

بهینه سازی فرآیند فوتو فنتون جهت کاهش مواد آلی فاضلاب کارخانه خمیر و کاغذ با استفاده از روش سطح پاسخ

علی طهماسبی، محمد حسین صراف زاده*، سید بهنام غفاری

کرسی یونسکو در بازیافت آب، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده گان فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده: صنایع خمیر و کاغذ از جمله صنایع با بالاترین مصرف آب شیرین و تولید کننده فاضلاب است که در صورت رهاسازی مستقیم فاضلاب تولیدی در محیط زیست، آسیب جدی به چرخه زیستی آب و خاک وارد کند. وجود مواد آلی زیست تخریب ناپذیر با جرم مولکولی بالا در فاضلاب تولیدی، روش های تصفیه مرسوم مانند تصفیه زیستی و ته نشینی را دچار محدودیت می کند. امروزه روش فوتو فنتون به عنوان روشی ساده، سریع و دوستدار محیط زیست مورد توجه محققین قرار گرفته است که می تواند با تولید رادیکال های هیدروکسیلی پر قدرت موجب اکسید شدن مواد آلوده کننده گردد. غلظت اکسید کننده، غلظت آهن و pH محیط واکنش از جمله عوامل موثر در کارایی این فرآیند می باشند. در این پژوهش جهت بررسی اثر عوامل ذکر شده موثر، طراحی آزمایش با روش ترکیب مرکزی بر پایه روش سطح پاسخ، با سه عامل متغیر غلظت بدون بعد هیدروژن پروکسید، غلظت یون آهن (II) و pH در ۱۸ آزمایش انجام گردید. جهت اعمال روش تصفیه فوتو فنتون بر روی نمونه پساب، ابتدا pH تنظیم و سپس به ترتیب، اضافه کردن یون آهن (II) و هیدروژن پروکسید انجام گردید و محلول پس از آن بلافاصله تحت تابش نور UV قرار گرفت. COD به عنوان شاخص نشاندهنده آلودگی فاضلاب تعریف گردید و جهت از حذف اثر مزاحم هیدروژن پروکسید در اندازه گیری COD، اصلاح نمونه ها با استفاده از سدیم سولفیت انجام پذیرفت. بر پایه نتایج بدست آمده، بهینه سازی عوامل موثر جهت رسیدن به بهترین عملکرد با حداقل هزینه اقتصادی انجام شد. بیشینه مقدار حذف COD بطور تجربی برابر ۷۱/۵۱٪ به دست آمد. در حالت بهینه اقتصادی با غلظت اولیه اکسید کننده بدون بعد ۰/۳۶۹، غلظت یون آهن (II) برابر ۹۹/۹۸ mg/L و pH برابر ۳/۲۸، ۲۱/۶۵٪ حذف COD و ۱/۳۷ ریال هزینه به ازای حذف ۱ واحد COD به دست آمد.

واژه های کلیدی: اکسیداسیون پیشرفته، فوتو فنتون، فاضلاب کارخانه خمیر و کاغذ، بهینه سازی، ترکیب مرکزی

KEYWORDS: Advanced oxidation Process, Photo Fenton, Pulp & paper mill wastewater, Optimization, Central composite design

مقدمه

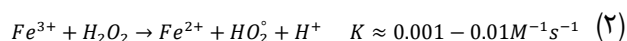
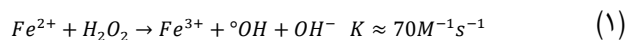
صنایع خمیر و کاغذ در طول تاریخ یکی از صنایع با بالاترین مصرف آب شیرین در جهان بوده که فاضلاب زیادی را نیز تولید می کنند [۱].

امروزه یکی از مهم ترین مشکلات زیست محیطی، تخلیه فاضلاب های صنعتی در محیط زیست بدون تصفیه مناسب آنها و رعایت استانداردها است.

*E-mail: sarrafzdh@ut.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

روش فنتون بدلیل سادگی اعمال و زمان واکنش کوتاه آن، معمول‌ترین و متداول‌ترین روش اکسیداسیون پیشرفته مورد استفاده قرار گرفته برای فرآیند تصفیه است. این روش علاوه بر اکسیداسیون شیمیایی مواد آلوده کننده، از طریق ایجاد رادیکال هیدروکسیلی توسط واکنش هیدروژن پروکسید با یون آهن دو ظرفیتی (واکنش‌های ۱ و ۲)، بدلیل استفاده از یون آهن، موجب لخته سازی و ته‌نشینی آلاینده‌ها نیز می‌شود [۹-۱۱].



لجن تولیدی ناشی از آهن اکسید شده، نیازمند مدیریت و هزینه اضافی جهت دفع آن است. علاوه بر این، هزینه بالای مواد شیمیایی بکار رفته در فرآیند فنتون باعث شده است که روش فوتو فنتون به عنوان روشی جایگزین برای روش فنتون معمول مطرح شود [۱۰، ۱۲]. فرآیند فوتو فنتون در واقع تلفیق روش فنتون با نور UV است که از دو طریق؛ الف) کاهش یون آهن (III) به آهن (II) (واکنش ۳) و ب) فوتولیز مستقیم هیدروژن پروکسید (واکنش ۴)، باعث افزایش تولید رادیکال هیدروکسیلی می‌شود.



همانطور که از ثابت سرعت واکنش ۲ مشخص است، قسمت محدود کننده فرآیند فنتون مربوط به واکنش شبه فنتون (تبدیل آهن ۳ ظرفیتی به دو ظرفیتی) است که همین امر باعث افزایش استفاده از آهن و هیدروژن پروکسید می‌گردد. در روش فوتو فنتون مصرف یون آهن بدلیل افزایش سرعت احیاء آن، کاهش می‌یابد [۱۳]. در مطالعات متعددی عوامل موثر در روش فوتو فنتون مورد ارزیابی قرار گرفته است و pH، دما، زمان واکنش، غلظت یون آهن (II) و هیدروژن پروکسید به عنوان تاثیر گذارترین عوامل در کارایی فرآیند معرفی شده‌اند [۱۴-۱۷]. سویملی^۳ [۱۱] کارایی سه روش از ناسیون، از ناسیون همراه با هیدروژن پروکسید و روش فنتون در تصفیه فاضلاب کارخانه خمیر و کاغذ، با COD اولیه ۴۷۰ میلی گرم اکسیژن بر لیتر، را مورد مقایسه قرار داده است. بر اساس نتایج بدست آمده، روش فنتون از نظر حذف رنگ، حذف COD و هزینه

به‌طور متوسط، تخمین زده شده است که در جهان، این صنعت صدها میلیون مترمکعب آب در هر سال مصرف می‌کند [۲].

