DOI: 10.22122/jhsr.v16i1.3774 Published by Vesnu Publications

Journal of Health System Research Vol. 16, No. 1, Spring

Received: 22.07.2019 Accepted: 23.01.2020 Published: 03.04.2020

A Survey on Nitrogen and Phosphorus Removal Efficiency from Dairy Industries Wastewater by Chemical Coagulation Combined with Fenton

Mohammad Javad Tahsini[1], Morteza Naseri[2]

Original Article

Abstract

Background: A high volume of wastewater is produced in dairy industries. These effluents contain high concentration of organic matters and nutrient elements (nitrogen and phosphorus). Discharging nitrogen and phosphorus to the environment leads to algal excessive growth, aquatics death, eutrophication and consequently, destruction of aquatic ecosystems.

Methods: This study was an experimental-laboratory study that was carried out to evaluate the efficiency of nitrogen and phosphorus removal from dairy wastewater by combined process of chemical coagulation and Fenton. In the first stage, the effect of different doses of coagulant poly-aluminum chloride (PAC) on removal efficiency of Chemical oxygen demand (COD), Total Kjeldahl nitrogen (TKN), and total phosphorus (TP) was assessed and optimum dosage of coagulant was determined. Then, the supernatant was used in Fenton process and optimum values of reaction time, pH, H_2O_2 concentration and Fe^{2+} concentration was determined.

Findings: According to the results, the optimal values were a PAC dosage equal to 100 mg/l, pH = 3, reaction time = 120 minutes, H2O2 concentration = 650 mg/l, and Fe2+ concentration = 150 mg/l. In optimal condition, maximum removal efficiency of COD, TKN, and TP was 91.70%, 76.58%, and 82.56% respectively.

Conclusion: The results illustrated that the coupled process of chemical coagulation and Fenton oxidation might be an effective method to reduce nitrogen and phosphorus concentration in dairy wastewater.

Keywords: Dairy wastewater; Fenton reaction; Chemical coagulation; Nitrogen; Phosphorus

Citation: Tahsini MJ, Naseri M. **A Survey on Nitrogen and Phosphorus Removal Efficiency from Dairy Industries Wastewater by Chemical Coagulation Combined with Fenton.** J Health Syst Res 2020; 16(1): 60-8.

1- PhD Candidate, Student Research Committee AND Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

2- Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iranshahr University of Medical Sciences, Iranshahr, Iran

Corresponding Author: Mohammad Javad Tahsini; PhD Candidate, Student Research committee AND Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran; Email: m.tahsini@yahoo.com

This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 Unported License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DOI: 10.22122/jhsr.v16i1.3774 Published by Vesnu Publications

بررسی کارایی حذف نیتروژن و فسفر از فاضلاب صنایع لبنی با استفاده از فرایند انعقاد شیمیایی در ترکیب با فنتون

محمد جواد تحسینی[1]، مرتضی ناصری[2]

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: فاضلاب زیادی در صنایع لبنی تولید می‌گردد که دارای غلظت بالایی از مواد آلی و عناصر مغذی (نیتروژن و فسفر) می‌باشد. ورود نیتروژن و فسفر به محیط زیست، سبب افزایش رشد جلبک‌ها، مرگ آبزیان، اوتریفیکاسیون و در نتیجه، تخریب اکوسیستم آبی می‌گردد. پژوهش حاضر با هدف بررسی راندمان حذف نیتروژن و فسفر از فاضلاب لبنی با استفاده از فرایند ترکیبی انعقاد شیمیایی و فنتون انجام شد.

روش‌ها: این مطالعه از نوع تجربی- آزمایشگاهی بود. در مرحله اول، اثر غلظت‌های متفاوت منعقدکننده پلی‌آلومینیوم کلراید (Poly-aluminum chloride یا PAC) بر راندمان حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (Chemical oxygen demand یا COD)، Total Kjeldahl nitrogen (TKN) و Total phosphorus (TP) از فاضلاب لبنی ارزیابی و غلظت بهینه منعقدکننده مشخص گردید. سپس فرایند فنتون بر روی پساب انعقاد صورت گرفت و مقادیر بهینه متغیرهای زمان واکنش، pH، غلظت H_2O_2 و غلظت Fe^{2+} تعیین شد.

یافته‌ها: بر اساس یافته‌ها، مقادیر بهینه شامل غلظت PAC برابر با ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH = ۳، زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه، غلظت H_2O_2 برابر با ۶۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت Fe^{2+} برابر با ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. در شرایط بهینه، حداکثر راندمان حذف شاخص‌های COD، TKN و TP از فاضلاب لبنی به ترتیب ۹۱/۷۰، ۷۶/۵۸ و ۸۲/۵۶ درصد گزارش گردید.

نتیجه‌گیری: فرایند ترکیبی انعقاد شیمیایی و اکسیداسیون فنتون می‌تواند روش مؤثری جهت کاهش غلظت نیتروژن و فسفر فاضلاب لبنی باشد.

واژه‌های کلیدی: فاضلاب لبنی؛ واکنش فنتون؛ انعقادشیمیایی؛ نیتروژن؛ فسفر

ارجاع: تحسینی محمد جواد، ناصری مرتضی. **بررسی کارایی حذف نیتروژن و فسفر از فاضلاب صنایع لبنی با استفاده از فرایند انعقاد شیمیایی در ترکیب با فنتون.** مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۹؛ ۱۶ (۱): ۶۸-۶۰

دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۴/۳۱ پذیرش مقاله: ۱۳۹۸/۱۱/۳ تاریخ چاپ: ۱۳۹۹/۱/۱۵

مقدمه

در بخش‌های مختلف کارخانجات لبنی، حجم بالایی از آب مصرف می‌شود؛ به طوری که به ازای فرآوری هر لیتر شیر خام، حدود ۱۰-۰/۲ لیتر فاضلاب تولید می‌گردد (۲، ۱). فاضلاب این صنایع به علت غلظت بالای مواد مغذی (نیتروژن و فسفر) و آلی، به عنوان یکی ازآلوده‌کننده‌ترین پساب‌ها شناخته می‌شود (۴، ۳). هنگامی که این پساب بدون تصفیه مناسب به محیط دفع شود، موجب تخلیه اکسیژن محیط‌های آبی و رودخانه‌ها، رشد جلبک‌ها، اوتریفیکاسیون و در نتیجه، تخریب اکوسیستم‌های آبی و آلودگی خاک می‌گردد (۶، ۵). به عبارت دیگر، وجود غلظت بالای نیتروژن و فسفر در بسترهای آبی، منجر به افزایش رشدگیاهان، جلبک‌ها و سیانوباکترها می‌گردد (۸، ۷). هنگامی که این موجودات می‌میرند، اکسیژن‌خواهی بیوشیمیایی آب (Biochemical oxygen demand یا BOD) افزایش می‌یابد و در نتیجه، اکسیژن محلول آب (Dissolved Oxygen یا DO) را مصرف می‌نمایند و سبب مرگ آبزیان می‌گردد (۹، ۷). علاوه بر این، وجود فرم‌های مختلف نیتروژن در آب، منجر به افزایش غلظت نیترات و بروز بیماری متهموگلوبینمیا در نوزادان می‌شود (۱۰، ۳). هرچند روش‌های بیولوژیکی، متداول‌ترین روش تصفیه فاضلاب‌های لبنی به شمار می‌رود، اما مشکلاتی همچون حجم بالای کف و تولید لجن، حساسیت به شوک آلی، نیاز بالا به انرژی، مشکلات حذف چربی و مواد مغذی، در این روش‌ها مشاهده شده است (۱۱، ۶، ۲). ماهیت بسیار متغیر صنایع لبنی از نظر حجم، سرعت جریان و ویژگی‌های شیمیایی، باعث می‌شود که انتخاب یک رژیم مؤثر برای تصفیه آن دشوار باشد. بنابراین، یافتن روشی مؤثر و اقتصادی جهت تصفیه این پساب‌ها اهمیت بسیاری دارد (۶، ۵).

