

بررسی و مقایسه حذف رنگزای Acid Red 37 با فرآیندهای الکتروفنتون و الکتروکواگولاسیون

مینا رضائی^۱، سیده فخر حسینی شکرابی^{۲*}، مهدی ورسه‌ای^۳ و عبدالله سمیعی بیرق^۱

^۱ مری‌گروه معدن و محیط‌زیست، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

^۲ مری‌گروه تکنولوژی نساجی، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

^۳ استادیار دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، گروه مهندسی نساجی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۹/۲۷

تاریخ دریافت: ۹۴/۵/۲۴

Investigating and Comparing Removal of Acid Red 37 with the Electrofenton and Electrocoagulation Processes

Mina Rezaei,¹ Farokh Hosseini Shekarabi,^{2*} Mehdi Varsei³ & Abdoullah Samiee Bayragh¹

¹Lecturer, Department of Mining and Environment, Iranian Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Branch of Amirkabir, Tehran, Iran

²Lecturer, Department of Textile Technology, Iranian Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Branch of Amirkabir, Tehran, Iran

³Assistant Professor, Department of Textile Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Abstract

Wastewater from the textile industry, especially that containing azo compounds, often contains toxic materials that persist in the environment. Therefore, it is necessary to evaluate the performance of various methods for their removal. Acid red 37 combinations represent a single structure in the azo dyes which have already been widely used in the textile industry. The purpose this study is the optimization of effective factors and investigation performance of the electrofenton and electrocoagulation methods in synthetic wastewater for Acid Red 37 dye removal from aqueous solutions. In this study, synthetic wastewater was formed from Acid Red 37 dye and pilot Scale and the concentration, pH, electrical density and temperature parameters were investigated. Ultimately the optimum conditions were determined as well as the amount of energy consumption at 90 percent efficiency. To investigate the pollutant degradation GC-Mass was used and the results show that both methods had the ability to remove Acid Red 37. Electrocoagulation was found to be more efficient than the electrofenton method; respectively, the optimum conditions for removal by the electrofenton and electrocoagulation methods were pH=3, time=120 min, density- 30 mA.cm², concentration=50 mg/L, consumption energy 142.8 KWh/Kg Dye and pH=7 time=120 min, density- 30 mA.cm², concentration=150 mg/L, consumption energy 130.2 KWh/Kg Dye. These results show that the electrocoagulation method was better than electrofenton with its high ability for removal Acid Red 37.

Keywords: Textile, Acid Red 37, Electrofenton, Electrocoagulation, GC-Mass.

چکیده

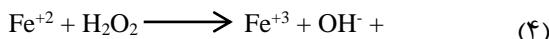
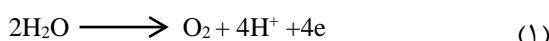
فاضلاب‌های رنگی صنایع نساجی بهویژه ترکیبات آزو معمولاً حاوی مواد سمی و پایدار در محیط‌زیست هستند. بنابراین بررسی کارایی روش‌های متعدد در حذف آن‌ها ضروری است. ترکیب رنگ Acid red 37 از نظر ساختار در گروه رنگ‌های منوآزو قرار دارد که اکنون در صنایع نساجی کاربرد وسیعی یافته است. هدف از این تحقیق بهینه سازی عوامل مؤثر و مقایسه روش‌های الکتروفنتون و الکتروکواگولاسیون در حذف Acid Red 37 است. در این تحقیق فاضلاب مورد آزمایش از نوع سنتزی و رنگ Acid Red 37 تهیه و در مقایس پایلوت انجام شد. پارامترهای مؤثر مانند غلظت، pH، دانسیتیه جریان الکتریکی و دما بر کارایی هر دو فرایند بررسی و در نهایت مقادیر بهینه هر یک از پارامترها و میزان انرژی مصرفی در راندمان ۹۰ درصد تعیین شد. در نهایت، برای بررسی تجزیه آلاندنه و ترکیبات تولیدی، آلتیز GC-Mass صورت گرفت. شرایط بهینه برای حذف آلاندنه در روش الکتروفنتون شامل pH = ۳، مدت زمان واکنش ۱۶۰ دقیقه، دانسیتیه جریان الکتریکی معادل ۳۰ mA/cm² در غلظت ۵۰ mg/L با میزان انرژی مصرفی ۱۴۲/۸ بود. در روش الکتروکواگولاسیون pH = ۷، مدت زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه، دانسیتیه جریان الکتریکی معادل ۳۰ mA/cm² در غلظت ۱۵۰ mg/L با میزان انرژی مصرفی ۱۳۰/۲ KWh/Kg Dye removal بود. نتایج حاصل نشان داد که هر دو روش قابلیت حذف Acid red 37 را دارند اما روش الکتروکواگولاسیون نسبت به الکتروفنتون راندمان بالاتری دارد و می‌تواند به عنوان گزینه برتر معرفی شود.

کلمات کلیدی: نساجی، Acid red 37، الکتروفنتون، الکتروکواگولا سیون، GC-Mass

* Corresponding Author. E-mail Address: F_hosseini@aut.ac.ir

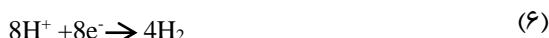
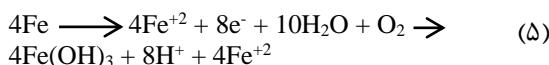
۱- مقدمه

کاربرد اکسیدا سیون پیشرفت‌هه الکترو شیمیایی که ترکیبی از تولید الکتروشیمیایی H_2O_2 و فرایند فنتون^۱ است به علت اثر هم‌افزایی و همچنین رفع مشکلات فنتون، متداول است. با شروع واکنش‌ها و الکتولیز آب (واکنش ۱)، واکنش‌های احیاء اکسیژن در کاتد رخ می‌دهد که طی آن H_2O_2 نیز تولید می‌شود (واکنش ۲). با افزودن یون‌های آهن دوظرفیتی به نمو نه نیز یون‌های فریک تولید (واکنش ۳) و به این ترتیب با واکنش H_2O_2 با یون‌های Fe^{2+} (واکنش ۴)، رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل تولید می‌شود و فرایند اکسیداسیون شیمیایی اتفاق می‌افتد [۱۲].



OH^\bullet

در فرایند الکتروکوگلاسیون^۳ نیز با ایجاد جریان الکتریکی بین الکترودها با توجه به واکنش‌هایی که در آند و کاتد رخ می‌دهد، پیش‌سازهای لازم برای تولید منعقدکننده‌های هیدروکسیل فلزی و درنتیجه حذف آلاینده‌ها در محل واکنش تولید می‌شود. به طور عمده این فرایند شامل تولید ماده منعقدکننده در اثر اکسیداسیون آن‌د^۵، ناپایدارسازی آلاینده‌ها^۶ و متراکم شدن و تشکیل لخته^۷ است [۱۳ و ۱۴]. واکنش‌های اصلی فرایند به شرح زیر است.

