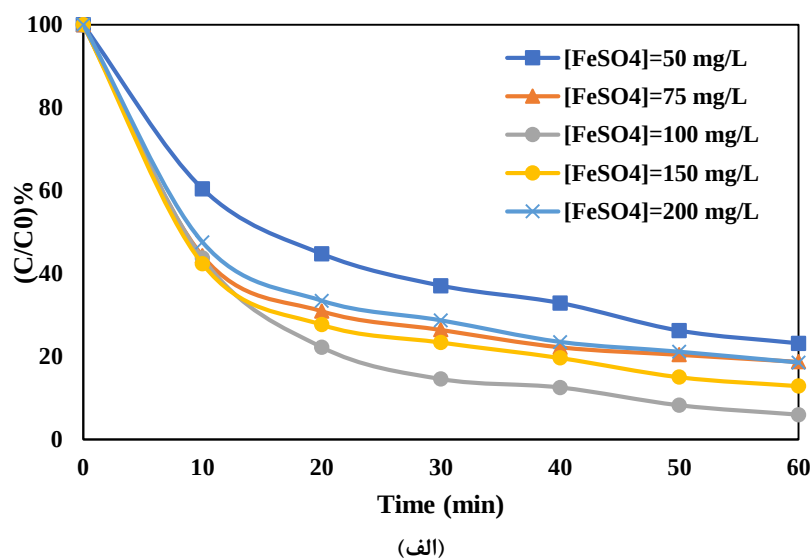
آزمایشات انجام‌شده به منظور تعیین مقدار غلظت بهینه کاتالیزور یون آهن (II)، در شرایط منتخب pH، غلظت رنگزا و غلظت یون پرسولفات بدست‌آمده از مراحل قبل انجام شد که نتایج در شکل ۵ (الف) و ۵ (ب) ارائه شده است. همانطور که در شکل ۵ (الف) ملاحظه می‌شود، راندمان حذف رنگزا در سیستم پرسولفات فعال‌شده با Fe^{2+} 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 50 mg/L تا 100 mg/L راندمان حذف رنگزا افزایش و از 100 mg/L تا 200 mg/L اندکی کاهش می‌یابد. در حذف رنگزای نارنجی G از محلول آبی با استفاده از پرسولفات فعال‌شده توسط آهن دوظرفیتی نیز Fe^{2+} دارای عملکرد دوگانه بود؛ به گونه‌ای که با افزایش غلظت یون از 0.5 mM تا 4 mM ، راندمان حذف آلاینده افزایش و پس از آن کاهش یافت و در شرایط بهینه (غلظت‌های 4 mM آهن دوظرفیتی و 4 mM یون پرسولفات و pH برابر با ۳/۵)، ۹۹٪ از رنگزا در مدت‌زمان ۳۰ دقیقه حذف شد [۳۵] زیرا با وجود اینکه آهن دوظرفیتی می‌تواند به طور مؤثری پرسولفات را فعال کند (واکنش ۲۱)؛ آهن سه‌ظرفیتی عملکرد نامناسبی در فعال‌سازی از خود نشان می‌دهد. البته با توجه به واکنش ۲۲، Fe^{3+} با استفاده از الکترون آزادشده 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 فعال‌شده 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 رباینده 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 100 mg/L به عنوان غلظت بهینه در سیستم‌های پرسولفات فعال‌شده با Fe^{2+} و الکترو پرسولفات انتخاب شد.



شکل ۵: تغییرات غلظت رنگزا در واحد زمان برای مقادیر مختلف غلظت نمک سولفات آهن (II)

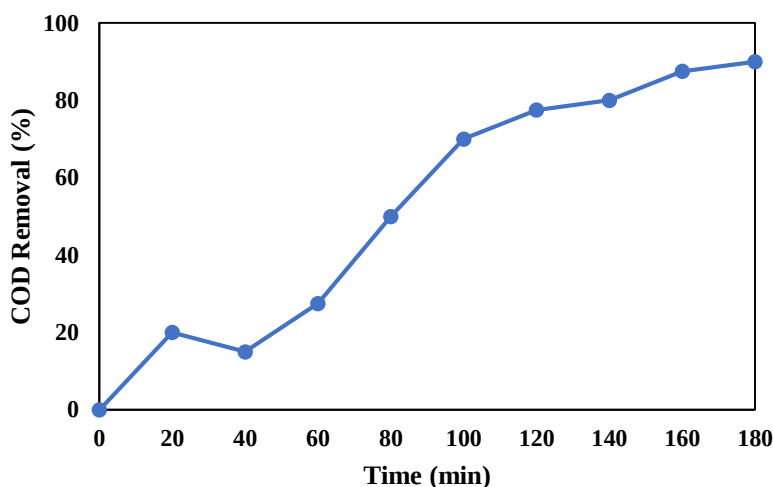
(الف) پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} ($\text{pH} = 3$, $[\text{Dye}] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 500 \text{ mg/L}$)

