



بازیافت دی اکسید تیتانیم از لجن رنگ پایه حلال (مطالعه موردی: شرکت ایران خودرو)

سید مصطفی خضری^{۱*}، الهام گردی^۲

- ۱- استادیار، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۷۷۸۹۳۸۵۵
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۱۵۸۶۸۹۱۱
تاریخ دریافت: ۹۰/۱۱/۳۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۹/۲۰ تاریخ پذیرش:

چکیده

لجن رنگ پایه حلال تولید شده در صنایع خودروسازی، به علت وجود عناصر سنگین و حلال‌هایی نظیر تولوئن دارای آلودگی بالا است و به همین دلیل، دفع صحیح آن با مشکلات زیادی روبرو است. روش‌های متعددی جهت کاهش آثار زیست محیطی پساب این صنایع توسعه یافته است، ولی مطالعه بر روی روش‌های ساده، سریع و ارزان قیمت در این زمینه ضروری می‌باشد. در این راستا، تحقیق حاضر به بررسی میزان آلایندگی لجن رنگ پایه حلال، کاهش آلودگی در سطح استانداردهای زیست محیطی و بهینه‌سازی فرآیند بازیافت فلزات از پساب، ترکیب دی اکسید تیتانیم را که زنگدانه اصلی اتومبیل بوده و بازیافت آن می‌تواند صرفه‌جویی اقتصادی قابل توجه‌ای را در پی داشته باشد، می‌پردازد. بنابراین با نمونه‌برداری از لجن پساب سالن رنگ شرکت ایران خودرو و به کارگیری روش‌های شناورسازی و الکترولیز، استخراج دی اکسید تیتانیوم از آن انجام گرفت. لازم به ذکر است جهت تعیین مقدار اکسید تیتانیم در کلیه نمونه‌ها از دستگاه XRF استفاده شده است. با توجه به نتایج تحقیق فوق، روش الکترولیز با دستیابی به تیتانیم ۷۰ درصد، از بین روش‌های به کار گرفته شده، بهترین روش برای بازیافت دی اکسید تیتانیوم با خلوص بالاتر تشخیص داده شد.

واژه‌های کلیدی: لجن رنگ پایه حلال، دی اکسید تیتانیوم، الکترولیز، بازیافت.

Recovering of Titanium Dioxide from Solvent- Based Paint Sludge(Case Study; Iran Khodro Company)

S. M. Khezri*, E. Gordi

Department of Environment and Energy, Islamic Azad University Science and Research branch, P.O.Box:1477893855, Tehran, Iran

Received: 25-09-2011

Accepted: 19-02-2012

Available online: 10-12-2012

Abstract

Solvent- based paint sludge of automotive industry has a major contamination potential due to containing heavy metals and other toxic substances such as toluene. A range of cleaning techniques has been successfully developed to limit the environmental impact caused by wastewater of these industries, but timely and effective remediation is necessary. The present study aims to estimate the pollution quantity in Solvent- based paint sludge and decrease the pollutant up to environmental standards. Also, optimization of recovering processes of elements is other objective of this study. Titanium dioxide is the main pigment of automotive industry also it is an economical element with high cost. So, titanium dioxide was chosen to recovery from paint sludge. Therefore, sludge samples were collected from paint department of Iran Khodro Company. Then, several methods inclusive of flotation and electrolysis were carried out to recover titanium dioxide from samples. The concentrations of titanium dioxide in all samples were determined by XRF method. The results showed, electrolysis was the best method for recovering titanium dioxide from the paint sludge with 70% purity. J. Color Sci. Tech. 6(2012), 241-246© Institute for Color Science and Technology.

Keywords:Solvent- based paint sludge, Titanium dioxide, Electrolysis, Recovering.

