



Optimization of COD and BOD removal from dairy plant wastewater using the Fenton process

Mahtab Babajani Marzenaki¹ | Hassan Rezaei² | Hajar Abyar³

1. Department of Environmental Sciences, Faculty of Fisheries and Environmental Sciences, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: babajanimahstab95@gmail.com

2. Corresponding Author, Department of Environmental Sciences, Faculty of Fisheries and Environmental Sciences, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: hassanrezaei@gau.ac.ir

3. Department of Environmental Sciences, Faculty of Fisheries and Environmental Sciences, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: hajar.abayar@gau.ac.ir

Article Info	ABSTRACT
Article type: Research Article	The dairy industry is considered as one of the top industries in the field of food production, which consumes a lot of water during the manufacturing and processing of dairy products. Dairy wastewater contains mineral particles, organic substances, heavy metals, and suspended substances, which affect the aquatic ecosystems and biodiversity if not treated properly. The purpose of this research is to treat dairy wastewater and reduce COD using the Fenton process, and to evaluate the effect of different operational parameters by the response surface methodology. At first, the characteristics of dairy wastewater such as pH, COD, TSS, TDS, phosphate, and nitrate were determined. The design of the experiment was carried out using the response surface methodology by Design-Expert software to optimize operational parameters such as H ₂ O ₂ , Fe ²⁺ , pH, and contact time. The efficiency of Fenton process in dairy wastewater treatment was investigated during 30 experiments and finally the optimal conditions were determined. The results of dairy wastewater quality investigation showed that the initial COD concentration of wastewater was 1400 mg/L. In addition, pH and H ₂ O ₂ concentration had the most effect on the maximum reduction of COD. The highest COD and BOD removal efficiency under optimal conditions (pH= 3.5, H ₂ O ₂ equal to 54 ml, 4 g of Fe ²⁺ and reaction contact time of 10 minutes) was 93% and 88%, respectively. Despite the high efficiency and potential of the Fenton process in removing COD and BOD from dairy wastewater, the use of this approach on an industrial scale requires a comprehensive environmental and economic evaluation.
Article history: Received 02 November 2024 Received in revised form 14 December 2024 Accepted 01 January 2025 Published online 01 July 2025	
Keywords: <i>Dairy wastewater,</i> <i>Fe concentration,</i> <i>Fenton,</i> <i>Organic compounds.</i>	

Cite this article: Babajani Marzenaki, M., Rezaei, H., & Abyar, H. (2025). Optimization of COD and BOD removal from dairy plant wastewater using the Fenton process. *Journal of Natural Environment*, 78 (Monitoring and Management of Natural Environmental Pollutants), 127-139.
DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2024.386319.2734>

© The Author(s).

Publisher: University of Tehran Press.

DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2024.386319.2734>



بهینه سازی حذف COD و BOD از فاضلاب کارخانه لبنی با استفاده از فرآیند فنتون

مهتاب باباجانی مرزناکی^۱ | حسن رضایی^۲ | هاجر آبیاری^۳

۱. گروه محیط زیست، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: babajanimahtab95@gmail.com

۲. نویسنده مسئول، گروه محیط زیست، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: hassanrezaei@gau.ac.ir

۳. گروه محیط زیست، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: hajar.abiyar@gau.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی	صنایع لبنی به عنوان یکی از برترین صنایع در عرصه مواد غذایی مطرح است که در طی فرآیندهای ساخت و فرآوری محصولات لبنی مقدار زیادی آب مصرف می کند. فاضلاب حاصل از این صنایع حاوی ذرات معدنی، مواد آلی، فلزات سنگین و مواد معلق است که اگر به درستی تصفیه نشوند اکوسیستم های آبی و تنوع زیستی منطقه را تحت تأثیر قرار می دهد. هدف از این تحقیق تصفیه فاضلاب لبنی و کاهش COD و BOD با استفاده از فرآیند فنتون و ارزیابی تأثیر پارامترهای عملیاتی مختلف با استفاده از روش سطح پاسخ است. در ابتدا خصوصیات فاضلاب لبنی مانند pH، COD، TSS، TDS، فسفات و نیترات مشخص شد. طراحی آزمایش با روش سطح پاسخ توسط نرم افزار Design-Expert جهت بهینه سازی پارامترهای عملیاتی از قبیل H_2O_2 ، Fe^{2+} ، pH و زمان تماس واکنش انجام شد. کارایی فرآیند فنتون در تصفیه فاضلاب لبنی طی ۳۰ آزمایش مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت شرایط بهینه مشخص گردید. نتایج بررسی کیفیت فاضلاب لبنی نشان داد که غلظت اولیه COD فاضلاب ۱۴۰۰ میلی گرم بر لیتر است. علاوه بر این، پارامترهای pH و غلظت H_2O_2 بیشترین تأثیر را در کاهش حداکثری COD داشتند. بالاترین بازدهی حذف COD و BOD در شرایط بهینه (pH=۳/۵، H_2O_2 برابر ۵۴ میلی لیتر، ۴ گرم Fe^{2+} و زمان تماس واکنش برابر ۱۰ دقیقه) به ترتیب ۹۳ و ۸۸ درصد بود. علی رغم بازدهی و پتانسیل بالای فرآیند فنتون در حذف COD و BOD فاضلاب لبنی، استفاده از این رویکرد در مقیاس صنعتی نیازمند ارزیابی جامع محیط زیستی و اقتصادی است.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۸/۱۲	
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۰۹/۲۴	
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۱۲	
تاریخ انتشار: ۱۴۰۴/۰۴/۱۰	
کلیدواژه ها:	
پساب لبنی،	
ترکیبات آلی،	
غلظت آهن،	
فنتون.	

استناد: باباجانی مرزناکی، مهتاب؛ رضایی، حسن؛ و آبیاری، هاجر (۱۴۰۴). بهینه سازی حذف COD و BOD از فاضلاب کارخانه لبنی با استفاده از فرآیند فنتون.

محیط زیست طبیعی، ۷۸ (ویژه نامه پایش و مدیریت آلاینده های محیط زیست طبیعی)، ۱۳۹-۱۲۷.

DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2024.386319.2734>



© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

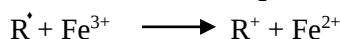
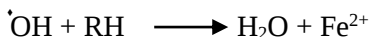
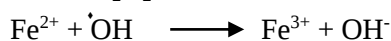
مقدمه