تاکنون در چندین پژوهش، فرایند ترکیبی انعقاد شیمیایی و اکسیداسیون فنتون جهت تصفیه پساب‌های مختلف و حذف مواد آلی مورد استفاده قرار گرفته است (۱۳، ۱۲). طی فرایند فنتون، با افزودن یون فروس (Fe^{2+}) و پراکسید هیدروژن (H_2O_2) به محلول و حفظ شرایط اسیدی، رادیکال‌های پرقدرت هیدروکسیل (OH) با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۸ ولت تولید می‌گردد که قادر است تمام مواد آلی و غیر آلی موجود در نمونه را اکسید و به نمک‌های غیر آلی،

۱- دانشجوی دکتری تخصصی، کمیته تحقیقات دانشجویی و گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

۲- کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایرانشهر، ایرانشهر، ایران

نویسنده مسؤول: محمد جواد تحسینی؛ دانشجوی دکتری تخصصی، کمیته تحقیقات دانشجویی و گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

Email: m.tahsini@yahoo.com

دی‌اکسید کربن و آب تبدیل نماید (۱۷-۱۴). فرایند فنتون بـه دلیـل تولیـد مقـادیر کمتر محصولات جانبی مضر، سهولت استفاده و کاربرد مقرون به صرفه، نسبت بـه سایر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته مناسب‌تر اسـت (۱۸، ۱۶، ۱۵). واکنش‌هـای شیمیایی اصلی در فرایند فنتون در ادامه ارایه گردیده است (۱۹، ۱۶).

واکنش ۱
$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH \qquad K_1 = 53\text{-}76 M^{-1}S^{-1}$$

واکنش ۲
$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2 + H^+ \qquad K_2 = 0.01\text{-}0.02\ M^{-1}\ S^{-1}$$

واکنش ۳
$$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2 \qquad K_3 = (1.2 - 4.5) \times 10^7 M^{-1}\ S^{-1}$$

واکنش ۴
$$OH + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH \qquad K_4 = 4.3 \times 10^8 M^{-1}\ S^{-1}$$

واکنش ۵
$$HO_2 \rightarrow O_2^- + H^+ \quad (PK_a = 4.8) \qquad K_5 = 7.9 \times 10^5 M^{-1}\ S^{-1}$$

واکنش ۶
$$RH + OH^0 \rightarrow H_2O + R^0$$

در شرایط اسیدی، پس از افزودن پراکسید هیدروژن و آهـن II بـه نمونـه، واکنش‌های ۱ تا ۶ بـا توجـه بـه غلظـت هـر واکـنش دهنـده و ثابـت سـرعت استوکیومتریک (K) انجام می‌شود (۱۶). بنابراین، بهینه‌سازی فرایـنـد جهـت بـه حداقل رساندن مواد شیمیایی مورد استفاده و افزایش راندمان ضروری می‌باشد.

Gong و همکاران در مطالعه خود به این نتیجـه رسـیدند کـه اسـتفاده از فرایند ترکیبی اولتراسوند و فنتون در حذف نیتروژن و فسـفر از فاضـلاب، دارای راندمان بالاتر از استفاده هر یک از فرایندها به تنهایی می‌باشد و این میـزان بـه ترتیب ۹۵ و ۹۰ درصد گزارش گردید (۲۰). Grotzner و همکاران تحقیقی بـر روی تصفیه فاضلاب صنایع کاغذسازی بـا اسـتفاده از فرایـنـد ترکیبـی انعقـاد- لخته‌سازی- ته‌نشینی و فنتون انجام دادند و دریافتند که ترکیب این فرایندها در افـزایش رانـدمان حـذف اکسـیژن مـورد نیـاز شـیمیایی (COD یـا Chemical oxygen demand) و Total organic carbon (TOC) مؤثر است و رانـدمان حـذف بـه ترتیـب ۶۱ و ۹۵ درصـد بـه دسـت آمـد (۲۱). مهردادی و همکاران کارایی فرایند فنتـون در کـاهش حجـم لجـن بیولـوژیکی صنایع لبنی را مورد بررسی قرار دادند و نتیجه‌گیری کردند کـه اسـتفاده از ایـن فرایـنـد قـادر اسـت Volatile Suspended Solids (VSS) را بـه میـزان ۸۲ درصـد کـاهش دهـد (۲۲). Boumechhour و همکـاران در پژوهشـی در زمینه تصفیه شیرآبه محل دفن زباله با استفاده از فرایند فنتون در ترکیب با انعقاد شیمیایی، به این نتیجه رسیدند که کاربرد انعقاد قبل از فرایند فنتون، منجـر بـه افزایش راندمان فرایـنـد اکسیداسـیون می‌گـردد (۲۳). مطالعـات گذشـته نشـان می‌دهد که تاکنون تصفیه فاضلاب لبنی بـا اسـتفاده از ترکیـب فرایـنـد انعقـاد و فنتون مورد بررسی قرار نگرفته است؛ در حالی که کاربرد فرایند فنتون علاوه بر تصفیه مناسب فاضلاب‌ها با تبدیل مواد اکسید شونده به مواد تثبیت شده نهایی، موجب کاهش هزینه‌های تثبیت لجن و راهبری تصـفیه‌خانه می‌گـردد (۲۴). بـا توجه به اهمیت فاضلاب صنایع لبنی از لحاظ غلظت نیتـروژن و فسـفر و تـأثیر مخرب آن بر محیط زیست، در تحقیق حاضر کارایی حذف نیتـروژن و فسـفر از فاضلاب صـنایع لبنـی بـا اسـتفاده از فرایـنـد انعقـاد شـیمیایی و بـه دنبـال آن، اکسیداسیون فنتون بررسی گردید تا نتایج حاصل جهت تصمیم‌گیری در انتخاب روش تصفیه مناسب برای صنایع لبنی مورد استفاده قرار گیرد.

