Optimization of high phenol-containing wastewater treatment by Fenton oxidation method using response surface methodology

Zohereh Dosti [1], Hamzeh Ali Jamali [2*], Fateme Dehghan Banadaki [1]

1- Student Research Committee, Faculty of Health, Qazvin University of Medical Sciences, Qazvin, Iran
2- Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Qazvin University of Medical Sciences, Qazvin, Iran

Abstract

Background and Aims: Some industrial wastewaters contain high contents of phenolic compounds, so that the removal of these compounds is not possible through biological treatment. Fenton process is known to be a suitable alternative because of the ease of construction and operation in different scales and economic considerations. The aim of this study was to investigate the effects of the independent variables of operation in total phenol oxidation by Fenton process and their optimization.

Materials and Methods: This experimental study was conducted on a laboratory scale in a 1.5 liter Plexiglas reactor. Wastewater samples were taken from an olive oil mill plant. Independent variables of process included H_2O_2 / Fe^{2+} ratio, pH and reaction time, each of them was studied at five levels. Experiments were designed by central composite design using Design Expert 7.0 software. Ethical considerations were observed at all stages of the study.

Results: The results revealed that the main, interaction and quadratic effects of all three independent variables including pH, reaction time and H_2O_2 / Fe^{2+} ratio were effective in removing total phenolic compounds. The highest effect was related to the quadratic effect of H_2O_2 / Fe^{2+} ratio and the lowest effect was associated with the quadratic effect of pH. Under optimal conditions of H_2O_2 / Fe^{2+} ratio 8, pH 2.8 and reaction time of 67 minutes, the removal efficiency of phenolic compounds reached up to 70.4%.

Conclusion: The results revealed that the main, interaction and quadratic effects of all three independent variables including pH, reaction time and H_2O_2 / Fe^{2+} ratio were effective in removing total phenolic compounds. The highest effect was related to the quadratic effect of H_2O_2 / Fe^{2+} ratio and the lowest effect was associated with the quadratic effect of pH. Under optimal conditions of H_2O_2 / Fe^{2+} ratio 8, pH 2.8 and reaction time of 67 minutes, the removal efficiency of phenolic compounds reached up to 70.4%.

Keywords: Industrial wastewater, Phenolic compounds, Fenton oxidation, Response surface methodology

Please Cite this article as: Dosti Z, Jamali H A, Dehghan Banadaki F. Optimization of high phenol-containing wastewater treatment by Fenton oxidation method using response surface methodology. Journal of Health in the Field 2022; 10(2):46-56.

Corresponding Author: Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Qazvin University of Medical Sciences,Qazvin, Iran.
Email: jamalisadraei@yahoo.com

DOI: https://doi.org/10.22037/jhf.v10i2.38289
Received: 29 April 2022
Accepted: 11 September 2022

مقاله پژوهشی

فصلنامه بهداشت در عرصه
دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی- دانشکده بهداشت و ایمنی
دوره ۱۰ شماره۲ ،تابستان۱۴۰۱، صفحات ۴۶ تا ۵۶

بهینه‌سازی تصفیه فاضلاب حاوی فنل بالا به روش اکسیداسیون فنتون با به کارگیری روش سطح پاسخ

زهره دوستی [۱]، حمزه علی جمالی [۲*]، فاطمه دهقان بنادکی [۱]

۱-کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی قزوین، قزوین، ایران
۲- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی قزوین، قزوین، ایران

چکیده

زمینه و اهداف: بعضی از فاضلاب‌های صنعتی حاوی ترکیبات فنلی بالا هستند، به طوری که حذف این ترکیبات با کمک تصفیه زیستی امکان پذیر نیست. فرایند فنتون به دلیل سهولت ساخت و بهره برداری در مقیاس‌های مختلف و ملاحظات اقتصادی، مناسب شناخته شده است. هدف از این مطالعه، بررسی اثرات متغیرهای مستقل بهره‌برداری در اکسیداسیون کل فنل توسط فنتون و بهینه‌سازی آنها بود.

مواد و روش‌ها: این مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی و در یک راکتور به حجم ۱/۵ لیتر از جنس پلکسی گلاس انجام شد. نمونه‌های فاضلاب از یک کارخانه استخراج روغن زیتون تهیه شد. متغیرهای مستقل فرایند شامل نسبت H_2O_2/Fe^{2+}، pH و زمان واکنش بود که هر یک از آنها در پنج سطح مورد مطالعه قرار گرفتند. طراحی آزمایش‌ها به روش طرح مرکب مرکزی با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 7 انجام شد. ملاحظات اخلاقی در تمام مراحل اجرای مطالعه رعایت شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که اثرات اصلی، متقابل و توان دوم هر سه متغیر مستقل شامل pH، زمان واکنش و نسبت H_2O_2/Fe^{2+} در حذف کل فنل موثر است. بیشترین تاثیر مربوط به اثر توان دوم نسبت H_2O_2/Fe^{2+} و کمترین تاثیر مربوط به اثر توان دوم pH بود. در شرایط بهینه H_2O_2/Fe^{2+} برابر ۸، pH برابر ۲/۸ و زمان واکنش ۶۷ دقیقه، راندمان حذف ترکیبات فنلی ۷۰/۴٪ بود.

نتیجه‌گیری: با استفاده از فرایند اکسیداسیون فنتون به‌عنوان پیش‌تصفیه می‌توان غلظت آلاینده‌های سمی و مقاوم به تجزیه زیستی مانند ترکیبات فنلی را کاهش داد و خصوصیات تجزیه پذیری اینگونه فاضلاب‌ها را بهبود بخشید.

کلیدواژه‌ها: فاضلاب صنعتی، ترکیبات فنلی، اکسیداسیون فنتون، روش سطح پاسخ

* **نویسنده مسئول:** گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی قزوین، قزوین، ایران.
Email: jamalisadraei@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۲/۰۹
تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۰۶/۲۰

مقدمه

به دلیل رشد سریع جمعیت، شهرنشینی و صنعتی شدن، آلودگی آب به یک نگرانی جدی تبدیل شده است. یکی از علل اصلی آلودگی منابع آب، دفع غیر اصولی و بدون نظارت کافی پسماندها و پساب‌های شهری و صنعتی است. پسماندهای صنعتی مانند رنگ‌ها و ترکیبات فنلی به دلیل دارا بودن سمیت بالا، سرطان‌زایی [۱]، جهش‌زایی و تجزیه‌پذیری کم زیستی، موجب نگرانی‌های گسترده‌ای در بین مردم شده‌اند [۲].

