

Research Paper

مقاله پژوهشی

Optimizing Sulfate Radical Based Advanced Oxidation Process for Reducing Effluent Organic Matter of Pulp and Paper Mill Wastewater Using Response Surface Method

بهینه‌سازی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته رادیکال سولفاتی برای کاهش مواد آلی فاضلاب کارخانه خمیر و کاغذ با استفاده از روش سطح پاسخ

Ali Tahmasebi¹, Mohammad Hossein Sarrafzadeh^{2*} and Seyed Behnam Ghaffari³

علی طهماسبی^۱، محمدحسین صرافزاده^{۲*} و سید بهنام غفاری^۳

1- M.Sc., UNESCO Chair on Water Reuse, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

۱- کارشناس ارشد، کرسی یونسکو در بازیافت آب، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده‌گان فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

2- Professor, UNESCO Chair on Water Reuse, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

۲- استاد، کرسی یونسکو در بازیافت آب، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده‌گان فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

3- Post Doctoral Researcher, UNESCO Chair on Water Reuse, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

۳- پژوهشگر پسا دکترا، کرسی یونسکو در بازیافت آب، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده‌گان فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

* Corresponding Author, Email: sarrafzdh@ut.ac.ir

* نویسنده مسئول، ایمیل: sarrafzdh@ut.ac.ir

Received: 11/12/2022

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۲۰

Revised: 14/01/2023

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۱/۰۱/۲۴

Accepted: 21/01/2023

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۰۱

© IWWA

© انجمن آب و فاضلاب ایران

Abstract

چکیده

The pulp and paper industries are one of the largest water-consuming industries in the world. The high organic load of wastewater makes conventional treatment methods like biological and coagulation, ineffective for making the discharge effluent meet environmental standards. Advanced oxidation processes have been considered a promising solution due to their high oxidation power and low operating cost compared to other methods. These processes based on the type of radical production have different types, which are divided into two main categories of hydroxyl radicals and sulfate radicals, which are selected depending on the conditions and their purpose. In this research, by using the Response Surface Method (RSM) experiment design, sulfate radical efficiency, the initial oxidizing concentration and pH were optimized. To investigate the effect of factors, Chemical Oxygen Demand (COD) removal was measured at the end of each experiment as an index for organic pollutant removal. In the maximum state with this method, 75% of the initial COD can be removed. In the economic optimal mode, with the initial dimensionless peroxy-disulfate dose = 0.407 and initial pH = 8.37, COD removal% = 53.53% is demonstrated.

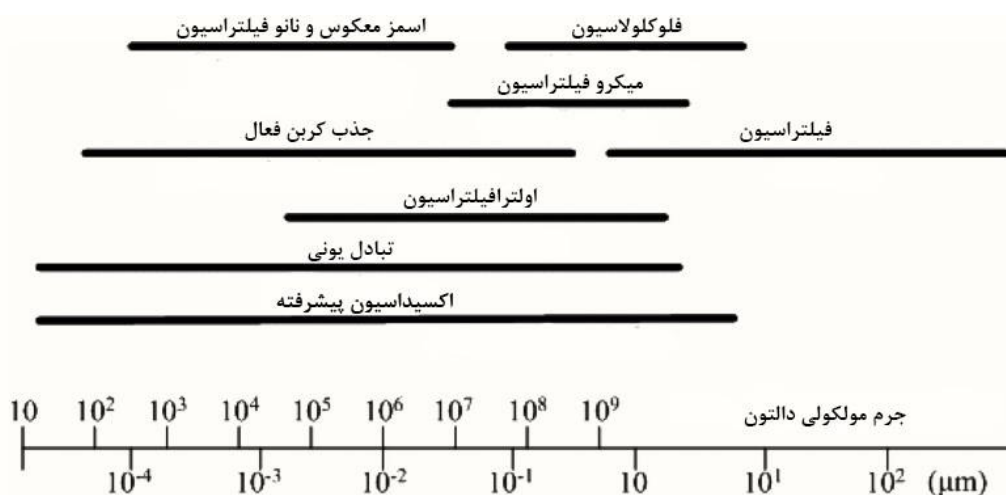
صنایع خمیر و کاغذ به‌عنوان یکی از بزرگ‌ترین صنایع مصرف‌کننده آب در دنیا شناخته می‌شوند و تصفیه فاضلاب آن‌ها به دلیل داشتن بار آلی بالا با روش‌های مرسوم تصفیه فاضلاب نظیر تصفیه بیولوژیکی و ته‌نشینی نمی‌تواند به استانداردهای مطلوب محیط‌زیستی برسد. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به‌عنوان راه‌حلی مطلوب، به دلیل داشتن قدرت بالای اکسندگی و هم‌چنین هزینه عملیاتی پایین در مقایسه با سایر روش‌ها، مورد توجه قرار گرفته‌اند. این فرآیندها انواع متفاوتی دارند که براساس نوع تولید رادیکال‌ها به دو دسته اصلی رادیکال‌های هیدروکسیلی و رادیکال‌های سولفاتی تقسیم می‌شوند و بسته به شرایط و هدف به‌کارگیری آن‌ها، انتخاب می‌شوند. در این تحقیق با استفاده از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ (RSM) دو عامل غلظت اولیه اکسید کننده و pH در کارایی روش رادیکال سولفاتی بهینه‌سازی شد. برای بررسی هر کدام از پارامترهای موثر، حذف مواد آلی برحسب اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) در پایان هر آزمایش اندازه‌گیری شد. با استفاده از این روش در حالت بیشینه می‌توان مقدار ۷۵ درصد از COD اولیه موجود را حذف کرد. در حالت بهینه اقتصادی با غلظت اولیه بدون بعد پروکسی دی‌سولفات ۰/۴۰۷ و pH اولیه ۸/۳۷، درصد حذف COD برابر ۵۳/۵۳ درصد به دست آمد.

Keywords: Advanced oxidation process, Sulfate radical, Pulp and paper mill wastewater, Optimization, Response surface method.

کلمات کلیدی: اکسیداسیون پیشرفته، رادیکال سولفاتی، فاضلاب کارخانه خمیر و کاغذ، بهینه‌سازی، روش سطح پاسخ.

از بین رفتن ماهی‌ها و پلانکتون‌های موجود در آب می‌شود و در صورت رهاسازی در خاک تأثیر عمیقی بر روی اکوسیستم خاک می‌گذارد (Oller et al., 2011). برای تصفیه فاضلاب کارخانه‌های خمیر و کاغذ اغلب روش‌های لخته‌سازی/ته‌نشینی و زیستی، مانند سیستم لجن فعال، به ترتیب به‌عنوان تصفیه اولیه و تصفیه ثانویه در فرآیند تصفیه استفاده می‌شوند (Carvalho Neves et al., 2020). این روش‌ها به‌خاطر هزینه عملیاتی کم، زیست‌سازگاری و کارایی مناسب تقریباً در تمامی واحدهای تصفیه به‌کار می‌روند. اما با توجه به بار آلی بسیار بالا، حضور مواد سمی و عدم زیست‌تخریب‌پذیری آن‌ها، که در فاضلاب‌های صنعتی از جمله فاضلاب صنایع خمیر و کاغذ وجود دارد، روش‌های لخته‌سازی/ته‌نشینی و زیستی، بخصوص برای فاضلاب واحدهای رنگ‌زدایی و سفیدسازی، نمی‌توانند فاضلاب را به استانداردهای لازم برای تخلیه در محیط‌زیست برسانند (Anandan et al., 2020; Pokhrel and Viraraghavan, 2004). در نتیجه ناچار به استفاده از سایر فرآیندهای تصفیه است. روش‌های مرسوم دیگر نظیر روش‌های جذبی و غشائی نیز در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند (Pokhrel and Viraraghavan, 2004). شکل ۱ روش‌های تصفیه مرحله سوم را با توجه به توزیع جرم مولکولی بار آلی فاضلاب نشان می‌دهد (Shon et al., 2006).

