



کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵

11020-NWWCE

شبیه‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی حذف ماده رنگزای فرآیند فنتون هتروژن در راکتور بسترسیال

مهدی ابراهیمی فرشچی^{۱*}، حسن اقدسی نیا^۲، علیرضا ختائی^۳

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه

تبریز، ایران

۲- استادیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز،

ایران

۳- استاد شیمی کاربردی، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ایران

mahdi.ebrahimi@tabrizu.ac.ir

خلاصه

بخش بزرگی از ترکیبات آلی که باعث ایجاد آلودگی در آب‌های طبیعی می‌گردند، مواد رنگزای شیمیایی هستند. مواد رنگزا در بسیاری از صنایع همچون کاغذ، پلاستیک، مواد غذایی، مواد آرایشی، نساجی و رنگرزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به دلیل ساختار شیمیایی این مواد رنگزا، روش‌های معمول تصفیه شیمیایی و بیولوژیکی قادر به تصفیه آن‌ها نیستند. افزایش مشکلات ناشی از این پساب‌ها و نیز استانداردهای بین‌المللی محیط زیست، منجر به توسعه روش‌های نوین در تصفیه مواد رنگزا و تبدیل آن‌ها به مواد بی‌ضرر شده است. محققان فرآیندهای اکسایش پیشرفته را برای این نوع پساب‌ها پیشنهاد نموده‌اند. اخیراً فرآیندهای اکسایش پیشرفته در راکتورهای بسترسیال به دلیل برخی از ویژگی‌های خاصی که این گونه راکتورها دارند، انجام می‌گیرد. در این پژوهش، نتایج شبیه‌سازی راکتور بسترسیال به روش دینامیک سیالات محاسباتی^۱ جهت حذف ماده رنگزای آلی طی فرآیند فنتون هتروژن گزارش شده که نتایج حاصل از هیدرودینامیک و واکنش داخل راکتور، تطابق بسیار خوبی با نتایج آزمایش‌های عملی داشته است.

کلمات کلیدی: شبیه‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی، راکتور بسترسیال، فرآیند اکسایش پیشرفته، فرآیند فنتون، حذف مواد رنگزا.

۱. مقدمه

از جمله صنایعی که گستردگی وسیعی در جهان و کشور ما دارد، صنایع رنگرزی و نساجی می‌باشند. این صنایع یکی از بزرگ‌ترین مصرف‌کنندگان آب بشمار می‌روند، به طوری که مقدار قابل توجهی پساب در مراحل مختلف فرآیند تولید می‌شود. پساب اغلب واحدهای رنگرزی و نساجی حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلی و سمی هستند که از جمله این ترکیبات مواد رنگزای آلی می‌باشند. حضور مواد رنگزای آلی در پساب‌ها یکی از نگرانی‌های ویژه محیط زیست بشمار می‌رود، زیرا نه تنها جلوه نامطلوبی به آب می‌دهند بلکه در بعضی موارد خودشان ترکیبات مضر بوده و می‌توانند توسط اکسایش، هیدرولیز یا واکنش‌های شیمیایی دیگر که در آب اتفاق می‌افتد، تولید محصولات جانبی خطرناک نمایند. فاضلاب‌های صنعتی حاوی

^۱ Computational fluid dynamics (CFD)



شرکت مهندسی آب و فاضلاب ایران

کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

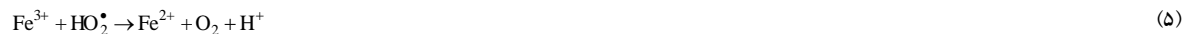
دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵



مواد رنگزا به خاطر قابل روئیت بودن و مقاومت در مقابل تجزیه پذیری منبع مهم آلودگی محیط زیستی به حساب می آیند. مشکل زمانی مشهودتر می شود که تخمین زده شده است در جهان سالانه بیش از ۵۰۰۰۰ تن فاضلاب رنگین به محیط تخلیه می شود [۱].