سازمان حفاظت از محیط زیست ایالات متحده آمریکا، فنل و مشتقات آن را به خاطر ویژگی‌های خطرناک و خورنده آنها جزو آلاینده‌های با اولویت مهم با حداکثر حد مجاز ۰/۳۵ کیلوگرم در ۱۰۰۰ متر مکعب در روز در پساب‌های تخلیه شده به آب‌های سطحی تعیین کرده است [۳،۲]. فنل یک هیدروکربن آروماتیک نیمه فرار است که در فاضلاب‌های صنعتی در غلظت‌های بین ۱ تا ۷۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر وجود دارد [۵،٤]. فاضلاب‌های حاوی فنل عمدتاً توسط صنایع دارویی، کک سازی، پتروشیمی و پالایش نفت، رزین‌های فنل فرمالدئید، پوشش فلزات، ساخت پلاستیک، نساجی، کاغذ، رنگ، عطرسازی، الیاف مصنوعی و صنایع شیمیایی زغال سنگ و تولید روغن زیتون تولید می‌شود [۸-۲]. فنل به راحتی در ارگانیسم‌ها تجمع می‌یابد و باعث اختلال در سیستم غدد درون ریز می‌شود [٦]. همچنین مواجهه با فنل می‌تواند عوارض جانبی خطرناکی مانند آلرژی، درماتیت، تحریک پوست، سردرد، تب و حالت تهوع، اسهال، بی‌اشتهایی و ناراحتی‌های گوارشی [۵] را در انسان ایجاد کند. اثرات حاد و مزمن مواجهه با فنل برای انسان کشنده است و منجر به اختلال در عملکرد مغز، کلیه، تولید مثل، ماهیچه‌ها، کبد، پانکراس، سیستم‌های عصبی و قلب می‌شود [٤،۹]. بنابراین، تخلیه فاضلاب‌های حاوی ترکیبات فنلی به محیط زیست می‌تواند بر تنوع زیستی آبزیان و اکوسیستم تأثیر منفی بگذارد و به دلیل سمیت بالای این ترکیبات، حتی در غلظت کم، تهدیدات قابل توجهی برای انسان، حیوانات و موجودات آبزی ایجاد می‌کنند [۱۰]. از این رو تصفیه فاضلاب‌های حاوی فنل از اهمیت بالایی برخوردار است. روش‌های بیولوژیکی مورد استفاده برای تصفیه فاضلاب‌های با فنل بالا شامل تصفیه هوازی و بی‌هوازی هستند. اگرچه تصفیه هوازی کارایی حذف ترکیبات فنلی بالاتری دارند؛ اما محدودیت استفاده از این فرایندها، هزینه بالای هوادهی است. محدودیت اصلی تصفیه بی‌هوازی این نوع فاضلاب‌ها ممانعت از رشد باکتری‌های متانوژنیک توسط ترکیبات فنلی ساده و بعضی از اسیدهای آلی است [۱۱،۱۲]. از روش‌های فیزیکی-شیمیایی قابل استفاده درحذف ترکیبات فنلی از پساب‌های صنعتی می‌توان به جذب، اکسیداسیون شیمیایی، استخراج، ازن زنی، تقطیر، فرایندهای الکتروشیمیایی، روش‌های غشایی[۱۳] و اکسیداسیون نوری [۳] اشاره کرد. این روش‌ها به دلیل کارایی پایین، هزینه بالا، عدم تصفیه کامل، تولید محصولات جانبی مضر و پایداری ضعیف فرایندها کارآیی لازم را ندارند [۲]. همچنین از آنجایی که بعضی از روش‌های مذکور تنها آلودگی را از فاز آبی به فاز جامد منتقل می‌کنند و فرایندهای تخریبی نیستند، تکنیک‌های فراگیر به حساب نمی‌آیند؛ بنابراین به روش مؤثر دیگری برای تجزیه این آلاینده‌ها نیاز است [١٤].

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مثل فرایند اکسیداسیون فنتون قادرند، آلودگی‌های غیرقابل تجزیه زیستی را به مواد قابل‌تجزیه زیستی غیرسمی تبدیل کنند [۱۲،۱۵]. فرایند فنتون به دلیل سهولت اجرا، امکان به‌کارگیری آن در مقیاس‌های مختلف و ملاحظات اقتصادی مناسب شناخته شده است [۱٦،۱۷].

نتایج مطالعه Rima و همکارانش با عنوان تصفیه فاضلاب روغن زیتون با رادیکال هیدروکسیل تولید شده از آهن با ظرفیت صفر و پروکسید هیدروژن نشان داد، حضور مداوم اکسیژن و آهن در محلول اسیدی با دامنه pH برابر ۲ تا ٤ اجازه تولید حداکثر رادیکال آزاد هیدروکسیل را می‌دهد. همچنین مشاهده شد که بعد از زمان واکنش ٤۰ دقیقه، رنگ فاضلاب کاملاً حذف و ترکیبات فنلی کاهش می‌یابند. حذف ۹۹ درصدی COD نشان داد که آهن ظرفیت صفر و پراکسید هیدروژن به همراه هوا یا اکسیژن یک محلول مؤثر در تصفیه فاضلاب صنعت تولید روغن زیتون است [۱۸]. در آنالیزهای چند متغیره، در روش‌های بهینه‌سازی سنتی، با ثابت نگه داشتن سایر متغیرها، یکی از متغیرها در یک زمان تغییر داده شده و اثرات آن روی متغیر وابسته مورد مطالعه قرار می‌گیرد که مستلزم صرف زمان و هزینه زیادی می‌باشد. همچنین در این نوع بهینه‌سازی، اثرات متقابل بین

متغیرها در نظر گرفته نمی‌شود. طراحی آماری آزمایش‌ها به روش سطح پاسخ، تکنیک مفیدی برای توسعه مدل‌های آماری سودمندی جهت یک فرایند با اجرای حداقل تعداد آزمایش‌ها می‌باشد. همچنین در این طراحی‌ها، اثرات متقابل متغیرها بررسی می‌شود و می‌توان بهینه‌سازی پارامترهای مورد بهره‌برداری را در سیستم‌های چند متغیره انجام داد. طرح مرکب مرکزی (CCD) که یکی از روش‌های سطح پاسخ است، داده‌های مفیدی را برای اثرات متقابل متغیرها به‌صورت خطی و اثرات چندگانه به‌صورت منحنی ارائه می‌کند [۱۵،۱۹،۱۷]. هدف از این مطالعه، بهینه سازی حذف ترکیبات فنلی توسط فرایند فنتون به روش سطح پاسخ و با بکارگیری طرح مرکب مرکزی (CCD) با ۳ متغیر مستقل pH، نسبت H_2O_2/Fe^{2+} و زمان واکنش برای طراحی آزمایش‌ها بود.

