

بهینه‌سازی تصفیه فاضلاب خمیر و کاغذ با استفاده از روش

اکسیداسیون پیشرفته فنتون

نیلوفر عابدین‌زاده^۱، مسعود منوری^{۲*}، محمود شریعت^۳ و علیرضا پنداشته^۴

۱. دانشجوی دکتری محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد علوم و تحقیقات، تهران
n.abedinzadh@gmail.com
۲. استادیار، گروه ارزیابی محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد علوم و تحقیقات، تهران
۳. استاد، گروه ارزیابی محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد علوم و تحقیقات، تهران
Mahmoud.shariat@yahoo.com
۴. استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه گیلان
arpendashteh@yahoo.com

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۰۸/۱۵

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۴/۱۲/۱۶

چکیده

پیچیدگی و تنوع در مراحل تولید خمیر و کاغذ و مصرف بیش از حد آب در تولید آن، باعث شده که این صنعت یکی از بزرگترین صنایع مصرف‌کننده آب و بالطبع تولیدکننده فاضلاب باشد. این فاضلاب‌ها علاوه بر دبی زیاد، دارای غلظت بالایی از COD، BOD، pH، مواد معلق، رنگ و کدورت است. در این تحقیق، تصفیه‌پذیری فاضلاب خمیر و کاغذ با استفاده از روش اکسیداسیون شیمیایی فنتون مطالعه شده است. برای بهینه‌سازی شرایط عملیاتی و ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف) COD از روش سطح پاسخ و طراحی مرکب مرکزی (CCD) استفاده شده است. ۳۳ آزمایش با پنج فاکتور و پنج سطح برای هر فاکتور طراحی و یک معادله درجه دو بین میزان حذف COD به عنوان پاسخ و پارامترهای مورد بررسی تعیین شد. همچنین از آزمون ANOVA برای آنالیز آماری پاسخ‌ها استفاده شد. براساس نتایج بدست‌آمده، مقادیر بالای R^2 (۰/۹۸۵) و R^2 تعدیل یافته (۰/۹۶۵)، نشان‌دهنده مطلوبیت مدل و مناسب بودن آن برای حذف COD است. براساس نتایج مدل مقادیر بهینه متغیرها pH، زمان واکنش، دمای واکنش، غلظت آهن (II) و غلظت H_2O_2 برای دستیابی به حداکثر راندمان حذف COD به ترتیب ۳/۵، ۱۷/۵ دقیقه، ۳۲/۵ درجه سانتی‌گراد، ۶ میلی‌مولار و ۲۷/۵ میلی‌مولار بود. در مجموع کاربرد فرآیند فنتون به عنوان پیش‌تصفیه می‌تواند هزینه‌های تصفیه را کاهش داده و کارایی تصفیه بیولوژیک را افزایش دهد. با توجه به اینکه اکسیداسیون فنتون قادر به حذف ۹۰/۷٪ مواد آلی موجود در این نوع فاضلاب است؛ اما COD نهایی با استاندارد تخلیه آب سطحی تطابق ندارد؛ پیشنهاد می‌شود، قبل یا بعد از روش اکسیداسیون از روش بیولوژیک استفاده شود.

کلیدواژه

بهینه‌سازی، اکسیداسیون شیمیایی، حذف COD، فاضلاب خمیر و کاغذ.

۱. سرآغاز

بعد از صنایع شیمیایی و فلزی باشد (Covinich et al., 2014). این مصرف بیش از حد آب، بین ۷۶ تا ۲۲۷ مترمکعب به ازای هر تن محصول است (Ginni et al., 2014). این نوع فاضلاب‌ها علاوه بر دبی زیاد، دارای غلظت بالایی

پیچیدگی و تنوع در مراحل تولید کاغذ و مصرف بیش از حد آب در هر یک از این مراحل، باعث شده که این صنعت به‌عنوان یکی از بزرگترین صنایع مصرف‌کننده آب

باطله و آخال (ضایعات کارتن)، تأمین می‌شود و مواد اولیه جهت تهیه خمیر کرافت از چوب درختان پهن برگ و سوزنی برگ است (Kamali, 2014).

بررسی سوابق تحقیق نشان می‌دهد، تاکنون از روش‌های متعددی برای تصفیه فاضلاب کارخانه‌های خمیر و کاغذ استفاده شده است، که از آن جمله می‌توان به روش‌های زیر اشاره نمود:

- تصفیه فیزیکی/شیمیایی: ته‌نشینی/شناورسازی، انعقاد/ته‌نشینی، جذب سطحی، اکسیداسیون شیمیایی، فیلتراسیون غشایی، ازناسیون.

- تصفیه بیولوژیکی: لجن فعال، لاگون‌های هوادهی، راکتور بیولوژیک هوازی (SBR) و روش تصفیه بی‌هوازی (UASB)، تصفیه قارچی و فرآیندهای تصفیه ترکیبی (Buyukkamaci & Koken, 2010; Kamali, 2014).

روش‌های تصفیه بیولوژیکی عموماً به دلیل پیامدهای محیط زیستی و کم‌هزینه بودن بهره‌برداری، ترجیح داده می‌شوند و از روش‌های تصفیه متداول برای فاضلاب‌های حاوی مواد آلی بالا به‌شمار می‌آیند. از جمله روش‌های تصفیه بیولوژیکی سیستم لجن فعال است. این سیستم‌ها لجن‌های با ویژگی‌های ته‌نشینی متغیر تولید نموده و غالباً به شوک ناشی از بارگذاری و سمیت حساس هستند و برای حذف ترکیبات سمی قابل تجزیه زیستی بسیار کم‌ظرفیت هستند (Katal, 2011). همچنین از موانع سیستم‌های بیولوژیک می‌توان نیاز به مساحت زیاد، دشواری کنترل جمعیت میکروارگانیسم‌ها، کنترل pH، دما و مواد مغذی و ایجاد پدیده حجیم‌شدن لجن را برشمرد (Sang et al., 2007; Tambosi et al., 2006). فاضلاب‌های خمیر و کاغذ به دلیل وجود ترکیبات سمی و با قابلیت ضعیف تجزیه زیستی، کاربرد روش‌های بیولوژیک را محدود نموده، به همین دلیل امروزه استفاده از روش‌های شیمیایی مقبولیت بیشتری یافته است (Bianco, 2011).

