کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران
دانشگاه تهران، تهران
۲۶ و ۲۷بهمن‌ماه۱۳۹۵

1141P-NWWCE

مروری بر کاربرد راکتور بستر سیال در فرایند فنتون و شبه فنتون هتروژن برای حذف رنگزاهای آلی از آب‌های آلوده

پروین اره‌جانی[1]*، حسن اقدسی‌نیا[2]، علیرضا ختائی[3]

۱- کارشناس ارشد گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز

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

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

***p.arehjani@aut.ac.ir**

خلاصه

با توجه به محدود بودن منابع آب و گسترش روزافزون واحدهای صنعتی، افزایش تولید فاضلاب‌های صنعتی و آلوده شدن منابع آب از معضلات اجتماعی و اقتصادی محسوب می‌شود. به دلیل اثرات سوء تخلیه پساب‌های رنگی بر محیط زیست، تصفیه این‌گونه پساب‌ها اجتناب‌ناپذیر است. روش‌های معمول تصفیه شیمیایی و بیولوژیکی قادر به تصفیه این پساب‌ها نیستند.روش‌هایی که طی تحقیقات، توانایی تجزیه این ترکیبات سمّی و یا سخت‌تجزیه‌پذیر را دارند، تحت عنوان فرایندهای اکسایش پیشرفته، ارائه شده‌اند.فرآیندهای فنتون و شبه فنتون هتروژن، در سال‌های اخیر جهت غلبه بر معایب فرآیندهای هموژن مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در راکتور بستر سیال، ذرات کاتالیست به صورت معلق در داخل سیال قرار می‌گیرند و واکنشگرها در برخورد با ذرات سیالی شده، واکنش مورد نیاز را انجام می‌دهند.در این راکتورها، محتویات داخل راکتور به خوبی با یکدیگر مخلوط می‌شوندو بنابراین سرعت انتقال جرم و انتقال حرارت بالاست و شرایط لازم برای انجام عملیات در مقیاس صنعتی نیز مناسب است. در این مطالعه کارایی راکتور بستر سیال در حذف مواد رنگزا، با استفاده از فرایندهای فنتون و شبه فنتون در حضور ذرات کاتالیست جامد مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس تحقیقات انجام شده، استفاده از راکتور بستر سیال برای حذف مواد رنگزای آلی از پساب‌ها، نتایج خوبی دربرداشته و می‌تواند به عنوان یکی از راهکارهای پیشنهادی به صنعت معرفی شود.

کلمات کلیدی: راکتور بستر سیال، مواد رنگزا، فنتون هتروژن، شبه فنتون هتروژن

۱. مقدمه

تولید جهانی و استفاده از ترکیبات شیمیایی در چند دهه اخیر به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است. هزاران ترکیب شیمیایی وارد محیط‌زیست می‌شوند که بسیاری از آن‌ها در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم هستند. به منظور جلوگیری از آلودگی آب و محیط زیست به وسیله پساب‌های حاوی مواد آلاینده باید راه‌کارهایی برای تصفیه و استفاده مجدد از آن‌ها اتخاذ کرد. در حال حاضر تأمین آب بهداشتی به یکی از مشکلات اصلی جامعه جهانی تبدیل شده است. دانشمندان در قرن بیستم با مطالعه عملیات تصفیه آب و فاضلاب و مشاهده کمبودهای روش‌های رایج، درصدد ابداع روش‌های نوین تصفیه به منظور افزایش بازدهی روش‌های قبلی و حذف آلاینده‌هایی که با روش‌های سنتی قابل حذف نبودند برآمده‌اند [۱].روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی متعددی برای حذف انواع آلاینده‌ها از جمله آلاینده‌های رنگزا از پساب‌ها به کار برده شده است [۲]. ابداع و استفاده از فرآیندهای اکسایش پیشرفته (Advanced Oxidation

Processes) تحول عظیمی در حذف آلاینده‌های محیط زیست به وجود آورده است، چنانچه فعالیت‌های علمی و صنعتی انجام شده در این زمینه و تلاش برای کارآمدتر کردن این روش بیانگر این موضوع می‌باشد [۳].

