

## The Ability of Sulfate Radicals Activated by Ozone Molecules in Degradation of Sodium Dodecyl Sulphate as Anionic Detergent (SDBS) from Synthetic Effluent

Samarghandi M<sup>1</sup>, Shahbazi Z<sup>2</sup>, Bahadori R<sup>3</sup>, Mehralipour S<sup>4</sup>, Chavoshi S<sup>5</sup>,  
Khanmohammadi S<sup>6</sup>, Mehralipour J\*<sup>7</sup>

1. Department of Environmental Health Engineering and Research Center for Health Science, Faculty of Health, Hamadan. University of Medical Science, Hamadan, I.R.IRAN
  2. Undergraduate degree of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Science, Tehran, I.R.IRAN
  3. M.Sc. Graduated of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Science, Tehran, I.R.IRAN
  4. M.Sc. Student of Chemical Engineering-chemosynthetic and catalytic, Kordestan University, Kordestan, I.R.IRAN
  5. MSc, Department of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, I.R.IRAN
  6. Undergraduate degree of Environmental Health Eng., Faculty of medicine, Saveh, Markazi, I.R.IRAN
  7. Ph.D candidate of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, I.R.IRAN. Research committee, Faculty of public health branch, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
- \* **Corresponding author.** Tel: +989120035907, Fax: +988138380509, E-mail: jamalmehralipour@yahoo.com

Received: Jan 28, 2017

Accepted: Dec 31, 2017

### ABSTRACT

**Background & objectives:** Conventional methods are not an efficient method in the removal of resistant organic pollution. Ozone molecules in the presence of anion persulfate can be used as an appropriate method for the removal of these pollutants. The aim of this study is to determine the efficiency of the combined process of ozone and radical sulfate in decomposition of SDBS and reduce the concentration of this pollutant in aqueous.

**Methods:** In this experimental study, use of semi-batch reactor by one liter volume was used semi-continuously. The effect of pH (3-11), concentration of persulfate (10-100 mM/L), concentration of O<sub>3</sub> (1-5 mg/L.hr) and initial concentration of SDBS (10-100 mg/L) were investigated. The kinetics of the reaction, effect of radical scavenger and COD removal in the proper conditions of the process was determined. The concentration of SDBS and COD were measured using a standard reference method.

**Results:** The efficiency of process in 40 minute was more than 97 percent while the process parameters were pH=3, initial concentration of SDBS was 10 mg/L, concentration of O<sub>3</sub> was 5 mg/L.hr and persulfate anions was 20 mM/L. By changing the parameters and the presence of radical scavenger, process efficiency decreased. The efficiency of COD removal in 70 minutes was 80 percent. The reaction kinetic followed by first order kinetic.

**Conclusion:** The ozonation process in the presence of persulfate anion due to the production of active persulfate radical can be suitable method for the removal of POPs such as SDBS. By this method, it is possible to increase the treatment of the wastewater containing this pollutant and reduce the organic loading to environment.

**Keywords:** Persulfate Anion; Ozone Gas; SDBS; Aqueous

## بررسی کارایی پرسولفات فعال شده با گاز ازن در تجزیه سورفکتانت آنیونی سدیم دودسیل بنزن سولفات (SDBS) از محیط‌های آبی

محمد رضا سمرقندی<sup>۱</sup>، زهرا شهبازی<sup>۲</sup>، رقیه بهادری<sup>۳</sup>، سعید مهرعلی پور<sup>۴</sup>، سونیا چاوشی<sup>۵</sup>، سعید خان محمدی<sup>۶</sup>، جمال مهرعلی پور<sup>۷\*</sup>

۱. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط و عضو مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.  
 ۲. دانش آموخته کارشناسی مهندسی بهداشت محیط. گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان  
 ۳. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران. تهران ایران  
 ۴. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی گرایش ترموسینتیک و کاتالیست، گروه مهندسی شیمی دانشگاه کردستان، سنندج، ایران  
 ۵. کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته پژوهش دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۶. دانش آموخته کارشناسی مهندسی بهداشت محیط. گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده علوم پزشکی ساوه، مرکزی، ایران  
 ۷. دانشجوی دکتری تخصصی (Ph.D) مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران؛ تهران، ایران. عضو کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران

\* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۳۵۹۰۷-۰۹۱۲۰-۰۸۱۳۴۵۳۴۵۱-۰۸۱۳۴۸۳۸۰۵۰۹. فکس: ۰۸۱۳۴۸۳۸۰۵۰۹. ایمیل: jamalmehralipour@yahoo.com

### چکیده

**زمینه و هدف:** حذف آلاینده‌های آلی مقاوم مانند دترجنت‌ها، با استفاده از روش‌های متداول دارای کارایی مطلوبی نمی‌باشند. مولکول ازن در حضور آنیون پرسولفات می‌تواند بعنوان یک فرایند مناسب در حذف اینگونه آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گیرد. هدف این مطالعه، تعیین کارایی فرایند تلفیقی ازن و رادیکال سولفات در تجزیه (SDBS) و کاهش غلظت این آلاینده در محیط‌های آبی می‌باشد.

**روش کار:** در این مطالعه تجربی، از محفظه ازن زنی به حجم ۱ لیتر به صورت نیمه پیوسته استفاده شد. تاثیر پارامترهای pH (۱۱-۳)، غلظت آنیون پرسولفات (۱۰۰-۱۰ mM/L)، غلظت ازن ورودی (۵-۱ mg/L.hr)، غلظت اولیه SDBS (۱۰۰-۱۰ mg/L) مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین سینتیک واکنش، تاثیر حضور رابنده رادیکال و میزان حذف COD در شرایط مناسب فرایند تعیین شد. اندازه‌گیری غلظت SDBS و COD بر اساس روش‌های ارائه شده در مرجع آزمایشات آب و فاضلاب صورت گرفت.

**یافته‌ها:** در شرایطی که پارامترهای فرایند pH=۳، غلظت اولیه SDBS ۱۰ میلی گرم در لیتر، غلظت ازن ورودی ۵ mg/L.hr، پرسولفات ۵۰ mM/L در مدت زمان ۴۰ دقیقه بود، کارایی فرایند بیش از ۹۷ درصد بدست آمد. با تغییر پارامترها از شرایط ذکر شده و حضور عوامل رابنده رادیکال، کارایی فرایند، کاهش یافت. کارایی حذف COD در شرایط بدست آمده، ۸۰ درصد در مدت زمان ۷۰ دقیقه گزارش شد. همچنین سینتیک فرایند از سینتیک درجه یک تبعیت می‌کرد.

**نتیجه‌گیری:** فرایند ازن زنی در حضور پرسولفات به دلیل تولید رادیکال‌های فعال پرسولفات، می‌تواند روش مناسبی برای حذف آلاینده‌های مقاوم مانند SDBS باشد و با کمک این روش می‌توان باعث افزایش تصفیه پذیری فاضلاب حاوی این آلاینده و کاهش بار آلی شد.