در دنیای امروز و با توجه به مشکلاتی نظیر تغییر شرایط آب و هوایی و افزایش چشمگیر دمای کره زمین، مشکل آب به یکی از جدی‌ترین مشکلات پیرامون زندگی بشر تبدیل شده است. از این‌رو کاهش مصرف آب و به‌کارگیری الگوهای مختلف تصفیه آب و فاضلاب توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است (Samsami et al., 2020). کارخانه‌های خمیر و کاغذ یکی از عمده‌ترین مصرف‌کنندگان آب شیرین هستند به‌طوری‌که پس از صنایع معدنی و شیمیایی رتبه سوم مصرف آب را به خود اختصاص داده‌اند (Oller et al., 2011). به‌خاطر استفاده این صنعت از موادی مانند جوهر، رزین‌های اسیدی، کلرین، لیگنین و هالیدهای آلی^۱ در فرآیند تولید کاغذ، ترکیبات آلی و معدنی زیادی در فاضلاب نهایی وجود دارد که باعث می‌شوند شاخص‌های اکسیژن‌خواهی شیمیایی^۲، اکسیژن‌خواهی بیولوژیکی^۳، سمیت، ذرات معلق و رنگ فاضلاب دفعی بالا باشد (Samsami et al., 2020). فاضلاب این کارخانه‌ها در صورت عدم تصفیه می‌تواند مشکلات و آلودگی‌های محیط‌زیستی مثل رشد لجن و مشکلات حرارتی را ایجاد کند (Pokhrel and Viraraghavan, 2004). هم‌چنین، در صورت ورود به آب‌های سطحی و آزاد موجب



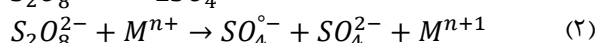
شکل ۱- روش و نوع فرآیندهای مورد استفاده برای انواع فاضلاب‌ها با بار آلی زیاد با توجه به توزیع جرم مولکولی آن‌ها (Shon et al., 2006)

که دارند، موجب حذف و یا از بین رفتن آلاینده نمی‌شوند، زیرا اساس آن‌ها صرفاً بر جدا کردن آلاینده استوار است و موجب انتقال آلاینده از یک جریان به جریان دیگر می‌شوند که همین امر باعث به‌وجود آمدن آلودگی‌های ثانویه می‌شود (Chong et al., 2010). از این‌رو فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته^۴ در ۳۵ سال

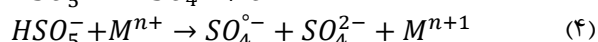
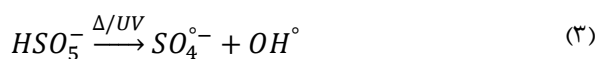
(Pokhrel and Viraraghavan, 2004) با بررسی منابع مختلف و مرور آن‌ها بهترین روش برای حذف رنگ را تصفیه زیستی به‌کمک قارچ‌ها، ته‌نشینی، روش‌های شیمیایی و از ناسیون معرفی کردند. هم‌چنین برای فاضلاب‌های حاوی AOX و مواد فنلی کلردار، روش‌های جذبی، غشائی و از ناسیون را مناسب‌تر می‌دانند. ولی در مجموع این روش‌ها علاوه بر هزینه عملیاتی بسیار بالایی

جذب شده؛ در این جا منظور نسبت مولی تعداد رادیکال‌های تولید شده به فوتون‌های جذبی است) پروکسی دی‌سولفات نیز از هیدروژن پروکسید بیشتر (۱/۴ در مقایسه با ۱/۰ است Miklos et al., 2018). به‌طور کلی رادیکال سولفاتی نسبت به رادیکال هیدروکسیلی در بازه pH وسیع‌تری می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. هم‌چنین عمده محصولات جانبی به‌دست آمده حاصل از واکنش این نوع رادیکال با مواد آلاینده، غیر مضر هستند (Giannakis et al., 2021). البته مهم‌ترین محدودیت استفاده روش‌های اکسیداسیون پیشرفته و به‌طور کلی روش‌های شیمیایی، هزینه عملیاتی بسیار بالای آن‌ها در مقایسه با روش زیستی و لخته‌سازی/ته‌نشینی است. از این‌رو بهینه‌سازی عوامل موثر ضروری است.

اگرچه حل‌شدن نمک‌های سولفاتی در آب منجر به تولید آنیون‌های سولفات مثل پروکسی دی‌سولفات^۵ ($S_2O_8^{2-}$, $E = 2.01$ V) می‌شود که به‌خودی خود اکسید کننده‌ای قوی است، اما در شرایط محیطی نرمال دما و pH، سرعت واکنش کمی دارد (Giannakis et al., 2021). با فعال کردن این آنیون توسط روش‌هایی مثل نور UV و گرما (واکنش (۱)) و یا استفاده از فلزات واسطه مانند مس، نقره، فررو و فرریک (Giannakis et al., 2021) (واکنش (۲))، رادیکال‌های سولفاتی ($SO_4^{\cdot-}$) تولید می‌شوند.



از روش دیگری هم می‌توان به تولید رادیکال‌های سولفاتی دست پیدا کرد. در این روش به‌جای استفاده از پروکسید دی‌سولفات، از پروکسید مونو سولفات^۶ (Peroxymonosulfate: HSO_5^- , $E_0 = 1.82$ V) استفاده می‌کند. این روش هم مکانیسم (واکنش‌های (۳) و (۴)) مشابهی با روش تولید با پروکسید دی‌سولفات دارد. اما همان‌طور که در واکنش (۳) نیز مشخص است می‌توان علاوه‌بر تولید رادیکال‌های سولفاتی به تولید رادیکال‌های هیدروکسیلی هم رسید.



پروکسی مونوسولفات نسبت به پروکسی دی‌سولفات بازده کوانتومی کمتری (۰/۵۲ در مقایسه با ۱/۴ دارد Miklos et al., 2018). هم‌چنین به‌دلیل دسترسی کم و قیمت بالاتر آن (حدود سه برابر) نسبت به پروکسی دی‌سولفات در این تحقیق مورد

گذشته به‌عنوان یک روش حذف پر قدرت مورد مطالعه قرار گرفته است. اساس این فرآیند بر تولید رادیکال‌های هیدروکسیلی یا سولفاتی، است که این رادیکال‌ها به‌دلیل واکنش‌پذیری بالا به مواد آلی موجود در ماتریس آب حمله می‌کنند و موجب تجزیه مواد آلی به ترکیبات ساده‌تر، افزایش زیست‌تخریب‌پذیری آن‌ها و کاهش غلظت مواد سمی می‌شوند. مطالعات زیادی اثرگذاری این روش را بر تجزیه مواد آلی از جمله انواع رنگ‌ها (Ahmadi et al., 2022)، سورفکتانت‌ها، هیدروکربن‌ها، فنل‌ها و مواد دارویی فعال نشان داده‌اند. نوع فرآیند اکسیداسیون پیشرفته مورد استفاده براساس نوع رادیکال به چند دسته کلی رادیکال هیدروکسیلی و رادیکال سولفاتی تقسیم می‌شود. از جمله روش‌های تولید رادیکال‌های هیدروکسیلی می‌توان به فرآیندهای فنتون، فوتو فنتون (Photo-Fenton Process)، الکترو فنتون (Electro-Fenton)، ازناسیون و هیدروژن پروکساید اشاره کرد (Oller et al., 2011). اگرچه این نوع رادیکال قدرت اکسید کنندگی بسیار بالایی ($E_0 = 1.8-2.7$ V) در تجزیه مواد آلی دارد، اما این نوع رادیکال بدلیل عدم انتخاب‌پذیری بسیار بالایی که دارد، موجب انجام واکنش‌های گوناگون تجزیه می‌شود که در نهایت ممکن است منجر به تولید واسطه‌های سمی شود (Yang et al., 2019). کارایی این روش‌ها نیز بسته به ماتریس و مواد موجود در آب می‌تواند به‌شدت مورد محدودیت قرار گیرد. برای مثال در محیط حاوی آنیون‌های کربنات/بی‌کربنات‌ها که تمایل بسیار بالایی برای واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیلی دارند، کارایی این روش‌ها به‌شدت محدود می‌شوند و هم‌چنین اغلب این روش‌ها فقط در محیط‌های اسیدی می‌توانند به‌کار روند (Yang et al., 2019).

روش‌های بر پایه رادیکال سولفاتی هم اخیراً مورد توجه قرار گرفته‌اند که همانند روش‌های هیدروکسیلی، رادیکال‌های با زمان نیمه عمر کوتاه و به‌شدت واکنش‌پذیر تولید می‌کنند. با این حال الگوی واکنش متفاوت آن منجر شده است که اشکالاتی که در سایر روش‌ها نظیر مشکل لجن آهن در فرآیند فنتون و سمیت روش ازناسیون وجود دارد، برطرف شوند. رادیکال‌های سولفاتی نیز قدرت اکسندگی بسیار بالایی ($E_0 = 2.5-3.1$ V) دارند و زمان نیمه عمر رادیکال‌های سولفاتی ۳۰ تا ۴۰ میکروثانیه است، در حالی که این مقدار برای رادیکال‌های هیدروکسیلی حدود ۲۰ نانو ثانیه گزارش شده است (Jaafarzadeh et al., 2016). همین امر موجب بروز تفاوت‌هایی میان این دو می‌شود، از جمله این‌که رادیکال‌های سولفاتی اندکی انتخاب‌پذیری بالاتری دارند. علاوه‌بر این، بازده کوانتومی (نسبت دفعات تکرار یک فرآیند به فوتون‌های

مطالعه قرار نمی‌گیرد.