مواد و روش‌ها

این مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی، در دانشکده بهداشت قزوین انجام شد. فاضلاب مصرفی در این تحقیق، از یک کارخانه تولید روغن‌زیتون واقع در استان گیلان که تصفیه مقدماتی و زیستی بی‌هوازی و هوازی بر روی آن انجام شده بود، تهیه شد. نمونه ها پس از انتقال به آزمایشگاه، تا زمان انجام آزمایش ها در دمای ٤ درجه سانتی‌گراد نگهداری گردید. ابتدا مشخصات کیفی فاضلاب تعیین گردید. خصوصیات کیفی فیزیکی و شیمیایی نمونه فاضلاب مورد مطالعه، در جدول شماره (۱) ارائه شده است. در این مطالعه اثرات زمان واکنش، pH محیط و نسبت H_2O_2/Fe^{2+} که به ترتیب با A، B و C نشان داده شده‌اند، بر روی کارایی حذف کل فنل توسط فرایند فنتون با به‌کارگیری روش سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا برای تعیین دامنه محدودتری از هر یک از متغیرهای مستقل، یک سری آزمایش‌ها مقدماتی انجام شد. سپس با توجه به دامنه‌های بدست آمده برای هریک از متغیرهای مستقل، اقدام به طراحی آزمایش‌ها به روش طرح مرکب مرکزی بر پایه طراحی فاکتوریال کامل شد. این کار با استفاده از نرم افزار Design Expert 7 انجام شد. پس از آن، بر اساس ماتریس طراحی بدست آمده آزمایش‌ها انجام شد [۲۰]. داده‌های بدست آمده مورد آنالیز واریانس و آنالیز رگرسیون قرار گرفت و مدل حذف کل فنل توسط فرایند ارائه شد و با استفاده از مدل بدست آمده، شرایط بهینه فرآیند در حذف کل فنل تعیین گردید. معادله مدل درجه دوم آماری برای پیش‌بینی نتایج به صورت معادله (۱) است [۲۱].

$$Y=\beta_0+\sum_{i=1}^{k}\beta i.xi+\sum_{i=1}^{k}\beta ii.xi^2+\sum_{ii\le j}^{k}\sum_{j}^{k}\beta ij.xi.xj+\cdots+e \quad (۱)$$

که در این معادله، Y متغیر پاسخ، i ثابت خطی، j ثابت درجه دوم، β ثابت رگرسیون، k تعداد فاکتورهای مورد مطالعه و بهینه شده در آزمایش‌ها و e خطای تصادفی هستند. تعداد کل آزمایش‌ها (N) طبق معادله (۲) محاسبه گردید.

$$N=2^k+2k+Nc \quad (۲)$$

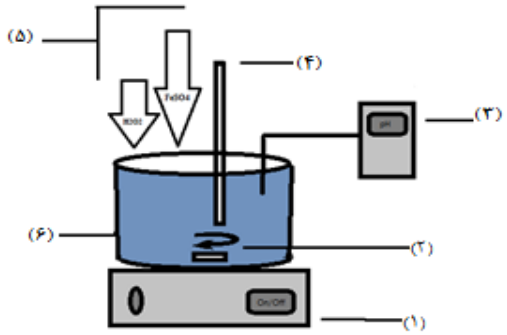
که در این معادله k تعداد متغیرهای مستقل مورد مطالعه در فرایند و Nc تعداد تکرارها در نقطه مرکزی است که برای ارزیابی خطای خالص انجام می‌شود. سطح‌بندی متغیرهای مستقل مورد مطالعه مطابق معادله (۳) بود.

$$x=\frac{X-((Xmax+Xmin)/(2))}{(Xmax-Xmin)/(2)} \quad (۳)$$

که در آن X و x به ترتیب نشان‌دهنده مقادیر واقعی کد شده متغیرهای مستقل فرایند می‌باشند. جدول شماره (۲) سطوح هر یک از متغیرهای مستقل را بصورت واقعی و کدگذاری شده نشان می‌دهد. ماتریس طراحی آزمایش‌ها، نتایج واقعی و مقادیر پیش‌بینی‌شده توسط مدل درجه دوم در جدول شماره (۳) ارائه شده است.

آزمایش‌های مربوط به فرایند فنتون در یک راکتور ناپیوسته به حجم مفید ۱/۵ لیتر انجام شد. از یک همزن مغناطیسی جهت ایجاد اختلاط در راکتور استفاده شد. تنظیم pH توسط اسیدسولفوریک و سود ۱ نرمال انجام شد. برای انجام هر یک از آزمایش‌ها، ابتدا نمونه فاضلاب به درون راکتور انتقال یافت. سپس مطابق جدول طراحی آزمایش‌ها، با تنظیم pH، مقدار معین شده سولفات آهن ($FeSO_4.7H_2O$) و پروکسید هیدروژن (H_2O_2) به آن اضافه گردید. نمونه روی دستگاه همزن مغناطیسی تنظیم شده در دور ۲۵۰ rpm قرار می‌گرفت. پس از زمان واکنش تعیین شده برای هر آزمایش، توسط پیپت، مقدار ۵۰ میلی°لیتر از محتویات راکتور برداشت می‌شد. برای توقف واکنش‌های فرایند از محلول اطفاء NaOH ۱ نرمال استفاده شد. سپس مقدار کل

فنل موجود در نمونه برداشتی از راکتور اندازه گیری شد. شکل شماره (۱) شماتیک پایلوت مورداستفاده در این مطالعه را نشان می‌دهد.



شکل ۱- شماتیک پایلوت مورد استفاده در فرایند فنتون به‌ترتیب: ۱) همزن مغناطیسی ۲) مگنت ۳)pH متر ٤) پی‌پت نمونه‌گیری ۵) پروکسیدهیدروژن و نمک آهن مورد استفاده در فرایند ٦)راکتور

Figure 1- Pilot schematics used in the Fenton process in order: 1) magnetic stirrer 2) magnet 3) pH meter 4) sampling pipette 5) hydrogen peroxide and iron salt used in the process 6) reactor

در این مطالعه فنل براساس روش‌های استاندارد اندازه گیری شد. به این صورت که ترکیبات فنلی با ٤- آمینوآنتی پیرین در pH ۷/۹ ± ۰/۱ در حضور فری‌سیانید پتاسیم با تشکیل رنگ واکنش می‌دهد. این رنگ در محلول حفظ می‌شود و جذب در ناحیه ۵۰۰nm اندازه گیری می‌شود [۲۲].

یافته‌ها

خصوصیات کیفی فاضلاب مورد مطالعه در جدول شماره (۱) ارائه شده است. همانگونه که در جدول مشاهده می‌گردد BOD و COD این نوع فاضلاب نسبتا بالاست، همچنین با توجه به بالا بودن ترکیبات فنلی و نسبت BOD/COD پایین، سمیت این فاضلاب بالا بوده و تصفیه پذیری بیولوژیکی آن پایین است. از لحاظ سابقه خدمت، سابقه خدمت ۲۱ تا ۲۵ سال (۲۰ درصد) بیشترین فراوانی را داشت (جدول شماره ۱).