مطالعات وسیعی در زمینه تصفیه پسابهای حاوی مواد رنگزا با استفاده از روش های شیمیایی و بیولوژیکی صورت گرفته است که نتیجه آنها صرف هزینه های فراوان بر روی این آزمایش ها و مطالعات بوده است. کارهای اخیر گزارش شده در منابع، بر روی موفقیت فرآیندهای بیولوژیکی در بی رنگ کردن پساب های رنگی متمرکز شده است. با وجود اینکه روش های بیولوژیکی نتایج قابل قبولی را بر روی حذف مواد رنگزا داشته اند، ولی دارای نقاط ضعفی نیز می باشند. فرآیندهای بیولوژیکی شامل فرآیندهای هوازی و بی هوازی هستند که پرهزینه و سرعت انجام واکنش ها بسیار کند (معمولاً بیشتر از ۲۴ ساعت) می باشد. بسیاری از واکنشگرها نیازمند شرایط کاتالیزوری در راکتورهای بیولوژیکی هستند. به همین دلیل برای موثرتر کردن این نوع فرآیندها جهت حذف پساب های رنگی از آب های آلوده شده، از روش هایی مانند رسوب دادن شیمیایی، جذب سطحی روی کربن فعال، غشاهای اکسیداسیون کاتالیزوری، فرآیندهای الکتروشیمیایی و تصفیه اکسیداسیونی شامل هیدروژن پراکسید، اوزون و تابش UV استفاده شده است [۲]. تصفیه فاضلاب با روش های مرسوم با محدودیت هایی مواجه است. فرآیندهای اکسایش پیشرفته محدودیت های فرآیندهای حذف مرسوم را نداشته و روشی مؤثر به حساب می آیند. از محدودیت هایی که در روش های مذکور بالایی ممکن است اتفاق بیفتد می توان به تشکیل لجن، به وجود آمدن واسطه های سمی و نیاز به اکسیدانت بالا و... اشاره نمود. یکی از روش های فرآیند اکسایش پیشرفته، فرآیند فنتون^۱ هتروژن است. واکنش فنتون عبارت است از واکنش بین پراکسید هیدروژن و یون آهن (II) که منجر به تولید حد واسطه های فعال مثل رادیکال هیدروکسیل می شود. این پدیده اولین بار در سال ۱۸۹۴ در انگلستان توسط فنتون مشاهده شد و به نام او نیز معروف گردید. وی دریافت که H₂O₂ می تواند توسط نمک های فروس^۲ (Fe²⁺) به منظور اکسید کردن تارتاریک اسید به کار گرفته شود. چهل سال بعد گروه هابر در سال ۱۹۳۴ پیشنهاد دادند که رادیکال های هیدروکسیل مسئول فرآیند اکسایش در سیستم فنتون می باشند. واکنش فنتون (واکنش ۱) در اثر اکسایش Fe²⁺ به Fe³⁺ و تجزیه پراکسید هیدروژن به رادیکال های هیدروکسیل (OH⁻) و یون هیدروکسید انجام می شود. به دلیل خاصیت اکسیدکنندگی غیرانتخابی و قوی رادیکال هیدروکسیل، واکنش گر فنتون در موارد زیاد برای تصفیه آلاینده های خطرناک از آب های آلوده به کار می رود [۳]. واکنش های دخیل در فرآیند فنتون هتروژن به صورت زیر می باشند [۴].



یکی از راه های افزایش انتقال جرم بین فازهای موجود در سیستم استفاده از راکتورهای بسترسیال می باشد. با جریان یافتن سیال، ذرات جامد کاتالیست موجود در این راکتورها، داخل فاز سیال به صورت یکنواخت غوطه ور می شوند و همراه با سیال حرکت می کنند (پدیده سیالیت^۳). سیالیت بالای ذرات کاتالیست منجر به خروج آن ها با جریان محصول می شود، به همین دلیل در صورت خروج ذرات کاتالیست همراه با سیال، این ذرات توسط جداکننده های سیکلونی از سیال خروج جدا شده و پس از احیا مجدداً مورد استفاده قرار می گیرند. استفاده از فرآیندهای اکسایش پیشرفته در درون یک راکتور بسترسیال به عنوان یک پتانسیل بالقوه برای افزایش بازدهی عمل می کند، این راکتورها دارای مزایای ویژه ای نسبت به راکتورهای بستر ثابت و همچنین راکتورهای همزن دار هستند. میزان عمر کاتالیست ها نسبت به راکتورهای دیگر بیشتر می باشد و همچنین راکتورهای بسترسیال به دلیل هزینه پایین نگهداری و بهره برداری مورد توجه قرار گرفته اند. استفاده از راکتور بسترسیال در فرآیند اکسایش پیشرفته باعث می شود که زمان فرآیند به حداقل برسد، زیرا میزان انتقال جرم در راکتورهای بسترسیال بالا بوده و در نتیجه زمان انجام واکنش کمتر خواهد شد. در راکتورهای بسترسیال پارامترهایی اعم از اندازه بهینه ذرات، حجم کاتالیست نسبت به میزان دبی عبوری، نسبت قطر به طول راکتور، اندازه کاتالیست ها، چگالی کاتالیست و

