مقاله پژوهشی

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و چهارم، شماره یک، فروردین ماه ۱۴۰۱(۱۱۴-۹۹)

ارزیابی کارایی و بهینه سازی پارامترهای فرآیند فتوفتتون در تصفیه پساب حاصل از صنایع قند چغندری با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM)

عباس علیپور حاجی آقا[۱]

مژگان زعیم دار[۲*]

Mojganzaeimdar@gmail.com

سید علی جوزی[۳]

نوشین سجادی[۴]

آرزو قادی[۵]

تاریخ دریافت: ۹۷/۹/۱۷ **تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۲/۱۵**

چکیده

زمینه و هدف: پساب صنعت قند به دلیل بار آلایندگی بالا و همچنین حضور پیش سازها و ترکیبات رنگی مختلف و گل حاصل از تصفیه آهکی به طور طبیعی دارای تخریب پذیری کمی می باشد. در این تحقیق، پارامترهای موثر برتصفیه پساب صنعت قند چغندری با روش فتوفتتون بررسی و با استفاده از روش سطح پاسخ برای بهینه سازی روش مورد ارزیابی قرار گرفته شد.

روش بررسی: تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی انجام پذیرفته و در آن پساب کارخانه قند قزوین از نظر شدت بار آلودگی با در نظر گرفتن کاهش سه فاکتور COD، رنگ و میزان فنول کل با استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته (فتوفتتون) بررسی گردید. از روش های آزمون استاندارد آیکومزا و آب و فاضلاب به منظور تعیین کیفیت شیمیایی پساب در قبل و پس از تصفیه استفاده شد. نتایج حاصل از این آزمایش ها در انتها به واسطه مدل سازی با روش سطح پاسخ بهینه گردید.

۱- دانشجوی دکتری گروه محیط زیست، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران.

۲- استادیار گروه محیط زیست، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران. *(مسوول مکاتبات)

۳- استاد گروه محیط زیست، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران.

۴- استادیار گروه محیط زیست، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران.

۵- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد آیت الله آملی، آمل، ایران.

یافته ها: شرایط بهینه رنگبری با استفاده از روش سطح پاسخ عبارت بود از : pH ۶/۱، غلظت سولفات آهن ۲۰ppm، غلظت پراکسید هیدروژن ۱۵۰۰ppm و زمان تماس: ۱۵ دقیقه. میزان رنگبری و تجزیه ترکیبات فنولیک در این نقاط بهینه به دست آمده حاصل از فرایند فتوفنتون، به ترتیب ۷۳/۹۲ و ۹۳/۹ درصد بود.

بحث و نتیجه گیری: فرایند فتوفنتون دارای راندمان مناسب در تصفیه پساب صنعت قند در حذف پارامترهای مهمی چون ناخالصی های رنگی، ترکیبات فنولیک و COD می باشد. همچنین نتایج آماری نشان دهنده معنادار بودن پارامترهای pH، غلظت معرف فنتون و زمان تماس در راندمان تصفیه در طی فرایند فتوفنتون بود. ($p< ۰/۰۵$)

واژه های کلیدی: صنعت قند، تصفیه پساب، فرایند فتوفنتون، کاهش بار آلودگی.

J. Env. Sci. Tech., Vol 24, No. 1, April, 2022

Evaluation of efficiency and optimization of Photo- Fenton process parameters in beet sugar wastewater treatment using response surface methodology (RSM)

Abbas alipour Hajiagha[1]
Mojgan Zaeimdar [2*]
Mojganzanimdar@gamil.com
Seyed Ali Jozi[3]
Noushin Sadjadi[4]
Arezou Ghadi[5]

Admission Date:March 6, 2019 Date Received: December 8, 2018

Abstract

Background & Objective: The wastewater obtained from sugar production cannot be naturally degraded due to the presence of various color precursors, colored impurities, lime carbonation sludge and other organic impurities. In this study, optimization of the effective parameters for the sugar industry wastewater treatment is investigated using photo- Fenton process and response surface methodology.

Material and Methodology: This empirical research was conducted on a laboratory scale on refined wastewater obtained from sugar beet factory (Qazvin, Iran), in ternms of the intensity of contamination, considering the reduction of the three factors including COD, phenolic, and color content using the advanced oxidation process (photo- Fenton process). In order to optimize the ocndions for wastewater treatment, the results of these experiments wre ultimately optimized by response surface methodology.

Findings: The results obtained that the optimal condition for color and phenolic removal were: pH of 6.1' reaction time 15 minutes' Fenton's reagent (Fe^{2+}/H_2O_2) concentrations: 20/1500 of ppm. Under these conditions, the color and phenolic reduction were achieved 73.92% and 93.9%, respectively.

Discussion & Conclusions: The photo- Fenton process has a good efficacy in treating the sugar industry wastewater in the removal of important pollution parameters such as color impurities,

1- PhD Student, Department of Environment, Faculty of Marine Science and Technology, North Tehran Branch Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2- Associate Professor, Department of Environment, Marine Science and Technology Faculty, North Tehran Branch Islamic Azad University, Tehran, Iran. * (*Corresponding author*)
3- Professor, Department of Environment, Technical and Engineering Fauclty, North Tehran Branch Islamic Azad University, Tehran, Iran.
4- Associate Professor, Department of Environment, Marine Science and Technology Faculty, North Tehran Branch Islamic Azad University, Tehran, Iran
5- Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Technical andEngineering Faculty, Amol Branch Islamic Azad University, Amol, Iran.

phenolic compounds, and COD.Also, the statistical results showed that the pH parameter, Fenton's reagent concentration and contact time were significant during treatment process ($p<0.05$).

Keywords: Sugar industry, Wastewater treatment, Photo- Fenton process, Pollution load reduction.

مقدمه

صنایع قند چغندری از جمله صنایع مهم در کشور هستند که به علت مصرف زیاد آب، مقادیر متنابهی پساب با حجم بالای آلودگی تولید می کنند که در صورت تصفیه نامناسب از عوامل عمده آلوده کننده محیط زیست به ویژه محیط اطراف کارخانه به حساب خواهند آمد. فصل برداشت چغندر قند معمولا اواخر تابستان و اوایل پاییز است و فعالیت این گونه کارخانجات نیز معمولا در همین زمان بوده و بقیه فصول به تعمیرات، و امثال آن پرداخته می شود. لذا از نظر زیست محیطی، فعالیت این واحدها فصلی بوده و زمان معینی از سال آلودگی های شدیدی را باعث می شوند. پساب حاصل از مراحل مختلف فرآوری شربت چغندرقند علاوه بر دارا بودن باقی مانده‌های چغندر و آب حاصل از شستشوی آنها در مرحله قبل از دیفوزیون، معمولا شامل پیش سازها و پلیمرهای رنگی، گل حاصل از تصفیه آهکی، ترکیبات متعدد رنگی (شامل ملانوئیدین‌ها، محصولات حاصل از تجزیه قلیایی هگزوزها و کارامل‌ها)، هیدرات‌های کربن و انواع اسیدهای آلی می باشد. رهاسازی این پساب در محیط زیست،باعث آثار زیانباری همچون رنگ دادن به آب های طبیعی، به خطر انداختن زندگی آبزیان، آلودگی آب های سطحی و زیرزمینی، تغییر در خواص خاک، ایجاد سمیت و خفگی برای آبزیان و پخش بوی بد در محیط اطراف می گردد. حضور این ناخالصی های مقاوم به تجزیه زیستی و فرایندهای معمول تصفیه پساب، شناخت کلی مراحل تولید، نوع و مکانیسم تشکیل ناخالصی ها و اثر ترکیبات حاصل بر انتخاب فرایند مناسب تصفیه را بیش از پیش روشن می سازد (۲و۳).