توسعه صنعتی منجر به ایجاد مقدار زیادی آب آلوده می‌شود و با انتشار مقادیر زیادی آلاینده در آب، بدنه‌های آبی را به‌طور جدی تحت تأثیر قرار می‌دهد که به‌نوبه خود می‌تواند با ورود آلاینده‌ها به زنجیره غذایی بر زندگی موجودات زنده تأثیر بگذارد و بر اکوسیستم آسیب وارد نماید. بنابراین مدیریت و تصفیه فاضلاب برای یک محیط‌زیست پایدار بسیار مهم است (Kaur, 2021). در صنایع لبنی به‌ازای هر یک لیتر شیر، ۳۵-۸ لیتر آب مصرف می‌شود (Mansoorian et al., 2016) و به‌ازای هر یک لیتر شیر فرآوری شده، ۱۰-۲/۰ لیتر پساب تولید می‌کند که تأثیر قابل توجهی بر محیط‌زیست می‌گذارد (Akansha et al., 2020). فاضلاب صنایع لبنی حاوی ترکیبات آلی است که قابلیت فاسدشدن بسیار زیادی دارد و سطح اکسیژن محلول را در آب‌های دریافت‌کننده کاهش می‌دهد و شرایط بی‌هوازی و بوی بد شدید ایجاد می‌کند (Peterson and Mitloehner, 2021). علاوه بر این، مواد غیر خوراکی مورد استفاده در این فرآیند حاوی مواد معدنی هستند که به‌خودی خود یک مشکل آلودگی بالقوه ایجاد می‌کنند. ترکیبات معدنی پرمصرف عبارت‌اند از: فسفات (که به‌عنوان دفلوکولانت^۱ (لخته‌زدا) و امولسیفایر^۲ در ترکیبات پاک‌کننده استفاده می‌شود)، کلر (مورد استفاده در مواد شوینده و محصولات ضدعفونی‌کننده) و نیتروژن (موجود در مواد مرطوب‌کننده و ضدعفونی‌کننده). این شرایط باعث می‌شود که فرآیند پرغذایی افزایش یابد و برای بوم‌سازگان و انسان خطرآفرین باشد. به‌همین دلیل تصفیه فاضلاب لبنی برای دستیابی به تولید پاک بسیار مهم است (Custodio et al., 2022). همین امر موجب شده است که فاضلاب قبل از دفع به محیط‌زیست، مورد تصفیه سریع و کافی قرار بگیرد. قبل از تخلیه پساب تصفیه‌شده در زمین یا هر آب سطحی، صنایع باید استانداردهای تخلیه پساب را رعایت کنند. برای داشتن فرایندهای مناسب در تصفیه‌خانه پساب، شناسایی پساب، مطالعات قابلیت تصفیه و برنامه‌ریزی واحدها و فرایندهای مناسب برای تصفیه پساب بسیار ضروری است (Raghunath et al., 2016). مطالعات نشان می‌دهد که در روش‌های مرسوم تصفیه (روش بیولوژیکی، فیزیکی و شیمیایی) که برای تصفیه فاضلاب استفاده می‌شود، موفقیت محدودی به‌دست آمده است، زیرا این فرایندها در برابر ترکیبات نسوز و سمی بسیار پایدار، کم تأثیر و یا حتی بی‌اثر هستند (Gupta et al., 2021). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته از قبیل فوتوکاتالیز، ازن، فنتون و فوتوفنتون برای تخریب آلاینده‌های آلی در نظر گرفته می‌شوند. تمام این فرآیندها با یک ویژگی شیمیایی شناخته شده‌اند که به‌عنوان گونه‌های اکسیژن فعال (Ros) شناخته می‌شوند که می‌تواند با ترکیبات زیست‌تخریب‌ناپذیر یا مقاوم در آب واکنش دهد (KanakarajuYahya and Wong, 2019). در چند دهه اخیر، توجه زیادی به فرآیند فنتون و الکتروفنتون برای تصفیه فاضلاب‌های مختلف صورت گرفته است. در این فرآیند رادیکال هیدروکسیل (OH) تشکیل می‌شود که با افزودن یون آهن (Fe^{2+}) باعث بهبود واکنش می‌شود (Karchiyappan, 2022). یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} منعقدکننده هستند؛ بنابراین فرآیند فنتون می‌تواند عملکرد دوگانه اکسیداسیون و انعقاد در فرایندهای تصفیه داشته باشد. علاوه بر این، آهن یک عنصر بسیار فراوان و غیرسمی است و پراکسید هیدروژن از نظر محیطی به‌راحتی قابل کنترل است (Pan et al., 2022). بازدهی تخریب آلاینده‌های آلی در فرآیند فنتون به پارامترهای عملیاتی مانند pH فاضلاب، غلظت معرف فنتون، غلظت کاتالیزور (Fe^{2+}) و غلظت آلاینده‌های آلی اولیه بستگی دارد که pH فاضلاب از این بین بسیار حائز اهمیت است. از آنجا که کاتالیزور گونه‌های آهن در pH‌های خیلی پایین و بالا غیرفعال می‌شوند؛ بنابراین نمی‌توان آلاینده‌های آلی موجود در فاضلاب را در این محدوده pH تصفیه کرد. نتایج نشان می‌دهد که محدوده pH بین ۲ تا ۴ می‌تواند بهترین بازدهی را داشته باشد (Zhang et al., 2019). Shayegh و همکاران (۲۰۱۹) به تصفیه فاضلاب پالایشگاهی با استفاده از فرآیند فنتون-ماورابنفش پرداختند. شرایط بهینه جهت حذف COD شامل pH برابر ۳، دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد، میزان آب اکسیژنه محلول ۸۵ میلی‌لیتر نسبت به ۲۵۰ میلی‌لیتر و حذف COD تا ۷۴/۴۵ درصد حاصل شد. در مطالعه دیگری، Ostovar و همکاران (۲۰۲۲) از فرآیند فنتون برای تصفیه فاضلاب حاوی آلاینده‌های نفتی استفاده کردند. نتایج حاکی از آن بود که pH برابر ۳ در روش فنتون در حذف COD مؤثر و بالاترین بازدهی حذف در غلظت Fe^{2+} برابر ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت H_2O_2 برابر ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان انجام واکنش ۴۰ دقیقه، ۸۹ درصد به‌دست آمد که به‌عنوان شرایط بهینه انتخاب گردید. هدف از مطالعه Salini و همکاران (۲۰۲۲) تصفیه پساب شستشوی وسایل نقلیه و استفاده مجدد با استفاده از روش فنتون بود. شرایط

^۱Deflocculant^۲Emulsifier

بهینه برای فرآیند فنتون مقدار ۳/۵ برای نسبت H_2O_2/COD و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر غلظت Fe^{2+} در pH برابر ۳ بود. در این شرایط ۷۲/۱ درصد COD در مدت زمان ۶۰ دقیقه حذف شد. نتایج نشان داد که فرآیند فنتون به طور قابل توجهی آلاینده ها را از فاضلاب شستشوی خودرو حذف می کند و آن را برای بازیافت مناسب می کند.

با توجه به نتایج مطالعات پیشین و از سوی دیگر با افزایش جمعیت و شهرنشینی از یک طرف و گسترش صنایع و کارخانه ها از طرف دیگر، نگرانی در مورد تصفیه فاضلاب صنعتی از جمله صنایع لبنی افزایش یافته است و رهاسازی فاضلاب صنایع لبنی به طبیعت و وارد شدن حجم زیادی از چربی و کربوهیدرات به سفره های آب زیر زمینی، آسیب هایی را به وجود می آورد. بنابراین ارائه راهکاری مناسب، مقرون به صرفه و دوستدار محیط زیست در جهت کاهش آلودگی از الزامات اساسی است. فرآیند فنتون شامل تجزیه کاتالستی H_2O_2 (اکسیدکننده) توسط یون آهن Fe^{2+} (کاتالیزور) در شرایط اسیدی برای تولید $OH^\bullet$ می باشد که به طور گسترده برای تصفیه فاضلاب های آلی مورد استفاده قرار می گیرد (Zhao et al., 2020). مکانیسم فرآیند فنتون به شرح زیر می باشد (SaliniMadhu and Pawels, 2022).



این پژوهش با هدف تعیین اثر فرآیند اکسیداسیون فنتون بر کاهش حداکثری COD و BOD فاضلاب لبنی پایه ریزی شد. بدین منظور، از طراحی آزمایش و روش سطح پاسخ جهت بهینه سازی شرایط عملیاتی استفاده شد. پارامترهای اصلی مطالعه حاضر شامل H_2O_2 ، Fe^{2+} ، pH و زمان تماس واکنش بودند.

روش شناسی پژوهش

مواد شیمیایی مورد نیاز: هپتا هیدرات سولفات آهن ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) و محلول پراکسید هیدروژن (۳۰٪ w/w) برای فرآیند فنتون از شرکت Merck تهیه شدند (Ayoub, 2022). آب مقطر دوبار تقطیر جهت رقیق سازی استفاده شد. اسید هیدروکلریک ۳۷ درصد و هیدروکسید سدیم برای تنظیم pH استفاده شدند (EbrahiemAl-Maghrabi and Mobarki, 2017).