۲. مواد رنگزا

مواد رنگزا در بسیاری از صنایع همچون کاغذ، پلاستیک، مواد غذایی، مواد آرایشی، نساجی و رنگرزی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴].گزارش شده است که به علت عدم تثبیت مناسب مولکول‌های رنگرزی، حدود ۱۰-۲۰ درصد این رنگ‌ها وارد پساب صنایع می‌شوند [۵, ۶]. مواد رنگزای شیمیایی که در این صنایع به کار می‌رود؛ دارای خطرات بالقوه‌ای از جمله سرطان‌زایی و جهش‌زایی برای انسان می‌باشند. به علاوه نفوذ رنگ‌های متفاوت به آب‌های سطحی و زیرزمینی باعث رنگی شدن منابع آبی می‌شود [۷-۱۰]. با تخلیه ترکیبات رنگزا در آب‌های پذیرنده، میزان اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی آب افزایش می‌یابد. رنگ‌ها همچنین مانع انتقال کامل نور به داخل آب شده و در نتیجه موجب کاهش عمل فتوسنتز می‌شوند و متعاقب آن اکسیژن محلول در آب را کاهش می‌دهند [۱۱-۱۴]. با توجه به مضرات ذکر شده حذف مواد رنگزا از این‌گونه پساب‌ها ضرورت خاصی خواهد داشت.

۳. روش‌های تصفیه آلودگی‌های آلی

روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی مختلفی برای حذف مواد رنگزا از پساب‌های دارای ترکیبات رنگی مورد استفاده قرار گرفته است. تکنیک‌های فیزیکی-شیمیایی شامل: فیلتراسیون غشایی، کواگولاسیون/ فلوکولاسیون، رسوب‌دهی، جذب سطحی، تعویض یونی، الکترولیز، اکسایش پیشرفته و احیای شیمیایی می‌باشد. به طور کلی هر یک از روش‌ها محدودیت‌هایی دارند و غالباً استفاده از یک فرآیند برای حذف کامل ماده رنگزا کافی نیست؛ بنابراین راهکارهای حذف ماده رنگزا اغلب به صورت ترکیبی از روش‌های گوناگون است [۱۵, ۱۶].

اکثر مواد رنگزای مورد استفاده صنایع نساجی به دلیل ایجاد کمپلکس‌های قوی، از نظر بیولوژیکی غیرقابل تجزیه بوده و فرآیندهای تصفیه متداول فاضلاب مانند جذب سطحی، انعقاد و لخته‌سازی [۱۷]، شناورسازی و فرآیندهای غشایی [۱۸] روش مؤثری برای حذف آن‌ها محسوب نمی‌گردد. از طرفی این روش‌ها قادر به تخریب این ترکیبات نبوده و فقط می‌توانند این ترکیبات را از یک فاز به فاز دیگر منتقل کنند و منجر به آلودگی‌های ثانویه محیطی می‌شوند [۱۹, ۲۰]. استفاده از روش‌های لخته‌سازی با استفاده از یون‌های Fe، Alو Mg برای حذف رنگ‌ها از پساب‌ها نیز بسیار رایج است؛ ولی عوامل گوناگونی سبب شده است تا محققان به دنبال روش‌های جدیدتری برای حذف این نوع آلاینده‌ها باشند [۱۵, ۲۱]. امروزه فرآیندهای اکسایش پیشرفته به علت کارایی بالا و عدم ایجاد آلودگی‌های ثانویه بسیار مورد توجه قرار گرفته و برای حذف انواع مختلفی از آلاینده‌ها از قبیل مواد رنگزا مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۲].