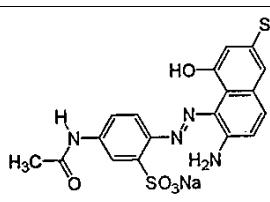


خندگار و ساروها در سال ۲۰۱۳ فاضلاب نساجی را با روش الکترو شیمیایی تصفیه دادند. در شرایط بهینه رنگزای Acid Red 131 با الکترودهای آلومینیومی با غلظت L/mg ۱۰ و pH ۱۱ و در $min\ ۱۲۰$ راندمان ۹۸ درصد به دست آمد [۱۵]. تک و همکارانش در سال ۲۰۱۵ توسط فرایند الکتروکوگلاسیون حذف رنگ و COD را مطالعه کردند. راندمان حذف در شرایط بهینه راهبری دانسته

همه ساله در حدود ۱۰ هزار نوع رنگ مصنوعی برای استفاده در صنایع مختلف تولید می‌شود که در این بین میزان رنگ مصرفی در صنایع نساجی ۱۰ درصد و در دیگر صنایع حدود ۲ درصد است [۱]. این صنعت نسبت به سایر صنایع آب فراوانی مصرف (در حدود ۱۰۰-۲۰۰ لیتر آب به ازای تولید ۱ کیلوگرم منسوجات) و حجم زیادی فاضلاب حاوی رنگ تولید می‌کند [۲ و ۳]. از خصوصیات فاضلاب این صنایع می‌توان به COD بالا، pH، جامدات محلول، دما و غیره اشاره کرد. اما بارزترین مشخصه فاضلاب صنایع نساجی، وجود رنگ در پساب این صنایع است [۴]. حذف رنگ از فاضلاب صنایع نساجی به علت قابلیت پایداری بالا و توانایی کم تجزیه بیولوژیکی یکی از مشکلات اصلی این صنایع محاسب می‌شود. ترکیبات رنگی که در گروه رنگ‌های اسیدی قرار دارند به ویژه Acid red 37 از عوامل مؤثر در بیماری‌های پوستی، تنفسی و سرطان‌زایی هستند و در صورت تخلیه به منابع آبی، بر اکوسیستم منطقه تأثیر محرکی می‌گذارند، بنابراین باید پیش از تخلیه به محیط‌زیست حذف شوند. هرچند که معمولاً غلظت رنگ خروجی از واحدهای مختلف صنایع نساجی به طور معمول از کمتر ۱ ppm است، اما با چشم قابل رویت بوده و درجه خلوص، شفافیت و انحلال گازها در آب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. همچنین از توان فتو سنتز گیاهان آبی می‌کاهد و بر سلامت گونه‌های جانوری نیز مؤثر است [۵]. بنابراین دفع آن‌ها به درون آب های پذیر نده نه تنها بر جنبه های زیبایی شنا سی تأثیر می‌گذارد بلکه منجر به مشکلات جدی زیست‌محیطی نیز می‌شود [۶ و ۷]. حذف رنگ از طریق روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و یا تلفیقی از آن‌ها امکان پذیراست. از جمله این روش‌ها می‌توان به جذب، فیلتراسیون غشایی و امواج اولتراسونیک، تبادل یونی، الکتولیز، اکسیداسیون پیشرفت‌هه و یا استفاده از جلبک، قارچ و باکتری اشاره کرد [۸، ۹ و ۱۰]. روش‌های فوق به علت مشکلاتی از قبیل تزریق مواد شیمیایی و تولید حجم زیاد لجن که خود مشکلات تصفیه و دفع لجن را در پی دارد، چندان متعارف نیست [۱۱]. اخیراً روش‌های اکسیدا سیون شیمیایی به دلیل سازگاری آن با محیط‌زیست به عنوان روش مناسبی برای تصفیه فاضلاب صنایع نساجی، مورد توجه قرار گرفته است. این روش نسبت به سایر روش‌ها برای رنگزدایی دارای مزایایی از قبیل کاربرد تجهیزات ساده‌تر، سرعت عملکرد بالا و زمان‌ماند کوتاه است [۱۰]. در حال حاضر

جریان $3/5 \text{ cm}^3/\text{min}$ و نسبت به هم $2/75$ سانتی متر در نظر گرفته شد. پیش از شروع آزمایش ها الکتروولیز، هواهی با میزان Pumpdrive ۵۰۰۱ L/min از طریق حباب ساز مدل RE که در کف راکتور تعییه شده بود وارد سیستم شد که علاوه بر تأمین هوا مورد نیاز منجر به ایجاد شرایط اختلاط کامل نیز می شد. برای اندازه گیری جریان مصرفی از دستگاه DEC ۳۳۰ FC Taiwan DEC جadasازی مواد و ذرات با مدل CE ۱۴۵ استفاده شد.

جدول ۱- مشخصات رنگ [۲۲] Acid Red 37

Acid Red 37	مشخصات
	ساختار شیمیایی
$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ ۵۲۴/۴۴	فرمول مولکولی وزن مولکولی (g/mol)
۵۱۳ nm	طول موج (λ_{max})

جدول ۲- محدوده پارامترهای اصلی برای آزمایش در فرایند الکتروفنتون و الکتروکواگولاسیون

محدوده آزمایش	پارامترها	pH	غلظت های ماده رنگزا (mg/L)	دما (C)	دانسیته جریان (mA/cm^2)
۱۱ و ۹، ۷، ۵، ۳				۲۰۰، ۱۵۰، ۱۰۰ و ۵۰	
					۳۰، ۲۰، ۱۰
					۱۵، ۲۵، ۴۰ و ۳۵

۲-۲- روش انجام آزمایش

با توجه به سنتری بودن فاضلاب، نمونه ها در چهار غلظت مطابق جدول ۲ از پودر رنگ Acid Red 37 توسط آب مقطر دو بار تقطیر تهیه شدند. منحنی جذب در غلظت های مشخص شده تو سطح دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۵۱۳nm رسم شد و برای تعیین میزان بهینه هر یک از پارامتر ها (غلظت رنگزا، pH، دانسیته جریان الکتریکی، دما و میزان انرژی مصرفی)، فاضلاب مصنوعی با مشخصات مورد نظر در داخل راکتور تهیه و از همزن مغناطیسی برای ایجاد اختلاط لازم به حدی که تلاطم ایجاد نکند، استفاده شد. فواصل نمونه برداری هر ۲۰ دقیقه یکبار در محدوده صفر تا ۲۴۰ دقیقه بود. الکترودها با استفاده از سیم تک قطبی به منبع تغذیه جریان مستقیم برق متصل

جریان $8 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ، pH = ۸، مدت زمان 30 دقیقه و با غلظت 1 g/L NaCL به ترتیب $۹۳/۶$ و $۹۵/۲$ درصد به دست آمد [۱۶]. لتو و همکارانش در سال ۲۰۱۵ راندمان حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از الکتروکواگولاسیون و جاذب پوسٹ موز را در حدود ۹۹ درصد به دست آوردن [۱۷]. یحیا و همکارانش در سال ۲۰۱۵ به حذف یون کروم با استفاده از فرایند الکتروکواگولاسیون با الکترودهای آهنی پرداختند که براساس آن، شرایط بهینه حذف $\text{Cr}^{۲+}/\text{Cr}^{۳+}$ یون کروم شامل دانسیته جریان $۰/۵ \text{ mg/L}$ و $\text{pH} = ۱/۵$ به دست آمد [۱۸]. آلمدا و همکارانش در سال ۲۰۱۴ با استفاده از تلفیق روش های فتوالکترو کاتالیستی، الکتروفنتون و فتوآند Pt/TiO₂NTs سعی در افزایش تجزیه رنگ آزو داشتند [۱۹]. کانداسامی و همکاران در سال ۲۰۱۵ با روش الکتروفنتون برای تصفیه فاضلاب پروش مرغ، شرایط بهینه، $\text{pH} = ۳$ ، دانسیته جریان ۲۰ ml/l ، $۱/۰ \text{ mA}/\text{cm}^2$ و مدت زمان ۳۰ دقیقه به دست آوردن. راندمان حذف کدورت و COD به ترتیب ۹۳ و ۹۷ درصد به دست آمد. میزان انرژی مصرفی در این تحقیق روشنایی $۰/۰۰۹ \text{ KWh/L}$ بود [۲۰]. بنابراین با توجه به مزایای فرایندهای الکتروشیمیایی در این پژوهش به مقایسه عملکرد فرایندهای الکتروکواگولاسیون و الکتروفنتون در حذف رنگ Acid Red 37، تعیین پارامترهای بهینه و بررسی میزان انرژی مصرفی در هر کدام از روش ها پرداخته و درنهایت روش مؤثر معرفی می شود.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد و تجهیزات