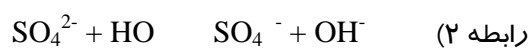
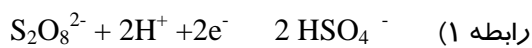
**واژه‌های کلیدی:** آنیون پرسولفات، گاز ازن، سدیم دودسیل بنزن سولفات، محیط‌های آبی

دریافت: ۹۵/۱۱/۹ پذیرش: ۹۶/۱۰/۱۰

**مقدمه**

عوامل سطحی<sup>۱</sup> مولکول‌هایی با یک سر آب دوست و یک دم آب گریز می‌باشند. این ترکیبات باعث افزایش حلالیت ترکیبات هیدروفوبیک در محلول‌های آبی می‌شوند (۱). بیشتر عوامل سطحی تجاری امروزی در دسته ترکیبات مقاوم در برابر تجزیه بیولوژیکی طبقه‌بندی می‌شوند. نکته مهم در مورد عوامل سطحی، محصولات تولیدی از تجزیه آنها است (۲). بیشترین نگرانی از عوامل سطحی به دلیل اثر آنها در کاهش کشش سطحی آب و متعاقب آن کاهش انتقال اکسیژن به آب می‌باشد. پدیده اوتریفیکاسیون از دیگر مشکلات مربوط به عوامل سطحی می‌باشد، این پدیده به دلیل افزایش فسفات در آب رخ می‌دهد. سورفکتانت آنیونی نفوذپذیری غشاهای را با قابلیتش برای نفوذ به غشاهای چربی افزایش می‌دهد. افزایش نفوذپذیری غشاء باعث حساسیت بیشتر سلول‌های بدن نسبت به مواد شیمیایی خارجی می‌گردد. در نتیجه به اپیدرم نفوذ می‌کند، این احتمال می‌رود که سلول‌های محافظتی مهم دچار آسیب گردند. سدیم دودسیل بنزن سولفانات<sup>۲</sup> (SDBS) با فرمول شیمیایی  $C_{18}H_{29}NaO_3S$  و جرم مولکولی برابر  $348/48$  گرم بر مول، جزء آلاینده‌های آلی مقاوم است که دارای کاربرد گسترده‌ای در صنایع تثبیت کلوئیدها، شستشوی فلزات، تولید مواد شوینده و فلوئاسیون مواد معدنی دارد. امروزه روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، یکی از مجموعه فرایندهای حذف عوامل سطحی از منابع آبی است (۳). یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) فرایند ازن‌زنی توام با حضور رادیکال‌های اکسیدکننده است. در بسیاری از موارد بکارگیری ازن به تنهایی برای حذف ترکیبات آلی مقاوم و تجزیه ناپذیر، دارای راندمان نسبتاً کمی است. ازن به تنهایی نمی‌تواند ترکیبات آلی را کاملاً اکسید کرده و باعث معدنی‌سازی شود (۴)، بنابراین

از فرایندهای ترکیبی مانند استفاده توام از ازن و هیدروژن پراکساید، ازن و اشعه فرابنفش، فرایند ازن‌زنی توام با فرایند فنتون و فرایند ازن‌زنی با کاتالیزور استفاده می‌شود (۵). رادیکال سولفات یکی از قویترین اکسیدکننده‌های محیط‌های آبی با پتانسیل  $2/67$  می‌باشد. رادیکال سولفات دارای ویژگی‌های خاص و منحصر بفرید از جمله بالابودن سرعت سینتیک، پایداری بیشتر در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل و وابستگی کمتر به مواد آلی طبیعی که خود سبب تاثیر بیشتر آن بر روی مواد آلی است می‌باشد (۶). تحت شرایط اتمسفری، اکسیداسیون پرسولفات تاثیر زیادی بر آلاینده‌های آلی ندارد. اما چنانچه از گرما، نور و یا یون‌های فلزی استفاده شود، واکنش پرسولفات بطور چشمگیری افزایش می‌یابد (۷). از مزایای استفاده از رادیکال سولفات، می‌توان به انحلال‌پذیری بالا در محیط‌های آبی، واکنش‌پذیری غیرانتخابی، پایداری نسبی در دمای محیط، واکنش با اکثر آلاینده‌ها با پایه آلی و پایداری شیمیایی در سیستم‌های آبی اشاره نمود (۸). رادیکال هیدروکسیل و رادیکال سولفات هر دو اکسیدکننده قوی محسوب می‌شوند. رادیکال سولفات تولیدشده از پرسولفات می‌تواند یک‌سری از واکنش‌های زنجیره‌ای رادیکال را که در آنها ترکیب آلی وجود دارد تخریب نماید (۹). در استفاده توام از فرایند ازن‌زنی و پرسولفات طبق معادله زیر رادیکال آزاد سولفات تولید می‌شود و باعث افزایش چشمگیر فرایند حذف آلاینده می‌گردد (روابط ۱ و ۲).



حمیدی و همکاران کارایی فرایند ازن / پرسولفات را در تثبیت شیرابه محل دفن مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه پارامترهای زمان واکنش، دوز ازن و پرسولفات و pH مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که در شرایط بهینه آزمایش راندمان حذف COD، رنگ و ازت آمونیاکی به ترتیب  $72/96$

<sup>1</sup> Surfactants

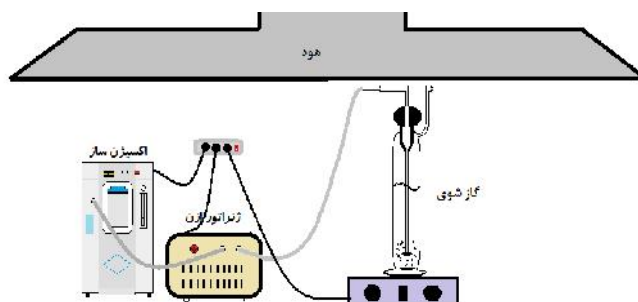
<sup>2</sup> Sodium Dodecyl Benzene Sulfate

توضیحات ارائه شده، هدف از این مطالعه بررسی توانایی رادیکال پرسولفات تولید شده از آنیون پرسولفات در حضور گاز ازن در تجزیه دترجنت آنیونی سدیم دودسیل بنزن سولفانات (SDBS) از محیط‌های آبی بود.

### روش کار

این مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی، در یک پایلوت که شامل دستگاه اکسیژن‌ساز مدل پورسا ساخت شرکت ARDA کشور فرانسه، ازن‌ساز مدل ۷-۹-۱۱۰۷۵ ساخت شرکت ARDA کشور فرانسه با توان تولید غلظت ۱ تا ۵ میلی گرم ازن در ساعت و گازشوی یک لیتری ساخت شرکت DURAN آلمان در زیر هود با تهویه مناسب مورد بهره‌برداری قرار گرفت. پودر سدیم دودسیل بنزن سولفانات با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد، سدیم هیدروکسید، اسیدسولفوریک، سولفات سدیم، پتاسیم پرسولفات، بافر سولفات، ریجنت دترجنت، تولوئن و ویال آماده COD از شرکت‌های مرک و سیگما آلدريج تهیه شد. طرح شماتیک پایلوت در شکل ۱ ارائه شده است.

و ۷۶ درصد است. در این مطالعه کارایی هر دو فرایند بصورت جداگانه مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که کارایی فرایندها بصورت مجزا کمتر از حالتی است که بصورت توأم استفاده می‌شود (۱۰). سالم و همکاران تاثیر فرایند ازن‌زنی ساده و ازن‌زنی همراه با پرسولفات بر روی افزایش کارایی تثبیت شبه هوازوی بیولوژیکی و خصوصیات محلول شیرابه مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه نسبت BOD<sub>5</sub>/COD از ۰/۰۳۴ به ۰/۰۴ و ۰/۲۹ به ترتیب در فرایند ازن‌زنی ساده و ازن/ پرسولفات به دست آمد (۱۱). رحمانی و همکاران کارایی فرایند ازن/ پرسولفات را در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین مورد بررسی قرار دادند. نتایج مطالعه نشان می‌دهد که در شرایط بهینه فرایند، این فرایند قادر است ۹۶ درصد از سیپروفلوکساسین اولیه را حذف نماید (۱۲). فرایند ازن‌زنی در حضور پرسولفات به دلیل مزایایی همچون، عدم اضافه نمودن ترکیبات خطرناک به محیط، عدم تولید ترکیبات مضر همچون لجن در طی فرایند، راهبری آسان و هزینه نسبتاً پایین بهره‌برداری نسبت به سایر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته دارای توجیه است. بر اساس



