

تصفیه‌ی تکمیلی شیرابه با استفاده از فرایند مایکروویو - فنتون به روش تحلیل تک فاکتوری

فاطمه باران چشمه (کارشناس ارشد)

نادر مختارانی* (دانشیار)

دانشکده‌ی مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

مهندسی عمران شریف، بهار ۱۳۹۹ (۵۱-۵۰)
دوره‌ی ۲ - شماره‌ی ۱/۲، ص. ۵۱-۵۰

هدف از انجام پژوهش حاضر، تصفیه‌ی تکمیلی شیرابه با استفاده از فرایند مایکروویو - فنتون بوده است. مطالعه‌ی حاضر، در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته، با استفاده از شیرابه‌ی خروجی تصفیه‌خانه، یکی از کارخانجات کمپوست کشور انجام پذیرفته است. در پژوهش حاضر، پس از انجام آزمایش‌های اولیه، اثر مجزای متغیرهای مختلف در تصفیه‌ی تکمیلی شیرابه توسط فرایند مایکروویو - فنتون به روش تحلیل تک عاملی بررسی شده است. براساس نتایج آزمایش‌ها در شرایط بهینه، بیشینه‌ی راندمان حذف COD، ازت کل، رنگ و کدورت از شیرابه به ترتیب به میزان ۷۲٪، ۷۵٪، ۷۵٪ و ۸۸٪ در $PH = 3$ ، $\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} = 3$ ، $\frac{H_2O_2}{COD} = 3/75$ و تابش مایکروویو به مدت ۵ دقیقه با توان 170 وات حاصل شد. براساس نتایج حاصل و با توجه به میزان COD اولیه‌ی شیرابه، فرایند مورد استفاده قادر به کاهش بار آلی شیرابه به منظور تخلیه به محیط‌های پذیرنده نیست. اما با توجه به افزایش نسبت $\frac{BOD_5}{COD}$ از $1/0$ به $25/0$ می‌توان امیدوار بود که با یک مرحله فرایند بیولوژیکی متداول، مانند لجن فعال، بار آلی باقیمانده‌ی شیرابه به محدوده‌ی تعیین شده توسط استاندارد تقلیل یابد.

واژگان کلیدی: تصفیه‌ی شیرابه، اکسیداسیون پیشرفته، فرایند فنتون، امواج مایکروویو.

f.barancheshme@modares.ac.ir
mokhtarani@modares.ac.ir

۱. مقدمه

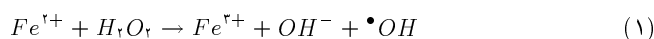
شیرابه می‌تواند غلظت بالایی از آلاینده‌های خطرناک، مانند: ترکیب‌های آروماتیک، هالوژنه، فنل، فلزات سنگین و آمونیاک داشته باشد که مقدار آن‌ها حتی در مقادیر کم هم خطرناک است.^[۱] ورود شیرابه به محیط زیست علاوه بر ایجاد آلودگی خاک و سفره‌های آب زیرزمینی، سبب ورود حجم قابل توجهی از آلودگی‌ها (نیترات، فلزات سنگین و ...) به منابع آب زیرزمینی می‌شود و در درازمدت به صورت یک معضل زیست‌محیطی درمی‌آید. در سال‌های اخیر، استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته به‌عنوان راه‌حلی مؤثر در تجزیه‌ی ترکیب‌های آلی رو به گسترش بوده است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته براساس نوع واکنش به دو دسته‌ی: همگن و ناهمگن و براساس روش تولید رادیکال آزاد، به ۴ دسته‌ی: شیمیایی، الکتروشیمیایی، سونوشیمیایی و فوتوشیمیایی تقسیم می‌شوند. در این راستا، فرایند فنتون، از جمله فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته‌ی شیمیایی همگن به شمار می‌رود.^[۲]

* نویسنده مسئول

تاریخ: دریافت ۱۳۹۷/۲/۳، اصلاحیه ۱۳۹۷/۵/۱۶، پذیرش ۱۳۹۷/۶/۷.

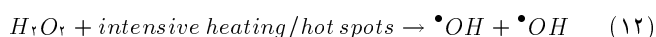
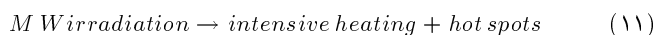
DOI:10.24200/J30.2018.50602.2330

فرایند فنتون، شامل واکنش هیدروژن پراکسید با یون‌های آهن است، که به تولید گونه‌های فعال هیدروکسیل می‌انجامد (هیدروکسیل فعال به وجود آمده می‌تواند مواد آلی را اکسید کند). فرایند فنتون برای اولین بار توسط فنتون^۱ (۱۸۹۴) کشف شد. در پژوهش اخیر، امکان اکسیداسیون تارتاریک اسید با استفاده از هیدروژن پراکسید و نمک آهن (II) برای اولین بار گزارش شد.^[۲] واکنش فنتون، به عنوان روشی مناسب در تصفیه و حذف مواد آلی، مطابق رابطه‌ی ۱ انجام می‌شود. در واکنش فنتون، یون آهن (III) به یون آهن (II) و H_2O_2 به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌شود. این واکنش، هسته‌ی اصلی فرایند فنتون را تشکیل می‌دهد.^[۳]



یون آهن (III) تولید شده در واکنش ۱، مطابق با واکنش ۲ با هیدروژن پراکسید اضافی موجود در محیط، احیا و دوباره یون آهن (II) و رادیکال هیدروپروکسیل ($\bullet OH$) تولید می‌شود. واکنش اخیر، واکنش شبه فنتون نامیده می‌شود که سرعت آن خیلی کمتر از واکنش فنتون است و در عین حال امکان تولید Fe^{2+} را در یک مکانیزم متناوب فراهم می‌آورد.^[۴]

سرعت تجزیه‌ی هیدروژن پراکسید به رادیکال‌های هیدروکسیل مطابق واکنش ۱۲ می‌شود. همچنین انرژی حرارتی تولیدی باعث افزایش انتقال جرم در محیط واکنش و در نتیجه افزایش شدت تجزیه‌ی ترکیب‌های آلی خواهد شد.^[۱۱]