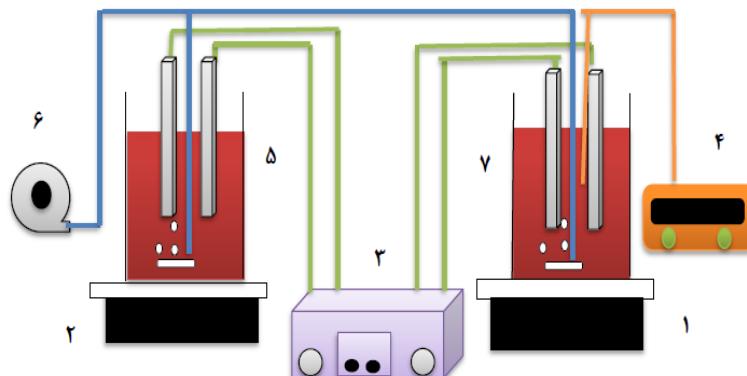
در این تحقیق از رنگزای Acid Red 37 استفاده شد. مشخصات این رنگزا در جدول ۱ ارائه شده است غلظت رنگزا با دستگاه اسپکتروفوتومتر Hach-DR ۴۰۰۰ مطابق با روش استاندارد ۲۱۱۰ C تعیین شد [۲۱]. برای انجام این آزمایش میزان جذب نور در طول موج حداکثر رنگزا بررسی و همچنین برای تعیین pH از دستگاه pH متر مدل PJ۳۰۰ ساخت شرکت Metrohm استفاده شد. برای تنظیم pH نمونه ها از ترکیب H_2SO_4 و NaOH با غلظت $۰/۱ \text{ M}$ استفاده شد. دو راکتور مکعبی شکل از جنس پلکسی گلاس با حجم $۲/۵ \text{ لیتر}$ برای انجام آزمایش ها انتخاب شد. تعداد ۲ عدد صفحه فلزی به عنوان الکترود برای الکتروکواگولاسیون و الکتروفنتون از جنس آهن، با سطح مؤثر $۹/۳ \text{ cm} \times ۱۰/۷ \text{ cm}$ در راکتورها تعیین شد. فاصله بین الکترودها از دیواره راکتور

مدت ۱۵ دقیقه استفاده شد درنهایت الکتروودها با آب شسته و برای انجام آزمایش‌های بعدی خشک شدند. برای محاسبه انرژی الکتریکی مصرفی از رابطه ۱ استفاده شد.

$$E = \frac{U * t * I}{V}$$

که در آن E میزان انرژی الکتریکی مصرفی (KWh/m³), t زمان واکنش (hr), U ولتاژ (V) و V حجم محلول (L) است. همچنین برای بررسی ترکیبات حاصل از تجزیه Acid Red 37 آنالیز GC-Mass با در نظر گرفتن شرایط بهینه روش‌های الکترووفنتون و الکتروکواگولاسیون در این تحقیق انجام شد. دستگاه GC-Mass، مارک Clarus SQ 8S (GC) Clarus 680 مدل PerkinElmer (Mass) که جداسازی کروماتوگرافی در ستون کاپیلاری (25 mm * 0/10 µm film thickness) با کاربرد گاز هلیم با دبی 0/5 mL/min بعنوان فاز متحرک مورد استفاده قرار گرفت.

شدن. پس از آماده‌سازی، نمونه‌ها را در راکتورهای حاوی الکتروود وارد کرده و دستگاه ترانسفورماتور در ولتاژ مورد نظر تنظیم شد. در فواصل زمانی مشخص از محلول موجود در راکتورها نمونه‌برداری و پس از ایجاد حالت سکون و عبور از کاغذ صافی واتمن و با استفاده از سانتریفیوژ نمونه‌ها، آنالیزها انجام شد. لازم به ذکر است که برای آغاز فرایند الکترووفنتون کاتالیزور Fe در محدوده تعیین شده به نمونه اضافه شد. برای ایجاد هدایت الکتریکی از ماده الکتروولیت سدیم کلرید ۰/۰۵ mol به نمونه‌ها استفاده شد و با برقراری جریان الکتریکی واکنش اکسیدا سیون الکترووفنتون آغاز شد. برای تعیین هر یک از پارامترهای بهینه، پارامترهای ذکر شده میزان انرژی مصرفی به منظور تعیین فرایند اقتصادی در راندمان حذف ۹۰ درصد بررسی شد. برای اطمینان از نتایج آزمایش‌ها، سه بار تکرار و نتایج حاصل به صورت میانگین گزارش شده است. همچنین برای خنک کردن الکتروودها پس از هر بار آزمایش از محلول اسید کلریدریک ۱۵ درصد به



۱- راکتور الکترووفنتون، ۲- راکتور الکتروکواگولاسیون، ۳- دستگاه تغذیه، ۴- تزریق کننده H_2O_2 ، ۵- الکتروود، ۶- پمپ تزریق کننده هوا، ۷- همزن مغناطیسی

شکل ۱- شماتیک پایلوت‌های مورد استفاده در این تحقیق

است [۲۳]. برای غلظت‌های مذکور میزان انرژی مصرفی در راندمان حذف ۹۰ درصد به ترتیب برابر $KWh/Kg Dye$ $174/34 removal$, $186/78$, $174/34 removal$, $145/67$, $174/34 removal$ درنتیجه غلظت $50 mg/L$ با درصد حذف $92/3$ در min با میزان انرژی مصرفی $KWh/Kg Dye$ 100 به عنوان مقدار بهینه در فرایند الکترووفنتون تعیین شد. همچنین نتایج حاصل از فرایند الکتروکواگولاسیون نیز نشان داد (شکل ۳) که سرعت حذف رنگزا با افزایش غلظت اولیه آن کاهش می‌یابد و برای دستیابی به راندمان حذف مناسب، مدت زمان بیشتری نیاز است. زیرا در یک دانسیته جریان الکتریکی ثابت، با توجه به

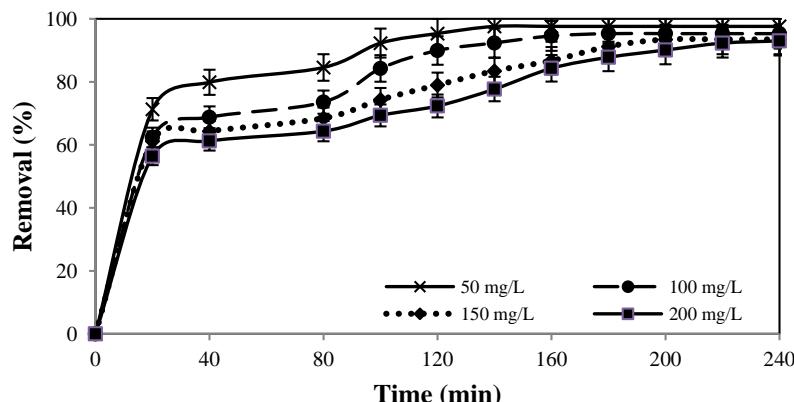
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین غلظت اولیه بهینه رنگزا

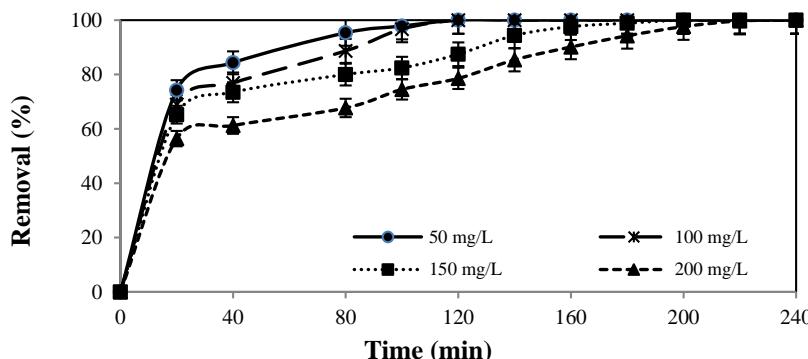
نتایج نشان می‌دهد که غلظت رنگ در راندمان حذف رنگزا تأثیرگذار است. براساس شکل ۲ بیشترین راندمان حذف در غلظت $50 mg/L$ به دست آمد. در ۲۰ دقیقه ابتدایی راندمان حذف در غلظت‌های 50 , 100 , 50 , 100 , 150 , 200 به ترتیب $71/3$, $65/2$, $61/2$, $56/4$ درصد حاصل شد. همان‌طور که در شکل‌های ۲ و ۳ ملاحظه شد طبق مشاهدات با افزایش غلظت، از $L mg/L$ به 200 , راندمان حذف، به علت ثابت بودن غلظت H_2O_2 کاهش یافت زیرا در این شرایط میزان رادیکال هیدروکسیل تولیدی ثابت بوده