جدول ۱- مشخصات فاضلاب استفاده‌شده در این مطالعه

Table 1- Characteristics of wastewater used in this study

شاخص	واحد	$\bar{X} \pm S.D$
BOD_5	mg/l	۲۲۱۰۰±۱۳۵
COD	mg/l	۱۳٦۰۰۰±۲۵۵
pH	-	٤/۹±۰/۵
کل ترکیبات فنلی	mg/l	۵۵۷±۵۵
دما	°C	۲۰/۷±۰/۳
نسبت BOD_5/COD	-	۰/۱٦±۰/۰٤

در این مطالعه ابتدا به روش هربار یک عامل، دامنه‌ی سطوح عملکردی هر یک از متغیرهای مستقل تعیین شد، سپس با استفاده از طرح مرکب مرکزی که یکی از زیر مجموعه‌های روش سطح پاسخ است اقدام به طراحی آزمایش‌ها شد. سطوح واقعی و کدبندی شده هر یک از متغیرهای مستقل که به روش سطح پاسخ طراحی شده است، در ۵ سطح در جدول شماره (۲) ارائه شده است.

جدول۲- متغیرهای مستقل و محدوده سطوح هر یک از آنها

Table 2- Independent variables and the range of levels of each of them

متغیرها	واحد	سطوح کدبندی شده				
		+۱/٦۸	+۱	۰	-۱	-۱/٦۸
زمان واکنش	دقیقه	۱۱۰/٤	۹۰	٦۰	۳۰	۹/٦
pH	-	۵/٦۸	۵	٤	۳	۲/۳۲
نسبت H_2O_2/Fe^{+2}	-	۱۱/۳٦	۱۰	۸	٦	٤/٦٤

ماتریس طراحی آزمایش‌ها، نتایج واقعی و مقادیر پیش‌بینی‌شده توسط مدل درجه دوم در جدول شماره (۳) ارائه شده است. شکل شماره (۲-الف) توزیع باقیمانده‌ها را در مقابل آزمایش‌ها و شکل شماره (۲- ب) توزیع احتمال باقیمانده‌ها را در حذف کل فنل نشان می‌دهد. همانگونه که در این نمودارها مشاهده می‌گردد توزیع باقیمانده‌ها در مقابل شماره آزمایش‌ها از هیچ

الگویی پیروی نمی‌کند و توزیع احتمال باقیمانده‌ها تقریباً بر روی یک خط راست قرار گرفته است.

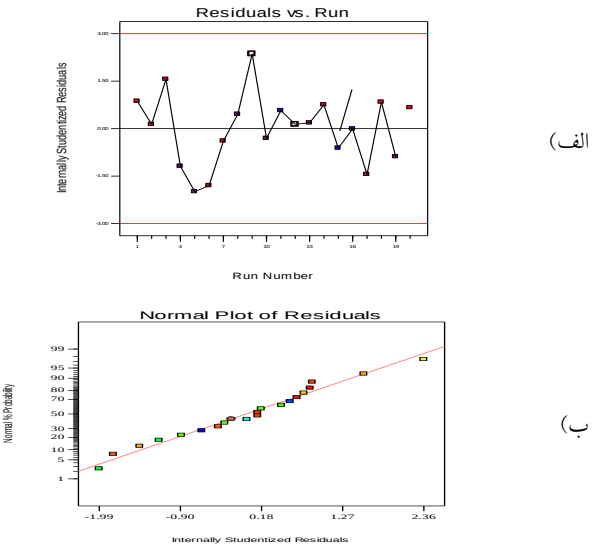
جدول ۳- ماتریس طراحی آزمایش‌ها به روش طرح مرکب مرکزی به همراه نتایج واقعی و پیش‌بینی‌شده

Table 3- The design matrix of the experiments using the central compound design method along with the actual and predicted results

شماره تصادفی	شماره آزمایش	زمان واکنش	pH	H_2O_2/ Fe ratio	کارایی حذف کل فنل (٪)	
					واقعی	پیش‌بینی شده
٤	١	٣٠	٣	٦	٥٤	٥٣/١٩
٩	٢	٩٠	٣	٦	٦٤	٦٢/٦٥
١٨	٣	٣٠	٥	٦	٣١	٣٢/١
١٠	٤	٩٠	٥	٦	٥٠	٥٣/٥٦
٣	٥	٣٠	٣	١٠	٦٥	٦٢/٢١
١١	٦	٩٠	٣	١٠	٥٥	٥٤/٦٧
١٩	٧	٣٠	٥	١٠	٥٠	٥٢/١٢
٨	٨	٩٠	٥	١٠	٥٥	٥٦/٥٩
١٧	٩	٩/٦	٤	٨	٥٥	٥٥/٦
١٢	١٠	١١٠/٤	٤	٨	٦٩	٦٧/٣١
١٦	١١	٦٠	٢/٣٢	٨	٦٨	٧١/٥١
٢	١٢	٦٠	٥/٦٨	٨	٦٠	٥٥/٣٩
٧	١٣	٦٠	٤	٤/٦٤	٣٤	٣٢/٨٩
١٥	١٤	٦٠	٤	١١/٣٦	٤٣	٤٣/٠٢
١	١٥	٦٠	٤	٨	٦٥	٦٩/١١
١٣	١٦	٦٠	٤	٨	٦٨	٦٩/١١
٦	١٧	٦٠	٤	٨	٦٩/٥٠	٦٩/١١
١٤	١٨	٦٠	٤	٨	٧١	٦٩/١١
٢٠	١٩	٦٠	٤	٨	٦٩/٥٠	٦٩/١١
٥	٢٠	٦٠	٤	٨	٧١/٥٠	٦٩/١١

شکل شماره (۲-الف) توزیع باقیمانده‌ها را در مقابل آزمایش‌ها و شکل شماره (۲- ب) توزیع احتمال باقیمانده‌ها را در حذف کل فنل نشان می‌دهد. همانگونه که در این نمودارها مشاهده می‌گردد توزیع باقیمانده‌ها در مقابل شماره آزمایش‌ها از هیچ الگویی پیروی نمی‌کند و توزیع احتمال باقیمانده‌ها تقریباً بر روی یک خط راست قرار گرفته است.