گزارش‌های ارائه شده توسط موسسه محیط زیست ایالت اوهایو در سال ۲۰۰۲ لجن رنگ تولیدی در این منطقه در تهیه مواد ساختمانی نظری اسفالت، بنز و آجر سفالی به کار می‌رود. همچنین متخصصین شرکت فورد در سال ۲۰۰۳ برای اولین بار از فرآیند بازیابی لجن رنگ، برای تولید سنگ فرش استفاده کردند [۱۲]. البته لازم به ذکر است اکثر نتایج مطالعات انجام گرفته در کارخانجات بزرگ دنیا جزء استناد محترمانه آنها است و دسترسی به آنها به سادگی امکان‌پذیر نمی‌باشد. لذا تحقیق حاضر با هدف بررسی میزان آلایندگی لجن رنگ پایه حلال، پساب سالن رنگ شرکت ایران خودرو، کاهش آلودگی آن در سطح استانداردهای زیست محیطی و بازیافت ترکیب دی اکسید تیتانیوم از پساب، صورت گرفت. لازم به ذکر است در مطالعه حاضر، جهت مقایسه بازده فرآیند بازیافت، از روش‌های شناورسازی و الکترولیز استفاده گردید. از آنجایی که در اکثر مطالعات انجام گرفته در کشور، از لجن پایه آب استفاده شده و همچنین فلزات دیگری مانند آلومینیم که از نظر ارزش اقتصادی نسبت به تیتانیوم در سطح پایین قرار دارند، بررسی شده‌اند، در حالی که در تحقیق حاضر لجن پایه رنگ و اکسید تیتانیوم که رنگدانه اصلی رنگ اتومبیل می‌باشد، مورد بررسی قرار گرفته است و به صورت همزمان نتایج دو روش مختلف مورد مقایسه و ارزیابی قرار گرفته است، کلیه موارد فوق جنبه‌های نوآوری آن می‌باشد.

۲-بخش تجربی

۲-۱-مواد

جهت نمونه‌برداری از لجن رنگ از سالن دی اسلاچ شماره ۱ شرکت ایران خودرو استفاده شد. در این سالن از رنگ‌های پایه حلال جهت رنگ‌کاری بدن اتومبیل استفاده می‌شود. کلیه مواد مورد استفاده، نظری هیدروکسید سدیم، اسید تیتریک، اسید کلریدریک و اسید سولفوریک با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان تهیه گردید.

۲-۲-روش کار

دستگاه XRF مدل PW2404 جهت آنالیز کمی و کیفی نمونه‌ها، pH متر مدل pH222 شرکت LUTRON برای اندازه‌گیری pH، دستگاه شناورسازی مدل DENVER و دستگاه الکترولیز جهت استخراج و کوره ۱۲۰۰ درجه دیجیتال جهت خشک کردن نمونه‌ها و همچنین انجام الکترولیز مذاب در داخل کوره مورد استفاده قرار گرفت [۱۳-۱۵].

جهت انجام عملیات نمونه‌برداری، تعداد ۲ نمونه به صورت ماهیانه در ۳ فصل متوالی از لجن رنگ پایه حلال مربوط به پساب سالن دی اسلاچ شماره ۱ شرکت ایران خودرو تهیه شد. ابتدا لجن رنگ در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شد. سپس بر روی