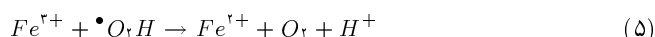
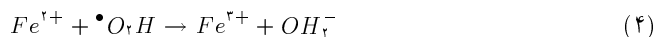
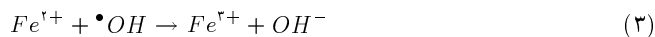
تاکنون گزارش‌های زیادی درخصوص بهبود عملکرد در هنگام تلفیق اشعه‌ی مایکروویو با فرایندهای اکسیداسیون منتشر شده است.^[۱۲-۱۳] یانگ^۳ و همکاران (۲۰۱۰) با استفاده از فرایند تلفیقی مایکروویو - شبه فنتون به تصفیه‌ی فاضلاب داروسازی پرداخته و کاهش بار آلی بیش از ۵۷٪ از فاضلاب داروسازی با COD اولیه حدود ۵۰۰۰۰ mg/L حاصل شده است. در مطالعه‌ی اخیر، مقادیر بهینه‌ی H_2O_2 و Fe^{2+} به ترتیب برابر با ۱۳۰۰ و ۴۹۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، توان بهینه‌ی مایکروویو ۳۰۰ وات، و pH بهینه برابر با ۴٫۲۴ گزارش شده است.^[۱۴] در مطالعه‌ی دیگری، فاضلاب صنعتی حاوی ۴٫۹۵۷۳ گرم بر لیتر تیوسیانات با کمک فرایند مایکروویو - فنتون تصفیه و در شرایط بهینه با مقادیر H_2O_2 و Fe^{2+} به ترتیب برابر با ۱۷٫۳۷ و ۱٫۶ میلی‌مول، تابش مایکروویو برابر با ۹۰ وات و pH = ۳، حذف تیوسیانات به میزان ۹۰٪ به دست آمده است.^[۱۵] همچنین تلفیق اشعه‌ی مایکروویو با فرایند فنتون در تصفیه‌ی ترکیب‌های سخت تجزیه‌پذیر در آب آلوده به سموم دفع آفات مؤثر گزارش شده است.^[۱۶] کای^۴ و همکاران (۲۰۱۷)، نیز تأثیر مثبت تلفیق اشعه‌ی مایکروویو با فرایند فنتون را در رنگبری سریع از سباب گزارش کرده‌اند.^[۱۷] فرایند مایکروویو - فنتون، همچنین در تصفیه‌ی فاضلاب حاوی ۴۵۰ میکروگرم بر لیتر آموکسی‌سیلین با pH = ۳٫۵ و مقادیر بهینه‌ی H_2O_2 و Fe^{2+} به ترتیب برابر با ۲٫۳۵ میلی‌گرم بر لیتر و ۹۵ میکروگرم بر لیتر، تحت تابش مایکروویو با توان ۱۶۲ وات، ۱۰۰٪ راندمان حذف را به همراه داشته است.^[۱۸]

همچنین وانگ^۵ و همکاران (۲۰۱۴) p-Nitrophenol با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH = ۳٫۳ را با استفاده از فرایند مایکروویو - فنتون تا ۹۳٫۲٪ حذف کرده و مقادیر بهینه‌ی نسبت غلظت H_2O_2 به Fe^{2+} و نسبت غلظت H_2O_2 به p-Nitrophenol را به ترتیب برابر با ۸۱٫۶ و ۱۳٫۹ به دست آورده‌اند.^[۱۹] همچنین ایشان در مطالعه‌ی دیگری (۲۰۱۵) با تلفیق اشعه‌ی مایکروویو و هیدروژن پراکسید با یون آهن و مس دو ظرفیتی، محلول ۰٫۷۲۴ میلی‌مول بر لیتر ۳-Nitroanilin را در pH = ۵٫۳ و تحت تابش اشعه‌ی مایکروویو با توان ۱۰۰ وات با راندمان ۹۲٪ تصفیه کرده و مقادیر بهینه‌ی H_2O_2 ، Fe^{2+} و $Cu(II)$ به ترتیب برابر با ۱۷٫۳۷، ۰٫۲۰۵ و ۰٫۷۸ میلی‌مول بر لیتر گزارش شده است.^[۲۰] همان‌طور که ملاحظه می‌شود، pH که از پارامترهای مؤثر در فرایند مایکروویو - فنتون است، در تمامی مطالعات در محدوده‌ی اسیدی مناسب ارزیابی شده است. این در حالی است که توان مایکروویو در مطالعات مختلف متغیر بوده است، چرا که به نوع آلاینده بستگی دارد.

با توجه به تنوع ترکیب‌های پسماندهای شهری و بالا بودن درصد رطوبت این نوع زائدات، تصفیه‌ی شیرابه با روش‌های نوین بیش از پیش ضرورت دارد. با توجه به در دسترس بودن تکنولوژی مایکروویو و کاربرد آسان آن کافی است با درک صحیح از مایکروویو، فناوری مذکور با سایر روش‌ها، نظیر فرایند فنتون تلفیق شود تا پیشرفت و بهبود تصفیه‌ی شیرابه حاصل شود. از آنجایی که امکان تلفیق اشعه‌ی مایکروویو با فرایند فنتون در تصفیه‌ی شیرابه در داخل کشور میسر است، هدف اصلی از انجام پژوهش حاضر، تصفیه‌ی تکمیلی شیرابه‌ی کمپوست با استفاده از فرایند تلفیقی



در واکنش شبه فنتون نیز رادیکال‌های هیدروپروکسیل قادرند به آلاینده‌های آلی حمله کنند، اما اثربخشی آن‌ها به مراتب کمتر از رادیکال‌های هیدروکسیل است. مادامی که هیدروژن پراکسید برای تولید رادیکال هیدروکسیل مصرف می‌شود، آهن نقش کاتالیست را ایفا می‌کند. علاوه بر واکنش‌های (۱) و (۲) واکنش‌های ۳ الی ۵ نیز در تکمیل فرایند فنتون مؤثر هستند.^[۴]



لازم به ذکر است که واکنش‌های ۲ الی ۵، تعیین‌کننده‌ی نرخ و سرعت واکنش فنتون هستند، اما در کنار واکنش‌های مذکور، واکنش‌های رادیکال - رادیکال و یا رادیکال - هیدروژن پراکسید نیز صورت می‌گیرند که در روابط ۶ الی ۹ به آن‌ها اشاره شده است. علاوه بر این، واکنش تجزیه‌ی هیدروژن پراکسید به اکسیژن و آب طی واکنش ۱۰ نیز ممکن است صورت پذیرد. واکنش اخیر، منجر به مصرف ناخواسته‌ی H_2O_2 و سبب افزایش هزینه‌های تصفیه می‌شود.^[۵]



همان‌طور که در واکنش‌های ۱ الی ۹ ملاحظه می‌شود، فرایند فنتون مکانیزم پیچیده‌ی دارد. رادیکال‌های هیدروکسیل در طی انجام یک واکنشی زنجیره‌ی تولید (واکنش ۱) و در واکنش با یون‌های آهن (II) واکنش ۳، هیدروژن پراکسید (واکنش ۷) و رادیکال‌های هیدروپروکسیل (واکنش ۹) صرف می‌شوند. بنابر آنچه گفته شد، هیدروژن پراکسید می‌تواند مطابق واکنش ۱، تولیدکننده و مطابق واکنش ۷، مصرف‌کننده‌ی رادیکال‌های هیدروکسیل باشد. رادیکال‌های هیدروکسیل همچنین می‌توانند با یون‌های آهن (II) و آهن (III) وارد واکنش شوند.^[۶] بنابراین نسبت غلظت یون آهن به هیدروژن پراکسید، به عنوان یکی از پارامترهای مهم و تأثیرگذار در فرایند فنتون مورد توجه است. در سال‌های اخیر، کاربرد تلفیقی امواج مایکروویو با دیگر روش‌های تصفیه‌ی فاضلاب، نظیر فنتون و الکتروفنتون به‌طور گسترده استفاده شده است. اثر حرارتی و غیرحرارتی مایکروویو، دو مشخصه‌ی اصلی مایکروویو بوده است که به‌طور گسترده در تصفیه‌ی آلاینده‌های محیط زیست بررسی شده‌اند. در مقایسه با روش‌های حرارتی معمول، تکنولوژی مایکروویو، حرارتی یکنواخت و با سرعت بالا تولید می‌کند. به علاوه، امواج مایکروویو باعث برانگیختگی مولکول‌های واکنش‌دهنده و تسریع انجام واکنش می‌شوند.^[۷] در طیف امواج الکترومغناطیس، امواج مایکروویو حد فاصل موج‌های رادیویی و موج‌های فرسرخ هستند.^[۸] مایکروویو شکلی از تابش الکترومغناطیسی با طول موج‌های مختلف، از ۱ میلی‌متر تا ۱ متر، با بسامدهای بین ۳۰۰ مگاهرتز تا ۳۰۰ گیگاهرتز است.^[۸-۱۰]

تابش اشعه‌ی مایکروویو مطابق واکنش ۱۱، باعث ایجاد انرژی حرارتی و همچنین نقاط داغ^۲ در محیط می‌شود. در ادامه، این انرژی حرارتی و نقاط داغ باعث افزایش

۱. ترکیب هم‌زمان شیرابه، Fe^{2+} و H_2O_2 ؛
۲. ترکیب شیرابه و Fe^{2+} و سپس افزودن H_2O_2 ؛
۳. ترکیب شیرابه و H_2O_2 و سپس افزودن Fe^{2+} .