روش های متعدد فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی که غالبا به منظور کاهش بار آلایندگی و حذف رنگ از پساب های مختلف صنعتی به کار می روند، در حذف آلایندگی این نوع پساب با موفقیت اندکی همراه بوده اند. روش های مختلفی چون اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، تبادل یونی و جذب سطحی بر روی جاذب هایی چون کربن فعال، تراشه های چوب و سیلیکاژل به منظور حذف رنگ و COD از پساب به کار گرفته شده اند که در حوزه کاربردی بودن در مقیاس صنعتی، از موفقیت کمی برخوردار بوده اند. ولی از آن جایی که روش های مذکور، تنها آلودگی را از فاز آبی به شبکه جامد منتقل می‌کنند و فرایندهای تخریبی نیستند، تکنیک هایی فراگیر به حساب نمی آیند (۲و ۱۷). از این رو تحقیقات جدید به منظور تبدیل مولکول‌های پیچیده و مقاوم به ترکیبات ساده‌تر، منجر به معرفی و تلفیق روش‌های نوین تصفیه تحت عنوان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته گردید (۱۶-۱۸). در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته از پراکسیدهیدروژن، ازون یا هوا به عنوان اکسید کننده‌و از امواج ماورای بنفش نور خورشید، به عنوان کاتالیزور استفاده می شود. از میان فرایندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته، استفاده از فرایند فتوفنتون به دلیل سهولت اجرا، امکان به کارگیری آن در مقیاس‌های مختلف و ملاحظات اقتصادی، تیماری مناسب شناخته می شود (۴ و۶). در این فرایند یون‌های آهن پراکسید هیدروژن هر دو به صورت شیمیایی به راکتوری با pH اسیدی (به علت کارایی بهتر فرایند) اضافه می شود، انتقال الکترون بین آهن و پراکسید هیدروژن به همراه اشعه ماورای بنفش باعث تولید رادیکال می-گردد. در فرایند فتوفنتون نسبت به فرایند فنتون، رادیکال های هیدروکسیل بیشتری تولید می شود.

در یک مطالعه، در زمینه تصفیه پساب حاصل از فرآوری روغن زیتون، علی آبادی و همکاران (۲۰۰۶)، کاربرد عملیات اسید کراکینگ و فرایند فنتون را در تصفیه پساب روغن زیتون ارزیابی نمودند. نتایج نشان داد عملیات اسید کراکینگ می‌تواند به ترتیب ۹۷، ۴۷، ۳۰، ۶۳ و ۵۷ درصد از کدورت، COD، کل ترکیبات فنولیک، رنگ و ترکیبات آروماتیستی پساب را حذف نماید. فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در pH=۳ و در

شرایط بهینه قادر است به ترتیب ۵۷، ۹۷، ۱۸ و ۳۲ درصد از COD، کل ترکیبات فنولیک، رنگ و ترکیبات آروماتیسیتی پساب را حذف نماید. زمان مورد نیاز جهت تکمیل فرایند، ۴ ساعت و غلظت بهینه پراکسید هیدروژن و یون های آهن به ترتیب ۰/۵ و ۰/۰۲ مولار تعیین گردید. نتایج آزمایش ها نشان می دهند نوع نمک آهن و همچنین افزایش دما از ۲۵ درجه سانتی گراد تا ۳۵ درجه سانتی گراد تاثیر قابل توجهی در راندمان فرایند ندارد (۱).

در همین زمینه نتایج حاصل از یک بررسی صورت گرفته توسط غریب بی بالان و همکاران(۲۰۱۶) در رنگبری ملانوئیدین ها به عنوان یک ترکیب مهم حاصل از فرآوری شربت چغندر قند و پساب آن در سیستم های مدل، با استفاده از پودر کربن فعال در دماهای مختلف ، نشان داد که ظرفیت تعادلی جذب سطحی این پودر، به خوبی با مدل های لانگمویر و فروندلیچ مطابقت دارد (۲). .ضمن این که با تصفیه مناسب پساب حاصل از بخش های مختلف فرآوری شربت چغندر قند، می توان از پساب به دست آمده با پارامترهای مطلوب زیست محیطی در سایر بخشهای این صنعت جهت تولید محصولات فرعی و با ارزش افزوده استفاده نمود (۱۹).

در مطالعه دیگر Rodriguez-Chueca و همکاران (۲۰۱۶)، تصفیه پساب صنایع آبمیوه گیری با استفاده از روش فتوفنتون با لامپ LED به همراه روش انعقاد و کاهش فاکتورهایی چون COD و کدورت را با استفاده از روش سطح پاسخ به منظور بهینه سازی فرآیند تصفیه و صرفه جویی در مصرف مواد شیمیایی و زمان واکنش مورد بررسی قرار دادند. تحت شرایط بهینه، میزان مناسبی از مقدار مصرفی اکسیدانت و کاتالیزور (پراکسید هیدروژن: ۵۴۵۹ و ۲۸۶ میلی گرم بر لیتر) موجب کاهش ۸۰ و ۹۹ درصدی COD و کدورت در پساب مورد آزمایش گردید (۲۰).

همچنین Rodrigues و همکاران (۲۰۱۷)، با ترکیب روشهای فتوفنتون، انعقاد و تجزیه زیستی پساب حاصل از صنایع الکل سازی به دست آمده از ویناس نیشکر را مورد تصفیه قرار دادند که نتایج این مطالعه نشان از بهبود راندمان تصفیه و کاهش فاکتورهای آلودگی پساب داشت. آنها نتیجه گرفتند که با استفاده از تابش اشعه خورشید در طی فرایند فنوفنتون می‌توان به کاهش ۴۰ درصدی هزینه های مرتبط با روش اکسیداسیون پیشرفته رسید (۱۲). در ادامه باید این نکته ذکر گردد که استفاده از روش بهینه سازی یک فاکتور در یک زمان جهت ارزیابی اثرات متغیرهای مختلف بر روی فرایند تصفیه امری پیچیده و روش‌هایی از این قبیل زمان بر و پر هزینه بوده و در جایی که برهم کنش بین اجزای آزمایش وجود دارد، اغلب منجر به سو تعبیر نتایج می شود. به کمک روش سطح پاسخ به عنوان یک طرح آماری، تعداد آزمایش ها کاهش یافته و کلیه ضرایب مدل رگرسیون درجه دوم و اثر متقابل فاکتورها، قابل برآورد هستند (۸) از این رو، در مطالعه حاضر، بهینه سازی پارامترهای موثر بر کاهش بار آلودگی و ناخالصی های رنگی صنعتی چغندرقند را با استفاده از روش فتوفنتون در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار دادیم. متغیرهای تاثیرگذار بر فرایند تصفیه پساب با استفاده از روش سطح پاسخ بهینه گردیده و اشکال سه بعدی به منظور بررسی اثر هر یک از این متغیرها بر پاسخ مورد نظر ارزیابی گردید. با توجه به وجود متعدد صنایع قند و شکر در اطراف شهرهای صنعتی و آلوده کشور، نتایج به دست آمده می تواند به منظور طراحی سیستم های موثر در تصفیه فاضلاب صنعتی استفاده شود.