مصرف انرژی برای انتخاب غلظت اولیه بهینه رنگزا براساس ملاحظات اقتصادی، در شکل ۴ ارائه شده است. برای غلظت‌های مذکور میزان انرژی مصرفی در راندمان حذف ۹۰ درصد به ترتیب برابر KWh/Kg Dye removal $163/67$ در مدت زمان $165/92$ و $172/2$ به دست آمد. در تحقیق حاضر غلظت اولیه $100 mg/L$ با راندمان حذف بیش از ۹۰ درصد رنگزا در مدت زمان 100 دقیقه با انرژی مصرفی KWh/Kg Dye removal $165/92$ (با اختلاف کمتر از ۲ درصدی حذف نسبت به غلظت $50 mg/L$ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

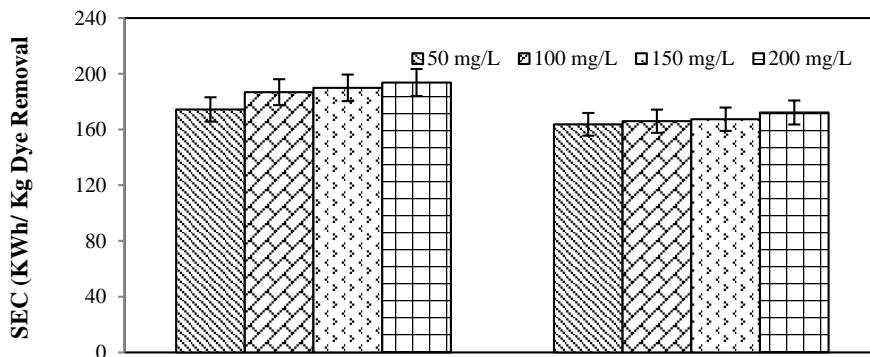
گذشت زمان، میزان منعقدکننده هیدروکسید تشکیل شده ثابت است، بنابراین در صورت افزایش غلظت رنگزا، فرایند انعقاد و لخته‌سازی نامناسب خواهد بود [۲۴]. در راستای فرایند انعقاد و لخته‌سازی، لخته‌های تشکیل شده با تأثیر بر مولکول‌های رنگزا، منجر به افزایش روند حذف می‌شوند [۲۵]. مطابق مشاهدات، در این تحقیق، با افزایش غلظت رنگزا سرعت انجام واکنش کند شد به طوری که یاکسل و همکارانش در سال ۲۰۱۱ کاهش راندمان حذف را با افزایش غلظت، از $100 mg/L$ تا $500 mg/L$ گزارش کردند [۲۶]. میزان



شکل ۲- بررسی راندمان حذف رنگزا در غلظت‌های مختلف در فرایند الکتروفنتون (شرایط آزمایش:
(Conductivity=1600 $\mu S/cm$, CD=20mA/cm², Temperature=25°C, pH=۳, D=1cm



شکل ۳- بررسی راندمان حذف رنگزا در غلظت‌های مختلف در فرایند الکتروکواگلوبیون (شرایط آزمایش:
(Conductivity=1600 $\mu S/cm$, CD=20mA/cm², Temperature=25°C, pH=۶, D=1cm



شکل ۴- مقایسه میزان انرژی مصرفی در راندمان‌های حذف ۹۰ درصد

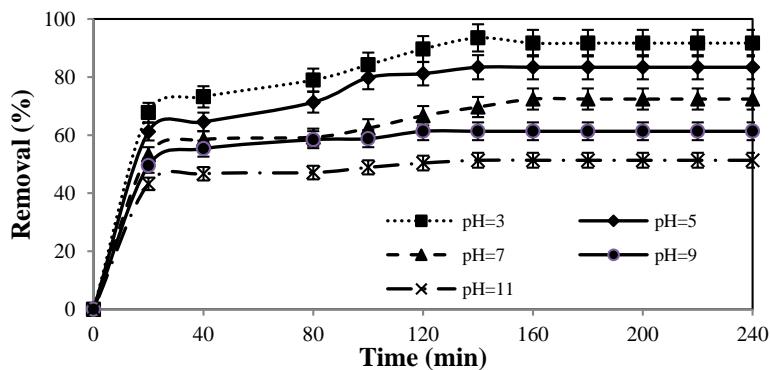
کالین در سال ۲۰۱۱، در pH معادل ۸ بیشترین راندمان حذف رنگزای لیوافیکس بریلیانت بلو ای-بی ۳ را کسب کردند. اما به دلیل عدم نیاز به مصرف مواد شیمیایی بهمنظور تنظیم pH مقدار pH ۵/۵ به عنوان مقدار بهینه تعیین کردند [۳۳].

۳-۳- تعیین دمای بهینه رنگزا

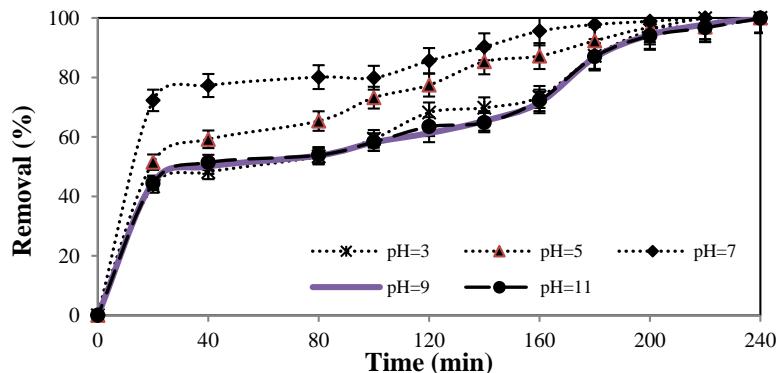
طبق شکل ۸، درصد حذف در مدت زمان ۲۰ دقیقه ابتدایی در دماهای ۴، ۱۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سلسیوس به ترتیب ۱۰/۳، ۱۰/۳۵، ۱۲/۳۵ و ۴۵/۵۴ ۵۴/۳۵ و ۴۳/۱۲ به دست آمد. مطابق نتایج دمای ۲۵ درجه سلسیوس به عنوان بهینه تعیین شد. در این تحقیق مشاهده شد که افزایش و کاهش بیش از حد دما منجر به کاهش تجزیه آلاینده و به تبع آن کاهش راندمان حذف می‌شد. نتایج زهانگ و همکارانش در سال ۲۰۰۵ تأییدی بر تحقیق حاضر است که دماهای بسیار بالا و یا بسیار پایین تأثیر منفی در راندمان حذف خواهند داشت [۳۴]. در سال ۲۰۱۳ ونگ و همکارانش به این نتیجه رسیدند که دماهای پایین تر راندمان حذف کمتری دارند [۳۵]. زیرا با افزایش دما انحلال گاز اکسیژن کاهش یافته و از حلایت پرواکسیدهیدروژن کاسته شده و منجر به تجزیه آن می‌شود که هر دوی این شرایط منجر به تجمع پرواکسید هیدروژن و کاهش راندمان حذف می‌شود [۳۶]. همچنین راف و همکارانش در سال ۲۰۰۹ pH ۲۰۰۹ گزارش کردند که با افزایش دما از ۳۰ به ۵۰، ترکیب red Alizarin به خوبی تجزیه می‌شود [۳۷]. مطابق با نتایج میزان انرژی مصرفی در دماهای فوق در راندمان حذف ۹۰ درصد به ترتیب برابر KWh/Kg Dye removal معادل ۱۴۵/۳ در سال ۱۳۴/۷۶، ۱۲۵/۳ در سال ۹۰ تأثیر داد که در فرایند الکتروکوآگولاسیون راندمان حذف در دماهای فوق به ترتیب برابر ۹۳/۲، ۹۴/۶۶، ۹۹/۹، ۹۷/۰ و ۹۵/۷۸ درصد در مدت زمان ۲۴۰ min بوده است. مطابق با نتایج حاصل از شکل ۱۰ میزان انرژی مصرفی نیز در این دماها به ترتیب برای راندمان حذف ۹۰ درصد، برابر KWh/Kg Dye removal معادل ۱۱۵/۴۵ در سال ۱۱۸/۷، ۱۲۰/۱ در سال ۱۲۵/۳ removal شد. کورباتی و همکارانش در سال ۲۰۱۱ تأثیر دما را در محدوده ۲۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس در فرایند الکتروشیمیایی حذف رنگزا و یونهای فلزی بررسی کرده و تغییری در راندمان حذف این آلاینده‌ها مشاهده نکردند [۳۸]. همچنین فالاکومکال و همکارانش در سال ۲۰۱۰ تفاوت چندانی در راندمان حذف رنگزای راکتیو نسبت به زمان در دماهای ۲۷/۸۵ و ۵۹/۸۵ درجه سلسیوس مشاهده نکردند [۳۹].