۲.۲. مواد

شیرابه‌ی مورد استفاده در پژوهش حاضر که مشخصات آن در جدول ۱ ارائه شده است، از خروجی تصفیه‌خانه‌ی شیرابه‌ی یکی از کارخانجات کمپوست کشور تهیه شده است. ظرفیت تصفیه‌خانه‌ی مذکور، ۵۰ مترمکعب در روز است که در آن شیرابه به روش بیولوژیکی و طی سه مرحله‌ی بی‌هوازی - هوازی - هوازی تصفیه می‌شود. شیرابه‌ی موردنیاز پس از برداشت از محل تصفیه‌خانه به آزمایشگاه محل انجام پژوهش منتقل و سپس آنالیز و تا قبل از استفاده در فرایند مایکروویو - فتون، در یخچال و در دمای ۴ درجه‌ی سلسیوس نگهداری شده است. تمامی مواد مورد استفاده در پژوهش حاضر نیز از نوع آزمایشگاهی و از شرکت‌های معتبر تهیه شده است.

۳.۲. دستگاه‌ها

در پژوهش حاضر، مقدار EC نمونه‌ها با دستگاه هدایت‌سنج ۸۰۵MARTINI در instrument Mi کدورت با استفاده از دستگاه P-Turbidimeter ۲۱۰۰ ساخت شرکت HACH با دقت یک‌دهم NTU، رنگ برحسب واحد Gardner با روش ۱۰۱۰۵ مطابق با برنامه‌ی ۱۶۶۴ دستگاه اسپکتروفوتومتر DR۴۰۰۰ HACH و pH با استفاده از دستگاه pH AZ۸۶۵۰۲ ساخت کشور تایوان اندازه‌گیری شده است. همچنین به منظور اندازه‌گیری COD به روش آمپول از دستگاه COD راکتور مدل DRB۲۰ و دستگاه اسپکتروفوتومتر DR۴۰۰۰ شرکت HACH استفاده شد. جهت ایجاد امواج مایکروویو نیز دستگاه مایکروویو M۲۴۵ ساخت شرکت بوتان با توان اسمی بیشینه‌ی ۸۰۰ وات استفاده شده است. همچنین به منظور ایجاد اختلاط در خارج از دستگاه مایکروویو از شیکر rpm ۲۰۰ و در داخل دستگاه مایکروویو از همزن پره‌ی rpm ۲۰۰ استفاده شد. در مطالعه‌ی حاضر، عوامل pH، نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به غلظت بار آلی اولیه، نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به غلظت یون آهن و توان مایکروویو به‌عنوان متغیرهای مؤثر بررسی

جدول ۱. خصوصیات کیفی شیرابه‌ی خام پس از فیلتراسیون.

واحد	مقدار	پارامتر
mg/L	۹۲۰	اکسیدن‌خواهی شیمیایی (COD)
-	۰/۰۱	نسبت BOD_5 به COD
mg/L	۱۱۵۰۰	جامدات کل (TS)
mg/L	۱۱۵۰۰	کل جامدات محلول (TDS)
mS/cm	۲۷	هدایت الکتریکی (EC)
-	۸/۶	پی اچ (pH)
Gardner	۱۰/۲	رنگ (Color)
NTU	۱۴۵	کدورت (Turbidity)
meq/L as CaCO ₃	۴۵۰۰	قلیائیت (Alkalinity)

مایکروویو - فتون تعیین شده است. در پژوهش حاضر، تأثیر pH محیط، نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به غلظت بار آلی اولیه، نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به غلظت یون آهن، و همچنین توان مایکروویو در راندمان حذف COD، رنگ و کدورت از شیرابه بررسی و شرایط مناسب جهت حذف بیشینه‌ی پارامترهای مذکور تعیین شده است.

۲. مواد و روش‌ها

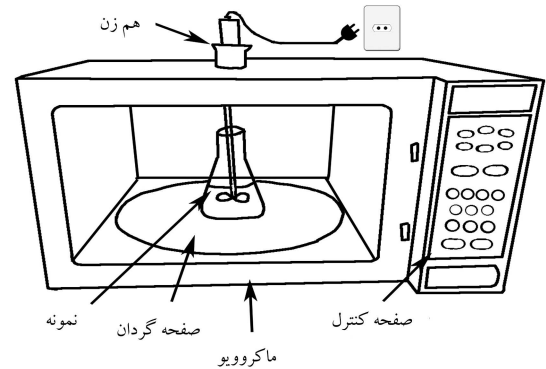
در مطالعه‌ی حاضر، تصفیه‌ی تکمیلی شیرابه‌ی کمپوست با استفاده از فرایند تلفیقی مایکروویو - فتون ارزیابی شده است. طرح شماتیک سیستم مورد استفاده در پژوهش حاضر که در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته (Batch) انجام شده است در شکل ۱ مشاهده می‌شود. چگونگی روش انجام کار، مواد مورد استفاده و دستگاه‌های موردنیاز جهت اجرای فرایند در ادامه ارائه شده‌اند.

۱.۲. روش‌ها

در این فرایند در ابتدا واکنش‌گرها به‌صورت مرحله‌ی به نمونه‌های ۲۵ میلی‌لیتری شیرابه با pH های مختلف اضافه شدند و در ادامه به مدت ۵ دقیقه تحت تابش مایکروویو قرار گرفتند. لازم به ذکر است که زمان پرتودهی بر مبنای بیشینه‌ی زمان ممکن، برای اینکه در هنگام استفاده از مایکروویو با توان تابش ۳۲۰ وات (بیشینه‌ی توان مورد استفاده در پژوهش حاضر) محلول در داخل راکتور همچنان در زیر نقطه‌ی جوش باشد، انتخاب شده است.

در کلیه‌ی آزمایش‌ها از هم‌زن پره‌ی هنگام تابش اشعه‌ی مایکروویو و نیز شیکر به منظور اختلاط کامل استفاده شده است. پس از انجام آزمایش و تکمیل فرایند مایکروویو - فتون، pH نمونه‌ها با افزودن محلول NaOH به ۱۱ افزایش یافته است، تا هیدروژن پراکسید به آب و اکسیژن تبدیل شود و آهن به‌صورت هیدروکسید رسوب کند. پس از زمان ماند ۱ ساعته جهت ته‌نشینی، نمونه‌ها از صافی عبور داده شدند، سانتریفیوژ صورت گرفت، و سپس COD، رنگ و کدورت محلول صاف شده اندازه‌گیری شده است. لازم به ذکر است که قبل از نمونه‌برداری و انجام آزمایش‌ها، به‌منظور جبران حجم آب تبخیر شده در طول فرایند، حجم محلول مجدداً با افزودن آب مقطر به میزان اولیه تنظیم شد.

در مطالعه‌ی حاضر، همچنین به منظور تعیین تأثیر تقدم و تأخر افزودن مواد شیمیایی در راندمان فرایند، آزمایش‌ها به ۳ روش به شرح زیر انجام و بهترین روش در آزمایش‌های بعدی استفاده شده است:



شکل ۱. شماتیک پابلوت مورد استفاده.