¹ Fenton

² Ferrous

³ Fluidization

کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

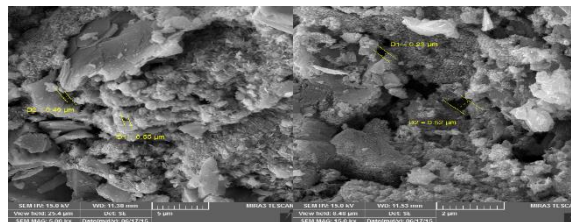
دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵

مایع و غیره به شدت بر روی نحوه عملکرد این راکتورها تاثیر دارد [۵، ۶]. لذا بررسی آنها در مقیاس نیمه صنعتی و حتی آزمایشگاهی نیازمند صرف هزینه‌های فراوانی خواهد بود. در اینجا است که اهمیت مدل‌سازی و شبیه‌سازی این گونه مسایل مشخص می‌گردد. دو روش اساسی برای حل معادلات حاکم بر سیستم به دست آمده از مدل‌سازی مسئله وجود دارد، روش‌های تحلیلی و روش‌های عددی. حل تحلیلی در صورتی که فرض خاصی برای فیزیک مسئله گرفته نشود دارای جواب دقیقی خواهد بود ولی روش‌های عددی جواب تقریبی در اختیار می‌گذارد و دارای خطاهای گسسته‌سازی و گرد کردن و غیره می‌باشد. اگر از روش‌های مناسب عددی، تعداد مراحل محاسباتی بالا و همچنین المان‌های ریزتری برای شبکه‌بندی فیزیک مسئله استفاده شود این خطاها می‌توانند حتی به صفر نیز میل کنند. روش‌های تحلیلی نیازمند محاسبات بسیار پیچیده‌ای بوده و برخی از معادلات نیز وجود دارند که با روش‌های تحلیلی غیرقابل حل می‌باشند در حالی که با حل عددی می‌توان به پاسخ همان معادلات پیچیده غیرقابل حل دست یافت [۷]. روش دینامیک سیالات محاسباتی یکی از روش‌های عددی حل معادلات حاکم بر سیستم می‌باشد که با استفاده از نرم‌افزارهای کد نویسی شده می‌توان روی مسئله مورد نظر اعمال نمود. منابع فراوانی در بحث شیمیایی این فرآیند وجود دارد و کمتر پژوهشی است که این فرآیند را در راکتور بستریال به صورت عملی مطالعه کرده باشد و هیچگونه پژوهشی در زمینه شبیه‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی برای فرآیند فنتون هتروژن در راکتور بستریال انجام نگرفته است. در این پژوهش پارامترهای هیدرودینامیکی و واکنشی سیستم و همچنین توزیع و پخش کاتالیست در راکتور مورد مطالعه قرار گرفته شده است.

۲. مواد و روش‌ها

ماده رنگزای مورد مطالعه، زرد اسیدی ۳۶ است که به‌طور گسترده‌ای در صنایع رنگرزی ابریشم، کاغذ، چرم و غیره به‌عنوان یک عامل رنگ‌آمیز مؤثر مورد استفاده قرار می‌گیرد. کاتالیست مورد استفاده در این تحقیق سنگ طبیعی پیریت (معدن مس سونگون) می‌باشد که مورفولوژی ذرات پیریت در اندازه کوچکتر از ۵۰۰ میکرومتر می‌باشند. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود سنگ معدن طبیعی پیریت دارای سطح ناهموار و خلل و فرج فراوان است، از این لحاظ پیریت به‌عنوان یک کاتالیزور جاذب مناسب نیز می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد. برای تمیز کردن ناخالصی‌های سطح آن، کاتالیستها را همراه با متانول ۹۵٪ به مدت ده دقیقه در دستگاه اولتراسونیک (Sonic 6D، ساخت چین) قرار داده و سپس توسط اسید سولفوریک یک مولار شستشو داده و در نهایت چندین بار با استفاده از آب دی یونیزه^۱ شستشو داده شده است [۸]. همچنین از هیدروژن پراکسید (Merck) در این فرآیند استفاده شده است.