روش‌ها

این پژوهش از نوع تجربی- آزمایشگاهی بود کـه بـر روی فاضـلاب لبنـی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. محصولات تولیدی کارخانه مذکور شـامل شـیر، پنیر و سایر محصولات لبنی بود و از آن‌جایی که این کارخانه در شهرک صنعتی واقع شده است، فاقد سیستم تصفیه فاضلاب اختصاصی بـود و پسـاب تولیـدی پس از تخلیه به تانک یکنواخت‌ساز، از طریق سیسـتم جمع‌آوری فاضـلاب بـه سیستم تصفیه فاضلاب شهرک صنعتی منتقل می‌گردد. نمونه مورد اسـتفاده در مطالعه حاضر از عمق ۳۰ سانتی‌متری تانک یکنواخت‌ساز تهیه گردید و با حفـظ شرایط همگن تا زمان آزمایش در دمای ۶-۲ سانتی‌گراد نگهداری شد. لازم بـه ذکر است که قبل از واحد یکنواخت‌ساز، هیچ واحد شیمیایی یا فیزیکـی دیگـری جهت تصفیه فاضلاب وجود نداشت و نمونه به دست آمده، نمونه فاضلاب تـازه صنایع لبنی بود.

قبل از انجام هر مرحله از آزمایش‌ها، شاخص‌های اصلی فاضلاب انـدازه‌گیری گردید تا با مقایسه نتایج بعد از انجـام واکنش‌هـا، رانـدمان فرایـنـد محاسـبه گـردد. سنجش COD به روش (۵۲۲۰D- کتاب استاندارد متد) هضم بدون بـازچرخش و سپس رنگ‌سنجی (Closed Reflux, Colorimetric Method) و با اسـتفاده از دستگاه COD رآکتور (مدل DR200، شرکت HACH، آمریکا) انجـام شـد. سایر شاخص‌ها شـامل pH، Total Kjeldahl nitrogen (TKN) بـه روش 4500-Norg B و Total phosphorus (TP) به روش 4500-P C کتـاب استاندارد متد انـدازه‌گیری گردیـد (۲۵). همچنـین، از دسـتگاه اسـپکتروفوتومتر (مدل DR5000، شرکت HACH، آمریکا) جهت موارد رنگ‌سنجی مورد نیـاز در آزمای‌ها استفاده شد. خصوصیات اصلی نمونه فاضلاب در جدول ۱ ارایه شده است. کلیه واکنش‌ها در رآکتور ناپیوسته و در دمای ۲۵ درجه سـانتی‌گراد انجـام گردید. همه مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایش‌ها شامل پلی‌آلومینیوم کلراید (Poly-aluminum chloride یـا PAC) (CAS No 1327-41-9)، پراکسیدهیدروژن (H_2O_2) ۳۰ درصد وزنی- وزنـی (CAS No 7722-84-1)، سولفات آهن $FeSO_4 \cdot 7H_2O \geq 99.0$ (CAS No 7782-63-0) و سولفیت سدیم (Na_2SO_3) از شرکت Merck (آلمان) خریداری شد.

جدول ۱. خصوصیات نمونه‌های فاضلاب لبنی

شاخص‌های مورد سنجش	حداقل	حداکثر	میانگین ± انحراف معیار
COD (میلی‌گرم بر لیتر)	۳۹۲٤	٥۳۹٥	٥۰۰۲/۰۰ ± ۳۷۰/٤۸
TKN (میلی‌گرم بر لیتر)	٥۰	۲۰۳	۱٤۸/۰۰ ± ٤۱/۹۷
TP (میلی‌گرم بر لیتر)	۲٦	٤۷	۳۸/۰۰ ± ۷/٤۰
pH	٦/۳	۸/۹	۷/٥۳ ± ۰/۸٤

COD: Chemical oxygen demand; TKN: Total Kjeldahl nitrogen; TP: Total phosphorus

انعقاد شیمیایی: واکنش انعقاد با استفاده از یک نمونه به حجم ۱ لیتر انجام شد. جهت آزمایش انعقاد، pH نمونه تغییر نکرد و آزمایش با مقادیر pH طبیعی فاضـلاب لبنـی انجـام گردیـد (pH = ۶/۳-۸/۹). در ایـن مرحلـه از آزمـایش، غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم از PAC بـه عنـوان منعقدکننـده مورد استفاده قرار گرفت. کلیه آزمایش‌هـا در بشـرهای ۲ لیتـری و بـا اسـتفاده

دستگاه جارتست (مدل JLT6، شرکت VELP، ایتالیا) صورت گرفت و سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه به مدت ۲ دقیقه، اختلاط آرام با سرعت ۳۰ دور در دقیقه برای مدت ۱۵ دقیقه و سپس زمان ته‌نشینی ۳۰ دقیقه برای نمونه در نظر گرفته شد. پس از تکمیل فرایند، از ۲ سانتی‌متر پایین‌تر از سطح محلول نمونه‌برداری شد و مورد آزمایش قرار گرفت و راندمان حذف شاخص‌های COD، TP و TKN تحت فرایند انعقاد شیمیایی با استفاده از منعقدکننده PAC محاسبه گردید (۲۶).تصویر پایلوت انعقاد در شکل ۱ نشان داده شده است.

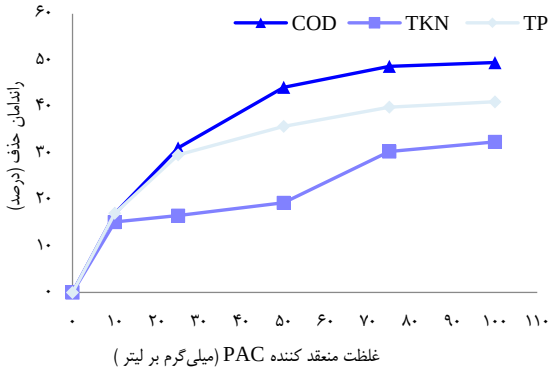
شکل ۱. پایلوت مورد استفاده جهت انعقاد فاضلاب لبنی

فرایند فنتون: آزمایش فنتون بر روی ۱ لیتر از پساب فرایند انعقاد (پس از انجام فرایند انعقاد در شرایط بهینه) صورت گرفت. ابتدا با استفاده از اسید سولفوریک ۱ نرمال و NaOH ۱ نرمال، pH نمونه در مقادیر مورد نظر (۶، ۵، ۴، ۳، ۲ = pH) تنظیم گردید و سپس یون آهن II در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و پراکسید هیدروژن (H_2O_2، ۳۰ درصد) در غلظت‌های ۵۰، ۲۰۰، ۳۵۰، ۵۰۰، ۶۵۰ و ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به نمونه افزوده شد. همچنین، جهت حل شدن کامل $FeSO_4$، از دستگاه جارتست با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه به مدت ۲ دقیقه و سپس سرعت ۸۰ دور در دقیقه برای ایجاداختلاط مناسب استفاده گردید. پس از اتمام زمان واکنش مورد نظر (۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۷۵ و ۱۲۰ دقیقه)، با توجه به این که واکنش احتمالی بین رادیکال هیدروکسیل باقی می‌ماند و مواد آلی موجود در محلول موجب خطا در آزمایش می‌گردد، اثر مداخله‌گر رادیکال های هیدروکسیل باقی مانده در محلول با افزودن مقدار کمی (۱ تا ۲ قطره) از محلول (Na_2SO_3(0.1N) به پساب فرایند فنتون، خنثی‌سازی گردید. سپس نمونه جهت سنجش راندمان حذف شاخص‌های COD، TP و TKN مورد آزمایش قرار گرفت و تأثیر متغیرهای pH، زمان واکنش (دقیقه)، غلظت یون آهن II و غلظت پراکسید هیدروژن میلی‌گرم بر لیتر، بر راندمان فرایند تعیین شد.