شدند. هر متغیر نیز سطوح مختلفی دارد که با استفاده از روش تحلیل تک‌عاملی (OFAT)، تأثیر هر عامل به طور جداگانه در راندمان سیستم بررسی شده است.

۳. نتایج و بحث

نتایج حاصل از بررسی اولویت افزودن مواد، تأثیر pH، نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به غلظت بار آلی، نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به غلظت یون آهن و توان مایکروویو در ادامه ارائه شده است.

۱.۳. اولویت افزودن مواد

در شکل ۲، اثر اولویت افزودن مواد در میزان حذف COD پس از ۵ دقیقه پرتودهی را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود از بین حالت‌های مختلف مورد بررسی، روشی که در آن ابتدا شیرابه و H_2O_2 ترکیب و سپس Fe^{2+} افزوده می‌شود، نسبت به روش‌های دیگر بیشترین درصد حذف COD را به خود اختصاص داده است.

در توجیه این نتیجه می‌توان روابط (۱، ۳ و ۷) را مدنظر قرار داد. با توجه به واکنش‌های یاد شده، در حالتی که مواد اولیه به صورت هم‌زمان ترکیب می‌شوند، مطابق واکنش ۷، هر دو ترکیب نمک آهن و هیدروژن پراکسید، ماده‌ی اضافی خواهند بود. در این صورت رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet) که محصول واکنش ۱ است، با Fe^{2+} و H_2O_2 اضافی وارد واکنش می‌شود. با هدر رفتن رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet) که اساس کار تصفیه به روش فنتون است، بازدهی ۶۱ درصدی در حذف COD حاصل می‌شود. اما در حالتی که ابتدا شیرابه با نمک آهن ترکیب و سپس هیدروژن پراکسید به آن اضافه می‌شود، مادامی که H_2O_2 اضافه می‌شود، OH^\bullet حاصل از واکنش ۱ طی واکنش ۳ با Fe^{2+} واکنش می‌دهد. در این حالت نیز OH^\bullet مصرف می‌شود، اما این بار در مدت زمان کمتر، میزان کمتری از OH^\bullet نسبت به حالت پیشین مصرف می‌شود و بازدهی به ۶۴٪ افزایش می‌یابد.

در حالت ترکیب با تقدم H_2O_2 نیز مشابه حالت ترکیب با تقدم نمک آهن، OH^\bullet به صورت ناخواسته طی واکنش ۷ با H_2O_2 وارد واکنش می‌شود، اما مشاهده‌ها نشان می‌دهد که در این حالت میزان مصرف OH^\bullet کمتر است و علت آن کمتر بودن ثابت واکنش ۷ نسبت به واکنش ۳ است. بنابراین در روش سوم، بازدهی حذف COD به ۶۷٪ افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از پژوهش حاضر با مطالعات بابوناسامی و موتوکومار (۲۰۱۲) نیز مطابقت دارد. اگرچه اختلاف قابل

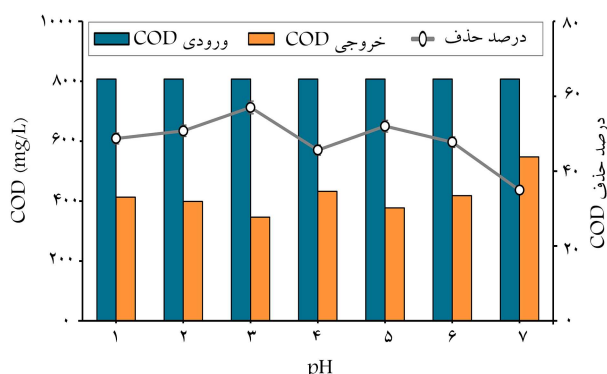
توجهی بین راندمان حذف COD در حالت‌های مختلف مشاهده نشد، اما با توجه به نتایج به دست آمده در بخش کنونی، در ادامه در کلبه‌ی آزمایش‌ها تقدم ترکیب شیرابه و H_2O_2 و سپس افزودن Fe^{2+} مبنای کار قرار گرفت.

۲.۳. تأثیر pH

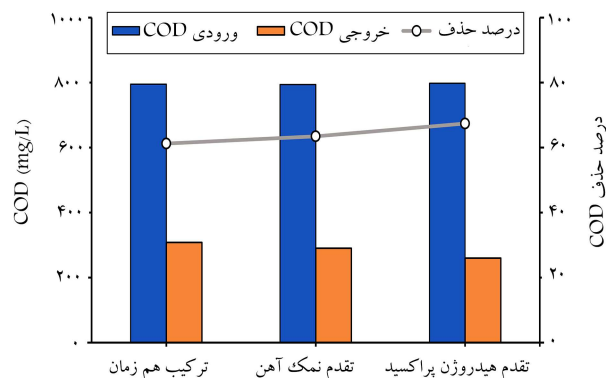
pH یکی از عوامل تأثیرگذار در راندمان فرایند مایکروویو - فنتون است. شکل ۳، اثر pH در نمونه‌های شیرابه در حذف COD توسط فرایند مایکروویو - فنتون را نشان می‌دهد. در بررسی تأثیر pH، از آنجایی که فرایند فنتون در محیط اسیدی صورت می‌گیرد، فقط pH‌های اسیدی و خنثی بررسی شده است. طبق نتایج، بیشینه‌ی حذف COD در $pH = 3$ که در آن امکان حلالیت کامل Fe^{2+} وجود دارد، حاصل شده است. نتیجه‌ی اخیر با مطالعات پیشین در زمینه‌ی استفاده از فرایندهای فنتون، که توسط قلی‌کندی و همکاران (۱۳۹۳) انجام پذیرفته است، نیز تطابق دارد.^[۲۱]

همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، در pH‌های پایین‌تر از ۳، میزان حذف کاهش یافته و به کمتر از ۵۰٪ در $pH = 1$ رسیده است. علت این امر تعادل یون‌های هیدروژن اضافی در پیشبرد واکنش ۲ در جهت عکس و در نتیجه افزایش غلظت یون آهن (III) است. از آنجایی که در واکنش اخیر، امکان تبدیل آهن (III) به آهن (II) وجود ندارد و غلظت آهن (II) در دسترس جهت تولید رادیکال هیدروکسیل کاهش یافته است، میزان حذف COD نیز به کمتر از ۵۰٪ کاهش یافته است. مطالعات مروری بابوناسامی و موتوکومار (۲۰۱۲) در زمینه‌ی واکنش‌های فرایند فنتون و مطالعاتی که پیرامون بررسی کارایی فرایند مایکروویو - فنتون در تصفیه‌ی فاضلاب حاوی ترکیب‌های فنل‌دار و نیز تصفیه‌ی فاضلاب صنعتی با فرایند فنتون انجام شده است، نیز مؤید نتایج مطالعه‌ی حاضر هستند.^[۲۲،۲۳]