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، با افزایش درخواست خودرو، صنایع خودروسازی در جهان و به دنبال آن ایران رشد چشمگیری داشته‌اند. این رشد هم در تعداد تولید خودرو و هم در تعداد شرکت‌های تولیدی بوده است. از جمله کارخانه خودروسازی ایران خودرو، اقدام به گسترش و احداث واحدهای متعدد تولید خودرو نموده است. که این امر با افزایش فاضلاب صنعتی، تغییر کیفیت فاضلاب موجود و نیاز به تصفیه ویژه همراه بوده است [۱، ۲]. با توجه به اهمیت و نقش صنایع خودروسازی در توسعه همه جانبه اقتصاد کشور و تجربه بیش از چهار دهه در این صنعت، ارزیابی و بهبود بهره‌وری در این صنایع کلیدی، از اهمیت بالایی برخوردار است. عوامل اصلی رقابت در صنعت خودروسازی همانند سایر بخش‌های صنعتی، رقابت در صنعت خودروسازی و تلاش برای کاهش هزینه‌ها از یک سو و افزایش کارایی و غله بر مشکلات زیست‌محیطی، از سوی دیگر می‌باشد [۳-۵] بخش‌های مختلف کارخانجات خودروسازی شامل خطوط تولید (سالن‌های چندگانه)، سالن‌های لوازم تکمیلی و ترئینی، مونتاژ، اسکلت‌سازی، رنگ، فوم و غیره، آلاینده‌های متعددی را به شکل گاز، ذرات معلق، زائدات جامد و پساب ایجاد کرده که سبب آلودگی هوا، آب و خاک می‌گردد. پساب صنایع خودروسازی عمدتاً ناشی از عملیات شستشو و رنگ بر روی خودرو و مراحل تولید شاسی می‌باشد که حاوی روغن و چربی، رنگدانه‌ها، فسفات، سیانورها، ترکیبات آروماتیک، برخی فلزات سنگین نظری تیتانیم، کرم، سرب، جیوه، آرسنیک و دیگر آلاینده‌ها می‌باشد [۶-۸]. لجن این صنایع، در صورت عدم خنثی‌سازی و دفع غیر اصولی آلودگی زیست‌محیطی شدیدی را به دنبال خواهد داشت. با توجه به این که تیتانیم یک عنصر استراتژیک بوده و قیمت و درصد آن در مقایسه با سایر فلزات سنگین موجود در لجن صنایع فوق بالاتر می‌باشد، لذا ضرورت تحقیق بر روی جداسازی و بازیافت این ماده از اولویت خاصی برخوردار بوده و مطالعه بر روی روش‌های ساده، سریع و ارزان قیمت در این زمینه ضروری می‌باشد [۹]. در سال‌های گذشته تحقیقات مختلفی توسط کارخانجات خودروسازی بزرگ جهان، مانند جنرال موتورز آمریکا، سوبارو، فورد، توبوتا و غیره در زمینه بازیافت فلزات مختلف از لجن رنگ و تبدیل آنها به محصولات مفید صورت گرفته است. به طور مثال بر اساس US patent شماره ۰۶۱۰۹۴،۴ در سال ۱۹۷۸ از روش جداسازی مرتبط برای بازیافت لجن رنگ استفاده شده است که از مشکلات این روش، صرف زمان زیاد برای به دام انداختن رنگ و هم چنین تعویض صافی‌های آلوده است [۱۰]. در فعالیتی دیگر، محققین شرکت فورد در سال ۱۹۹۶ برای خشک کردن لجن رنگ و حذف آب و بازیافت مواد آلی و معدنی از روش پپرولیز استفاده نموده‌اند. تیتانیم بصورت باریم تیتانات و روتیل تیتانات اکسید در ابعاد ۰،۰ تا ۰،۳ میکرون استخراج گردیده است [۱۱]. مطابق

۳- نتایج و بحث

۱-۳- نتیجه آزمون XRF لجن رنگ خشک شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد

جهت آنالیز عناصر موجود در لجن رنگ آزمون XRF گرفته شده، با مقایسه نتایج XRF اولیه و استانداردهای مربوط، نتیجه گیری می شود که میزان عناصر سنگین در ترکیب لجن رنگ بالا می باشد و در بین این عناصر سنگین، همان طور که در جدول نشان داده شده است میزان TiO_2 با مقدار ۷۸۳٪ از بقیه عناصر بیشتر است (جدول ۱).

جدول ۱: نتیجه آزمون XRF لجن رنگ خشک شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد.