شکل ۱- تصاویر SEM از کاتالیست طبیعی پیریت

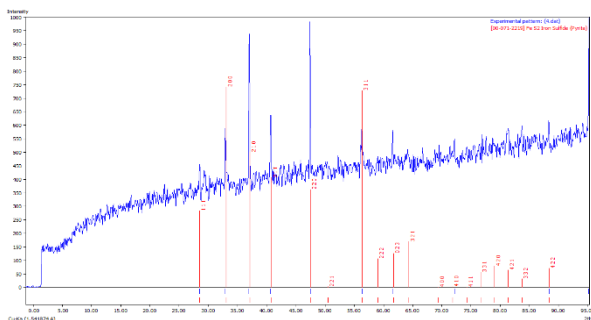
شکل ۲ نیز طیف XRD این کاتالیست را نشان می‌دهد که پیک‌های نشان داده شده در شکل، بیان‌کننده ساختار مکعبی شکل این مواد طبیعی هستند.

¹ Deionized

کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

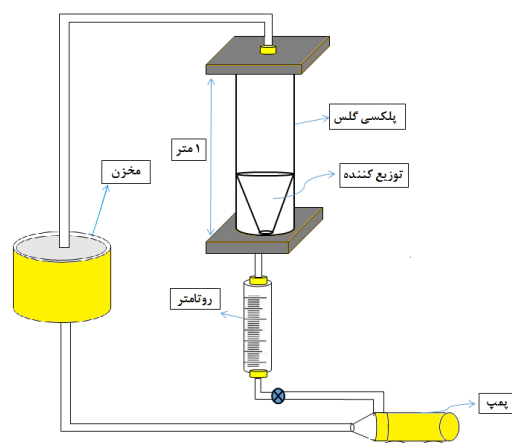
دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵



شکل ۲- الگوی XRD مربوط به پیریت طبیعی

کارهای عملی مربوط به حذف رنگ زرد اسیدی ۳۶ در یک راکتور بسترسیال به ارتفاع ۱۰۰ سانتی‌متر، با قطر داخلی ۶ سانتی‌متر و قطری خارجی ۷ سانتی‌متر انجام گرفته است. بدنه راکتور از جنس پلکسی گلاس می‌باشد و به منظور توزیع یکنواخت ذرات کاتالیست از توزیع کننده‌های از جنس استیل ضدزنگ که سایز منافذ آن حدود ۰/۵ میلی‌متر می‌باشد، در قسمت تحتانی راکتور استفاده شده است. به منظور توزیع مناسب ذرات از پمپی با توان ۰/۳ اسب بخار (پمپ Fujian چین مدل IDB40S) استفاده می‌گردد و دبی جریان توسط روتامتری با محدود ۲-۱۳ L/min (روتامتر تابلویی با بدنه اکریلیک ایرانی مدل ACA 05-15ZT) اندازه‌گیری می‌شود. برای جلوگیری از خروج ذرات همراه با جریان سیال، یک توری از جنس استیل ضدزنگ در قسمت خروجی راکتور نصب گردیده است. محلول رنگ زرد اسیدی تهیه شده با غلظت مشخص درون مخزن راکتور ریخته می‌شود و حجم مشخصی از پراکسید هیدروژن به آن افزوده می‌گردد. شماتیک راکتور در شکل ۳ آمده است.