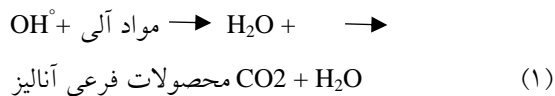
در میان فرآیندهای شیمیایی، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برای کاهش بار آلی یا سمیت فاضلاب‌های مختلف استفاده شده است (Martinez et al., 2003) و به

از pH، COD، BOD، مواد معلق، رنگ و کدورت است. آلودگی پهنه‌های آبی ایجاد شده به وسیله این صنایع یکی از نگرانی‌های عمده جهانی است (Khansorhtho, 2009). بیشتر از ۲۵۰ ماده شیمیایی در فاضلاب تولید شده در مراحل مختلف تولید کاغذ شناسایی شده است. جدا از تنوع زیاد آلاینده‌ها و ساختار پیچیده آنها، بسیاری از ترکیبات موجود در فاضلاب کاغذسازی کم محلول در آب بوده، همچنین در برابر روش‌های تصفیه خصوصاً تصفیه بیولوژیکی مقاومت داشته و رنگ تند قرمز مایل به قهوه‌ای آنها مشکلات بسیاری را برای فرایندهای تصفیه پدید آورده است (Birjandi et al., 2014). ترکیبات کلردار و مواد رنگ‌زا به‌عنوان نگرانی‌های اصلی در تصفیه این فاضلاب‌ها است. فاضلاب ناشی از این صنعت باعث رشد لجن، آثار حرارتی و تشکیل کف می‌شود. همچنین تأثیر سوء تخلیه این فاضلاب‌ها بر زیبایی و مسائل محیط زیستی را هم باید در نظر داشت (Ginni et al., 2014).

به‌طور کلی بخش عمده‌ای از آلودگی‌های فاضلاب صنایع کاغذسازی را ترکیبات موجود در چوب مانند لیگنین، اسیدهای چرب، اسیدهای رزینی، تانن‌ها و... که ماهیت طبیعی دارند، تشکیل می‌دهند (Santos Ramos, 2009).

بخش دیگر این آلودگی‌ها را ترکیبات شیمیایی مانند ترکیبات کلردار، فنل‌ها، ترکیبات آلی قابل جذب (AOX)، و همچنین مواد افزودنی که در حین فرآیندهای صنایع کاغذسازی مثل فرآیند خمیرسازی شیمیایی، استفاده می‌شود، تشکیل می‌دهند. مجموع این عوامل باعث شده تا فاضلاب صنایع کاغذسازی یکی از مشکل‌ترین تصفیه‌های صنعتی را داشته باشد که با پیچیدگی در فرایندهای مربوطه همراه است (Zahrim et al., 2007).

قسمت اعظم فاضلاب‌های صنعتی خمیر و کاغذ از فرآیند خمیرسازی ناشی می‌شود. صنایع چوب و کاغذ بسته به نوع فرآیند خمیرسازی آلاینده‌های مختلفی تولید می‌کند. برای مثال مواد اولیه برای خمیر (OCC) ^۲ از کاغذ



در کارهای معمول آزمایشگاهی، بهینه‌سازی مصرف منعقدکننده‌ها به روش تغییر هر بار یک عامل است. این روش وقت‌گیر، پرهزینه و دارای خطای بسیاری است (Wue et al., 2012). طرح مرکب مرکزی (CCD) یکی از متداول‌ترین روش‌های سطح پاسخ (RSM) است که به‌طور گسترده‌ای به کار می‌رود و یک روش مفید و کاربردی برای طراحی و مطالعه فضای آزمایش است. این روش با انجام کمترین آزمایش و صرفه‌جویی در زمان و هزینه در مقایسه با سایر روش‌های طراحی آزمایش، توانایی بالاتری در پیش‌بینی پاسخ‌ها و بهینه‌سازی آنها دارد (Ghafari et al., 2009). هدف از انجام این تحقیق بهینه‌سازی متغیرهای واکنش مؤثر در اکسیداسیون شیمیایی فاضلاب چوب و کاغذ با استفاده از مدل سطح پاسخ و بررسی میزان تصفیه‌پذیری فاضلاب چوب و کاغذ با استفاده از روش فنتون است.

۲. مواد و روش‌ها

فاضلاب مطالعه شده از کارخانه چوب و کاغذ ایران (چوکا) تهیه شد. در کارخانه بررسی شده به‌طور کلی دو نوع فاضلاب اصلی شامل فاضلاب الیاف‌دار و قلیایی بسته به فرآیند مورد استفاده یعنی خمیرکرافت یا خمیر OCC تولید می‌شود. با در نظر گرفتن نوع و حجم فاضلاب‌های تولیدی مخلوطی از این دو فاضلاب (به نسبت ۳ به ۱) برای بررسی تصفیه‌پذیری به آزمایشگاه منتقل شد.

یک تکنولوژی رقابتی برای حذف آلاینده‌های آلی که با روش‌های متداول قابل تصفیه نیستند، تبدیل شده‌اند (Kreetachat et al., 2007). اکسیداسیون شیمیایی براساس تولید رادیکال هیدروکسیل به‌عنوان عامل اکسیدکننده، به‌منظور معدنی شدن ترکیبات شیمیایی پیچیده فاضلاب استفاده می‌شود. رادیکال هیدروکسیل یک عامل اکسیدکننده قوی با قدرت اکسیدکنندگی $V_{2/23}$ در مقایسه با اکسیدکننده‌های متداول است (Perez et al., 2002).

فرآیند فنتون ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$) یکی از رایج‌ترین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه فاضلاب استفاده می‌شود، که به‌دلیل سهولت اجرا، مدت زمان واکنش کم، بهره‌گیری از فرآیند انعقاد و لخته‌سازی، غیرسمی بودن ترکیبات آن و هزینه‌های اقتصادی پایین‌تر آن نسبت به بقیه روش‌های اکسیداسیون، امکان به‌کارگیری آن در مقیاس‌های مختلف استفاده می‌شود. (Barreto-Rodrigues et al., 2009; Neyens, 2003; Badawy et al., 2009) صرف‌نظر از راندمان حذف COD بالا و دوستدار محیط زیست بودن نسبی آن، تصفیه فاضلاب با استفاده از فنتون به‌دلیل تولید مجدد آهن محدود شده و نیاز به دفع نهایی ندارد. این فرآیند بر پایه تولید رادیکال هیدروکسیل از تجزیه اکسیدانت پراکسید هیدروژن توسط کاتالیست آهن (II) در شرایط اسیدی استوار است. رادیکال هیدروکسیل از طریق مکانیسم شماره یک باعث تجزیه و تخریب آلاینده‌ها به محصولات جانبی با خطر کمتر می‌شود (Oliveira et al., 2006).

جدول ۱. مشخصات فاضلاب خام

کیفیت فاضلاب خام						نوع فاضلاب	
Color(Pt-Co)	TN(mg/L)	TP(mg/L)	TSS(mg/L)	pH	COD (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	مخلوط فاضلاب
۱۰۰۲/۷	۵/۴	۴/۹	۲۰۰۰	۸/۵	۱۱۰۰	۳۲۹	الیاف‌دار و قلیایی