فاضلاب صنایع لبنی: نمونه فاضلاب از تصفیه خانه فاضلاب کارخانه لبنی واقع در شهرک صنعتی آق چلی گرگان تهیه شد. نمونه ها در یخچال در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شدند. به طور کلی، پارامترهای فاضلاب شامل BOD، COD، TDS، TSS، pH، دما، فسفات و نیترات طبق روش های استاندارد APHA اندازه گیری شدند (Association, 1926) که در جدول ۱ ارائه شده است. pH فاضلاب با دستگاه pH متر (مدل AZ86552) اندازه گیری شد. برای سنجش COD از روش رفلکس بسته استفاده شد. برای این منظور، ۲/۵ میلی لیتر از نمونه فاضلاب در ویال ریخته و به آن در ابتدا ۱/۵ میلی لیتر معرف a و بعد ۳/۵ میلی لیتر معرف b اضافه شد. سپس بلافاصله بعد از آن، ویال ها به مدت ۲ ساعت و در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد در ترمو راکتور (ORCHIDIS) مدل RD010 قرار داده شد. سپس COD نمونه ها با دستگاه اسپکتروفتومتر (SECOMAN) مدل UViLine9600 در طول موج ۶۰۰ نانومتر اندازه گیری شدند (Zakeri et al., 2021). میزان BOD فاضلاب با استفاده از بطری های مخصوص دستگاه BOD متر طی ۵ روز تعیین شد. برای تعیین فسفر فاضلاب از معرف فسفر و دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۹۰ نانومتر استفاده شد. غلظت نیترات نیز با افزودن محلول اسید هیدروکلریک یک نرمال به نمونه فاضلاب و اندازه گیری میزان جذب در طول موج ۲۰۳ nm توسط اسپکتروفتومتر مشخص شد (Abyar et al., 2018). مقدار TSS از فیلتر کردن ۵۰ میلی لیتر فاضلاب و اندازه گیری مقدار مواد باقی مانده روی کاغذ صافی به دست آمد در حالی که TDS از اندازه گیری جرم فاضلاب خروجی از کاغذ صافی پس از تبخیر در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد حاصل شد (Adjovu et al., 2023).

اکسیداسیون فنتون: طراحی آزمایش با استفاده از نرم افزار Design Expert نسخه ۱۲ و روش سطح پاسخ (روش کامپوزیت مرکزی)، با توجه به متغیرهای مورد نظر انجام شد (جدول ۲). مقدار سولفات آهن ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) و پراکسید هیدروژن (H_2O_2) به ترتیب بین ۲-۸ گرم و ۳۰-۸۰ میلی لیتر، pH و زمان تماس واکنش نیز به ترتیب بین ۲-۴ و ۵۰-۱۰ دقیقه تنظیم شد. طراحی

آزمایش براساس ۱۶ نقطه فاکتوریل، ۸ نقطه محوری و یک نقطه مرکزی با ۵ تکرار انجام شد. مطابق جدول ۲، اولین آزمایش فنتون با $\text{pH}=2$ ، ۲ گرم Fe^{2+} ، ۳۰ میلی لیتر H_2O_2 و زمان تماس واکنش ۱۰ دقیقه انجام شد. برای شروع فرآیند فنتون، ۱۰۰ میلی لیتر نمونه فاضلاب در بشر ریخته و pH آن با دستگاه pH متر مدل (AZ86552) اندازه گیری شد. طبق اندازه گیری، pH فاضلاب ۶/۸ بود. برای کاهش pH به ۲ از HCl رقیق استفاده شد. در مرحله بعد، ۲ گرم Fe^{2+} و سپس ۳۰ میلی لیتر H_2O_2 به آرامی به فاضلاب اضافه شد (Dolatabadi et al., 2021).

جدول ۱- ترکیبات موجود در نمونه فاضلاب لبنی

pH	COD (میلی گرم بر لیتر)	BOD (میلی گرم بر لیتر)	PO_4^{3-} (میلی گرم بر لیتر)	NO_3^- (میلی گرم بر لیتر)	TSS (میلی گرم بر لیتر)	TDS (میلی گرم بر لیتر)	دما
۶/۸۰	۱۴۰۰	۱۰۵۰	۲۹/۸۰۰	۲/۳۶۵	M۰/۴	۱/۸	۲۵ درجه سانتی گراد

جدول ۲- طرح آزمایش حذف COD از فاضلاب لبنی

شماره آزمایش	متغیر اول A: H_2O_2 (ml)	متغیر دوم B: Fe^{2+} (g)	متغیر سوم C: pH	متغیر چهارم D: زمان تماس (دقیقه)
۱	۳۰	۲	۲	۱۰
۲	۸۰	۲	۲	۱۰
۳	۳۰	۸	۲	۱۰
۴	۸۰	۸	۲	۱۰
۵	۳۰	۲	۴	۱۰
۶	۸۰	۲	۴	۱۰
۷	۳۰	۸	۴	۱۰
۸	۸۰	۸	۴	۱۰
۹	۳۰	۲	۲	۵۰
۱۰	۸۰	۲	۲	۵۰
۱۱	۳۰	۸	۲	۵۰
۱۲	۸۰	۸	۲	۵۰
۱۳	۳۰	۲	۴	۵۰
۱۴	۸۰	۲	۴	۵۰
۱۵	۳۰	۸	۴	۵۰
۱۶	۸۰	۸	۴	۵۰
۱۷	۴۲/۵	۵	۳	۳۰
۱۸	۶۷/۵	۵	۳	۳۰
۱۹	۵۵	۳/۵	۳	۳۰
۲۰	۵۵	۶/۵	۳	۳۰
۲۱	۵۵	۵	۲/۵	۳۰
۲۲	۵۵	۵	۳/۵	۳۰
۲۳	۵۵	۵	۳	۲۰
۲۴	۵۵	۵	۳	۴۰
۲۵	۵۵	۵	۳	۳۰
۲۶	۵۵	۵	۳	۳۰
۲۷	۵۵	۵	۳	۳۰
۲۸	۵۵	۵	۳	۳۰
۲۹	۵۵	۵	۳	۳۰
۳۰	۵۵	۵	۳	۳۰

یافته های پژوهش و بحث

آنالیز واریانس یک طرفه ANOVA برای برازش داده ها استفاده شد. معادله زیر برآورد حذف COD با توجه به متغیرهای مورد مطالعه را نشان می دهد.

$$\text{COD} = 86.14 + 2.33A - 3.96B - 3.21C - 2.69D + 1.09AC \quad \text{معادله ۱}$$