اگرچه بسته به نوع محصول، کمیت و فناوری به کار رفته در تولید محصول، آلودگی فاضلاب خروجی نیز می‌تواند متغیر باشد، با این حال وجود قابل توجه الیاف سلولز و لیگنین از مشخصات بارز فاضلاب کارخانه‌های این صنعت است [۳]. هر دو این مولکول‌ها به دلیل اندازه بزرگ و جرم مولکولی بالا، با روش تصفیه مرسوم زیستی قابل حذف نیستند. از طرف دیگر خنثی بودن بار الکتریکی اکثر مواد آلی موجود در فاضلاب، فرآیند ته‌نشینی را نیز با محدودیت مواجه می‌کند [۴]. روش‌های مختلفی برای تصفیه فاضلاب صنایع خمیر و کاغذسازی وجود دارد که بر اساس مکانیسم اصلی حذف آلاینده، به دو گروه کلی روش‌های جداکننده و روش‌های تجزیه کننده تقسیم می‌شود. روش‌های جداکننده شامل جذب، فرآیند غشایی، انعقاد و تبادل یونی و روش‌های تجزیه کننده شامل تجزیه زیستی، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و اکسیداسیون الکتروشیمیایی غیرمستقیم هستند. روش‌های جدا کننده به غیر از روش ته‌نشینی، عمدتاً محدود به تحقیقات آزمایشگاهی می‌شوند و به کارگیری آنها در مقیاس بزرگ و حتی نیمه بزرگ بسیار پرهزینه‌تر از روش‌های زیستی و انعقاد است [۲]. به طور کلی روش‌های معمول تصفیه مانند روش زیستی و ته‌نشینی در مواجهه با فاضلاب‌های صنعتی، کارایی مطلوبی ندارند، زیرا این نوع فاضلاب دارای ترکیبات آلی زیست تخریب ناپذیر، سمی و یا از نظر الکتریکی خنثی است که باعث می‌شود تصفیه به خوبی انجام نپذیرد.

در این بین روش اکسیداسیون پیشرفته (AOP^۱) به عنوان راه حلی مطلوب برای رفع مشکلات مطرح شده در ۳۵ سال گذشته مورد مطالعه قرار گرفته است [۵]. اساس این روش بر پایه تولید رادیکال‌های هیدروکسیلی ($OH^{\circ}, E_0 = 1.8 - 2.7 V$) و سولفاتی رادیکال‌های هیدروکسیلی ($SO_4^{\circ-}, E_0 = 2.5 - 3.1 V$) فعال است که قدرت اکسیدکنندگی و خاصیت غیر انتخاب پذیری بسیار بالایی دارند [۶]. در مقایسه با رادیکال سولفاتی، رادیکال هیدروکسیلی بیشتر مورد مطالعه و شناخت قرار گرفته است. از جمله روش‌های تولید رادیکال هیدروکسیلی می‌توان به هیدروژن پروکسید/UV، فنتون (Fenton)، فوتو فنتون (PF^۲)، الکترو فنتون و ازن/UV اشاره نمود که تاکنون نمونه‌های متعددی از استفاده صنعتی آنها در مقیاس بزرگ گزارش شده است [۷، ۸].

(۱) Advanced oxidation process

(۲) Photo-Fenton

(۳) Sevimli

جدول ۱- مشخصات نمونه فاضلاب مورد آزمون

مقدار	مشخصه (واحد)
۶/۷۲	pH
۲۹۶۰	TDS (mg/L)
۱۴۳	Turbidity (NTU)
۴۶۵۰	Total COD (mg O2/lit)
۴۱۷۴	20 µm filtered COD (mg O2/lit)
۳۹۳۶	2.5 µm filtered COD (mg O2/lit)
۲۸۶۳	Dissolved COD (mg O2/lit)
۱۵۸۲	BOD 20 µm (mg O2/lit)
۰/۳۷۹	BOD/COD (20 µm)

و در دمای زیر ۴ درجه سلسیوس و در تاریکی ذخیره گردید. خصوصیات و ویژگی های فاضلاب مورد استفاده به اختصار در جدول ۱ آورده شده است. نتایج خود اظهاری انجام شده توسط کارخانه اترک نشان می دهد که علیرغم تصفیه فاضلاب در حوضچه زیستی و تانک زلال ساز ثانویه، همچنان کیفیت فاضلاب خروجی استانداردهای لازم را پاسخ نمی دهد و میانگین COD فاضلاب خروجی از تصفیه خانه در حدود ۷۷۰ میلی گرم اکسیژن بر لیتر است. 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 می دهد، نمی توان 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 آزمایشات انجام شده با فاضلاب فیلتر شده با فیلتر کاغذی کلاس واتمن ۴۱ (۲۰ میکرومتری) انجام پذیرفت.

مواد

اسید سولفوریک غلیظ، سدیم هیدروکسید ۱ مولار، پتاسیم کرومات ۹۹٪، سولفات جیوه ۹۹٪، سولفات نقره خالص و سدیم سولفات ۹۸٪ از کمپانی مرک تهیه شد. هیدروژن پروکسید ۳۵٪ و سولفات آهن ۷ آبه ۹۹٪ از صنایع شیمیایی دکتر مجللی تهیه شد. کیت تشخیص غلظت هیدروژن پروکسید از شرکت شیمی صنعت واهب تهیه گردید.

روش های مشخصه یابی

کلیه روش ها بر پایه استاندارد APHA 2017 انجام شد. برای اندازه گیری pH، TDS و دما از دستگاه Aqualitic AL15 استفاده گردید. برای جلوگیری از خطای حاصل از هیدروژن پروکسید باقی مانده

عملیاتی بهتر از دو روش دیگر بوده است. همچنین در شرایط بهینه عملیاتی pH برابر ۴ و غلظت هیدروژن پروکسید و یون فروو برابر ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۷۴ درصد از COD اولیه حذف شده است. نوس و همکارانش^۱ [۱۸] در مطالعه دیگری در سال ۲۰۲۰، با استفاده از روش فوتو فنتون اقدام به تصفیه پساب کارخانه خمیر و کاغذ کرده اند. در فرآیند بهینه بدست آمده (۲۰۰ میلی گرم بر لیتر هیدروژن پروکسید و ۵ میلی گرم بر لیتر یون آهن (II))، ۹۰/۴٪ از COD اولیه حذف شده است.

بر اساس مطالعات صورت گرفته، عامل pH محیط واکنش باید در بازه اسیدی تنظیم گردد که این شرط به دو دلیل برای فرایند ضروری است: الف) کاهش یافتن پتانسیل اکسیدکنندگی رادیکال هیدروکسیل با افزایش pH و ب) تبدیل یونهای آهن (II) به یون آهن (III) با افزایش pH که باعث کاهش سرعت چرخه واکنش می گردد [۱۹]. در مقایسه با سایر عوامل موثر، اثر دما ناچیز است و فرآیند اغلب در دمای محیط انجام می گردد. با این حال دماهای پائین (کمتر از ۸°C) و بالا (بیشتر از ۵۰°C) نتایج منفی بر کارایی فرآیند دارند [۱۹]. زمان واکنش، غلظت اولیه آهن (II) و هیدروژن پروکسید رابطه تنگاتنگی با کمیت و کیفیت فاضلاب دارند و در نتیجه باید در این فرآیند به دقت تعیین شوند.

با وجود اینکه در مطالعات بسیاری، عوامل موثر در فرآیند فوتو فنتون بررسی شده است، اما در بیشتر آنها از فاضلاب واقعی استفاده نشده است. همچنین شناخت دقیقی از هزینه و اقتصاد این روش در کشور ما وجود ندارد. در این تحقیق، تاثیر عوامل موثر بر کارایی فرآیند فوتو فنتون به صورت مجزا یا متقابل، که شاخص کارایی آن میزان حذف COD اولیه است، برای حذف آلودگی فاضلاب واقعی کارخانه خمیر و کاغذ بررسی شده است. همچنین بهینه سازی عوامل موثر برای رسیدن به بیشترین کارایی در حالت بیشینه حذف COD در شرایط بهینه اقتصادی نیز بررسی شده است.