- طراحی آزمایش‌ها

در این مطالعه برای بهینه‌سازی متغیرها پنج فاکتور pH، دما، زمان واکنش، غلظت آهن و غلظت پراکسید هیدروژن در نظر گرفته شده است. برای بهینه‌سازی این فاکتورها استفاده از دستور سطح پاسخ (RSM) نرم‌افزار Minitab 17 استفاده شد. روش سطح پاسخ براساس طراحی مرکب مرکزی (CCD) یکی از روش‌های آماری برای طراحی آزمایش‌ها، مدل‌سازی، ارزیابی آثار چندین فاکتور، شرایط بهینه برای پاسخ مطلوب و کاهش تعداد آزمایش‌هاست. این بررسی یک طراحی مرکب مرکزی سه سطحی شامل ۳۳ آزمایش بوده و متغیرهای بررسی شده در سطوح پایین، مرکز و بالا، -۱، ۰، و +۱ کدبندی می‌شوند (Montano, Torrades & 2014). راندمان حذف COD به‌عنوان تابع پاسخ و پنج متغیر بررسی شده به‌عنوان متغیر مستقل، مطالعه شد. برای یافتن مقدار مؤثر متغیرهای مستقل، سطوح بالا و پایین فاکتور pH ۵-۲، دمای واکنش °C ۴۰-۲۵، غلظت عامل اکسیدکننده H₂O₂ ۵-۵۰ میلی‌مولار، محلول آهنی استفاده شده به‌عنوان کاتالیزور در واکنش فنتون FeSO₄ با غلظت بین ۱۰-۲ میلی‌مولار و زمان واکنش ۳۰-۵ دقیقه براساس مقادیر گزارش شده در مطالعاتی که قبلاً انجام گرفته، در نظر گرفته شد. مصرف مواد شیمیایی یکی از پرهزینه‌ترین مراحل فرآیند تصفیه فاضلاب صنعتی است. بنابراین براساس نتایج به‌دست آمده، مدل‌سازی متغیرها صورت گرفته و دوزهای بهینه به‌دست آمد. سپس طرح مرکب مرکزی فاکتوریل کامل به صورت ۳^۲ انجام شد و نتایج هر آزمایش به دست آمد. برای پیش‌بینی شرایط بهینه از معادله زیر استفاده شد:

(۲)

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \cdot X_i^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^k \sum_j^k \beta_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \dots + e$$

کیفیت برازش مدل چند جمله‌ای با ضریب تبیین R² بیان و معنی داری آماری آن نیز توسط آزمون فیشر و در همان برنامه کنترل شد. به منظور انتخاب مدل‌های تجربی

برای پیش‌بینی پاسخ، رابطه‌های خطی، چندجمله‌ای درجه دوم و سوم بر داده‌های به دست آمده از آزمایش‌ها برازش شدند (Wang et al., 2007). سپس این مدل‌ها تحلیل آماری شدند تا مدل مناسب گزینش شود. عوامل مدل در سطح اطمینان ۹۵ درصد، ارزیابی شدند و از نظر آماری مدلی مناسب است که آزمون ضعیف برازش آن معنی‌دار نباشد و بالاترین مقدار ضریب تبیین R²، ضریب تعدیل شده را داشته باشد.

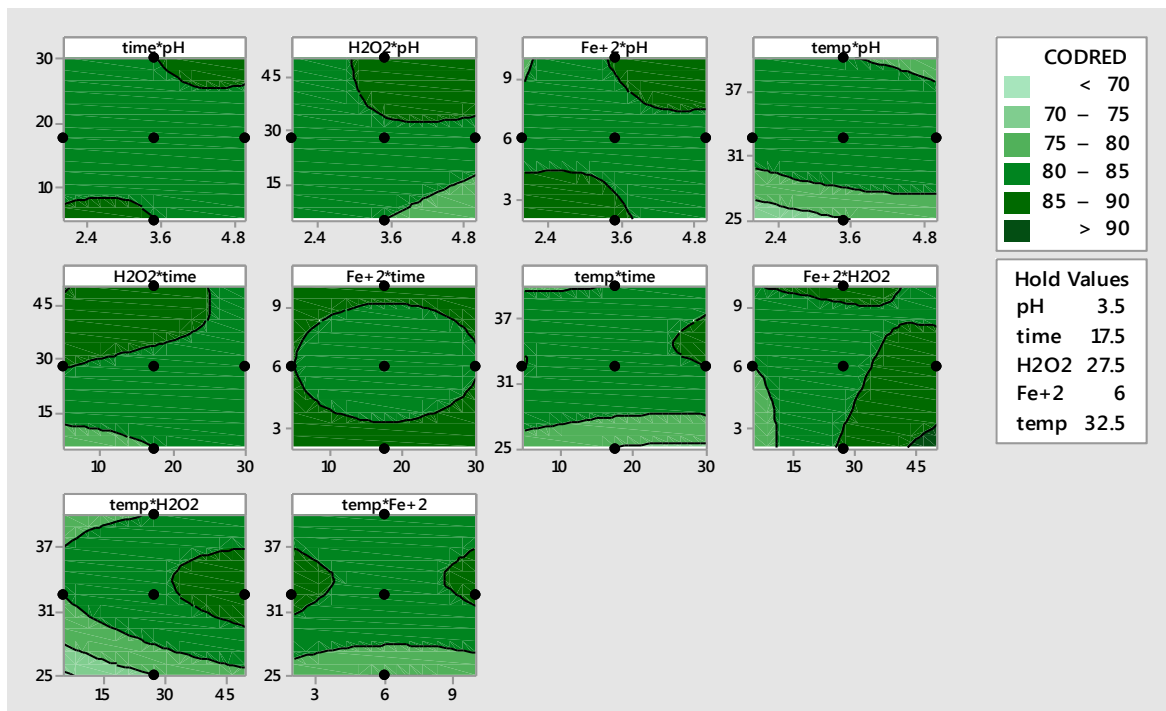
- روش انجام آزمایش

تعداد ۳۳ آزمایش طراحی شده مربوط به فرآیند فنتون، در مقیاس پایلوت و بصورت ناپیوسته در یک بشر استوانه‌ای به ظرفیت ۵۰۰ میلی‌لیتر انجام شد. بعد از انتقال مخلوط فاضلاب الیاف‌دار و قلیایی، بشر بر روی یک همزن مغناطیسی مجهز به ترموستات برای تنظیم دما قرار داده شد. از آنجا که واکنش فنتون در محیط اسیدی صورت می‌گیرد، فاضلاب بعد از اسیدی شدن با اسیدسولفوریک (H₂SO₄) یک نرمال برای تنظیم pH، در معرض غلظت‌های تعیین شده نمک آهن (II) (FeSO₄·7H₂O, Merck) به‌عنوان کاتالیزور قرار گرفت و در نهایت غلظت تعیین شده پراکسید هیدروژن ۳۰٪w/w (H₂O₂) به آرامی و در یک دمای ثابت به آن اضافه شد تا رادیکال هیدروکسیل OH[•] تولید شود. زمان اضافه شدن پراکسید هیدروژن به محلول به‌عنوان زمان شروع واکنش در نظر گرفته شد. در انتهای زمان واکنش جهت خنثی‌سازی به مخلوط فاضلاب سدیم هیدروکسید (NaOH, Merck) افزوده شد تا pH=۸ شود و بعد از اضافه شدن ۰/۵ میلی‌لیتر پلی‌الکترولیت (پلیمر آنیونی) به‌عنوان منعقدکننده به آن وارد تانک جداسازی مایع از جامد شد. اندازه‌گیری COD با استفاده از روش رفلاکس بسته و راکتور گرمایی AL125 - Aqua Lytic) و قرائت‌گر (AL125- Aqua Lytic) و براساس دستور العمل استاندارد متد شماره ۵۲۲۰ انجام گرفت.