شکل ۱. طرح شماتیک پایلوت مورد استفاده

تا ۵mg/L.hr) بر اساس دفترچه راهنمای دستگاه، با استفاده از تنظیم میزان اکسیژن ورودی به دستگاه مولد گاز ازن انجام شد. تنظیم pH محلول با استفاده از اسیدسولفوریک و سدیم هیدروکسید یک نرمال صورت گرفت. بعد از شروع به کار در هر مرحله، محتویات داخل راکتور، توسط مگنت مغناطیسی با

در این مطالعه نمونه حاوی غلظت‌های مورد نظر از SDBS (۱۰ تا ۱۰۰ mg/L) با استفاده از محلول استوک (۱ gr در ۱۰۰۰mL آب دی یونایز) تهیه شد، همچنین غلظت‌های مورد نیاز  $S_2O_8^{2-}$  (۱۰ تا ۱۰۰mM/L) در طی مراحل مختلف آزمایش وارد محفظه واکنش گردید. تنظیم غلظت ازن ورودی (۱

غلظت اولیه SDBS برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت ازن برابر ۵ میلی‌گرم در ساعت از بازه زمانی صفر تا ثابت شدن کارایی فرایند، نمونه‌برداری صورت گرفت و در نهایت ۴۰ دقیقه بعنوان زمان واکنش مناسب تعیین شد. پس از این مدت زمان کارایی فرایند ثابت شد. در ادامه از این زمان برای هر یک از مراحل آینده استفاده شد.

#### تعیین تاثیر pH اولیه محیط بر کارایی فرایند

نتایج مطالعات تاثیر pH اولیه محیط ( $pH_i$ ) در pHهای ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ بر کارایی فرایند در نمودار ۱ نشان داده شده است. در این مرحله، غلظت اولیه SDBS برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان غلظت آنیون پرسولفات ۵۰ میلی‌مولار، غلظت ازن ورودی ۵ میلی‌گرم در ساعت و زمان واکنش مناسب ۴۰ دقیقه بود. نتایج حاکی از تاثیر گذاری بالای pH محیط بر کارایی فرایند است. بعد از ۴۰ دقیقه از واکنش و در  $pH=3$ ؛ حداکثر کارایی حذف ۹۷/۵۸ درصد بدست آمد. با افزایش pH تا محدوده خنثی کارایی فرایند کاهش یافت، به طوری که در pH برابر ۷ و بعد از گذشت ۴۰ دقیقه از فرایند؛ کارایی به ۶۸/۷۶ درصد رسید، اما با افزایش pH اولیه مجدداً افزایش راندمان حذف حاصل گردید و در pH برابر ۹ راندمان به ۷۶/۴۱ درصد رسید. در نهایت pH برابر ۳ بعنوان مقداری که دارای بالاترین کارایی است انتخاب شد. همچنین در پایان هر آزمایش pH نهایی ( $pH_f$ ) اندازه‌گیری شد، نتایج حاکی از تغییر pH نهایی در همه آزمایشات بود. تغییر pH برای نمونه‌های اسیدی بیشتر و برای نمونه‌های قلیایی کمتر بود. pH محیط در انتهای فرایند تا حدودی به pH خنثی نزدیک شد. در ادامه با افزایش غلظت آنیون پرسولفات به ۱۰۰ میلی‌مول بر لیتر راندمان به ۶۶/۹۶ درصد کاهش یافت. نتایج آزمون ANOVA ( $F=6/65$ ,  $p=0/019$ ) بیانگر آن بود که در این فرایند تغییرات pH بر راندمان حذف نیترات تأثیر گذار بوده است.

سرعت ۱۴۰ rpm هم‌زده شد. نمونه‌برداری در زمان‌های تعیین شده با استفاده از شیر تخلیه راکتور انجام گرفت. در این مطالعه از روش کلاسیک OFAT<sup>۱</sup> جهت بررسی پارامترهای مختلف بر کارایی فرایند استفاده شد. در ادامه مطالعه، اثر هم‌افزایی پارامترهای مورد مطالعه، اثر حضور رباینده رادیکال (ترت بوتانول)، سینتیک فرایند و میزان کارایی فرایند در حذف COD در شرایط بپینه مورد سنجش قرار گرفت. اندازه‌گیری غلظت SDBS، بر اساس روش شماره C-5540 که در کتاب مرجع آزمایشات آب و فاضلاب ارائه شده است، توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (DR6000) در طول موج ۶۲۵ نانومتر و برای اندازه‌گیری COD اولیه و پس از فرایند از روش Close Flux و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (DR6000) استفاده شد (۱۳) و با استفاده از رابطه ۳ میزان غلظت SDBS و COD در مراحل مختلف فرایند بدست آمد.

$$E (\%) = (C_i - C_f / C_i) \times 100 \quad \text{رابطه ۳}$$

$C_i$ : غلظت اولیه SDBS و COD حاصل از SDBS (میلی‌گرم در لیتر) /  $C_f$ : غلظت باقی‌مانده SDBS و COD حاصل از SDBS (میلی‌گرم در لیتر) /  $E$ : کارایی حذف SDBS و COD (درصد).  
در نهایت تجزیه و تحلیل با استفاده از نرم‌افزار SPSS-18 و آزمون‌های آماری تی<sup>۲</sup> و ANOVA با سطح معنی‌داری ۰/۰۵ انجام گرفت.

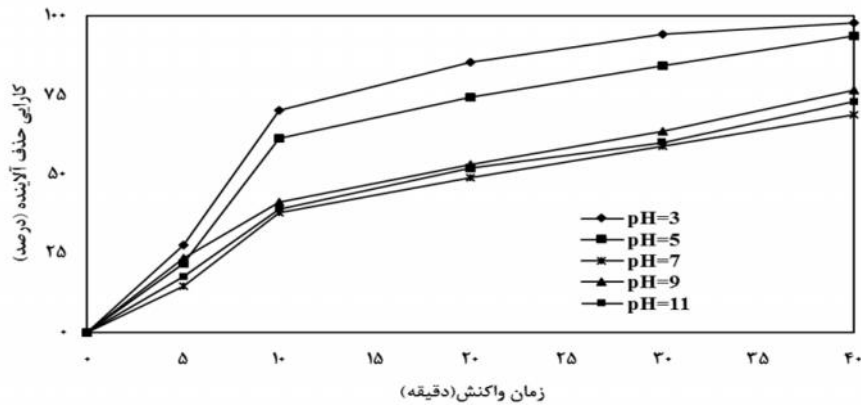
#### یافته‌ها

##### تعیین تاثیر زمان واکنش

در بخش نخست مطالعه جهت تعیین زمان مورد نیاز برای رسیدن به بالاترین کارایی فرایند در حذف، در شرایط یکسان و ثابت پارامترها که شامل pH برابر ۳، غلظت آنیون پرسولفات برابر ۵۰ میلی‌مولار بر لیتر،