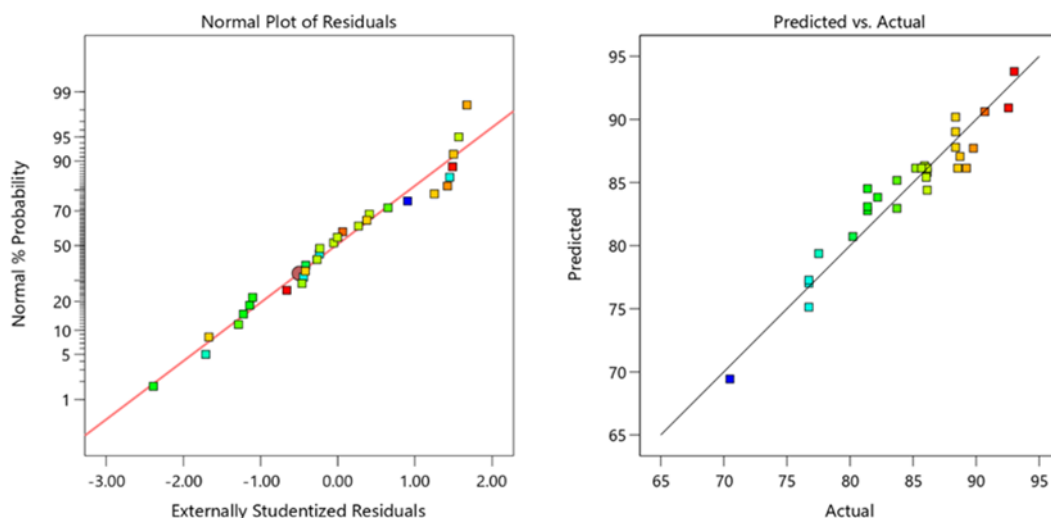
برای حذف COD، $R^2 = 0.9225$ و $R^2(\text{adj}) = 0.8503$ به دست آمد (جدول ۳). مقدار $p\text{-value} = 0.0001$ و $F\text{-value} = 12.76$ نیز محاسبه شد (جدول ۴). مقادیر R^2 و $R^2(\text{adj})$ بسیار نزدیک به هم هستند که نشان دهنده اهمیت بالا و تطابق خوب مدل با مقادیر تجربی است. مقدار بالای F ($1 <$) و مقدار پایین $p\text{-value}$ ($0.05 >$)، نشان دهنده تناسب بهتر مدل با داده های تجربی است. طبق جدول ۴، $p\text{-value}$ پارامترهای A (H_2O_2)، B (Fe^{2+})، C (pH)، D (زمان تماس) و AC (برهم کنش H_2O_2 و pH) کمتر از ۰/۰۵ و معنی دار بود اما برهم کنش H_2O_2 و Fe^{2+} (AB)، H_2O_2 و زمان تماس (AD)، Fe^{2+} و pH (BC)، و زمان تماس (BD)، برهم کنش pH و زمان تماس (CD)، تأثیر A^2 ، B^2 ، C^2 و D^2 معنی دار نبود ($P > 0.05$). عدم برازش یا مقدار lack of fit برابر ۴۸/۲۸ به دست آمد. به عبارتی، اختلاف معنی دار بین مقادیر پیش بینی شده و داده های تجربی مشاهده نشد. شکل ۱ نتایج واقعی را در برابر مقدار پیش بینی شده توسط مدل و توزیع نرمال داده ها را نشان می دهد. شکل ۲ نیز نمایی از فرآیند فیتون را نشان می دهد.

جدول ۳- یافته های آماری

	R^2	Std. Dev.
Adjusted R^2	۰/۸۵۰۳	Mean ۸۴/۵۷
Predicted R^2	۰/۵۸۵۸	C.V. % ۲/۴۱
Adeq Precision	۱۶/۹۳۹۲	

جدول ۴- نتایج آنالیز ANOVA برای حذف COD با استفاده از فرآیند فیتون

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	۷۳۹/۱۸	۱۴	۵۲/۸۰	۱۲/۷۶	< ۰/۰۰۰۱	significant
A- H_2O_2	۸۹/۳۰	۱	۸۹/۳۰	۲۱/۵۸	۰/۰۰۰۳	
B- Fe^{2+}	۲۵۸/۳۵	۱	۲۵۸/۳۵	۶۲/۴۴	< ۰/۰۰۰۱	
C-pH	۱۶۹/۵۷	۱	۱۶۹/۵۷	۴۰/۹۸	< ۰/۰۰۰۱	
D-Contact time	۱۱۹/۶۴	۱	۱۱۹/۶۴	۲۸/۹۲	< ۰/۰۰۰۱	
AB	۴/۸۶	۱	۴/۸۶	۱/۱۸	۰/۲۹۵۵	
AC	۱۸/۹۲	۱	۱۸/۹۲	۴/۵۷	۰/۰۴۹۳	
AD	۰/۰۰۳۰	۱	۰/۰۰۳۰	۰/۰۰۰۷	۰/۹۷۸۸	
BC	۰/۰۲۱۰	۱	۰/۰۲۱۰	۰/۰۰۵۱	۰/۹۴۴۱	
BD	۳/۶۱	۱	۳/۶۱	۰/۸۷۲۵	۰/۳۶۵۱	
CD	۶/۵۸	۱	۶/۵۸	۱/۵۹	۰/۲۲۶۶	
A^2	۹/۵۴	۱	۹/۵۴	۲/۳۱	۰/۱۴۹۶	
B^2	۰/۲۸۶۷	۱	۰/۲۸۶۷	۰/۰۶۹۳	۰/۷۹۵۹	
C^2	۰/۰۰۱۴	۱	۰/۰۰۱۴	۰/۰۰۰۳	۰/۹۸۵۴	
D^2	۶/۲۵	۱	۶/۲۵	۱/۵۱	۰/۲۳۸۰	
Residual	۶۲/۰۶	۱۵	۴/۱۴			
Lack of Fit	۴۸/۲۸	۱۰	۴/۸۳	۱/۷۵	۰/۲۷۸۵	not significant
Pure Error	۱۳/۷۸	۵	۲/۷۶			
Cor Total	۸۰۱/۲۵	۲۹				



شکل ۱- توزیع نرمال و برازش داده‌های تجربی با مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل

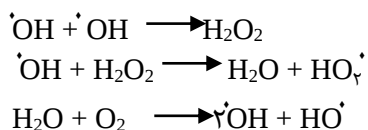


شکل ۲- فرآیند فنتون بلافاصله بعد از اضافه کردن (H_2O_2 و Fe^{2+}) با $\text{pH}=2$ (a) و فرآیند فنتون بعد از ۱۰ دقیقه واکنش (b)

تأثیر پارامتر pH: در واکنش فنتون تأثیر قابل توجهی بر تولید رادیکال‌های $\text{OH}^\bullet$ و در نتیجه اکسیداسیون دارد (Ayoub, 2022). در محدوده pH ۲ تا ۴ بیش از ۸۰ درصد حذف COD به‌دست آمد، ضمن اینکه در pH بهینه یعنی ۳/۵، ۹۳ درصد حذف COD حاصل شد. Riadi (۲۰۱۹)، در pH ۲، ۳ و ۴ به ترتیب ۳۲، ۶۷ و ۶۶ درصد حذف COD را گزارش دادند. در مطالعه Zhang (۲۰۱۷)، هنگامی که pH در محدوده ۳ قرار داشت، حذف COD به ۴۵/۵ درصد رسید. با افزایش مقدار pH ، بازدهی حذف COD کاهش یافت، زیرا یون آهن فعالیت خود را از دست داد (Kaya and Aşçı, 2019). در مقادیر pH بالا، آهن به‌صورت $\text{Fe}(\text{OH})_3$ رسوب می‌کند و تشکیل رادیکال هیدروکسیل کمتری در سیستم اتفاق می‌افتد (Çalik and Çifçi, 2022). در مقابل به‌منظور تولید حداکثر مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل برای اکسید کردن کمپلکس‌های آلی، مقدار pH باید در محدوده اسیدی قرار داشته باشد. اما در pH ‌های پایین‌تر از حد بهینه، واکنش به‌دلیل تشکیل گونه‌های پیچیده آهن و یون‌های اکسونیوم $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ به‌کندی اتفاق می‌افتد. بنابراین مقدار pH نباید خیلی کم باشد (RoudiChelliapan and Armaki, 2017). با توجه به نتایج تجربی، pH بهینه ۳/۵ برای به‌دست آوردن حداکثر حذف COD یعنی ۹۳ درصد، مناسب است. ضمن اینکه کمترین حذف یعنی ۷۰ درصد در $\text{pH}=4$ مشاهده شد (شکل ۳). این نتایج تا حدودی با بررسی‌های قبلی مطابقت داشت (RoudiChelliapan and Armaki, 2017; Zhang et al., 2019; Adetunji and Olaniran, 2021).