۲-۳- تعیین pH بهینه رنگزا

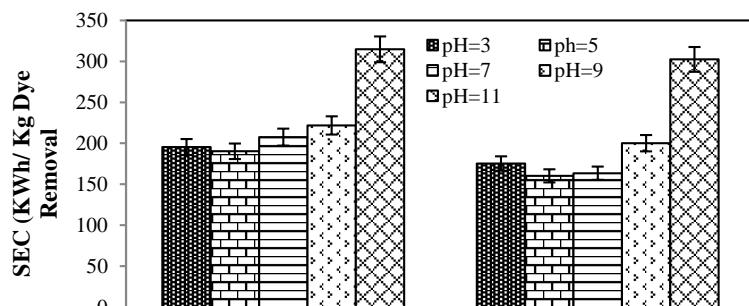
pH یکی از پارامترهای مؤثر در راندمان حذف رنگزا است. در این تحقیق همان طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود بالاترین راندمان حذف برای فرایند الکتروفتون در pH معادل ۳ در ۲۰ min ابتدایی، ۶۷/۷۶ بود که پس از گذشت ۱۴۰ min به بیش از ۹۰ KWh/Kg Dye removal رسید و پس از آن افزایش نیافت و به عنوان pH بهینه انتخاب شد. با افزایش pH راندمان حذف کاهش نشان می‌دهد که به علت رسوب یون‌های آهن و عدم تجزیه آلاینده است. منصور یان و همکارانش در سال ۲۰۱۴ در یافتنند که در واکنش‌های فنتون pH اسیدی بسیار مؤثرتر از pH خنثی عمل می‌کند [۲۷]. همچنین زهانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ بیان داشتند که واکنش‌های اکسیداسیون در pH های خنثی به علت حضور هیدروکسیل‌های آهن آهسته‌تر رخ می‌دهد [۲۸]. در این فرایند در pH های بالا به علت ناپایداری H₂O₂ این ترکیب به سرعت به اکسیژن و آب تبدیل می‌شود [۲۹] و همچنین یون‌های آهن فرو به فرم هیدروکسید آهن رسوب می‌کند. اما در pH های کمتر از ۳ یون‌های آهن در اثر واکنش با پرواکسیدهیدروژن به صورت کاتالیزور غیرفعال عمل کرده و منجر به کاهش راندمان حذف می‌شود. ویو در سال ۲۰۱۲ و بانگ در سال ۲۰۰۹ pH بهینه برای تصفیه فاضلاب صنایع پزشکی را دو تا چهار و برای حذف رنگ را سه تا چهار گزارش کردند [۲۹ و ۳۰]. در فرایند الکتروکوآگولاسیون مطابق نتایج حاصل از شکل ۶ در ۲۰ دقیقه ابتدای فرایند انعقاد الکتریکی با pH معادل ۷ راندمان حذف رنگزا به ۷۲/۳ درصد رسید. با توجه به اینکه بدون نیاز به تزریق مواد تنظیم کننده، pH معادل ۷، حداقل میزان انرژی مصرفی KWh/Kg Dye removal به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. تزکام و ایتاك در pH های مختلف مشاهده نکردند [۳۱]. مطابق نتایج در pH اولیه ۷، رنگزا به خوبی از محلول تفكیک و مواد معلق به صورت شناور درمی‌آید. اما در pH بالاتر مواد معلق به خوبی جدا نشده و محلول حالت کدر داشت که نشان از قابلیت پایین سیستم در جداسازی رنگزا است. پاجوتان و همکارانش در سال ۲۰۱۲ با بررسی تأثیر pH در مقدار بین ۲/۵-۱۰ pH معادل ۵ را به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفتند [۳۲]. براساس شکل ۷ میزان انرژی مصرفی برای pH های اولیه مذکور در راندمان حذف ۹۰ درصد رنگزا به ترتیب برابر KWh/Kg Dye removal معادل ۱۶۳/۴ در سال ۱۶۰/۲، ۱۶۰/۱ در سال ۲۰۰۲/۴ و ۲۰۰۱/۱ به دست آمد. اکبال و



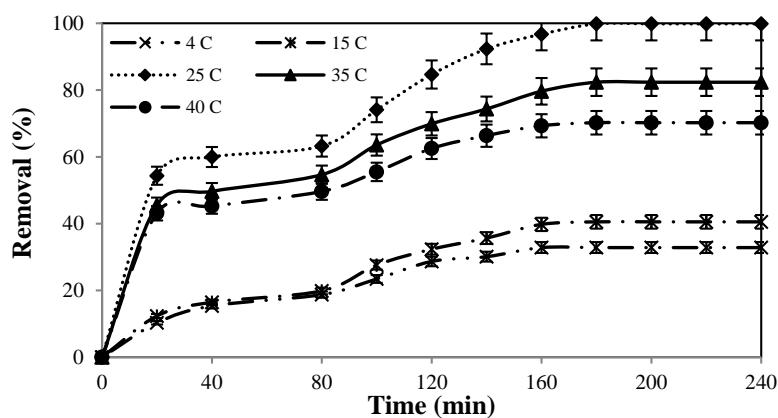
شکل ۵- بررسی راندمان حذف رنگزا در pHهای مختلف در فرایند الکترووفنتون (شرایط آزمایش:
(Conductivity=1600 $\mu\text{S}/\text{cm}$, CD=20mA/cm², Temperature=25C, Concentration=50mg/L, D=1cm



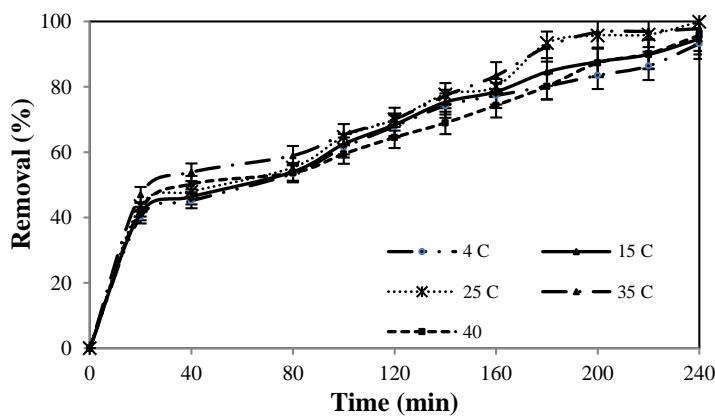
شکل ۶- بررسی راندمان حذف رنگزا در pHهای مختلف در فرایند الکتروکاکولاسیون (شرایط آزمایش:
(Conductivity=1600 $\mu\text{S}/\text{cm}$, CD=20mA/cm², Temperature=25C, Concentration=100 mg/L, D=1cm