فاضلاب چوب و کاغذ نشان می‌دهد $90/7\%$ ، COD حذف خواهد شد. برای درک بهتر برهم‌کنش بین متغیرها از نمودار دو بعدی کانتور پلات استفاده شد (شکل ۱). نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) برای تست مطلوبیت مدل مطابق جدول ۲ است

۳. نتایج

بررسی نتایج بدست آمده نشان داد برای حذف مواد آلی و دستیابی به حداکثر راندمان حذف COD مقادیر بهینه pH، زمان واکنش، دمای واکنش، غلظت آهن (II) و غلظت H_2O_2 به ترتیب $3/5$ ، $17/5$ دقیقه، $32/5$ درجه سانتی‌گراد، 6 میلی مولار و $27/5$ میلی مولار است که در این شرایط چنانچه در نمودار زیر درصد حذف اکسیژن‌خواهی شیمیایی



شکل ۱. کانتور پلات درصد حذف COD در شرایط بهینه متغیرهای مورد بررسی

جدول ۲. نتایج تحلیل واریانس مدل درجه دوم سطح پاسخ در حذف COD

منبع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	آزمون فیشتر F-value	سطح معنی‌داری p-value
مدل	۲۸	۳۴۴۵/۳	۳۸/۸	۵۰/۴۶	۰/۰۰۱ (معنی دار)
باقیمانده	۵	۵۳/۱۱	۷/۵۹		-
نقص برازش	۲	۲۳/۶	۰/۹۱	۱/۴	۰/۸۷۸ (بی‌معنی)
خطای خالص	۳	۲۹/۵۱	۶/۶۸	-	-
کل	۳۳	۳۴۹۸/۱۱	۴۶/۳۹	-	-
$R^2=0/985$		$R^2_{predic} = 0/83$	$R^2_{adj}=0/965$		Press = ۵۱۵

مدل برای حذف COD به وسیله مقدار F بیان شده است که برابر با ۵۰/۴۶ است. همچنین معنی دار نبودن آزمون ضعف برازش، تأییدکننده برازش خوب داده‌ها با مدل انتخاب شده است. یعنی نسبت معنی داری بین ضعف برازش و مقدار خطای خالص وجود ندارد. جدول ۳ صحت سنجی حدود بهینه و نتایج آزمایشات را نشان می‌دهد.

مقدار بالای R^2 و نزدیک بودن آن به عدد یک حاکی از آن است که حذف COD به وسیله این مدل به خوبی می‌تواند تعریف شود و مدل از مطلوبیت کافی برخوردار است. اگرچه مقدار $R^2_{adjusted}$ (۰/۹۶۵) کمتر از مقدار R^2 است، اما می‌توان استنتاج کرد که مدل داده‌های آزمایش‌ها را به صورت رضایت‌بخش متناسب کرده است. معنی داری

جدول ۳. صحت سنجی حدود بهینه و نتایج آزمایشات

پاسخ / (حذف COD)				دوز بهینه	متغیرها
خطا %	پیش‌بینی مدل %	نتایج آزمایشگاهی %			
			۳/۵		pH
			۶		Fe ⁺² (mM)
۱	۸۹/۷	۹۰/۷	۲۷/۵		H ₂ O ₂ (mM)
			۱۷/۵		زمان واکنش (min)
			۳۲/۵		دمای واکنش (°C)

معادله درجه ۲ بین پاسخ و متغیرها برای مدل سطح پاسخ به شرح زیر بدست آمده است:

$$\begin{aligned} \text{COD}_{\text{Red}} = & 17.12 + 23.64 \text{ pH} + 6.464 \text{ Fe}^{+2} + 0.8390 \text{ H}_2\text{O}_2 + 0.527 \text{ time} - 0.197 \text{ temp} - 2.887 \text{ pH} * \text{pH} \\ & - 0.1127 \text{ Fe}^{+2} * \text{Fe}^{+2} - 0.008484 \text{ H}_2\text{O}_2 * \text{H}_2\text{O}_2 - 0.02173 \text{ time} * \text{time} + 0.03298 \text{ temp} * \text{temp} \\ & + 0.0062 \text{ pH} * \text{Fe}^{+2} + 0.01704 \text{ pH} * \text{H}_2\text{O}_2 - 0.02467 \text{ pH} * \text{time} - 0.1511 \text{ pH} * \text{temp} \\ & + 0.01417 \text{ Fe}^{+2} * \text{H}_2\text{O}_2 + 0.02975 \text{ Fe}^{+2} * \text{time} - 0.17250 \text{ Fe}^{+2} * \text{temp} + 0.001333 \text{ H}_2\text{O}_2 * \text{time} \\ & - 0.014148 \text{ H}_2\text{O}_2 * \text{temp} - 0.00080 \text{ time} * \text{temp} \end{aligned}$$

علت این امر تشکیل گونه‌های غالب $\text{Fe}(\text{OH})^+$ در محیط اسیدی است. این نوع آهن فعالیت بیشتری در مقایسه با شکل غیرکمپلکس Fe^{+2} در اکسیداسیون فنتون دارد. این میزان حذف همچنین به دلیل افزایش مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی بوده و در بالاتر از این مقدار، نرخ تجزیه مواد آلی به دلیل کم شدن یون‌های آهن آزاد در محلول کاهش می‌یابد. فعالیت کاتالیستی آهن شدیداً

فرآیند فنتون شامل ۴ مرحله: تنظیم pH، واکنش اکسیداسیون، خشتی‌سازی، انعقاد و ترسیب است.

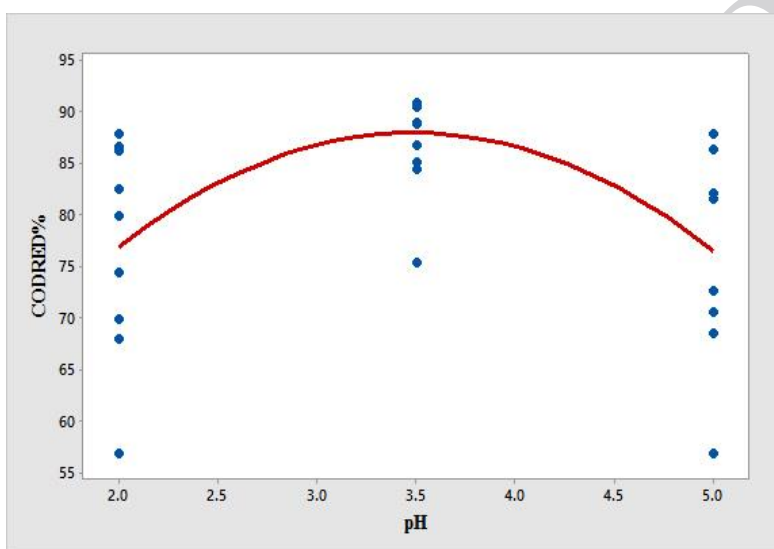
– اثر pH

اکسیداسیون فنتون در شرایط بهینه pH صورت می‌گیرد. در اغلب موارد بهترین pH مشاهده شده بین ۲/۵–۳/۵ است. بیشترین میزان حذف مواد آلی در pH ۳/۵ صورت می‌گیرد.

