

رنگ‌زدایی از پساب صنعت کاغذ و بسته‌بندی با استفاده از فرآیندهای اکسایش فنتون و شبه فنتون

ویدا زهری^۱، الهام کشمیری زاده^{۲*}

تاریخ دریافت مقاله: خرداد ماه ۱۳۹۵

تاریخ پذیرش مقاله: مهر ماه ۱۳۹۵

چکیده

امروزه با استفاده از اکسیدکننده‌های کارا، امکان رنگ‌زدایی و حذف انواع آلاینده‌های آلی سرطانزا از فاضلاب کارخانه خمیر و کاغذ از یک سو و نیز امکان تخریب لیگنین، ترکیبات فنلی و همی سلولزهای موجود در خمیر حل شونده مورد استفاده در صنایع بسته‌بندی از سوی دیگر میسر می‌گردد. در بسیاری از مطالعات نشان داده شده که ساختار پیچیده و آروماتیکی رنگ‌ها به عنوان الگو و نماینده برگزیده‌ای از ترکیبات سمی مورد نظر در صنعت خمیر و کاغذ هستند و چنانچه اکسیدکننده‌ای بتواند مولکول رنگ را تخریب نماید، به طور حتم می‌تواند سایر ترکیبات آلی سمی متشکله این صنایع را نیز تجزیه و تخریب کند. در این مطالعه، عملکرد فرآیندهای اکسایش پیشرفته فنتون و شبه فنتون، برای رنگ‌زدایی و حذف انواع آلاینده‌های آلی از پساب رنگی صنعت کاغذسازی و بسته‌بندی ارزیابی گردیدند. در این مطالعه به عنوان نمونه، تجزیه محلول آبی حاوی رنگ "اسید سبز ۲۰" بررسی شده است. مهم‌ترین شاخص‌های عملیاتی در حذف رنگ از این پساب‌ها، تعیین و بهینه‌سازی شدند که این عوامل عبارتند از: pH اولیه، غلظت اکسنده، غلظت و نوع کاتالیزگر [آهن (II,III,IV)، سریم، پتاسیم، آلومینیوم، سدیم و روی]، غلظت اولیه رنگ، شدت جریان پساب ورودی و حجم اولیه پساب، در نهایت پس از گذشت مدت زمان ۱۰ دقیقه، درصد راندمان حذف رنگ ۹۹٪ و درصد راندمان حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی برای پساب شبیه‌سازی شده رنگی به ۹۳٪ و برای پساب حقیقی کاغذسازی به ۹۰٪ رسید که بیانگر تجزیه و تخریب رنگ و سایر مواد آلی، به مواد غیرسمی و بی‌رنگ، توسط اکسیداسیون فنتون و شبه فنتون است. همچنین ارزیابی حذف پساب در دو مقیاس غیرپیوسته و نیمه پیوسته انجام گردید. در این مطالعه مشخص گردید که علاوه بر کاتالیزگر آهن دو ظرفیتی با منشأ سولفات آهن در فرآیند فنتون، آهن موجود در فرات پتاسیم و نیز سریم موجود در آمونیوم سریم نیترات، به طور جداگانه قادر می‌باشند که فرآیندهای اکسیداسیون شبه فنتون را سریع‌تر و با درصد راندمان حذف رنگ برابر ۹۹٪ به خوبی هدایت کنند. مکانیسم اکسیداسیون فنتون با مدل سینتیک درجه اول مطابق قابل قبولی را نشان داد ($R^2=0.987$) و ثابت سرعت k_1 برابر $0.43(1/min)$ تعیین گردید.

واژه‌های کلیدی

پساب صنایع کاغذ و بسته‌بندی، اسید سبز، فرآیندهای

اکسایش پیشرفته^۳ (AOPs)، راندمان حذف رنگ

۱- گروه شیمی کاربردی، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، ایران. (vida.zohari@gmail.com)

۲- گروه شیمی کاربردی، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، ایران.

(*) نویسنده مسئول: keshmiri@kiaau.ac.ir

3- Advanced Oxidation Processes (AOPs)

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون
بسته‌بندی

پساب‌های رنگی صنایع کاغذسازی، چوب، بسته‌بندی و نیز نساجی از مهم‌ترین آلاینده‌ها برای محیط زیست محسوب می‌شوند و به خاطر موجود بودن مواد آلی و معدنی مختلف مانند لیکور سیاه^۱، رزین و عصاره چوب، رنگدانه‌های مصنوعی، تانن^۲ (نوعی از اسیدهای فنلی^۳)، اسیدهای آلی آروماتیک^۴، ترپن‌ها^۵ و فرآورده‌های تخریبی حاصل از واکنش کلر و لیگنین^۶ و نیز باقی ماندن غلظت زیاد رنگ در طی عملیات فرآیندی، ناگزیر حجم انبوهی از آب آلوده شده با کلیه مواد شیمیایی بر جای می‌ماند [۱ و ۳]. این ترکیبات به علت داشتن بار منفی، یونی بوده و به علت ماکرومولکول^۷ بودن دارای وزن مولکولی بسیار بالا است و آب گریز و غیرقطبی می‌باشند. از سوی دیگر، ترکیبات رنگی موجود در آب، مانع از رسیدن نور خورشید به منابع آبی شده و بنابراین در عملیات فتوسنتز^۸ اختلال ایجاد می‌کنند و تعادل اکولوژیکی^۹ را برهم می‌زنند [۴]. از سوی دیگر، بسیاری از رنگ‌ها یا متابولیت‌های بر جای مانده از تجزیه آن‌ها حتی در غلظت‌های اندک، به شدت سمی و سرطانزا بوده و موجب نقص ژنتیکی و جهش نامناسب در حیات آبریان و انسان‌ها می‌شوند [۵ و ۶].

امروزه از انواع اکسیدکننده‌ها از جمله گاز ازن برای غیرفعال کردن میکروارگانیسم‌ها^{۱۰} بر روی مواد غذایی بسته‌بندی شده استفاده می‌شود، به طوری که در یک روش-نیمه کمی^{۱۱} از واکنش گاز ازن به طور جداگانه با هر یک از رنگ‌های ایندیگو تری سولفونات^{۱۲} و رنگ ایندیگو