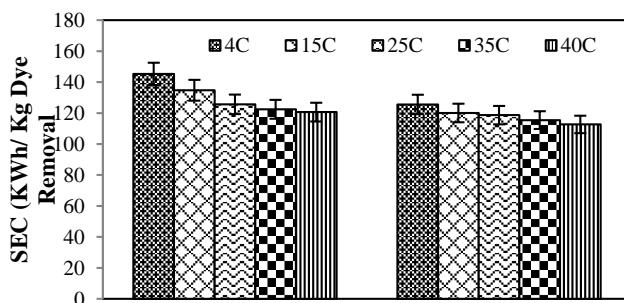
شکل ۷- مقایسه میزان انرژی مصرفی در راندمان حذف ۹۰ درصد



شکل ۸- بررسی راندمان حذف رنگزا در دماهای مختلف در فرایند الکترووفنتون (شرایط آزمایش:
(Conductivity=1600 $\mu\text{S}/\text{cm}$, CD=20mA/cm², pH=۳, Concentration=50mg/L, D=1cm



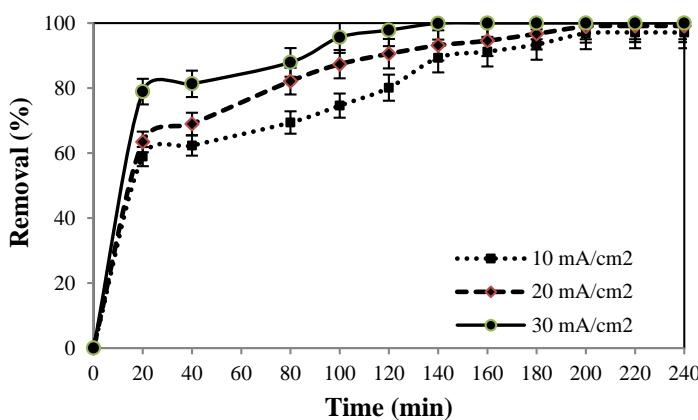
شکل ۹- بررسی راندمان حذف رنگزا در دمای مختلط در فرایند الکتروکواگولاسیون (شرایط آزمایش:

(Conductivity=1600 $\mu\text{S}/\text{cm}$, CD=20mA/cm², pH=7, Concentration=100 mg/L, D=1cm)شکل ۱۰- مقایسه میزان انرژی مصرفی در راندمان‌های حذف ۹۰ درصد
الکتروکواگولاسیون الکتروفنتون

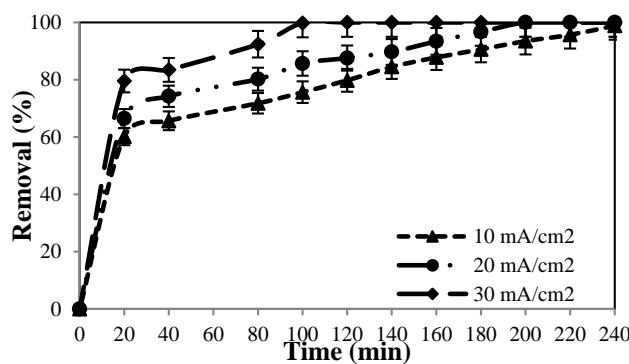
می‌شود. ساروها و خندگار در سال ۲۰۱۳ تأثیر دانسیته جریان را در مقادیر $6/8-125 \text{ mA}/\text{cm}^2$ بررسی کردند [۱۵]. مطابق نتایج راندمان حذف رنگزا در دانسیته جریان $6/8-62/5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ روند صعودی داشت. در راندمان حذف 90 درصد این مقدار برای دانسیته‌های جریان الکتریکی ذکر شده به ترتیب برابر $55/67, 44/8 \text{ KWh/Kg Dye removal}$ و $61/2$ به ازای هر کیلوگرم رنگزا به دست آمد. در مقادیر بالاتر دانسیته، حذف مؤثر آلینده به خاطر میزان بالای مواد منعقدکننده و گاز تشکیل شده اتفاق می‌افتد. براساس مشاهدات انجام شده در دانسیته جریان الکتریکی کم، با توجه به حجم پایین گازهای تولیدی، شناورسازی لجن مناسب نبوده است. بنابراین حذف رنگزا به جداسازی پیوسته لجن وابستگی بیشتری دارد ازینرو کارایی فرایند در غلظت‌های بالا و شوک بار آلینده کم خواهد بود. در این تحقیق طبق شکل ۱۳ در مدت زمان 90 دقیقه و میزان انرژی مصرفی $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ $61/2 \text{ KWh/Kg Dye removal}$ جریان الکتریکی $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ به عنوان مقدار بهینه تعیین شد.

۴-۴- تعیین دانسیته جریان الکتریکی بهینه

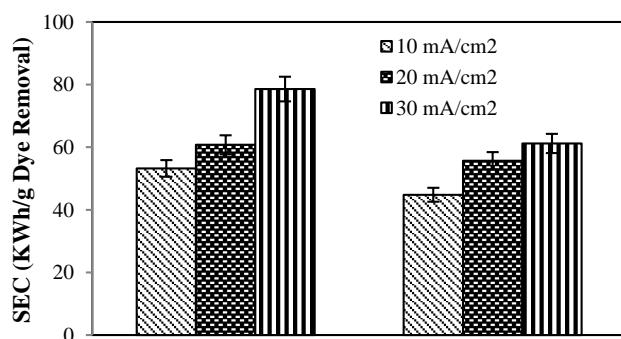
مطابق نتایج شکل ۱۱ در فرایند الکتروفنتون سرعت روند حذف رنگزا با افزایش میزان جریان الکتریکی بیشتر شده است. بالاترین راندمان حذف در دانسیته $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ در 20 min ابتدایی $79/56$ حاصل شد که پس از گذشت 100 دقیقه به بیش از 90 درصد رسید و به عنوان راندمان بهینه تعیین شد. علت این امر تشکیل بیش از حد ذرات گازی بوده که در فرایند لخته‌سازی نقش بهسزایی دارند. باقی و همکارانش در سال ۱۳۹۱ برای تعیین راندمان حذف فاضلاب سنتیک فرمالدئید دانسیته جریان را $85/80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ تنظیم کردند [۴۰]. همچنین تحت این شرایط میزان انرژی مصرفی به ترتیب $53/23 \text{ KWh/Kg Dye removal}$ و $60/76$ درصد در راندمان بیش از 90 درصد به دست آمد. شکل ۱۲ نشان داد که در فرایند الکتروکواگولاسیون نیز با افزایش دانسیته جریان راندمان حذف افزایش می‌یابد، که علت آن افزایش سرعت تولید مواد منعقدکننده و گازها بوده که باعث انعقاد و لخته‌سازی و جداسازی سریع‌تر آلینده شد.