مواد و روش ها

فاضلاب کارخانه خمیر و کاغذ

فاضلاب مورد استفاده در این تحقیق از واحد تصفیه خانه کارخانه خمیر و کاغذ اترک واقع در اصفهان/ زرین شهر، ایران در محل قبل از ورود به حوضچه زیستی تهیه شده است. محصول تولیدی این کارخانه کاغذ مقوایی است که از خمیر چوب (شیمیایی) و کاغذ بازیافتی تولید می شود. فاضلاب بعد از نمونه گیری، ایزوله

(1) Neves

که Y بیانگر پاسخ، K تعداد عوامل متغیر، β_0 عرض از مبدا، i و ii 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 در رابطه ۷ است [۲۲]. همبستگی بین پاسخ و متغیرهای مستقل نیز می‌تواند توسط مدل خطی یا Quadratic بیان شود. در این تحقیق جهت انجام طراحی آزمایش، تحلیل واریانس و بهینه‌سازی از نرم افزار Design Expert 13.0.1.0 استفاده شد.

سه عامل غلظت هیدروژن پروکسید، غلظت یون آهن (II) و pH، به عنوان عوامل متغیر جهت طراحی آزمایش در نظر گرفته شد. انتخاب سطوح غلظت اولیه هیدروژن پروکسید نیز با استفاده از پارامتر غلظت اکسیدکننده بدون بعد (DOD^۴) انجام گرفت. طبق تعریف، [۲۳] DOD غلظتی بدون بعد از اکسید کننده است که نسبت به COD اولیه فاضلاب به دست می‌آید (رابطه ۸) و DOD=1 بصورت تئوری برابر است با مقداری از اکسید کننده که قادر است تمامی COD موجود در فاضلاب را اکسید کند.

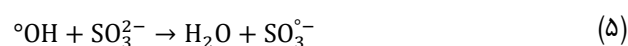
$$DOD = \frac{\text{Oxidant dose } \left(\frac{mg}{L}\right)}{f \cdot COD_0 \left(\frac{mg}{L}\right)} \quad (۸)$$

که f ضریب برابری است که از موازنه الکترونی به دست می‌آید و برای هیدروژن پروکسید برابر ۲/۱۲۵ است [۲۳]. طبق آنچه گفته شد سه عامل غلظت اولیه اکسید کننده، غلظت یون آهن (II) 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.

انتخاب سطوح آزمایش بر اساس مطالعه منابع مشابه و انجام چند پیش آزمایش بر اساس آنها انجام پذیرفت. با مطالعه منابع پیشین مشخص شد که در حالت اضافه کردن یک مرحله‌ای اکسیدکننده، همیشه با افزایش غلظت اکسید کننده مقدار حذف COD افزایش نمی‌یابد، بلکه نقطه بیشینه در نمودار ظاهر می‌شود که این مهم در پیش آزمایش‌های قبل از آزمایش‌های اصلی نیز مشاهده گردید. بنابراین با توجه به تعریف DOD، از مطالعه مقادیر >1 برای DOD پرهیز شد. برای مقدار کمینه آن هم مقدار صفر در نظر گرفته شد تا تاثیر فوتولیز مستقیم نور نیز در آن دیده شود و به عنوان مقداری ثابت در مدل بدست آمده لحاظ گردد.

با توجه به مطالعاتی که نسبت بهینه غلظت هیدروژن پروکسید به غلظت یون آهن (II) را مورد ارزیابی قرار داده‌اند [۱۸، ۲۴، ۲۵]،

در محلول پس از انجام فرآیند فوتو فتون، طبق روش پیشنهادی وانگ^۱ و همکارانش [۲۰] عمل شد. در این روش بلافاصله پس از اتمام زمان واکنش، به نسبت برابر مولی هیدروژن پروکسید اولیه، سدیم سولفیت (Na_2SO_3) اضافه می‌گردد. با اضافه شدن سدیم سولفیت و در حضور آهن، هیدروژن پروکسید باقی‌مانده طبق واکنش ۵ به سرعت با آن واکنش داده و تجزیه می‌شود.



البته در صورت عدم وجود مقدار آهن کافی باید مقداری از آن اضافه شود تا انجام این فرآیند تسهیل شود. بعد از چند دقیقه جهت از بین بردن سدیم سولفیت اضافی، به‌ازای هر ۲۰ میلی‌لیتر محلول، ۱ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ اضافه کرده و به مدت ۳۰ دقیقه هوادهی انجام می‌گیرد.

طراحی آزمایش و انتخاب عوامل

طراحی آزمایش روشی است برای کاهش تعداد آزمایش که باعث کاهش اتلاف وقت، هزینه و مصرف مواد شیمیایی شده و در عین حال به محقق امکان بهره‌گیری از مطالعات آماری برای داده‌های به دست آمده را می‌دهد [۲۱]. در میان روش‌های مختلف طراحی آزمایش، روش ترکیب مرکزی مبتنی (CCD^۲) بر روش پاسخ سطح (RSM^۳) بدلیل توانایی آن در بهینه‌سازی عوامل با تعداد آزمایش کمتر، از محبوبیت بیشتری برخوردار است و در تحقیق کنونی نیز استفاده شده است. برای روش CCD تعداد کل آزمایش‌های مورد نیاز طبق رابطه ۵ محاسبه می‌شود:

$$N = K^2 + 2K + n \quad (۵)$$

که در آن N تعداد کل آزمایش‌ها، K تعداد عوامل و n تعداد تکرار در نقطه مرکزی است. برای تعیین محل نقطه α ، از رابطه ۶ استفاده می‌شود:

$$\alpha = (2^k)^{1/4} \quad (۶)$$

معادله Quadratic مدل برای پیش بینی نقطه بهینه طبق رابطه ۷ بیان می‌شود:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_{ii}^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i \neq j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (۷)$$

(۱) Wang

(۳) Response surface method

(۲) Central composite design

(۴) Dimensionless oxidant dose

نتیجه‌ها و بحث

با استفاده از ۶ نقطه محوری، ۸ نقطه فاکتوریل و ۴ نقطه مرکزی سطوح واقعی و کدگذاری شده، مقادیر واقعی و پیشبینی شده برای پاسخ مورد نظر به دست آمد.

نتایج حاصل از پاسخ به دست آمده از آزمایش‌ها، به اختصار در جدول ۳ آورده شده است. بیشترین مقدار حذف COD برابر ۷۱/۵۱٪ و حداقل مقدار آن ۱۲/۵۵٪ به دست آمد که این مقدار مربوط به آزمایش بدون حضور اکسیدکننده است، بنابراین این مقدار درصد حذف را می‌توان به اثر فتولیز نور UV همراه با اثر لخته‌سازی/ته‌نشینی آهن نسبت داد.

مدل‌سازی، تحلیل واریانس (ANOVA) و دقت مدل

نتایج بدست آمده از آنالیز واریانس، برازش آماری و مقایسه آماری مدل در جدول ۴ آورده شده است. برای ارزیابی اهمیت هر یک از پارامترها از ضریب احتمال (P-value) استفاده شد. در این حالت، متغیرهایی که P-value کمتر از ۰/۰۵ را نشان می‌دهند، تأثیر معناداری بر روی پاسخ فرآیند داشته‌اند. مدل پیشنهادی نرم افزار برای تحلیل پاسخ اول Quadratic می‌باشد. آنالیز واریانس (ANOVA) مدل رگرسیون پاسخ (درصد حذف COD) با عنایت به مقدار بسیار کوچک P-value ($>0/0001$) و فیشر محاسبه شده ($F\text{-value} = 113.34$) نشان می‌دهد که مدل بسیار معنی‌دار است. همچنین با بررسی درجه معناداری برای سایر عوامل مشخص می‌شود که غلظت اولیه هیدروژن پروکسید (A)، غلظت اولیه آهن (B)، pH اولیه (C) و پارامترهای AC، A^2 ، B^2 و C^2 همگی معنی‌دار هستند و تنها اثر متقابل هیدروژن پروکسید با یون آهن (AB) و اثر متقابل یون آهن (II) با pH (BC) معنادار نمی‌باشند. با این حال اثر متقابل این دو عامل به صورت کامل بی اثر نیست، زیرا مقدار p-value برای این دو عامل، مخصوصاً برای AC بالا نیست. مدل رگرسیون حذف COD دارای مقدار $R^2 = 0/9922$ است، به این معنی که ۹۹/۲۲ درصد تغییرات در درصد حذف COD به عوامل مستقل نسبت داده می‌شود و مدل نمی‌تواند فقط ۰/۷۸ 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^۱ مدل (باید کمتر از ۴ باشد) و ضریب درصد تغییرات، همگی نشانگر دقت قابل قبول و صحت مدل به دست آمده است.