کارملین^{۱۳} استفاده گردید و از آنجا که تخریب و رنگ‌زدایی این رنگ‌ها با ماده اکسیدکننده در کمتر از یک ساعت با موفقیت انجام شد، محققین نتیجه گرفتند که نفوذ ماده اکسیدکننده به درون انواع مواد مورد استفاده در صنعت بسته‌بندی نیز در حذف میکروارگانیسم‌ها موفقیت‌آمیز خواهد بود [۷]. استفاده از مواد اکسیدکننده مانند واکنشگرهای فتون در تخریب لیگنین و همی سلولزهای^{۱۴} موجود در خمیر حل شونده (یا خمیر با آلفای زیاد^{۱۵}) و یا مشتقات حاصله از آن در صنایع بسته‌بندی همواره مورد توجه بسیاری از پژوهشگران می‌باشد [۸ و ۹]. همچنین از مواد اکسند در از بین بردن بوی لیپید^{۱۶} یا چربی در بسته‌بندی انواع گوشت استفاده شده است [۱۰]. کاربرد دیگر مواد اکسیدکننده به ویژه واکنشگر فتون^{۱۷} در رنگ‌زدایی و حذف انواع آلاینده‌های سرطانزا از فاضلاب و پساب کارخانه خمیر و کاغذ و بسته‌بندی است [۱۱ و ۱۳]. در اغلب پژوهش‌ها به این موضوع اشاره شده که چون ساختار ترکیبات رنگی، شامل هیدروکربن‌های بسیار پیچیده متشکل از دو یا چند حلقه آروماتیک می‌باشند، بنابراین مطالعه و بررسی ترکیبات رنگی می‌تواند تشابه‌سازی دقیقی از اغلب ترکیبات بکار رفته در صنعت بسته‌بندی مانند لیگنین، همی سلولزها، اسیدهای فنلی، پروتئین‌ها و یا انواع مواد آلی موجود در صنعت خمیر و کاغذ و یا بسته‌بندی باشد و به دنبال آن چنانچه تحت شرایط عملیاتی مناسب، ماده اکسند ای بتواند تخریب و حذف ترکیبات آلی رنگی را انجام دهد بدون تردید، قادر است کلیه ترکیبات آلی سمی و مزاحم در صنعت کاغذسازی و بسته‌بندی را تجزیه نماید.

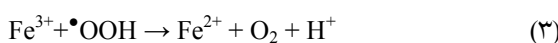
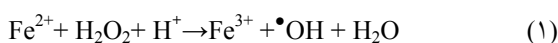
در سال‌های اخیر، فرآیندهای اکسایش پیشرفته (AOPs) به طور گسترده مورد توجه می‌باشند زیرا راندمان حذف رنگ در این گونه روش‌ها بالاست به ویژه برای

- 1- Black Liquor
- 2- Tannin
- 3- Phenolic Acid
- 4- Aromatic
- 5- Terpenes
- 6- Lignin
- 7- Macromolecule
- 8- Photosynthesis
- 9- Ecological Equilibrium
- 10- Microorganisms
- 11- Semi Quantitative Method
- 12- Indigo Trisulfonate Dye

- 13- Indigo Carmine Dye
- 14- Hemicellulose
- 15- Alpha- Cellulose Dissolving Pulp
- 16- Lipid
- 17- Fenton's Reagent

آن‌دسته از پساب‌های صنعتی که غیرقابل تجزیه زیستی هستند. کاتالیزگرهای هتروژن^۱ که در فرایندهای اکسایش پیشرفته استفاده می‌شوند، به طور فوق‌العاده موجب تخریب مواد رنگی و آلاینده‌های آلی شده و به طور کلی حتی می‌توانند آن‌ها را به طور کامل حذف نمایند یا به اصطلاح مواد آلی را کاملاً "معدنی‌سازی"^۲ کنند (یعنی کربن در ترکیب آلی، پس از اکسید شدن در نهایت به دی اکسید کربن و مواد غیرسمی تبدیل می‌شود) [۱۴ و ۱۶].

یکی از مهم‌ترین فرایندهای اکسایش پیشرفته، فرآیند فنتون (Fe^{2+}/H_2O_2) می‌باشد که آب اکسیژنه در نقش واکنشگر اکسیدکننده و یون آهن دو ظرفیتی به عنوان کاتالیزگر در این فرآیند ایفای نقش می‌کنند. در طی فرآیند فنتون، آب اکسیژنه در یک محیط اسیدی و در حضور آغازگر و کاتالیزگر^۳ آهن، به رادیکال آزاد هیدروکسیل ($OH^\bullet$) [۱۷] بر اساس واکنش‌های ۱-۳ که در ذیل ارائه شده، تبدیل می‌شود:



رادیکال آزاد هیدروکسیل تولید شده، به پیوند دوگانه در مولکول رنگ (شامل گروه آزو^۴ و حلقه‌های آروماتیک) حمله کرده و به این ترتیب رنگ‌زدایی پساب رنگی انجام می‌گردد. خاطر نشان می‌سازد که فرآیند فنتون صرفاً با وجود یون آهن دو ظرفیتی واکنش‌گر سولفات آهن/ آب اکسیژنه تعریف می‌گردد، حال آنکه چنانچه به جای آهن دو ظرفیتی از هر گونه یون فلزی دیگر و با هر ظرفیتی در حضور آب اکسیژنه (Fe^{2+}/H_2O_2)، فرآیند اکسایش پیشرفته برقرار گردد آن را شبه فنتون^۵ می‌نامند [۱۸ و ۱۹]. از جمله مزایای فرآیند اکسایش پیشرفته (فنتون و شبه فنتون) عبارتند از: کاهش مصرف انرژی جهت آمایش پساب، سادگی و ارزان بودن

عملیات، حجم بسیار کم لجن، زمان کوتاه فرآیند و راندمان بالای حذف آلاینده.

در این مطالعه رنگ‌زدایی از رنگ "اسید سبز ۲۰"^۷ توسط فرایندهای اکسایش پیشرفته فنتون و شبه فنتون مورد بررسی قرار می‌گیرد. بررسی اثر مهم‌ترین شاخص‌های عملیاتی فرآیند از قبیل: pH اولیه، غلظت ماده اکسیدکننده، مقدار کاتالیزگر آهن، غلظت اولیه رنگ در پساب، حجم اولیه پساب، میزان شدت جریان ورودی پساب در جریان نیمه پیوسته، اثر زمان واکنش و نوع کاتالیزگر فلزی بر روی راندمان حذف رنگ انجام گردیده است. پس از تعیین بهترین شرایط عملیاتی، دسترسی به میزان حداقل آلاینده‌ی رنگ میسر گردید. همچنین در شرایط بهینه معرفی شده، میزان اکسیژن خواهی شیمیایی^۸ (COD) باقی‌مانده نیز تعیین گردید که نشانگر تخریب رنگ به طور کامل بود. در طی انجام فرآیند از ۱۲ نوع واکنش‌گر، حاوی انواع فلزات (M^{n+}) به صورت جداگانه و در حضور آب اکسیژنه استفاده شده و عملکردشان از نظر حذف رنگ، با یکدیگر مقایسه گردیده‌اند که عبارتند از:

$Fe(SO_4)_3$, $Fe(NO_3)_3$, K_2FeO_4 , $Fe(SO_4)_2$, $(NH_4)_2$, $Al_2(SO_4)_3$, K_2SO_4 , $Ce(SO_4)_2$, KNO_3 , Na_2SO_4 , $NaNO_3$, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, $Zn(NO_3)_2$.

در بخشی از این مطالعه عملی بودن روش اکسایش پیشرفته بر روی یک نمونه حقیقی پساب صنعت کاغذسازی مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این پژوهش معادلات سینتیک^۹ شیمیایی درجه اول و درجه دوم برای توصیف مکانیسم حذف رنگ مورد ارزیابی قرار گرفتند.