۴. فرآیندهای اکسایش پیشرفته

روش اکسایش شیمیایی به مفهوم اکسید کردن ترکیبات آلی به سایر ترکیبات مانند دی‌اکسید کربن، آب و دیگر ترکیبات بی‌ضرر است. این عمل می‌تواند با اکسیدکننده‌های مختلفی مانند معرف فنتون (پراکسید هیدروژن فعال شده با نمک‌های آهن (II))، ازون یا کلرین انجام گیرد. در اکثر موارد عامل اکسیدکننده، پراکسید هیدروژن می‌باشد که به علت پایداری در شکل خالص، نیاز به فعال شدن دارد. مواد مختلفی مانند نمک‌های آهن (II)، ازن و اشعه UV می‌توانند به این منظور به کار روند. مطالعات اخیر نشان می‌دهد که روش فنتون (پراکسید هیدروژن فعال شده با نمک‌های آهن (II)) برای اکسایش پساب‌هایی که تصفیه بیولوژیکی آن‌ها مشکل است، بسیار مناسب می‌باشد [۴].

در بعضی منابع، این فرآیند به عنوان فرآیندی که همراه با تولید رادیکال‌های بسیار فعال هیدروکسیل و سولفات [۲۳] می‌باشد و پتانسیل بالایی برای اکسایش ترکیبات آلی دارد، تعریف شده است. به خاطر ظرفیت اکسایش بالای رادیکال‌های هیدروکسیل (۲/۸ ولت)، در اغلب فرآیندهای اکسایش پیشرفته، رادیکال OH° با روش‌های مختلف تولید می‌شود که با تلفیق آن‌ها می‌توان علاوه بر افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل، سرعت اکسایش را بهبود بخشید [۲۴-۲۶]. در این روش در نتیجه واکنش H_2O_2 با یون‌های فرو و فریک رادیکال‌های فعال هیدروکسیل (OH°)به صورت زیر تولید می‌شوند [۲۷]:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\circ} + HO^{-} \quad (۱)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2{}^{\circ} + H^{+} \quad (۲)$$

$$Fe^{3+} + HOO^{\circ} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^{+} \quad (۳)$$

رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده، به ترکیبات آلی حمله می‌کنند و منجر به تجزیه ترکیبات آلی می‌شوند.

$$R - H + HO^{\circ} \rightarrow R^{\circ} + H_2O \quad (۴)$$

رادیکال‌های آلی تولید شده در اثر واکنش با O_2، رادیکال‌های پراکسیل را ایجاد می‌کنند، حد واسط‌های رادیکال‌های حاصله یک سری از واکنش‌های تخریبی زنجیری را آغاز می‌نمایند به طوری که در نهایت منجر به تبدیل آلاینده‌های آلی به دی‌اکسید کربن و سایر مواد بی‌ضرر می‌شوند [۲۷].

$$R^{\circ} + O_2 \rightarrow RO_2{}^{\circ} \rightarrow product \quad (۵)$$

امروزه استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از رادیکال‌های سولفات ($SO_4{}^{-\circ}$) که از پرسولفات ($S_2O_8{}^{2-}$) و یا پراکسی مونوسولفات ($HSO_5{}^{-}$) تولید می‌شود، به عنوان روش مناسب دیگری برای حذف ترکیبات مقاوم در برابر تجزیه بیولوژیکی محسوب می‌شود. رادیکال‌های سولفات را می‌توان با حرارت دادن، روش فتوشیمیایی، رادیولیز و با تجزیه اکسایش-کاهش از پرسولفات و پراکسی مونوسولفات تولید کرد. واکنش‌های انجام یافته در طی فرآیند را به صورت زیر می‌توان نوشت:

$$SO_4{}^{-\circ} + RH_2 \rightarrow SO_4{}^{2-} + H^{+} + RH^{\circ} \quad (۶)$$

$$RH^{\circ} + S_2O_8{}^{2-} \rightarrow SO_4{}^{2-} + H^{+} + R + SO_4{}^{-\circ} \quad (۷)$$

$$SO_4{}^{-\circ} + H_2O \rightarrow HSO_4{}^{-} + OH^{\circ} \quad (۸)$$

$$HSO_4{}^{-} \rightarrow H^{+} + SO_4{}^{2-} \quad (۹)$$

$$OH^{\circ} + S_2O_8{}^{2-} \rightarrow HSO_4{}^{-} + SO_4{}^{-\circ} + \frac{1}{2}O_2 \quad (۱۰)$$

همانطور که در واکنش‌های فوق دیده می‌شود، یون‌های سولفات به عنوان محصولات نهایی تولید می‌شوند و عملاً بی‌اثر هستند و آلاینده محسوب نمی‌شوند [۲۸].