جدول ۲- سطوح انتخابی برای طراحی آزمایش به روش طراحی ترکیب مرکزی برای روش فوتو فنتون

نماد کد شده	عامل	بازه کد شده و واقعی متغیرهای مستقل				
		-۱/۶۸	-۱	صفر	+۱	+۱/۶۸
A	DOD (H ₂ O ₂)	صفر	۰/۲۰۳	۰/۵	۰/۷۹۷	۱
B	Fe ²⁺ (mg)	صفر	۴۰/۵۴	۱۰۰	۱۵۹/۴۶	۲۰۰
C	pH	۲/۳	۳	۴	۵	۵/۶۸

غلظت یون آهن (II) نیز با توجه به غلظت بیشینه استفاده شده هیدروژن پروکسید در نقطه محوری و با نسبت تقریبی ۱/۲۰ انتخاب گردید. حداقل مقدار آن نیز صفر در نظر گرفته شد تا اثر عدم وجود یون آهن (II) نیز مشخص شود. برای عامل pH نیز با توجه به اینکه pH بهینه در مطالعات پیشین عموماً در بازه ۳ تا ۴ گزارش شده است، تصمیم گرفته شده تا بازه pH ۳ تا ۵ برای نقاط فاکتوریل در نظر گرفته شود تا مقدار pH برابر ۴ که عموماً به عنوان مقدار بهینه گزارش شده است، به عنوان نقطه مرکزی در طراحی لحاظ شود.

روش انجام آزمایشات

ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر فاضلاب از یخچال خارج شده و سپس با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر، جهت کاهش مضرات استفاده از مواد شیمیایی رقیق سازی گردید. پس از رسیدن به دمای محیط، pH با استفاده از اسید سولفوریک ۵ نرمال و سدیم هیدروکسید ۱ مولار تنظیم شده و بعد از آن یون آهن به مقدار مورد نظر اضافه می‌گردد. سپس هیدروژن پروکسید با استفاده از میکروبوورت کلاس A به صورت مقدار حجمی به محلول اضافه شده و در نهایت تحت تابش یک عدد لامپ UV-C ۸ وات از نوع کم فشار جیوه قرار گرفت. برای پیدا کردن زمان واکنش بهینه برای فرآیند فوتو فنتون که در آن بیشینه مقدار ممکن هیدروژن پروکسید مصرف می‌شود، ابتدا یک آزمایش با غلظت اکسید کننده اولیه بیشینه (DOD=1) و نقاط مرکزی عوامل غلظت یون آهن (II) (۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و pH (برابر ۴) انجام گردید. در طول اعمال روش فوتو فنتون، در بازه‌های ۳۰ دقیقه‌ای با استفاده از کیت تشخیص هیدروژن پروکسید، مقدار هیدروژن پروکسید باقیمانده اندازه‌گیری شده و زمانی که مقدار هیدروژن پروکسید باقیمانده به کمتر از ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر رسید، آزمایش متوقف گردید. زمان بدست آمده برابر ۳ ساعت اندازه‌گیری شد که این مقدار برای تمامی آزمایشات بعدی نیز اعمال شد.

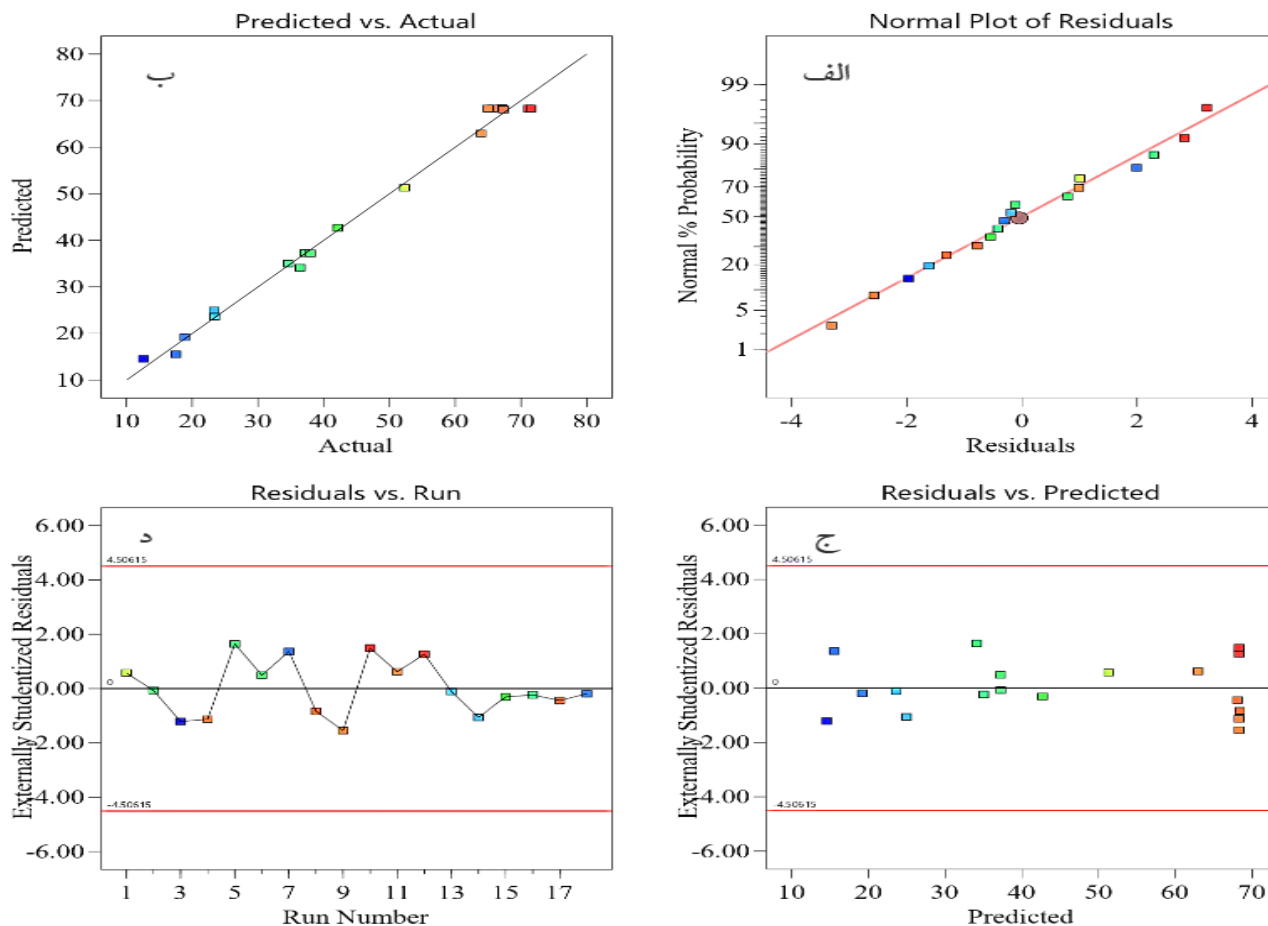
(۱) Adequate precision

جدول ۳- COD - ماتریس طراحی ترکیب مرکزی میانگین مقادیر واقعی و پیشبینی شده برای درصد حذف جدول