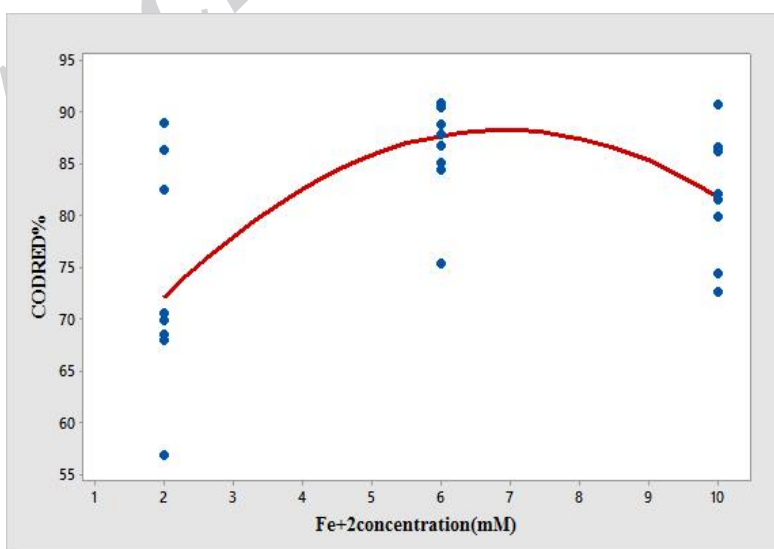
تشکیل $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{OH}]^{+2}$ ، $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ ، $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ می‌شود که این کمپلکس‌ها به کندی با هیدروژن پراکساید واکنش می‌دهند و موجب کاهش سرعت واکنش فتون و تقلیل میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شوند. این مسئله باعث تجزیه H_2O_2 و کاهش بازدهی فرآیند شده، همچنین پتانسیل اکسایشی رادیکال‌های OH نیز با افزایش pH کاهش می‌یابد.

وابسته به pH محلول بوده و وقتی pH افزایش یابد، آهن به شکل $\text{Fe}(\text{OH})_3$ رسوب کرده، مقدار یون آهن آزاد در دسترس کاهش یافته، به این ترتیب رادیکال‌های هیدروکسیل کمتری تشکیل می‌شود، همچنین در pH ‌های بالاتر، پراکسید هیدروژن به‌طور خود به خودی به اکسیژن تجزیه می‌شود و برای افزایش کارایی فرآیند، مصرف اکسیدکننده افزایش می‌یابد.

در pH ‌های کمتر از ۳ کمپلکس‌های آهن از قبیل



شکل ۲. تأثیر تغییرات pH در راندمان حذف COD در فرآیند اکسیداسیون



شکل ۳. تأثیر میزان غلظت Fe^{+2} (میلی مولار) در حذف COD در فرآیند اکسیداسیون

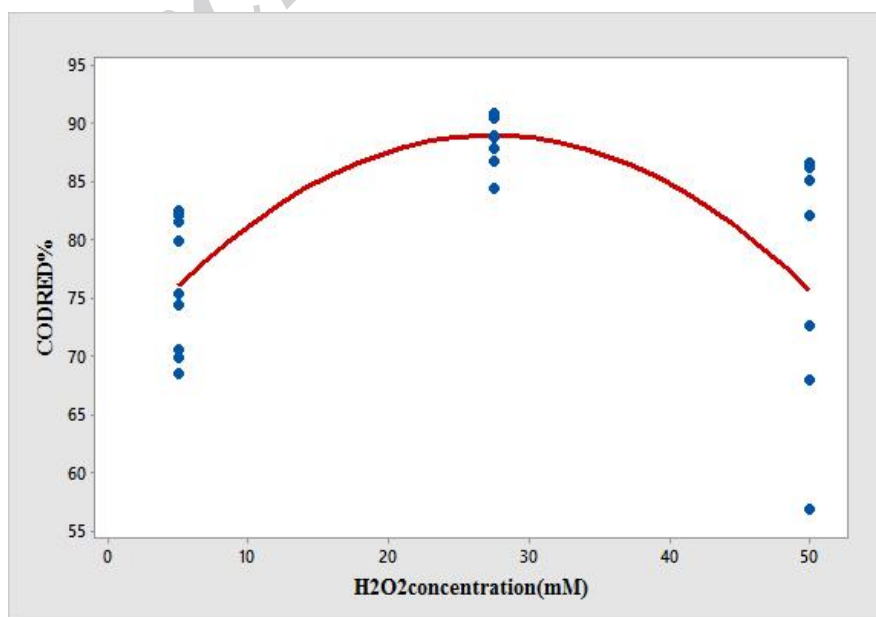
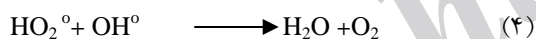
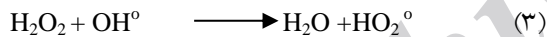
– اثر غلظت Fe^{+2}

آهن به عنوان یک کاتالیزور در تبدیل پراکسید هیدروژن به رادیکال‌های هیدروکسیل عمل می‌نماید. به طور معمول با افزایش غلظت کاتالیست سرعت تجزیه مواد آلی نیز افزایش می‌یابد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد افزایش غلظت آهن تا ۶ میلی‌مولار تأثیر بسزایی در حذف COD دارد. در این غلظت میزان تولید رادیکال هیدروکسیل در بالاترین مقدار خود قرار دارد. میزان تجزیه مواد آلی با افزایش غلظت یون‌های آهن افزایش می‌یابد. اما افزایش زیادی یون‌های آهن منجر به افزایش میزان بی‌فایده نمک‌های آهن شده که در بالا رفتن میزان TDS فاضلاب نقش دارند و این امر در تصفیه فاضلاب مجاز نیست. همچنین افزایش بیش از حد آهن باعث تشکیل $Fe(OH)_3$ و تولید رنگ قهوه‌ای در فاضلاب می‌شود. چنانچه در شکل ۳ مشاهده می‌شود با افزایش میزان آهن از ۶ میلی‌مولار، میزان کاهش COD مجدداً کاهش می‌یابد.

– اثر غلظت H_2O_2

غلظت پراکسید هیدروژن نقش حیاتی در کارایی فرآیند تجزیه مواد آلی با استفاده از فنتون داشته، عموماً مشاهده شده درصد تجزیه آلاینده‌ها با افزایش دوز پراکسید

هیدروژن افزایش می‌یابد. نمودار ۴ نشان می‌دهد با افزایش غلظت H_2O_2 تا ۲۷/۵ میلی‌مولار میزان کاهش COD افزایش و بعد از این غلظت میزان حذف COD به دلیل تشکیل رسوبات آهن و تجزیه پراکسید هیدروژن به وسیله کاتالیست Fe^{+3} و تبدیل آن به آب و اکسیژن به سرعت کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت H_2O_2 به عنوان رادیکال‌خوار عمل نموده و در اثر واکنش با رادیکال هیدروکسیل، براساس واکنش ۳ موجب تشکیل رادیکال هیدروپروکسیل می‌شوند و به اصطلاح پدیده مهار به وجود می‌آید، که این رادیکال در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل از قابلیت اکسیدکنندگی کمتر و طول عمر بیشتری برخوردار است. به علاوه رادیکال قادر است با رادیکال هیدروکسیل واکنش دهد که در نتیجه باعث کاهش بازده فرآیند اکسیداسیون پیشرفته می‌شود (واکنش ۴). از طرفی نیز H_2O_2 باقیمانده، باعث افزایش مقدار COD نمونه می‌شود، به خصوص زمانی که روش تعیین COD بر پایه کرومات باشد (Toney et al, 2009).