Sun 3/15/2009 at 7:45:53 AM
Method name : Oxford Geol. Majors + Traces
غلهظت (درصد وزنی)

نوع ماده	Concentration	شدت
Na_2O	۱,۱۰ wt %	۱,۷
MgO	۰,۵۲ wt %	۴,۴
Al_2O_3	۶,۱۶ wt %	۱۸۵,۶
SiO_2	۲,۴۶ wt %	۱۶۶,۷
P_2O_5	۰,۱۸ wt %	۳۱,۱
SO_3	۲,۶۳ wt %	۷۷۳,۹
Cl	۰,۱۲ wt %	۲۳,۱
K_2O	۴۰۰ ppm	۷,۶
CaO	۱,۲۰ wt %	۳۲۱,۳
TiO_2	۷۸,۳٪ wt %	۲۲۰۶۸,۸
Cr_2O_3	۲,۳۴ wt %	۸۷۱,۱
Fe_2O_3	۲,۳۱ wt %	۱۳۴۵,۷
Cu_2O	۵۰۰ ppm	۲۲,۲
Zn	۷۰۰ ppm	۴۳,۹
SrO	۵۵۰ ppm	۱۴۷,۶

۲-۳- استفاده از روش شناورسازی جهت جداسازی دی اکسید تیتانیم از سایر اکسید فلزات

در این روش، مقدار ۱۰۰ gr از لجن خشک شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد اندازه گیری شده، سپس این مقدار ماده در داخل سلول شناورسازی به همراه کفسازها و تنظیم کننده ها و کلکتورها قرار داده شده و با استفاده از پمپ هوا، حباب های هوا وارد نمونه شده و بعد از مدتی دو فاز معلق و رسوب تشکیل شده که پس از انجام آزمون XRF مقدار TiO_2 در فاز معلق ۵۸,۴٪ و در فاز رسوب ۳۴,۲٪ به دست آمد (جدول ۲).

نمونه های لجن خشک شده در این دما، آزمون XRF جهت تعیین نوع و غلظت عناصر مختلف موجود در نمونه انجام گرفت.

در ادامه برای جداسازی دی اکسید تیتانیم از بقیه فلزات، در مرحله اول از روش شناورسازی استفاده شد. در این روش، مقدار ۱۰۰ gr از لجن خشک شده، سپس این مقدار ماده در داخل سلول فلواتسیون به همراه کفسازها و تنظیم کننده ها و کلکتورها قرار داده شده و با استفاده از پمپ هوا، حباب های هوا وارد نمونه شده و بعد از مدتی دو فاز معلق و رسوب تشکیل و قابل جداسازی گردید. سپس در مراحل بعدی برای دستیابی به تیتانیم با خلوص بیشتر، از روش الکترولیز استفاده شد. لازم به ذکر است برای آماده سازی نمونه ها جهت استفاده در روش الکترولیز، ابتدا از روش هضم شیمیایی با استفاده از چهار نوع اسید شامل اسید سولفوریک ۱:۱، اسید نیتریک ۱:۱، اسید کلریدریک ۱:۱ و هم چنین تیزاب سلطانی استفاده شد.

به طوری که ابتدا نمونه ها وزن شده و ۴ نمونه ۱۰۰ گرمی از لجن خشک شده در ۴ بشر مختلف در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد آماده سازی شد. سپس در هریک از نمونه ها به ترتیب مقدار ۵۰ میلی لیتر از اسید سولفوریک ۱:۱ در بشر اول، ۵۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۱:۱ در بشر دوم، ۵۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۱:۱ در بشر سوم و ۵۰ cc تیزاب سلطانی در بشر چهارم اضافه گردید [۱۶، ۱۷]. در ادامه بشرها بر روی گرمکن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفته و هنگامی که لجن کاملاً در اسیدها حل شد، نمونه ها با استفاده از کاغذ صافی، صاف گردید. سپس محلول زیر کاغذ صافی به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شده و تمامی نمونه ها به روش ترسیب شیمیایی توسط قلایایی کردن با استفاده از سود ۶ نرمال تیتر گردید. به طوری که در ضمن عمل تیتراسیون، pH دائمی توسط pH متر کنترل شد و تا تنظیم pH در محدوده ۹-۱۰ ادامه داده شد. سپس مجدد رسوبات حاصل در ۴ نمونه صاف شده و از رسوبات حاصل بر روی کاغذ صافی آزمون XRF و از محلول باقی مانده در زیر کاغذ صافی آزمون ICP جهت تعیین مقدار عناصر موجود در آنها انجام گرفت.