در میان روش‌های فعال‌سازی گفته شده، فعال‌سازی با UV به دلیل آسانی کنترل عملیات و قابلیت رسیدن به نرخ بالای تخریب مواد آلی بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرد. به طور کلی این روش از دو مسیر می‌تواند موجب تجزیه مواد آلی شود: الف) پیوند شیمیایی مواد آلوده کننده به صورت مستقیم توسط جذب نور UV شکسته شود؛ و ب) پیوند شیمیایی مواد آلوده کننده توسط رادیکال‌های فعال شده زیر نور UV شکسته شود. از جمله عوامل موثر در میزان کارایی این روش می‌توان به دما و pH محیط، غلظت آلاینده، شدت نور UV، زمان واکنش و غلظت اولیه اکسید کننده اشاره نمود. در مطالعات بسیاری (Milh et al., 2021; Yi et al., 2021) اثر هر کدام از عوامل گفته شده مورد ارزیابی قرار گرفته است. (Jaafarzadeh et al. (2016) با استفاده از روش PDS/UV توانستند COD فاضلاب کارخانه خمیر و کاغذ، با مقدار COD اولیه ۱۵۳۷ میلی‌گرم اکسیژن بر لیتر، را تا ۴۲٪ در شرایط بهینه ۱۵ میلی‌مولار PDS و pH برابر ۶-۸ واحد حذف کنند. این در حالی است که با روش PMS/UV توانستند ۴۹/۹٪ حذف در شرایط بهینه ۲۰ میلی‌مولار PMS و pH اسیدی ۴ داشته باشند. (Bashir et al. (2022) اقدام به تصفیه فاضلاب کارخانه خمیر و کاغذ با COD اولیه ۴۰۲۰ میلی‌گرم اکسیژن بر لیتر، به روش

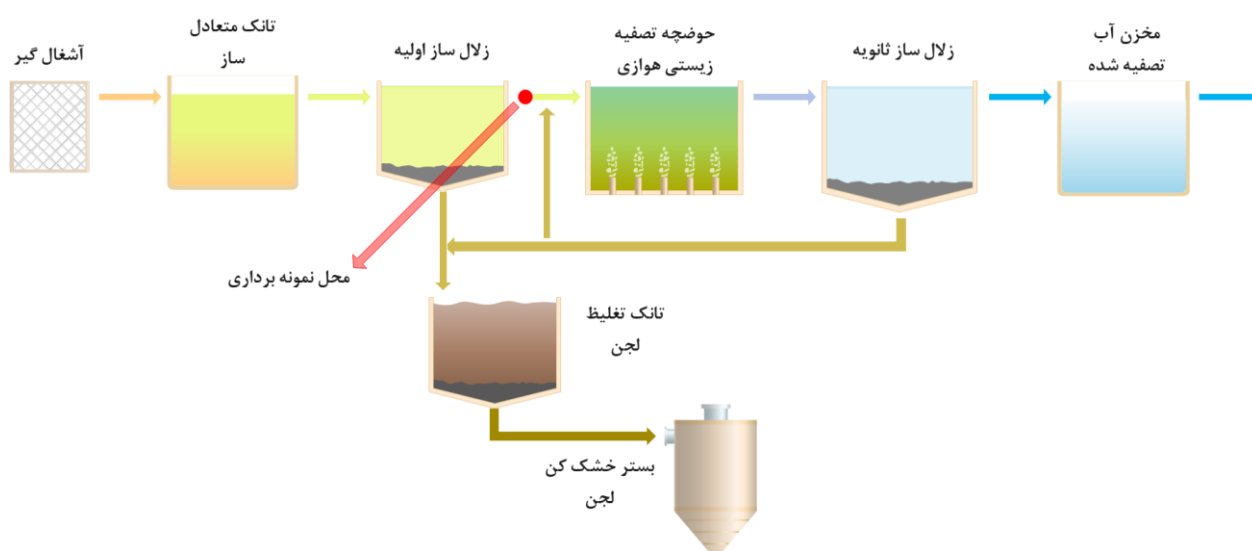
PDS/Heat نموده و مقدار بهینه نسبت اکسید کننده به COD را برابر ۹/۸ گزارش کردند که در این نسبت فرآیند قادر است ۸۴/۶۵ درصد از COD اولیه را حذف کند.

در این تحقیق با توجه به اهمیت تصفیه فاضلاب‌های کارخانه خمیر و کاغذ، اثر دو عامل موثر pH و غلظت عامل اکسیدکننده (پروکسی دی‌سولفات) در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته رادیکال سولفاتی به منظور تصفیه فاضلاب این صنعت مورد بررسی قرار گرفت. بهینه‌سازی این عوامل با استفاده از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ (RSM) انجام شد و شرایط بهینه برای حصول بیشینه کاهش میزان COD فاضلاب و حصول بهترین نتیجه با حداقل هزینه اقتصادی مورد تحقیق قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- خصوصیات فاضلاب کارخانه خمیر و کاغذ

تهیه فاضلاب مورد استفاده در این تحقیق با استفاده از نمونه برداری از واحد تصفیه‌خانه کارخانه خمیر و کاغذ اترک واقع در ایران، اصفهان/ زرین شهر از سرریز تانک زلال‌ساز اولیه انجام شد (شکل ۲).



شکل ۲- شمای تصفیه‌خانه کارخانه خمیر و کاغذ اترک و محل نمونه‌برداری

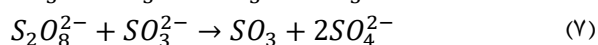
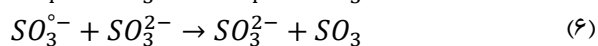
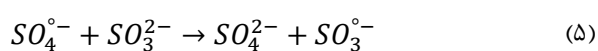
نتایج خود اظهاری انجام شده توسط کارخانه اترک نشان می‌دهد که علی‌رغم تصفیه فاضلاب در حوضچه بیولوژیکی و تانک زلال‌ساز ثانویه، همچنان کیفیت فاضلاب خروجی فاقد استانداردهای لازم است و میانگین COD فاضلاب خروجی از تصفیه‌خانه در حدود ۷۷۰ میلی‌گرم اکسیژن بر لیتر است.

عمده محصول تولیدی این کارخانه کاغذ مقوایی است که از خمیرچوب (شیمیایی) و کاغذ بازیافتی تولید می‌شود. فاضلاب بعد از نمونه‌گیری، ایزوله و در دمای زیر ۴ درجه سانتی‌گراد و در تاریکی ذخیره شد. خصوصیات و ویژگی‌های به دست آمده از فاضلاب مورد استفاده به اختصار در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- مشخصات نمونه فاضلاب کارخانه خمیر و کاغذ اترک تهیه شده در ۴ خرداد ۱۴۰۱

مقدار (واحد)	مشخصه
۶/۷۲	pH
۲۹۶۰ (mg/L)	کل مواد جامد حل شده
۱۴۳ (NTU)	کدورت
۴۶۵۰ (mg O ₂ /L)	کل COD
۴۱۷۴ (mg O ₂ /L)	COD نمونه فیلتر شده با فیلتر ۲۰ میکرو متری
۳۹۳۶ (mg O ₂ /L)	COD نمونه فیلتر شده با فیلتر ۲/۵ میکرو متری
۲۸۶۳ (mg O ₂ /L)	COD محلول
۱۵۸۲ (mg O ₂ /L)	BOD نمونه فیلتر شده با فیلتر ۲۰ میکرو متری
۰/۳۷۹	BOD/COD (۲۰ میکرومتری)

هوادهی می‌شود.