مواد و روش ها

پساب مصرفی: با توجه به متغیر بودن حجم ورود و کیفیت پساب حاصل از فرآوری چغندرقند بسته به فصل، زمان و شرایط واحدهای مختلف تولید با توجه به منبع پذیرنده آن (شامل مراحل و برجهای دیفوزیون، تصفیه آهکی، کربناسیون، اواپراسیون، کریستالیزاسیون، تولید الکل از ملاس و ویناس و شستشوی عمومی کارخانه و یا ترکیبی از این مراحل)،نمی توان به یک معیارو شاخص ثابتی از پارامترهای زیست محیطی درپساب تخلیه شده به محیط اطراف کارخانه در یک زمان اشاره نمود. لذا، در پیک فعالیت کارخانه در فصل بهره برداری در سال ۱۳۹۷، به شکل تصادفی از پساب این واحد نمونه

برداری کرده و به میانگینی از آن در جدول ۱ اشاره شده است. در شرایط فعلی(با توجه به بیابانی بودن محیط)، بخشی از پساب کارخانه که دارای ترکیبات رنگی و شدت آلودگی بسیار زیادی می باشد با استفاده از روش های ترکیبی بی هوازی و هوازی تصفیه می شودکه دارای فاکتورهای کاهش یافته COD در حدود ۴۰۰۰ و میزان نامطلوب کاهش رنگ در سطح دیداری به محیط می باشد. به شکل میانگین راندمان حذف برای پارامترهای ترکیبات رنگی، فنول و COD در سطح پایین (حدود ۱۵ تا ۲۰ درصد) متغیر می باشد. در این بررسی، پساب حاصل از کارخانه قند قزوین از مراحل تصفیه آهکی و کریستالیزاسیون انتخاب شده و یا یکدیگر مخلوط شدند و پس از انتقال به آزمایشگاه در ظرف های پلی اتیلنی با حجم ۵۰۰ میلی لیتر بسته بندی و جهت انجام آزمایش ها در فریزر نگهداری گردید (جدول ۲).

فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فتوفنتون: کلیه آزمایش های مرتبط با فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنوفنتون به صورت ناپیوسته و در بشر ۲ لیتری صورت پذیرفت. لامپ ۱۵۰ واتی UVدر وسط درب رویی بشر نصب گردید. درب رویی و اطراف بشر با فویل آلومینیومی در هنگام آزمایش پوشیده شد. در درون بشر فضای آزادی برای حرکت مگنت نیز در نظر گرفته شد. برای این کار ابتدا نمونه پساب به درون ظرف منتقل شد و سپس سولفات آهن هفت آبه و پراکسید هیدروژن به آن افزوده شد و pH محلول در میزان تعیین شده تنظیم شد. نمونه های مورد آزمون در زمان های معین از همزن خارج شده و آنالیز گردیدند. جهت خنک سازی بشر، از ظرفی با جنس روی، به عنوان مبرد آبی با قطر حدود دو برابر بشر در اطراف آن استفاده گردید. جهت خنک سازی بیشتر نمونه های داخل بشر، از قالبهای یخ در اطراف بشر نمونه ها استفاده گردید.

متناسب با آزمایش های به دست آمده از روش سطح پاسخ ۵۰ نمونه متناوب از پساب صنعت قند، هر یک به میزان ۱۰۰ میلی لیتر با استفاده از بطری های درب دار شیشه ای برداشته شد. میزان و محدوده سطوح متغیرهای آزمایش، در جدول ۲ خلاصه شده است. در فواصل زمانی مشخص نمونه ها جمع آوری، صاف شده و غلظت رنگزا در محلول با استفاده از اسپکتروفتومتر تعیین گردید. درصد حذف ترکیبات رنگی، فنولیک و COD از رابطه۱ به دست آمد.

$$R(\%) = \frac{(A_i - A_f)}{A_i} \times ۱۰۰ \quad (۱)$$

که Ai غلظت اولیه ناخالصیها و Af غلظت آنها پس از افزودن معرف فنتون است.

تعیین کدورت کلیه نمونه های پساب به دست آمده در نقاط بهینه با دستگاه کدورت سنج صورت پذیرفت.

اندازه گیری غلظت فنول کل: غلظت فنول کل با استفاده از روش کالری متری بر اساس استاندارد آزمایش های شیمیایی آب و فاضلاب تعیین گردید. این روش تمام ترکیبات فنولی موجود در محیط را اندازه گیری می کند. فنل موجود در نمونه ها به واسطه واکنش ۴- آمینو آنتی پیرین در حضور فروسیانید پتاسیم به عنوان سوبسترای تولید کننده رنگ تعیین شد و مقادیر جذب در طول موج ۵۰۰ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری و غلظت فنول با استفاده از منحنی کالیبراسیون تعیین شد (۵و ۱۳).

اندازه گیری COD: به منظور تعیین مقدار COD، محلول استاندارد پتاسیم هیدروژن فتالات با غلظت ۸/۵ گرم در لیتر تهیه شد. میزان COD این محلول برابر ۱۰۰۰۰۰ میلی گرم در لیتر بود. به منظور تعیین منحنی استاندارد، از بالون‌هایی با اندازه ۱۰۰ میلی لیتر استفاده شد. برای دقت کار از هر نمونه پساب۳ لوله آزمایش و از محلول های استاندارد هر کدام ۲ لوله آزمایش و یک لوله هم به عنوان شاهد (آب مقطر خالص با COD برابر صفر) برداشته شد و پس از ته نشین سازی به مدت ۱۵ دقیقه، میزان جذب نور با استفاده از دستگاه اسپکتروفنومتر (شیمادزو، مدل UV1601pc) در طول موج ۶۰۰ نانومتر خوانده شد (۱۲).

تجزیه و تحلیل آماری

عوامل موثر بر فرایند حذف ناخالصی های پساب، با توجه به تحقیقات قبلی انجام شده در مقالات علمی و فرایند صنعتی شربت چغندرقند، انتخاب و محدوده آنها تعیین شد (۲، ۶و ۱۰). تاثیر عواملی چون pH، غلظت معرف فنتون و زمان تماس هر کدام در سه سطح مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۱) به

منظور بررسی اثر عوامل اصلی و بهینه سازی فرایند تصفیه از روش سطح پاسخ و از طرح مرکب مرکزی به منظور تعیین الگوی پاسخ و مدل ها استفاده شد. طراح آزمایش ها، آنالیز آماری و بهینه سازی عددی با نرم افزار آماری Design Expert (نسخه ۷) انجام شده و شکل های سه بعدی جهت بررسی روند تغییرات رسم شدند. طرح آماری شامل ۵۰ آزمایش و دارای ۶ نقطه بود. نقاط مرکزی روشی برای تخمین و ارزیابی خطای آزمایش ها و اندازه گیری ضعف برازش بودند. نقاط محوری برای ارزیابی رفتار غیرخطی مدل به طرح فاکتوریل اضافه شده اند. طرح آزمایش به صورت کاملا تصادفی انجام شد. معنی دار بودن هر یک از جملات در معادله رگرسیونی مورد بررسی قرار گرفته و عبارات معنی دار در مدل توسط آنالیز واریانس (ANOVA) برای پاسخ مشخص شد. در نهایت برای مشخص کردن میزان کارایی رنگبری و تجزیه ترکیبات فنولیک، اثر نقاط بهینه به دست آمده در سیستم مدل، بر میزان حذف COD پساب نهایی نیز مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۱- دامنه و سطح متغیرهای مستقل به کار رفته در آزمایش های اکسیداسیون پیشرفته

Table 1. the range and level of independent variables used in advanced oxidation experiments

متغیر	واحد	محدوده	و	واحد
		۱	۰	-۱
(A) pH	-	۷/۲	۶/۶۵	۶/۱
غلظت آهن (II) (B)	Ppm	۲۰	۱۵	۱۰
غلظت پراکسید هیدروژن (C)	Ppm	۱۵۰۰	۱۰۰۰	۵۰۰
زمان تماس (D)	دقیقه	۱۵	۱۰	۵

یافته های پژوهش

جدول ۲، مشخصات کلی و میانگینی از پساب مورد استفاده در آزمون با استفاده از نمونه برداری تصادفی در شرایط تولید حداکثری کارخانه را نشان می دهد. با بررسی های انجام شده در پساب قسمت های مختلف فرآوری به شکل منفرد و ترکیبی، pH نمونه های پساب در حیطه اسیدی تا خنثی است که محیط را برای افزایش سرعت واکنش فنوفنتون مناسب می کند. لذا از بررسی آماری این فاکتور در بازه قلیایی پرهیز شده است.