<sup>۱</sup> One Factor at Time

<sup>۲</sup> T-Student

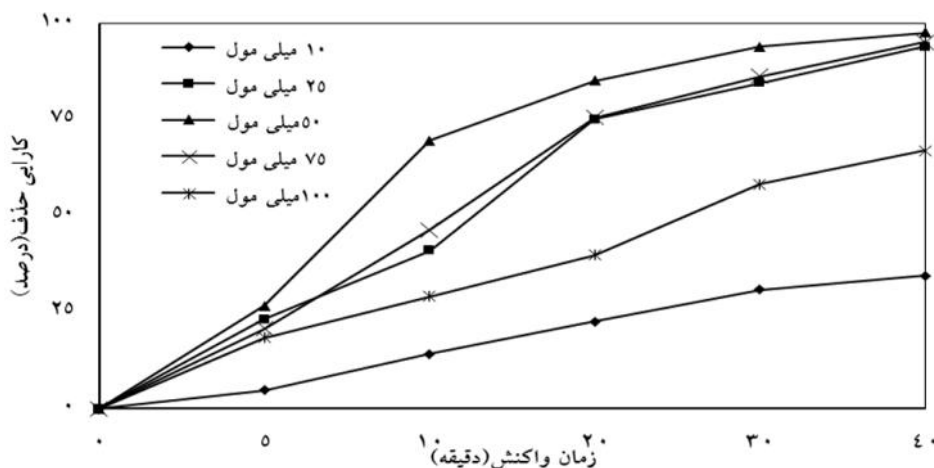


نمودار ۱. تاثیر pH محیط نسبت به زمان بر کارایی فرایند (غلظت اولیه SDBS = ۱۰ میلی گرم در لیتر؛ دوز پرسولفات = ۵۰ میلی مولار؛ غلظت ازن = ۵ میلی گرم در ساعت)

### تعیین تاثیر غلظت آنیون پرسولفات بر کارایی فرایند

پس از بررسی تاثیر pH محیط و تعیین pH مناسب و زمان واکنش مناسب، در مرحله بعد تاثیر حضور آنیون پرسولفات در محیط مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله از مطالعه که نتایج آن در نمودار ۲ ارائه شده است در pH برابر ۳ و زمان تماس ۴۰ دقیقه غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی مول در لیتر از آنیون پرسولفات به محیط واکنش اضافه گردید و میزان تاثیر این ماده بر حذف SDBS سنجیده شد. همانگونه که از نتایج بر می آید افزایش حضور آنیون پرسولفات بعنوان منبع تولید رادیکال سولفات تا حد خاصی؛ باعث افزایش تولید این

رادیکال شده و این رادیکال باعث تجزیه SDBS می گردد. در پایین ترین غلظت آنیون پرسولفات (۱۰ میلی مول بر لیتر) کارایی فرایند ۳۴/۳۴ درصد است که با افزایش غلظت به ۵۰ میلی مولار باعث افزایش کارایی حذف شده و راندمان به ۹۷/۵۵ درصد رسیده است و در ادامه با افزایش غلظت آنیون پرسولفات به ۱۰۰ میلی مول بر لیتر راندمان به ۶۶/۹۶ درصد کاهش یافت. نتایج آزمون ANOVA (F=۲/۱۵، p=۰/۰۴۹) بیانگر آن بود که در این فرایند تغییرات pH بر راندمان حذف نیترات تأثیر گذار بوده است.

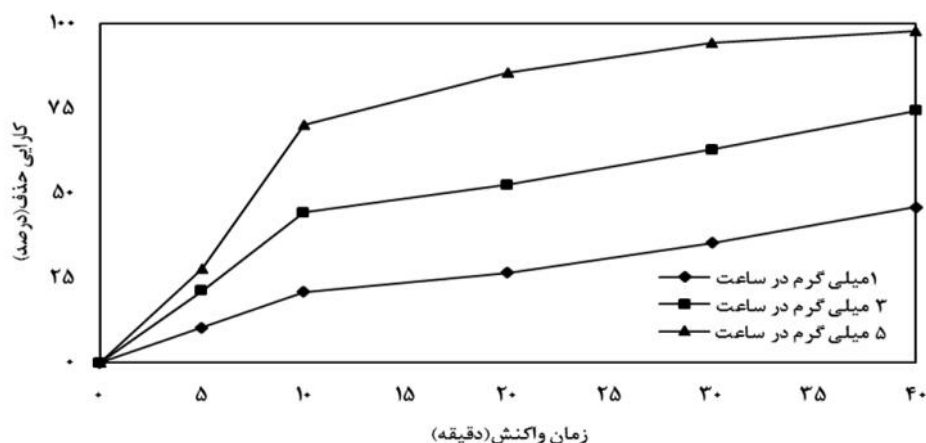


نمودار ۲. تاثیر غلظت آنیون پرسولفات نسبت به زمان بر کارایی فرایند (غلظت اولیه SDBS = ۱۰ میلی گرم در لیتر؛ pH=3؛ غلظت ازن ۵ میلی گرم در ساعت)

**تعیین تاثیر غلظت ازن ورودی بر کارایی فرایند**

در این بخش از مطالعه و در شرایط بهینه pH محیط برابر ۳، غلظت بهینه آنیون پرسولفات برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر و در مدت زمان ۴۰ دقیقه، غلظت‌های مختلفی از گاز ازن (۱، ۳ و ۵ میلی گرم در ساعت) وارد راکتور با غلظت SDBD برابر ۱۰ میلی گرم در لیتر شد و کارایی فرایند با تغییر این پارامتر سنجیده شد. نتایج ارائه شده در نمودار ۳ بیانگر این موضوع است که با افزایش غلظت ازن ورودی به محفظه واکنش راندمان کارایی افزایش می‌یابد بطوری که در غلظت برابر ۱ میلی گرم

ساعت حداقل کارایی فرایند (۴۲/۸۵٪) و در غلظت برابر ۵ میلی گرم در ساعت حداکثر کارایی فرایند (۹۷/۵۸٪) بدست آمد. و غلظت ۵ میلی گرم در ساعت بعنوان غلظت مناسب گاز ازن انتخاب شد. در ادامه با افزایش غلظت آنیون پرسولفات به ۱۰۰ میلی مول بر لیتر راندمان به ۶۶/۹۶ درصد کاهش یافت. نتایج آزمون ANOVA ( $F=۴/۳۸, p=۰/۰۳۱$ ) بیانگر آن بود که در این فرایند تغییرات pH بر راندمان حذف نیترات تأثیر گذار بوده است.

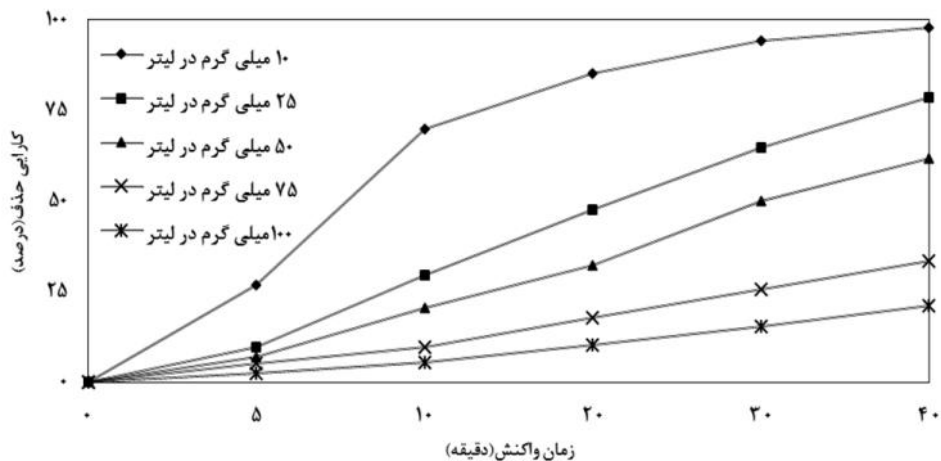


نمودار ۳. تاثیر غلظت ازن ورودی نسبت به زمان بر کارایی فرایند (غلظت اولیه SDBD=۱۰ میلی گرم در لیتر؛ pH=3؛ غلظت آنیون پرسولفات=۵۰ میلی مول بر لیتر)