شکل ۱۱- بررسی راندمان حذف رنگزا در دانسیته جریان‌های مختلف در فرایند الکترووفنتون (شرایط آزمایش:
(Conductivity=1600 $\mu\text{S}/\text{cm}$, CD=20mA/cm², pH=۳, Concentration=50 mg/L, Temperature 25C, D=1cm



شکل ۱۲- بررسی راندمان حذف رنگزا در دانسیته جریان‌های مختلف در فرایند الکتروکواگولاسیون (شرایط آزمایش:
(Conductivity=1600 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pH=۷, Temperature=25C, Concentration=100 mg/L, D=1cm



شکل ۱۳- مقایسه میزان انرژی مصرفی در راندمان‌های حذف ۹۰ درصد

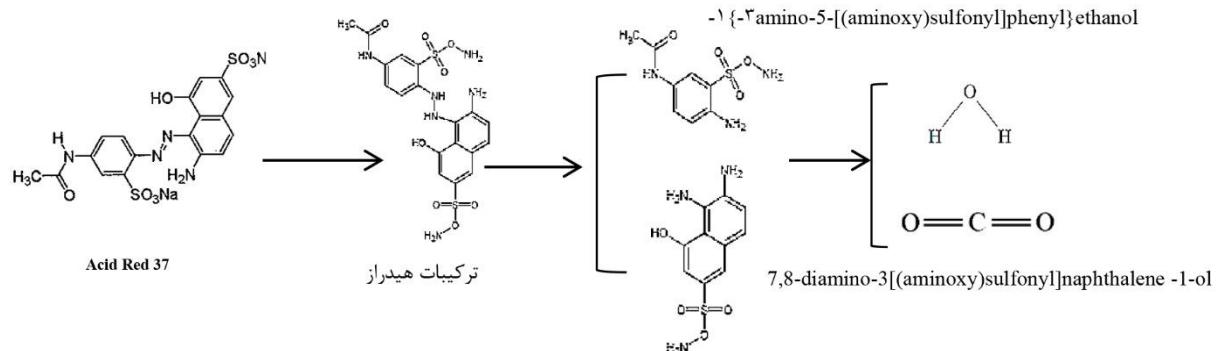
ملحوظه می شود Acid Red 37 به ترکیبات میانی با سمیت کمتر نسبت به آن تجزیه شده که گویای آن است که فرایند مذکور قابلیت تجزیه آن را دارد. مسیر متابولیک پیشنهادی و محصولات تولید شده از تجزیه در شکل ۱۴ ارائه شده است. Shah و همکاران در سال ۲۰۱۴ با استفاده از سویه ایزوله شده Pseudomonas spp رنگزای Acid red 37 تجزیه کردند. آنها نیز مطابق نتایج تحقیق حاضر ترکیبات پیشنهادی زیر را پیش‌بینی کردند [۴۱]. اما لازم به ذکر

۵-۳- آنالیز GC-Mass

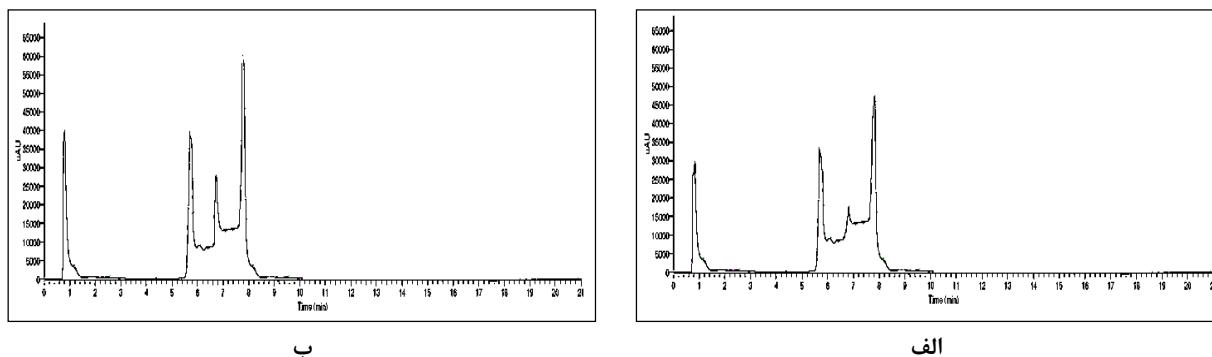
برای تعیین دقیق ترکیبات میانی تولید شده و اطمینان از تجزیه Acid Red 37، آزمایش GC-Mass برای نمونه فاصلاب تصفیه شده در شرایط بهینه (غلظت ورودی ۵۰ mg/L و ۱۰۰ با راندمان حذف ۹۰ درصد) انجام شد. نتایج حاصل از ترکیبات میانی تولید شده ارائه شده است. به منظور آنالیز GC-Mass نمونه برداری با ایجاد شرایط بهینه در هر یک از روش‌ها انجام شد. همان‌طور که در شکل ۱۵

دیامینو-3 [(آمینوکسی) سلفونیل] نافتالین-1-ول
با نقطه جوش ۲۶۱/۱ g/mol
درجه سلسیوس، آب،
۱۸g/mol و دی اکسید کربن ، ۴۴g/mol تبدیل شده است.

است که در نتایج تحقیق حاضر آب و دی اکسید کربن نیز تشکیل شده است. جرم مولکولی ترکیبات میانی ۱-۳- {g/mol.amino-5- [(aminoxy) sulfonyl]phenyl} ethanol ۷,۸/۳۷ درجه سلسیوس، ۲۴۵/۱۵ با نقطه جوش ۷۸/۳۷



شکل ۱۴- مسیر متابولیک تجزیه Acid Red 37



شكل ١٥ - آنالیز Mass-GC در فاضلاب سنتزی در شرایط بهینه مربوط به هریک از فرایندها (الف) الکتروفنتون ب، (ب) الکتروکوآگلولاسیون

به صرف انرژی بیشتر نبوده و آلاینده مذکور با راندمان بالای ۹۰ درصد حذف شد. همچنین نتایج بیانگر رابطه مستقیم بین حذف رنگ و افزایش ولتاژ و زمان تماس است. همچنین میزان انرژی مصرفی گویای این امر است که روش الکتروکواگولاسیون نسبت به روش الکترووفنتون میانگین انرژی مصرفی کمتری نیاز دارد. نتایج GC-Mass نشان داد که Acid Red 37 طی این فرایندها به ترکیبات ساده از قبیل 7,8- diamino-3 [(aminoxy) sulfonyl] naphthalene-1-1-{3-amino-5-ol، آب، دی اکسید کربن و تبدیل شده [(aminoxy) sulfonyl]phenyl} ethanol است.

پی نوشت‌ها

برای ساس نتایج حاصل از بررسی تجزیه Acid Red 37 می‌توان به این نتیجه رسید که فرایندهای الکتروکواگولاسیون و الکتروفنتون هر دو قابلیت تجزیه ترکیب رنگی به مواد ساده‌تر را دارند. با افزایش غلظت، حذف ماده رنگزا در هر دو فرایند کاهش یافت. اما مطابق یافته‌ها روش الکتروکواگولاسیون نسبت به افزایش غلظت (تا 100 mg/L) مقاومت بیشتری از خود نشان داد که بیانگر قابلیت بالای آن است. الکتروفنتون در pHهای اسیدی معادل ۳ و الکتروکواگولاسیون در pH خنثی معادل ۷، قابلیت حذف ترکیب رنگی Acid Red 37 را دارد. همچنانیں روش الکتروکواگولاسیون به علت قابلیت حذف بالا در pH خنثی، نیازی به افزودن مواد شیمیایی نداشته و این امر به لحاظ اقتصادی نیز به مقرن صرفه است. در هر دو فرایند دمای محیط ۲۵ درجه سلسیوس و دانسیته جریان 30 mA/cm^2 به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد. در این دما نیازی

