Archive of SID

بررسی فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در تصفیه کاستیک مستعمل در پالایشگاه‌های نفت

کورش نصر اصفهانی[۱]، مهرداد فرهادیان[۲]، علیرضا سلیمانی نظر[۳]

اصفهان- خیابان هزارجریب – دانشگاه اصفهان – دانشکده فنی مهندسی –گروه مهندسی شیمی

Kouroshesfahany@yahoo.com

چکیده

یکی از پساب‌های تولیدی در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، محلولی قلیایی با نام کاستیک مستعمل می‌باشد. در پالایشگاه‌های نفت از کاستیک برای شستشو و احیاء واحدهای بهره‌برداری و شیرین سازی استفاده می‌کنند. pH آن بالای ۱۲ است و میزان ترکیبات سولفیدی آن از ۲-۳٪ وزنی تجاوز می‌کند. روش‌های معمول تصفیه این پساب شامل دفع در چاه عمیق یا استخرهای تبخیری، تزریق در حد غلظت کم به تصفیه‌خانه‌های بیولوژیکی، سوزاندن در کوره‌های زباله‌سوزی، ترسیب شیمیایی و تصفیه با روش اکسیداسیون هوای مرطوب می‌باشد که عموماً یا کارآمد نمی‌باشند و یا هزینه بالایی دارند. ازجمله پیشرفت‌های اخیر درزمینه تصفیه کاستیک مستعمل، روش اکسیداسیون پیشرفته فنتون می‌باشد. این فرآیند پتانسیل زیادی برای رفع انواع آلودگی‌های پساب‌های صنعتی دارد. واکنشگر فنتون را می‌توان به‌صورت الکتروشیمیایی با ایجاد یون آهن (II) توسط آند به همراه تزریق H_2O_2 و یا تزریق واکنشگر فنتون به کمک محلول دارای یون آهن نیز تولید کرد. عوامل مختلفی از قبیل pH، دما و زمان واکنش، نسبت $\frac{H_2O_2}{COD}$، نوع و غلظت یون آهن، نوع و غلظت آلودگی و ترکیبات موجود در پساب بر عملکرد فرآیند مذکور تأثیرگذارند. در این تحقیق به مروری بر پژوهش‌های انجام‌گرفته تا به امروز در این زمینه و ارائه چالش‌های مرتبط پرداخته‌شده است .طبق نتایج بدست آمده، متوسط راندمان حذف COD به روش فرآیند فنتون که قبل از آن خنثی‌سازی با اسید صورت گرفته باشد، ۷۵ تا ۹۹/۵ درصد گزارش‌شده است. مقدار pH بهینه برای مرحله خنثی‌سازی ۵ و برای واکنش فنتون حدود ۲ برآورد گردیده است. غلظت بهینه کاتالیست یون آهن بین ۴۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و برای نسبت ماده اکسیدکننده آب‌اکسیژنه به COD حدود ۱/۱ توصیه شده است.

واژه‌های کلیدی: کاستیک، فنتون، اکسیداسیون پیشرفته، محیط‌زیست

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی گرایش محیط زیست دانشگاه اصفهان