**تعیین تاثیر غلظت اولیه SDBS بر کارایی فرایند**

در این بخش، در pH محیط (برابر ۳)، غلظت پرسولفات (۵۰ میلی مولار)، غلظت ازن ورودی (۵ میلی گرم در ساعت) و زمان واکنش ۴۰ دقیقه غلظت‌های مختلف SDBS (۱۰؛ ۲۵؛ ۵۰؛ ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) را وارد محیط واکنش نموده و کارایی فرایند بررسی شد. نتایج ارائه شده در نمودار ۴ بیانگر این موضوع است که با افزایش SDBS کارایی فرایند کاهش می‌یابد بطوری که در غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر حداکثر کارایی حذف مشاهده شد

که برابر ۹۷/۵۸ درصد است و با افزایش غلظت SDBS به ۱۰۰ میلی گرم در لیتر به ۲۱/۱۶ درصد کاهش یافت. در ادامه با افزایش غلظت آنیون پرسولفات به ۱۰۰ میلی مول بر لیتر راندمان به ۶۶/۹۶ درصد کاهش یافت. نتایج آزمون ANOVA ( $F=۸/۱۵, p=۰/۰۲۹$ ) بیانگر آن بود که در این فرایند تغییرات pH بر راندمان حذف نیترات تأثیر گذار بوده است.

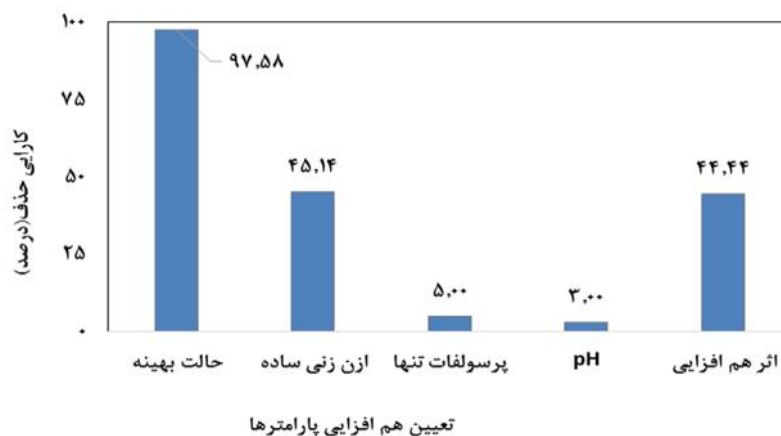


نمودار ۴. تأثیر غلظت اولیه SDBS نسبت به زمان بر کارایی فرایند (pH=3): غلظت آنیون پرسولفات ۵۰ میلی مولار؛ غلظت ازن ۵ میلی گرم در لیتر در نمودار ۴. تأثیر غلظت اولیه SDBS نسبت به زمان بر کارایی فرایند (pH=3): غلظت آنیون پرسولفات ۵۰ میلی مولار؛ غلظت ازن ۵ میلی گرم در لیتر در نمودار ۴.

### تعیین تأثیر هم‌افزایی ازن‌زنی ساده، آنیون پرسولفات، pH محیط بر کارایی فرایند

در این مرحله از مطالعه، بصورت جداگانه تأثیر پارامترهای مورد مطالعه در این فرایند مورد بررسی قرار گرفت. پارامتر ازن‌زنی ساده؛ غلظت پرسولفات؛ pH محیط، پارامترهای مهم این مطالعه می‌باشند که کارایی تفکیک شده هر کدام در نمودار ۵ نمایش داده شده است. هدف از این بخش، تعیین تأثیر نسبی هر کدام از پارامترها بر کارایی فرایند و اثر هم‌افزایی پارامترها است. همانگونه که در نمودار ۵ مشاهده می‌شود، در شرایط تعیین شده در مراحل قبل آزمایش که عبارت است از غلظت اولیه SDBS برابر ۱۰ میلی گرم در لیتر؛ pH برابر ۳؛ غلظت پرسولفات

برابر ۵۰ میلی‌مولار و زمان واکنش ۴۰ دقیقه کارایی فرایند در حالت حداکثری خود است و برابر ۹۷/۵۸ درصد است. اما هنگامی که تنها ازن‌زنی در این شرایط صورت می‌گیرد ۴۵/۱۴ درصد از SDBS را پرسولفات در شرایط فوق تنها ۵ درصد از SDBS را حذف نموده است و pH محیط به تنهایی ۳ درصد حذف SDBS دارد که احتمالاً مربوط به تغییر ساختار و جایگاه حلقه‌های بنزن می‌باشد. مجموع سه فرایند مجزا ۵۳/۱۴ درصد است و ۴۴/۴۴ درصد کمتر از فرایند تلفیقی ازن/ پرسولفات است که این مقدار بعنوان اثر هم‌افزایی حضور هم‌زمان گاز ازن و آنیون پرسولفات است.



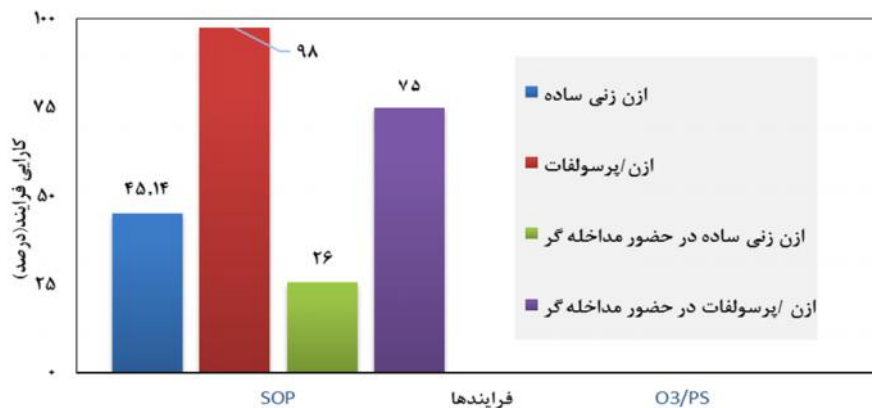
نمودار ۵. تعیین تأثیر متقابل پارامترهای مورد مطالعه بر روی یکدیگر در شرایط بهینه



**تعیین تاثیر حضور ترت بوتانول، تعیین کارایی فرایند در حذف COD و تعیین سینتیک فرایند**

در این بخش از مطالعه کارایی فرایند ازن زنی ساده و ازن زنی با آنیون پرسولفات، در حضور ترت بوتانول (۰/۱ مول بر لیتر) در محیط واکنش، مورد بررسی قرار گرفت. ترت بوتانول بعنوان شاخص رباینده رادیکال‌های آزاد اکسیدکننده از جمله رادیکال سولفات محسوب می‌شود. نمودار ۶ بیانگر تاثیر حضور این ترکیب بر کارایی فرایند است. یکی از روش‌های ساده، کم هزینه و در عین حال سریع در راستای تعیین میزان معدنی‌سازی در طی فرایند، آزمایش COD است. این آزمایش مشخص می‌کند که فرایند تا چه میزان باعث انجام کامل فرایند معدنی‌سازی و انجام کامل فرایند می‌شود. در این بخش، در شرایط تعیین شده آزمایش COD در

مدت زمان ۶۰ دقیقه (ثابت شدن میزان حذف COD) انجام شد و در نهایت حدود ۸۰ درصد COD اولیه حذف شد. در تمامی فرایندها جهت پی بردن به نحوه انجام واکنش حذف آلاینده؛ مطالعه سینتیک واکنش انجام شد. این بخش از مطالعه به مدل‌سازی و اجرای بهتر فرایند در مقیاس کاربردی کمک نمود. در این مطالعه جهت مطالعه سینتیک واکنش از سه مدل سینتیک درجه صفر؛ درجه یک و درجه دو استفاده شد که اطلاعات مربوط به سینتیک‌ها در جدول ۱ و نتایج مطالعات سینتیک فرایند در جدول ۱ و نمودار ۷ آمده است. همانگونه که مشاهده می‌شود سینتیک واکنش در فرایند مورد مطالعه از سینتیک درجه یک تبعیت می‌کند.