۲-۴- طراحی آزمایش و انتخاب عوامل

در اکثر مطالعات انجام گرفته پیشین، آزمایش‌ها به صورت تک‌عاملی انجام شده است. به این صورت که یکی از عامل‌های مورد مطالعه به صورت سیستماتیکی تغییر می‌کند، در حالی که سایر عوامل ثابت نگه‌داشته می‌شود. برای بررسی اثر متقابل پارامترهای مختلف و همچنین جلوگیری از تکرار آزمایش‌های اضافی و به حداقل رساندن تعداد آزمایش‌ها از طراحی آزمایش استفاده می‌شود. روش CCD مبتنی بر روش پاسخ سطح برای طراحی آزمایش به دلیل بهینه‌کردن فاکتورها با تعداد کمتر آزمایش، بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. شبیه‌سازی و بهینه‌سازی با استفاده از RSM شامل شش مرحله متوالی است: (۱) انتخاب متغیرهای مستقل و پاسخ‌های ممکن، (۲) انتخاب استراتژی طراحی آزمایش، (۳) اجرای آزمایش‌ها و به دست آوردن نتایج، (۴) برازش معادله مدل با داده‌های تجربی، (۵) به دست آوردن نمودارهای پاسخ و تأیید مدل (ANOVA) و (۶) تعیین شرایط بهینه (Witek-Krowiak et al., 2014). برای روش CCD تعداد کل آزمایش‌های مورد نیاز طبق رابطه (۸) محاسبه می‌شود.

$$N = K^2 + 2K + n \quad (۸)$$

که N : تعداد کل آزمایش‌ها، K : تعداد عوامل و n : تعداد تکرار در نقطه مرکزی هستند. برای تعیین محل نقطه α ، از رابطه (۹) استفاده می‌شود.

$$\alpha = (2^k)^{1/4} \quad (۹)$$

با توجه به جدول ۱ حدود ۶۲ درصد از COD موجود در نمونه مربوط به ذرات کوچکتر از ۰/۲۲ میکرومتر یا COD محلول است که نشان می‌دهد، نمی‌توان فرآیند تصفیه را تنها محدود به این بازه از ذرات نمود و لازم است که ذرات بزرگتر نیز در فرآیند تصفیه در نظر گرفته شوند. از این رو کلیه آزمایش‌های انجام شده با فاضلاب فیلتر شده با فیلتر کاغذی کلاس واتمن ۴۱ (۲۰ میکرومتری) انجام پذیرفت.

۲-۲- مواد

پتاسیم پرسولفات ۹۹٪، اسید سولفوریک غلیظ، سدیم هیدروکسید ۱ مولار، پتاسیم کرومات ۹۹٪، سولفات جیوه ۹۹٪، سولفات نقره خالص و سدیم سولفیت ۹۸٪ از کمپانی مرک تهیه شد. پتاسیم یدید خالص نیز از شرکت قطران شیمی تهیه شد. همچنین ناشاسته از شرکت پارس شیمی تهیه شد.

۲-۳- روش‌های مشخصه‌یابی

برای اندازه‌گیری pH، TDS و دما از دستگاه Aqualitic AL15 استفاده شد. روش محاسبه COD و BOD بر پایه استاندارد APHA (2017) انجام شد. برای جلوگیری از خطای پروکسی دی‌سولفات باقیمانده در محلول بر نتیجه آزمون COD، پس از انجام فرآیند تصفیه طبق روش پیشنهادی (J. Yang et al., 2019)، در روش پیشنهادی، پس از اتمام زمان واکنش با نسبت مولی دو برابر پروکسی دی‌سولفات اولیه، سدیم سولفیت به محلول اضافه می‌شود و به مدت ۶۰ دقیقه بر روی استیرر در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرد. در این صورت رادیکال‌های ایجاد شده طبق واکنش‌های ۵ و ۶ به سرعت با سدیم سولفیت واکنش داده و از بین می‌روند. برای از بین بردن سدیم سولفیت مصرف نشده، به ازای هر ۲۰ میلی‌لیتر محلول، ۱ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ اضافه کرده و به مدت ۳۰ دقیقه

از این رو لازم است که کمیتی تعریف شود تا بر مبنای COD_0 فاضلاب باشد. در این تحقیق همانند (Chen et al., 2019) از کمیت غلظت اکسید کننده بدون بعد^۷ استفاده می‌شود. DOD از رابطه (۱۱) محاسبه می‌شود. طبق تعریف (Jung et al., 2017) به صورت تئوری، $DOD = 1$ برابر است با مقدار مشخصی از اکسید کننده که قادر است تمامی COD را اکسید کند.

$$DOD = \frac{Oxidant\ dose\ (\frac{mg}{L})}{f \cdot COD_0(\frac{mg}{L})} \quad (11)$$

که f ضریب برابری است که از موازنه الکترونی به دست می‌آید و برای هیدروژن پروکسید برابر ۲/۱۲۵، برای ازن برابر ۳ و برای پروکسی دی‌سولفات برابر ۱۲ است (Jung et al., 2017). عامل شدت نور UV-C هم از پارامترهای تاثیرگذار در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه فعال‌سازی با استفاده از نور UV است. عوامل موثر در محاسبه شدت نور در شکل ۳ نشان داده شده است. برای محاسبه انرژی وارده به محلول از رابطه پیشنهادی انجمن بین المللی ماوراء بنفش^۸، طبق رابطه (۱۲)، استفاده می‌شود:

$$P_{\phi} = \frac{20E\pi^2DL}{2\alpha + \sin 2\alpha} \quad (12)$$

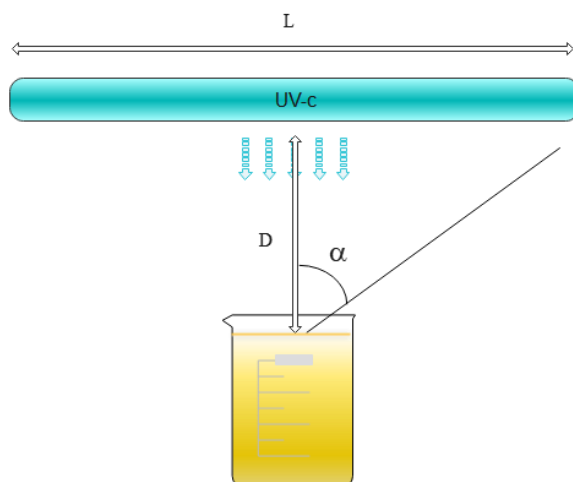
که P : توان خالص خروجی لامپ برحسب وات (W)؛ E : انرژی رسیده به محلول برحسب ($mW \cdot c \cdot m^{-2}$)؛ D : فاصله محلول از مرکز لامپ؛ L : طول لامپ و α : زاویه محلول با لامپ برحسب رادیان هستند. در مطالعات انجام شده متوسط توان لامپ استفاده شده برای فرآیند PDS/UV ۲۰ تا ۶۴ وات است (Khataee, 2010; Lou et al., 2016). در این تحقیق این پارامتر نیز به صورت ثابت در نظر گرفته می‌شود.

معادله Quadratic مدل برای پیش‌بینی نقطه بهینه طبق رابطه (۱) بیان می‌شود.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1, j \neq i}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (10)$$

که Y : بیانگر پاسخ، K : تعداد عوامل متغیر، β_0 : عرض از مبدا، i, ii و ij همراه با β : بیانگر مقدار ضرایب اثرات خطی، Quadratic و برهمکنش عوامل و x_i و x_j : نشان دهنده سطوح کد شده متغیرهای مستقل هستند (Pishbin et al., 2021). همبستگی بین پاسخ و متغیرهای مستقل نیز می‌تواند توسط مدل خطی یا Quadratic بیان شود. در این تحقیق برای انجام طراحی آزمایش، تحلیل واریانس و بهینه‌سازی از نرم‌افزار Design Expert 13.0.1.0 استفاده شد.

عواملی نظیر دما، pH، شدت نور UV، مدت زمان واکنش و غلظت اولیه پرسولفات از جمله عوامل دخیل در میزان کارایی فرآیند PDS/UV هستند. دمای آزمایش به صورت ثابت در دمای محیط در نظر گرفته شد و با توجه به نتیجه (Deng and Ezyzyske, 2011) که دمای زیر ۴۰ درجه سانتی‌گراد را در فعال‌سازی پرسولفات قابل توجه نمی‌داند از تغییرات دمایی صرف نظر شد. مطالعات گوناگونی مانند (Amor et al., 2019, 2021) اثر اکسیدکننده بر حذف COD را مورد مطالعه قرار داده‌اند، اما بررسی رابطه بین COD اولیه فاضلاب و غلظت اکسید کننده به کار رفته مقداری مشکل است و خواننده را دچار سردرگمی می‌کند. هم‌چنین از طرفی خصوصیات فاضلاب از جمله COD آن می‌تواند در یک کارخانه مشخص هر روز دچار تغییر و نوسان شود.