1- Heterogeneous Catalysts

2- Mineralization

3- Catalyst

4- Hydroxyl Free Radical

5- Azo Group

6- Semi Fenton

7- Acid Green 20:(AG20)

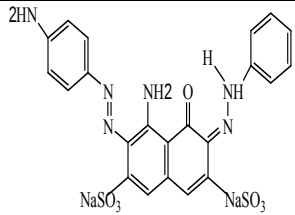
8- Chemical Oxygen Demand:(COD)

9- Kinetic Equations

کلیه مواد و واکنش‌گرهای مورد استفاده در این مطالعه از گرید تجزیه‌ای می‌باشند. رنگ "اسید سبز ۲۰" (فرمول مولکولی: $C_{22}H_{16}N_6 Na_2O_7S_2$ ، وزن مولکولی: g/gr) (۵۸۶/۵۱ mol، طول موج حداکثر: ۶۱۰ نانومتر) از شرکت الوان ثابت/ایران خریداری شده است و بدون خالص‌سازی استفاده گردید، در (جدول ۱) ساختار مولکولی این رنگ ارائه شده است. کلیه واکنش‌گرهای کاتالیستی^۱ از نوع تجزیه‌ای می‌باشند. برای ساخت محلول‌های رنگی از آب دی‌آیونیزه استفاده شد. pH محلول با اسید کلریدریک ۰/۱ نرمال و هیدروکسید سدیم^۲ ۰/۱ نرمال تنظیم گردید. آب اکسیژنه (پراکسید هیدروکسید با دانسیته ۱/۱۱ g/L و ۳۰ w/v) از شرکت مرک^۳/آلمان خریداری شد. در این تحقیق از پساب موجود در واحد حوضچه هضم پساب یک کارخانه کاغذ بهداشتی نمونه برداری گردید. اهم مشخصات نمونه پساب حقیقی اولیه کاغذسازی قبل از آمایش عبارتند از:

۲۴ mg/L: کل جامدات معلق؛ ۱۶۷۰ mg/L: کل جامدات محلول؛^۴ pH: 6/8؛ COD: 985 mg/L.

جدول ۱- ساختار مولکولی رنگ "اسید سبز ۲۰"

نام رنگ	ساختار مولکولی
اسید سبز ۲۰	

کلیه روش‌ها بر مبنای کتاب روش‌های استاندارد^۶ APHA-AWWA [۲۰] انجام شده‌اند. غلظت نماینده در محلول آبی رنگ، به طور نمونه ۵۰ mg/L انتخاب گردید. آزمایش‌ها در یک بشر (راکتور) با ظرفیت ۱۰۰ mL و نیز حجم پساب مورد بررسی ۵۰ mL انتخاب گردید. با افزودن مقادیر مختلف کاتالیست فلزی و آب اکسیژنه به پساب موجود در راکتور در (pH) مشخص، واکنش آغاز گردید و سرعت اختلاط rpm ۲۰۰ بود. نمونه‌ها در فواصل زمانی مشخص و طی ۶۰ دقیقه از راکتور خارج گردید و برای اندازه‌گیری غلظت رنگ باقی‌مانده، و به بیان دیگر اندازه‌گیری جذب، توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر^۷ آماده‌سازی گردیدند. نتایج داده‌ها مشخص کرد که پس از ۱۰ دقیقه اکسیداسیون کامل شده و غلظت رنگ به تعادل می‌رسد و پس از ۱۰ دقیقه غلظت رنگ ثابت می‌ماند. اندازه‌گیری غلظت رنگ در محدوده طول موج ۴۰۰-۸۰۰ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-VIS -IKON922) انجام گرفت. غلظت رنگ "اسید سبز ۲۰" در مخلوط واکنش در زمان‌های مختلف و در طول موج حداکثر ۶۱۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. قبل از اندازه‌گیری رنگ نمودار درجه‌بندی (کالیبراسیون)^۸ و با وجود محلول‌های استاندارد رنگ با غلظت مشخص، تهیه گردید سپس درصد راندمان حذف رنگ با استفاده از رابطه ذیل محاسبه گردید:

درصد راندمان حذف رنگ (%)^۹

$$\text{Removal of dye efficiency (\%)} = 100 \times [(C_0 - C_t) / C_0] \quad (4)$$

کلیه آزمایش‌ها چند مرتبه تکرار گردیدند و تجدیدپذیری^{۱۰} با میزان خطای ۴٪ گزارش گردید.

6- American Public Health Association- American Water Works Association

7- Spectrophotometer

8- Calibration Curve

9- Removal of Dye Efficiency (%)e

10- Reproduceability

1- Catalyst Reagents

2- Sodium Hydroxide

3- Merck

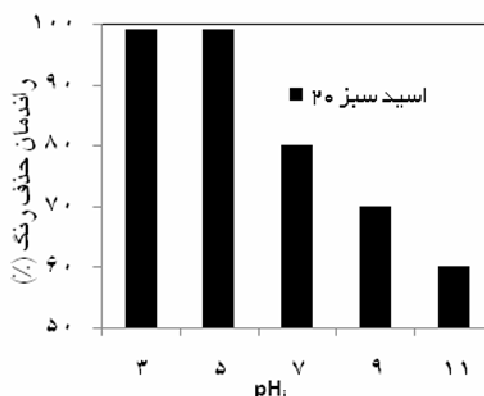
4- TSS: Total Suspended Solids

5- Total Dissolved Solids (TDS)

۳- دستاورد

۳-۱- بررسی اثر pH

pH یکی از مهم‌ترین شاخص‌های مؤثر بر راندمان حذف رنگ در فرایندهای فنتون و شبه فنتون است. pH نقش مهمی در تولید رادیکال‌های آزاد دارد که می‌توانند موجب افزایش راندمان اکسایش^۱ شوند. در پژوهش‌های گذشته به (pH) در محدوده ۴-۵/۲ اشاره شده است که در این محدوده اکسیداسیون^۲ فنتون با موفقیت انجام گرفته است [۲۱ و ۲۲]. در این مطالعه اثر (pH) اولیه در محدوده ۳ تا ۱۱ بر روی راندمان حذف رنگ "اسید سبز ۲۰" بررسی گردیده است و نتایج آن در (شکل ۱) ارائه شده است.



شکل ۱- بررسی اثر pH اولیه بر روی راندمان حذف رنگ "اسید سبز ۲۰" (شرایط فرآیند: ۵۰ mg/L: غلظت اولیه رنگ "اسید سبز ۲۰"، [Fe²⁺]: ۳ mg/L، [H₂O₂]: ۱۰۰ mg/L، [H₂O₂]: ۱۰ min، زمان واکنش، ۲۰۰ rpm: سرعت همزدن، ۵۰ mL: حجم اولیه پساب).

بر اساس داده‌های (شکل ۱) بیشترین راندمان حذف رنگ در محدوده pH ۳ تا ۵ مشاهده می‌گردد، بنابراین به منظور آسیب کمتر و پرهیز از خوردگی در تأسیسات آمایش، pH: ۵ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید. آقای تانگ [۲۳] در آزمایش خود مشاهده کرد که چنانچه pH تا میزان ۲ افت

کند، راندمان حذف رنگ به طور چشمگیر کم می‌شود زیرا یون‌های اضافی H⁺ در نقش رباینده OH[•] ایفای نقش می‌کنند مطابق معادله ۵ در زیر [۲۳]:



در توضیحات (شکل ۱)، به سایر شرایط بهینه آزمایش بررسی اثر pH نیز اشاره شده است. مشاهده می‌گردد که درصد راندمان حذف رنگ "اسید سبز ۲۰" برابر ۹۹٪ که با آزمایش‌های متوالی مشخص گردید که در مدت زمان اندک ۱۰ دقیقه، فرآیند اکسیداسیون به حالت تعادل خود می‌رسد و با صرف زمان بیشتر، غلظت باقی‌مانده رنگ همچنان ثابت باقی می‌ماند. می‌توان چنین فرض کرد که حذف قابل توجه رنگ آنیونی "اسید سبز ۲۰"، در نتیجه افزایش نیروی الکترواستاتیک^۴ واکنش‌های فنتون در شرایط اسیدی بهتر از شرایط خنثی کارایی دارند این موضوع نیز در نشریات اشاره شده است [۲۴].