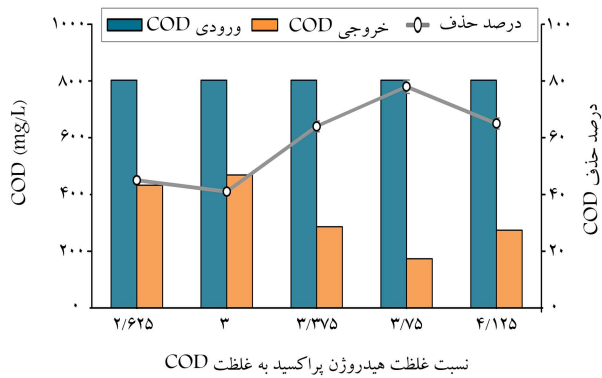
از طرفی در pH‌های بالاتر از ۳، درصد حذف COD به کمتر از ۳۰٪ در pH خنثی کاهش یافته است. در توجیه این امر می‌توان به کاهش حلالیت آهن و در نتیجه کاهش مصرف هیدروژن پراکسید در ابتدای روند افزایش pH (محدوده‌ی ۳ تا حدود ۵) اشاره کرد. در صورتی که در pH‌های بالاتر از ۵، علت کاهش راندمان حذف، ناپایدار شدن هیدروژن پراکسید و تجزیه‌ی آن به آب و اکسیژن است.^[۲۳،۲۴] بنابراین در حالت کلی با افزایش pH توانایی فرایند مایکروویو - فنتون در حذف بار آلی کاهش می‌یابد. اما افزایش اندک بازدهی از pH ۴ به ۵ را با توجه به مؤثر بودن pH در میزان انحلال یون آهن (II)، می‌توان به ترکیب نسبت مناسب هیدروژن پراکسید و آهن (II) در آن pH مرتبط دانست. در شکل ۴، اثر pH شیرابه در حذف کدورت و



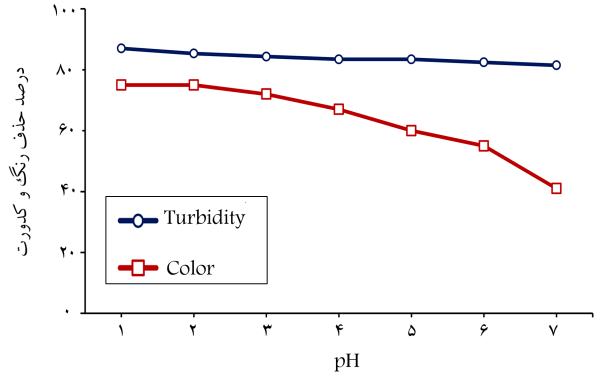
شکل ۳. اثر pH اولیه‌ی شیرابه در راندمان حذف COD ($\frac{H_2O_2}{COD} = 2$; $P_{MW} = 170\text{ W}$)



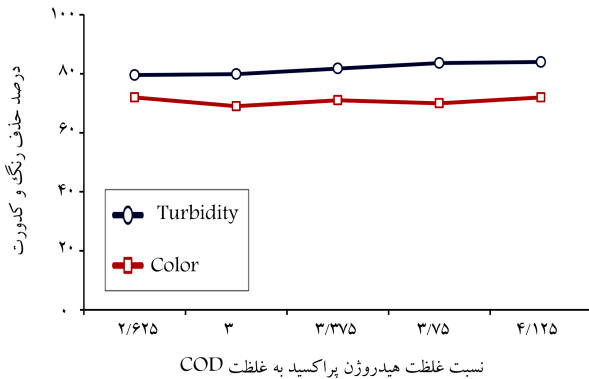
شکل ۲. اثر اولویت افزودن مواد در میزان حذف COD ($\frac{H_2O_2}{COD} = 3$; $pH = 3$)



شکل ۵. بررسی تاثیر $\frac{H_2O_2}{COD}$ در راندمان حذف COD در $PMW = 170$ W; $pH = 3$; $\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} = 2$



شکل ۴. اثر pH اولیه شیرابه در راندمان حذف کدورت و رنگ ($\frac{H_2O_2}{COD} = 2$; $PMW = 170$ W; $pH = 3$; $\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} = 2$)



شکل ۶. بررسی تاثیر $\frac{H_2O_2}{COD}$ در راندمان حذف کدورت و رنگ ($\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} = 2$; $PMW = 170$ W; $pH = 3$)

و موتوکومار (۲۰۱۲) و نیز مطالعات ژانگ و همکاران (۲۰۰۹) مطابقت دارد. [۲۳، ۲۴] بنابراین مطابق آنچه بیان شد، در پژوهش حاضر، نسبت $\frac{H_2O_2}{COD}$ برابر ۳/۷۵ به عنوان میزان بهینه جهت انجام سایر آزمایش‌ها مدنظر قرار گرفت.

۴.۳. تاثیر نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به یون آهن

شکل ۷، تاثیر نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به غلظت یون آهن را در کارایی فرایند مایکروبیو - فنتون نشان می‌دهد. در مطالعه حاضر، نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به غلظت یون آهن از ۱ تا ۴ افزایش یافته است که براساس نتایج، بیشینه‌ی میزان حذف COD در نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به یون آهن برابر با ۳ حاصل شد. تاثیر نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به غلظت یون آهن در کارایی فرایند مایکروبیو - فنتون نیز در شکل ۸ مشاهده می‌شود که مطابق آن با تغییر نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به غلظت یون آهن از ۱ تا ۴، درصد حذف کدورت کمی افزایش و درصد حذف رنگ، تا حدودی کاهش می‌یابد.

همان‌طور که اشاره شد، بیشینه‌ی راندمان حذف COD به میزان ۶۷٪ در نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به غلظت یون آهن برابر ۳ حاصل شده است. هنگامی که نسبت یاد شده از ۳ کمتر می‌شود، (غلظت هیدروژن پراکسید کاهش و یا غلظت یون آهن (II) افزایش یابد)، آهن (II) اضافی در سیستم باقی می‌ماند و مطابق با واکنش ۳، رادیکال هیدروکسیل توسط آهن (II) اضافی مصرف می‌شود. از طرف دیگر، زمانی که مقدار آهن (II) کم باشد (یا غلظت هیدروژن پراکسید از حدی

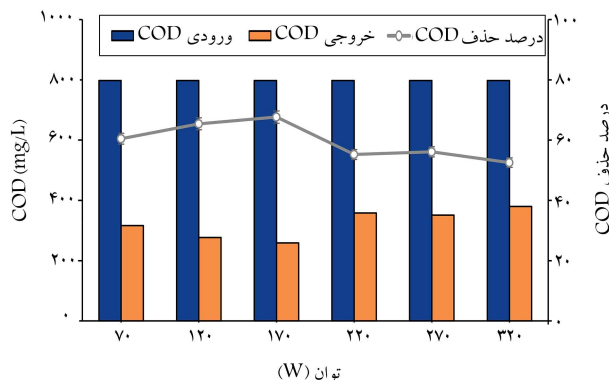
رنگ توسط فرایند مایکروبیو - فنتون مشاهده می‌شود که مطابق آن با افزایش pH ، میزان حذف رنگ کاهش یافته و در $pH = 7$ به کمترین مقدار رسیده است. در فرایند مذکور با افزایش pH از میزان کدورت نیز کاسته شده است که مقدار تغییرات آن بسیار ناچیز و قابل صرف نظر است.