اگر در واکنش‌های فنتون و شبه فنتون از نمک فلزات به عنوان کاتالیست استفاده شود، فرآیند مذکور به عنوان فرآیند هموژن تعریف می‌شود؛ این فرآیند معایبی دارد که به عنوان نمونه می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. دشوار بودن بازیابی کاتالیست
۲. امکان انجام فرآیند در pH های اسیدی و در بازه محدود (۴- ۲/۵)
۳. تشکیل لجن هیدروکسید آهن در مقادیر pH بالاتر از ۴ و لزوم حذف آن در فرآیند فنتون

با استفاده از انجام واکنش در حضور کاتالیست‌های جامد به صورت فرآیند هتروژن می‌توان بر مشکلات ذکر شده غلبه کرد [۲۲].

۵. راکتورهای کاتالیستی

این راکتورها به سه دسته زیر تقسیم می‌شوند:

الف- راکتور کاتالیستی سیال- جامد

در این راکتور، کاتالیست در یک بستر ثابت قرار دارد و واکنش‌دهنده‌ها از درون آن عبور داده می‌شوند. این راکتور معمولاً به صورت استوانه‌ای بزرگ و مجهز به پوشش مناسب جهت تأمین گرمایش یا سرمایش مورد نیاز ساخته می‌شود.

ب- راکتور کاتالیستی بستر متحرک

در این راکتور ذرات کاتالیست بر اثر نیروی وزن دارای سقوط آرامی در سیال می‌باشند. این ساز و کار منجر به ایجاد بستری متحرک و پویا در درون راکتور می‌شود. عبور واکنش‌دهنده‌ها از چنین بستری فرصت لازم را برای واکنش‌های کندتر مهیا می‌سازد [۲۹].

ج- راکتور کاتالیستی بستر سیال

در این راکتور به علت سرعت بالای سیال، کاتالیست به صورت معلق درآمده و با واکنش‌دهنده‌ها در تماس قرار می‌گیرند و واکنش مورد نظر انجام می‌شود[۳۰]. زمانی که جریان سیال از سیستم عبور نمی‌کند، ذرات کاتالیست به سمتپائین راکتور سقوط می‌کنند و در اثر ورود جریان از پایین راکتور، به صورت سیالی در می‌آیند که به آن راکتور بستر سیال می‌گویند[۳۱]. در راکتور بستر سیال همانند راکتور مخلوط شونده، محتویات داخل راکتور اگرچه هتروژن می‌باشند، ولی به خوبی با یکدیگر مخلوط شده و باعث توزیع یکنواخت دما در تمام نقاط راکتور می‌گردند [۳۰]. به دلیل توزیع مناسب حرارت در داخل این راکتورها مشکل نقاط داغ وجود ندارد. به دلیل ظرفیت بالا و کنترل حرارت خوب، این نوع راکتورها، کاربرد صنعتی زیادی پیدا کرده‌اند.

مزایای راکتورهای بستر سیال

۱- جریان ملایم و مایع مانند ذرات اجازه می‌دهد که عملیات به صورت اتوماتیک و به طور ساده کنترل شود.
۲- اطمینان از اختلاط سریع جامدات باعث ایجاد شرایط یکنواخت و جلوگیری از ایجاد نقاط داغ می‌شود.
۳- در مقابل تغییرات سریع به آرامی عکس‌العمل نشان می‌دهد.
۴- حرارت تولید شده یا مورد گردش ذرات جامد بین دو بستر سیال امکان برداشت یا اضافه کردن مقدار زیاد نیاز راکتورهای بزرگ را فراهم می‌کند.
۵- برای عملیات در مقیاس بزرگ مناسب هستند.
۶- در مقایسه با سایر روش‌های تماس، سرعت انتقال جرم و حرارت بالا می‌باشد.
۷- شدت انتقال حرارت بالا می‌باشد، در نتیجه سطح انتقال حرارت کمتری نیاز است [۳۲].