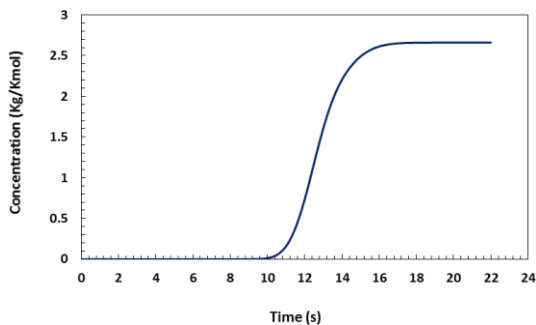


شکل ۳- شماتیک راکتور بسترسیال

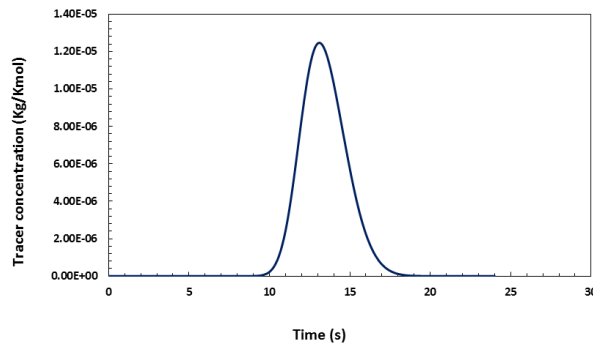
در بخش مدل‌سازی این تحقیق برای رسم و شبکه‌بندی راکتور از نرم افزار GAMBIT و همچنین برای شبیه‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) راکتور بستر سیال از نرم افزار ANSYS Fluent 16 Release استفاده شده است. کدهای مربوط به واکنش هتروژن در زبان C++ نوشته شده و وارد نرم افزار جهت اجرا گردیده است. اصول و پایه این شبیه‌سازی استفاده از روش حجم محدود می‌باشد که در طی آن معادلات مومنتوم و انرژی و جرم حاکم بر سیستم به روش مرتبه دوم گسسته‌سازی شده‌اند. کوپل فشار و سرعت^۱ با استفاده از روش Simple انجام شده و گرادینان‌های حاضر در معادلات اساسی حاکم بر سیستم و راکتور به روش Least squares cell based مورد محاسبه قرار گرفته است.

^۱ Pressure-velocity couple

صحت نتایج شبیه سازی از دو وجه هیدرودینامیکی و واکنشی بررسی گردیده است. از دیدگاه هیدرودینامیکی دو پارامتر زمان ماند متوسط و ارتفاع صعود کاتالیست ها داخل راکتور و همچنین از دیدگاه واکنشی میزان حذف آلاینده مورد مقایسه با نتایج عملی قرار گرفته است. در روش های عددی به جای حل معادلات مربوطه در کل سیستم، شکل را به اجزای کوچکتر تجزیه کرده (مش بندی) و در هریک از جزهای کوچکتر معادلات حل می شوند و جواب های آن جز به عنوان شرط مرزی برای جزء دیگر لحاظ می شود. هرچقدر اجزا کوچکتر پاسخ دقیق تر خواهد بود ولی زمان محاسبات افزایش خواهد یافت. بنابراین پاسخ معادلات به اندازه مش وابسته است پس باید مش های مختلف جهت حل معادلات انتخاب نمود تا در نهایت استقلال حل نسبت به مش^۱ را تعیین کرد. در این پژوهش سه اندازه مش نامنظم مختلف ۵، ۴ و ۳ میلی متر که به ترتیب دارای ۵۵۶۲۲، ۱۰۹۰۵۶ و ۲۵۸۴۰۰ عدد سلول هستند بررسی شده است. در مش ۵ میلی متر زمان ماند متوسط ۱۳/۵۶۰ ثانیه و برای مش ۴ و ۳ میلی متر این زمان به ترتیب ۱۳/۲۷۶ و ۱۳/۲۶۸ ثانیه به دست آمد که نشان می دهد با کوچکتر شدن مش، محاسبات مربوط به زمان ماند همگرا شده و در نهایت این همگرایی بین مش های ۴ و ۳ میلیمتر به ۰/۰۰۸ ثانیه می رسد. بنابراین می توان مش ۴ میلی متر را به عنوان مش مناسب برای حل این فرآیند انتخاب نمود. نمودار توزیع زمان ماند برای مش ۴ میلی متری به دو روش Step و Pulse در شکل ۴ آمده است.