نمودار ۶. تاثیر حضور ترت بوتانول بر کارایی فرایند ازن زنی ساده و ازن زنی در حضور آنیون پرسولفات (pH=3، غلظت آنیون پرسولفات=۵ میلی‌مولار، SDBS=۱۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت ازن وردی=۵ میلی‌گرم در ساعت، زمان ۴۰ دقیقه)

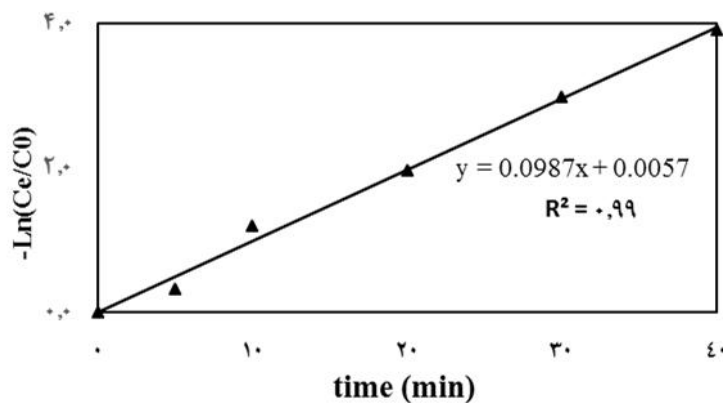
جدول ۱. معادله سینتیک‌های درجه صفر؛ یک و دو

مدل سینتیکی	معادله	شکل خطی
سینتیک درجه صفر	$r_c = dc / dt = K_0$	$C - C_0 = -K_0t$
سینتیک درجه یک	$r_c = dc / dt = K_1C$	$\ln C / C_0 = -K_1t$
سینتیک درجه دو	$r_c = dc / dt = K_2C^2$	$1/C - 1/C_0 = -K_2t$

جدول ۲. نتایج مطالعات سینتیک

سینتیک درجه صفر		سینتیک درجه یک		سینتیک درجه دو	
$R^2$	$K_0$	$R^2$	$K_1$	$R^2$	$K_2$
۰/۸۳۸۵	۳/۰۷	۰/۹۸۷	۰/۹۹	۰/۸۲	۰/۰۱۱۲

غلظت آلاینده (میلی‌گرم در لیتر) ۱۰

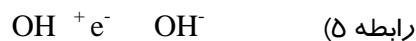


نمودار ۷. سینتیک درجه یک فرایند در شرایط بیبینه

### بحث

از پارامترهای تاثیر گذار بر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته؛ pH محیط است. سرعت واکنش‌های شیمیایی و گونه‌های تولیدی از رادیکال‌های اکسیدکننده و همچنین نوع اکسیداسیون به pH محیط بستگی دارد و بصورت مستقیم (اکسیداسیون مستقیم با مولکول ازن) یا غیر مستقیم (مهاک کردن شرایط جهت تولید یون‌های اکسیدکننده و سوپراکسایدها) بر فرایند تاثیر گذار است. در فرایندهای AOPs تغییرات pH از طریق تولید رادیکال‌ها بر میزان اکسیداسیون تاثیر گذار است (۱۵، ۱۴). در این فرایند pH محیط تعیین کننده میزان و نوع رادیکال‌های تولیدی مانند رادیکال‌های هیدروکسیل و سولفات است. در pH اسیدی (رابطه ۱)؛ یون هیدروژن به همراه عامل فعال کننده (مولکول ازن) باعث تولید رادیکال سولفات از آنیون پرسولفات می‌شود که قدرت اکسیدکنندگی قویتری نسبت به رادیکال هیدروکسیل و مولکول ازن دارد و به همراه مولکول ازن (اکسیداسیون مستقیم) باعث تخریب ماده آلی می‌گردد. از ویژگی‌های رادیکال سولفات می‌توان به داشتن عدد اکسیداسیون و احیای بالاتر نسبت به رادیکال هیدروکسیل، نیمه عمر بیشتر نسبت به رادیکال هیدروکسیل و توانایی غلبه بیشتر بر رباینده‌های رادیکال اشاره نمود. در pH اسیدی، شرایط تشکیل رادیکال سولفات بیشتر از رادیکال

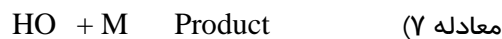
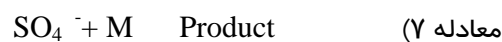
هیدروکسیل است. در pH قلیایی نیز رادیکال پرسولفات در حضور یون هیدروکسیل تولید می‌شود (معادله ۲) و به همراه رادیکال هیدروکسیل باعث از بین بردن آلاینده آلی می‌گردد اما چون شرایط محیطی بگونه‌ای است که تمایل به تشکیل رادیکال هیدروکسیل بیشتر از رادیکال سولفات است، افزایش کارایی به مانند pH اسیدی نیست. همچنین در pH قلیایی و در حضور یون هیدروکسیل گونه‌های ضعیف مانند مولکول آب و یون هیدروکسیل تولید می‌شود (رابطه ۴ و ۵) (۱۶).



بنابراین انتظار می‌رود که در pH اسیدی و قلیایی راندمان فرایند در حداکثر مقدار خود باشد که نتایج بدست آمده بیانگر این موضوع است. مطالعات پیشین سایر پژوهشگران نیز بیانگر این موضوع است که فرایند ازن/پرسولفات در pH اسیدی و هم کاران قلیایی دارای کارایی مناسبی است. عزیز و همکاران طی مطالعه‌ای که بر روی تثبیت شیرابه با فرایند ازن/پرسولفات انجام داده اند بالاترین کارایی فرایند را در pH برابر ۱۰ گزارش کردند که ۷۲ درصد COD شیرابه را حذف نموده است (۱۷). همچنین دنگ<sup>۱</sup> و همکاران بالاترین کارایی حذف COD و آمونیاک

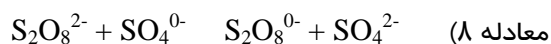
<sup>1</sup> Deng

توسط پرسولفات فعال شده را ۹۱ و ۱۰۰ درصد در pH برابر ۴ گزارش کرده‌اند (۱۸). آنیون پرسولفات با داشتن دو الکترون بعنوان یک اکسیدان قوی محسوب می‌شود که طی واکنش‌هایی در حضور فعال‌کننده‌ها باعث تولید رادیکال آزاد سولفات با قدرت اکسیداسیون و احیای بالا است که توان رقابت با مولکول ازن و رادیکال آزاد هیدروکسیل در اکسید کردن مواد آلی دارد (۱۹). آنیون پرسولفات دارای باندهایی هست که شبیه باندهای هیدروژن پراکساید است و تنها تفاوت آن حضور یک هیدروژن در هیدروژن پراکساید است که جایگزین  $SO_3$  شده است. از آنجایی که این ساختار دارای قابلیت جذب الکترون است، ابر الکترونی باند O-O به سمت  $SO_3$  کشیده شده و اتم اکسیژن از سمت H بار مثبت حمل می‌کند (۱۶). رادیکال پرسولفات تولیدشده یکی از تاثیرگذارترین عوامل اکسیدکننده است که توانایی تجزیه ترکیبات آلی مقاوم به دی‌اکسید کربن؛ آب و اسیدهای معدنی را دارد. این رادیکال نه تنها توانایی حمله به ترکیبات آلی به صورت مستقیم و تجزیه آنها را دارد بلکه قادر است به صورت غیرمستقیم با آب و یون‌های هیدروکسیل وارد واکنش شده و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید نماید که خود عامل مهمی در تجزیه مواد آلی به شمار می‌رود (روابط ۸-۶) (۲۰).