۳-۲- اثر غلظت اکسنده

آب اکسیژنه (H₂O₂) در این فرآیند نقش مهمی را ایفا می‌کند. انتخاب غلظت بهینه H₂O₂ در فرآیند رنگ‌زدایی اکسیداسیونی از نقطه نظر قیمت تمام شده این واکنشگر نیز اهمیت فراوانی دارد [۲۵]. فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOPs) در حقیقت توسط آن دسته از رادیکال‌های HO[•] هدایت می‌شوند که از واکنش مستقیم کاتالیزگر فلزی مانند یون آهن و واکنشگر H₂O₂ به وجود می‌آیند. بنابراین در غلظت‌های زیاد H₂O₂ مشاهده گردیده است که حتی راندمان حذف رنگ کاهش یافته است و در نشریات برای توجیه این اتفاق به معادلاتی اشاره شده است و چنین بیان شده که وقتی غلظت آب اکسیژنه زیاد باشد رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده نیز با هم مجدداً واکنش می‌دهند و به عبارت دیگر از محیط واکنش ناپدید می‌گردند. بنابراین ترکیب مجلد و نامطلوب رادیکال‌های

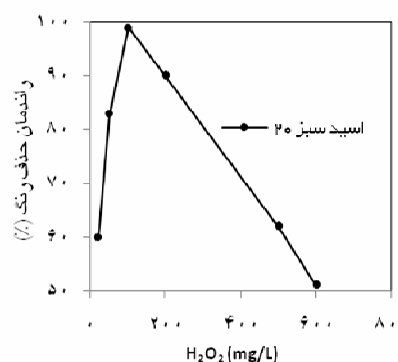
هیدروکسیل به صورت واکنش‌های ۶-۸ نشان داده می‌شوند [۲۶]:



بنا بر آنچه در نشریات به آن اشاره شده، افزایش تدریجی آب اکسیژنه موجب انجام واکنش‌های فرعی و نامطلوب فوق گردیده زیرا رادیکال آزاد هیدروکسیل تولید شده، از محیط واکنش ناپدید می‌گردد [۲۷]. در برخی از پژوهش‌ها به واکنش‌های همزمان ۶ و ۹ اشاره شده و چنین توجیه می‌شود که آب اکسیژنه اضافه به خاطر اکسید کردن آلاینده آلی با رادیکال هیدروکسیل رقابت می‌کند و در نتیجه راندمان حذف کاهش می‌یابد زیرا در این منظر، خود آب اکسیژنه رباینده رادیکال آزاد می‌باشد (بر اساس معادلات ۶ و ۹ [۱۹] و [۲۷]:



در این تحقیق بر اساس آنچه در (شکل ۲) مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اکسیدکننده از ۲۰ تا ۱۰۰ mg/L درصد راندمان حذف رنگ زیاد شده و به ۹۹٪ رسیده و با افزایش مجدد غلظت اکسیدکننده از ۱۰۰ تا ۶۰۰ mg/L درصد راندمان حذف رنگ از ۹۹٪ به ۵۰٪ نزول پیدا کرده است.



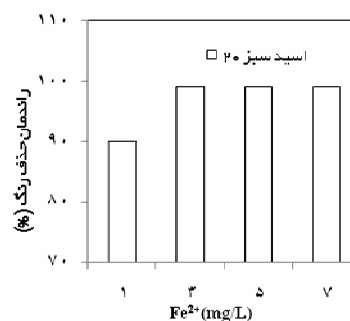
شکل ۲ بررسی اثر غلظت اکسیدکننده پراکسید هیدروکسید بر روی راندمان حذف رنگ "اسید سبز ۲۰" (شرایط فرآیند: ۵۰ mg/L غلظت اولیه رنگ "اسید سبز ۲۰"، pH: ۵، ۳ mg/L [Fe²⁺]: ۱۰ min، زمان واکنش، ۲۰۰ rpm: سرعت همزدن، ۵۰ mL: حجم اولیه پساب).

بر اساس این نتایج در غلظت نماینده ۵۰ mg/L از رنگ "اسید سبز ۲۰" و pH اسیدی ۵ و غلظت معادل L ۳ mg/ از یون آهن موجود در واکنشگر FeSO₄ (به عنوان کاتالیزگر) و پس از گذشت ۱۰ دقیقه از واکنش، غلظت بهینه آب اکسیژنه ۱۰۰ mg/L انتخاب گردید. بر اساس جستجو در نشریات در این زمینه، هاشمیان و همکاران برای حذف رنگ بنفش متیل از غلظت ۵۰ mM آب اکسیژنه استفاده کرد و در مدت ۱۵ دقیقه به درصد راندمان حذف رنگ ۹۹/۵٪ دسترسی یافت [۱۷].

۳-۳- اثر غلظت کاتالیزگر فلزی

غلظت [Fe²⁺] یا سایر یون‌های فلزی مانند آهن (III, IV)، سرب، پتاسیم، آلومینیوم، سدیم و روی] که در این مطالعه به عنوان کاتالیزگر مورد استفاده قرار می‌گیرند یکی از جمله شاخص‌های عملیاتی مهم در فرآیند اکسایش فنتون است. از آنجا که پراکسید هیدروژن به تنهایی، به اندازه کافی قادر به اکسید کردن مولکول‌های بزرگ مانند مولکول‌های رنگ در پساب‌های رنگی نیست بنابراین نیاز به آغازگر و شروع‌کننده واکنش واضح می‌باشد. در این مطالعه اثر غلظت یون آهن (آغازگر فرآیند فنتون) در محدوده ۰/۵ - ۱۰ mg/L به عنوان نماینده کاتالیزگر فنتون مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس داده‌های (شکل ۳) مشاهده می‌گردد که با افزایش غلظت آهن از ۰/۵ تا ۳ mg/L درصد راندمان حذف رنگ از ۸۰ تا ۹۹٪ افزایش می‌یابد پس از آن با اضافه کردن غلظت کاتالیزگر راندمان ثابت می‌ماند.

خاطر نشان می‌سازد که شرایط بهینه تعیین شده در قسمت‌های قبلی یعنی در غلظت نماینده ۵۰ mg/L از رنگ "اسید سبز ۲۰" و pH اسیدی ۵ و غلظت بهینه آب اکسیژنه ۱۰۰ mg/L پس از گذشت ۱۰ دقیقه از واکنش، نیز در این مرحله هم مورد استفاده قرار گرفته‌اند.