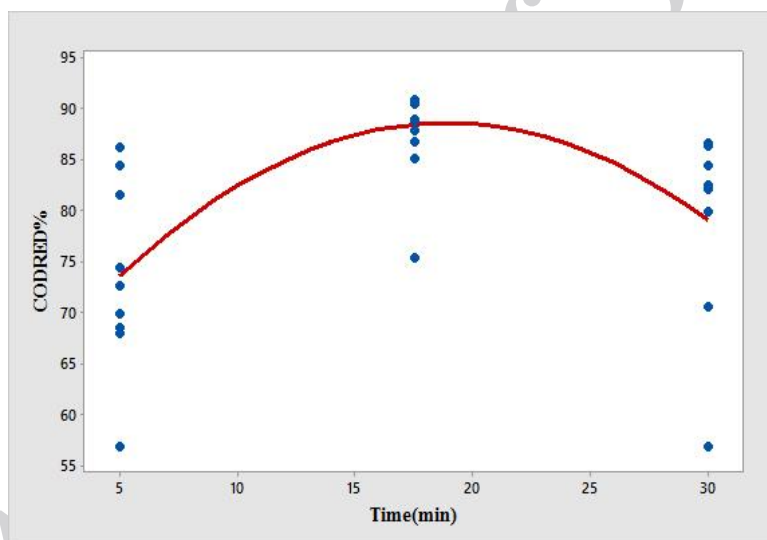
شکل ۴. تأثیر میزان غلظت H_2O_2 (میلی مولار) در حذف COD در فرآیند اکسیداسیون

- اثر دما

بیشترین میزان حذف مواد آلی در دمای ۳۲/۵ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد، با افزایش دما مقدار COD نهایی و کارایی اکسیداسیون کاهش می‌یابد. دمای واکنش با تأثیرگذاری بر واکنش بین هیدروژن پروکسید و آهن تأثیر به‌سزایی در تجزیه مواد آلی دارد. با توجه به ارتباط مستقیم سرعت واکنش‌ها با دما و همچنین در دماهای بالاتر از ۲۰ درجه سانتی‌گراد (همان‌طور که در نمودار ۵ مشاهده می‌شود)، مقدار حذف COD رفته رفته افزایش می‌یابد، اما با افزایش دما از ۳۰ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد، تغییری در راندمان حذف به وجود نمی‌آید.

- اثر زمان واکنش

شکل ۶ تأثیر مدت زمان واکنش بر کارایی حذف COD در شرایط بهینه هیدروژن پراکساید، آهن دوز فیتی و pH را نشان می‌دهد. بهینه‌سازی زمان در واکنش‌های حذف باعث صرفه‌جویی در هزینه‌های بهره‌برداری و انرژی مصرفی می‌شود. ۹۰ درصد COD بعد از گذشت ۱۷/۵ دقیقه از زمان واکنش حذف می‌شود.



شکل ۶. تأثیر زمان واکنش در حذف COD در فرآیند اکسیداسیون

روش مؤثری برای بهینه‌سازی متغیرها در فرآیند فنتون می‌باشد و بین مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل با نتایج حاصل از آزمایش‌ها تطابق خوبی وجود دارد. فاضلاب چوب و کاغذ به میزان زیادی توسط واکنش فنتون تصفیه می‌شود. این تصفیه به چندین متغیر بستگی دارد. pH باید طوری تنظیم شود که پایداری کاتالیزور را تأمین کند. در محیط اسیدی آهن به شکل پایدار باقی می‌ماند و پتانسیل احیای سیستم واکنش کاهش می‌یابد. در pH پایین‌تر از ۳/۵، $(Fe(II)(H_2O))^{+2}$ تشکیل می‌شود که

۴. بحث و نتیجه‌گیری

بر اساس مطالعات انجام‌شده فاضلاب‌های تولیدی صنایع خمیر و کاغذ دارای شاخص تجزیه زیستی (BOD5/COD) کمتر از ۰/۳ بوده و نسبت به تصفیه بیولوژیکی مقاوم هستند. در صنایع چوب و کاغذی که از فرآیندهای خمیرسازی شیمیایی چوب استفاده می‌شود، بیشتر از ۴۰٪ از مواد آلی تولیدشده، قابلیت تجزیه زیستی پایینی دارند (Merayo et al., 2013). بررسی نتایج تحقیق نشان می‌دهد، روش سطح پاسخ

بوده و کارایی تصفیه را چنانچه فرآیند فنتون به‌عنوان پیش‌تصفیه قبل از فرآیند بیولوژیک به‌کار گرفته شود، کاهش می‌دهد. غلظت H_2O_2 و غلظت آهن (II) دو فاکتور وابسته به هم هستند که فرآیند فنتون را تحت تأثیر قرار می‌دهند. در غلظت‌های بالاتر آهن، به‌دلیل نقش بازدارنده آن و مصرف رادیکال‌های تولیدی سبب کاهش راندمان فرآیند می‌شود. براساس تحقیقات صورت گرفته توسط تالینلی و اندرسون در سال ۱۹۹۲ به‌منظور بررسی تأثیر H_2O_2 بر مقدار COD، دریافتند که بین غلظت H_2O_2 و مقدار COD یک رابطه خطی وجود دارد. هر یک میلی‌گرم بر لیتر H_2O_2 ، معادل 0.43 COD g/l است (Anderson, 1992 & Talinli). نتایج تحقیقات مشابه نیز تأثیر غلظت‌های اکسیدان و آهن را در حذف انواع ترکیبات آلی تأیید کرده است (Kusic et al., 2011; Rodriguez et al., 2014).

در خصوص دمای واکنش، مطالعات زیادی صورت نگرفته؛ اما دمای واکنش پارامتری مؤثر در فرآیند فنتون است، در واقع افزایش دما کینتیک واکنش را افزایش می‌دهد. واکنش فنتون زمان واکنش کوتاهی در بین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته دارد، بنابراین زمانی استفاده می‌شود که حذف COD بالا مدنظر باشد. در دماهای پایین زمان زیادی برای تکمیل واکنش‌ها نیاز است؛ اما افزایش دما علاوه بر افزایش کارایی فرآیند فنتون، باعث کاهش انرژی فعال مولکول‌ها می‌شود و در نتیجه تخریب مواد آلاینده افزایش می‌یابد (Tsang et al., 2007). این افزایش راندمان حذف، با افزایش دما تا $32/5$ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد و بعد از این دما، رفته‌رفته کارایی حذف کاهش می‌یابد. دلیل این امر تجزیه پراکسید هیدروژن به آب و اکسیژن در دماهای بالا می‌باشد (Shafieiyoun & Ebadi, 2011). همچنین دماهای خیلی بالا باعث از بین رفتن باندهای پلیمری لخته‌ها شده و ته‌نشینی را کاهش می‌دهد. در دماهای پایین نیز با کاهش سرعت واکنش‌ها، راندمان تصفیه افت می‌کند. زمان واکنش به سایر متغیرهای مؤثر بر فرآیند فنتون و