استقلال داده‌ها و توزیع نرمال باقیمانده‌ها از فرضیات پایه‌ای تحلیل واریانس (ANOVA) هستند. همانگونه که در نمودار (۲- الف) مشاهده می‌گردد، توزیع باقیمانده‌ها از هیچ الگوی خاصی پیروی نمی‌کنند. بنابراین می‌توان فرض استقلال داده‌ها را پذیرفت. نمودار توزیع نرمال باقیمانده‌ها نشان می‌دهد که آیا باقیمانده‌ها از توزیع نرمال تبعیت می‌کنند. اگر نقاط روی یک خط راست قرار گرفته باشند، می‌توان فرض توزیع نرمال داده‌ها را پذیرفت. شکل (۲-ب) توزیع احتمال باقیمانده‌ها را در مورد پاسخ‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. در این نمودارها می‌توان دید که باقیمانده‌ها تقریباً روی یک خط مستقیم قرارگرفته‌اند؛ بنابراین فرضیه توزیع نرمال باقیمانده‌ها برای مدل بدست آمده معتبر است.



الف)

ب)

شکل ۲- نمودار توزیع الف) باقیمانده‌ها در مقابل آزمایش‌ها، ب) احتمال نرمال باقیمانده‌ها برای حذف کل فنل

Figure 2- Distribution plot of a) residuals versus experiments, b) normal probability of residuals for total phenol removal

جدول ٤- نتایج آنالیز واریانس داده‌های مورد مطالعه

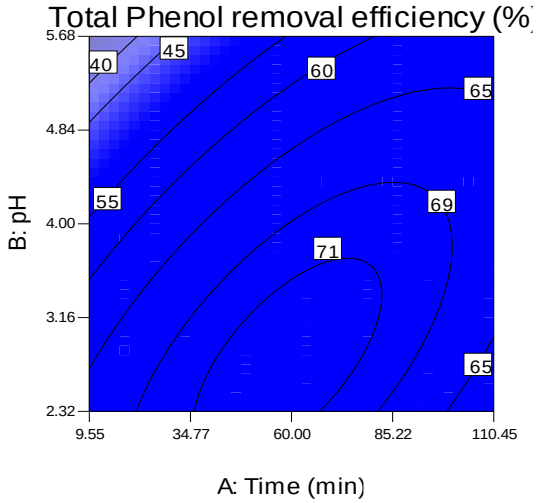
Table 4- The results of analysis of variance of the studied data

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F-Value	P-Value
مدل	۲۶۷۵/۸۷	۹	۲۹۷/۳۲	۳۰/۶۳	<۰/۰۰۰۱
اثرزمان واکنش (A)	۱۶۵/۵۲	۱	۱۶۵/۵۲	۱۷/۰۵	۰/۰۰۲
اثر pH (B)	۳۱۳/۷۱	۱	۳۱۳/۷۱	۳۲/۳۲	۰/۰۰۰۲
اثر نسبت H_2O_2/Fe^{+2} (C)	۱۲۳/۹۱	۱	۶۳۰/۷۵	۳۲/۹٤	۰/۰۰۵
اثرات متقابل A.B	۷۲/۰۰	۱	۷۲/۰۰	۷/٤۲	۰/۰۲۱٤
اثرات متقابل A.C	۱٤٤/۵۰	۱	۱٤٤/۵۰	۱٤/۸۹	۰/۰۰۳۲
اثرات متقابل B.C	۶۰/۵۰	۱	۶۰/۵۰	۶/۲۳	۰/۰۳۱۶
اثر درجه دوم A^2	۱۰۵/۷٤	۱	۱۰۵/۷٤	۱۰/۸۹	۰/۰۰۸
اثر درجه دوم B^2	۵۷/۷٤	۱	۵۷/۷٤	۵/۹۵	۰/۰۱٤۰
اثر درجه دوم C^2	۱۷٤۹/۲۶	۱	۱۷٤۹/۲۶	۱۸۰/۲۱	<۰/۰۰۰۱
باقیمانده	۹۷/۰۷	۱۰	۹/۷۱		
نقص برازش	۶۹/۳۶	۵	۱۳/۸۷	۲/۵۰	۰/۱۶۸٤
خطای خالص	۲۷/۷۱	۵	۵/۵٤		
کل	۲۷۷۲/۹٤	۱۹			