شکل ۳ - بررسی اثر غلظت کاتالیزگر فلزی بر روی راندمان حذف رنگ "اسید سبز ۲۰" (شرایط فرآیند: ۵۰ mg/L غلظت اولیه رنگ "اسید سبز ۲۰"، ۵۰ mg/L rpm، pH: ۵، زمان واکنش، ۱۰ min، [H₂O₂]: ۱۰۰، ۲۰۰: سرعت همزدن، ۵۰ mL حجم اولیه پساب).

از آنجا که بر اساس استاندارد، حداکثر غلظت مجاز آهن در پساب برابر ۱۰ mg/L است بنابراین در این مطالعه نشان داده شد که با تنظیم سایر عوامل، غلظت آهن برابر ۳ mg/L گردید، و بدین ترتیب فرآیند فنتون از اصول شیمی سبز تبعیت می‌کند. در معادلات ۱-۳ دلیل افزایش راندمان حذف رنگ با وجود افزایش غلظت کاتالیزگر فلزی آهن به خوبی ارائه شده‌اند. برای مقایسه نتایج این تحقیق با کارهای گذشتگان می‌توان به مطالعه آقای زو و همکاران اشاره کرد که برای حذف رنگ متیلن قرمز در مدت ۱۰ دقیقه با افزایش غلظت آهن، درصد راندمان حذف از ۴۵ به ۷۵٪ افزایش یافت [۲۸]. همچنین آقای باربوسینسکی^۱ برای حذف رنگ اسید قرمز ۱۸ از آب و پساب از ۱۰۰۰ mg/L نانو آهن (صفر ظرفیتی) استفاده کرد [۲۹]. در ادامه تحقیق با وجود مشخص شدن غلظت بهینه آهن دوظرفیتی با منشأ FeSO₄ به میزان ۳ mg/L برای دسترسی به حداکثر راندمان حذف رنگ "اسید سبز ۲۰" به میزان ۰/۹۹، اثر سایر کاتالیزگرهای فلزی مانند آهن دو، سه و چهار ظرفیتی با منشأ سایر واکنش‌گرهایی چون سولفات آهن آمونیاکی، پتاسیم فرات، نیترات آهن، سولفات سریم، آمونیوم سریم نیترات و ... که در (جدول ۲)

ارائه شده‌اند نیز بررسی و مقایسه گردیدند. در اینجا باید اشاره کرد که جهت مقایسه در شرایط یکسان، غلظت معادل سایر فلزات مانند آلومینیوم با منشأ سولفات آلومینیوم، پتاسیم با منشأ سولفات و نیترات پتاسیم، سریم با منشأ سولفات سریم و آمونیوم سریم نیترات، سدیم با منشأ نیترات و سولفات سدیم و در نهایت فلز روی با منشأ نیترات روی نیز، برابر با ۳ mg/L (معادل غلظت یون فلزی) انتخاب گردید و بدین ترتیب دو فرآیند اکسیداسیون فنتون و شبه فنتون در شرایط یکسان برای حذف رنگ "اسید سبز ۲۰" مورد مقایسه قرار گرفتند. براساس مشاهدات و نتایج آن که در (جدول ۲) ارائه شده است. مناسب‌ترین کاتالیزگرها، آهن با منشأ فرات پتاسیم^۲ و نیز سریم با منشأ آمونیوم سریم نیترات می‌باشند زیرا همانگونه که در (جدول ۲) توضیح داده شده با وجود هر یک از این کاتالیزگرهای فلزی، زمان واکنش اکسیداسیون شبه فنتون کمتر از ۵ دقیقه به تعادل رسید و درصد راندمان حذف رنگ ۹۹٪ گردید و این در حالی است که دو کاتالیزگر دیگر یعنی سولفات آهن و سولفات آهن آمونیاکی پس از طی ۱۰ دقیقه توانستند که فرآیندهای به ترتیب فنتون و شبه فنتون را به درصد راندمان حذف رنگ ۹۹٪ هدایت کنند. می‌توان پیشگویی کرد که دلیل کارایی زیاد فرات پتاسیم در حذف سریع رنگ، خصوصیت دو جانبه آن است زیرا هم اکسنده قوی و هم منعقدکننده مناسبی است [۳۰] و در مورد آمونیوم سریم نیترات باید اذعان داشت که اکسنده بسیار قوی‌ای است [۳۱]. از نتایج (جدول ۲) چنین برمی‌آید که فلزهای آلومینیوم و روی، کمترین کارایی کاتالیزگری برای فرآیند شبه فنتون را نشان می‌دهند. جاهدی و همکاران نیز در خصوص حذف رنگ‌های آبی آنیونی و کاتیونی مورد استفاده در صنعت کاغذسازی و بسته‌بندی و نساجی، نشان دادند که با استفاده از کاتالیزگر FeCl₂ در مدت کمتر از ۱ دقیقه دسترسی به درصد راندمان حذف ۹۹٪ میسر است [۳۲].

توسط فرآیند اکسایش پیشرفته فنتون قرار گرفته‌اند [شرایط بهینه از نظر مصرف واکنش‌گرها و موارد دیگر در (شکل ۴) مشخص هستند]. در (شکل ۴) غلظت اولیه رنگ برحسب درصد راندمان حذف رنگ ترسیم شده است و مشخص گردیده که با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۳ تا ۲۰ mg/L، درصد راندمان حذف رنگ در بیشترین مقدار یعنی ۹۹٪ است و با افزایش غلظت رنگ از ۲۰ تا ۵۰ mg/L، راندمان به تدریج افت می‌کند تا به ۹۰٪ می‌رسد و این در حالی است که اغلب پساب‌های کاغذسازی و بسته‌بندی در بیشترین مقدار غلظت رنگ، حاوی ۳ تا ۵۰ mg/L رنگ می‌باشند و علت بررسی غلظت زیاد رنگ تا ۲۰۰ mg/L فقط برای بررسی شرایط بحران و نشتی‌های غیرمترقبه رنگ به پساب بوده است و خوشبختانه شرایط بهینه تعیین شده نشان می‌دهند که فرآیند اکسایش پیشرفته حتی در غلظت‌های زیاد رنگ در پساب نیز کارایی حذف بالایی دارد. جاهدی و همکاران نتایج مشابهی را در این زمینه ارائه داده‌اند [۳۲].

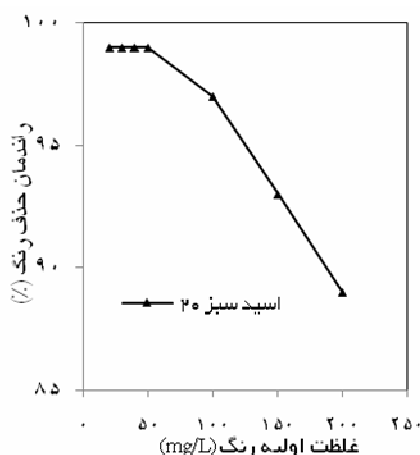
جدول ۲- بررسی اثر نوع کاتالیزگر فلزی بر روی درصد راندمان حذف رنگ "اسید سبز ۲۰".