ترتیب آزمایش	درصد حذف COD			pH	Fe ²⁺	DOD
	باقیمانده	مقدار پیش‌بینی شده	مقدار واقعی	مقدار کد شده	مقدار کد شده	مقدار کد شده
۱	۱/۰۱	۵۱/۳۰	۵۲/۳۰۳	صفر	صفر	+α
۲	-۰/۱۱۴۲	۳۷/۲۵	۳۷/۱۳۳	-۱	-۱	-۱
۳	-۱/۹۷	۱۴/۵۵	۱۲/۵۸۲	صفر	صفر	-α
۴	-۲/۵۷	۶۸/۳۰	۶۵/۷۲۸	صفر	صفر	صفر
۵	۲/۲۹	۳۴/۱۰	۳۶/۳۹۸	-۱	+۱	-۱
۶	۰/۷۹۵۳	۳۷/۲۰	۳۸/۹۹۷	+۱	+۱	+۱
۷	۱/۹۹	۱۵/۵۳	۱۷/۵۲۵	+۱	-۱	-۱
۸	-۱/۳۱	۶۸/۳۹	۶۷/۰۷۶	-۱	+۱	+۱
۹	-۳/۳۰	۶۸/۳۰	۶۴/۹۹۳	صفر	صفر	صفر
۱۰	۳/۲۱	۶۸/۳۰	۷۱/۵۰۹	صفر	صفر	صفر
۱۱	۰/۹۸۸۱	۶۲/۹۴	۶۳/۹۳	-۱	-۱	+۱
۱۲	۲/۸۲	۶۸/۳۰	۷۱/۱۲	صفر	صفر	صفر
۱۳	-۰/۱۸۷۰	۲۳/۶۱	۲۳/۴۲۷	+α	صفر	صفر
۱۴	-۱/۶۱	۲۴/۹۵	۲۳/۳۳۲	+۱	-۱	+۱
۱۵	-۰/۵۴۶۸	۴۲/۶۸	۴۲/۱۳۳	صفر	+α	صفر
۱۶	-۰/۴۱۶۳	۳۵/۰۲	۳۴/۶۰۱	صفر	-α	صفر
۱۷	-۰/۷۷۶۱	۶۸/۱۰	۶۷/۳۲۱	-α	صفر	صفر
۱۸	-۰/۳۰۷۱	۱۹/۲۰	۱۸/۸۹۳	+۱	+۱	-۱

جدول ۴- تجزیه و تحلیل واریانس برای درصد حذف COD روش فوتوفتون با استفاده از روش طراحی ترکیب مرکزی

منبع	جمع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	ضریب فیشر	ضریب احتمال
مدل	۷۲۷۷/۸۶	۹	۸۰۸/۶۵	۱۱۳/۳۶	<۰/۰۰۰۱
DOD -A	۱۶۲۹/۷۵	۱	۱۶۲۹/۷۵	۲۲۸/۴۲	<۰/۰۰۰۱
Fe ²⁺ -B	۷۰/۸۷	۱	۷۰/۸۷	۹/۹۳	۰/۰۱۳۶
pH -A	۲۳۸۸/۵۶	۱	۲۳۸۸/۵۶	۳۳۴/۷۷	<۰/۰۰۰۱
AB	۳۶/۸۹	۱	۳۶/۸۹	۵/۱۷	۰/۰۵۲۶
AC	۱۳۲/۵۵	۱	۱۳۲/۵۵	۱۸/۵۸	۰/۰۰۲۶
BC	۲۳/۱۹	۱	۲۳/۱۹	۳/۲۵	۰/۱۰۹
A ²	۱۹۷۸/۳۱	۱	۱۹۷۸/۳۱	۲۷۷/۲۷	<۰/۰۰۰۱
B ²	۱۳۷۱/۱۱	۱	۱۳۷۱/۱۱	۱۹۲/۱۷	<۰/۰۰۰۱
C ²	۷۹۶/۲۴	۱	۷۹۶/۲۴	۱۱۱/۶	<۰/۰۰۰۱
باقیمانده‌ها	۵۷/۰۸	۸	۷/۱۳		
عدم برازش	۲۱/۲۸	۵	۴/۲۶	۰/۳۵۶۷	۰/۸۵۲۱
خطای خالص	۳۵/۸	۳	۱۱/۹۳		
کل تصحیح شده	۷۳۳۴/۹۴	۱۷			
R ²	۰/۹۹۲۲	انحراف معیار	۲/۶۷		
R ² تعدیل شده	۰/۹۸۳۵	میانگین	۴۴/۸۹		
R ² پیش‌بینی شده	۰/۹۶۶۹	ضریب پراکندگی %	۵/۹۵		
کفایت دقت	۲۷/۰۴	مجموع مربعات خطای باقیمانده پیش‌بینی شده	۲۴۲/۵۷		



شکل ۱- نمودار نرمال باقیمانده‌ها و مقادیر پیش‌بینی شده در مقابل واقعی (الف و ب)، و نمودارهای باقیمانده (ج و د) برای درصد حذف COD با روش فوتو فتون

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 برآزش شده تصور می‌شوند و سپس انتظار می‌رود که طبق یک توزیع نرمال رخ دهند.

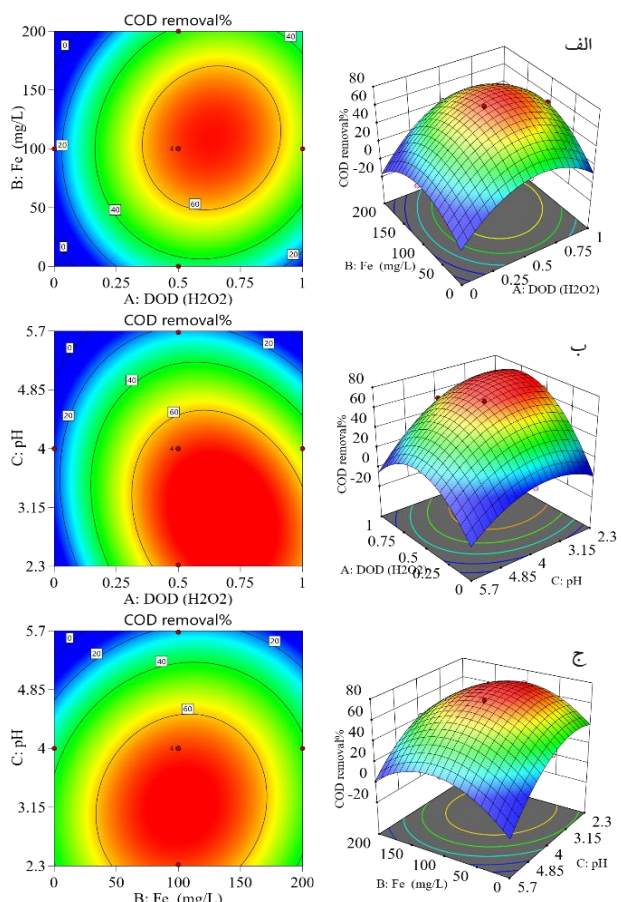
در شکل ۱، بخش (الف) نمودار باقیمانده در مقابل احتمال نرمال را نشان می‌دهد. جایگیری نقاط باقیمانده بر روی یک خط مستقیم تضمین می‌کند که هیچ نشانه‌ای از غیر نرمال بودن نتایج تجربی وجود ندارد و از الگوی خاصی پیروی نمی‌کنند که همین امر نشان دهنده تصادفی بودن خطاها است. همچنین برآزش منحنی درصدهای نظری و تجربی (مشاهده شده) برای تأیید اهمیت و سازگاری مدل‌های تجربی انجام گردید. همانطور که در بخش (ب) شکل ۱ نشان داده شده است، درصد حذف COD تئوری و تجربی مطابقت خوبی دارند، که نشان دهنده کفایت مدل نمودارهای سه‌بعدی و دو بعدی به‌دست آمده برای روش است. بخش‌های (ج) و (د) پراکنندگی