جدول ۲- میانگین مشخصات اولیه پساب

Table 2. the average of beet sugar industry wastewater properties

فاکتور	مقدار
pH	۶/۱
COD	۷۱۰۰ (ppm)
کدورت	۲۷۷۵(NTU)
کل ترکیبات فنولیک	۲/۱(g/L)
رنگ	۱۰۹۸۴(IU)

بررسی اعتبار مدل، آنالیز واریانس و نمودارهای مانده

رنگبری: نتایج آنالیز آماری رنگبری پساب در جدول ۳ نشان داده شده است. دراین مطالعه، بر هم کنش دو- فاکتوری (2FI)، به عنوان مدلی بهینه توسط نرم افزار تعیین شد و معادله رگرسیونی زیر به عنوان یک رابطه تجربی بین درصد

رنگبری و تجربه ترکیبات فنولیک و متغیرهای مورد بررسی به صورت واحدهای کدگزاری شده پیشنهاد گردید:

(۱)

$$Y=65.84-2.51A+0.6B+0.93C+6.58D-0.23AB-0.37AC+0.41AD-0.25BC+0.37BD+0.52CD-0.32A2+0.083B2-1.32C2-1.77D2$$

(۲)

$$Y=84.24-3.23A+1.64B+1.33C+7.83D-0.69AB-0.49AC+0.46AD+0.48BC+1.61BD+0.83CD-3.5A2+1.25B2-0.96C2-5.85D2$$

درمعادله ۱ و۲ علامت مثبت نشان دهنده بهبود درصدرنگبری و حذف ترکیبات فنولیک در صورت افزایش سطح آن و علامت منفی نشان دهنده کاهش این پاسخ در صورت افزایش سطح متغیر مربوط می باشد. انالیز رگرسیون و نتایج آنالیز آماری به منظور برازش مدل و همچنین معناداربودن متغیرها و شرایط آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. کلیه متغیرهای مستقل و برخی از عبارت های مربوط به تداخل پارامترها (A,C, and D) با در نظر گرفتن سطح اطمینان ۹۵ درصد، برای پاسخ، با اهمیت و از لحاظ آماری معنادار بودند. مقدار عددی فاکتور فاکتور F =۲۴/۳۸ و F=۲۵/۰۷ نشان دهنده معنادار بودن مدل برای هر دو پاسخ بود. برای بررسی صحت و اعتبار مدل پیش بینی شده توسط نرم افزار، مقادیر ضریب همبستگی (R2)، آنالیز واریانس و نمودارهای باقی مانده مورد بررسی قرار گرفت.

مدل دارای مقدار مناسبی از R2 (۰/۹۰۷۰) بود که نشان دهنده این است که درصد بالایی از متغیر پاسخ (رنگبری پساب) با مدل رویه پاسخ قابل توضیح است. ضریب R2– تعدیل شده به اندازه کافی بزرگ بود ($\geq$ ۰/۸۶) و اختلاف اساسی با مقدار R2 نداشت که نشان دهنده معنی داری بیشتر مدل بود.

مقدارنسبت کفایت دقت مدل بیشتر از عدد ۴ به دست آمد که نشان دهنده اطلاعات (سیگنال) کافی برای مدل بود (جدول ۳) (۸)

در شکل ۱- الف مقادیر پیش بینی شده برحسب مقادیر واقعی رسم شده است. این نمودار تایید می کند که مدل انتخاب شده مقادیر تجربی را نسبتا خوب تشریح می کند . زیرا نقاط ، حول خطی با شیب واحد قرار دارند و این خط نشان دهنده برازش کامل خطای باقی مانده است. درستی تطبیق مدل توسط نمودار مانده ها در مقابل مقادیر تطبیق یافته در شکل ۱- ب نشان داده شده است نمودار شبیه یک خط مستقیم بود. بنابراین فرض نرمال بودن برای مدل نیز رضایت بخش بوده و برپایه این نتایج مناسب بودن مدل برای تخمین پاسخ های مربوطه ثابت شد. در ادامه، به منظور بررسی و تفسیر اثر برهم کنش بین متغیرها و پاسخ، از منحنی های سه بعدی ترسیم شده استفاده گردید (شکل ۲ و۳)

جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس مدل برازش یافته

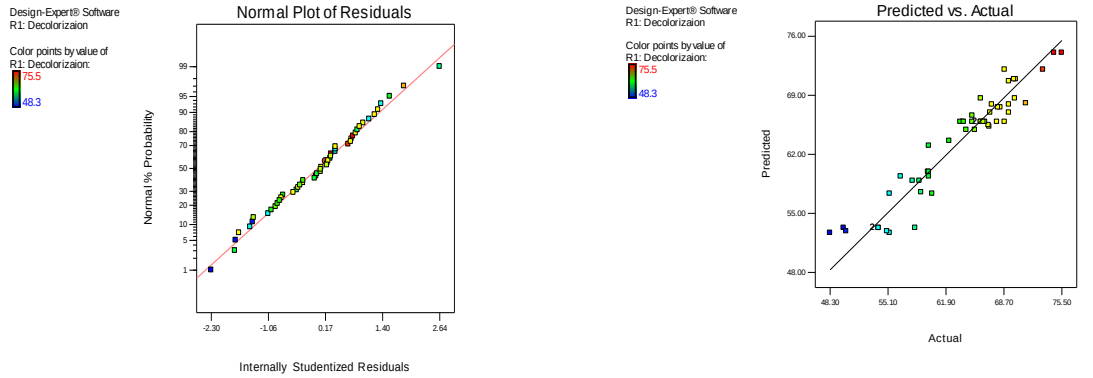
Table3. the ANOVA results of filtted model

منبع	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	ارزش F	P-valu, Prob >F
مدل	۱۴	۱۸۶۶/۰۱	۱۱۳/۲	۲۴/۶۹	<۰/۰۰۱ معنادار*
A	۱	۱۶۸۰/۰۷	۱۶۸۰/۰۷	۲۵۷/۸۷	<۰/۰۰۱
B	۱	۱۱۵/۰۱	۱۱۵/۰۱	۱۷/۶۵	۰/۰۰۰۵
C	۱	۲۹/۵۶	۲۹/۵۶	۵/۴۱	۰/۰۲۶۰
D	۱	۹۱۰/۲۲	۹۱۰/۲۲	۱۳۹/۷۱	<۰/۰۰۱