واکنشگر اکسیدکننده	کاتالیزگر فلزی $[M^{n+}]$	درصد راندمان حذف رنگ (%)
	Fe(SO ₄)	۹۹
	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂	۹۹
	K ₂ FeO ₄	۹۹*
	Fe(NO ₃) ₃	۸۴
	Al ₂ (SO ₄) ₂	۶۹
H ₂ O ₂	K ₂ SO ₄	۸۰
	KNO ₃	۸۸
	Ce (SO ₄) ₂	۸۰
	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	۹۹*
	Na NO ₃	۸۰
	Na ₂ SO ₄	۸۰
	Zn(NO ₃) ₂	۷۰

(شرایط فرآیند ۵۰ mg/L: غلظت اولیه رنگ "اسید سبز ۲۰"، ۳ mg/L: $[M^{n+}]$ ، ۱۰۰ mg/L: $[H_2O_2]$ ، ۱۰ min: زمان واکنش، pH: ۵، ۲۰۰ rpm: سرعت همزدن، ۵۰ mL: حجم اولیه پساب)

۳-۴- اثر غلظت اولیه رنگ "اسید سبز ۲۰"

در این مطالعه محلول حاوی رنگ "اسید سبز ۲۰" با غلظت‌های اولیه ۲۰-۲۰۰ mg/L مورد آزمایش و تصفیه

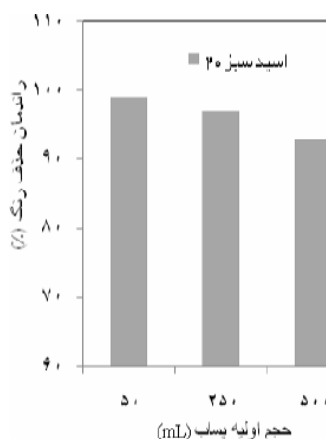


شکل ۴- بررسی اثر غلظت اولیه رنگ "اسید سبز ۲۰" بر روی راندمان حذف رنگ اسید سبز ۲۰ (شرایط فرآیند: ۳ mg/L: $[Fe^{2+}]$ ، ۱۰۰ mg/L: $[H_2O_2]$ ، ۱۰ min: زمان واکنش، pH: ۵، ۲۰۰ rpm: سرعت همزدن، ۵۰ mL: حجم اولیه پساب).

۳-۵- اثر حجم اولیه و شدت جریان پساب ورودی در جریان غیر پیوسته^۱ و نیمه پیوسته^۲

بر اساس اصول توسعه روش‌های حذف از مقیاس آزمایشگاهی به نیمه صنعتی و فراتر از آن، یعنی به مقیاس صنعتی و سپس تجاری‌سازی روش، لازم است که شرایط بهینه شده در خصوص حذف رنگ در آزمایشگاه تا حد لازم گسترده شوند، در این مطالعه نیز شرایط حذف رنگ در دو مقیاس غیرپیوسته و نیمه پیوسته فراهم آورده شد. ابتدا در شرایط جریان غیر پیوسته پساب، اثر حجم اولیه پساب مطالعه گردید. یعنی علاوه بر حجم نمونه پساب که ۵۰ mL در نظر گرفته شد و شاخص‌های عملیاتی بهینه معرفی گردیدند (شرایط بهینه فرآیند عبارتند از: 50 mg/L : غلظت اولیه رنگ "اسید سبز ۲۰"، 3 mg/L : $[\text{Fe}^{2+}]$ ، 100 mg/L : $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ، 10 min : زمان واکنش، $\text{pH}: 5$ ، 200 rpm : سرعت همزدن) در همین شرایط بهینه، حجم اولیه پساب تا پنج و ده برابر افزوده شده یعنی پساب‌های با حجم‌های اولیه

۲۵۰ mL و ۵۰۰ نیز به طور جداگانه آمایش شدند و کارایی روش فنتون از طریق بررسی درصد راندمان حذف رنگ مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در (شکل ۵) نشان داده شده است. مشاهده می‌گردد که با افزایش حجم اولیه پساب، درصد راندمان حذف با شدت ناچیز کاهش می‌یابد و راندمان حذف از ۹۹٪ به ۹۳٪ می‌رسد. در قسمت دیگر برای بررسی کارایی جریان نیمه پیوسته پساب از یک پمپ با دور متغیر^۳ (پمپ پرستالتیک^۴) ساخت شرکت نانو پوشش فلز-ایران استفاده شد. بدین ترتیب که از یک راکتور یک لیتری استفاده شد که محتوی ۶۰۰ mL پساب رنگی بود و یک پمپ پرستالتیک در خروجی راکتور نصب گردید که پساب در حال آمایش را از راکتور دریافت می‌کرد و از طریق یک لوله مجدداً به ورودی راکتور تزریق می‌گردد بدین ترتیب پس از گذشت مدت زمان ۱۰ دقیقه، پساب طی چندین مرحله وارد راکتور شد و آمایش و تصفیه گردید (در مورد حالت دیگر که در (جدول ۳) ارائه شده از یک راکتور ۲ لیتری استفاده گردید.



شکل ۵ - بررسی اثر حجم اولیه پساب حاوی رنگ "اسید سبز ۲۰" بر روی راندمان حذف رنگ "اسید سبز ۲۰" (شرایط فرآیند: 50 mg/L : غلظت اولیه رنگ "اسید سبز ۲۰"، 3 mg/L : $[\text{Fe}^{2+}]$ ، 100 mg/L : $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ، 10 min : زمان واکنش، $\text{pH}: 5$ ، 200 rpm : سرعت همزدن)

3- Variable Revolution

4- Peristaltic Pump

1- Batch

2- Semi Continuous

بنابراین ضرورت دارد که همزمان با ارزیابی راندمان حذف رنگ، میزان تجزیه کامل رنگ (ماده آلی) به H_2O و CO_2 و نیز تبدیل شدن آن به سایر مواد غیرسمی، مورد ارزیابی قرار گیرد. برای دستیابی به این منظور، درصد راندمان حذف COD در این مطالعه به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$COD = 100 \times (1 - COD_t / COD_0) \quad (10)$$

که در آن COD_t و COD_0 به ترتیب عبارتند از: مقدار COD در زمان t (بعد از انجام اکسیداسیون) و زمان 0 (قبل از اکسیداسیون) و برحسب mg/L بیان می‌شوند. اندازه‌گیری COD با استفاده از روش استاندارد آفا آوا^۲- (با BOD 5220) [۲۰ و ۳۱] انجام گردید. در این پژوهش مشخص شد که بعد از گذشت زمان اکسیداسیون فنتون، به مدت ۱۰ دقیقه برای محلول $50 mg/L$ از رنگ "اسید سبز ۲۰" در $pH: 5$ و با مصرف آب اکسیژنه به میزان mg/L ۱۰۰ و با غلظت یون آهن دو ظرفیتی به میزان $3 mg/L$ ، میزان درصد راندمان حذف COD برابر ۹۳٪ است. میزان بالای حذف، نشان‌دهنده تجزیه کامل رنگ به مواد غیرسمی است.

*آزمایش COD. بر روی نمونه پساب حقیقی کاغذ بهداشتی کرج که در بخش مواد اولیه مشخصات آن داده شد نیز مجدداً تکرار گردید و درصد راندمان حذف COD برای پساب حقیقی کاغذسازی به میزان ۹۰٪ بود که بیانگر عملی بودن روش فنتون و شبه فنتون برای آمایش نمونه‌های حقیقی پساب است.