روابط ریاضی بین متغیرهای مستقل انتخاب شده و پاسخ با معادلات رگرسیون چند جمله‌ای مرتبه دوم زیر با استفاده از ضرایب تعیین شده بصورت زیر (معادله ۹ و ۱۰) به‌دست می‌آید:

$$Y = 68.30 + 10.92 A + 2.28 B - 13.22 C - 2.15 AB - 4.07 AC + 1.7 BC - 12.51 A^2 - 10.41 B^2 - 7.93 C^2 \quad (9)$$

$$Y = -102.625 + 220.852 A + 0.45198 B - 54.2288 C + 0.12147 AB - 13.6915 AC + 0.02863 BC - 141.488 A^2 - 0.00284 B^2 - 7.93396 C^2 \quad (10)$$

که در معادلات بالا، Y بیانگر پاسخ یا همان درصد حذف COD، A مربوط به غلظت اولیه بدون بعد هیدروژن پروکسید و B مربوط به غلظت یون آهن (II) و C برای عامل pH به کار رفته است. 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.



شکل ۲- نمودارهای سه بعدی و دو بعدی به دست آمده برای حذف COD با روش PF

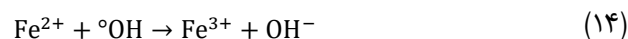
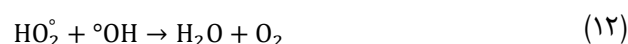
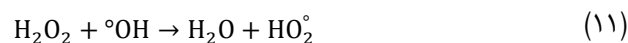
قسمت (ب) شکل ۲، اثر متقابل غلظت هیدروژن پروکسید با pH را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش pH بازده حذف COD به شدت افت می‌کند و بیشترین مقدار بازده در مقادیر زیر ۴ اتفاق می‌افتد. این نتیجه با نتایج مطالعات بسیاری از جمله نتایج هرموسیلا^۵ و همکارانش [۲۹] همخوانی دارد. همچنین بابونوسامی^۶ و همکارانش [۳۰] در مطالعه خود گزارش کرده‌اند که با افزایش pH اولیه، اثر خود تجزیه شونده هیدروژن پروکسید به آب و اکسیژن افزایش پیدا می‌کند.

قسمت (ج) شکل ۲ هم اثر متقابل غلظت یون آهن (II) با pH را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که همانند قسمت (ب) با افزایش pH میزان حذف COD به شدت کاهش می‌یابد. دلیل این پدیده توسط پارسونز^۷ [۳۱] به خوبی توضیح داده شده که علت آن را تغییر بار

تصادفی از باقیمانده‌ها را نشان می‌دهند که بیانگر کافی بودن مدل پیشنهادی است و مشخص است که هیچکدام از آزمایش‌ها از محدوده خطای مجاز خارج نشده‌اند.

تحلیل نتایج

قسمت (الف) شکل ۲ نشان می‌دهد که اثر افزایش غلظت اولیه هیدروژن پروکسید همراه با افزایش یون آهن (II) همواره منجر به افزایش حذف COD اولیه نمی‌شود، بلکه نمودار دارای یک مقدار حداکثری است. این اثر می‌تواند به علت واکنش رادیکال‌های تولید شده با خود هیدروژن پروکسید باشد، زیرا خود هیدروژن پروکسید تمایل بسیار بالایی برای واکنش با رادیکال هیدروکسیلی دارد (واکنش ۱۱) که این مورد در منابع زیادی از جمله مقاله کای^۱ و همکارانش [۲۶] گزارش شده است. ساز و کارهای دیگری نیز برای مصرف نامطلوب رادیکال هیدروکسیلی تولیدی وجود دارد که در واکنش‌های ۱۲ و ۱۳ نشان داده شده‌اند. همچنین در غلظت‌های کم یون آهن (II) اثر افزایش غلظت هیدروژن پروکسید قابل ملاحظه نیست، زیرا واحدهای کافی یون آهن (II) برای کاتالیست کردن تجزیه هیدروژن پروکسید وجود ندارد. از طرفی افزایش غلظت یون آهن (II) باعث افزایش واحدهای کاتالیستی برای تجزیه هیدروژن پروکسید می‌شود و در نتیجه سرعت تولید رادیکال‌های هیدروکسیلی را افزایش داده و منجر به تجزیه بیشتر مواد آلی می‌گردد. اما افزایش بیش از اندازه غلظت یون آهن (II) نیز مانند افزایش بیش از اندازه هیدروژن پروکسید باعث کاهش راندمان حذف COD می‌شود. چنان که سویملی^۲ و همکارانش [۹]، برینک^۳ و همکارانش [۲۷] و کامارو^۴ و همکارانش [۲۸] گزارش داده‌اند که خود یون آهن (II) می‌تواند با رادیکال‌های هیدروکسیلی تولیدی واکنش داده و منجر به کاهش حذف مواد آلی گردد (واکنش ۱۴).



(۱) Cai

(۳) Brink

(۵) Hermosilla

(۷) Parsons

(۲) Sevimli

(۴) Chamarro

(۶) Babuponnusami

جدول ۵- قیمت مواد شیمیایی مصرفی در فرآیند فوتو فنتون بصورت
گرید صنعتی

ماده شیمیایی	قیمت واحد (ریال با ازای یک کیلوگرم)
هیدروژن پروکسید ۳۵٪	۳۹۵،۰۰۰
سولفات آهن ۷ آبه ۲۴٪	۳۸،۰۰۰
اسید سولفوریک غلیظ ۹۸٪	۵۰،۰۰۰
سود سوزآور ۹۹٪	۵۱،۲۰۰