AB	۱	۱/۳۸			۱/۳۸	۰/۲۱	۰/۶۵۰۸
AC	۱	۳۰/۵۳			۳۰/۵۳	۴/۶۹	۰/۰۴۴۱
AD	۱	۵/۳۶			۵/۳۶	۰/۹۸	۰/۳۲۸۸
BC	۱	۱/۹۵			۱/۹۵	۰/۳۶	۰/۵۵۴۲
BD	۱	۴/۲۸			۴/۲۸	۰/۷۸	۰/۳۸۲۵
CD	۱	۲۸/۸۹			۲۸/۸۹	۴/۴۳	۰/۰۴۹۵
A2	۱	۲۸/۵۶			۲۸/۵۶	۴/۳۸	۰/۰۵۰۷
B2	۱	۱/۳۲			۱/۳۲	۰/۲۰	۰/۶۵۸۰
C2	۱	۴/۵۴			۴/۵۴	۰/۸۳	۰/۳۶۸۲
D2	۱	۸۱/۰۶			۸۱/۰۶	۱۲/۴۴	۰/۰۰۲۴
باقی مانده	۱۸	۱۱۷/۲۷			۶/۵۲		
عدم برازش	۵	۵/۲۸			۱/۰۶	۰/۱۲	۰/۵۲۶۱ms
خطای خالص	۱۳	۱۱۲/۰۰			۸/۶۲		
کل	۲۷	۲۹۷۲/۰۸					
*پاسخ مدل	R2	R2anjusted	R2predected	AP	SD	CV%	Press
Y	۰/۹۰۷۰	۰/۸۶۹۸	۰/۷۸۷۶	۱۶/۶۷۵	۲/۳۴	۳/۶۸	۴۳۷/۰۹

فاکتور پاسخ (Y) در متن تعریف شده است، R2: ضریب تبیین، R2 adjusted: ضریب تبیین تعدیل شده، R2predected: ضریب تبیین پیش بینی شده، AP(adequate precision): نسبت کفایت دقت مدل، SD(standard deviation): انحراف استاندارد، CV(coefficient of variation): ضریب تغییرات، Press (predicted residual error sum of squares): مجموع مربعات خطای باقی مانده پیش بینی شده.

* مقادیر "Prob > F" کمتر از ۰/۰۵ نشان دهنده معنادار بودن اختلاف آماری در سطح ۵ درصد می باشد. ns (Not significant): معنی‌دار نیست.



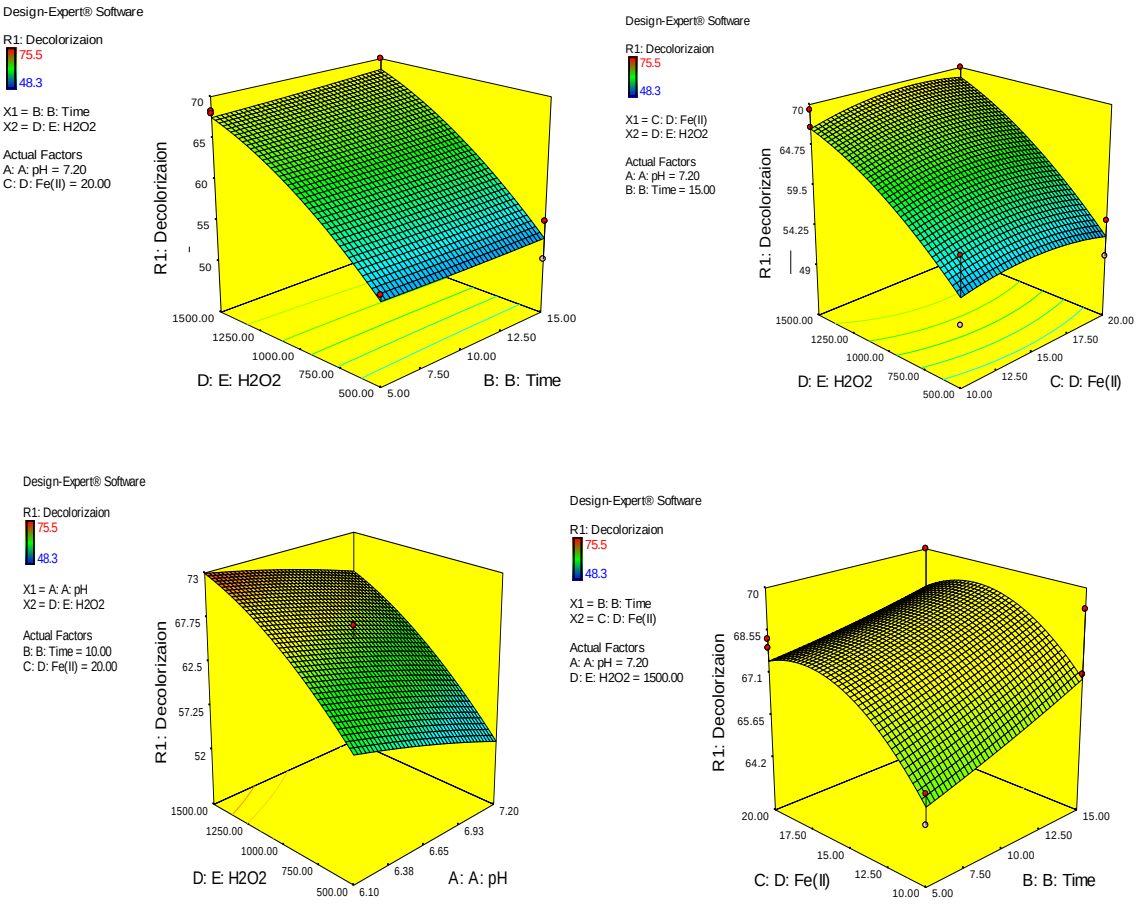
شکل ۱- نمودار احتمال نرمال و مانده‌ها در مقابل مقادیر تطبیق یافته برای حذف ترکیبات رنگی و فنولیک ها با استفاده از روش فتوفنتون. شکل‌ها برگرفته از نرم‌افزار Design Expert (نسخه ۷)

Figure 1. Normal probability charts and residues versus adjusted values for removal of colored and phenolic compounds. The images taken from Design Expert software (Version 7.0)

اثر pH: به منظور بررسی اثر pH در رنگبری و حذف ترکیبات فنولیک پساب، کلیه آزمایش های جذب در محدوده pH ۶/۱ تا ۷/۲، تقریبا مشابه با شرایط موجود در فرآوری شربت چغندر قند انجام شد. pH سیستم، به طور مشخص تخریب پیش سازها و ترکیبات رنگی را تحت تاثیر قرار می دهد. در pH های بالاتر از ۶/۱، تشکیل $Fe(OH)2^{+}$ که با پراکسید هیدروژن به آرامی واکنش می دهد باعث کاهش مقدار رادیکال های هیدروکسیل شده و در نتیجه بازدهی فرآیند کاهش می یابد. در pH های قلیایی نیز $Fe2^{+}$ به $Fe3^{+}$ تبدیل شده و به صورت $Fe(OH)3$ رسوب می کند و از چرخه کاتالیستی خارج می شود. این مساله، خود باعث تجزیه هیدروژن پراکساید و کاهش بازدهی فرآیند می شود. همچنین تحقیقات نشان داده اند که پتانسیل اکسایشی رادیکال های هیدروکسیل نیز با افزایش pH کاهش می یابد. شکل ۲ و ۳ نشان می دهد که می‌توان با کاهش pH محلول از شرایط قلیایی به شرایط خنثی و سپس اسیدی، با افزایش مدت زمان واکنش، بیشترین درصد رنگبری و حذف ترکیبات فنولیک پساب را به دست آورد(۹ و ۱۱).