۳-۷- مطالعه سینتیکی رنگ‌زدایی از محلول آبی "اسید سبز ۲۰" توسط فرآیند فنتون

در این مطالعه، با استفاده از مدل‌های سینتیکی^۴ و سرعت واکنش اکسیداسیون، برای توصیف و تجسم مکانیسم فرآیند رنگ‌زدایی از پساب به کمک روش

در حالی که حجم پساب داخل راکتور $1500 mL$ بود. در این حالت نیز مدت زمان قرارگیری پساب تحت فرآیند فنتون نیز ۱۰ دقیقه بود). براساس آنچه که در (جدول ۳) مشاهده می‌گردد، در حجم اولیه $600 mL$ با افزایش شدت جریان پساب راندمان کاهش می‌یابد که همین نتیجه در مورد حجم اولیه $1500 mL$ نیز به دست آمد که این میزان چندان قابل توجه نیست.

جدول ۳- بررسی اثر شدت جریان پساب ورودی و حجم اولیه پساب برحسب راندمان حذف رنگ "اسید سبز ۲۰".

درصد راندمان حذف رنگ (%)	شدت جریان حجمی پساب (L/h)	حجم اولیه پساب (mL)
۹۳	۱۸	۶۰۰
۸۹	۳۶	۶۰۰
۹۱	۱۸	۱۵۰۰
۸۶	۳۶	۱۵۰۰

(شرایط فرآیند: $50 mg/L$ غلظت اولیه رنگ "اسید سبز ۲۰"، $3 mg/L$ ؛

$[Fe^{2+}]$ $100 mg/L$ ، $[H_2O_2]$ $10 min$ ؛ زمان واکنش: $pH: 5$ ، rpm

۲۰۰؛ سرعت همزدن، نوع جریان پساب: نیمه پیوسته)

بنابراین در این بخش نشان داده شد که با توسعه شرایط آزمایشگاهی در مقیاس بزرگ‌تر نیز هنوز فرآیند فنتون راندمان حذف بالایی دارد و این فرآیند قابلیت انجام حذف رنگ از پساب‌های رنگی را دارا می‌باشد و می‌توان اظهار داشت که هر چقدر شدت جریان پساب، کمتر باشد راندمان حذف رنگ بالاتر است. از سوی دیگر با مقایسه دو حجم $600 mL$ و $1500 mL$ می‌توان گفت که با افزایش حجم پساب راندمان از ۹۳٪ به ۹۱٪ کاهش می‌یابد.

۳-۶- بررسی کارایی روش فنتون در حذف COD از پساب حاوی رنگ "اسید سبز ۲۰".

از آنجا که حد واسط‌های مولکول رنگ که در نتیجه واکنش‌های اکسیده شدن رنگ‌های آزو به وجود می‌آیند، بسیار سمی‌تر از خود مولکول رنگ هستند، همچنین دوام و طول عمر این ترکیبات بیش از مولکول رنگ می‌باشد.

2- COD Removal (%)

3- Apha -Awwa

4- Kinetic Models

اکسیداسیون فنتون استفاده شده است. بدین ترتیب که رنگ‌زدایی از محلول ۵۰ mg/L از رنگ "اسید سبز ۲۰" در مدت زمان ۱۰ دقیقه و ثابت بودن سایر شرایط بهینه که در بخش‌های قبل به آن‌ها اشاره شد، مورد بررسی قرار گرفت. از جمله مدل‌های سینتیکی که در معادلات ۱۱ و ۱۲ ارائه شده‌اند، به ترتیب مدل سینتیکی درجه اول و مدل سینتیکی درجه دوم می‌باشند [۳۳]:

$$\ln(C_t) = \ln(C_0) - k_1 t \quad (11)$$

$$1/C_t - 1/C_0 = k_2 t \quad (12)$$

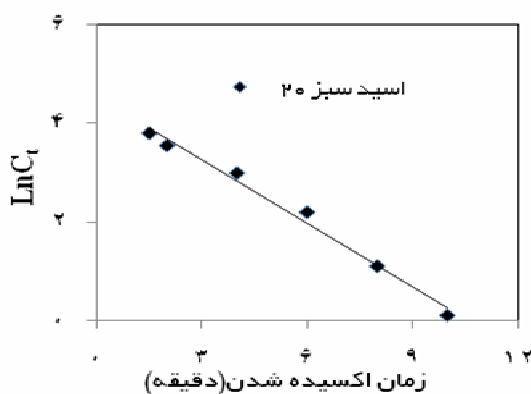
که در آن‌ها C_t (mg/L) و C_0 (mg/L) به ترتیب غلظت اولیه و غلظت باقی‌مانده رنگ در هر لحظه است.

k_1 (1/min) و k_2 (mg.L⁻¹.min⁻¹) به ترتیب ثابت سرعت مدل درجه یک و درجه دوم می‌باشند که مقدار k_1 از رسم نمودار $\ln(C_t)$ برحسب زمان t (شکل ۶) و مقدار k_2 از رسم نمودار $(1/C_t)$ برحسب زمان t به دست می‌آید. در این مطالعه بر اساس آنچه که در (شکل ۶) مشاهده می‌شود، مشخص گردید که داده‌های آزمایشی فقط با مدل سینتیک درجه اول، برازش و تطابق خوبی دارند به طوری که ضریب انطباق $R^2: 0.987$ و ثابت سرعت $k_1: 0.43$ (1/min) تعیین گردید. خاطر نشان می‌سازد که در خصوص رنگ‌زدایی از "اسید سبز ۲۰" در نشریات پژوهش مشابه با این تحقیق وجود ندارد؛ اما مقایسه منطقی با سایر نتایج نشان می‌دهد که مدل سینتیک درجه اول می‌تواند مکانیسم سرعت حذف رنگ را توجیه کند [۳۴].

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه نشان داده شد که با استفاده از فرایندهای فنتون و شبه فنتون، تجزیه و تخریب رنگ "اسید سبز ۲۰" (که به عنوان نماینده مولکول‌های آلی سمی مورد استفاده در صنعت خمیر و کاغذسازی و بسته‌بندی انتخاب شده است) از آب و پساب میسر گردید. میزان تجزیه رنگ به مقدار آب اکسیژنه، Fe^{2+} ، غلظت اولیه رنگ و زمان واکنش بستگی دارد. همچنین در این مطالعه کارایی بسیاری از یون‌های فلزی دیگر مانند سرب، آلومینیوم، سدیم، پتاسیم و روی در شرایط یکسان، با یون‌های آهن دو یا چند ظرفیتی مقایسه گردید. شرایط عملیاتی مختلفی مورد ارزیابی قرار گرفتند و میزان شاخص‌های عملیاتی مهم و بهینه شده به صورت زیر معرفی گردیدند:

شرایط بهینه حذف رنگ "اسید سبز ۲۰" در ۵ : pH، ۱۰۰ mg/L: غلظت آب اکسیژنه ۳ mg/L: غلظت کاتالیزگر فلزی (آهن و سرب) بود که در مدت زمان ۱۰ دقیقه بالاترین راندمان حذف رنگ ۰/۹۹ و بالاترین راندمان حذف (COD) به میزان ۹۳٪ به دست آمد. می‌توان اظهار داشت که تجزیه و تخریب رنگ به مواد غیرسمی و