شکل ۳- پارامترهای موثر در محاسبه شدت نور به روش IUAI

نظر اضافه گشته و تحت تابش لامپ‌های UV-C قرار می‌گرفت. برای تشخیص زمان اتمام واکنش ابتدا یک پیش آزمایش با DOD برابر ۱ و pH برابر ۷ انجام گرفت. هر یک ساعت تست یدومتری مطابق روش (Deng and Ezyske, 2011) برای تشخیص نقطه پایان واکنش انجام می‌شد، به این صورت که ۰/۵ میلی‌لیتر از محلول به ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۱ گرم بر لیتر نشاسته و ۱ گرم بر لیتر پتاسیم یدید اضافه می‌شد. آبی شدن محلول به معنی وجود پرسولفات در نمونه بود و در صورت عدم تغییر رنگ، محلول آزمایش متوقف می‌شد. توجه شود که به علت درجه اول بودن واکنش، همیشه مقداری پرسولفات در محلول باقی می‌ماند، پس تغییر رنگ محلول در ۴۵ دقیقه ابتدایی از زمان نمونه‌گیری لحاظ شد. مقدار زمان به دست آمده از این روش برابر ۱۲ ساعت اندازه‌گیری شد که با توجه به طولانی بودن زمان ماند هیدرولیکی فاضلاب در حوضچه بیولوژیکی در کارخانه مذکور (۳۵ تا ۴۰ ساعت) پارامتر محدودکننده محسوب نمی‌شود و در مطالعه کنونی تغییرات آن مورد بحث قرار نمی‌گیرد.

۳- نتایج و بحث

با استفاده از ۴ نقطه محوری، ۴ نقطه فاکتوریل و ۳ نقطه مرکزی سطوح واقعی و کدگذاری شده و هم‌چنین مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده برای پاسخ‌های مورد نظر به دست آمد. نتایج حاصل از پاسخ‌های به دست آمده از آزمایش‌ها به اختصار در جدول ۳ آورده شده‌است.

جدول ۳- ماتریس CCD میانگین مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده برای درصد حذف COD با روش رادیکال سولفاتی

ترتیب آزمایش	DOD		pH		درصد حذف COD	
	مقدار واقعی	مقدار پیش‌بینی شده	مقدار واقعی	مقدار پیش‌بینی شده	مقدار واقعی	مقدار پیش‌بینی شده
۱	صفر	۰/۵	-α	۳	۵۱/۷۵	۵۲/۹۷
۲	+α	۱	صفر	۷	۷۵/۴۷	۷۳/۴۱
۳	-۱	۰/۱۴۶	-۱	۴/۱۷	۲۷/۰۵	۲۴/۶۶
۴	-α	۰	صفر	۷	۷/۵۶	۹/۷۶
۵	-۱	۰/۱۴۶	+۱	۹/۸۳	۲۸/۴۴	۲۷/۶۸
۶	صفر	۰/۵	صفر	۷	۶۰/۴۱	۵۹/۶
۷	صفر	۰/۵	+α	۱۱	۵۹/۶۴	۵۸/۵۶
۸	+۱	۰/۸۵۴	+۱	۹/۸۳	۷۱/۳۸	۷۳/۶۲
۹	صفر	۰/۵	صفر	۷	۵۷/۵۲	۵۹/۶
۱۰	صفر	۰/۵	صفر	۷	۶۰/۸۷	۵۹/۶
۱۱	+۱	۰/۸۵۴	-۱	۴/۱۷	۶۸/۱۱	۶۸/۷۳

که این مقدار مربوط به آزمایش بدون اکسید کننده است. بنابراین این مقدار حذف را می‌توان به اثر فتولیز نور UV نسبت داد.

در این پژوهش از سه عدد لامپ ۸ وات UV-C از نوع کم فشار جیوه برند فیلیپس استفاده شد. طول هرکدام از لامپ‌ها برابر ۲۸ سانتی‌متر و فاصله متوسط لامپ از محلول ۸ سانتی‌متر در محاسبات منظور شد. با فرض برابری توان خروجی لامپ و توان اسمی، انرژی رسیده به محلول حدوداً برابر ۱/۶۱ mW/cm² به دست می‌آید که با توجه به نتایج (Milh et al., 2021) مقدار قابل قبولی برای فعال‌سازی پروکسی دی‌سولفات است. طبق آنچه گفته شد دو عامل غلظت اولیه اکسید کننده و pH محیط به عنوان عوامل مورد مطالعه انتخاب و طراحی آزمایش طبق آن‌ها صورت پذیرفت. سطوح انتخابی برای طراحی آزمایش به اختصار در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲- سطوح انتخابی برای طراحی آزمایش به روش CCD برای

فرآیند رادیکال سولفاتی

سطح	۱/۴۱	۱	۰	-۱	-۱/۴۱
DOD (PDS)	۱	۰/۸۵۴	۰/۵	۰/۱۴۶	۰
pH	۱۱	۹/۸۱	۷	۴/۱۷	۳

۲-۵- روش انجام آزمایشات

ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر فاضلاب از یخچال خارج شده و با همان مقدار آب مقطر، برای جلوگیری از استفاده بیشتر مواد شیمیایی مضر رقیق‌سازی شد. بعد از رسیدن به دمای محیط، pH با استفاده از اسید سولفوریک ۵ نرمال و سدیم‌هیدروکسید ۱ مولار تنظیم می‌شد و سپس پتاسیم پروکسی دی‌سولفات به مقدار مورد

همان‌طور که در جدول ۳ مشخص است بیشترین مقدار حذف COD برابر ۷۵/۴۷٪ است و حداقل مقدار آن ۷/۵۶٪ به دست آمد

۳-۱- مدلسازی و تحلیل واریانس (ANOVA)

برای ارزیابی اهمیت هر یک از پارامترها از عدد احتمال (P-value) استفاده شد. در این حالت، متغیرهایی که ضریب احتمال کمتر از ۰/۰۵ را نشان می‌دهند، تأثیر معناداری بر روی پاسخ فرآیند داشته‌اند (Pour Hosseini et al., 2017). مدل پیشنهادی نرم‌افزار برای تحلیل پاسخ اول Quadratic است. آنالیز واریانس (ANOVA) مدل رگرسیون پاسخ (درصد حذف COD) با عنایت

به مقدار بسیار کوچک ضریب احتمال ($0/0001 <$) و فیشر محاسبه شده ($F\text{-value} = 151.37$) نشان می‌دهد که مدل بسیار معنی‌دار است (جدول ۴). از درجه معناداری نتیجه‌گیری می‌شود که عوامل غلظت اولیه پروکسی سولفات (A) و اثر درجه دوم غلظت اولیه (A^2)، معنادار است. در مقابل اثر متقابل دو پارامتر اولیه (AB) و اثر درجه اول (B) و دوم پارامتر pH (B^2) قابل توجه نیستند، اگرچه مقدار P-value عامل pH به گونه‌ای نیست که کاملاً هم قابل اغماض تلقی شود.

جدول ۴- تجزیه و تحلیل واریانس برای درصد حذف COD با استفاده از روش رادیکال سولفات‌ی به دست آمده با روش CCD

منبع	جمع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	ضریب فیشر	ضریب احتمال
مدل	۴۵۴۴/۶۹	۵	۹۰۸/۹۴	۱۵۱/۳۷	< ۰/۰۰۰۱
DOD - A	۴۰۵/۸۸	۱	۴۰۵/۸۸	۶۲/۶۷۴	< ۰/۰۰۰۱
pH - B	۳۱/۲۷	۱	۳۱/۲۷	۵/۲۱	۰/۰۷۱۴
AB	۰/۸۸۱۷	۱	۰/۸۸۱۷	۰/۱۴۶۸	۰/۷۱۷۳
A^2	۴۵۸/۳۴	۱	۴۵۸/۳۴	۷۶/۳	۰/۰۰۰۳
B^2	۲۰/۷۶	۱	۲۰/۷۶	۳/۴۶	۰/۱۲۲۱
باقیمانده‌ها	۳۰/۰۲	۵	۶		
عدم برازش	۲۳/۴۵	۳	۷/۸۲	۲/۳۸	۰/۳۰۹۷
خطای خالص	۶/۵۷	۲	۳/۲۹		
کل تصحیح شده	۴۵۷۴/۷۱	۱۰			
R^2	۰/۹۹۳۴	انحراف معیار	۲/۴۵		
R^2 تعدیل شده	۰/۹۹۳۴	میانگین	۵۱/۶۵		
R^2 پیش‌بینی شده	۰/۹۸۶۹	ضریب پراکندگی (٪)	۴/۷۴		
کفایت دقت	۳۵/۲۸۸۴	مجموع مربعات خطای باقی‌مانده پیش‌بینی شده	۱۸۱/۵۴		

مدل رگرسیون حذف COD دارای مقدار $R^2 = 0/9934$ است، به این معنی که ۹۹/۳۴ درصد تغییرات در درصد حذف COD به عوامل مستقل نسبت داده می‌شود و مدل نمی‌تواند فقط ۰/۶۶ درصد از کل تغییرات را توصیف کند. از سوی دیگر، اختلاف مقادیر ضریب تعیین تعدیل شده و پیش‌بینی شده کمتر از ۰/۲ است و سایر نتایج آماری نیز مانند کفایت دقت^۹ مدل (باید کمتر از ۴ باشد) و ضریب درصد تغییرات همگی نشانگر دقت قابل قبول و صحت مدل به دست آمده است.