۲- استادیار- گروه مهندسی شیمی دانشگاه اصفهان

۳- دانشیار- گروه مهندسی شیمی دانشگاه اصفهان

www.SID.ir

Archive of SID

۱- مقدمه

امروزه پیشرفت فنّاوری در صنعت آب و فاضلاب می‌تواند در حذف آلودگی‌ها نقش مهمی ایفا کند و پالایشگاه‌های نفت با وجود ترکیبات آلوده مختلف در پساب‌هایشان، یکی از منابع آلاینده محسوب می‌شوند که نیازمند به‌کارگیری روش‌های جدید در زمینه تصفیه فاضلاب‌هایشان می‌باشند. با ورود فاضلاب‌های صنعتی به درون آب و خاک تعادل اکوسیستم زیستی به هم خورده که می‌تواند برای چرخه‌ی موجودات زنده و درنهایت انسان بسیار خطرناک باشد. در حال حاضر آلودگی محیطزیست به یک معضل تبدیل‌شده و سازمان‌های محیطزیست را ملزم به استفاده از روش‌هایی برای حذف آلاینده‌ها و پاک‌سازی محیط‌های آلوده نموده است (مکظوم و همکاران، ۱۳۹۲). یکی از پساب‌های مهم پالایشگاه‌ها، کاستیک مستعمل می‌باشد به‌ویژه آنکه حجم تولیدی این پساب بسیار زیاد است. در جریان عملیات شستشوی کاستیک، گاز CO_2 و ترکیبات سولفوردار مانند H_2S، مرکاپتان‌ها و تیول‌ها، جذب کاستیک می‌شوند. همچنین ممکن است مقادیری از هیدروکربن‌ها و آروماتیک‌ها از گاز به داخل مایع راه یابند که نتیجه‌ی این امر تولید فاضلابی معروف به کاستیک مستعمل می‌شود. این فاضلاب‌ها در صورت تصفیه نشدن ممکن است مشکلاتی را به خاطر قلیائیت بالا و شوری ناشی از میزان سدیم سولفید بالغ بر ۱ تا ۳ درصد وزنی برای محیطزیست به وجود آورند (رفیعی و فاتحی فر، ۱۳۸۵). در جدول شماره ۱ خصوصیات کلی دو نوع کاستیک مستعمل آورده شده است:

جدول شماره ۱- خصوصیات کلی دو نوع کاستیک مستعمل [۲]

	کاستیک مستعمل گوگردی	کاستیک مستعمل فنولی
درصد وزنی NaOH	۵	۱۸-۱۲
S^{-} (g/ L)	۲-۵	۱۰-۲۵
مرکاپتان(g/ L)	۵ - ۱۰	۱۰-۳۰
فنول(g/ L)	۱-۵	۱۰-۴۰

در دسته‌بندی‌هایی که توسط مرکز حفاظت منابع امریکا انجام شده است، کاستیک مستعمل در طبقه D۰۰۳ (سولفید فعال) جای می‌گیرد (RODRIGUEZ et al., ۲۰۰۸).

۱-۲- بررسی روش‌های دفع یا تصفیه کاستیک مستعمل

بطور کلی دفع در چاه عمیق یا استخرهای تبخیری، تزریق در حد غلظت کم به تصفیه‌خانه‌های بیولوژیکی، سوزاندن در کوره‌های زباله‌سوزی، تصفیه شیمیایی و تصفیه با روش اکسیداسیون هوای مرطوب از روش‌های قدیمی دفع یا تصفیه کاستیک مستعمل می‌باشند (دده خانی،۱۳۹۱). به دلیل مشکلاتی نظیر عدم تصفیه مناسب مطابق با استانداردهای سازمان محیطزیست و یا هزینه بسیار بالا در برخی روش‌های مذکور، محققان درراستای یافتن راهکاری مناسب برای تصفیه کاستیک مستعمل، روش اکسیداسیون پیشرفته فنتون را پیشنهاد می‌کنند.

۱-۳- فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتون

روش‌های اکسیداسیون پیشرفته برای انواع گوناگون پساب‌ها با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متفاوت بکار برده شده است. خصوصاً این نیازمندی هنگامی ملموس‌تر است که بر اساس دستورالعمل‌های جدید سازمان‌های زیست‌محیطی، مقادیر مجاز این مواد در پساب‌های صنعتی باید در حد بسیار ناچیز باشد. برخی روش‌های تصفیه معمول مثل اکسیداسیون معمولی یا روش کربن فعال، در بعضی موارد نمی‌توانند غلظت آلاینده را تا حد مجاز کاهش دهند. بنابراین فنّاوری‌های جدید مثل

www.SID.ir

Archive of SID

فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون می‌توانند جایگزین مناسبی برای آن‌ها باشند (کریم پور). فرآیند فنتون می‌تواند آلودگی‌های سخت اکسید شونده را در فشار و دمای پایین اکسید کند. در این روش هیدروژن پروکسید در حضور کاتالیستی مثل آهن، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌کند. این رادیکال‌ها در واکنش با مولکول‌های آلی موجب تخریب آن‌ها می‌شوند. در این روش، محلول آهن (II) با غلظت ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر معمولاً به فرم سولفات آهن (II) به هیدروژن پروکسید اضافه می‌شود. یک گروه هیدروکسیل به ازای هر مول از هیدروژن پروکسید در این فرآیند تولید می‌شود که در معادله ۱ نشان داده شده است (کریم پور، ۱۳۸۹).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\circ} + OH^{-} \quad (1)$$

به‌منظور دستیابی به راندمان بالا در فرایند تصفیه کاستیک مستعمل به روش اکسیداسیون پیشرفته فنتون سه مرحله اصلی وجود دارد:

- تنظیم pH نمونه بین ۳-۵
- اضافه نمودن کاتالسیت آهن (برای مثال محلول سولفات آهن)
- تزریق H_2O_2

بدین منظور روش‌های متفاوتی برای اضافه نمودن کاتالسیت آهن وجود دارد که بدان اشاره می‌شود.