طبق مطالعات وانگ و همکاران (۲۰۱۴) و ملکوتیان و همکاران (۱۳۹۲)، در مطالعه‌ی اثر pH در راندمان حذف رنگ ملاحظه شد که کاهش pH ، افزایش حذف رنگ را به همراه دارد. [۲۵، ۱۹] طبق مطالعات ایلماز و همکاران (۲۰۱۰)، در ناحیه‌ی pH کمتر از ۳/۷۵، H_2O_2 و یون‌های آهن (II) پایدارترند و واکنش‌های مربوط به اکسیداسیون و احیاء و در نتیجه رنگ‌زدایی با راندمان بهتری انجام می‌شود. در pH بالاتر از ۴ نیز یون‌های آهن (II) به راحتی به یون‌های آهن (III) تبدیل می‌شوند که به جای حذف رنگ تمایل زیادی برای تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسوفریک دارند. [۲۶]

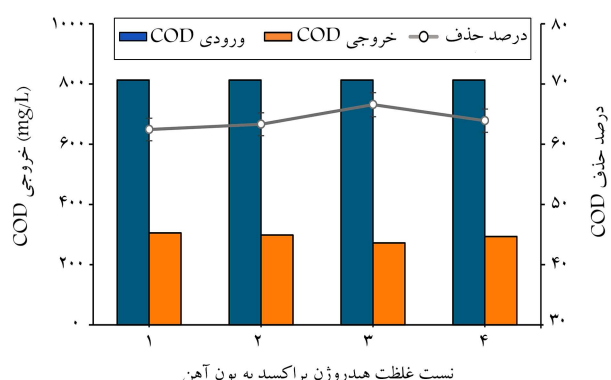
۳.۳. تاثیر نسبت غلظت هیدروژن پراکسید در COD

تأثیر نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به COD بر کارایی فرایند مایکروبیو - فنتون در حذف COD در شکل ۵ مشاهده می‌شود که مطابق آن در نسبت $\frac{H_2O_2}{COD}$ بیشینه‌ی حذف COD به میزان ۷۵٪ حاصل شده است. تأثیر نسبت در حذف کدورت و رنگ توسط فرایند مایکروبیو - فنتون نیز در شکل ۶ مشاهده می‌شود. با توجه به نتایج، با افزایش نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به COD ، درصد حذف کدورت و رنگ نیز به میزان جزئی افزایش یافته است. همان‌طور که اشاره شد، در بررسی تأثیر نسبت $\frac{H_2O_2}{COD}$ در کارایی فرایند مایکروبیو - فنتون در حذف COD ، نسبت مناسب برابر با ۳/۷۵ به دست آمده است. در توجیه این نتیجه به بررسی اثر غلظت هیدروژن پراکسید مصرفی پرداخته شده، چرا که میزان بار آلی شیرابه‌ی مورد مطالعه، تقریباً ثابت است. زمانی که نسبت $\frac{H_2O_2}{COD}$ بیشتر از ۳/۷۵ است، نرخ تولید رادیکال هیدروکسیل مطابق با واکنش ۱ افزایش می‌یابد؛ اما از طرفی دیگر، وجود هیدروژن پراکسید اضافی در سیستم، مطابق با معادله‌ی ۷، طی واکنش جانبی بین رادیکال‌های هیدروکسیل و هیدروژن پراکسید منجر به کاهش مصرف مناسب رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. چنانچه میزان $\frac{H_2O_2}{COD}$ کمتر از ۳/۷۵ باشد نیز با توجه به کاهش نرخ تولید رادیکال هیدروکسیل مطابق با واکنش ۱، کم شدن کارایی حذف بار آلی به سادگی قابل توجیه است.

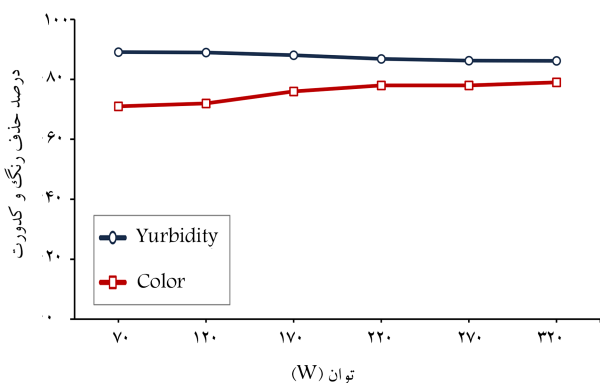
نتایج حاصل از بخش حاضر با مطالعات صورت گرفته توسط ژانگ و همکاران (۲۰۰۵) پیرامون تصفیه‌ی شیرابه با فرایند فنتون، نتایج مطالعات مروری بابوپناسامی



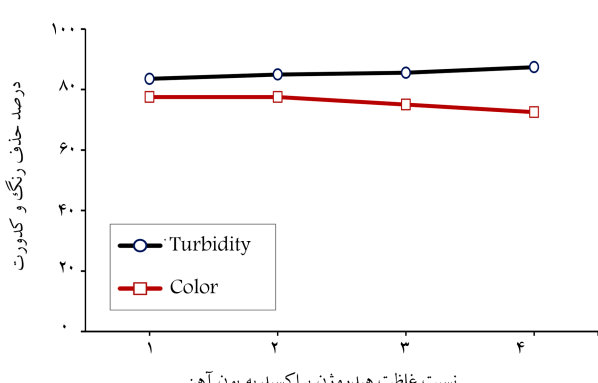
شکل ۹. تأثیر توان مایکروویو در میزان حذف COD ($\frac{H_2O_2}{COD} = 3/75$; $\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} = 3$, $pH = 3$)



شکل ۷. تأثیر نسبت غلظت H_2O_2 به یون آهن در حذف COD ($\frac{H_2O_2}{COD} = 3/75$; $P_{MW} = 170$ W; $pH = 3$)



شکل ۱۰. تأثیر توان مایکروویو در میزان حذف کدورت و رنگ ($\frac{H_2O_2}{COD} = 3/75$; $\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} = 3$, $pH = 3$)



شکل ۸. تأثیر نسبت غلظت H_2O_2 به یون آهن در حذف کدورت و رنگ ($\frac{H_2O_2}{COD} = 3/75$; $P_{MW} = 170$ W; $pH = 3$)

مایکروویو، انرژی فعال‌سازی کاهش و نرخ تجزیه افزایش می‌یابد.^[۲۷] اما ادامه‌ی افزایش توان به بیش از ۱۷۰ وات، منجر به کاهش بازدهی حذف COD می‌شود. در توجیه این امر می‌توان به افزایش دمای ناشی از افزایش بیش از حد انرژی پولاتریزاسیون و نوسان‌های مولکولی در اثر تابش مایکروویو اشاره کرد. افزایش دما سبب شده است تا هیدروژن پراکسید با جذب انرژی به میزان کافی، طی واکنش ۱۰ تجزیه و از دسترس سیستم خارج شود. نتایج بخش حاضر با مطالعات انجام شده پیرامون بررسی فرایند مایکروویو - فنتون و کارایی آن در اکسیداسیون آموکسی‌سیلین هم‌خوانی دارد.^[۱۸، ۱۴] مطابق با شکل ۱۰، افزایش توان مایکروویو باعث کاهش جزئی حذف کدورت و افزایش حذف رنگ شده است. اما به دلیل افزایش دمای بیش از حد شیرابه و همچنین کاهش راندمان حذف COD در توان‌های بالا، توان ۱۷۰ وات به‌عنوان توان مناسب در این فرایند انتخاب شد.