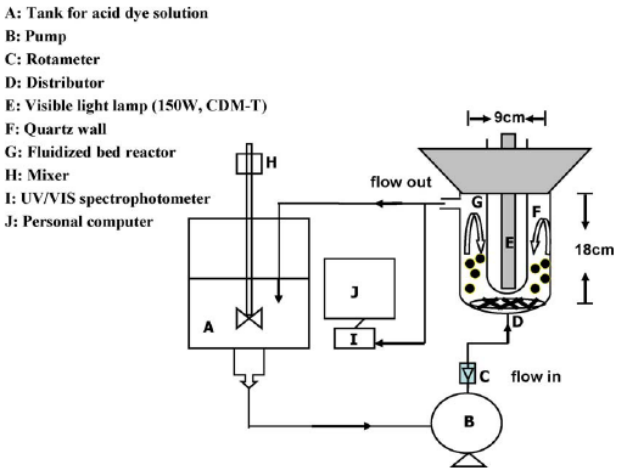
معایب راکتورهای بستر سیال

۱- زمان اقامت دانه‌های جامد کاتالیست متفاوت است. این موضوع به علت مخلوط شدن ذرات در بستر و خروج تصادفی آن‌ها می‌باشد که باعث غیریکنواخت شدن ذرات کاتالیست و در نتیجه آن کم شدن بهره عملکرد می‌شود.
۲- ذرات شکننده، خرد شده، توسط جریان خروجی به خارج از راکتور حمل می‌شوند که بایستی جایگزین شوند.
۳- خوردگی لوله‌ها و تجهیزات به وسیله اصطکاک با ذرات می‌تواند جدی باشد.

مزایای اقتصادی قابل توجه راکتور بستر سیال عامل اصلی استفاده موفقیت‌آمیز این دستگاه در صنعت می‌باشد، اما چنین موفقیتی بستگی به شناخت و فائق آمدن بر معایب آن دارد [۳۲].

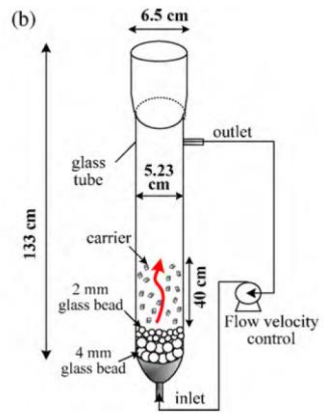
۶. نمونه کارهای تحقیقاتی انجام شده برای استفاده از راکتور بستر سیال و فرآیندهای فنتون و شبه فنتون برای حذف مواد رنگزا

Wangو همکارانش در سال ۲۰۰۹، حذف رنگ‌های اسیدی را با استفاده از راکتور بستر سیال در حضور فتوکاتالیست $ZnFe_2O_4/TiO_2$انباشته روی گرانول-های کربن فعال بررسی کرده و تاثیر پارامترهای زمان انجام واکنش، غلظت اولیه رنگ، اندازه ذرات کاتالیست و همچنین مقدار کاتالیست را بر نتیجه آزمایش‌ها مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه، میزان حذف رنگ بیش از ۶۰٪، با ۴ ساعت زمان انجام واکنش گزارش شده است [۳۳]. شمای راکتور مورد استفاده در این تحقیقات در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- شماتیکی از فتوراکتور بستر سیال مورد استفاده در آزمایش‌های Wangو همکارانش[۳۳]

Chia-ChiSu و همکارانش در سال ۲۰۱۱، تأثیر پارامترهای عملیاتی را بر حذف ۳ ماده رنگزا راکتیو با استفاده از فرایند فنتون و راکتور بستر سیال بررسی کردند.$FeSO_4.7H_2O$ را به عنوان کاتالیست و هیدروژن پراکسید را به عنوان اکسید کننده به راکتور بستر سیال اضافه کردند. همچنین در این مطالعه تأثیر شرایط عملیاتی و غلظت واکنش‌دهنده‌ها را بر بازدهی حذف ماده رنگزا امتحان کردند. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که مقدار بسیار زیاد هیدروژن پراکسید، موجب کاهش تخریب ماده رنگزا می‌شود و نسبت هیدروژن پراکسید به یون آهن فاکتور عملیاتی مهمی در حذف ماده رنگزا می‌باشد [۳۴]. شمای راکتور مورد استفاده در شکل ۲ آورده شده است.