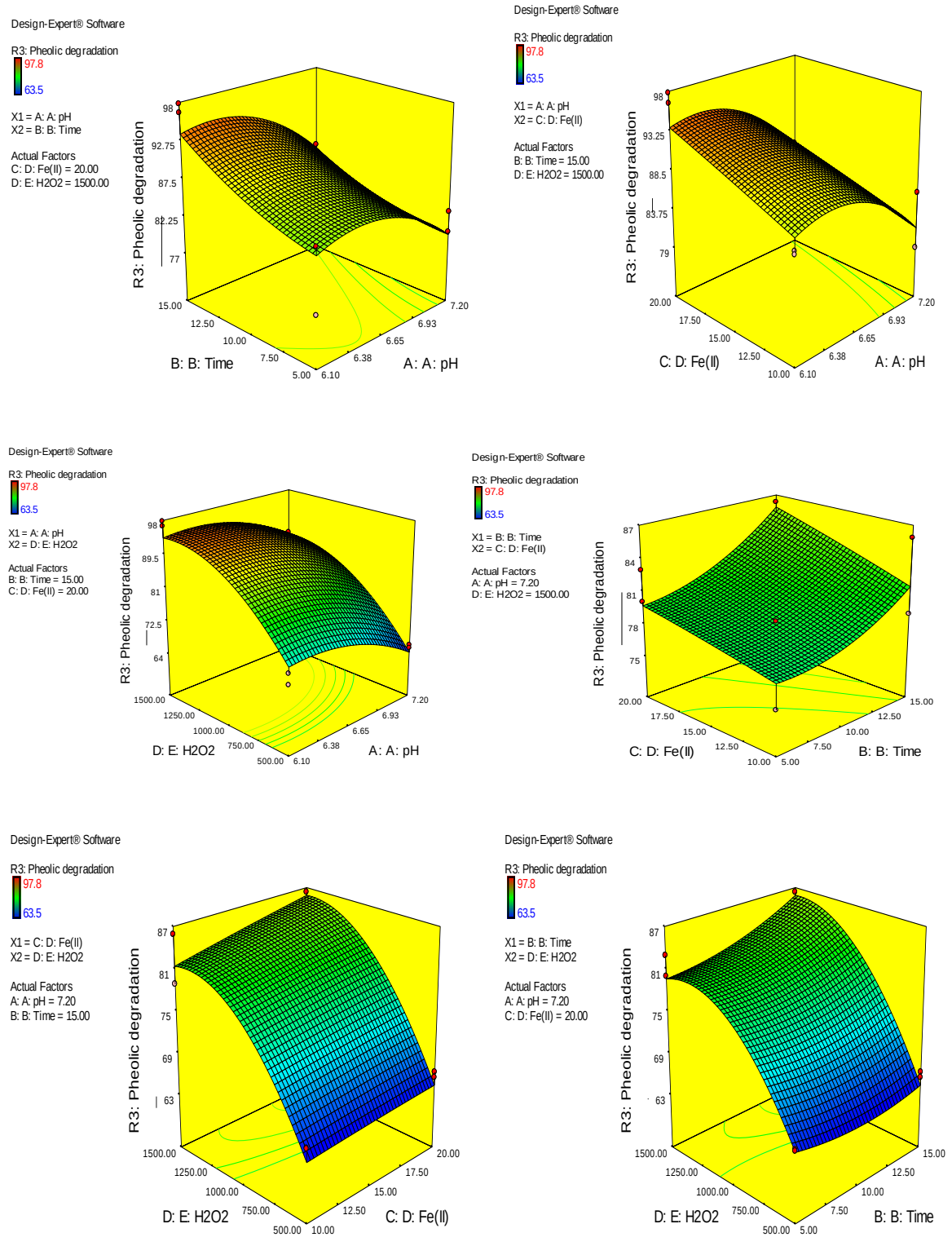
اثر غلظت معرف فنتون: طبق برخی تحقیقات انجام شده، در اغلب موارد نوع آهن (دو ظرفیتی یا سه ظرفیتی) تاثیر چندانی در بازدهی فرآیند ندارد. با افزایش میزان پراکسیدهیدروژن و کاتالیزور مصرفی، درصد رنگبری پساب افزایش می یابد. مقادیر پراکسید هیدروژن اضافه شده و نیز درصد کاهش رنگ و تجزیه ترکیبات فنولیک در نمونه های پساب در شکل ۲ و ۳ آورده شده است. بهینه سازی مصرف سولفات آهن و به ویژه پراکسید هیدروژن اضافه شده به پساب به منظور به حداکثر رساندن تجزیه ترکیبات فنولیک و رنگبری آن باید با استفاده از آزمایش های پیوسته در مقیاس پایلوت از نقطه نظر اقتصادی و تکنیکی مهم می باشد. در صورت افزودن مقادیر زیادی از پراکسید هیدروژن به محلول رادیکال های پراکسید بیشتری تولید می-شود و از آن جایی که دیگر ناخالصی هایی چون ترکیبات فنولیک در پساب وجود ندارد، لذا این رادیکال ها دچار پدیده بیش افزایی شده و خود به عنوان خورنده رادیکال عمل می کنند و درصد رنگبری را کاهش می دهند (۴ و ۷). همچنین، با افزودن مقادیر زیادی از کاتالیزور سولفات آهن نیز ممکن است تشکیل لجن سولفات آهن در مقیاس پایلوت افزایش یابد که انتقال این لجن تشکیل شده، خود باعث مشکلات تکنیکی در طی فرآیند اکسیداسیون می شود (۱۵). هر چند که در بعضی از مطالعات این لجن تشکیل شده از تاثیر سولفات آهن، خود ممکن است باعث رسوب برخی از ناخالصی ها مثل پلی ساکاریدها و ترکیبات کلوئیدی چون پکتین و مخصوصا ترکیبات رنگی در طی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته گردد (۴ و ۱۴).

اثر زمان تماس: اثر زمان تماس بر میزان رنگبری و تجزیه ترکیبات فنولیک پساب در ارتباط با pH محلول و زمان واکنش در شکل ۲ و ۳ نشان داده شده است. ظرفیت و کارآیی حذف رنگزا، با زمان تماس رابطه مستقیم داشت. کاهش رنگ از شروع زمان تماس تا مدت زمان ۱۵ دقیقه در محدوده pH اسیدی سیر صعودی داشت (شکل ۲ و ۳). تجزیه ترکیبات رنگی در مراحل اولیه واکنش اکسیداسیون سریع و در نزدیکی زمان پایان واکنش، آهسته می گردد. واضح است که در مراحل اولیه، تعداد زیادی از رادیکال های آزاد پراکسید هیدروژن و کاتالیزور سولفات آهن برای تجزیه ترکیبات رنگی در دسترس می باشند. با افزایش زمان میزان این دسترسی کاهش می یابد. لذا در استفاده از مدت زمان واکنش نیز باید دقت لازم را به عمل آورد (۶).