شکل ۶- نمودار مدل سینتیک درجه اول برای اکسیداسیون فنتون رنگ‌زدایی از محلول حاوی رنگ اسید سبز ۲۰

7. Karaca, H., Smilanick, J. L. (2011). "The influence of plastic composition and ventilation area on ozone diffusion through some food packaging materials". *Postharvest biology and technology*, 62, (1), 85-88.
8. Ouyang, X., Tan, Y., Qiu, X. (2014). "Oxidative degradation of lignin for producing monophenolic compounds". *Journal of fuel chemistry and technology*, 42, (6), 677-682.
9. Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Chen, P., Zhang, M., Hai, Y. (2011). "Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments". *Carbohydrate polymers*, 83, (4), 1804-1811.
10. Maqsood, S., Al Haddad, N. A., Mudgil, P. (2016). "Vacuum packaging as an effective strategy to retard off-odour development, microbial spoilage, protein degradation and retain sensory quality of camel meat". *LWT - Food science and technology*, 72, 55-62.
11. Eskelinen, K., Särkkä, H., Kurniawan, T. A., Sillanpää, M. E. T. (2010). "Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: A comparative study". *Desalination*, 255, (1-3), 179-187.
12. Merayo, N., Hermosilla, D., Blanco, L., Cortijo, L., Blanco, A. (2013). "Assessing the application of advanced oxidation processes, and their combination with biological treatment, to effluents from pulp and paper industry". *Journal of Hazardous materials*, 262, 420-427.

بی‌رنگ، به کمک این فرآیند با موفقیت انجام گردیده است. این نتایج برای شرایط پساب در مقیاس غیرپیوسته و نیمه پیوسته توسعه داده شد و مشخص گردید که این فرآیند پاسخگوی حذف رنگ از پساب‌های با حجم بیشتر و با شدت جریان نیز می‌باشد. سرعت اکسیداسیون فنتون با مدل سینتیک درجه اول تطابق قابل قبولی را نشان می‌دهد ($R^2 = 0.987$).

۵- منابع

1. Zaied, M., Bellakhal, N. (2009). "Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry". *Journal of Hazardous materials*, 163, (2-3), 995-1000.
2. Florenza, X., Solano, A.M.S., Centellas, F., Martínez-Huitle, C.A., Brillas, E., Garcia-Segura, S. (2014). "Degradation of the azo dye Acid Red 1 by anodic oxidation and indirect electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. Relationship between decolorization, mineralization and products". *Electrochimica Acta*, 142, 276-288.
3. Ralph, G., Stahl, J. (1991). "The genetic toxicology of organic compounds in natural waters and wastewaters". *Ecotoxicology and environmental safety*, 22, (1), 94-125.
4. Pearce, C.I., Lloyd, J.R., Guthrie, J.T. (2003). "The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review". *Dyes and pigments*, 58 (3), 179-196.
5. McKay, G., Otterburn, M.S., Aga, D.A. (1985). "Fullers earth and fired clay as adsorbent for dye stuffs, equilibrium and rate constants". *Water, Air, & Soil pollution*. 24(3), 307-322.
6. Gregory, A. R., Elliot, J., Kluge, P. (1981). "Ames testing of direct black 38 parallels carcinogenicity testing". *Journal of Applied Toxicology*, 1(6), 308-313.

- dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/ H_2O_2 system". Water research, 34, 895-901.
22. Kang, Y. W., Hwang, K.Y. (2000). "Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process". Water research, 34, 2786-2790.
23. Tang, W. Z., Huang, C. P. (1996). "2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by fenton's reagent". Environmental technology, 17, 1371- 1378.
24. Jafari mansoorian, H., Bazrafshan, E., Yari, A., Alizadeh, M. (2014). "Removal of Azo dyes from aqueous solution using fenton and modified fenton processes". Health Scope, 3(2), e15507.
25. Sun, J. H., Sun, S. P., Wang, G. L., Qiao, L.P. (2007). "Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process". Dyes and pigments, 74 (3), 647-652.
26. Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R. (2014). "Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview". Desalination, 299, 1-15.
27. Huang, Y. H., Huang, Y.F., Chang, P.S., Chen, C.Y. (2008). "Comparative study of oxidation of dye-reactive black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-fenton and photo-fenton". Journal of hazardous material, 154 (1), 655- 662.
28. Zhou, M., Yu, Q., Lei, L., Barton, G. (2007). "Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system". Separation and purification technology, 57(2), 380-387.
29. Barbusiński, K., Majewski, J. (2003). "Discoloration of azo
13. Xu, M., Wang, Q., Hao, Y. (2007). "Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process". Journal of hazardous materials, 148, (1-2), 103-109.
14. Glaze, W. H., Kang, J.W. (1987). "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation", Journal of ozone science & Engineering, 9, 335-352.
15. Schiavello, M. (1988). "Photocatalysis & environment, Trends & Applications", Ishers dordechet, first ed.
16. Anantha Singh, T. S., Ramesh, S.T. (2014). "An experimental study of CI Reactive Blue 25 removal from aqueous solution by electrocoagulation using Aluminum sacrificial electrode: kinetics and influence of parameters on electrocoagulation performance". Desalination and water treatment, 52, 2634-2642.
17. Hashemian, S., Tabatabaee, M., Gafari, M. (2013). "Fenton oxidation of methyl violet in aqueous solution". Journal of chemistry, 509097, 1-6.
18. Hsueh, C.L., Huang, Y.H., Wang, C.C., Chen, C.Y. (2005). "Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system". Chemosphere, 58, 1409-1414.
19. Hashemian, S. (2013). "Fenton-like oxidation of malachite green solutions: kinetic and thermodynamic study". Journal of chemistry, 809318, 1-7.
20. APHA-AWWA, WPCF. (2005). "Standard methods for the examination of water and wastewater", American public health association, Washington, DC, twenty-first ed.
21. Raquel, F., Nogueira, P., Guimarães, J. R. (2000). "Photodegradation of

- dye acid red18 by Fenton reagent in the presence of iron powder".** Polish Journal of environmental studies, 2, 151-155.
30. Wu, C., Jin, L., Zhang, P., Zhang, G., (2015). **"Effects of potassium ferrate oxidation on sludge disintegration, dewaterability and anaerobic biodegradation".** International biodeterioration & biodegradation, 102, 137-142.
 31. Keshmirizadeh, E., Modarress, H., Didekhani, R., (2016). **"The fast decolorization of reactive red 31(RR31) dyesolution by ceric ammonium nitrate (CAN)".** Desalination and water treatment, 57, 12274-12280.
 32. Jahedi, F., Modarress, H., Keshmirizadeh, E. (2016). **"Decolorization of cationic and anionic textile blue dyes from aqueous solution with advanced oxidation process using H₂O₂ and various catalysts".** Journal of applied chemical research, 10, 57-64.
 33. Levenspiel, O. (1999). **"Chemical reaction engineering"**, New York, NY: John Wiley & Sons, Inc., 3rd Edition, 48-49.
 34. Ashraf, S. S., Rauf, M.A., Alhadrami, S. (2006). **"Degradation of methyl red using fenton's reagent and the effect of various salts".** Dyes and pigments, 69, 74-78.

آدرس نویسنده

استان البرز- گروه شیمی کاربردی- واحد کرج-
دانشگاه آزاد اسلامی - کرج- ایران.