تأثیر پارامتر H_2O_2 : اثر مطلوب افزودن H_2O_2 بر سینتیک واکنش عموماً با تولید یک مقدار $\text{OH}^\bullet$ بالاتر همراه است. با این حال، این اثر تا غلظت خاصی از H_2O_2 رخ می‌دهد. در مطالعه حاضر، دوز H_2O_2 بین ۳۰ تا ۸۰ میلی‌لیتر در اکسیداسیون فنتون متغیر

بود تا تأثیر آن بر درصد حذف COD بررسی شود. درصد حذف COD با حداقل دوز یعنی ۳۰ میلی لیتر، ۷۰ درصد بود. ضمن اینکه درصد حذف COD با حداکثر دوز H_2O_2 یعنی ۸۰ میلی لیتر، ۹۲ درصد بود. بیشترین درصد حذف در نقطه بهینه با دوز ۵۴ میلی لیتر H_2O_2 با ۹۳ درصد حاصل شد (شکل ۴). بنابراین می توان نتیجه گرفت که از نقطه بهینه به بالا، درصد حذف COD ثابت و در شرایطی کاهش می یابد. بنابراین تعادل باید بین سطوح بالا و پایین H_2O_2 حفظ شود. این نتایج با مطالعات مشابه مطابقت داشت (Tufaner, 2020; Zhang, 2017; Verma and Haritash, 2019). در مطالعه Haritash و Verma (۲۰۱۹)، افزایش غلظت H_2O_2 از ۱۵۰ به ۳۷۵ میلی گرم بر لیتر، منجر به افزایش سرعت تخریب شد. افزایش غلظت H_2O_2 به ۴۵۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر، منجر به کاهش حذف COD شد. در مطالعه Tufaner (۲۰۲۰)، محدوده H_2O_2 از ۱۲۵ تا ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر متغیر بود. نتایج نشان داد که افزودن H_2O_2 تا ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر بر بازدهی حذف COD تأثیر مثبت و افزایشی می گذارد. در غلظت بالای ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر، بازدهی حذف ثابت و کاهشی می شود. بنابراین مشاهده شد که در این محدوده از H_2O_2 ، حذف COD، ۸۷ درصد بوده است. لازم به ذکر است که در دوزهای بالاتر از این حد، $OH^\cdot$ اضافی به دلیل واکنش موازی که رادیکال را از محیط جدا می کند، مضر می شود. OH می تواند با رادیکال دیگری (معادله ۲)، با H_2O_2 برای تشکیل رادیکال های هیدروپروکسیل (معادله ۳) و با رادیکال هیدروپروکسیل (معادله ۴) واکنش نشان دهد. رادیکال های هیدروپروکسیل قدرت اکسیداسیون کمتری نسبت به رادیکال هیدروکسیل دارند. بنابراین بازدهی واکنش را کاهش می دهند (Ramos et al., 2019).

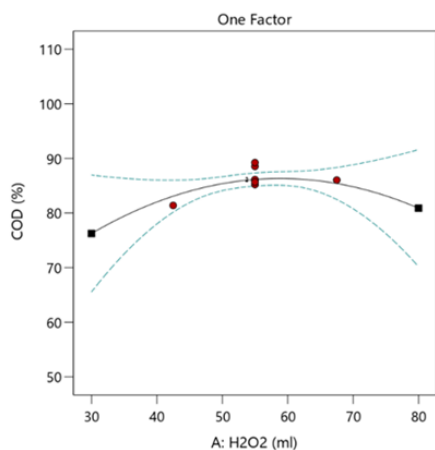


با این حال حضور بیشتر رادیکال های هیدروکسیل در فاضلاب باعث تبدیل رادیکال هیدروکسیل به اشکال دیگر با ایجاد یک اثر مهارکننده می شود (Çalık and Çifçi, 2022).

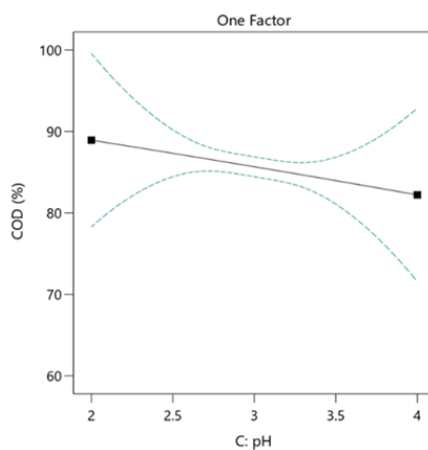
برهمکنش pH و H_2O_2 : اثر غلظت H_2O_2 و میزان pH بر حذف COD در شکل ۵ نشان داده شده است. غلظت H_2O_2 از ۳۰ تا ۸۰ میلی لیتر و pH بین ۲ تا ۴ متغیر است. مطابق این نمودار، کاهش pH و افزایش غلظت H_2O_2 ، باعث افزایش بازدهی حذف COD شد. نقطه شروع نمودار با $pH=2$ و غلظت $H_2O_2=30$ میلی لیتر، درصد حذف COD، ۸۰ درصد بود. درحالی که، با افزایش H_2O_2 به تقریباً ۵۶ میلی لیتر، بازدهی حذف COD صعودی بوده و به ۸۹ درصد رسید. اما بیشتر از این مقدار (۵۶ میلی لیتر)، بازدهی حذف کاهش یافت. درمورد تغییرات pH از ۲ تا ۴، باید ذکر شود که در نقطه شروع با $pH=2$ ، حذف COD، ۸۰ درصد و با افزایش pH، حذف COD کاهش یافت و به ۷۲ درصد رسید. مطابق نتایج به دست آمده، فرآیند حذف COD با کاهش pH، بهبود یافته است که عمدتاً به دلیل انحلال بیشتر یون های $Fe(II)$ در محیط اسیدی و افزایش تولید رادیکال های هیدروکسیل است. از طرفی، افزایش H_2O_2 باعث اسیدی شدن محیط می شود. فرآیند اکسیداسیون رابطه مستقیم با غلظت H_2O_2 دارد. با افزایش غلظت H_2O_2 ، پتانسیل اکسیداسیون فرآیند افزایش می یابد که منجر به افزایش حذف می شود. از طرفی با افزایش بیش از حد آن، درصد حذف مواد آلی کاهش می یابد. این امر به دلیل تخریب رادیکال های $OH^\cdot$ توسط پراکسید هیدروژن اضافی است (NazrifarBahramifar and Younesi, 2019).

تأثیر پارامتر Fe^{2+} : بازدهی کاهش COD با افزایش غلظت Fe^{2+} ، افزایش می یابد. به طور کلی، غلظت بالای آهن باعث تولید رادیکال های $OH^\cdot$ بیشتر و تسریع واکنش می شود. در مطالعه حاضر، دوز Fe^{2+} بین ۸-۲ گرم متغیر بود. بیشترین بازدهی حذف، با دوز ۳/۵ گرم Fe^{2+} حاصل شد. در صورتی که در همان زمان با مقدار دوز ۸ گرم، حذف COD معادل ۷۶ درصد بود. بنابراین با افزایش دوز آهن، بازدهی حذف COD کاهش می یابد (شکل ۶). این نتایج با Ramos و همکاران (۲۰۱۹) و Zhao و همکاران (۲۰۲۰) مطابقت داشت (NazrifarBahramifar and Younesi, 2019; Ramos et al., 2019; Zhao et al., 2020). با افزایش Fe^{2+} بیش از مقدار خاص و بیش از مقدار بهینه، بازدهی حذف COD کاهش می یابد. این نتیجه را می توان با جذب رادیکال های هیدروکسیل توسط واکنش با Fe^{2+} بیش از حد نشان داد (Abedinzadeh et al., 2018). در مطالعه Ramos و همکاران (۲۰۱۹)، محدوده تغییرات Fe^{2+} ، بین ۲۵ تا ۱۲۵ میلی گرم بر لیتر بود. حذف COD در محدوده ۲۵-۰ میلی گرم بر لیتر Fe^{2+} ، بهبود یافت. هنگامی که دوز Fe^{2+} از ۲۵ به ۱۲۵ میلی گرم بر لیتر افزایش یافت، حذف COD ثابت باقی ماند. بنابراین

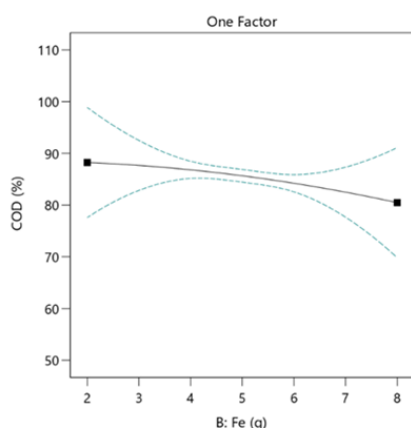
غلظت‌های بالاتر Fe^{2+} اثر مثبتی نداشت. همچنین در مطالعه Zhao و همکاران (۲۰۲۰)، محدوده تغییرات سولفات آهن بین ۱/۸-۱۴/۴ میلی‌مول بر لیتر بود. آزمایش‌ها نشان داد که سرعت حذف COD با افزایش غلظت سولفات آهن بین ۷/۲-۱/۸ میلی‌مول بر لیتر، افزایش یافت. هنگامی که غلظت سولفات آهن از ۷/۲ میلی‌مول بر لیتر فراتر رفت، بازدهی حذف COD تقریباً بدون تغییر باقی ماند. بنابراین دوز بهینه Fe^{2+} ، ۷/۲ میلی‌مول بر لیتر تعیین شد.