کلیه اطلاعات خروجی از آزمایش‌ها با استفاده از نرم‌افزار Excel (نسخه ۲۰۰۷) بررسی و نمودارهای مربوط به آن‌ها رسم گردید.

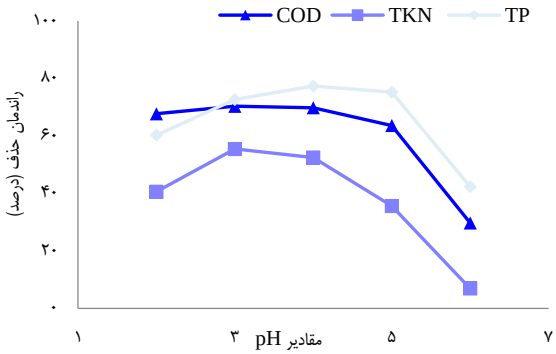
یافته‌ها

راندمان حذف نیتروژن، فسفر وCOD پساب لبنی با استفاده از مقادیر مختلف منعقدکننده PAC در شکل ۲ نشان داده شده است. بر اساس یافته‌ها، افزایش غلظت PAC، منجر به افزایش راندمان حذف در تمامی شاخص‌های مورد نظر گردید؛ به طوری که با افزایش غلظت PAC از ۲۵ به ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف COD از ۳۲ به ۵۰ درصد و TKN از ۱۷/۰ به ۳۲/۴ درصد افزایش یافت. همچنین، در این شرایط، راندمان حذف TP از۲۹/۶ به ۴۱/۰ درصد ارتقا یافت. با توجه به یافته‌ها، غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر منعقدکننده PAC، به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.



شکل ۲. راندمان حذف Chemical oxygen demand (COD)، Total Kjeldahl nitrogen (TKN) و Total phosphorus (TP) از پساب لبنی با استفاده از منعقدکننده Poly-aluminum chloride (PAC)

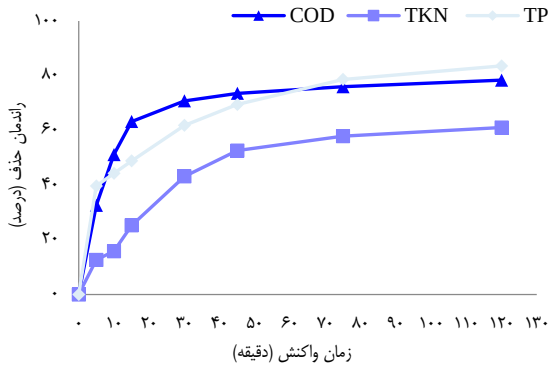
ارتباط بین مقادیر مختلف pH و راندمان واکنش فنتون در حذف شاخص‌های مورد بررسی از پساب فرایند انعقاد فاضلاب لبنی در شکل ۳ نشان داده شده است. بر این اساس، راندمان فرایند با افزایش pH از ۲ به ۳، افزایش یافت و در مقادیر pH بالاتر از ۵، به سرعت کاهش نشان داد. حداکثر راندمان فرایند در pH = ۳ بود و راندمان حذف شاخص‌های COD، TKN و TP به ترتیب ۷۱/۰، ۵۵/۴ و۷۲/۶ درصد به دست آمد.



شکل ۳. تأثیر مقادیر مختلف pH بر راندمان حذف Chemical oxygen demand (COD)، Total Kjeldahl nitrogen (TKN) و Total phosphorus (TP) از پساب فرایند انعقاد فاضلاب لبنی با استفاده از واکنش فنتون (H_2O_2/Fe^{2+} = ۸ و pH = ۳)

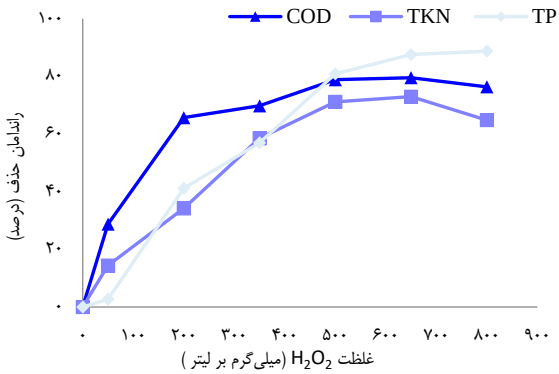
رابطه بین زمان واکنش فنتون در حذف شاخص‌های مورد بررسی از پساب فرایند انعقاد فاضلاب لبنی در شکل ۴ ارایه شده است. راندمان حذف COD،

TKN و TP در زمان تماس ۳۰ دقیقه به ترتیب ۷۰/۸، ۴۳/۲ و ۶۱/۸ درصد بود؛ در حالی که با افزایش زمان واکنش به ۱۲۰ دقیقه، راندمان شاخص‌های فوق فوق به ترتیب ۷/۶، ۱۷/۹ و ۲۱/۸ درصد نسبت به نمونه گرفته شده در زمان واکنش ۳۰ دقیقه، افزایش یافت.



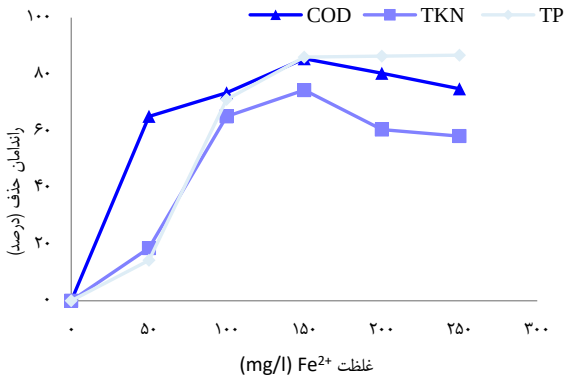
شکل ۴. تأثیر زمان واکنش بر راندمان حذف (COD) Chemical oxygen demand، (TKN) Total Kjeldahl nitrogen و (TP) Total phosphorus از پساب فرایند انعقاد فاضلاب لبنی با استفاده از واکنش فنتون (H_2O_2/Fe^{2+} = ۸ و pH = ۳)

شکل ۵ اثر غلظت‌های ۵۰، ۲۰۰، ۳۵۰، ۵۰۰، ۶۵۰ و ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر H_2O_2 را بر راندمان فرایند فنتون نشان می‌دهد. بر اساس یافته‌ها، بیشترین راندمان حذف در شاخص‌های COD و TKN در غلظت ۶۵۰ میلی‌گرم بر لیتر H_2O_2 بود. هرچند بیشترین راندمان حذف TP در غلظت ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر H_2O_2 به دست آمد، اما یافته‌ها حاکی از آن است که افزایش غلظت H_2O_2 از ۶۵۰ به ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، تأثیر کمی بر راندمان حذف TP داشت و تنها به میزان ۱/۳ درصد افزایش یافت.



شکل ۵. تأثیر غلظت H2O2 بر راندمان حذف (COD) Chemical oxygen demand، (TKN) Total Kjeldahl nitrogen و (TP) Total phosphorus از پساب فرایند انعقاد فاضلاب لبنی با استفاده از واکنش فنتون (Fe^{2+} = ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه و pH = ۳)

در شکل ۶ اثر غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر Fe^{2+} بر راندمان فرایند فنتون نشان داده شده است. بیشترین راندمان فرایند با کاربرد غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم Fe^{2+} حاصل شد و میزان حذف شاخص‌های COD، TKN و TP به ترتیب ۸۵/۵، ۷۴/۴ و ۸۶/۲ درصد بود.