۲- بررسی روش‌های تولید واکنشگر فنتون و عوامل مؤثر بر فرآیند در تصفیه کاستیک مستعمل

واکنشگر فنتون را می‌توان به‌صورت الکتروشیمیایی با ایجاد یون آهن II) توسط آند به همراه تزریق H_2O_2 و یا تزریق واکنشگر فنتون به کمک محلول دارای یون آهن نیز تولید کرد. ازجمله مزایای استفاده از فرایند الکتروفنتون می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: (RODRIGUEZ et al., ۲۰۰۸)

- عدم تولید محصولات جانبی (برای مثال هنگام استفاده از سولفات آهن به‌عنوان کاتالیست، سولفات باید از فاضلاب کاستیک جدا شود)
- عدم نیاز به گرمایش فرایند
- کنترل مناسب میزان یون آهن با کنترل شدت‌جریان
- هزینه عملیاتی پایین

همچنین عوامل مختلفی از قبیلpH ، دما و زمان واکنش، نسبت $\frac{H_2O_2}{COD}$، نوع و غلظت یون آهن، نوع و غلظت آلودگی و ترکیبات موجود در پساب بر عملکرد فرآیند مذکور تأثیرگذارند. تست COD که بیانگر میزان اکسیژن خواهی شیمیایی (Chemical Oxygen Demand)نمونه‌های آب و پساب می‌باشد، می‌تواند به‌عنوان یک شاخص زیست‌محیطی، بیانگر میزان آلاینده‌های قابل اکسید موجود در فاضلاب مورد آزمایش باشد. در این تحقیق به مروری بر پژوهش‌های انجام‌گرفته تا به امروز در این زمینه و ارائه چالش‌های مرتبط پرداخته‌شده است.

۲-۱- فرایند الکتروفنتون

یکی از روش‌های تولید واکنشگر فنتون به‌صورت ایجاد یون آهن (II) توسط آند به روش الکتروشیمیایی به همراه تزریق H_2O_2 می‌باشد. این روش که اخیراً مورد توجه قرارگرفته است علاوه بر مزایایی که در قسمت قبل بدان اشاره شد، دارای راندمان حذف بالا نیز می‌باشد. برای مثال رودریگز و همکاران در سال ۲۰۰۸ بر روی اکسیداسیون کاستیک مستعمل به روش الکتروفنتون تحقیق نمودند. در این پژوهش از نمونه‌های سنتتیک با غلظت ۲/۵ppm فنول و ۱۰ ppm گوگرد استفاده شد و پارامترهای pH، دما و غلظت یون آهن یا همان تغییر شدت‌جریان، موردبررسی قرار گرفت. مراحل تصفیه شامل خنثی‌سازی با

www.SID.ir

Archive of SID

کاهش pH و سپس فرایند فنتون تشکیل می‌شود. در مرحله خنثی‌سازی با استفاده از اسیدسولفوریک pH روی ۵ تنظیم گردیده تا H_2S موجود در محلول به‌صورت گاز از نمونه خارج شود. دلیل استفاده از pH برابر ۵ این است که با توجه ثابت تعادل واکنشH_2S ، کاهش بیشتر pH کمکی به کاهش میزان H_2S نمی‌کند. این موضوع از معادله شماره ۲ قابل‌فهم است:

$$H^+ + HS^- \longrightarrow H_2S \qquad (۲)$$

راکتور واکنش فنتون به‌صورت محفظه‌ای صفحه دار با جریان مستقیم طراحی شده است که صفحات در نقش الکترود و یون Fe^{2+} به‌عنوان واکنشگر عمل می‌کنند. در شرایط بهینه pH برابر ۲ و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و شدت جریات ۱ امپر، با آب‌اکسیژنه ۳۰٪ و زمان‌ماند ۱۰۵ دقیقه مقدار COD از ۸۸۰۰ به ۳۶۴ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافت (RODRIGUEZ et al., ۲۰۰۸). نکته مهم دیگر در فرایند فنتون شیوه همزدن محلول حین انجام واکنش می‌باشد که در برخی موارد به‌جای همزن مغناطیسی، از دمیدن هوا استفاده شده است. در تحقیقی دیگر نونز و همکاران در سال ۲۰۰۹ به‌کارگیری فرایند الکتروشیمیایی در تولید عامل فنتون و استفاده از هوا به‌عنوان همزن را آزمایش نمودند. خنثی‌سازی نمونه مورد آزمایش به دنبال اضافه کردن اسیدسولفوریک ۹۸٪ تا pH برابر ۵، حدود ۸۰٪ از COD را حذف نمود. در ادامه با واکنش فنتون در راکتور طراحی‌شده و تزریق هوا به‌عنوان همزن، راندمان کلی حذف برای نمونه سنتز شده به ۹۵٪ و برای نمونه واقعی با COD اولیه حدود ۱۲۶ هزار میلی‌گرم بر لیتر، به ۹۳٪ رسید. از دیگر یافته‌های آن‌ها تأثیر ناچیز مرحله خنثی‌سازی بر روی حذف فنول موجود در کاستیک مستعمل بود (Nunez et al., ۲۰۰۹). به عبارت دیگر ترکیبات فنولی در فرایند فنتون کاهش یافت ولی ترکیبات گوگردی کاستیک مستعمل به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای در مرحله خنثی‌سازی حذف گردید که با نتایج تحقیقات پیشین هماهنگی دارد.

۲-۲- تزریق واکنشگر فنتون به کمک محلول دارای یون آهن

تزریق واکنشگر فنتون به کمک محلول دارای یون آهن مانند محلول سولفات آهن روش معمول در بیشتر پژوهش‌ها می‌باشد. با توجه به شباهت ترکیبات موجود در فاضلاب پالایشگاهی و کاستیک مستعمل، در سال ۲۰۱۲ پژوهش دیگری توسط تونی و همکاران صورت گرفت که در آن از فرایند فنتون و فوتو فنتون در تصفیه آلودگی‌های پساب پالایشگاه استفاده شد. تزریق واکنشگر فنتون به کمک محلول سولفات آهن انجام شد. نتایج نشان داد که اشعه ماوراءبنفش اثر قابل ملاحظه‌ای بر روی حذف COD فاضلاب روغنی پالایشگاه دارد و با کاهش pH راندمان حذف COD افزایش می‌یابد. در شرایط بهینه pH برابر ۳، غلظت آب‌اکسیژنه برابر ۴۰۰mg/L، غلظت آهن برابر ۴۰ mg/L با مقدار COD اولیه ۳۶۴ mg/L، مقدار راندمان حذف COD در فرایند فوتوفنتون، ۵۰٪ گزارش شد. لازم به ذکر است با ترکیب این فرایند با فرایندهای حذف فیزیکی رانمان حذف به ۷۵٪ نیز می‌رسد(TONY et al., ۲۰۱۲) .

در تحقیقی دیگر در سال ۱۳۸۵ رفیعی و فاتحی فر، امکان‌سنجی تصفیه فاضلاب کاستیک مستعمل پتروشیمی تبریز به کمک واکنش فنتون را در پژوهشی بررسی نمودند. در این تحقیق نیز از تزریق هوا برای همزدن استفاده شد. عملکرد سیستم با اندازه‌گیری روزانه‌ی COD مورد ارزیابی قرار گرفت. با آزمایش فاضلاب واقعی، ابتدا بهترین pH جهت آزمایش فنتون تعیین گردید و سپس تأثیر پارامترهای دما، زمان واکنش، غلظت H_2O_2 و کاتالیست آهن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیشترین میزان حذف COD طی این آزمایش ۹۱٪ می‌باشد (رفیعی و فاتحی فر، ۱۳۸۵). در سال ۲۰۰۰ نیز توسط شیو و ونگ پژوهشی بر روی تصفیه کاستیک مستعمل واحد اولفین به روش فنتون انجام شد. ابتدا به کمک خنثی‌سازی با رساندن pH به حدود ۵، ۹۰٪ از COD در اثر جداسازی H_2S حذف گردید. در مرحله بعد درون یک راکتور توسط محلول سولفات آهن در شرایط بهینه pH برابر ۲، زمان واکنش برابر ۵۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت یون آهن برابر ۱۰۰ mg/L راندمان حذف کلی COD در کل فرایند به ۹۹/۵٪ رسید. به‌علاوه با سانتریفیوژ کردن محلول و جداسازی کاتالیست آهن و استفاده از این کاتالیست در آزمایش‌های بعدی دیده شد که راندمان حذف تغییری نکرد، نتیجه آنکه کاتالیست آهن فعال