در ادامه جهت خالص سازی نمونه های رسوبی حاصل از مرحله ترسیب شیمیایی از روش الکترولیز استفاده شد. همچنین از نمونه های خشک شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد نیز برای استفاده در روش شناورسازی طبق روشی که قبل از شرح داده شد استفاده گردید. لازم به ذکر است، کلیه آزمایش ها با ۳ تکرار انجام گرفته و میانگین اعداد به دست آمده جهت ارائه در جدول ها و تجزیه و تحلیل داده به کار رفته است. همچنین برای تعیین مقدار عناصر بر روی تمامی نمونه های حاصل از روش های الکترولیز و شناورسازی آزمون XRF انجام شد [۱۸].

جدول ۳: آنالیز ICP از مایع ریز صافی پس از هضم با اسیدهای مورد نظر.

نام عنصر	غلظت (mg/l)
واکنش با اسید	۷۹۰,۲
نیتریک	۱,۳۰
سلطانی	۷۶,۰
واکنش با تیزاب	۷۵۰,۰
کلریدریک	۰,۶۵
واکنش با اسید	۱۰۴,۲
سولفوریک	۷۶۶,۸
واکنش با اسید	۰,۱۸
کلریدریک	۳۱۱,۶
واکنش با اسید	۶۲۰,۰
سولفوریک	۰,۲۵
واکنش با اسید	۱۰۳۶,۸

جدول ۴: نتیجه آزمون ICP گرفته شده از غلظت مایع زیر صافی پس از تیتر با NaOH.

نام عنصر	غلظت (mg/l)
مایع حاصل از واکنش	۱,۶۱
با تیزاب سلطانی و	۰,۰۰۱
NaOH با تیتر شده	< ۰,۰۱
مایع حاصل از واکنش	۲۵۴,۲
با اسید کلریدریک و	۰,۰۰۲
NaOH با تیتر شده	< ۰,۰۱
مایع حاصل از واکنش	۱۳۸,۳
با اسید نیتریک و تیتر	۰,۰۰۶
شده با NaOH با تیتر شده	< ۰,۰۱
مایع حاصل از واکنش	۵۴,۲
با اسید سولفوریک و	۰,۰۱۲
NaOH با تیتر شده	< ۰,۰۱

۳-۵-۳- خالص سازی

در این مرحله، به علت این که فلز تیتانیم و آلومینیم از نظر ابعاد، بسیار به هم نزدیک هستند جداسازی این دو فلز کمی مشکل به نظر می‌رسد. روش‌های مورد استفاده در این تحقیق برای خالص سازی دی‌اسید تیتانیم، شامل استفاده از روش الکتروولیز (احیای مستقیم الکترو شیمیایی) می‌باشد [۲۰، ۱۹].

جدول ۲: نتیجه آزمون XRF پس از انجام شناورسازی.

فاز رسوب	فاز معلق	نام نمونه
۱,۱۲ %	-	Na ₂ O
-	۰,۶۶ %	MgO
۱۹,۲۹ %	۳۵,۳۷ %	Al ₂ O ₃
۲,۰۶ %	۱,۲۰ %	SiO ₂
۰,۲۷ %	-	P ₂ O ₅
۶,۴۹ %	۰,۶۵ %	SO ₃
۶۰۰ ppm	-	K ₂ O
۷,۴۶ %	۰,۵۱ %	CaO
۳۴,۲۸ %	۵۸,۴۱ %	TiO ₂
-	۰,۲۱ %	V ₂ O ₅
۱,۶۱ %	۰,۸۹ %	Cr ₂ O ₃
۰,۳۰ %	۰,۶۵ %	Fe ₂ O ₃
-	۰,۲۲ %	ZrO ₂
۴۰۰ ppm	۳۰۰ ppm	Cu ₂ O
۲۵,۶۱ %	۰,۴۷ %	BaO
۴۵۰ ppm	۴۰۰ ppm	Zn
۰,۲۷ %	-	Sr