شکل ۶. تأثیر غلظت Fe2+ بر راندمان (COD) Chemical oxygen demand، (TKN) Total Kjeldahl nitrogen و (TP) Total phosphorus از پساب فرایند انعقاد فاضلاب لبنی با استفاده از واکنش فنتون (H_2O_2 = ۶۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه و pH = ۳)

بحث

اثر غلظت منعقدکننده: نتایج نشان داد که افزایش غلظت PAC، موجب افزایش راندمان حذف در تمامی شاخص‌های مورد بررسی می‌شود. در واقع، انحلال PAC در آب، منجر به تولید مولکول‌های بزرگ با بار مثبت می‌گردد (۲۷). از طرف دیگر، در محلول‌های آبی با pH بالاتر از pH ایزوالکتریک، ذرات کلوئیدی موجود به آنیون (ذرات دارای بار منفی) تبدیل می‌شوند و به راحتی توسط منعقدکننده‌های تولیدکننده یون مثبت قابل حذف می‌باشند. از آن‌جایی که pH ایزوالکتریک فاضلاب لبنی حدود ۴/۶-۵-۴ بود و pH طبیعی این پساب حدود ۸/۹-۶/۳ می‌باشد، افزایش غلظت منعقدکننده PAC در pH طبیعی این فاضلاب‌ها، می‌تواند سبب افزایش راندمان حذف ذرات کلوئیدی گردد (۳۰-۲۸). یزدانبخش و همکاران با بررسی عملکرد منعقدکننده PAC در تصفیه فاضلاب صنایع روغن‌کشی زیتون، به این نتیجه رسیدند که افزایش غلظت منعقدکننده PAC، موجب افزایش راندمان حذف می‌گردد (۳۱). همچنین، بذرافشان و همکاران در مطالعه خود، غلظت ۱۰۰-۲۵ میلی‌گرم PAC را جهت انعقاد فاضلاب کشتارگاه دام مورد استفاده قرار دادند و دریافتند که با افزایش دوز منعقدکننده، راندمان حذف افزایش می‌یابد (۳۲). در تحقیق یزدانبخش و همکاران (۳۳) و تقی‌پور و همکاران (۳۴)، pH بهینه برای استفاده از منعقدکننده PAC، ۷ انتخاب شد؛ در حالی که در پژوهش Ghafari و همکاران، pH برابر با ۷/۵ بیشترین راندمان را جهت استفاده از منعقدکننده PAC داشت (۳۵). در مطالعه حاضر، به دلیل حفظ شرایط طبیعی پساب لبنی، pH تغییر نکرد و میانگین آن، ۷/۵۳ بود.

فرایند فنتون

تأثیر pH بر راندمان فرایند فنتون: از آن‌جایی که گونه‌های یون آهن موجود در محلول و پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل، به شدت با pH مرتبط است، این متغیر یکی از مهم‌ترین شاخص‌های دخیل در واکنش فنتون می‌باشد (۳۶، ۱۶)؛ به طوری که افزایش pH از ۳ به ۷، منجر به کاهش پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل از ۲/۸۰–۲/۶۵ به ۱/۹ ولت می‌گردد (۳۷، ۱۶). تحقیق حاضر در مقادیر ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ = pH و نسبت مولی H_2O_2/Fe^{2+} ثابت ۸ انجام شد. در این مرحله، غلظت اولیه شاخص‌های COD، TKN و TP در نمونه مورد آزمایش به ترتیب ۲۵۴۰، ۱۰۱ و ۲۳ میلی‌گرم بر لیتر بود. نتایج نشان داد که بیشترین راندمان فرایند در ۳ = pH بود و مقادیر pH بالاتر و پایین‌تر از ۳، سبب کاهش راندمان فرایند می‌شود. نتایج پژوهش‌ها نشان داده است که در PH پایین‌تر از ۲، فرم‌های جدیدی از ترکیبات آهن $Fe[H2O)_6]^{2+}$ تشکیل می‌گردد که بسیار آهسته با H_2O_2 ترکیب می‌شود. بنابراین، سرعت اکسیداسیون را کاهش می‌دهد (۳۸، ۱۹). علاوه بر این، در مقادیر pH پایین، H^+ به عنوان یک تخریب‌کننده عمل می‌نماید و از طریق واکنش ۶ با رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) موجود در نمونه ترکیب می‌شود و آن‌ها را تخریب می‌نماید (۳۶، ۱۹). از طرف دیگر، در مقادیر pH بالاتر از ۴، گونه‌های محلول یون آهن II کاهش می‌یابد و به صورت $Fe(oH)_3$ رسوب می‌کند و منجر به کاهش راندمان می‌گردد. در pH بالاتر از ۷ نیز H_2O_2 به سرعت تجزیه و از چرخه فرایند حذف می‌گردد (۳۹)؛ در حالی که در ۳ = pH، با توجه به فرم آهن موجود در محلول و غلظت H_2O_2، واکنش ۱ انجام و مقادیر بالاتری رادیکال هیدروکسیل تولید می‌گردد. Karale و همکاران در مطالعه خود بالاترین راندمان حذف را در ۳ = pH گزارش کردند (۴۰). در تحقیقات Vaishnave و همکاران (۴۱) و Pastrana-Martinez و همکاران (۴۲) نیز در محدوده‌های بالاتر یا پایین‌تر از pH بهینه، کاهش راندمان عملکرد واکنش فنتون مشاهده مشاهده گردید که با نتایج بررسی حاضر همخوانی داشت.

تأثیر زمان بر راندمان فرایند فنتون: پس از بهینه‌سازی مقادیر pH، پژوهش حاضر در زمان واکنش ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۷۵ و ۱۲۰ دقیقه و pH بهینه (برابر با ۳) و نسبت مولی ثابت H_2O_2/Fe^{2+} برابر با ۸ انجام شد. در این مرحله، غلظت اولیه شاخص‌های COD، TKN و TP در نمونه مورد آزمایش به ترتیب ۲۷۰۵، ۹۵/۰ و ۲۶/۵ میلی‌گرم بر لیتر بود. نتایج حاکی از آن است که واکنش فنتون در مقابل زمان از دو بخش تشکیل شده است و سرعت اکسیداسیون فنتون در ۳۰ دقیقه اول بسیار سریع بود و پس از آن، واکنش با سرعت بسیار کمتری ادامه یافت. نتایج مطالعات نشان داده است که در بخش اول فرایند، به علت بالا بودن غلظت H_2O_2 و یون‌های آهن (Fe^{2+})، واکنش ۱ به سرعت انجام می‌شود و حجم زیادی رادیکال هیدروکسیل و یون فریک (Fe^{3+}) تولید می‌نماید ($K = 53\text{-}76M^{-1}S^{1}$) (۴۳، ۱۶). در بخش دوم واکنش، یون فریک تولید شده در واکنش ۱ با باقی‌مانده H_2O_2 ترکیب می‌گردد و مقداری یون آهن II (Fe^{2+}) و رادیکال هیدرو پروکسیل (HO_2) تولید می‌کند (واکنش ۲) (۴۴، ۱۸).