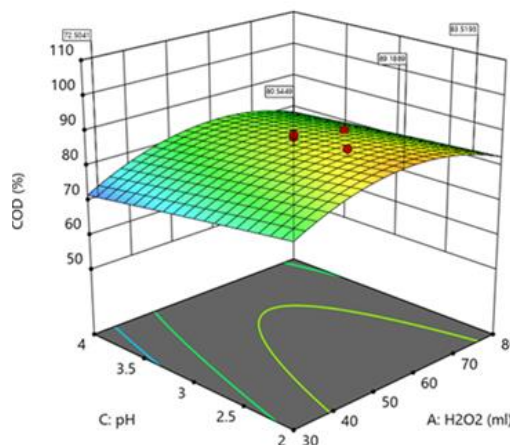
شکل ۴- تأثیر H_2O_2 بر بازدهی حذف COD



شکل ۳- تأثیر pH بر بازدهی حذف COD



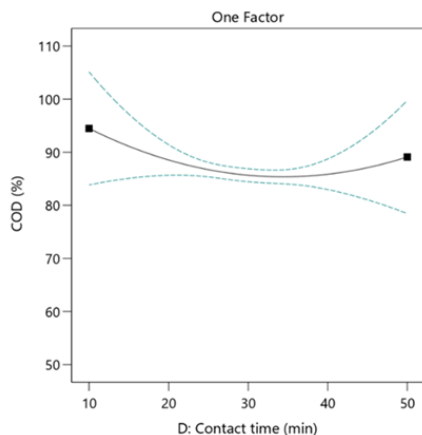
شکل ۶- تأثیر Fe^{2+} بر بازدهی حذف COD



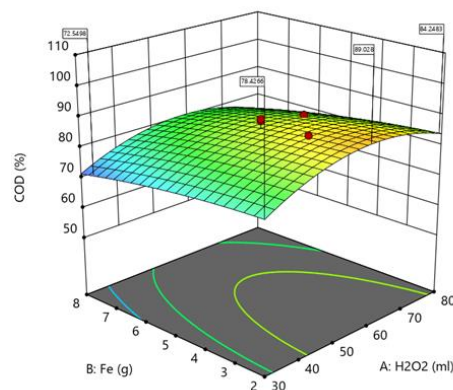
شکل ۵- تأثیر برهمکنش H_2O_2 و pH بر بازدهی حذف COD

تأثیر پارامتر زمان تماس واکنش: با توجه به شکل ۷ (الف) واضح است که با افزایش زمان واکنش، درصد حذف COD افزایش می‌یابد، زیرا واکنش اکسیداسیون با زمان کامل می‌شود. در مطالعه حاضر، زمان واکنش در محدوده ۵۰-۱۰ دقیقه تعیین شد. حذف COD در حداکثر زمان واکنش (۵۰ دقیقه)، ۷۰ درصد بود. در حالی که در کمترین زمان واکنش (۱۰ دقیقه)، بیشترین حذف یعنی ۹۳ درصد حاصل شد (Santin-Gusman *et al.*, 2015; MohadesiAghel and Razmegir, 2021; Ayoub, 2022). بنابراین با افزایش زمان از حد مشخصی، بازدهی حذف COD کاهشی می‌شود که به دلیل مقدار زیاد تولید پراکسید هیدروژن است که باعث تجزیه H_2O_2 به اکسیژن و آب می‌شود. علاوه بر این، ترکیبات رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی در واکنش، باعث کاهش غلظت هیدروکسیل می‌شود و بازدهی حذف را کاهش می‌دهد (Ran and Li, 2019). در مطالعه Santin-Gusman و همکاران (۲۰۱۵)، محدوده زمان واکنش بین ۱۰ تا ۶۰ دقیقه تعیین شد. با گذشت ۴۵ دقیقه از واکنش، ۶۱ درصد و پس از ۶۰ دقیقه از زمان واکنش، ۶۲/۹ درصد حذف COD حاصل شد. بنابراین، تمایل به افزایش نرخ حذف در طول زمان وجود دارد. همچنین در مطالعه Mohadesi و همکاران (۲۰۲۱)، در مقادیر pH پایین‌تر، زمان، تأثیر قابل توجهی بر میزان حذف COD نداشت. درحالی که در مقادیر pH بالاتر (pH=۴)، سرعت حذف COD با کاهش زمان، افزایش یافت. همچنین، نرخ حذف COD با افزایش pH در

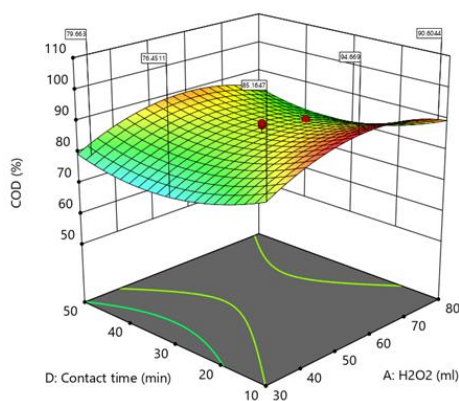
کمترین زمان فرایند، افزایش یافت. به عبارت دیگر، بیشترین میزان حذف COD، در $\text{pH}=4$ و زمان ۹۰ دقیقه، به دست آمد. همچنین در مطالعه Ayoub (۲۰۲۲)، زمان واکنش بین ۵۰-۱۰ دقیقه متغیر بود تا درصد حذف COD مورد بررسی قرار گیرد. با افزایش زمان واکنش، درصد حذف COD افزایش یافت. حذف COD مربوط به حداکثر زمان واکنش (۵۰ دقیقه)، ۶۶/۵ درصد بود. در حالی که در زمان واکنش ۳۰ دقیقه، حداکثر حذف یعنی ۷۷/۴ درصد حاصل شد.



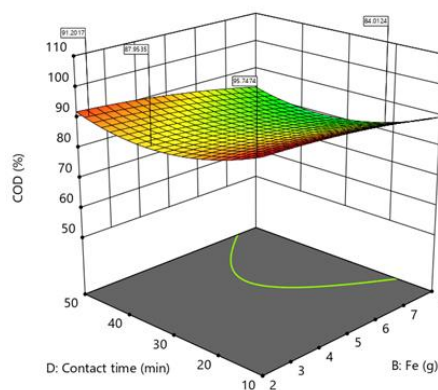
الف



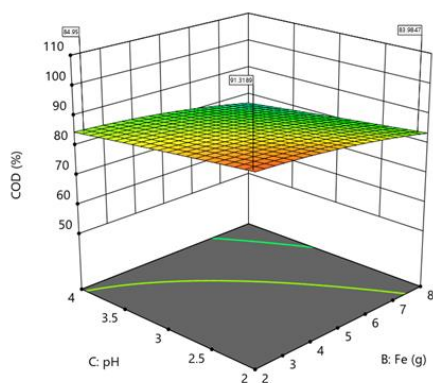
ب



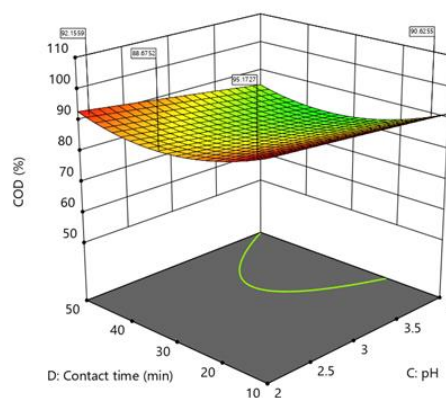
ج



د



هـ



و

شکل ۷- تأثیر زمان تماس واکنش (الف)، برهمکنش H_2O_2 و Fe^{2+} (ب)، برهمکنش H_2O_2 و زمان تماس واکنش (ج)، برهمکنش Fe^{2+} و زمان تماس واکنش (د)، برهمکنش Fe^{2+} و pH (هـ) و برهمکنش pH و زمان تماس واکنش (و)