۳-۳- روش هضم اسیدی برای استحصال دی‌اسید تیتانیم در روش هضم اسیدی با استفاده از اسید، نمونه مورد نظر هضم داده می‌شود تا نمونه به طور کامل در اسید مورد نظر حل شود، سپس نمونه هضم شده با اسید از کاغذ صافی با مش ریز عبور داده شده و از رسوب باقیمانده روی کاغذ صافی و محلول زیر صافی آزمون ICP گرفته شد (جدول ۳).

طبق نتیجه آزمون ICP انجام شده، اسید سولفوریک بهترین اسید برای هضم اسیدی لجن رنگ شناخته شد.

۳-۴-۳- رسوب‌دهی شیمیایی توسط قلیایی کردن

در این قسمت مایعی را که زیر صافی پس از هضم با اسیدهای مورد نظر به دست آمد با سود شش نرمال تیتر کرده و pH را به حدود ۹ رسانده و محلول را صاف نموده و از محلول زیر صافی آزمون ICP گرفته شد. طبق نتیجه آزمون ICP گرفته شده از محلول زیر صافی پس از تیتر با NaOH ، بیشتر TiO₂ روی صافی باقیمانده و در محلول زیر صافی مقدار TiO₂ بسیار ناچیز است. بنابراین برای خالص سازی در مراحل بعد، از ماده خشک روی صافی استفاده شد.(جدول ۴)

جدول ۵: نتیجه آزمون آنالیز عنصری XRF پس از الکترولیز در آند.

ردیف	ترکیبات موجود در لجن رنگ	فرمول شیمیایی ترکیبات موجود در لجن رنگ	درصد ترکیبات موجود در لجن رنگ
۱	دی اکسید سیلیسیم	SiO ₂	۱,۲۷٪
۲	دی اکسید تیتانیم	TiO ₂	۷۵,۳٪
۳	اکسید باریم	BaO	۶۰۰ ppm
۴	اکسید کلسیم	CaO	۱,۳۰٪
۵	اکسید آهن	Fe ₂ O ₃	۴۰۰ ppm
۶	L . O . I	-	۳۰,۳٪

مشکله در آب مشخص شد. ترکیبات تیتانیم حدود ۴۱٪ در فاز معلق و حدود ۳۴,۲۸٪ در رسوبات بود. اما با توجه به این که درصد خلوص تیتانیم به دست آمده مقدار بهینه‌ای محسوب نمی‌شد از این روش صرف نظر شده و از روش الکترولیز برای جداسازی تیتانیم از سایر عناصر به خصوص دی اکسید آلومینیم استفاده شد. نتایج آزمون‌های XRF صورت گرفته پس از الکترولیز نشان داد که خلوص دی اکسید تیتانیم حاصله پس از الکترولیز ۷۵ درصد بوده که نسبت به روش شناورسازی درصد بالاتری از این ماده به دست آمده است. این روش نسبت به روش‌های دیگر مانند روش‌های تصفیه لجن رنگ و حتی روش‌های دیگر بازیافت لجن رنگ هزینه اقتصادی کمتری در برداشته و دی اکسید تیتانیم با کیفیت بهتری بازیافت خواهد شد که در فرآیند رنگ‌سازی صنایع خودروسازی قابل استفاده دوباره خواهد بود.