روابط ریاضی بین متغیرهای مستقل انتخاب شده و پاسخ با معادلات رگرسیون چند جمله‌ای مرتبه دوم زیر با استفاده از ضرایب تعیین شده به صورت روابط (۱۳) و (۱۴) به دست می‌آید:

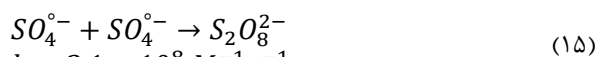
$$Y = 59.6 + 22.5 A + 1.98 B - 0.4695 AB - 9.01 A^2 - 1.92 B^2 \quad (13)$$

$$Y = -5.2345 + 132.4332 A + 3.8197 B - 0.4695 AB - 72.0732 A^2 - 0.2397 B^2 \quad (14)$$

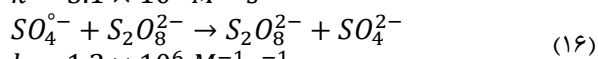
که A برای غلظت پروکسی دی‌سولفات اولیه و B برای pH به کار رفته‌است. مقادیر ضرایب منفی در معادله‌های کد شده نشان‌دهنده همبستگی متضاد بین متغیرها است، در حالی که ضریب مثبت دلالت بر یک رابطه هم‌افزایی بین متغیرها دارد. علاوه بر ضریب همبستگی، کفایت مدل‌ها توسط باقی‌مانده‌ها نیز (تفاوت بین مقدار پاسخ مشاهده شده و پیش‌بینی شده) ارزیابی شد.

باقی‌مانده‌ها به عنوان اصلی از تغییرات غیرقابل توضیح توسط مدل برازش شده تصور می‌شوند و سپس انتظار می‌رود که طبق یک توزیع نرمال رخ دهند. شکل ۴-الف نشان‌دهنده نمودار باقی‌مانده در مقابل احتمال نرمال است. جای‌گیری نقاط باقی‌مانده بر روی یک خط مستقیم تضمین می‌کند که هیچ نشانه‌ای از غیرنرمال بودن نتایج تجربی وجود ندارد و از الگوی خاصی پیروی نمی‌کنند، که نشان‌دهنده تصادفی بودن خطاها است. همچنین برازش منحنی درصدهای نظری و تجربی

ایجادکننده آلودگی می‌شود. اما شیب افزایش حذف COD با افزایش غلظت اکسیدکننده کاهش می‌یابد. دلیل این امر به تمایل بسیار بالای واکنش رادیکال‌های تولید شده با یکدیگر و همچنین PDS است (واکنش‌های (۱۵) و (۱۶)) (Babaei and Ghanbari, 2016).



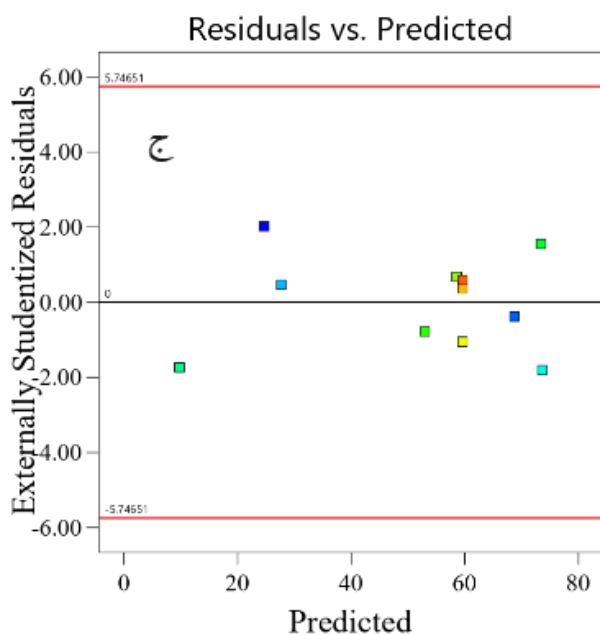
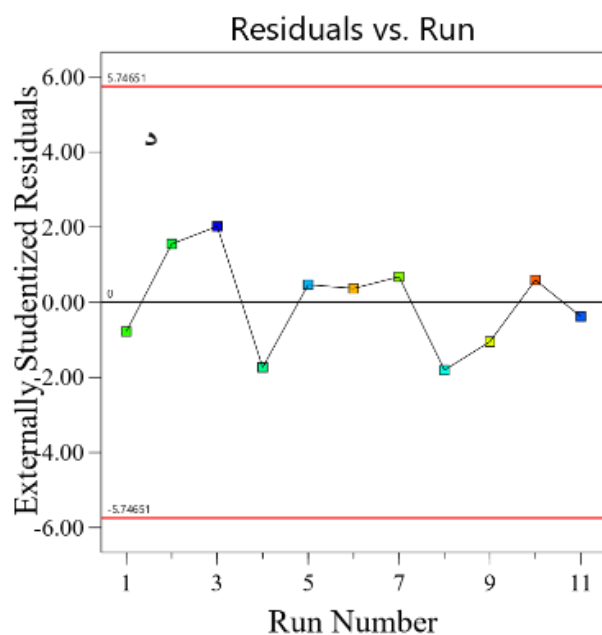
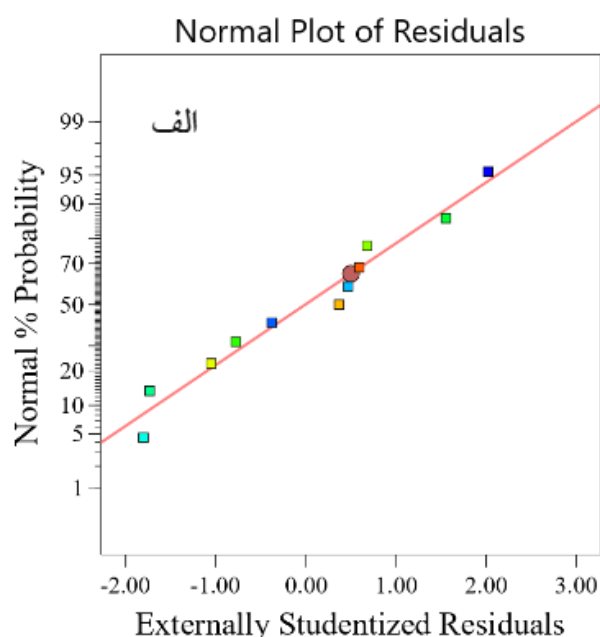
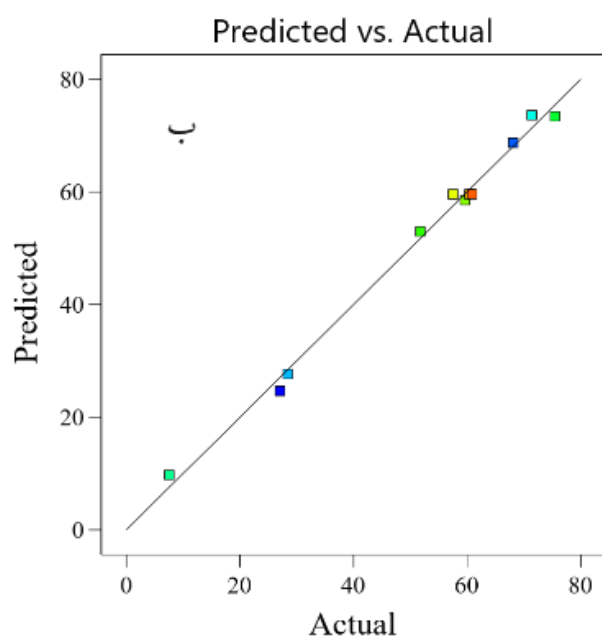
$$k = 3.1 \times 10^8 M^{-1}S^{-1}$$



$$k = 1.2 \times 10^6 M^{-1}S^{-1}$$

(مشاهده‌شده) برای تأیید اهمیت و سازگاری مدل‌های تجربی انجام شد. همان‌طور که در شکل ۴-ب نشان داده شده است، درصد حذف COD تئوری و تجربی مطابقت خوبی دارند، که نشان‌دهنده کفایت مدل است.