از آن‌جایی که ثابت سرعت واکنش ۲ ($K = 0.001–0.01M^{-1}S^{-1}$) از سرعت واکنش ۱ کمتر است و از طرف دیگر، رادیکال هیدروپروکسیل تولید شده در واکنش ۲ پتانسیل اکسیداسیون کمتری نسبت به رادیکال هیدروکسیل دارد، بخش دوم واکنش فنتون با سرعت کمتری انجام می‌شود (۴۳، ۱۶). شکوهی و همکاران در تحقیق خود جهت حذف بیس‌فنل با استفاده از نانوذرات آهن اصلاح شده و کاربرد آن در فرایند فنتون، به این نتیجه رسیدند که راندمان حذف با افزایش زمان واکنش رابطه مستقیمی دارد و بالاترین راندمان فرایند در ۱۲۰ دقیقه گزارش گردید (۴۵). میران‌زاده و همکاران در پژوهش خود به این نتیجه رسیدندکه راندمان فرایند فنتون جهت کاهش حجم لجن، تا زمان واکنش ۳۰ دقیقه از سرعت بالایی برخوردار است و پس از آن، اثر زمان واکنش بر بهبود راندمان فرایند کاهش می‌یابد (۲۴). با توجه به این که در مطالعه حاضر حداکثر راندمان فرایند در زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه اتفاق افتاده است، این زمان به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد.

اثر غلظت H2O2 بر راندمان فرایند فنتون: از آن جهت که H_2O_2 منبع تولید رادیکال هیدروکسیل محسوب می‌شود و هزینه اصلی فرایندهای فنتونی نیز مربوط به واکنشگر H_2O_2 می‌باشد، بهینه‌سازی این شاخص حایز اهمیت است (۴۶، ۴۳). نتایج تحقیقات نشان داده است که H_2O_2 خود نیز اکسیدکننده است و دارای پتانسیل اکسیداسیون ۱/۸ ولت در pH برابر با صفر و ۰/۸۷ وفت در pH برابر با ۱۴ می‌باشد (۱۹، ۱۴). هرچند H_2O_2 به عنوان یک اکسیدکننده قوی شناخته می‌شود، اما نسبت به رادیکال هیدروکسیل توانایی اکسیدکنندگی کمتری دارد (۱۹). جهت تعیین اثر غلظت H_2O_2 بر راندمان فرایند فنتون پساب فرایند انعقاد فاضلاب لبنی، ابتدا شاخص‌های pH و زمان واکنش در مقادیر بهینه تنظیم شد وغلظت یون آهن II در این مرحله ثابت و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شد. سپس مقادیر ۵۰، ۲۰۰، ۳۵۰، ۵۰۰، ۶۵۰ و ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر H_2O_2 به نمونه اضافه گردید. در این مرحله، غلظت اولیه شاخص‌های COD، TKN و TP در نمونه مورد آزمایش به ترتیب ۲۵۸۴، ۱۱۱ و ۳۷ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. نتایج نشان داد که بیشترین راندمان حذف شاخص‌های مورد بررسی در غلظت ۶۵۰ میلی‌گرم بر لیتر H_2O_2 می‌باشد. همچنین، بر اساس نتایج، استفاده از مقادیر کمتر H_2O_2، راندمان فرایند را به شدت کاهش می‌دهد و افزودن H_2O_2 در مقادیر بالاتر از ۶۵۰ میلی‌گرم بر لیتر نیز سبب کاهش راندمان می‌گردد.

نتایج مطالعات می‌دهد که کاربرد H_2O_2 در مقادیر بالاتر از حد بهینه، سبب کاهش غلظت رادیکال هیدروکسیل می‌گردد. در واقع، H_2O_2 اضافی به عنوان تخریب‌گر عمل می‌نماید و از طریق واکنش ۳، با رادیکال هیدروکسیل ترکیب می‌شود و آن را به رادیکال‌هایی با پتانسیل اکسیداسیون کمتر تبدیل می‌کند (۴۳، ۱۸). علاوه بر این، با افزودن مقادیر بالاتر H_2O_2، ممکن است H_2O_2 اضافی به آب و اکسیژن تبدیل شود و هزینه فرایند را افزایش دهد (۴۷). بنابراین، غلظت ۶۵۰ میلی‌گرم بر لیتر H_2O_2 به عنوان غلظت بهینه در نظر گرفته شد. در تحقیقات شکوهی و همکاران (۴۵) و ملکوتیان و اسدی (۴۸)، با افزایش یا کاهش غلظت H_2O_2 از غلظت بهینه، راندمان فرایند کاهش یافت که با نتایج پژوهش حاضر مطابقت داشت.

اثر غلظت Fe2+ بر راندمان فرایند فنتون: H_2O_2 به تنهایی قادر به اکسیداسیون بسیاری از مواد نیست و بر اساس نتایج مطالعات صورت گرفته، Fe^{2+} مهم‌ترین کاتالیست فرایند تجزیه H_2O_2 جهت تولید رادیکال هیدروکسیل است (۴۳). در این مرحله از آزمایش، ابتدا شاخص‌های زمان

واکنش، PH و غلظت H_2O_2 در مقادیر بهینه تنظیم گردید و سپس مقادیر مختلف Fe^{2+} (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) به نمونه اضافه شد. شاخص‌های COD، TKN و TP در نمونه مورد آزمایش به ترتیب ۲۸۲۳، ۸۶ و ۲۹ میلی‌گرم بر لیتر بود. نتایج نشان داد که افزایش غلظت Fe^{2+} از ۵۰ به ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، موجب افزایش راندمان فرایند می‌شود؛ در حالی که در مقادیر بالاتر، راندمان کاهش می‌یابد. هنگامی که Fe^{2+} در مقادیر بیشتر از غلظت بهینه به محلول اضافه گردد، با شرکت در واکنش ۴، رادیکال هیدروکسیل تولید شده را تخریب می‌نماید (۴۹، ۱۸). علاوه بر این، Fe^{3+} تولید شده در واکنش ۴ می‌تواند از طریق واکنش ۲، با H_2O_2 واکنش دهد و Fe^{2+} و هیدروپروکسیل (HO_2) تولید نماید و سبب مصرف بیشتر پراکسید باقی مانده شود (۱۸). ضمن این که افزایش غلظت Fe^{2+} در مقادیر بالاتر از مقدار بهینه، موجب افزایش میزان حجم لجن تولیدی می‌گردد (۵۱، ۵۰). البته باید به این نکته توجه داشت که تولید رادیکال هیدروکسیل، تابعی از غلظت Fe^{2+} و H_2O_2 و نسبت مولی H_2O_2/Fe^{2+} می‌باشد (۳۸). در مطالعه حاضر با توجه به مقادیر بهینه شده Fe^{2+} و H_2O_2، نسبت مولی بهینه H_2O_2/Fe^{2+} برابر با ۷/۱۱ به دست آمد.