لازم به ذکر است که امواج مایکروویو با تجزیه‌ی ترکیب‌های رنگ‌زا در برخی موارد، مدت زمان حذف رنگ را از چند ساعت به چند دقیقه کاهش می‌دهند. نتایج مطالعه‌ی حاضر، پیرامون اثر توان تابش مایکروویو در حذف رنگ با مطالعات انجام شده در سال ۲۰۰۹ مطابقت دارد.^[۲۸]

۶.۳. کیفیت شیرابه‌ی تصفیه شده

با توجه به نتایج آزمایش‌ها به روش OFAT، $pH = 3$ ، نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به غلظت بار آلی اولیه برابر ۳/۷۵، نسبت غلظت هیدروژن پراکسید به غلظت یون آهن برابر ۳ و تابش مایکروویو به مدت ۵ دقیقه با توان ۱۷۰ وات،

بیشتر باشد)، مطابق با واکنش ۱، کاتالیزت کافی جهت تولید رادیکال هیدروکسیل موجود نیست و در هر دو حالت درصد حذف COD کاهش می‌یابد. در این مورد نیز نتیجه‌ی به‌دست آمده با نتایج حاصل از تحقیقات وانگ و همکاران (۲۰۱۴) مطابقت دارد.^[۱۹]

۵.۳. تأثیر توان مایکروویو

در شکل ۹، تأثیر توان مایکروویو در میزان حذف COD طی فرایند مایکروویو - فنتون ملاحظه می‌شود، که مطابق آن با افزایش توان مایکروویو تا ۱۷۰ وات، درصد حذف COD افزایش و پس از آن با افزایش توان، میزان حذف بار آلی کاهش یافته است. طبق نتایج آزمایش‌ها، بیشینه‌ی راندمان حذف COD در توان ۱۷۰ وات، به میزان ۷۲٪ حاصل شد. افزایش توان اشعه‌ی مایکروویو منجر به افزایش حرکت‌های نوسانی مولکول‌ها و در نتیجه افزایش ثابت واکنش‌های فرایند فنتون شده (طبق رابطه‌ی آرنیوس) و کارایی فرایند را افزایش داده است. به طور مثال، زمانی که هیدروژن پراکسید موجود در محلول در معرض تابش مایکروویو قرار می‌گیرد، مطابق با واکنش ۱۳، رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید می‌کند و علت این افزایش، ارتقاء سطح انرژی مولکول‌هاست که منجر به افزایش تجزیه‌ی مواد آلی نیز می‌شود.

$$H_2O_2 \xrightarrow{MW} 2OH^{\bullet} \quad (13)$$

از طرفی دیگر، تابش مایکروویو باعث دوران و تحریک مولکول‌های قطبی می‌شود و آنتروپی سیستم نیز افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توان ادعا کرد که با تابش

این مقدار از میزان تعیین شده در استاندارد تخلیه‌ی پساب به محیط‌های پذیرنده بالاتر است، اما با توجه به افزایش قابل توجه نسبت $\frac{BOD_5}{COD}$ ، پس از انجام فرایند امکان تصفیه‌ی بیولوژیکی مجدد شیرابه فراهم شده است. بنابراین در مرحله‌ی کنونی می‌توان امیدوار بود که با یک مرحله‌ی فرایند بیولوژیکی متداول، مانند لجن فعال بار آلی شیرابه به محدوده‌ی تعیین شده توسط استاندارد تقلیل یابد.

افزایش EC به مقدار تقریبی ۱۴٪ نیز به علت افزودن اسید به نمونه‌ها جهت انجام واکنش فتون و در ادامه، افزودن باز جهت قطع واکنش و ته‌نشینی است. در شکل ۱۲، نیز رنگ و کدورت شیرابه‌ی خام و تصفیه شده با آب مقطر مقایسه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، رنگ شیرابه‌ی تصفیه شده توسط فرایند مایکروویو - فنتون تا حد زیادی از بین رفته است و با رنگ آب مقطر اختلاف چندانی ندارد.

۴. نتیجه‌گیری

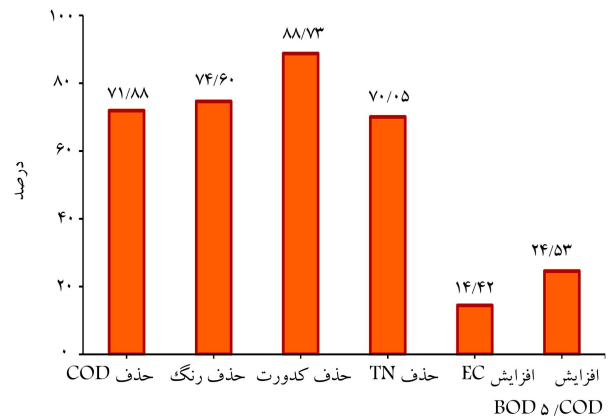
هدف از انجام مطالعه‌ی حاضر، بررسی کارایی فرایند مایکروویو - فنتون در تصفیه‌ی تکمیلی شیرابه و کاهش بار آلی، کدورت و رنگ بوده است. نتایج آزمایش‌ها نشان داد چنانچه در ترکیب مواد اولیه‌ی فرایند مایکروویو - فنتون، ابتدا H_2O_2 و شیرابه ترکیب و سپس نمک Fe^{2+} به محلول اضافه شود، کارایی فرایند با مصرف بهینه‌ی رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد. در این فرایند در $pH = 3$ ، نسبت غلظت H_2O_2 به COD برابر ۳٫۷۵، نسبت غلظت H_2O_2 به Fe^{2+} برابر ۳ و تابش مایکروویو به مدت ۵ دقیقه با توان ۱۷۰ وات، بیشینه‌ی راندمان حذف COD ، ازت کل، رنگ و کدورت از شیرابه به ترتیب به میزان ۷۲٪، ۷۰٪، ۷۵٪ و ۸۸٪ حاصل شده است. افزایش نسبت $\frac{BOD_5}{COD}$ در طی این فرایند از حدود ۰٫۱ به ۰٫۲۵ بیانگر تجزیه‌ی ترکیب‌های سخت تجزیه‌پذیر و تبدیل آن‌ها به ترکیب‌های ساده و قابل تجزیه‌ی بیولوژیکی است. بنابراین اگرچه فرایند مایکروویو - فنتون به تنهایی قادر به تصفیه‌ی تکمیلی شیرابه نیست، اما با پیش‌بینی یک مرحله‌ی تصفیه‌ی بیولوژیکی پس از این فرایند، امکان تصفیه‌ی شیرابه تا حدود تعیین شده توسط استاندارد به منظور تخلیه‌ی پساب به محیط‌های پذیرنده مهیا می‌شود. در خاتمه پیشنهاد می‌شود با بهره‌گیری از نرم‌افزارهای طراحی آزمایش، میزان تأثیر هر یک از پارامترها و همچنین اندرکنش آن‌ها در راندمان فرایند ارزیابی شود.

تقدیر و تشکر

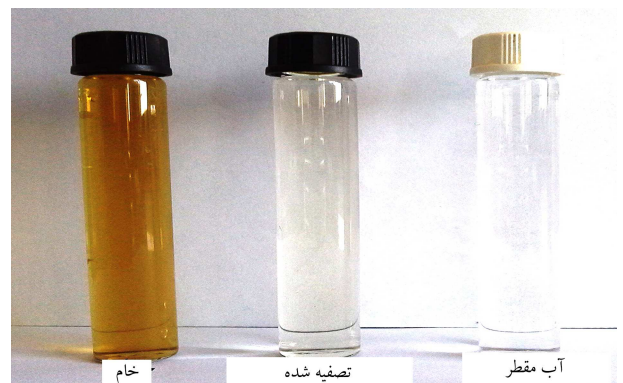
بدین‌وسیله از اداره‌ی پژوهش دانشگاه تربیت مدرس برای حمایت مالی از پژوهش حاضر تشکر و قدردانی می‌شود.

پانویس‌ها

1. Fenton
2. hot spots
3. Yang
4. Cai
5. Wang



شکل ۱۱. تغییرات کیفی شیرابه‌ی تصفیه شده با فرایند مایکروویو-فنتون ($\frac{H_2O_2}{COD} = 3.75$; $\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}} = 3$; $PMW = 170 W$; $pH = 3$)



شکل ۱۲. مقایسه‌ی رنگ و کدورت شیرابه خام و تصفیه شده با آب مقطر.