(ب) الکترو پرسولفات ($\text{pH} = 5$, $[\text{Dye}] = 200 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 500 \text{ mg/L}$)

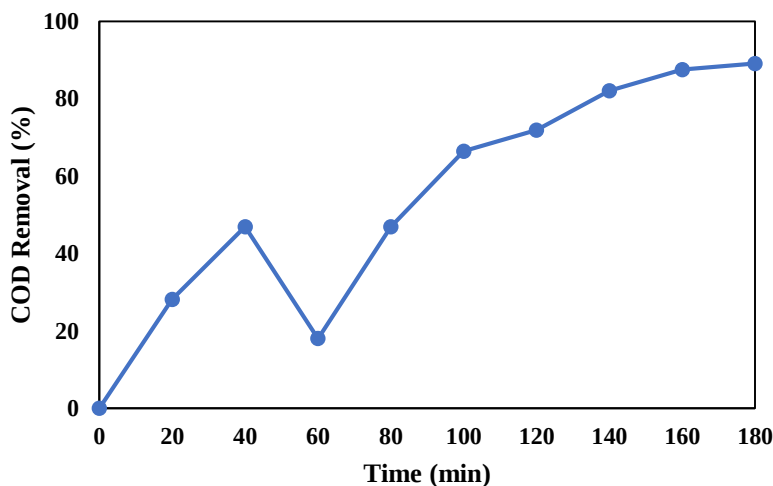
۵-۳ بررسی حذف COD رنگزا

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 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 ۴۰ mg/L (غلظت رنگزا ۵۰ mg/L) حذف شده درحالی‌که در سیستم الکتروپرسولفات با وجود چهار برابر شدن غلظت رنگزا و COD اولیه (به ترتیب ۱۲۸ mg/L و ۲۰۰ mg/L) درصد حذف مشابه (۸۹ درصد) در همان مدت حاصل شده

است که بیانگر قابلیت مناسب سیستم الکتروپرسولفات می‌باشد. زیرا رادیکال سولفات و هیدروکسیل تولیدشده 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 سخت‌تجزیه‌پذیری اسید آبی ۲۵ و تولید محصولات واسطه 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 ۱۶/۸ mM، با وجود حذف ۹۲/۱ درصد رنگزای اسید نارنجی ۲ به راندمان حذف ۷۵/۴ درصد COD در مدت زمان ۲۴ ساعت دست یافتند [۳۹]. Norzaee و همکاران (۲۰۱۸) نیز در pH برابر با ۵ و غلظت یون پرسولفات mM ۰/۵ با وجود حذف ۹۷/۲۵ درصد پنی سیلین G، موفق به حذف ۶۳/۲ درصد COD پس از ۷۵ دقیقه توسط پرسولفات فعال‌شده با گرما شدند [۱۹].



(الف)



(ب)

شکل ۶: راندمان حذف COD رنگزا

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

(ب) الکترو پرسولفات (pH = ۵, [Dye]=۲۰۰ mg/L, [Na₂S₂O₈] = ۵۰۰mg/L)

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 شده است.

جدول ۲: سینتیک فرایندهای پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} و الکترو پرسولفات		
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

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 0.0016 mg/L/min به 0.0047 mg/L/min شده است.

۴- نتیجه گیری

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 فعال کننده 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 احیاء Fe^{2+} ، مقدار لجن تولیدی کمتر از فرایند پرسولفات فعال شده با Fe^{2+} بود که منجر به کاهش هزینه بهره‌برداری شد.

۵- 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. 45(3) (2014) 930-936.
- [2] S. M. Ghoreishi, R. Haghighi, Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent, Chemical Engineering Journal. 95(1-3) (2003) 163-169.
- [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. 56(1-2) (2001) 81-87.
- [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 (2018) 651-669.