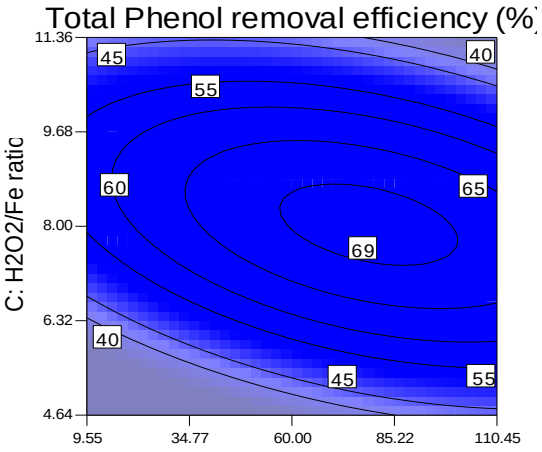
سایر پارامتر های آماری

A.P=۱۷/۸۹	Pred.R^2=۰/۷۹	Adj.R^2=۰/۹۳	R^2=۰/۹۶	C.V=۵/۳٤	Mean=۵۸/۳۸	S.D.=۳/۱۲

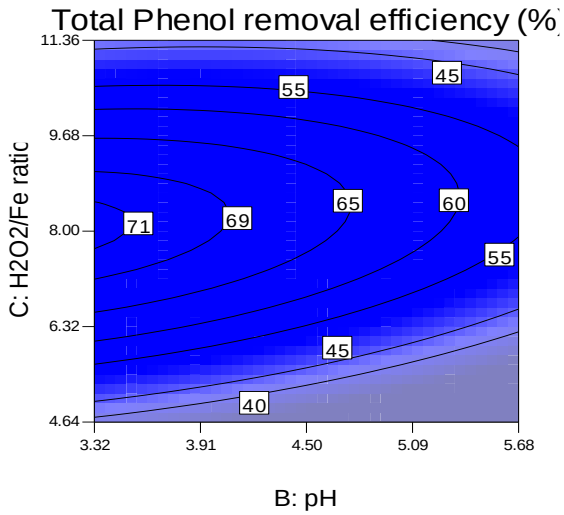
نمودارهای اثرات متقابل متغیرهای موثر در فرایند اکسیداسیون فنتون که توسط نرم افزار رسم شده‌اند، اثرات متقابل متغیرهای مستقل را در صورتی که متغیر سوم در مقدار متوسط قرار دارد، بر کارایی حذف کل فنل نشان می‌دهند. شکل(۳–الف) اثرات متقابل زمان واکنش و pH را در حذف کل فنل نشان می‌دهد. با توجه به این شکل منحنی‌های حذف کل فنل همانند سایر نمودارها حالت بیضی‌شکل دارند که نشان دهنده تأثیر معنی‌دار هر دو فاکتور در حذف کل فنل توسط فرایند فنتون است. کمترین کارایی حذف (۳۳٪) در زمان واکنش ۱۰ دقیقه و pH برابر ۵ و بالاترین میزان حذف کل فنل (۷۲٪) در زمان واکنش ۶۰ دقیقه و pH برابر با ۲/۸ به‌دست آمد. از این نقطه به بعد، با افزایش هر دو فاکتور کارایی حذف کل فنل کاهش یافت. در شکل شماره (۳–ب)، اثرات متقابل زمان واکنش و نسبت H_2O_2/Fe^{2+} نشان داده شده است. با توجه به این شکل، کمترین میزان حذف کل فنل در زمان واکنش ۹/۶ دقیقه و نسبت H_2O_2/Fe^{2+} برابر با ۶ حدود ٤۰ درصد به دست آمد. بالاترین میزان حذف کل فنل در زمان واکنش ۶۰ دقیقه و نسبت H_2O_2/Fe^{2+} برابر با حدود ۶۹٪ بود. شکل شماره (۳–ج) اثرات متقابل pH و نسبت H_2O_2/Fe^{2+}در حذف کل فنل را نشان می‌دهد. بر اساس این نمودار، تأثیر نسبت H_2O_2/Fe^{2+} بیشتر از pH است. با افزایش نسبت H_2O_2/Fe^{2+} از ۶ تا ۸، کارایی حذف کل فنل افزایش می‌یابد به طوری که کمترین کارایی حذف کل فنل در نسبت H_2O_2/Fe^{2+} برابر با ۶ و pH ۵/۶۸ برابر با ۳۶٪ به‌دست آمد و بالاترین کارایی حذف کل فنل در pH ۲/۸ و نسبت H_2O_2/Fe^{2+} برابر با ۸ معادل ۷۱/۵٪ به‌دست آمد؛ اما از این نقطه به بعد کارایی حذف روند معکوس داشت.



الف) اثرات متقابل زمان واکنش و pH رادر حذف کل فنل



ب) اثرات متقابل زمان واکنش و نسبت H_2O_2/Fe^{2+}



ج) اثرات متقابل pH و نسبت H_2O_2/Fe^{2+} در حذف کل فنل

شکل۳- نمودارهای هم‌تراز اثرات متقابل متغیرهای موثر در حذف کل فنل

Figure 3- Parallel diagrams of mutual effects of effective variables in total phenol removal a) The mutual effects of reaction time and pH on total phenol removal, b) Interactions of reaction time and H2O2/Fe2+ ratio c) Mutual effects of pH and H2O2/Fe2+ ratio on total phenol removal

بحث

همان گونه که در جدول شماره (٤) مشاهده می‌گردد، آزمون نقص برازش (Lack of fit) معنی‌دار نیست. آزمون نقص برازش تغییرات داده‌ها در مدل برازش شده را تعیین می‌کند و در صورتی معنی‌دار است که مدل مورد نظر به‌خوبی بر داده‌ها برازش نشده باشد [۲۳]. با توجه به جدول فوق، این آزمون معنی‌دار نبوده و داده‌ها بر مدل به‌دست‌آمده برازش دارند. همچنین کیفیت برازش مدل چندجمله‌ای درجه دوم با ضریب تبیین (R^2) توصیف می‌شود. توافق مطلوب بین R^2 و $Adj.R^2$ (R^2 تعدیل‌یافته) ضروری است. در این مطالعه مقادیر R^2 و $Adj.R^2$ بترتیب ۰/۹۶ و ۰/۹۳ است. مقادیر R^2 بالا (بالای ۰/۸) نشان‌دهنده قابلیت اعتماد بالا به راندمان‌های حذف به‌دست‌آمده است. مقدار $Pred.R^2$ نشان دهنده ضریب تبیین پیش‌بینی مدل است که هر چه به یک نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده پیش‌بینی درست پاسخ‌ها توسط مدل است. با توجه به جدول (٤) این ضریب حدود ۰/۸ است که مطلوبیت مدل پیش‌بینی نتایج را نشان می‌دهد [۲٤]. دقت کافی (Adequate precision) شاخص سنجش «نسبت سیگنال به نویز» است. درواقع A.P مقادیر پیش‌بینی‌شده در طراحی را با متوسط خطای پیش‌بینی‌شده مقایسه می‌کند. مقادیر بالاتر از ٤ برای این نسبت بیان‌کننده کفایت مدل است که در جدول (٤) این نسبت بالاتر از ٤ بوده است بنابراین سیگنال‌ها به

اندازه کافی وجود دارد [۱۵]. ضریب تغییرات (Coefficient of variation) تکرارپذیری مدل را توصیف می‌نماید. اگر مقدار C.V کمتر از ۱۰٪ باشد تکرار پذیری مدل مناسب است. همان‌طور که در جدول شماره (٤) مشاهده می‌شود CV کمتر از ۱۰٪ می‌باشد و می‌توان مدل را تکرارپذیر در نظر گرفت [۱۵]. مدل نهایی درجه دوم حذف کل فنل توسط فرایند فنتون بصورت معادله شماره (٤) است. در این معادله Y معرف کارایی حذف فنل بر حسب درصد است.

تأثیرpH بر فرایند فنتون

بر اساس نتایج بدست آمده، افزایش pH سبب کاهش کارایی فرآیند فنتون در حذف آلاینده‌های مورد مطالعه شد، به نحوی که در pHهای بالای ٤، کارایی حذف فرایند روند کاهشی داشت. نتایج بیانگر تأثیر مستقیم این عامل بر سرعت واکنش از طریق تأثیر بر تولید رادیکال‌های هیدرکسیل است. این نتایج با گزارش Kallel و همکاران که pH بهینه برای فرایند فنتون را مستقل از ماهیت فاضلاب و در حدود ۵-۳ می‌باشد، همخوانی دارد [۲۵]. Kallel در مطالعه‌ای اثر فنتون بر ۵ نوع مختلف فاضلاب را بررسی کرد و مشاهده کرد که مناسب‌ترین pH برای فرایند فنتون ۳/۵ است. او همچنین نشان داد که در pH بین ٤-۲ بیشترین مقدار $Fe(OH)^{+}$ تولید می‌شود و در فرایند فنتون فعالیت $Fe(OH)^{+}$ بیشتراز Fe^{2+} است [۲۵]. علی‌آبادی و همکاران گزارش نمودند که در عملیات اسید کراکینگ و فرایند فنتون در تصفیه پساب روغن زیتون ، pH بهینه فرایند برابر با ۳ به دست آمد[۱٦]. احمدی و همکاران نیز pH بهینه فرایند در تصفیه فاضلاب تولید روغن زیتون با کمک فرایند فنتون را ٤ گزارش نمودند [۲٦] که همگی آنها با نتایج این تحقیق همخوانی دارند.