شکل ۲- تأثیر هم زمان pH محلول، غلظت معرف فنتون و زمان تماس بر رنگبری پساب با استفاده از فرآیند فتوفنتون

Figure 2. The simultaneous effect of pH of the solution, the concentration of the Fenton's reagent and reaction time on wastewater decolorization using the Photo-Fenton process



شکل ۳- تأثیر هم زمان pH محلول، غلظت معرف فنتون و زمان تماس بر تجزیه ترکیبات فنولیک پساب با استفاده از فرآیند فتوفنتون

Figure 3. The simultaneous effect of pH of the solution, the concentration of the Fenton's reagent and reaction time on wastewater phenolics degradation using the Photo-Fenton process

بهینه سازی عددی

روش بهینه سازی عددی برای پیش بینی مقادیر بهینه متغیرهای مستقل به منظور به حداکثر رساندن درصد رنگبری و تجزیه ترکیبات فنولیک پساب استفاده شد. درجه اهمیت برای متغیر پاسخ، ۵ انتخاب گردید. در شرایط بهینه (pH: ۶/۱ و زمان تماس ۱۵ دقیقه، غلظت آهن: ۲۰ppm، غلظت پراکسید هیدروژن: ۱۴۹۸/۱۵ ppm)، میزان رنگبری پساب ۷۴/۰۲۴ درصد با ضریب مطلوبیت ۰/۹۲۱ به دست آمد. مقدار آزمایشی این متغیرها ۷۲/۹۲ درصد اندازه گیری شد که انطباق خوبی با مقدار پیش‌بینی شده داشته که این امر نشان دهنده قابل اعتماد و مناسب بودن مدل در پیش‌بینی متغیر پاسخ بود. درصد بهینه حذف ترکیبات فنولیک نیز ۹۳/۹۳ درصد با ضریب مطلوبیت ۰/۹۱۴ به دست آمد. میزان درصد حذف ترکیبات فنولیک در شرایط آزمایشگاهی نیز ۹۲/۵ درصد به دست آمد.(شکل ۴).

کاهش COD در شرایط بهینه

در پایان جهت مشخص شدن توانایی این فرآیند در کاهش COD، شرایط بهینه این دو فرآیند لحاظ گردید که میزان کاهش آن ۴۵ درصد گزارش گردید.

(ب) (الف)

شکل ۴- حذف ترکیبات رنگی پساب در نقطه بهینه به دست آمده از فرآیند فتوفنتون. الف) در نقطه بهینه به دست آمده از رنگبری ب) نقطه بهینه حذف ترکیبات فنولیک

Figure 4. Removal of the wastewater colored compounds at the optimal point of the Photo-Fenton process. A) at the optimal spot obtained from decolorization process b) optimal condition at removal of phenolic compounds

بحث

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد pH، غلظت معرف فنتون و زمان تماس، از مهمترین فاکتورهای موثر در افزایش کارآیی فرآیند فتوفنتون به منظور رنگبری و تصفیه پساب صنعت قند می باشند. بیشترین کارآیی فرآیند فنتون در pH اسیدی بود. همان گونه که از شکل های سه بعدی استخراج گردید، مقدار میانگین COD پساب تولیدی از کارخانه در حدود ۷۱۰۰ میلی گرم بر لیتر بوده و این روش اکسیداسیون قادر است که با راندمان ۴۵ درصد، مقدار COD را به حدود ۳۱۹۵ برساند. نتایج به دست آمده از اثر pH بر تجزیه پیش سازهای رنگی فنولیک و رنگبری پساب، مشابه با تحقیقات انجام شده توسط غریب بی بالان و همکاران (۲۰۱۶) بود. وی با بررسی اثر فنتون بر تجزیه ترکیبات فنولیک و پیش سازهای رنگی به این نتیجه دست یافت که با افزایش غلظت معرف فنتون و در محدود اسیدی، فرآیند فنتون قادر به حذف ۶۵ درصد ترکیبات فنولیک و رنگبری مناسب شربت خام چغندر قند خواهد شد (۴).

در مطالعه دیگری، علی آبادی و همکاران (۲۰۰۶)، کارآیی تصفیه پیشرفته در حذف COD و رنگ پساب تصفیه خانه فاضلاب کارخانه روغن زیتون را بررسی نمودند. هدف از این مطالعه، بررسی کارآیی روش های مختلف انعقاد و لخته سازی به کمک سولفات آلومینیوم، کلرور فریک و پلی آلومینیوم کلراید و اکسیداسیون پیشرفته به کمک آب اکسیزنه در کاهش میزان COD و رنگ پساب خروجی از واحدهای تصفیه

بیولوژیکی بود. (۱) در این مطالعه ترکیبی از عملیات اسید کراکینگ در همراهی با فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که فرایند اکسیداسیون پیشرفته در یک محیط اسیدی و در شرایط بهینه قادر است به ترتیب ۵۷، ۹۷، ۱۸ و ۳۲ درصد از COD، کل ترکیبات فنولیک، رنگ و ترکیبات آروماتیستی پساب را حذف نماید. با توجه به این که در پساب خروجی از مراحل شربت خام در دیفوزیون در صنعت قند مقادیر زیادی از پیش سازهای رنگی وجود دارد و پساب حاصل از این مرحله به همراه مرحله تصفیه دارای محتوای رنگ و فنولیک بالایی می باشد، لذا در مقایسه با مطالعه انجام شده، راندمان حذف با روش فنوفنتون در بررسی ما به صورت مطلوب بود. زمان مناسب برای حذف ترکیبات رنگی و فنولیک در مطالعه علی آبادی و همکاری در حدود ۴ ساعت است و غلظت کاتالیزور و اکسیدان مصرفی درفرایند فنتون بیشتر از مطالعات انجام شده در فرایندهای فتوفنتون است. از آن جایی که تابش اشعه ماورای بنفش در فرایند فتوفنتون خود به تنهایی موجب تسریع واکنش بین کاتالیزور و اکسیدان و تشکیل رادیکال های هیدروژن بیشتری می شود که می تواند به سرعت در مراحل اولیه واکنش فتوفنتون به پیش سازهای رنگی و فنولیک حمله نموده و موجب تجزیه این ترکیبات به ترکیبات بی ضرری چون آب و دی اکسید کربن گردد (۳و۴)، فرایند فتوفنتون در مقایسه با فرایند معمولی فنتون در مقیاس مورد استفاده می تواند منجر به کاهش حجم پراکسید و سولفات آهن مورد مصرف در واکنش اکسیداسیون شود و در یک بازه زمانی کوتاه تر، حجم بسیاری از ناخالصی های موجود در پساب را تجزیه کند که در مطالعه ما زمان بهینه واکنش حدود ۱۵ دقیقه بود. این امرمنجر به صرفه اقتصادی برای واحدهای تصفیه پساب در مقیاس صنعتی با تولید کمتر لجن باقی مانده و تجهیزات مورد نیاز برای دفع آن نیز خواهد شد.

در مطالعه دیگر، Thanapimmetha و همکاران (۲۰۱۷)، از روش های پالس الکتروفنتون برای کاهش ناخالصی ها و ترکیبات رنگی در پساب حاصل از ملاس استفاده نمودند. نتایج نشان دهنده کاهش ۸۹/۵۹ درصدی رنگ و ۴۰/۷۱ درصدی COD در پساب حاصل از تقطیر ملاس در شرایط بهینه با استفاده از روش سطح پاسخ بود که خود نشان دهنده کارایی روش اکسیداسیون پیشرفته در حذف ترکیبات رنگی و کاهش COD پساب بود که با توجه به نتایج به دست آمده از مطالعه ما هر چند با تفاوت در واکنش اکسیداسیون انجام گرفته قابلیت تطبیق از لحاظ کاهش این دو فاکتور مهم در تصفیه پساب را دارد. پارامترهای موثر در رنگبری و بهینه شده با روش سطح پاسخ شامل ولتاژ به کار رفته در فرآیند پالس الکتروفنتون، میزان پراکسید هیدروژن مصرفی به عنوان اکسیدانت و زمان لازم برای خاتمه واکنش بود. در پایان اثرات فرکانس الکتریکی مورد استفاده و فاصله دو الکترود، مهمترین عوامل در کاربرد فرایند پالس الکترو فنتون معرفی گردید. در شرایط برابر با واکنش الکترو فنتون مورد استفاده در رنگبری پساب صنعتی، استفاده از این دامنه فرکانسی در فرآیند پالس الکتروفنتون منجر به کاهش ۷۵٪ مصرف انرژی شد.