(ب)



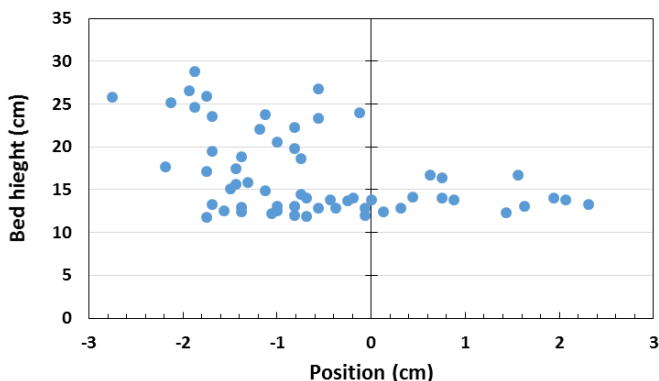
(الف)

شکل ۴- توزیع زمان ماند به روش (الف) Pulse (ب) Step

نمودار شکل ۵- (ب) نشان دهنده موقعیت حضور کاتالیست داخل راکتور طی آزمایش ها می باشد که از آنالیز شکل ۵- (الف) با استفاده از نرم افزار Plot Digitizer به دست آمده است. روش کارکرد نرم افزار به گونه ای است که با کالیبره کردن هر مختصات شکل می تواند تمامی نقاط در آن شکل را در اختیار کاربر بگذارد که اصطلاحاً به پردازش تصویر^۲ معروف است. برای مشخص کردن بهتر موقعیت کاتالیست ها در داخل راکتور، فرمت شکل تغییر کرده است (شکل ۵- (الف) سمت راست). همان طور که در نمودار ملاحظه می شود در ارتفاع ۱۵ سانتی متری راکتور ذرات کاتالیست تقریباً قطاع شعاعی راکتور را پر کرده اند که با نتیجه شبیه سازی تطابق کامل را دارد (شکل ۶). همچنین با افزایش ارتفاع، شکل ۵- (ب) نشان می دهد که کاتالیست ها به یک سمت میل کرده اند که این نیز در مدل ارائه شده (شکل ۶، ارتفاع ۲۰ و ۲۲ سانتی متری) به وضوح قابل رؤیت است.

¹ Mesh independence

² Image processing

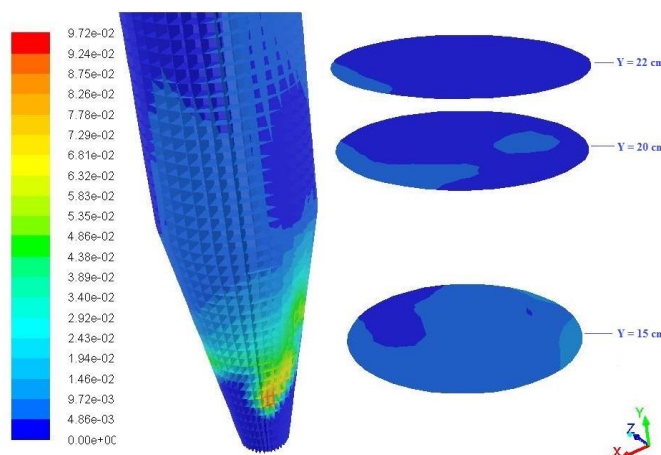


(ب)



(الف)

شکل ۵- ارتفاع صعود ذرات کاتالیست به صورت (الف) نتایج عملی (ب) پردازش تصویری نتایج عملی