تأثیر زمان ماند بر فرایند فنتون

مطابق نتایج ارائه شده در شکل شماره (۳- الف و ۳- ب) در فرآیند اکسیداسیون فنتون با افزایش زمان واکنش، کارایی حذف کل فنل تا زمان واکنش حدود ٦۰ دقیقه روند افزایشی داشت. اما از آن نقطه به بعد، کارایی حذف روند کاهشی پیدا کرد. به‌دلیل این‌که در طی این زمان H_2O_2 به طور کامل مصرف شده است، می‌توان گفت دلیل روند کاهشی کارایی حذف کل فنل در فرایند اتمام H_2O_2 می‌باشد. به‌دلیل این‌که با افزایش زمان واکنش، پروکسید هیدروژن در حضور کاتالیزور نمک آهن، رادیکال هیدروکسیل بیشتری تولید کرده و رادیکال فعال هیدروکسیل فرصت کافی برای تجزیه مولکول‌های ماده آلی را دارد، در نتیجه کارایی حذف کل فنل افزایش می‌یابد [۱۵]. بنابراین در این فرآیند به منظور اقتصادی شدن فرایند، زمان واکنش حدود ٦٦ دقیقه به عنوان زمان بهینه گزارش شد. گزارش احمدی و همکاران نیز مؤید این نتایج است، آن‌ها نیز زمان تماس لازم برای دست‌یابی به حداکثر کارایی در تصفیه فاضلاب تولید روغن زیتون توسط فرآیند فنتون را ٦۰ دقیقه اعلام نمودند [۲٦] و از این رو با مطالعه ما هم سو است.

تأثیر نسبت مولی H_2O_2/Fe_2^{+} بر فرایند فنتون

همان‌گونه که در جدول (۳) و شکل (۳) نشان داده شده است با افزایش نسبت H_2O_2/Fe^{2+} در دامنه ۱۱/۳٦-٤/٦٤ در فرآیند فنتون کارایی حذف کل فنل در نسبت H_2O_2/Fe^{2+} تا حدود ۸ روند افزایشی داشت. از آن جایی که قدرت تجزیه فرایند فنتون با افزایش رادیکال‌های هیدروکسیل حاصل از تجزیه H_2O_2 در محلول افزایش می‌یابد، در ابتدا افزایش غلظت H_2O_2 در تصفیه فاضلاب تأثیر مثبت نشان داد، در عین حال با ادامه افزایش غلظت H_2O_2 میزان تجزیه آلاینده‌ها کاهش یافت. طبق گزارش Kallel نیز مقادیر بالای H_2O_2 ، رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری را تولید می‌کنند که باعث بهبود کارایی حذف می‌شوند؛ اما مقدار بیش‌ازحد پروکسید هیدروژن اثر منفی داشته و مانع تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل شده و کارایی فرایند در حذف آلاینده را کاهش می‌دهد، همچنین رادیکال‌های هیدروکسیل را مصرف می‌کند و اثر منفی روی فرایند تجزیه دارد [۲۵]. در این مطالعه نیز در مقادیر خیلی بالای پروکسید هیدروژن و نسبت‌های مولی بالاتر از ۸ H_2O_2/Fe^{2+}، کارایی حذف مواد آلی روند کاهشی داشت، که با مطالعه‌ی انجام شده توسط ما همخوانی دارد.

بررسی کارایی فرایند فنتون برای تصفیه فاضلاب روغن زیتون تحت شرایط بهینه

طبق گزارش Kallel ، شروع تخریب ترکیبات فنلی در ابتدا آرام بوده، اما پس از شروع واکنش، غلظت ترکیبات فنلی به سرعت

کاهش می‌یابد [۲۵]. نتایج این مطالعه نشان داد که کارایی حذف کل فنل از فاضلاب روغن زیتون توسط فرایند فنتون حدود ۷۰٪ می‌باشد. احمدی و همکاران گزارش نمودند که حذف کل ترکیبات فنل با استفاده از فرایند فنتون در فاضلاب تولید روغن زیتون ۱۰۰٪ بوده است [۲٦]، در حالی که علی‌آبادی و همکاران، کارایی حذف کل ترکیبات فنلی در فرایند فنتون در شرایط بهینه را ۹۷ درصد گزارش نمودند [۱٦].

بهینه سازی فرایند

جهت بهینه‌سازی فاکتورهای موثر در فرایند اکسیداسیون فنتون در حذف کل فنل، در بخش بهینه‌سازی عددی نرم افزار مورد اشاره هر سه فاکتور زمان واکنش، pH و نسبت H_2O_2/Fe^{2+} در حالت "در دامنه" و پاسخ مورد (حذف کل فنل) در حالت بیشینه قرار گرفتند. در این حالت، شرایط بهینه برای زمان واکنش، pH و نسبت H_2O_2/Fe^{2+} به ترتیب برابر با ٦٦/۸۱ دقیقه، ۳/۸۳ و ۸ به دست آمد. در این شرایط کارایی حذف کل فنل، ۷۰/٤٪ به‌دست آمد. میزان مقبولیت در این حالت f۹۲/۸٪ بود. جهت راستی آزمایی مدل بدست آمده، در شرایط بهینه تعداد سه آزمایش در آزمایشگاه انجام شد. با مقایسه نتایج آزمایشگاهی بدست آمده با نتایج پیش‌بینی مدل، میران خطا برابر با ٤/٤ با انحراف معیار ۲/۳± بود که نشان می‌دهد، نتایج برآورد شده توسط مدل با مقادیر واقعی توافق خوبی دارند.

نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج به دست آمده از این مطالعه، فرایند فنتون در حذف ترکیبات فنلی بالا مؤثر است؛ بطوری که طی این فرایند بخش زیادی از محتوای ترکیبات فنلی نمونه مورد مطالعه حذف شد. همچنین این فرایند در محیط اسیدی تاثیر بالایی در حذف ترکیبات فنلی دارد که در انتخاب مواد مورد استفاده درساخت راکتور و تجهیزات جانبی تصفیه باید به آن توجه ویژه‌ای داشت. نسبت H_2O_2/Fe^{2+} حدود ۸ برای تصفیه این نوع فاضلاب‌ها مناسب است؛ اما نسبت‌های خیلی پایین‌تر و بسیار بالاتر، کارایی لازم در حذف آلاینده‌ها را ندارند. هرچند این فرایند کارایی حذف خوبی در حذف ترکیبات فنلی دارد؛ اما برای رسیدن به استانداردهای تخلیه پساب باید از روش‌های تصفیه تکمیلی دیگر کمک گرفت. همچنین روش طرح مرکب مرکزی (CCD) و روش سطح پاسخ برای طراحی آزمایش‌ها، پیش‌بینی نتایج و تعیین شرایط بهینه فاکتورهای بهره برداری فرایند فنتون جهت تصفیه فاضلاب‌های حاوی ترکیبات فنلی مناسب است.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله محققین از خانم زینب کریمی کارشناس آزمایشگاه شیمی محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی قزوین به خاطر همکاری صمیمانه‌شان، کمال تشکر و قدردانی را می‌نمایند. همچنین بودجه این پژوهش توسط دانشگاه علوم پزشکی قزوین تامین گردید و این طرح به شماره IR.Qums.REC.1395.137 ثبت گردیده است.