www.SID.ir

Archive of SID

باقی‌مانده و باعث تولید فاضلاب ثانویه نمی‌شود(SHEU & WENG, ۲۰۰۱) . به دلیل اثرگذاری آب‌اکسیژنه بر روی COD در برخی تحقیق‌ها از کل کربن آلی (Total Organic Carbon) به‌عنوان پاسخ استفاده شده است. در تحقیقی با استفاده از TOC به‌عنوان پاسخ آزمایش در سال ۲۰۰۶ کوعلهو و همکاران با به‌کارگیری انواع روش‌های اکسیداسیون پیشرفته H_2O_2, H_2O_2/UV, UV، فوتوکاتالیست، ازن زنی، فنتون و فوتوفنتون بر روی آب‌ترش، نشان داده شد که فرایند فنتون و فوتوفنتون عملکرد بهتر و رضایت بخشی در حذف TOC دارند. آن‌ها با طراحی دو راکتور که توسط محلول سولفات آهن در اولی واکنش فنتون و در دومی فرایند فوتوفنتون صورت می‌گرفت به راندمان حذف ۸۷٪ در حالت ناپیوسته و با استفاده از H_2O_2 با غلظت ۴ $g\ L^{-1}$، غلظت یون آهن برابر ۰/۴ $g\ L^{-1}$ دست یافتند. گفتنی است که در شرایط پیوسته بازمان واکنش ۱۲۰۰ دقیقه راندمان به ۹۴٪ نیز می‌رسد. (Coelho et al., ۲۰۰۶)

۲-۳- استفاده از آهن صفر ظرفیتی به‌عنوان واکنشگر فنتون

در سال ۲۰۱۲، یونگ اه و شین با توجه به استفاده از زباله‌سوزها برای حل مشکل کاستیک مستعمل در کره جنوبی، روش استفاده از آهن صفر ظرفیتی را به‌عنوان کاتالیست را مورد بررسی قرار دادند. آب‌اکسیژنه و سدیم پرسولفات به‌عنوان اکسنده برای تصفیه کاستیک مستعمل با روش فنتون انتخاب گردید. با اندازه‌گیری TOC، نتیجه نشان داد که آب‌اکسیژنه و سدیم پرسولفات به‌تنهایی نمی‌توانند بطور رضایت‌بخش فاضلاب کاستیک مستعمل را تصفیه کنند. با اضافه کردن آهن صفر ظرفیتی به فرم قرص آماده به محلول مورد آزمایش به‌عنوان کاتالیست، اثر وجود آهن صفر ظرفیتی در راندمان حذف کاملاً مشهود و نسبت بهینه کاتالیست به اکسنده برابر ۵: ۱ بدست آمد. با افزایش دما تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش ۵ ساعت در نسبت بهینه مذکور، ۹۵٪ از TOC حذف گردید. البته با افزایش ۵ برابری مقدار کاتالیست و اکسنده با رعایت نسبت بهینه، با بکارگیری H_2O_2 طی ۱۲ ساعت و با سدیم پرسولفات طی ۲ ساعت کل TOC حذف گردید که نشان از مناسب‌تر بودن سدیم پرسولفات به‌عنوان اکسنده نسبت به آب‌اکسیژنه می‌باشد (Oh & Shin, ۲۰۱۲). در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فنتون، pH نقش مهمی در تخریب آلاینده‌های آلی دارد زیرا در pH بالا ترسیب سولفات آهن باعث از چرخه خارج شدن و دفع کاتالیست می‌شود.