در تحقیق Boumechhour و همکاران که با هدف تصفیه شیرابه زباله با استفاده از فنتون و انعقاد انجام گردید، نسبت مولی بهینه H_2O_2/Fe^{2+} برابر با ۴ گزارش گردید (۲۳)؛ در حالی که در پژوهش غفاری و همکاران که با هدف بررسی کارایی حذف تتراسایکلین از فاضلاب مصنوعی با استفاده از فرایند فنتون انجام گرفت، نسبت مولی بهینه ۱۱/۲۷ به دست آمد (۵۲). این تفاوت‌ها ممکن است به دلیل تفاوت در شیمی فاضلاب‌ها و میزان ترکیبات مداخله‌کننده در فرایند مانند کربنات‌ها، بی‌کربنات‌ها و.. باشد و همین مسأله لزوم بهینه‌سازی فرایند و استفاده از طرح‌های پایلوت را برای فاضلاب‌های متفاوت اثبات می‌کند (۵۳). در مطالعات شکوهی و همکاران (۴۵) و مهردادی و همکاران (۲۲)، با افزایش غلظت، افزایش راندمان فرایند گزارش گردید که با نتایج تحقیق حاضر همسو بود.

شرایط کلی اجرای آزمایش و راندمان فرایندهای انعقاد و اکسیداسیون فنتون در جدول ۲ ارایه شده است.

جدول ۲. راندمان فرایندهای انعقاد شیمیایی و فنتون بر روی فاضلاب محصولات لبنی

شاخص‌های مورد سنجش	فرایند انعقاد در شرایط بهینه		فرایند فنتون بر روی پساب انعقاد لبنی	
	غلظت اولیه	غلظت نهایی	غلظت اولیه	غلظت نهایی
COD	۵۱۸۶	۲۸۲۳	۲۸۲۳	٤٤١
TKN	۱۵۸	۸۶	۸۶	۳۷
TP	٤۳	۲۹	۲۹	۷/۵

COD: Chemical oxygen demand; TKN: Total Kjeldahl nitrogen; TP: Total phosphorus

غلظت‌ها بر اساس میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است.

نتیجه‌گیری

بیشترین راندمان حذف شاخص‌های COD، TKN و TP در فرایند ترکیبی انعقاد شیمیایی و فنتون، با کاربرد غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر PAC جهت فرایند انعقاد و به دنبال آن، pH = ۳، زمان واکنش ۱۲۰دقیقه، غلظت ۶۵۰ میلی‌گرم بر لیتر H_2O_2 و غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر یون Fe^{2+} جهت فرایند فنتون بود.

در این شرایط، راندمان نهایی در شاخص‌های COD، TKN و TP به ترتیب ۹۱/۷، ۷۶/۶ و ۸۲/۶ درصد به دست آمد. هرچند نتایج نشان داد که در شرایط آزمایش، هیچ کدام از شاخص‌های مورد ارزیابی به استاندارد زیست محیطی تخلیه پساب نرسیده است، اما با توجه به درصد حذف شاخص‌های فوق، فرایند ترکیبی انعقاد شیمیایی و اکسیداسیون فنتون می‌تواند به عنوان فرایند مؤثری جهت کاهش غلظت نیتروژن و فسفر پساب کارخانجات لبنی مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر برگرفته از طرح تحقیقاتی با شماره ۶۷۰۴، مصوب شورای پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی زاهدان می‌باشد و با حمایت مالی دانشگاه مذکور انجام شد. بدین وسیله نویسندگان از تمامی کسانی که در انجام این مطالعه همکاری نمودند، تشکر و قدردانی به عمل می‌آورند.

References

1. Tchamango S, Nanseu-Njiki CP, Ngameni E, Hadjiev D, Darchen A. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. Sci Total Environ 2010; 408(4): 947-52.
2. Andrade LH, Mendes FDS, Espindola JC, Amaral MCS. Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor. Sep Purif Technol 2014; 126: 21-9.
3. Shete BS, Shinkar NP. Dairy industry wastewater sources, characteristics & its effects on environment. Int J Curr Eng Technol 2013; 3(5): 1611-5.
4. Robinson B. Environmental guidelines for the dairy processing industry. Melbourne, Australia: Environment Protection Authority; 1997.
5. Milani FX, Nutter D, Thoma G. Invited review: Environmental impacts of dairy processing and products: a review. J Dairy Sci 2011; 94(9): 4243-54.
6. Danalewich JR, Papagiannis TG, Belyea RL, Tumbleson ME, Raskin L. Characterization of dairy waste streams, current treatment practices, and potential for biological nutrient removal. Water Res 1998; 32(12): 3555-68.
7. Correll DL. The Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review. J Environ Qual 1998; 27(2): 261-6.
8. Zhang Y, Gao Y, Kirchman DL, Cottrell MT. Biological regulation of pH during intensive growth of phytoplankton in two eutrophic estuarine waters. Mar Ecol Prog Ser 2019; 609: 87-99.
9. San Diego-McGlone ML, Azanza RV, Villanoy CL, Jacinto GS. Eutrophic waters, algal bloom and fish kill in fish farming areas in Bolinao, Pangasinan, Philippines. Mar Pollut Bull 2008; 57(6-12): 295-301.