با افزایش غلظت ماده اکسیدکننده به بیش از مقدار بهینه؛ رادیکال پرسولفات از طرفی بعنوان رباینده رادیکال‌های هم‌نوع عمل کرده و به عاملی برای تبدیل رادیکال سولفات به پرسولفات و سایر گونه‌هایی که توانایی اکسیداسیون ضعیف دارند یا فاقد اکسیداسیون هستند، عمل می‌کند و بطور کلی باعث از بین رفتن رادیکال‌های سولفات می‌شود. نتایج

بدست آمده با مطالعه ژانگ<sup>۱</sup> و همکاران بر روی حذف بیس فنل آ با فرایند پرسولفات فعال شده که به روش الکتریکی انجام داده‌اند همخوانی دارد (۲۱). در این مطالعه با افزایش غلظت پرسولفات از ۱ به ۱۰ میلی‌مولار راندمان حذف بیس فنل آ از ۵۷/۵ درصد به ۹۹/۲ درصد رسیده است ولی با افزایش غلظت پرسولفات از ۱۰ به ۲۰ میلی‌مولار راندمان ثابت مانده است. همچنین مطالعات دیگر از این پژوهشگر بر روی حذف رنگ اسید اورنج ۷ با فرایند مذکور با افزایش غلظت پرسولفات از ۲ به ۱۲ میلی‌مولار راندمان افزایش یافته است و در ادامه ثابت مانده است (۲۲). این رفتار پرسولفات را می‌توان با واکنش زیر (معادله ۸) توصیف نمود.



بر اساس فرایندهای صنعتی و نوع منبع آلاینده، غلظت‌های مختلفی از آلاینده‌ها در محیط یافت می‌شوند که حضور SDBS در غلظت‌های مختلف در محیط امری بدیهی است. بنابراین تعیین تاثیر غلظت اولیه SDBS بر کارایی فرایندها از جمله فرایند مورد مطالعه و انتخاب روش مناسب بر اساس غلظت اولیه و کارایی فرایند امری ضروری است. بدیهی است که افزایش غلظت آلاینده در محیط باعث مصرف بیشتر مواد اکسیدان مانند رادیکال سولفات؛ رادیکال هیدروکسیل و مولکول ازن می‌شود. کاهش راندمان حذف با افزایش میزان حضور آلاینده را می‌توان اینگونه تفسیر نمود که در شرایطی که تمامی پارامترها از قبیل میزان ازن ورودی؛ غلظت پرسولفات و زمان واکنش ثابت است در این حالت میزان مشخص و ثابتی از رادیکال سولفات و مولکول ازن بعنوان عوامل اکسیدکننده تولید و وارد محفظه واکنش می‌شود زیرا میزان غلظت ازن ورودی و میزان آنیون پرسولفات موجود در محفظه واکنش ثابت می‌باشد. در این حالت غلظت اولیه آلاینده، بعنوان مصرف کننده عوامل اکسیدکننده افزایش

<sup>1</sup> Zhang

می‌یابد در نتیجه فرایند تجزیه آلاینده در غلظت‌های بالا به دلیل حضور بیشتر آلاینده در محیط بصورت کامل صورت نمی‌گیرد و باعث کاهش راندمان و تولید محصولات حد واسط می‌گردد. نتایج بدست آمده از این مطالعه با نتایج مطالعه آدریان<sup>۱</sup> و همکاران و هانگ<sup>۲</sup> و همکاران بر روی حذف سیپروفلوکساسین با فرایند ازن زنی کاتالیزوری همخوانی دارد و در این مطالعات نیز بالاترین کارایی فرایندها در پایین‌ترین مقدار سیپروفلوکساسین مشاهده شد (۲۴،۲۳). مطالعه تاثیر پارامترهای دخیل در مطالعه می‌تواند به خوبی رابطه متقابل بین پارامترها را مشخص نماید. در این مطالعه پارامترهای ازن بعنوان عامل اکسیدکننده مستقیم و عامل فعال‌سازی رادیکال هیدروکسیل و رادیکال سولفات، آنیون پرسولفات بعنوان منبع تولید رادیکال‌های سولفات، pH محیط بعنوان اصلی‌ترین پارامترهای تاثیرگذار بر فرایند محسوب می‌شوند. نتایج نشان داد که هر یک از پارامترها بصورت مجزا دارای راندمان خیلی پایین‌تری نسبت به استفاده توأم پارامترها می‌باشند. طی مطالعه‌ای که توسط ژانگ و همکاران در حذف بیس فل آ با استفاده از فرایند الکتروپرسولفات انجام شده است تاثیرگذاری پارامترهای پرسولفات به تنهایی؛ یون آهن سه ظرفیتی و پرسولفات؛ جریان الکتریکی (EC)؛ جریان الکتریکی و یون آهن سه ظرفیتی؛ جریان الکتریکی و پرسولفات و یون آهن سه ظرفیتی را مورد مطالعه قرار داده است و نتایج مطالعه وی نشان می‌دهد که بالاترین کارایی مربوط به استفاده از سه پارامتر پرسولفات؛ جریان الکتریکی و یون آهن سه ظرفیتی است (۲۱). افزایش میزان غلظت ازن به محفظه واکنش باعث افزایش غلظت ازن محلول در محیط می‌گردد و از آنجایی که ازن دارای نقش دو گانه بعنوان عامل تولیدکننده

رادیکال‌های اکسیدکننده و اکسیداسیون غیرمستقیم و اکسیداسیون مستقیم توسط خود مولکول ازن می‌باشد انتظار می‌رفت افزایش غلظت ازن ورودی به راکتور باعث افزایش کارایی فرایند شود که نتایج بدست آمده تاییدکننده این امر می‌باشند. مطالعه‌ای که توسط وانگ<sup>۳</sup> و همکاران بر روی رنگبری رنگ اسید نارنجی ۲ صورت گرفته است مشخص نمود که افزایش دبی ازن از ۳۵ به ۱۱۸ میلی‌گرم در لیتر باعث افزایش کارایی حذف از ۸۰ به ۹۸ درصد شد (۲۵). حضور رباینده‌های رادیکال در فرایندهای AOPs که تولیدکننده رادیکال اکسیدکننده می‌باشند یکی از مواردی است که باید مورد بررسی قرار گیرد. نتایج بیانگر این موضوع است که حضور این عوامل باعث مصرف رادیکال‌های اکسیدکننده و در نتیجه ایجاد رقابت با آلاینده مورد بررسی می‌شود. ترکیب ترت بوتیل بعنوان مصرف‌کننده بسیار قوی رادیکال‌های اکسیدکننده است که نسبت به سایر عوامل رباینده رادیکال با سرعت بالاتری ( $k_{\text{OH}}^{\text{[zard]}} = 5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ) وارد واکنش می‌گردد (۲۶). در پی واکنش ترت بوتیل الکل با رادیکال‌های اکسیدکننده، ترکیبات واسطی تولید خواهد شد که موجب خاتمه یافتن واکنش‌های زنجیره رادیکالی می‌گردد. این ماده به علت دارا بودن اثر رباینده قوی، به عنوان یک شاخص بسیار مناسب جهت واکنش‌های رادیکالی در نظر گرفته می‌شود. در حضور عوامل رباینده رادیکال، به علت وجود عوامل مداخله‌گر، ازن قادر به واکنش با گروه‌های هیدروکسیل نخواهد بود و در نتیجه واکنش‌های بعدی جهت تولید رادیکال‌های فعال مختل و کارایی حذف ماده آلی مورد نظر کاهش خواهد یافت. ما<sup>۴</sup> و همکاران (۲۷) حذف آتراین توسط فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حضور اکسید منگنز / تاثیر عوامل رباینده رادیکال را مورد بررسی قرار دادند. نتایج