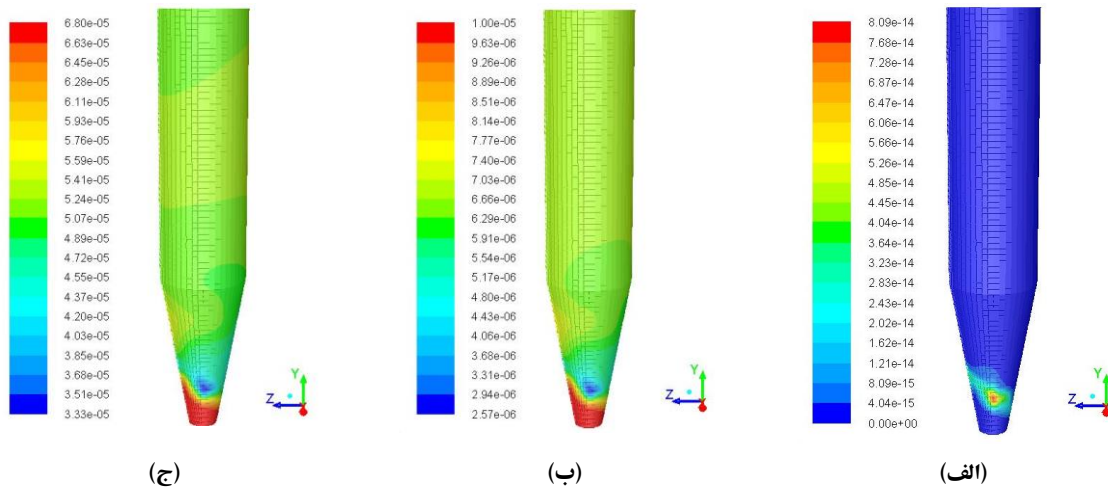


شکل ۶- نتایج شبیه‌سازی ارتفاع صعود ذرات کاتالیست

راکتور بسترسیال به صورت دو فازی با دیدگاه اولری حل شده است که فاز اول مربوط به پساب و فاز دوم مربوط به سنگ طبیعی پیریت می‌باشد. واکنش شماره ۱ که به عنوان کنترل‌کننده واکنش است در روی سطح کاتالیست‌ها صورت می‌گیرد و در نرم‌افزار با استفاده از کد UDF^۱ به صورت یک واکنش هتروژن تعریف شده و واکنش‌های دیگر به صورت واکنش حجمی در فاز محلول (پساب) داخل راکتور اعمال گردیده است. در شکل ۷- (ب) و ۷- (ج) به ترتیب کنتور میزان حذف ماده رنگزا و مصرف هیدروژن پراکسید قابل مشاهده است. در جایی که کاتالیست‌های پیریت حضور دارند به سبب واکنش هتروژن بر روی سطح آنها، رادیکال هیدروکسیل تولید شده و در طی راکتور به دلیل فعالیت بسیار بالا به مواد رنگزای آلی موجود در پساب حمله کرده و باعث تولید مواد بی اثر و کمتر سمی می‌گردد.

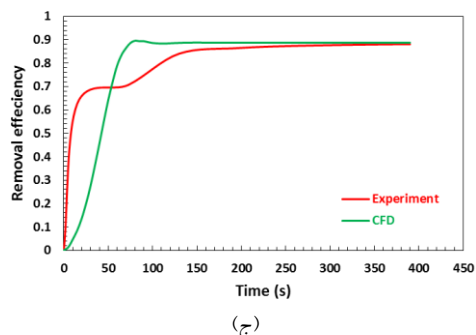
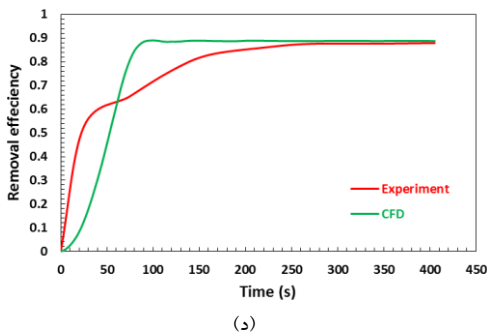
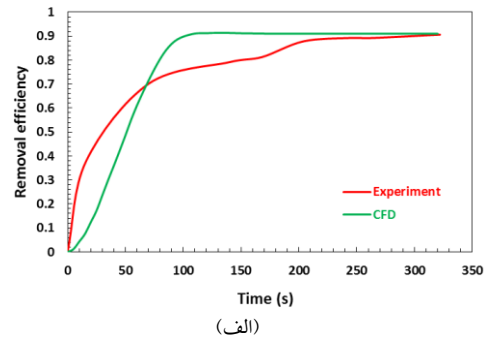
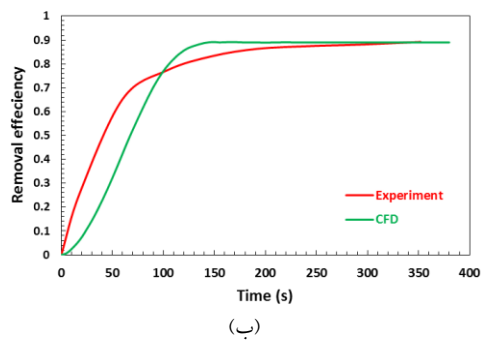
همان‌طور که در شکل ۷- (الف) مشاهده می‌شود جزء جرمی رادیکال هیدروکسیل بسیار کوچک است، علت این امر و همچنین عدم پخش شدن آنها در داخل راکتور، فعالیت بالا و در نتیجه طول عمر بسیار کوتاه این مواد می‌باشد.