تأثیر سایر پارامترها: اثر بر همکنش Fe^{2+} و H_2O_2 مطابق شکل ۷ (ب) بر فرآیند حذف COD اثر معنی‌داری نشان نداد. مقدار p -value برابر ۰/۲۹۵۵ به‌دست آمد. با افزایش میزان H_2O_2 از ۳۰ تا ۸۰ میلی‌لیتر تقریباً ۵/۸۲ درصد تغییر در میزان حذف COD مشاهده شد اما تغییر میزان Fe^{2+} اثر محسوسی در روند آزمایش نشان نداد. همچنین، بر همکنش H_2O_2 و زمان تماس واکنش در شکل ۷ (ج) و بر همکنش Fe^{2+} و زمان تماس واکنش در شکل ۷ (د) اثر معنی‌داری بر روند حذف COD نشان نداد. با افزایش H_2O_2 میزان حذف COD از ۸۵/۱۶ درصد به ۹۰/۶۰ درصد افزایش یافت اما افزایش زمان تماس واکنش موجب کاهش ۵/۵ درصدی در حذف COD شد. در مورد اثر زمان تماس بر فرآیند حذف COD باید به این نکته اشاره کرد که فرآیند فنتون گرمازا است و گذشت زمان باعث افزایش دمای سیستم و در نتیجه تجزیه H_2O_2 به اکسیژن مولکولی و آب می‌شود. بنابراین بازدهی فرآیند فنتون کاهش می‌یابد (Davarnejad Mohammadi and Ismail, 2014). لازم به ذکر است که افزایش H_2O_2 نیز با افزایش رادیکال هیدروکسیل و در نتیجه افزایش حذف COD همراه است (Xia and Shen, 2024). اثر بر همکنش pH با Fe^{2+} و زمان تماس واکنش به‌ترتیب در شکل ۷ (ه) و شکل ۷ (و) نشان داده شده است. افزایش مقدار Fe^{2+} و pH به‌ترتیب موجب کاهش ۷/۳۷ و ۶/۳۶ درصدی در حذف COD شدند. معمولاً بازدهی و سرعت تخریب فرآیند فنتون در غلظت بالای Fe^{2+} افزایش می‌یابد، زیرا یون Fe^{2+} تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را افزایش می‌دهد. بنابراین، تعیین غلظت بهینه یون Fe^{2+} برای به حداکثر رساندن بازدهی فرآیند فنتون از اهمیت بالایی برخوردار است (Casado, 2019). علاوه بر این، با افزایش همزمان pH و زمان تماس واکنش، کاهش ۳ تا ۵ درصدی در حذف COD مشاهده شد که با نتایج Gholami و همکاران (۲۰۲۴) مطابقت داشت. آنها حداکثر حذف COD برابر ۹۳ درصد را در pH=۴ گزارش کردند اما با افزایش pH از نقطه بهینه، به‌طور همزمان H_2O_2 تجزیه شده و کارایی فرآیند فنتون کاهش یافت (Gholami et al., 2024). کاهش نرخ تجزیه COD با افزایش زمان تماس واکنش نیز می‌تواند به‌علت کاهش اثرگذاری H_2O_2 باشد که متعاقباً حذف COD روند نزولی پیدا می‌کند (Latha et al., 2024).

تعیین شرایط بهینه فرآیند فنتون: نتایج مدل و نقش هر متغیر در عملکرد فرآیند فنتون مورد ارزیابی قرار گرفت. حداکثر حذف COD معادل ۹۳ درصد در pH برابر ۴، Fe^{2+} گرم ۳/۳۲، H_2O_2 میلی‌لیتر ۵۴ و زمان تماس ۱۰ دقیقه به‌دست آمد. برای صحت‌سنجی نتایج مدل، آزمایش فنتون در نقاط بهینه متغیرها با حداقل ۳ بار تکرار انجام شد و نتایج تجربی با پیش‌بینی مدل مطابقت داشت. سپس فرآیند حذف BOD در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت و حذف ۸۸ درصدی مشاهده شد. Ribeiro و همکاران (۲۰۲۰) در بررسی حذف ترکیبات آلی از پساب صنعتی، به حذف بیش از ۴۰ درصد BOD در غلظت بالای اکسیدکننده اشاره کردند (Ribeiro et al., 2020). مطالعه دیگری نیز کاهش ۷۸/۱۵ تا ۸۹/۷ درصدی BOD در pH=۳، مدت زمان ۲۴ ساعت و ۳۵ درصد H_2O_2 گزارش کردند (Ifthikhar et al., 2023).

نتیجه‌گیری

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که فرآیند فنتون از کارایی بالایی برای حذف بار آلی فاضلاب لبنی برخوردار است. بررسی میزان تأثیرگذاری پارامترهای عملیاتی بر تخریب آلاینده‌های آلی نیز مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج حاکی از آن بود که افزایش دوز H_2O_2 و Fe^{2+} تا مقدار مشخصی، کارایی فرآیند فنتون را افزایش می‌دهد و در مقابل، شرایط قلیایی با کاهش ظرفیت فرآیند فنتون همراه است. در فرآیند فنتون تحت شرایط بهینه، H_2O_2 میلی‌لیتر ۵۴، Fe^{2+} گرم ۳/۳۲، pH=۴ و زمان تماس ۱۰ دقیقه، میزان حذف COD و BOD به‌ترتیب برابر ۹۳ و ۸۸ درصد بود. لازم به ذکر است که زمان کوتاه تیمار در این روش، برای استفاده از این فرآیند در مقیاس صنعتی بسیار قابل توجه است. با این حال، برای ارزیابی اثرات جانبی این روش‌ها از جمله بار آلی (COD/BOD_5)، رنگ و سمیت محیط‌زیستی فاضلاب‌های تصفیه شده، تحقیقات بیشتری لازم است.

سپاسگزاری

بدین‌وسیله از حمایت مادی و معنوی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان و همچنین شرکت شهرک‌های صنعتی گرگان تشکر و قدردانی می‌شود.