واکنش‌پذیری کمتری با پراکسید هیدروژن دارد. تولید مقدار کمتری از رادیکال‌های هیدروکسیل باعث کاهش کارایی تجزیه مواد آلی می‌شود. آنچه در pH‌های خیلی پایین اهمیت دارد، تجمع اثر رادیکال‌های هیدروکسیل به‌وسیله یون‌های هیدروژن است که از واکنش آهن (III) با پراکسید هیدروژن جلوگیری می‌کند (Chen & Pignatello, 1997; Bautista et al., 2007). در یک pH بهره‌برداری بیشتر از $3/5$ ، میزان تجزیه مواد آلی به‌دلیل کاهش گونه‌های آهن آزاد در محلول کاهش می‌یابد که به‌دلیل تشکیل کمپلکس‌های آهن (II) با بافر جلوگیری‌کننده از تشکیل رادیکال‌های آزاد است. در این pH، آهن (III) به‌صورت هیدروکسیدهای آهنی شروع به رسوب کرده، H_2O_2 را به O_2 و H_2O تجزیه کرده و از تشکیل یون‌های آهن جلوگیری می‌کند. همچنین پتانسیل اکسیداسیون رادیکال‌های OH^\ominus با افزایش pH، کاهش می‌یابد. بنابراین باید گفت که کارایی فرآیند فنتون در تجزیه ترکیبات آلی در pH‌های بسیار پایین و نیز pH‌های بالا کاهش یافته و pH بهینه $3/5$ است.

در این فرآیند ترکیبات آلی در دو مرحله اکسیداسیون و انعقاد حذف می‌شوند. رادیکال هیدروکسیل OH^\ominus مسئول اکسیداسیون و انعقاد مربوط به تشکیل کمپلکس‌های آهن می‌شود. اهمیت نسبی اکسیداسیون و انعقاد بستگی به نسبت اولیه H_2O_2/Fe^{+2} دارد. انعقاد شیمیایی در یک نسبت پایین H_2O_2/Fe^{+2} غالب است در حالی که اکسیداسیون شیمیایی در نسبت بالاتر غالب است.

بررسی سوابق تحقیق نشان می‌دهد معمولاً نسبت بهینه اکسیدکننده به کاتالیست در واکنش‌های فنتون $5:1$ است، که نسبت بهینه به‌دست آمده در این تحقیق بسیار نزدیک به این نسبت است (Cajal-Mariñosa et al., 2012, (4/6:1) Neyens & Baeyens, 2003). در فرآیند اکسیداسیون در انتخاب دوز اکسیدکننده، می‌بایست دقت کافی صورت گیرد، به‌کارگیری پراکسید هیدروژن اضافی باعث افزایش COD می‌شود و برای بسیاری از میکروارگانیسم‌ها مضر

استفاده از روش ترکیبی فنتون و بیولوژیک انجام داد که در آن فاضلاب پیش تصفیه شده با استفاده از روش فنتون با دوز بهینه $5/5 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ، $1/44 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ Fe}^{+2}$ ، $\text{pH}=3$ و دمای 30°C به وسیله روش بی‌هوایی (ABR) تصفیه شده و با استفاده از این روش ترکیبی بیش از ۹۴/۶٪ COD حذف شد (Yongrui et al., 2015).

هدف از انجام این مطالعه بررسی تصفیه‌پذیری فاضلاب خمیر و کاغذ با استفاده از روش فنتون و بهینه‌سازی انجام آزمایش‌ها با استفاده از روش RSM است. چنانچه در بررسی سوابق تحقیق نیز آمده است، برای مطالعات بعدی می‌توان با استفاده از روش ترکیبی و دوز پایین‌تر اکسیدکننده (H_2O_2) و کاتالیست (Fe^{+2}) برای کاهش هزینه‌های مصرف مواد شیمیایی استفاده کرد.

بنابراین با در نظر گرفتن مطالعات قبلی، برای کاهش بار آلی فاضلاب، حذف رنگ، بهبود قابلیت تجزیه زیستی آن و همچنین افزایش کارایی تصفیه، پیشنهاد می‌شود، ابتدا فاضلاب با استفاده از فرآیند اکسیداسیون، پیش تصفیه شده و پس از افزایش قابلیت تجزیه بیولوژیکی، وارد سیستم بیولوژیک شود. به طور کلی با توجه به نتایج مطالعه حاضر و اینکه اکسیداسیون فنتون قادر به حذف ۹۰/۷٪ مواد آلی موجود در این نوع فاضلاب است و COD نهایی با استاندارد تخلیه آب سطحی تطابق ندارد، پیشنهاد می‌شود بعد از روش اکسیداسیون از روش بیولوژیک استفاده شود.

یادداشت‌ها

1. Central Composite Design
2. Old Corrugated Container

همچنین در نمونه‌های بی‌شماری به غلظت فاضلاب بررسی شده بستگی دارد. مطالعات قبلی نشان داده که تصفیه فاضلاب‌های ساده با غلظت کمتر برای تکمیل واکنش بین ۳۰ تا ۶۰ دقیقه زمان می‌برد در حالی که نمونه‌های پیچیده با غلظت بالا زمان واکنش ۶۰ دقیقه تا ۲۴ ساعت به طول می‌انجامد (Panuwei, 2012).

فرآیند فنتون به دلیل سادگی تکنولوژیکی و اینکه آهن و پراکسید نسبتاً ارزان و غیرسمی هستند، گزینه مناسبی است. بدای اثر اکسیداسیون فنتون را روی تصفیه ترکیبی از فاضلاب‌های صنعتی و شهری با COD بین 3323 mg/l - 1750 مطالعه کرده و به افزایش نود درصدی حذف COD رسید (Badaway & Ali, 2006). همچنین مطالعات سویملی نشان داد که فرآیندهای فنتون کارایی حذف بالاتر مواد آلی مقاوم را در قیاس با فرآیندهای $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ به میزان (۸۳٪ حذف COD و ۹۵٪ حذف رنگ) دارد (Sevimli, 2005).

از نقطه نظر اقتصادی، کاربرد فرآیند فنتون به عنوان پیش تصفیه می‌تواند هزینه‌های تصفیه را کاهش و کارایی تصفیه بیولوژیک را افزایش دهد. مطالعات متعددی کاربرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته را به عنوان مرحله پیش از تصفیه بیولوژیکی بررسی کرده‌اند (Mandat et al., 2010; Mantzarinos & Psillakis, 2004). در تحقیقی که توسط ویلسایدز و همکارانش انجام شد، اثر پیش تصفیه فاضلاب دارویی با استفاده از فنتون قبل از تصفیه بیولوژیکی مطالعه شده است (Vlyssides et al., 2008).