¹ User define function



شکل ۷- کانتور جزء جرمی (الف) رادیکال هیدروکسیل (ب) رنگ زرد اسیدی ۳۶ (ج) هیدروژن پراکسید

در مدل CFD علاوه بر ترم‌های واکنشی ترم‌های مومنتوم و غیره نیز به طور همزمان حل می‌شوند. ثابت‌های واکنش‌های یاد شده در شرایط ایده آل (یعنی در حالت اختلاط کامل و همچنین زمان تماس کافی) به دست آمده‌اند در حالی که در یک فرآیند واقعی ممکن است میزان اختلاط و تماس بین اجزاء، کنترل‌کننده واکنش باشند. در مدل CFD از این قابلیت نرم‌افزار استفاده شده است یعنی با محاسبه نرخ واکنش و نرخ اتلاف گردابه‌ای^۱ (نشان دهنده میزان اختلاط در سیستم)، نرخی که از لحاظ مقدار عددی کوچک‌تر از دیگری باشد به عنوان کنترل‌کننده واکنش عمل کرده و در معادلات جرم این نرخ مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین انتظار می‌رود که مدل CFD پاسخ نزدیکی به نتایج آزمایشات و فیزیک مسئله، داشته باشد که در شکل ۸ نیز این پدیده قابل شهود است.



شکل ۸- نمودار میزان حذف رنگ در غلظت‌های اولیه (الف) ۱۰ mg/L (ب) ۲۰ mg/L (ج) ۳۰ mg/L (د) ۴۰ mg/L از ماده رنگزا

¹ Eddy dissipation



۴. نتیجه گیری

انجام آزمایش های مختلف و بررسی پارامترهای متفاوت تاثیر گذار بر سیستم اغلب نیازمند هزینه بالایی می باشد بنابراین بحث های مدل سازی و شبیه سازی حائز اهمیت می گردند. در راکتورهای چندفازی حل معادلات مومنتوم به صورت همزمان در بیش از یک فاز و هر فاز شامل بیش از یک جزء، بسیار پیچیده و زمان بر می باشد که در این مدل سازی با ارائه مدل اختلاط در فازها حجم محاسبات بسیار کاهش یافته است. مدل CFD ارائه شده خطاهای کمتر از ۵ درصد در هیدرودینامیک و نوع جریان دارد. همچنین این مدل درصد حذف ماده رنگزا مورد مطالعه را به طور متوسط در غلظت های اولیه مختلف از ماده رنگزا ۸۸ درصد پیش بینی نمود که نسبت به نتایج عملی حدود ۸ درصد خطا در راکتور بستریال دارد، از این رو می توان ادعای دقت، صحیح بودن، شیوه های گسسته سازی اعمال شده در این مدل را داشت.

۵. مراجع

- [۱] S. Ledakowicz, M. Gonera, Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater, *Water Research*, 33 (1999) 2511-2516.
- [۲] R. Suárez-Parra, I. Hernández-Pérez, M.E. Rincón, S. López-Ayala, M.C. Roldán-Ahumada, Visible light-induced degradation of blue textile azo dye on TiO₂/CdO-ZnO coupled nanoporous films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 76 (2003) 189-199.
- [۳] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53 (1999) 51-59.
- [۴] S. Ghafoori, M. Mehrvar, P.K. Chan, Photoassisted Fenton-like degradation of aqueous poly(acrylic acid): From mechanistic kinetic model to CFD modeling, *Chemical Engineering Research and Design*, 91 (2013) 2617-2629.
- [۵] H. Aghdasinia, P. Arehjeni, B. Vahid, A. Khataee, Fluidized-bed Fenton-like oxidation of a textile dye using natural magnetite, *Research on Chemical Intermediates*, 1-13.
- [۶] H. Aghdasinia, R. Bagheri, B. Vahid, A. Khataee, Central composite design optimization of pilot plant fluidized-bed heterogeneous Fenton process for degradation of an azo dye, *Environmental Technology*, (2016) 1-10.
- [۷] Versteeg, *An Introduction to Computational Fluid Dynamics The Finite Volume Method*, 2nd edition ed., Pearson Education.
- [۸] N. Barhoumi, N. Oturan, H. Olvera-Vargas, E. Brillas, A. Gadri, S. Ammar, M.A. Oturan, Pyrite as a sustainable catalyst in electro-Fenton process for improving oxidation of sulfamethazine. Kinetics, mechanism and toxicity assessment, *Water Research*, 94 (2016) 52-61.