10. DeMartino AW, Kim-Shapiro DB, Patel RP, Gladwin MT. Nitrite and nitrate chemical biology and signalling. Br J Pharmacol 2019; 176(2): 228-45.
11. Tikariha A, Sahu O. Study of Characteristics and Treatments of Dairy Industry Waste Water. J Appl Environ Microbiol 2014; 2(1): 16-22.
12. Perdigon-Melon JA, Carbajo JB, Petre AL, Rosal R, Garcia-Calvo E. Coagulation-Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. J Hazard Mater 2010; 181(1-3): 127-32.
13. Tisa F, Abdul Raman AA, Wan Daud WMA. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review. J Environ Manage 2014; 146: 260-75.
14. Liu H, Chen Q, Yu Y, Liu Z, Xue G. Influence of Fenton's reagent doses on the degradation and mineralization of H-acid. J Hazard Mater 2013; 263(Pt 2): 593-9.
15. Santos C, Lucas MS, Dias AA, Bezerra RM, Peres JA, Sampaio A. Winery wastewater treatment by combination of Cryptococcus laurentii and Fenton's reagent. Chemosphere 2014; 117: 53-8.
16. Burbano AA, Dionysiou DD, Suidan MT, Richardson TL. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent. Water Res 2005; 39(1): 107-18.
17. Yahya MS, Oturan N, El Kacemi K, El Karbane M, Aravindakumar CT, Oturan MA. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-Fenton process: Kinetics and oxidation products. Chemosphere 2014; 117: 447-54.
18. Riano B, Coca M, Garcia-Gonzalez MC. Evaluation of Fenton method and ozone-based processes for colour and organic matter removal from biologically pre-treated swine manure. Chemosphere 2014; 117: 193-9.
19. Xu XR, Zhao ZY, Li XY, Gu JD. Chemical oxidative degradation of methyl tert-butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent. Chemosphere 2004; 55(1): 73-9.
20. Gong C, Jiang J, Li D. Ultrasound coupled with Fenton oxidation pre-treatment of sludge to release organic carbon, nitrogen and phosphorus. Sci Total Environ 2015; 532: 495-500.
21. Grotzner M, Melchiors E, Schroeder LH, dos Santos AR, Moscon KG, de Andrade A, et al. Pulp and Paper Mill Effluent Treated by Combining Coagulation-Flocculation-Sedimentation and Fenton Processes. Water Air Soil Pollut 2018; 229: 364-71.
22. Mehrdadi N, Nabi Bidhendi G, Roudbari A, Nazemi S. Using the fenton process to reduce the volume of the biological sludge in dairy industries. Knowledge Health 2017; 12(3): 48-54. [In Persian].
23. Boumechhour F, Rabah K, Lamine C, Said BM. Treatment of landfill leachate using F enton process and coagulation/flocculation. Water Enviro J 2013; 27(1): 114-9.
24. Miranzadeh MB, Mazaheri-Tehrani A, Tavakoli Z, Gilasi HR. Comparing the efficiency of fenton and ozonation with fento-ozonation process in excess sludge reduction. J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 25(132): 166-76. [In Persian].
25. American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater. Washington, DC: American Public Health Association; 2005.
26. Zazouli Ma, Yosefi Z, Eslami A, Bagheri Ardebilian M. Evaluation of the different fenton processes combined with coagulation- flocculation pretreatment in landfill leachate treatment. Toloo-E-Behdasht 2012; 11(2): 83-97. [In Persian].
27. Can OT, Kobya M, Demirbas E, Bayramoglu M. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. Chemosphere 2006; 62(2): 181-7.
28. Kushwaha JP, Chandra Srivastava V, Mall ID. Treatment of dairy wastewater by inorganic coagulants: Parametric and disposal studies. Water Res 2010; 44(20): 5867-74.
29. Gong YW, Zhang HX, Cheng XN. Treatment of dairy wastewater by two-stage membrane operation with ultrafiltration and nanofiltration. Water Sci Technol 2012; 65(5): 915-9.
30. Seesuriyachan P, Kuntiya A, Sasaki K, Techapun C. Biocoagulation of dairy wastewater by Lactobacillus casei TISTR 1500 for protein recovery using micro-aerobic sequencing batch reactor (micro-aerobic SBR). Process Biochem 2009; 44(4): 406-11.
31. Yazdanbakhsh A, Mahdipour F, Ghanbari F, Zamani A, Sharifimaleksari H, Safdari M. Survey and comparison of aluminum sulfate and poly aluminum chloride (PAC) in olive oil mill wastewater treatment. Toloo e Behdasht 2012; 11(2): 98-106. [In Persian].
32. Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Farzadkia M, Ownagh K, Jaafari Mansurian H. Application of Combined Chemical Coagulation-Electro Coagulation Process for Treatment of the Zahedan Cattle Slaughterhouse Wastewater. Iran J Health Environ 2012; 5(3): 283-94. [In Persian].
33. Yazdanbakhsh AR, Manshouri M, Sheikhmohammadi A, Sardar M. Investigation the efficiency of combined coagulation and advanced oxidation by Fenton process in the removal of clarithromycin antibiotic cod. Water and Wastewater 2012; 23(2): 22-9. [In Persian].
34. Taghipour A, Mahvi A, Vaezi F, Nabizade R, Dehghanzade R. Study the efficiency of the combined system of coagulation and flocculation/ozonation in treatment of fresh landfill leachates in Tabriz City. Iran J Health Environ 2011; 4(1): 57-64. [In Persian].
35. Ghafari S, Aziz HA, Isa MH, Zinatizadeh AA. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation-flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum. J Hazard Mater 2009; 163(2-3): 650-6.
36. Wu Y, Zhou S, Qin F, Zheng K, Ye X. Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. J Hazard Mater 2010; 179(1-3): 533-9.
37. Zhang H, Wu X, Li X. Oxidation and coagulation removal of COD from landfill leachate by Fered□Fenton process. Chem Eng J 2012; 210: 188-94.

38. Farrokhi M, Mesdaghinia AR, Naseri S, Yazdanbakhsh AR. Oxidation of Pentachlorophenol by Fenton's Reagent. Iran J Public Health 2003; 32(1): 6-10. [In Persian].
39. Yazdanbakhsh AR, Sheikhmohammadi A, Sardar M, Manshori M. Investigation of combined coagulation and advanced oxidation process efficiency for the removal of Clarithromycin from wastewater. Yafteh 2011; 13(1): 7-16. [In Persian].
40. Karale RS, Manu B, Shrihari S. Fenton and photo-Fenton oxidation processes for degradation of 3-aminopyridine from water. APCBEE Procedia 2014; 9: 25-9.
41. Vaishnave P, Kumar A, Ameta R, Punjabi PB, Ameta SC. Photo oxidative degradation of azure-B by sono-photo-Fenton and photo-Fenton reagents. Arabian Journal of Chemistry 2014; 7(6): 981-5.
42. Pastrana-Martinez LM, Pereira N, Lima R, Faria JL, Gomes HT, Silva AMT. Degradation of diphenhydramine by photo-Fenton using magnetically recoverable iron oxide nanoparticles as catalyst. Chemical Engineering Journal 2015; 261: 45-52.
43. Wu Y, Zhou S, Qin F, Peng H, Lai Y, Lin Y. Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation. Process Saf Environ Prot 2010; 88(4): 276-84.
44. Galano A. Mechanism and kinetics of the hydroxyl and hydroperoxyl radical scavenging activity of N-acetylcysteine amide. Theor Chem Acc 2011; 130: 51-60.
45. Shokoohi R, Mahmoudi M M, Aazami Ghilan R. Efficiency of Magnetic Nanoparticles Modified with Sodium Alginate for Removal of Bisphenol A from Aqueous Solutions Using heterogeneous Fenton Process. J Mazandaran Univ Med Sci 2017; 27(148): 88-99. [In Persian].
46. Dutta K, Mukhopadhyay S, Bhattacharjee S, Chaudhuri B. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. J Hazard Mater 2001; 84(1): 57-71.
47. Malakoutian M, Jafarzadeh Haghighifard N, Ahmadian M, Loloei M. Influence of Fenton process on treatability of Kerman city solid waste leachate. Iran J Health Environ 2010; 3(2): 123-34. [In Persian].
48. Malakootian M, Asadi M. Efficiency of fenton oxidation process in removal of phenol in aqueous solutions. Water and Wastewater 2011; 22(3): 46-52. [In Persian].
49. Oturan MA, Oturan N, Edelahi MC, Podvorica FI, Kacemi KE. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. Chem Eng J 2011; 171(1): 127-35.
50. Deng Y, Englehardt JD. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. Water Res 2006; 40(20): 3683-94.
51. Kavitha V, Palanivelu K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. Chemosphere 2004; 55(9): 1235-43.
52. Ghaffari Y, Mahvi A, Alimohammadi M, Nabizadeh R, Mesdaghinia A, Kazemiza L. Evaluation of Fenton Process Efficiency in Removal of Tetracycline from Synthetic Wastewater. J Mazandaran Univ Med Sci 2017; 27(147): 291-305. [In Persian].
53. Tchobanoglous G. Advanced Wastewater Treatment. In: Tchobanoglous G, Louis Burton F, Stensel D, Editors. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. New York, NY: McGraw-Hill Education; 2003. p. 1035-205.