۳- جمع‌بندی

در این تحقیق، به مروری بر پژوهش‌های انجام‌گرفته درزمینه تصفیه فاضلاب کاستیک مستعمل به‌روش فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فنتون و نتایج حاصل از بررسی اثر عوامل مختلف مؤثر بر فرایند پرداخته شده است. به‌طورکلی مراحل تصفیه از دو مرحله شامل خنثی‌سازی با کاهش pH و فرایند فنتون تشکیل می‌شود. در مرحله خنثی‌سازی با استفاده از اسیدسولفوریک pH پایین آورده شده و حدود ۵ تنظیم گردیده تا H_2S موجود در محلول به‌صورت گاز از نمونه خارج شود. واکنشگر فنتون به‌صورت الکتروشیمیایی و یا تزریق واکنشگر فنتون به کمک محلول دارای یون آهن باوجود معایب و مزایا در هر روش، تزریق می‌شود. طبق نتایج بدست آمده، کاهش pH می‌تواند تأثیر مثبت بر روند واکنش فنتون نیز داشته باشد. علاوه بر آن، با افزایش غلظت کاتالیست آهن و غلظت ماده اکسیدکننده، بازده فرآیند تصفیه فاضلاب کاستیک تا مقدار مشخصی افزایش می‌یابد. این در حالی است که افزایش COD اولیه در فاضلاب، منجر به کاهش راندمان حذف آلودگی می‌گردد. از طرف دیگر افزایش دمای واکنش باعث افزایش راندمان حذف مواد آلی و آلاینده‌های موجود در فاضلاب کاستیک می‌شود. روش‌های معمول تصفیه پساب شامل فرآیندهای زیستی در بازیافت محلول کاستیک مستعمل عموماً کارآمد نمی‌باشند از این‌رو فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون که دارای قدرت و راندمان بسیار بالا در این زمینه می‌باشد، جایگزین مناسبی برای روش‌های مرسوم تصفیه فاضلاب کاستیک مستعمل می‌باشد.

www.SID.ir

Archive of SID

۴- مرجع‌ها

رفیعی، عماد.، فاتحی فر، اسماعیل. (۱۳۸۵). امکان سنجی تصفیه کاستیک مستعمل به روش اکسیداسیون فنتون. اولین همایش و نمایشگاه تخصصی محیطزیست، انرژی و صنعت پاک. تهران: دانشگاه تهران.

کریم پور، احمد. (۱۳۸۹). فرآیند اکسیداسیون پیشرفته و کاربرد آن در تصفیه پساب‌های صنعتی. چهارمین همایش تخصصی مهندسی محیطزیست. تهران: دانشگاه تهران.

دده خانی، بابک. (۱۳۹۱). معرفی تولیدی از پالایشگاه‌ها و تاپیرات آن بر محیطزیست و ارائه کلیات روش اکسیداسیون با هوای مرطوب به‌عنوان یک روش مؤثر در تصفیه آن. انجمن محیطزیست ایران. تهران.

مکظوم، سمیه .،آموزگار، محمدعلی .،دستغیب، محمدمهدی .(۱۳۹۲) .جداسازی و شناسایی میکروارگانیسم‌های هالوآلکالیفیل از پساب اسپنت کاستیک .اولین همایش تخصصی زیست پالایی .تهران.

Coelho, A., Castro, A. V., Dezotti, M., & Sant'Anna, G. (۲۰۰۶). Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, ۱۷۸–۱۸۴.

Nunez, P., Hansen, H. K., Rodrigu, N., Guzman, J., & Gutierrez, C. (۲۰۰۹). Electrochemical Generation of Fenton's Reagent to Treat Spent Caustic Wastewater. *Separation Science and Technology*, ۲۲۲۳–۲۲۳۳.

RODRIGUEZ, N., HANSEN, H. K., NUN EZ, P., & GUZMAN, J. (۲۰۰۸). Spent caustic oxidation using electro-generated Fenton's reagent in a batch reactor. *Journal of Environmental Science and Health*, ۹۵۲–۹۶۰.

TONY, M. A., PURCELL, P. V., & ZHAO, Y. (۲۰۱۲). Oil refinery wastewater treatment using physicochemical,Fenton and Photo-Fenton oxidation processes. *Environmental Science and Health*,, ۴۳۵-۴۴۰.

Oh, S. Y., & Shin, D. S. (۲۰۱۲). Degradation of spent caustic by Fenton and persulfate oxidation with zero-valent iron. *J Chem Technol Biotechnol*, ۱۴۵–۱۵۲.

SHEU, S. H., & WENG, H. S. (۲۰۰۱). TREATMENT OF OLEFIN PLANT SPENT CAUSTIC BY COMBINATION OF NEUTRALIZATION AND FENTON REACTION. *Water Research*, ۳۵, ۲۰۱۷–۲۰۲۱.

www.SID.ir