References

- Abedinzadeh, N., Shariat, M., Monavari, S. M., Pendashteh, A., 2018. Evaluation of color and COD removal by Fenton from biologically (SBR) pre-treated pulp and paper wastewater. *Process Safety and Environmental Protection* 116(4), 82-91.
- Abyar, H., Younesi, H., Bahramifar, N., Zinatizadeh, A.A., 2018. Biological CNP removal from meat-processing wastewater in an innovative high rate up-flow A_2O bioreactor. *Chemosphere* 213(24), 197-204.
- Adetunji, A.I., Olaniran, A.O., 2021. Treatment of industrial oily wastewater by advanced technologies: a review. *Applied Water Science* 11(5), 98.
- Adjovu, G. E., Stephen, H., James, D., Ahmad, S., 2023. Measurement of total dissolved solids and total suspended solids in water systems: A review of the issues, conventional, and remote sensing techniques. *Remote Sensing* 15(14), 3534.
- Akansha, J., Nidheesh, P.V., Gopinath, A., Anupama, K.V., Suresh Kumar, M., 2020. Treatment of dairy industry wastewater by combined aerated electrocoagulation and phytoremediation process. *Chemosphere* 253(16), 126652.
- Association, A.P.H., 1926. Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association. 1000 p.
- Ayoub, M., 2022. Fenton process for the treatment of wastewater effluent from the edible oil industry. *Water Science & Technology* 86(6), 1388-1401.
- Çalık, Ç., Çifçi, D. İ., 2022. Comparison of kinetics and costs of Fenton and photo-Fenton processes used for the treatment of a textile industry wastewater. *Journal of Environmental Management* 304(5), 114234.
- Casado, J., 2019. Towards industrial implementation of Electro-Fenton and derived technologies for wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7(1), 102823.
- Custodio, M., Peñaloza, R., Espinoza, C., Espinoza, W., Mezarina, J., 2022. Treatment of dairy industry wastewater using bacterial biomass isolated from eutrophic lake sediments for the production of agricultural water. *Bioresource Technology Reports* 17(1), 100891.
- Davarnejad, R., Mohammadi, M., Ismail, A.F., 2014. Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron electrodes: Statistical comparison. *Journal of Water Process Engineering* 3(3), 18-25.
- Dolatabadi, M., Ghaneian, M.T., Wang, C., Ahmadzadeh, S., 2021. Electro-Fenton approach for highly efficient degradation of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from agricultural wastewater: Process optimization, kinetic and mechanism. *Journal of Molecular Liquids* 334(14), 116116.
- Ebrahiem, E.E., Al-Maghrabi, M.N., Mobarki, A.R., 2017. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. *Arabian Journal of Chemistry* 10(2), S1674-S1679.
- Gholami, A., Mousavi, S. B., Heris, S. Z., Mohammadpourfard, M., 2024. Highly efficient treatment of petrochemical spent caustic effluent via electro-Fenton process for COD and TOC removal: optimization and experimental. *Biomass Conversion and Biorefinery* 14(14), 17481-17497.
- Gupta, S., Mittal, Y., Panja, R., Prajapati, K. B., Yadav, A. K., 2021. Conventional wastewater treatment technologies. *Current developments in biotechnology and bioengineering*. pp. 47-75.
- Iftikhar, A., Mahmood, Q., Hayat, M. T., Siddique, M., Zeb, B. S., 2023. UV/Fenton based treatment of paper recycling industry wastewater. *Desalination and Water Treatment* 300(20), 28-35.
- Kanakaraju, D., Yahya, M. S., Wong, S.-P., 2019. Removal of chemical oxygen demand from agro effluent by ZnO photocatalysis and photo-Fenton. *SN Applied Sciences* 1(6), 738.
- Karchiyappan, T., 2022. Studies on treatment of automotive industry wastewater using ozonation, electro-Fenton and chitosan based coagulation process. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 5(1), 100178.
- Kaur, N., 2021. Different treatment techniques of dairy wastewater. *Groundwater for Sustainable Development* 14(3), 100640.
- Kaya, Ş., Aşçı, Y., 2019. Evaluation of Color and COD Removal by Fenton and Photo-Fenton Processes from Industrial Paper Wastewater. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 9(3), 1539-1550.
- Latha, A., Ganesan, R., Karthick, L., Vadivukarasi, L., 2024. Experimental investigation on treatment

- of textile dyeing effluent by novel electro-Fenton process integrated with laboratory-scale anaerobic sequencing batch reactor. *Biomass Conversion and Biorefinery* 14(15), 18343-18355.
- Mansoorian, H.J., Mahvi, A.H., Jafari, A.J., Khanjani, N., 2016. Evaluation of dairy industry wastewater treatment and simultaneous bioelectricity generation in a catalyst-less and mediator-less membrane microbial fuel cell. *Journal of Saudi Chemical Society* 20(1), 88-100.
- Mohadesi, M., Aghel, B., Razmegir, M. H., 2021. COD reduction in petrochemical wastewater using the solar photo-Fenton process. *Journal of Chemical and Petroleum Engineering* 55(1), 69-81.
- Nazrifar, M., Bahramifar, N., Younesi, H., 2019. Optimization of Fenton and Photo-Fenton-Based Advanced Oxidation Processes for COD Reduction of Petrochemical Wastewater: Application of Response Surface Methodology. *Water Conservation Science and Engineering* 4(2), 89-112.
- Pan, Y., Qin, R., Hou, M., Xue, J., Zhou, M., Xu, L., Zhang, Y., 2022. The interactions of polyphenols with Fe and their application in Fenton/Fenton-like reactions. *Separation and Purification Technology* 300(22), 121831.
- Peterson, C.B., Mitloehner, F.M., 2021. Sustainability of the dairy industry: Emissions and mitigation opportunities. *Frontiers in Animal Science* 2(1), 760310.
- Raghunath, B. V., Punnagaiaresi, A., Rajarajan, G., Irshad, A., Elango, A., Mahesh kumar, G., 2016. Impact of Dairy Effluent on Environment—A Review. *Integrated Waste Management in India*. pp. 239-249.
- Ramos, J. M. P., Pereira-Queiroz, N. M., Santos, D.H., Nascimento, J.R., de Carvalho, C. M., Tonholo, J., Zanta, C. L., 2019. Printing ink effluent remediation: A comparison between electrochemical and Fenton treatments. *Journal of Water Process Engineering* 31(5), 100803.
- Ran, G., Li, Q., 2019. Removal of refractory organics in dinitrodiazophenol industrial wastewater by an ultraviolet-coupled Fenton process. *RSC Advances* 9(44), 25414-25422.
- Ribeiro, J.P., Marques, C.C., Portugal, I., Nunes, M.I., 2020. Fenton processes for AOX removal from a kraft pulp bleaching industrial wastewater: optimisation of operating conditions and cost assessment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8(4), 104032.
- Roudi, A.M., Chelliapan, S., Armaki, S.S.M., 2017. Determination of Cod and Color Reduction of Stabilized Landfill Leachate by Fenton Process. *Journal of Asian Scientific Research* 7, 77-85.
- Salini, P., Madhu, G., Pawels, R., 2022. Treatment of vehicle wash wastewater by Fenton process and its recycling. *Materials Today: Proceedings* 57(6), 2444-2451.
- Santin-Gusman, M., Moreno-Andrés, J., Cisneros-Abad, M., Aguilar-Ramírez, S. Optimization for fenton process in removal of COD for landfill leachate treatment. *International Journal of Environmental Science and Development* 2015. pp. 920-924.
- Tufaner, F., 2020. Evaluation of COD and color removals of effluents from UASB reactor treating olive oil mill wastewater by Fenton process. *Separation Science and Technology* 55(18), 3455-3466.
- Verma, M., Haritash, A., 2019. Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7(1), 102886.
- Xia, C., Shen, X., 2024. Analysis of factors influencing on Electro-Fenton and research on combination technology (II): a review. *Environmental Science and Pollution Research* 31(34), 46910-46948.
- Zakeri, H., Yousefi, M., Mohammadi, A., Baziar, M., Mojiri, S., Salehnia, S., Hosseinzadeh, A., 2021. Chemical coagulation-electro fenton as a superior combination process for treatment of dairy wastewater: performance and modelling. *International Journal of Environmental Science and Technology* 18(1), 3929-3942.
- Zhang, M. H., Dong, H., Zhao, L., Wang, D. X., Meng, D., 2019. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of the Total Environment* 670(27), 110-121.
- Zhang, Z., 2017. Treatment of oilfield wastewater by combined process of micro-electrolysis, Fenton oxidation and coagulation. *Water Science and Technology* 76(12), 3278-3288.
- Zhao, J., Ouyang, F., Yang, Y., Tang, W., 2020. Degradation of recalcitrant organics in nanofiltration concentrate from biologically pretreated landfill leachate by ultraviolet-Fenton method. *Separation and Purification Technology* 235(6), 116076.