به‌عنوان شرایط بهینه جهت تصفیه‌ی تکمیلی شیرابه با استفاده از فرایند مایکروویو - فنتون تعیین شدند. در شرایط اخیر، راندمان حذف COD ، رنگ، کدورت و نیتروژن کل و نیز میزان افزایش هدایت الکتریکی اندازه‌گیری شد که نتایج آن در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود.

در این شرایط نسبت BOD_5 به COD نیز از حدود ۰٫۱ به ۰٫۲۵ افزایش یافت. بنابراین ترکیب‌های سخت تجزیه‌پذیر طی فرایند مذکور، تجزیه و به ترکیب‌های ساده و قابل تجزیه بیولوژیکی تبدیل شده‌اند. مطابق شکل ۱۱، بیشینه‌ی راندمان حذف COD در فرایند مایکروویو - فنتون حدود ۷۲٪ است، که با احتساب COD اولیه‌ی شیرابه‌ی مورد استفاده به میزان $920 mg/L$ ، میزان بار آلی شیرابه‌ی تصفیه شده با استفاده از فرایند مایکروویو - فنتون به حدود $203 mg/L$ کاهش یافته است.

منابع (References)

1. Yousefi Kebria D., Taghizadeh, M. and Darvish G. "Effect of leachate penetration on the chemical and physical properties of MSW landfill soils (Case study: Tonkabon landfill)", *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran (NSMSI)*, **33**(2), pp. 63-69 (2014).

2. Klavarioti, M., Mantzavinos, D. and Kassinos, D. "Removal of residual pharmaceutical from aqueous systems by advanced oxidation processes, Cyprus", *Environment International Journal*, **35**(2), pp. 402-417 (2009).
3. Fenton, H.J.H. "Oxidation of tartaric acid in the presence of iron", United Kingdom, Chemical Society, *Transactions Journal*, **65**, pp. 899-910 (1894).
4. Babuponnusami, A. and Muthukumar, K. "Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes", *Chemical Engineering Journal, India*, **183**, pp. 1-9 (2012).
5. Pignatello, J.J., Oliveros, E. and Mackay, A. "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry", *USA, Critical Reviews in Environmental Science and Technology Journal*, **36**(1), pp. 1-84 (2006).
6. Neyens, E. and Baeyens, J. "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique", *Belgium, Hazardous Materials Journal*, **98**(1-3), pp. 33-50 (2003).
7. Sanz, J., Lonbrana, J.I., Deluis, A.M. and et al. "Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater", *Spain, Environmental Chemistry Letters Journal*, **1**(1), pp. 45-50 (2003).
8. Lidstrom, P., Tierney, J., Wathey, B. and et al. "Microwave assisted organic synthesis - review, Sweden", *Tetrahedron Journal*, **57**(45), pp. 9225-9283 (2001).
9. Pozar, D.M., *Microwave Engineering*, Printed by Hamilton Printing, 4th Edition, USA (2011).
10. Rashidi, B., Alizadeh, K. and Zareiy, S. "Effects of microwave exposure in the radar workers of Islamic Republic of Iran air force", *Journal of IRIAF Health Administration*, **12**(1), pp. 4-10 (2009).
11. Cai, M.Q., Zhu, Y.Z., Wei, Z.S. and et al. "Rapid decolorization of dye orange G by microwave enhanced Fenton-like reaction with delafossite-type CuFeO₂", *Science of the Total Environment*, **580**, pp. 966-973 (2017).
12. Milh, H., Van Eyck, K. and Dewil, R. "Degradation of 4-chlorophenol by microwave-enhanced advanced oxidation processes: Kinetics and influential process parameters", *Water*, **10**, pp. 247 (2018).
13. Li, S., Zhang, G., Zheng, H. and et al. "Microwave-assisted synthesis of BiFeO₃ nanoparticles with high catalytic performance in microwave-enhanced Fenton-like process", *RSC Advances*, **6**, pp. 82439-82446 (2016).
14. Yang, Y., Wang, P. and Liu, Y. "Species distribution of ferric hydrolysates in microwave enhanced fenton-like process and possible mechanism", *Hazardous Materials Journal, China*, **178**(1-3), pp. 293-297 (2010).
15. Xi, B. and Shi, Q. "Removement of thiocyanate from industrial wastewater by microwave-fenton oxidation method", *Environmental Sciences Journal, China*, **25**(1), pp. S201-S204 (2013).
16. Cheng, G., Lin, J., Lu, J. and et al. "Advanced treatment of pesticide-containing wastewater using fenton reagent enhanced by microwave electrodeless ultraviolet", *BioMed Research International*, Article ID 205903 (2015).
17. Cai, M.Q., Zhu, Y.Z., Wei, Z.S. and et al. "Rapid decolorization of dye orange G by microwave enhanced fenton-like reaction with delafossite-type CuFeO₂", *Science of the Total Environment*, **580**, pp. 966-973 (2017).
18. Homem, V., Alves, A. and Santos, L. "Microwave-assisted Fenton's oxidation of amoxicillin", *Chemical Engineering Journal, Portugal*, **220**, pp. 35-44 (2013).
19. Wang, N., Zheng, T., Jiang, J. and et al. "Pilot-scale treatment of p-nitrophenol wastewater by microwave-enhanced fenton oxidation process: Effects of system parameters and kinetics study", *Chemical Engineering Journal, China*, **239**, pp. 351-359 (2014).
20. Wang, N., Zheng, T., Jiang, J. and et al. "Cu(II)-Fe(II)-H₂O₂ oxidative removal of 3-nitroaniline in water under microwave irradiation", *Chemical Engineering Journal, China*, **260**, pp. 386-392 (2015).
21. Gholikandi, G.B., Masihi, H. and Mirabi, M. "Simultaneous application of fenton - electrochemical reactor for removal of organic loading in biological waste sludge", *Journal of Environmental Studies*, **40**(1), pp. 177-188 (2014).
22. Chakinala, A.G., Gogate, P.R., Burgess, A.E. and et al. "Industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing", *Chemical Engineering Journal, United Kingdom*, **152**(2-3), pp. 498-502 (2009).
23. Zhang, H., Choi, H.J. and Huang, C.P. "Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate", *Hazardous Materials Journal, USA*, **125**(1-3), pp. 166-174 (2005).
24. Zhang, H., Choi, H.J., Canazo, P. and et al. "Multivariate approach to the Fenton process for the treatment of landfill leachate", *Hazardous Materials Journal, China*, **161**(2-3), pp. 1306-1312 (2009).
25. Malakootian, M., Jafari Mansourian, H., Mousavi, S. and et al. "Performance evaluation of fenton process to remove chromium, COD and turbidity from electroplating Industry wastewater", *Journal of Water and Wastewater*, **24**(2), pp. 2-10 (2013).
26. Yilmaz, T., Aygun, A., Berkay, A. and et al. "Removal of COD and colour from young municipal landfill leachate by fenton process", *Environmental Technology Journal, Turkey*, **31**(14), pp. 1635-1640 (2010).

27. Dong, Y.C., Han, Z.B., Liu, C.Y. and et al. "Preparation and photocatalytic performance of Fe(III)-amidoximated PAN fiber complex for oxidative degradation of azo dye under visible light irradiation", *Science of the Total Environment*, **408**, pp. 2245-2253 (2010).
28. Xiaoyi, B., Peng, W., Chunyan, J. and et al. "Degradation of Remazol golden yellow dye wastewater in Microwave enhanced Clo₂ catalytic Oxidation process", China, *Hazardous Materials Journal*, **168**(2-3), pp. 895-900 (2009).