1 Fenton

² Synergic

³ Electrocoagulation

منابع

- [11] Daneshvar N, Vatanpour SA, Rasoulifard M H. Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters. *Electroanalytical Chemistry journal* **2008; 615**:165-174.
- [12] Gomes JA, Daida P, Kesmez M, Weir M, Moreno H, Parga JR. Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products. *Journal of Hazardous Materials*. **2007;139**(2):220-31.
- [13] Malakutian M, Mahvi AH, Heidari MR, Mostafavi A. Comparison of Polyaluminum Silicate Chloride And Electrocoagulation Process in Natural Organic Matter Removal from Surface Water. *Scientific Journal of Ilam University of Medical Sciences*. **2011;19**:26-37.
- [14] Krithikeyan S, Titus A, Gnanamani A, Mandal AB, Sekaran G. Treatment of textile wastewater by homogeneous and homogeneous fenton oxidation processes. *Desalination journal*. **2011; 281**:438-45.
- [15] Khandegar V, Saroha AK. Electrochemical treatment of textile effluent containing Acid Red 131 dye. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*. 2013; 18(1): 38-44.
- [16] Tak Bong-yul, Bong-sikTak, Young-ju Kim, Yong-jin Park, Young-hun, YoonGil-ho Min, Optimization of color and COD removal from livestock wastewater by electrocoagulation process: Application of Box-Behnken design (BBD), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2015;28**:307–315.
- [17] Liu O., Helder P C, Jiguo H, Meixia Z, Gang L, Lili D. Improvement of Methylene Blue removal by electrocoagulation/banana peel adsorption coupling in a batch system, *Alexandria Engineering Journal* **2015**; xxx, xxx-xxx.
- [18] Yehia A. El-Taweel, Ehssan M. Nassem, Iman Elkheriany, Doaa Sayed, Removal of Cr(VI) ions from waste water by electrocoagulation using iron electrode. *Egyptian Journal of Petroleum*. **2015**; xxx, xxx-xxx.
- [19] Almeida N., Lucio C, Bianca F, Silva, Maria V.B. Zanoni. Combined photoelectrocatalytic/electro-Fenton process using a Pt/TiO₂NTs photoanode for enhanced degradation of an azodye: A mechanistic study. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2014;734**:43–52.
- [20] Kandasamy, V ThirugnanasambandhamK, S Sivakumar, KirankumarR, R.Mohanavelu, Modeling of by-product recovery and performance evaluation of Electro-Fenton treatment technique to
- [1] Robinson T, McMullan G, Marchant R, PNigam. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *BioresourceTechnology journal*; **2001; 77** (3):247-255.
- [2] Bechtold T, Burtscher E, HungY. Treatment of textile wastes. In: Wang L, Hung Y, editors. *Handbook of industrial and hazardous wastes treatment*. 3rd ed. New York; Marcel Dekker: **2004**.
- [3] Massoudinejad M, Sharifi Maleksari H, Yazdanbakhsh A, Mahdipour F. Decolorization of the Real Textile Effluent by Electrocoagulation Process using Monopolar Iron Electrodes. *Toloo-e-behdasht journal*; **2014; 13** (2):72-84. [In Persian]
- [4] Muthukumar M, Karuppiah MT, Raju B. Electrochemical removal of CI Acid orange 10 from aqueous solutions. *J Sep PurifTechnol* **2007; 55**:198-205.
- [5] Sanroman MA, Pazos M, Ricart MT, Cameselle C. Electrochemical decolourisation of structurally different dyes. *Chemosphere journal*; **2004;57**:233-39.
- [6] Ghaneian M, Ehrampoush MH, GhanizadehGh, Dehvary M, Abootoraby M, Jasemizad T. Application of solar irradiation /K₂S₂O₈ photochemical oxidation process for the removal of Reactive Blue 19 dye from Aqueous Solutions. *iranian Journal of Health and Environment*. **2010;3**(2):165-76. [In Persian]
- [7] Song S, He Z, Qiu J, Chen X. Ozone assisted electrocoagulation for decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution: An investigation of the effect of operational parameters. *Separation And Purification Technology journal*. **2007;55**:23:8-45.
- [8] Christie RM. Environmental Aspects of Textile Dyeing. England:WoodHead. **2007;1**(2): 234-239.
- [9] Hooshmandfar A. Removal of Dye from Wastewater by Simultaneous Electrocoagulation/Electroflootation Technique with Aluminium Electrodes, Tarbiatmodares university, **2014**.
- [10] BayramogluM, EyvazM, Kobyam. Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation Economical evaluation. *J Chem Eng*. **2007;128**:155-61.

- nd cod from real textile wastewater. Journal of Environmental Management **2013;123**: 113-119.
- [32] Pajootan, E., Arami, M., & Mahmoodi, N. M. Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, **2012;43**(2):282-290.
- [33] Akbal F, Kuleyin A. Decolorization of levafix brilliant blue E&B by electrocoagulation method. Environmental Progress & Sustainable Energy journal. **2011;30**(1): 29-36.
- [34] Zhang, F, Peng, Y, Fu, D., Liu, R, & Liang, X. NaNO₂ FeCl₃ catalyzed wet oxidation of the azo dye Acid Orange 7. Chemosphere journal. **2008;71**(5):990-997.
- [35] Weng CH, Lin YT, Chang CK, Liu N. Decolourization of direct blue 15 by fenton/Ultrasonic process using a zero-valent iron aggregate catalyst. Ultrasonics Sonochemistry journal. **2013;20**(3):970-7.
- [36] Taheri, M., Moghaddam, M. R., & Arami, M. Techno-economical optimization of Reactive Blue 19 removal by combined electrocoagulation/coagulation process through MOPSO using RSM and ANFIS models. Journal of Environmental Management, **2013;128**:798-806.
- [37] Rauf, M. A. Ashraf, S. () . Fundamental priciles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, Chemical Engineering journal. **2009;151**:215-220.
- [38] Körbahti BK, Artut K, Geçgel C, Özer A. Electrochemical decolorization of textile dyes and removal of metal ions from textile dye and metal ion binary mixtures. Chemical Engineering Journal. **2011;173**(3):677-688.
- [39] Phalakornkule, C, Polgumhang, S, Tongdaung, W., Karakat, B., & Nuyut, T. () . Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. Journal of Environmental Management. **2010;91**(4):918-926.
- [40] Bagheri A, Mousavi GR, Khans A. Evaluation of efficacy in the treatment process Alktrvfntvn formaldehyde solution containing a high concentration of blue electrodes Aluminum and iron,Journal of Kurdistan University of Medical Sciences. **2012;72**-81.
- [41] Shah P. Eco-Friendly Treatment of Acid Red by an Application of *Pseudomonas* spp, International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation. **2014;2**(2):62-68.
- treat poultry wastewater, Juornal of the Taiwan Institute of chemical engenering. **2015;46**: 89-97.
- [21] American Public Health Association (APHA), Theamerican water works association (AWWA), and the water environment federation (WEF), (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.
- [22] <http://www.worlddyeveristy.com/acid-dyes/acid-red-37.html>.
- [23] Babuponnusami A, Muthukumar K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. Chemical Engineering Journal. **2012;183**:1-9.
- [24] Şengil İA, Özcar M. The decolorization of CI reactive black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. Journal of Hazardous Materials. **2009;161**(2): 1369-1376.
- [25] Yuksel E, Eyvaz M, Gurbulak E. Electrochemical treatment of colour index reactive orange 84 and textile wastewater by using stainless steel and iron electrodes. Environmental Progress & Sustainable Energy journal. **2011;32**(1): 60-68.
- [26] Parsa JB, Vahidian H R, Soleymani AR, Abbasi M. Removal of Acid Brown 14 in aqueous media by electrocoagulation: Optimization parameters and minimizing of energy consumption. Desalination journal. **2011;278**(1):295-302.
- [27] Mansoorian H J, Bazrafshan E, Yari A, Alizadeh M. Removal of Azo Dyes From Aqueous Solution Using Fenton and Modified Fenton Processes. Health Scope **2014;3**(2); e15507.
- [28] Zhuang L, zhou S, Yuan Y, Liu M, Wang Y. A novel bioelectro-fenton system for coupling anodic COD removal with cathodic dye degradation. Chem Engin J 2010; 163(1-2); 160-3.
- [29] Wu H, Wang S. Impacts of operating parameters on oxidation-reduction potential and pretreatment efficacy in the pretreatment of printing and dyeing wastewater by fenton processes. Hazardous Materials journal. **2012;243**:86-94.
- [30] Yang Y, Wang P, Shi S, Liu Y. Microwave enhanced fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater. Hazardous Materials journal. **2009;168**(1):238-45.
- [31] Tezcan Un, Aytac UE. Electrocoagulation in a packed bed reactor-complete treatment of color