نتیجه گیری

طبق نتایج به دست آمده از این مطالعه، فرایند اکسیداسیون پیشرفته فتوفنتون در نقاط بهینه به دست آمده، در حذف موثرناخالصی های رنگی و کاهش ترکیبات فنولیک و COD پساب حاصل از کارخانه قند قزوین موثر بود. به علت وجود رنگ و بار آلودگی زیاد و نوع ترکیبات تشکیل دهنده پساب صنعت قند، استفاده مستقیم از روش تصفیه بیولوژیکی مقدور نیست و سایر روش های مقدماتی فیزیکی و شیمیایی بایستی در این زمینه و در راستا با روش های تصفیه دیگر به صورت ترکیبی انجام شود. طراحی و اجرای سیستم لجن گیر برای جداسازی لجن حاصل از فرایند اکسیداسیون پیشرفته تا حد امکان از پساب حاصل از فرآیند تصفیه باید انجام شود. پساب نهایی باید از نظر پارامترهای مختلف که در استانداردهای تخلیه به محیط زیست تعیین شده است، آزمایش و کنترل شود، سپس بر اساس آن استانداردها تصمیم نهایی جهت دفع اتخاذ گردد. با توجه به این که فرایند فتوفنتون قادر است آلاینده های موجود در پساب صنایع قند چغندری را تا حد زیادی کاهش دهد، لذا ملاحظات اقتصادی در استفاده از این فرآیند در ترکیب با سایر

روش های تصفیه (مانند روش بی هوازی، جذب سطحی یا سایر روشهای اکسیداسیون با معرف فنتون یا ازون) در راستای تحقق اهداف نهایی زیست محیطی (مانند حجم تجزیه پذیری ناخالصی های رنگی، مصرف پایین معرف فنتون، سرعت واکنش پذیری معرف و زمان واکنش کم) نیز بایستی در مقیاس صنعتی مدنظر قرار گیرد، چون برخی از این روش ها قادر به حذف نوع خاصی از ناخالصی های موجود در پساب بوده و عدم توجه به کارآیی آنها در ترکیب این روش های تصفیه می تواند منجر به کاهش کارایی حذف بار آلودگی پساب و تحمیل هزینه های هنگفت به صنعت شود.

References

1. Ali Abadi, Mohammad et al.,. " The Application of Cracking Acid and Processes of Fenton in Oliver Oil Waste Treatment", Journal of Water and Sewage, Volume 17, Issue 1, Pages 36-30. (In Persian)
2. Gharib Beilalan, Saadi et al., "Optimization of coloring conditions of melanoidin with activated carbon powder and determination of molecular weight distribution using permeation gel chromatography", Journal of Food Industry Researchs, vol. 26, No. 3, Page 443-42. (In Persian)
3. Gharib-Bibalan, S., Keramat J & Hamdami, N., 2017, ″Better Lime Purification of Raw Sugar Beet Juice by Advanced Fenton Oxidation Process″. Ozone Science and Engineering. Vol. 40(1), pp. 54-63.
4. Gharib-Bibalan, S., Keramat, J., Hamdami, N., Hojjatoleslamy, M., 2016, ″Optimization of Fenton Oxidation Process for the Degradation of Color Precursors in Raw Sugar Beet Juice″. Sugar Tech. Vol. 18(3), pp. 273-284.
5. ICUMSA 2000 Methods Book, Supplement. Pub: International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis, Method GS2/3-10.
6. Kushwaha, J.P., 2015, ″A review on sugar industry wastewater: sources, treatment technologies, and reuse″. Desalination and Water Treatment. Vol. 53(2), pp. 309-318.
7. Maamir,W., Ouahabi, Y., Poncin, S., Li, H.Z., Bensadok, K., 2017, ″Effect of Fenton Pretreatment on Anaerobic Digestion of Olive Mill Wastewater and Olive Mill Solid Waste in Mesophilic Conditions″. International Journal of Green Energy. (In Persian)
8. Mohajeri, L., Aziz, H.A., Isa, M.H., Zahed, M.A., 2010, ″A statistical experiment design approach for optimizing biodegradation of weathered crude oil in coastal sediments″. Bioresource Technology. Vol. 101, pp. 893-900.
9. Mudoga, H.L., Yucel, H., Kincal, N.S., 2008, ″Decolorization of sugar syrups using commercial and sugar beet pulp based activated carbons″. Bioresource Technology. Vol. 99, pp. 3528-3533.
10. Nasehi, M.S., Ansari, S., Sarshar, M., 2012, ″Removal of dark colored compounds from date syrup using activated carbon: A kinetic study″. Journal of Food Engineering, 111, pp. 490-495.
11. Oturan, M.A., Aaron, J.J., 2014, ″Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review″. Critical Review Environmental Science and Technology. Vol. 44(23), pp. 2577-2641.

12. Rodrigues, C.S., Neto, A.R., Duda, R.M., de Oliveira, R.A., Boaventura, R.A., Madeira, L.M., 2017, ″Combination of chemical coagulation, photo-Fenton oxidation and biodegradation for the treatment of vinasse from sugar cane ethanol distillery″. Journal of Cleaner Producttion. Vol. 142, pp. 3634-3644.
13. Poddar, P.K., Sahu, O., 2017, ″Quality and management of wastewater in sugar industry″. Applied Water Science. Vol. 7(1), pp. 461-468.
14. Sahu, O., 2016, ″Degradation of colour and chemical oxygen demand of sugar industry wastewater by thermo-chemical combined processes″. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. Vol. 6, pp. 194-205.
15. Sahu, O., Rao, D.G., Gopal, R., Tiwari, A., Pal, D., 2017, ″Treatment of wastewater from sugarcane process industry by electrochemical and chemical process: Aluminum (metal and salt)″. Journal of Water Process Engineering. Vol. 17, pp. 50-62.
16. Thanapimmetha, A., Srinophakun, P., Amat, S., Saisriyoot, M., 2017, ″Decolorization of Molasses-Based Distillery Wastewater by Means of Pulse Electro-Fenton Process″. Journal of Environment Chemical Engineering.
17. Vaccari, G., Tamburini, E., Sgualdino, G., Urbaniec, K., Klemeš, J., 2005, ″Overview of the environmental problems in beet sugar processing: possible solutions″. Journal of Cleaner Production. Vol. 13(5), pp. 499-507.
18. Xu, X., Cheng, Y., Zhang, T., Ji, F., Xu, X., 2016, ″Treatment of pharmaceutical wastewater using interior micro-electrolysis/Fenton oxidation-coagulation and biological degradation″. Chemosphere. Vol. 152, pp. 23-30.
19. Gharib-Bibalan, S2018."High Value-Added Products Recovery from Sugar Processing By Products and Residuals by Green Technologies: Opportunities, Challenges, and Prospects" Food Engineering Reviews. Vol. 10 (2), pp.95-111.
20. Rodrlguez- Chueca, J., Amor, C. Fermandes, J.R., Tavares, P.B., Lucas, M.S. and Peres, J.A., 2016. Treatment of crystallized- fruit wastewater by UV-A LED photo- Fenton and coagulation flocculation. Chemosphere, 145, pp.351-359.