همچنین یانگوی در سال ۲۰۱۵ تحقیقی درباره تصفیه فاضلاب پلی‌اکریل امید هیدرولیز شده (HPAM)، با

منابع

- Badawy, M.I., Wahaab, R.A. and El-Kalliny, A.S. 2009. Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3): 567-574.
- Badawy, M.I. and Ali.M.E.M. 2006. Fenton's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3): 961-966
- Barreto-Rodrigues, M., Silva, F.T. and Paiva, T.C.B. 2009. Combined zero-valent iron and Fenton processes for the treatment of Brazilian TNT industry wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3):1224-1228.

- Bautista, P., Mohedano, A.F. Gilarranz, M.A., Casas, J.A. and Rodriguez, J.J. 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2): 128– 134
- Bianco, B., De Michelis, I. and Vegli, F., 2011. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. *J. Hazard. Mater* 186, 1733–1738.
- Birjandi, N., Younesi, H. and Bahramifar, N., 2014. Treatment of wastewater effluents from paper recycling plants by coagulation process and optimization of treatment conditions with response surface methodology. *Applied Water Science*. 6(4), 339–348.
- Buyukkamaci, N. and Koken, E. 2010. Economic evaluation of alternative wastewater treatment plant options for pulp and paper industry. *Science of the Total Environment*, 408: 6070 – 6078.
- Cajal-Mariñosa., Mononen, T., Fiskari, J. and Tuhkanen, T. 2012. A novel concept for monitoring AOX and DOC removal during Fenton treatment of bleached Kraft pulp mill effluents. *TAPPSA JOURNAL*, (3):23-27.
- Chen, R. and Pignatello, J. 1997. Role of quinone intermediates as electron shuttles in fenton and photo assisted fenton oxidations of aromatic compounds. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31 (8): 2399–2406.
- Covinich, L.G., Bengoechea, D.I. And Fenoglio, R.J. 2014. Advanced oxidation Processes for wastewater treatment in pulp and paper industry, *American Journal of Environmental Engineering*, 4(3): 56-70.
- Ghafari, Sh., Abdul Aziz, H., Hasnain Isa, M. and Zinatizadeh, A. 2009. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum. *Journal of Hazardous Materials*, 163: 650–656.
- Ginni, G., Adishkumar, S., Rajesh Banu, J. and Yogalakshmi, N. 2014. Treatment of pulp and paper mill wastewater by solar Photo-Fenton process. *Desalination and Water Treatment*, 52: 457–2464.
- Kamali, M. and Khodaparast, Z. 2014. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 114: 326-342.
- Katal, R. and Pahlavanzadeh, H. 2011. Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. *Desalination*, 265(1-3):199-205.
- Khansorthong, S. and Hunsom, M., 2009. Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by electro chemical technique. *Chemical Engineering Journal*, 151: 228-234.
- Kreetachat, T., Damrongsri, M., Punsuwon, V., Vaithanomsat, P., Chiemchaisri, C. and Chomsurin, C. 2007. Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp and paper mill effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 142: 250-257.
- Kusic, H., Peternel, I., Koprivanac, N. and Loncaric Bozic, A. 2011. Iron-activated persulfate oxidation of an azo dye in model Wastewater: influence of iron activator type on process optimization. *Journal of Environmental Engineering*, 454-463 35.
- Mandal, T., Dagupta, D., Mandal S. and Datlas, S. 2010. Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3): 204-211.
- Mantzarinis, D. and Psillakis, E. 2004. Enhancement of biodegradability of Industrial wastewaters by chemical Oxidation pretreatment. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 70(5):431-454
- Martinez, N., Fernandez, J.F. Segura, X F. and Ferrer, A S. 2003. Peroxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, B101: 315–322.
- Merayo, N., Hermosilla, D., Blanco, L., Cortijo, L. and 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.
- Neyens, E. and Baeyens, J. 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials B9*: 833–50.
- Oliveira, R., Almeida, M.F. Santos, L. and Madeira, L.M. 2006. Experimental design of 2, 4-dichlorophenol oxidation by Fenton's reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45: 1266-76.

- Perez, M., Torrades, F., Garcia-Hortal, J A., Domènech, X. and Peral, J. 2002. Removal of organic contaminants in pulp paper treatment effluents under Fenton and Photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36: 63–74.
- Ponuwai, E., 2009. Treatment of organic pollutants from pulp mill wastewaters using Fenton's oxidation process. University of Northern British Columbia. Prex.
- Rodriguez, Ch., Mediano, A., Ormad, MP. Mosteo, R. and Ovelleiro, JL. 2014. Disinfection of wastewater effluents with the Fenton-like process induced by electromagnetic fields. *Water Research*. 60:250-8.
- Santos Ramos, W DL., Poznyak, T., Chairez, I. and Cordova R, I. 2009. Remediation of lignin and its derivatives from pulp and paper industry wastewater by the combination of chemical precipitation and ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, 169: 428–434.
- Sevimli, M.F. 2005. Post-Treatment of Pulp and Paper Industry Wastewater by Advanced Oxidation Processes, *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*. 27:1, 37-43
- Shafieiyoun, S. and Ebadi, T. 2011. Organic load removal of landfill leachate by Fenton process using Nano Sized Zero Valent Iron particles. 2nd International Conference on Environmental Science and Technology IPCBEE 6. IACSIT Press, Singapore.
- Talinli, I., Anderson, G.K. 1992. Interference of hydrogen peroxide on the standard cod test". *Water Research*, 26(1):107-110.
- Tambosi, J L., Domenico, M D., Schirmer WN. Jose H J.and Moreira, R. 2006. Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous c compounds by a Fenton-like process at the pilot scale. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81:1426–1432.
- Tony, MA., Zhao, Q., Purcell, PJ.and El-Sherbiny, MF.,2012. Oil refinery wastewater treatment using physicochemical, Fenton and Photo-Fenton oxidation processes. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/hazardous*, 47(3):435-440.
- Torrades, F.and García-Montaño, J. 2014. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions, *Dyes and Pigments*, 100: 184–189.
- Tsang, Y.F., Hua, F.L., Chua, H., Sin, S.N. and Wang, Y.J. 2007. Optimization of biological treatment of paper mill effluent in a sequencing batch reactor. *Biochemical Engineering Journal*, 34: 193–199.
- Vlyssides, A., Barampouti, E. M., Mai, S., Stamatoglou, A. and Skouroumounis, D. 2008. Fenton oxidation and biological treatment on pharmaceutical wastewater. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 109.
- Wang, J-P., Chen, Y-Z. Ge, X-W. and Yu, H-Q. 2007. Optimization of coagulation–flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302: 204–210.
- Wu, J., Zhang, H., Oturan, N., Wang, Y., Chen, L. and Oturan, MA. 2012. Application of response surface Methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt Cathode and DSA (Ti/RuO₂-IrO₂) anode. *Chemosphere*, 87(6):614-20.
- Yongrui, P., Zheng, Z., Bao, M., Li, Y., Zhou, Y. and Sang, G. 2015. Treatment of partially hydrolyzed polyacrylamide wastewater by combined Fenton oxidation and anaerobic biological processes. *Chemical Engineering Journal*, 273: 1-6.
- Zahrim, A.Y., Gilbert, ML., Janaun, J. 2007.treatment of pulp and paper mill effluent using photo-Fenton's process. *Journal of applied science*,7(15):21 64-67.