۳-۱-۵- الکترولیز

یکی دیگر از روش‌هایی که جهت خالص‌سازی دی اکسید تیتانیوم از بقیه اکسیدها استفاده شد، روش الکترولیز مذاب دی اکسید تیتانیوم بود. که در این روش الکترولیز در داخل کوره در محدوده دمایی ۸۵۰ تا ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد و با استفاده از کلرید کلسیم مذاب انجام شد. پس از الکترولیز مذاب، مقدار دی اکسید تیتانیوم در آزمون XRF به حدود ۷۵,۳٪ در قطب آند الکترود رسید (جدول ۵).

۴- نتیجه‌گیری

به منظور جداسازی دی اکسید تیتانیم از دیگر اکسیدها ابتدا از روش شناورسازی استفاده شد تا بر اساس وزن اکسیدها از یکدیگر جدا شدن. پس از شناورسازی و با کمک آزمون XRF ترکیبات در دو فاز

۵- مراجع

- S. Khazir, Investigation of accepting treatment wastewater of automobile manufactories of Iran ,Msc thesis ,Azad University Science and Research University branch ,Iran, 2001, (In Persian).
- M. Afsharpanah, Investigation of capasibility of recycling metal industry and non-metallic wastewater of Tehran, Msc thesis,Tehran University of Medical Sciences, Iran, 2002,(In Persian).
- A. R. Tehrani –Study of the effective parameters on decolorization of C.I. reactive black 5 wastewater by ozonation. *J. Color Sci. Tech.* 2(2007), 67-75.
- M. Ziayi, Planning a model of productivity promotion automobilie industries with the using benchmarking method ,Msc thesis, Amir Kabir University, Iran, 2003 (In Persian).
- M. Khezri, S.Tabibian, M. Shariat, Reduction of pollutants in painting operation and suggestion of an optimal technique for extracting titanium dioxide from paint sludge in car manufacturing industries-case study(SAIPA), TIH, technol, 28(2011), 28-41.
- N. L. Nemrow, Industrial wastet treatment, Butterworth – Heinman, Inc, UK, 2007, 187.
- M. Mirabi, Management of minimization of hazardouse wasts in paint booth at Iran Khodro factory .Msc thesis, Tarbiat Modarres University, Iran, 2001.
- Z. Mesgari, M. Gharagozlou, A. Khosravi, K. Gharanjig, Synthesis and characterization of novel hybrid nanocomposite containing modified titanium dioxide nanoparticles and tetraisoindole organic pigment. *J. Color Sci. Tech.* 5(2011), 227-233.
- A. Dalvand –Investigation of electrochemical coagulation process efficiency for removal of reactive red 198 from colored wastewater. *J. Color Sci. Tech.* 3(2008), 97-105.
- Tp. Brannan ,Recovery and Reuse of Paint Solid from Wastewater, Us Pat.4096061,1978
- K. Narula Chaitanya ,Pyrolytic Conversion of Paint Sludge to Useful Material ,Us Pat .5543367,1996
- Ford award –Winning Technology Improves Paint Quality Emmisions, 2001
- B. Rezaei, Flotation, University of Hormozgan, Inc. Tehran, 1971, 25-41.
- A. Jalaei, Investigation of factors in titanium oxide electrolysis, Msc thesis, Tarbiat Modarres University, Iran,

- 2002.
15. L. Clesceri, A. Greenberg, Standard Method for Examination Water and Wastewater, 2002.
16. E. Douglas, Instrumental analysis principles, ALIBRIS, Inc. NewYork, 2010, 23-40
17. E. Douglas, Instrumental Analysis Principles, UPC, Inc. 2002, 34-48.
18. APHA, AWWA, WPCF, Standard Method for Examination Water and Wastewater, 20th Ed, American and Water Pollution Control Federation Washington, DC, 1998
19. H. Sanghvi, J. L. Massingill, Recycling paint overspray. *J. Coat. Technol.* 74(2002), 143-145.
20. A. Reife, H. S. Freeman, Environmental Chemistry of Dyes and Pigments, John Wiley and Sons, Inc.; 1996.

Archive of SID