لازم به توضیح است منبع قیمت‌های جدول ۵ بصورت میدانی و برای مواد شیمیایی با استاندارد صنعتی و در حجم بالا در شهر یور سال ۱۴۰۱ تهیه شده است. هزینه عملیاتی متغیر برای هر ۱۸ آزمایش با استفاده از رابطه ۱۴ و جدول ۵ محاسبه شده و به عنوان پاسخ، در نرم افزار جهت انجام بهینه‌سازی تعریف گردید. لازم به توضیح است که مهمترین عامل تعیین کننده قیمت مربوط به هیدروژن پروکسید است و اثر سایر هزینه‌ها بر هزینه عملیاتی، قابل صرف نظر کردن است. در نهایت با استفاده از جعبه‌ابزار بهینه‌سازی موجود در نرم‌افزار Design Expert برای روش CCD که بر مبنای تابع مطلوبیت عمل می‌کند، شرایط عملیاتی مطلوب برای اهداف مشخص گردید. برای پاسخ هزینه، هدف کمینه و برای درصد حذف COD، هدف بیشینه با درجه اهمیت یکسان در نظر گرفته شد. مقدار بهینه ۶۵/۲۱ درصد حذف COD در DOD برابر ۰/۳۶۹، غلظت آهن (II) برابر ۹۹/۹۸ میلی گرم بر لیتر و pH برابر ۳/۲۸ به دست آمد که هزینه عملیاتی آن ۱۹۷۲/۹۱ ریال است. با توجه به اینکه COD برای محاسبات هزینه برابر ۲۲۰۶ میلی گرم بر لیتر در نظر گرفته شده است، مقدار ۱/۳۷ ریال برای حذف ۱ میلی گرم بر لیتر COD محاسبه می‌گردد. این میزان حذف قادر نیست کیفیت فاضلاب‌های صنعتی را تا حد استانداردهای محیط زیستی برساند، اما لازم به توضیح است که اکسیداسیون پیشرفته بندرت به تنهایی جهت فرآیند تصفیه در نظر گرفته می‌شود و اغلب به عنوان فرآیند مکمل استفاده می‌گردد. همچنین این مقدار بهینه برای اضافه کردن یک مرحله‌ای اکسید کننده به دست آمده است. بنابراین در صورت نیاز به حذف بیشتر COD می‌توان اکسید کننده را به صورت چند مرحله‌ای و در مقدار بهینه اضافه کرد.

نتیجه‌گیری

در تحقیق کنونی روش فوتو فنتون جهت تصفیه فاضلاب کارخانه خمیر و کاغذ بکار گرفته شد نتایج بدست آمده کارایی بسیار بالای این روش را نشان داد، بطوری که در شرایط بهینه ۷۱/۵۱٪

یون آهن (II) و تبدیل آن به آهن اوسوهیدروکساید سه ظرفیتی عنوان کرده است. این نوع یون بدلیل عدم توانایی آن در کاتالیست کردن واکنش تجزیه هیدروژن پروکسید، باید در واکنش شبه فنتون شرکت کند تا تبدیل به آهن (II) بشود، که همان‌طور که پیشتر اشاره شد، این واکنش بدلیل کندی موجب کاهش بازدهی می‌گردد.

بهینه سازی

در صورت چشم پوشی از هزینه اقتصادی، بیشینه مقدار به دست آمده برای درصد حذف COD اولیه با استفاده از مدل، برابر ۷۴/۶۴٪ به دست می‌آید که شرایط آزمایشی؛ DOD برابر ۰/۶۹۱، غلظت یون آهن (II) ۷۸/۵۸ میلی گرم بر لیتر و pH اولیه ۲/۹۳ جهت رسیدن به این مقدار کافی می‌باشد. محدثی^۱ و همکارانش [۳۲] با روش فوتو فنتون و طراحی آزمایش عوامل موثر در کارایی فرآیند فوتو فنتون را بهینه سازی کرده‌اند. pH برابر ۳/۷۹، غلظت یون آهن ۸۷/۱۳ میلی گرم بر لیتر و غلظت یون هیدروژن پروکسید ۲۲/۳۹ میلی مولار را که منجر به حذف ۷۶/۴۷٪ COD می‌گردد به عنوان شرایط بهینه گزارش کرده‌اند. تورادس^۲ و همکارانش [۳۳] با استفاده از روش فوتو فنتون اقدام به بهینه سازی فاضلابی با COD اولیه ۱۷۰۵ واحد کرده‌ان. در نهایت به شرایط بهینه pH برابر ۳، غلظت یون آهن (II) ۹۹/۹۶ میلی گرم بر لیتر و غلظت هیدروژن پروکسید ۷۳/۵ میلی مولار (DOD برابر ۰/۶۹) دست یافتند که منجر به حذف ۷۶/۳٪ COD می‌گردد، که دست یافته‌اند که مطابقت بسیار خوبی با نتایج این پژوهش دارد.

برای صحت سنجی، مدل نیز در مقادیر بهینه بدست آمده آزمایش انجام شد. در این آزمایش مقدار ۷۵/۱۹٪ حذف COD مشاهده شد که مطابقت خوبی با مقدار پیشبینی شده دارد و صحت مدل را تایید می‌کند. اما برای رسیدن به بیشینه حذف COD همراه با حداقل هزینه اقتصادی، تعریف تابع هزینه ضروری است که بصورت رابطه ۱۵ تعریف می‌شود:

$$[Fe^{2+}] + \text{قیمت واحد } [H_2O_2] = \text{هزینه عملیاتی}$$

$$+ [H_2SO_4] \times \text{قیمت واحد} \quad (۱۵)$$

$$+ [NaOH] \times \text{قیمت واحد}$$

$$\times \text{قیمت واحد}$$

در جدول ۵ قیمت واحد هر کدام از مواد شیمیایی مصرفی آورده شده است:

(۱) Mohadesi

(۲) Torrades

فهرست نمادها

علامت	نام لاتین	نام فارسی
AOP	Advanced Oxidation Process	اکسیداسیون پیشرفته
PF	Photo Fenton	فوتو فنتون
CCD	Central Composite Design	طراحی ترکیب مرکزی
RSM	Response Surface Method	روش سطح پاسخ
DOD	Dimensionless Oxidant Dose	غلظت اکسید کننده بدون بعد

از COD اولیه فاضلاب حذف گردید. همچنین با استفاده از طراحی آزمایش به CCD تاثیر منفرد و همچنین برهمکنشی سه عامل غلظت اکسید کننده، یون آهن (II) و pH بر کارایی فرآیند مورد ارزیابی قرار گرفت. آنالیز آماری و تحلیل باقیمانده‌ها، دقت مدل به دست آمده و صحت نتایج را تایید نمود. نتایج نشان داد که افزایش pH به مقادیر بالای ۴ می‌تواند به شدت کارایی فرآیند را کاهش دهد. همچنین افزایش بیش از اندازه غلظت اکسید کننده و یون آهن (II) نیز می‌تواند باعث اختلال در واکنش رادیکال‌های هیدروکسیلی در مسیر مطلوب با مواد آلی شده و باعث کاهش کارایی فرآیند گردد. مقدار عوامل برای حصول شرایط بهینه اقتصادی و حداقل میزان هزینه عملیاتی، برای DOD مقدار ۰/۳۶۹، برای یون آهن (II) مقدار ۹۹/۹۸ میلی گرم بر لیتر و برای pH مقدار ۳/۲۸ بدست آمد. هزینه حذف یک واحد COD در شرایط بهینه نیز ۱۸ ریال برآورد شد. هزینه هیدروژن پروکسید بیشترین تاثیر را بر روی هزینه عملیاتی فرآیند داشته و اثر سایر عوامل بر هزینه نهائی فرآیند قابل اغماض است. با توجه به نتایج بدست آمده، فرایند الکترو فنتون با قابلیت تولید هیدروژن پروکسید گزینه مطلوبی جهت تحقیقات بیشتر جهت تصفیه فاضلاب‌ها است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۰۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۰۸

مراجع

- [1] Sevimli MF. Post-Treatment of Pulp and Paper Industry Wastewater by Advanced Oxidation Processes. *Ozone Sci Eng.* **27(1)**: 37–43 (2005).
- [2] Haq I, Mazumder P, Kalamdhad AS. Recent Advances in Removal of Lignin from Paper Industry Wastewater and its Industrial Applications – A Review. *Bioresour Technol.* **312**: 123636 (2020).
- [3] Ashrafi O, Yerushalmi L, Haghigat F. Wastewater Treatment in the Pulp-and-Paper Industry: A Review of Treatment Processes and the Associated Greenhouse Gas Emission. *J Environ Manage.* **158**: 146–157 (2015).
- [4] Anandan S, Kumar Ponnusamy V, Ashokkumar M. A Review on Hybrid Techniques for the Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Environment. *Ultrason Sonochem.* **67**: 105130 (2020).
- [5] Kamali M, Khodaparast Z. Review on Recent Developments on Pulp and Paper Mill Wastewater Treatment. *Ecotoxicol Environ Saf.* **114**: 326–342 (2015).
- [6] Ahmadi A, Sarrafzadeh M-H, Hosseinian A, Ghaffari S-B. Foulant Layer Degradation of Dye in Photocatalytic Membrane Reactor (PMR) Containing Immobilized and Suspended NH₂-MIL125(Ti) MOF Led to Water Flux Recovery. *J Environ Chem Eng.* **10(1)**: 106999 (2022).
- [7] Zhou M, Oturan MA, Sirés I. *Electro-Fenton Process*. Eds: Zhou M, Oturan MA, and Sirés I Springer Singapore: Singapore (2018).