- [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*. 152(3) (2008) 1301-1308.
- [6] 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.
- [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*. (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*. 77(3) (2001) 247-255.
- [10] 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.
- [11] S. Yuan, P. Liao, A. N. Alshawabkeh, Electrolytic manipulation of persulfate reactivity by iron electrodes for trichloroethylene degradation in groundwater, *Environmental Science and Technology*. 48(1) (2013) 656-663.
- [12] H. Lin, J. Wu, H. Zhang, Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe³⁺/peroxydisulfate process, *Separation and Purification Technology*. 117 (2013) 18-23.
- [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*. 47(20) (2013) 11685-11691.
- [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 (2017) 927-932.
- [15] S. Wacławek, H.V. Lutze, K. Grübel, V.V. Padil, M. Černík, D.D. Dionysiou, Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review, *Chemical Engineering Journal*. 330 (2017) 44-62.
- [16] J. Liu, S. Zhong, Y. Song, B. Wang, F. Zhang, Degradation of tetracycline hydrochloride by electro-activated persulfate oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 809 (2018) 74-79.
- [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*. 5(4) (2017) 3983-3990.
- [18] M. Izadifard, G. Achari, C.H. Langford, Degradation of sulfolane using activated persulfate with UV and UV-Ozone, *Water Research*. 125 (2017) 325-331.
- [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*. 215 (2018) 316-323.
- [20] J. Cai, M. Zhou, Y. Liu, A. Savall, K.G. Serrano, Indirect electrochemical oxidation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid using electrochemically-generated persulfate, *Chemosphere*. 204 (2018) 163-169.
- [21] J. Li, Y. Ren, L. Lai, B. Lai, Electrolysis assisted persulfate with annular iron sheet as anode for the enhanced degradation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*. 344 (2018) 778-787.
- [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*. 207 (2015) 266-273.
- [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*. 11(4) (2017) 265-274.
- [24] L. Bu, S. Zhu, S. Zhou, Degradation of atrazine by electrochemically activated persulfate using BDD anode: Role of radicals and influencing factors, *Chemosphere*. 195 (2018) 236-244.
- [25] A. Rastogi, S.R. Al-Abed, D.D. Dionysiou, Sulfate radical-based ferrous–peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems, *Applied Catalysis*. 85(3-4) (2009) 171-179.
- [26] G. Zhen, X. Lu, Y. Zhao, X. Chai, D. Niu, Enhanced dewaterability of sewage sludge in the presence of Fe (II)-activated persulfate oxidation, *Bioresource Technology*. 116 (2012) 259-265.
- [27] 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.
- [28] L. Zhou, W. Zheng, 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*. 263 (2013) 422-430.
- [29] C. W. Wang, C. Liang, Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation, *Chemical Engineering Journal*. 254 (2014) 472-478.
- [30] C. Tan, N. Gao, Y. Deng, W. Rong, S. Zhou, N. Lu, Degradation of antipyrine by heat activated persulfate, *Purification*

Technology. 109 (2013) 122-128.

- [31] R. Idel-aouad, M. Valiente, A. Yaacoubi, B. Tanouti, M. López-Mesas, Rapid decolourization and mineralization of the azo dye CI Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction, *Journal of Hazardous Materials*. 186(1) (2011) 745-750.
- [32] N. Panda, H. Sahoo, S. Mohapatra, Decolourization of methyl orange using Fenton-like mesoporous Fe₂O₃-SiO₂ composite, *Journal of Hazardous Materials*. 185(1) (2011) 359-365.
- [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*. 321 (2017) 11-19.
- [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*. 72(1) (2010) 105-111.
- [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 (2014) 86-92.
- [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*. 20(7) (2013) 4947-4953.
- [38] A. Seidmohammadi, G. Asgari, L. Torabi, Removal of Metronidazole Using Ozone Activated Persulfate from Aqueous Solutions in Presence of Ultrasound, *Journal of Mazandaran University of Medical Science*, 26(143) (2016) 160-173.
- [39] C. Cai, Z. Zhang, H. Zhang, Electro-Assisted Heterogeneous Activation of Persulfate by Fe/SBA-15 for the Degradation of Orange II. *Journal of Hazardous Materials*. 313: 209-218.

Performance Comparison of Fe^{2+} Activated Persulfate and Electro-Persulfate Process in Acid Blue 25 Removal from Aqueous Solution: Operating Conditions and Reaction Velocity

ABSTRACT

The purpose of this study was to compare the performance of Fe^{2+} 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 min 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 Fe^{2+} 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 Fe^{2+} 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.

KEYWORDS

Sulfate radical, Electrochemical Process, Fe^{2+} , Acid Blue 25, Kinetic