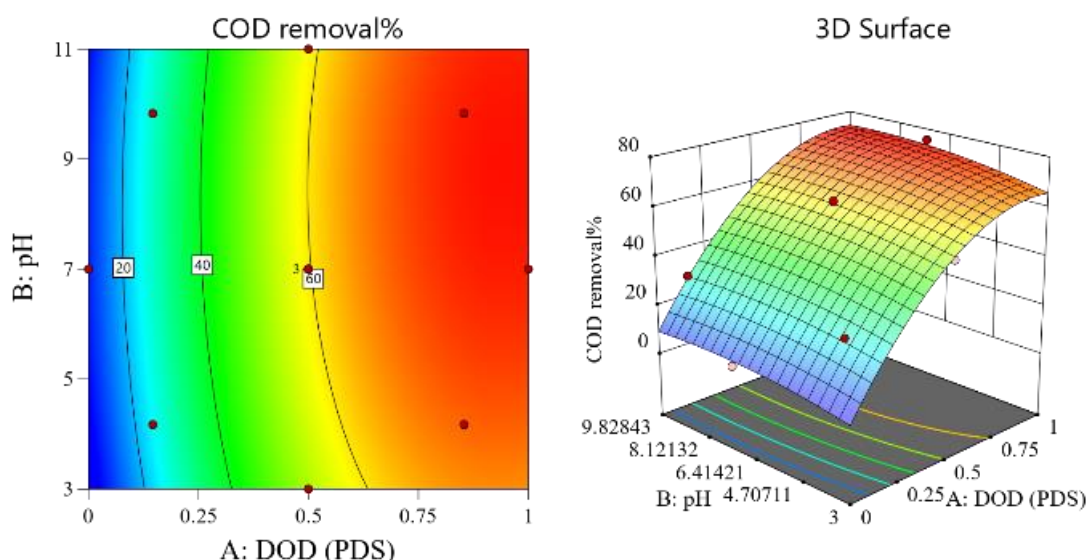
نمودارهای سطح سه‌بعدی و دوبعدی برای درصد حذف COD فرآیند رادیکال سولفاتی در شکل ۵ آورده شده‌اند. در این شکل درصد حذف COD برحسب عوامل DOD و pH نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که درصد حذف به شدت تابع غلظت اولیه PDS است و می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزایش غلظت PDS منجر به تولید رادیکال‌های سولفاتی بیشتر و تجزیه بیشتر مواد



شکل ۴- (الف و ب) نمودار نرمال باقی‌مانده‌ها و مقادیر پیش‌بینی شده در مقابل واقعی و (ج و د) نمودارهای باقی‌مانده برای حذف COD با روش PDS/UV

DOD تاثیر ناچیزی بر عملکرد فرآیند دارد. هم‌چنین ایشان در نسبت DOD برابر ۱ (بنا به تعریف DOD در این مقاله) حدود ۸۲ درصد از COD اولیه را توانسته‌اند حذف کنند که حدود ۰.۷٪ بالاتر از بهترین نتیجه به‌دست آمده در تحقیق کنونی است. Deng and Ezyske (2011) با استفاده از روش PDS/Heat نسبت به تصفیه شیرابه زباله با COD اولیه ۱۲۵۴ میلی‌گرم بر لیتر اقدام کردند. برخلاف نتایج این تحقیق و سایر تحقیقات پیشین، ایشان در pHهای اسیدی نتیجه بهتری نسبت به شرایط بازی برای حذف COD حاصل کرده‌اند، به طوری که با افزایش pH از ۳ تا ۸/۳ حدود ۱۲ درصد افت را نشان می‌دهد. در $DOD = 1$ و در شرایط اسیدی و دمایی بهینه حدود ۰.۷۹٪ حذف COD را گزارش کرده‌اند.

فرآیند در pHهای بازی اندکی بهتر در حذف COD عمل می‌کند ولی در کل تغییر قابل توجهی با تغییرات pH از خود نشان نمی‌دهد و بهترین عملکرد در مقادیر نزدیک به pH خنثی مشاهده می‌شود. هم‌چنین Boczkaj and Fernandes (2017) با مطالعه منابع گوناگون نتیجه‌گیری کرده‌اند که در فاضلاب‌های واقعی، مشابه فاضلاب استفاده‌شده در این تحقیق، اثر pH بر روی بازدهی فرآیند قابل اغماض است. این موضوع با عنایت به ضریب pH در معادله واقعی به‌دست آمده و مقدار ضریب احتمال در جدول ۴ قابل پیش‌بینی است. هم‌چنین Chen et al. (2019) در تصفیه شیرابه خام زباله شهری ($COD_0 = 1096 \text{ mg/L}$) با روش PDS/Heat گزارش کرده‌اند که فرآیند در pH بازی، اندکی عملکرد بهتری دارد ولی در کل، به‌خصوص برای مقادیر بالای



شکل ۵- نمودارهای سه‌بعدی و دو بعدی به‌دست آمده برای حذف COD با روش رادیکال سولفاتی

چندین روش مختلف برای تصفیه فاضلاب پتروشیمی، هزینه حذف ۱ کیلوگرم COD با روش PDS/UV را ۲۲/۹۶ دلار ایالات متحده آمریکا برآورد کرده است، که حدود ۳ تا ۴ برابر هزینه برآورد شده در این تحقیق است. برای صحت‌سنجی مدل نیز در مقادیر بهینه به‌دست آمده، آزمایش صحت‌سنجی انجام شد. در این آزمایش مقدار ۵۱/۸۶ درصد حذف COD مشاهده شد که مطابقت خوبی با مقدار پیش‌بینی شده دارد و صحت مدل به‌دست آمده را تایید می‌کند.

۴- نتیجه گیری و پیشنهادات

در این تحقیق تصفیه فاضلاب کارخانه خمیر و کاغذ با استفاده از PDS/UV انجام و نشان‌داده شد که این روش قابلیت خوبی برای

۳-۲- بهینه‌سازی

برای تعیین بهترین شرایط عملیاتی برای اهداف مشخص‌شده، جعبه‌ابزار بهینه‌سازی پاسخ موجود در نرم‌افزار Design Expert برای روش CCD برای شناسایی ترکیب بهینه از متغیرهای فرآیند عملیاتی که به‌طور مشترک می‌تواند بهینه‌سازی را انجام دهد، استفاده شد. بدین منظور برای متغیر غلظت اکسید کننده هدف کمینه و برای درصد حذف COD هدف بیشینه با درجه اهمیت یکسان در نظر گرفته شد. مقدار بهینه ۵۳/۵۳٪ حذف COD در DOD برابر ۰/۴۰۷ و pH برابر ۸/۳۷ به‌دست آمد. هزینه عملیاتی با توجه به نتایج بهینه و در نظر گرفتن حدود ۶۰۰ هزار ریال به ازای ۱ کیلوگرم پتاسیم پروکسی دی‌سولفات (Wacławek et al., 2017)، ۲۹۳۰ ریال برای حذف ۱ میلی‌گرم بر لیتر COD محاسبه می‌شود. Babaei and Ghanbari (2016) در تحقیقی با مقایسه