- [8] Sgroi M, Snyder SA, Roccaro P. Comparison of AOPs at Pilot Scale: Energy Costs for Micro-Pollutants Oxidation, Disinfection by-Products Formation and Pathogens Inactivation. *Chemosphere*. **273**: 128527 (2021).
- [9] Sevimli MF, Deliktaş E, Şahinkaya S, Güçlü D. A Comparative Study for Treatment of White Liquor by Different Applications of Fenton Process. *Arab J Chem*. **7(6)**: 1116–1123 (2014).
- [10] Ribeiro JP, Marques CC, Portugal I, Nunes MI. AOX Removal from Pulp and Paper Wastewater by Fenton and Photo-Fenton Processes: A Real Case-Study. *Energy Reports*. **6**: 770–775 (2020).
- [11] Alizadeh Fard M, Torabian A, Bidhendi GRN, Aminzadeh B. Fenton and Photo-Fenton Oxidation of Petroleum Aromatic Hydrocarbons Using Nanoscale Zero-Valent Iron. *J Environ Eng*. **139(7)**: 966–974 (2013).
- [12] Shokri A, Bayat A, Mahanpoor K. Employing Fenton-Like Process for the Remediation of Petrochemical Wastewater Through Box–Behnken Design Method *Desalin WATER Treat*. **166**: 135–143 (2019).
- [13] Li H, Gong Y, Huang Q, Zhang H. Degradation of Orange II by UV-Assisted Advanced Fenton Process: Response Surface Approach, Degradation Pathway, and Biodegradability. *Ind Eng Chem Res*. **52(44)**: 15560–15567 (2013).
- [14] Bacardit J, Hultgren A, García-Molina V, Esplugas S. Biodegradability Enhancement of Wastewater Containing 4-Chlorophenol by Means of Photo-Fenton. *J Adv Oxid Technol*. **9(1)**: (2006).
- [15] Salari M, Rakhshandehroo GR, Nikoo MR. Degradation of Ciprofloxacin Antibiotic by Homogeneous Fenton Oxidation: Hybrid AHP-PROMETHEE Method, Optimization, Biodegradability Improvement and Identification of Oxidized by-Products. *Chemosphere*. **206**: 157–167 (2018).
- [16] Rodriguez M, Sarria V, Esplugas S, Pulgarin C. Photo-Fenton Treatment of a Biorecalcitrant Wastewater Generated in Textile Activities: Biodegradability of the Photo-Treated Solution. *J Photochem Photobiol A Chem*. **151(1–3)**: 129–135 (2002).
- [17] KAJITVICHYANUKUL P, SUNTRONVIPART N. Evaluation of Biodegradability and Oxidation Degree of Hospital Wastewater Using Photo-Fenton Process as the Pretreatment Method. *J Hazard Mater*. **138(2)**: 384–391 (2006).
- [18] Carvalho Neves L, Beber de Souza J, de Souza Vidal CM, Herbert LT, de Souza KV, Geronazzo Martins K, et al. Phytotoxicity Indexes and Removal of Color, COD, Phenols and ISA from Pulp and Paper Mill Wastewater Post-Treated by UV/H₂O₂ and Photo-Fenton. *Ecotoxicol Environ Saf*. **202**: 110939 (2020).
- [19] Umar M, Aziz HA, Yusoff MS. Trends in the use of Fenton, Electro-Fenton and Photo-Fenton for the Treatment of Landfill Leachate. *Waste Manag*. **30(11)**: 2113–2121 (2010).
- [20] Wang Y, Li W, Irini A. A Novel and Quick Method to Avoid H₂O₂ Interference on COD Measurement in Fenton System by Na₂SO₃ Reduction and O₂ Oxidation. *Water Sci Technol*. **68(7)**: 1529–1535 (2013).

- [21] Karimi S, Shokri A, Aghel B. Remediation of Spent Caustic in the Wastewater of Oil Refinery by Photo-Fenton Process. *Arch Hyg Sci*. **9(3)**: 179–188 (2020).
- [22] Pishbin M, Sarrafzadeh M-H, Faramarzi MA. Nitrate and Phosphate Removal Efficiency of *Synechococcus elongatus* Under Mixotrophic and Heterotrophic Conditions for Wastewater Treatment. *Iran J Sci Technol Trans Civ Eng*. **45(3)**: 1831–1843 (2021).
- [23] Jung C, Deng Y, Zhao R, Torrens K. Chemical Oxidation for Mitigation of UV-Quenching Substances (UVQS) from Municipal Landfill Leachate: Fenton Process Versus Ozonation. *Water Res*. **108**: 260–270 (2017).
- [24] Asghar A, Abdul Raman AA, Daud WMAW. A Comparison of Central Composite Design and Taguchi Method for Optimizing Fenton Process. *Sci World J*. **2014**: 1–14 (2014).
- [25] de Morais JL, Zamora PP. Use of Advanced Oxidation Processes to Improve the Biodegradability of Mature Landfill Leachates. *J Hazard Mater*. **123(1–3)**: 181–186 (2005).
- [26] Cai QQ, Lee BCY, Ong SL, Hu JY. Fluidized-Bed Fenton Technologies for Recalcitrant Industrial Wastewater Treatment—Recent Advances, Challenges and Perspective. *Water Res*. **190**: 116692 (2021).
- [27] Brink A, Sheridan C., Harding KG. The Fenton Oxidation of Biologically Treated Paper and Pulp Mill Effluents: A Performance and Kinetic Study. *Process Saf Environ Prot*. **107**: 206–215 (2017).
- [28] Chamarro E, Marco A, Esplugas S. Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability. *Water Res*. **35(4)**: 1047–1051 (2001).
- [29] Hermosilla D, Cortijo M, Huang CP. Optimizing the Treatment of Landfill Leachate by CONVENTIONAL FENTON and Photo-Fenton Processes. *Sci Total Environ*. **407(11)**: 3473–3481 (2009).
- [30] Babuponnusami A, Muthukumar K. A Review on Fenton and Improvements to the Fenton Process for Wastewater Treatment. *J Environ Chem Eng*. **2(1)**: 557–572 (2014).
- [31] Parsons S. *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*. Elsevier (2018).
- [32] Mohadesi M, Shokri A. Treatment of oil Refinery Wastewater by Photo-Fenton Process Using Box–Behnken Design Method: Kinetic Study and Energy Consumption. *Int J Environ Sci Technol*. **16(11)**: 7349–7356 (2019).
- [33] Torrades F, García-Montaño J. Using Central Composite Experimental Design to Optimize the Degradation of Real Dye Wastewater by Fenton and Photo-Fenton Reactions. *Dye Pigment*. **100**: 184–189 (2014).