تضاد منافع

در این مطالعه نویسندگان هیچ‌گونه تضاد منافعی ندارند.

References

1-Tian H, Xu X, Qu J, Li H, Hu Y, Huang L, et al. Biodegradation of phenolic compounds in high saline wastewater by biofilms adhering on aerated membranes. Journal of Hazardous Materials 2020; 392(15):122463 .Doi: doi.org/10.1016/j.jhazmat. 2020.122463.

2-Jun LY, Yon LS, Mubarak N, Bing CH, Pan S, Danquah MK, et al. An overview of immobilized enzyme technologies for dye and phenolic removal from wastewater. Journal of Environmental Chemical Engineering 2019; 7(2):102961 . Doi:doi.org/10.1016/j.jece.2019.102961.

3-Singh R, Dutta R, Naik DV, Ray A, Kanaujia PK. High surface area Eucalyptus wood biochar for the removal of phenol from petroleum refinery wastewater. Environmental Challenges 2021; 5:100353 .
Doi:doi.org/10.1016/j.envc.2021.100353.

4- Mohd A. Presence of phenol in Wastewater effluent and its removal: An overview. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 2020: 1362-84 .Doi:doi. org/ 10. 1080/ 03067319. 2020. 1738412.

5- Daraei H, Kamali H. Synthesis of iron nanoparticles and evaluation of their operation in

16-Aliabadi M, Fazel S, Vahabzadeh F. Application of Acid Cracking and Fenton processes in treating Olive Mill wastewater. Iranian Journal of Water and Wastewater 2006; 57:30-36.
17-Dindarloo K, Jamali HA, Lakbala P, Mahmoodi H, Kazemi F. Feasibility of electrochemical oxidation process for treatment of saline wastewater. Environmental Health Engineering and Management Journal 2015; 2(3): 129–134.
18-Rima J, Rahme K ,Assaker K. Advanced oxidation of olive mill wastewater OMW by an oxidative free-radical process induced with zero valent iron. Journal of Food Research 2014; 3(6):70-82.
19-Sierra JDM, Oosterkamp MJ, Wang W, Spanjers H, van Lier JB. Comparative performance of upflow anaerobic sludge blanket reactor and anaerobic membrane bioreactor treating phenolic wastewater: Overcoming high salinity. Chemical Engineering Journal 2019; 366:480-90.
20-Behbahani M, Moghaddam MA, Arami M. Techno-economical evaluation of fluoride removal by electrocoagulation process: Optimization through response surface methodology. Desalination 2011; 271(1-3):209-18.
21-Jamali HA, Moradnia M. Optimizing functions of coagulants in treatment of wastewater from metalworking fluids: prediction by RSM method. Environmental Health Engineering and Management Journal 2018; 5(1):15-21.
22-APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd ed. Washington DC: American Public Health Association; 2012.
23-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. Journal of Hazardous Materials 2009; 163(2-3):650-56.
24-Farrokhi M, Naimi-Joubani M, Dargahi A, Poursadeghiyan M, Jamali HA. Investigating activated sludge microbial population efficiency in heavy metals removal from compost leachate. Polish Journal of Environmental Studies 2018;27(2):623-7.
25-Kallel M, Belaid C, Boussahel R, Ksibi M, Montiel A, Elleuch B. Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. Journal of Hazardous Materials 2009; 163(2-3):550-54.
26-Ahmadi M, Vahabzadeh F, Bonakdarpour B, Mofarrah E, Mehranian M. Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil

phenol and 2-chlorophenol removal from aqueous solution. Journal of Health in the Field 2013; 1(3): 31-40(In Persian).
6-Wang L, Chang Y, Zhang X, Yang F, Li Y, Yang X, et al. Hydrothermal co-carbonization of sewage sludge and high concentration phenolic wastewater for production of solid biofuel with increased calorific value. Journal of Cleaner Production 2020; 255: 120317 . Doi: doi. org/ 10. 1016/ j. jclepro .2020. 120317.
7-Liu B-B, Govindan R, Muthuchamy M, Cheng S, Li X, Ye L, et al. Halophilic archaea and their extracellular polymeric compounds in the treatment of high salt wastewater containing phenol. Chemosphere 2022; 294:133732 .Doi:doi.org/ 10.1016/j.chemosphere.
8-Yazdanbakhsh A R, ShabanZadeh Seraji O, Elyasi S, Javadi I. Evaluation of sugar bagasse efficiency in phenol removal from aqueous solutions. Journal of Health in the Field 2017; 5(1): 24-31(In Persian).
9-Asgari Gh, Ramavandi B. Study of phenol adsorption from wastewater using pumice modified by Mg/Cu bimetallic particles .Journal of Health in the Field 2014; 1(4): 20-29(In Persian).
10-Eslami A , Hashemi M, Ghanbari F. Degradation of 4-chlorophenol using catalyzed peroxymonosulfate with nano-MnO2/UV irradiation: Toxicity assessment and evaluation for industrial wastewater treatment. Journal of Cleaner Production 2018; 195:1389-97.
11-Taghvaei M ,Jafari SM. Application and stability of natural antioxidants in edible oils in order to substitute synthetic additives. Journal of Food Science and Technology 2015; 52(3):1272-82.
12-Doosti F, Ghanbari R, Jamali HA, Karyab H. Optimizing fenton process for olive mill wastewater treatment using response surface methodology. Fresenius Environmental Bulletin 2017; 26(10):5942-53.
13-Huang JJ, Tian Y, Chen L, Liao Y, Tian M, You X, et al. Electrospray-printed three-tiered composite membranes with enhanced mass transfer coefficients for phenol removal in an aqueous–aqueous membrane extractive process. Environmental Science & Technology 2020; 54(12):7611-18.
14-Kestioğlu K, Yonar T, Azbar N. Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). Process Biochemistry 2005; 40(7):2409-16.
15-Saeed MO, Azizli K, Isa MH, Bashir MJ. Application of CCD in RSM to obtain optimize treatment of POME using Fenton oxidation process . Journal of Water Process Engineering 2015; 8: 7-16.

processing wastewater using Fenton's peroxidation. Journal of Hazardous Materials 2005; 123(1-3): 187-95