- degradation of organic pollutants in aqueous environment”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 67, 105130, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105130>.
- American Public Health Association (APHA), (2017), *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 23th Edition, University of California, USA, 1268 p.
- Babaei, A.A. and Ghanbari, F., (2016), “COD removal from petrochemical wastewater by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/percarbonate: Biodegradability improvement and cost evaluation”, *Journal of Water Reuse and Desalination*, 6(4), 484-494, <https://doi.org/10.2166/wrd.2016.188>.
- Bashir, M.J.K., Sheen, O.S., Ng, C.A., Abujazar, M.S.S., Alazaiza, M.Y.D., and Abu Amr, S.S., (2022), “Advanced treatment of palm oil mill effluent using thermally activated persulfate oxidation”, *Separations*, 9(7), 171, <https://doi.org/10.3390/separations9070171>.
- Boczka, G., and Fernandes, A., (2017), “Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review”, *Chemical Engineering Journal*, 320, 608-633, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>.
- Carvalho Neves, L., Beber de Souza, J., de Souza Vidal, C.M., Herbert, L.T., de Souza, K.V., Geronazzo Martins, K., and Young, B.J., (2020), “Phytotoxicity indexes and removal of color, COD, phenols and ISA from pulp and paper mill wastewater post-treated by UV/H₂O₂ and photo-Fenton”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 202, 110939, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110939>.
- Chen, C., Feng, H., and Deng, Y., (2019), “Re-evaluation of sulfate radical based-advanced oxidation processes (SR-AOPs) for treatment of raw municipal landfill leachate”, *Water Research*, 153, 100-107, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.013>.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., and Saint, C., (2010), “Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review”, *Water Research*, 44(10), 2997-3027, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
- Deng, Y., and Ezyske, C.M., (2011), “Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate”, *Water Research*, 45(18), 6189-6194, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.015>.
- Giannakis, S., Lin, K.-Y.A., and Ghanbari, F., (2021), “A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs)”, *Chemical Engineering Journal*, 406, 127083, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127083>.
- Jaafarzadeh, N., Omidinasab, M., and Ghanbari, F., (2016), “Combined electrocoagulation and UV-based sulfate radical oxidation processes for treatment of pulp and paper wastewater”, *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 462-472, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.04.019>.
- کاهش مواد آلی موجود در فاضلاب دارد، به طوری که تا ۷۵٪ از COD موجود در آن را می توان حذف کرد. با استفاده از طراحی آزمایش تاثیر دو عامل غلظت اولیه اکسید کننده و pH اولیه مطالعه شد، که دقت بالای مدل به دست آمده، صحت آن را اثبات نمود. نتیجه گیری شد که حذف مواد آلی از فاضلاب به شدت تابع غلظت اولیه اکسید کننده است و در مقابل تاثیر اندکی از pH اولیه می پذیرد و اثر متقابل این دو عامل نیز تاثیر ندارد. در حالت بهینه اقتصادی هزینه حذف ۱ میلی گرم بر لیتر COD برابر ۲۹۳۰ ریال به دست آمد که هزینه بالایی برای حذف مواد آلی تا مقدار استاندارد است. از این رو پیشنهاد می شود که به عنوان روش کمکی برای تصفیه زیستی به کار برده شود و مطالعات بیشتری در این زمینه برای تغییرات BOD و سمیت فاضلاب بعد از تصفیه با این روش، انجام شود.

۵- پی نوشت ها

- 1- Absorbable Organic Halogens (AOX)
- 2- Chemical Oxygen Demand (COD)
- 3- Biological Oxygen Demand (BOD)
- 4- Advanced Oxidation Process (AOP)
- 5- Peroxy disulfate (PDS)
- 6- Peroxy monosulfate (PMS)
- 7- Dimensionless Oxidant Dose (DOD)
- 8- International Ultraviolet Association Inc (IUAI)
- 9- Adequate precision

۶- مراجع

- Ahmadi, A., Sarrafzadeh, M.-H., Hosseinian, A., and Ghaffari, S.-B., (2022), “Foulant layer degradation of dye in Photocatalytic Membrane Reactor (PMR) containing immobilized and suspended NH₂-MIL125(Ti) MOF led to water flux recovery”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 106999, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106999>.
- Amor, C., Fernandes, J.R., Lucas, M.S., and Peres, J.A., (2021), “Hydroxyl and sulfate radical advanced oxidation processes: Application to an agro-industrial wastewater”, *Environmental Technology and Innovation*, 21, 101183, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101183>.
- Amor, C., Rodríguez-Chueca, J., Fernandes, J.L., Domínguez, J.R., Lucas, M.S., and Peres, J.A., (2019), “Winery wastewater treatment by sulphate radical based-advanced oxidation processes (SR-AOP): Thermally vs UV-assisted persulphate activation”, *Process Safety and Environmental Protection*, 122, 94-101, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.11.016>.
- Anandan, S., Kumar Ponnusamy, V., and Ashokkumar, M., (2020), “A review on hybrid techniques for the

- “Effluent Organic Matter (EfOM) in wastewater: Constituents, effects, and treatment”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(4), 327-374, <https://doi.org/10.1080/10643380600580011>.
- Waclawek, S., Lutze, H.V., Grübel, K., Padil, V.V.T., Černík, M., and Dionysiou, D.D., (2017), “Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review”, *Chemical Engineering Journal*, 330, 44-62, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.132>.
- Witek-Krowiak, A., Chojnacka, K., Podstawczyk, D., Dawiec, A., and Pokomeda, K., (2014), “Application of response surface methodology and artificial neural network methods in modelling and optimization of biosorption process”, *Bioresource Technology*, 160, 150-160, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.021>.
- Yang, J., Liu, Z., Zeng, Z., Huang, Z., and Cui, Y., (2019), “A method for removing persulfate interference in the analysis of the chemical oxygen demand in wastewater”, *Environmental Chemistry Letters*, 17(2), 1085-1089, <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00832-2>.
- Yang, Q., Ma, Y., Chen, F., Yao, F., Sun, J., Wang, S., Yi, K., Hou, L., Li, X., and Wang, D., (2019), “Recent advances in photo-activated Sulfate Radical-Advanced Oxidation Process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water”, *Chemical Engineering Journal*, 378, 122149, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122149>.
- Yi, X.-H., Ji, H., Wang, C.-C., Li, Y., Li, Y.-H., Zhao, C., Wang, A., Fu, H., Wang, P., Zhao, X., and Liu, W., (2021), “Photocatalysis-activated SR-AOP over PDINH/MIL-88A(Fe) composites for boosted chloroquine phosphate degradation: Performance, mechanism, pathway and DFT calculations”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 293, 120229, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120229>.
- Jung, C., Deng, Y., Zhao, R., and Torrens, K., (2017), “Chemical oxidation for mitigation of UV-quenching substances (UVQS) from municipal landfill leachate: Fenton process versus ozonation”, *Water Research*, 108, 260-270, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.005>.
- Khataee, A.R., (2010), “Optimization of UV-promoted peroxydisulphate oxidation of C.I. Basic Blue 3 using response surface methodology”, *Environmental Technology*, 31(1), 73-86, <https://doi.org/10.1080/09593330903358302>.
- Lou, X., Xiao, D., Fang, C., Wang, Z., Liu, J., Guo, Y., and Lu, S., (2016), “Comparison of UV/hydrogen peroxide and UV/peroxydisulfate processes for the degradation of humic acid in the presence of halide ions”, *Environmental Science and Pollution Research*, 23(5), 4778-4785, <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5232-x>.
- Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E., and Hübner, U., (2018), “Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, A critical review”, *Water Research*, 139, 118-131, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.
- Milh, H., Yu, X., Cabooter, D., and Dewil, R., (2021), “Degradation of ciprofloxacin using UV-based advanced removal processes: Comparison of persulfate-based advanced oxidation and sulfite-based advanced reduction processes”, *Science of The Total Environment*, 764, 144510, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144510>.
- Oller, I., Malato, S., and Sánchez-Pérez, J.A.A., (2011), “Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination, A review”, *Science of The Total Environment*, 409(20), 4141-4166, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>.
- Pishbin, M., Sarrafzadeh, M.-H., and Faramarzi, M.A., (2021), “Nitrate and Phosphate removal efficiency of synechococcus elongatus under mixotrophic and heterotrophic conditions for wastewater treatment”, *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering*, 45(3), 1831-1843, <https://doi.org/10.1007/s40996-020-00514-6>.
- Pokhrel, D., and Viraraghavan, T., (2004), “Treatment of pulp and paper mill wastewater, A review”, *Science of The Total Environment*, 333(1-3), 37-58, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.05.017>.
- Pour Hosseini, S.R., Tavakoli, O., and Sarrafzadeh, M.H., (2017), “Experimental optimization of SC-CO₂ extraction of carotenoids from *Dunaliella salina*”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 121(3), 89-95, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.11.006>.
- Samsami, S., Mohamadizani, M., Sarrafzadeh, M.-H., Rene, E.R., and Firoozbahr, M., (2020), “Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives”, *Process Safety and Environmental Protection*, 143, 138-163, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>.
- Shon, H.K., Vigneswaran, S., and Snyder, S.A., (2006),



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license.