<sup>3</sup> Wang<sup>4</sup> Ma<sup>1</sup> Adrian<sup>2</sup> Huang

فراایندهای متداول تصفیه آب و فاضلاب مقاوم هستند رو به افزایش است و از سوی دیگر حضور این ترکیبات حتی در غلظت‌های پایین دارای مضرات زیست محیطی و انسانی است، لذا استفاده از روش‌های نوین مانند اکسیداسیون پیشرفته در راستای حذف این آلاینده‌ها می‌تواند بسیار موثر عمل نماید. فرایند ازن‌زنی در حضور پرسولفات به دلیل تولید رادیکال‌های اکسیدکننده غیرانتخابی به دلیل قدرت اکسیداسیون بالا، عدم اضافه نمودن ترکیبات شیمیایی مضر، عدم تولید باقی‌مانده خطرناک و کارایی بالا در مدت زمان کوتاه راهبری به خوبی توانایی حذف SDBS را دارا می‌باشد.

### تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر با استفاده از منابع مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به انجام رسیده است که نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت کمال تشکر را دارند (شماره طرح مصوب ۹۳۰۷۱۲۸۴۵).

حاصله از این مطالعه بیانگر کاهش میزان حذف آرتزین در حضور ترت بوتیل الکل و بی‌کربنات به عنوان عوامل رباینده رادیکال بود، به‌طوری که در مدت زمان ۵ دقیقه و در حضور ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر ترت بوتانل، کارایی حذف آرتزین از ۱۰۰ به ۴۲ درصد کاهش یافت. همچنین در همین زمان و در حضور ۰/۵ گرم در لیتر بی‌کربنات، کارایی حذف کاهش پیدا کرده و از ۱۰۰ به ۸۰ درصد رسید. نتایج این بررسی نشان داد که عوامل رباینده رادیکال مانع از تشکیل رادیکال‌های فعال شده و در این بین ترت‌بوتیل الکل نسبت به بی‌کربنات دارای پتانسیل بازدارندگی بیشتری می‌باشد.

### نتیجه گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد pH، غلظت پرسولفات، ازن ورودی به راکتور، زمان واکنش و غلظت اولیه آلاینده تاثیر چشمگیری در کارایی فرآیند دارد. از آنجایی که امروزه حضور آلاینده‌های آلی انسان ساخت که در برابر تجزیه بیولوژیکی و

### References

- 1- Shahbazi R, Kasra-Kermanshahi R, Gharavi S, Moosavi-Nejad Z, Borzooee F. Optimal conditions for enhancing sodium dodecyl sulfate biodegradation by *Pseudomonas aeruginosa* KGS. *Progress in Biological Sciences*. 2013;3(2):107-15.
- 2- Ambily P. Biodegradation of Anionic surfactant Sodium Dodecyl Sulphate (SDS) and analysis of its metabolic products. 2014. 2016;7(2):117-25
- 3- Méndez-Díaz J, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Canonica S, Von Gunten U. Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals. *Chemical Engineering Journal*. 2010;163(3):300-6.
- 4- Beltrán FJ, Rivas FJ, Montero-de-Espinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous  $TiO_2$ / slurry reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2002;39(3):221-31.
- 5- Lucas MS, Peres JA, Puma GL. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O-3, O-3/UV and O-3/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology*. 2010;72(3):235-41.
- 6- Bennedsen LR, Muff J, Sogaard EG. Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate. *Chemosphere*. 2012;86(11):1092-7.
- 7- Li H, Wan J, Ma Y, Wang Y, Huang M. Influence of particle size of zero-valent iron and dissolved silica on the reactivity of activated persulfate for degradation of acid orange 7. *Chemical Engineering Journal*. 2014;237:487-96.
- 8- Masomboon N, Ratanatamskul C, Lu M-C. Chemical oxidation of 2, 6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent. *Journal of hazardous materials*. 2010;176(1):92-8.

- 9- Gu ZY, Zhong Z, Qiu Z, Sun FC, Zhang ZL. Potential for Persulfate Degradation of Semi Volatile Organic Compounds Contamination. *Advanced Materials Research*. 2013;651:109-14.
- 10- Abu Amr SS, Aziz HA, Adlan MN. Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process. *Waste Management*. 2013.
- 11- Amr A, Salem S, Aziz HA, Adlan MN, Alkassab J. Effect of ozone and ozone/persulfate processes on biodegradable and soluble characteristics of semiaerobic stabilized leachate. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2013.
- 12- Rahmani A, Shabanlo A, Majidi S, Tarlani AM, Mehralipour J. Efficiency of ciprofloxacin (CIP) removal from pharmaceutical effluents using the ozone/ persulfate (O<sub>3</sub>/PS) process. 2016.
- 13- Way C. Standard methods for the examination of water and wastewater. 2012.
- 14- Rahim Poursan S, Abdul Raman AA, Wan Daud WMA. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*. 2014;64:24-35.
- 15- Cheng X, Guo H, Liu H, Liu Y, Yang Y, Zhang Y. Performance and mechanism on degradation of estriol using O<sub>3</sub>/PS process. *Ozone: Science & Engineering*. 2016;38(5):358-66.
- 16- Cong J, Wen G, Huang T, Deng L, Ma J. Study on enhanced ozonation degradation of par-chlorobenzoic acid by peroxydisulfate in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 2015;264:399-403.
- 17- Abu Amr SS, Aziz HA, Adlan MN. Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process. *Waste management*. 2013;33(6):1434-41.
- 18- Deng Y, Ezyske CM. Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate. *Water research*. 2011;45(18):6189-94.
- 19- YANG S, WANG P, YANG X, WEI G, ZHANG W, Shan L. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation. *Journal of Environmental Sciences*. 2009;21(9):1175-80.
- 20- Ta N, Hong J, Liu T, Sun C. Degradation of atrazine by microwave-assisted electrodeless discharge mercury lamp in aqueous solution. *Journal of hazardous materials*. 2006;138(1):187-94.
- 21- Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe<sup>3+</sup>/peroxydisulfate process. *Separation and Purification Technology*. 2013;117:18-23.
- 22- Wu J, Zhang H, Qiu J. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe<sup>2+</sup>/peroxydisulfate process. *Journal of hazardous materials*. 2012;215:138-45.
- 23- Sui M, Xing S, Sheng L, Huang S, Guo H. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. *Journal of hazardous materials*. 2012;227:227-36.
- 24- Prieto A, Möder M, Rodil R, Adrian L, Marco-Urrea E. Degradation of the antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin by a white-rot fungus and identification of degradation products. *Bioresource technology*. 2011;102(23):109-15.
- 25- Bakheet B, Yuan S, Li Z, Wang H, Zuo J, Komarneni S, et al. Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater. *Water research*. 2013;47(16):6234-43.
- 26- Freshour A, Mawhinney S, Bhattacharyya D. Two-phase ozonation of hazardous organics in single and multicomponent systems. *Water research*. 1996;30(9):1949-58.
- 27- Ma J, Graham NJ. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of humic substances. *Water Research*. 1999;33(3):785-93.