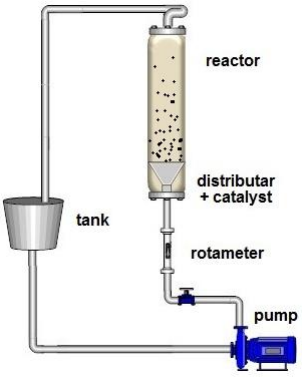


شکل ۲- شماتیک راکتور بستر سیال مورد استفاده در تحقیقات Suو همکارانش [۳٤]

اقدسی‌نیا و همکارانش در سال ۱۳۹۳، کارایی یک راکتور بستر سیال را در تخریب رنگ آبی بازی ۳ با استفاده از فرآیند فنتون هتروژن در حضور کاتالیست مگنتیت طبیعی مورد بررسی قرار داده و برای هر یک از پارامترهای مورد بررسی قرار گرفته مقادیر بهینه را تعیین کردند. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که بامقادیر متوسط مواد واکنش دهنده، به میزان حذف رنگ ۶۵٪ می‌توان دست یافت [۳۵].

اقدسی‌نیا و همکارانش در سال ۲۰۱۶، حذف مواد رنگزای آلی را با استفاده از راکتور بستر سیال طی فرآیند فنتون هتروژن در حضور کاتالیست پیریت طبیعی بررسی کردند. در این مطالعه از پیریت به عنوان کاتالیست واکنش و از هیدروژن پراکسید به عنوان ماده اکسید کننده برای اکسیداسیون ماده رنگزای زرد اسیدی ۳۶ استفاده شده است. اثر پارامترهای اصلی مؤثر بر بازدهی فرآیند از جمله غلظت اولیه ماده رنگزا، غلظت اولیه پتاسیم پرسولفات، pH محلول اولیه و غلظت کاتالیست استفاده شده در آزمایش مورد بررسی قرار گرفته و واکنش از نظر سینتیکی نیز بررسی شده است و مقادیر بهینه هر یک از پارامترها تعیین گردیده است. این پژوهشگران در شرایط عادی و با استفاده از مقادیر مناسب مواد واکنشگر(غلظت اولیه هیدروژن پراکسید ۲ mmol/L، غلظت اولیه ماده رنگزا ۱۰mg/L، مقدار کاتالیست ۰/۶ g/L و pH=۴/۵، مدت زمان انجام آزمایش= ۲ ساعت)، به میزان حذف رنگ ۸۱٪ رسیدند و مشاهده کردند که واکنش از نظر سینتیکی از معادله درجه اول پیروی می‌کند [۶]. شکل راکتور مورد استفاده برای تحقیقات در شکل ۳ آورده شده است.

ایشان همچنین در تحقیق دیگری با استفاده از فرآیند شبه فنتون در حضور مگنتیت طبیعی به میزان حذف رنگ ۷۸٪ (غلظت اولیه پتاسیم پرسولفات ۰/۲ mmol/L، غلظت اولیه ماده رنگزا ۱۵ mg/L، مقدار کاتالیست ۰/۵ g/L و pH=۵، مدت زمان انجام آزمایش= ۲ ساعت) دست یافتند. در این آزمایش پتاسیم پرسولفات به عنوان اکسیدکننده ماده رنگزای نارنجی اسیدی ۷ مورد استفاده قرار گرفت. از بررسی سینتیک آزمایش نیز دریافتند که این واکنش از معادله درجه ۲ پیروی می‌کند [۲, ۱۶].



شکل ۳- شماتیک راکتور بستر سیال مورد استفاده برای حذف رنگ در مطالعات اقدسی‌نیا و همکارانش [٦]

۷. نتیجه‌گیری

پساب‌های حاوی مواد رنگزای شیمیایی یکی از مواد مضر برای محیط زیست بوده که به دلیل ساختار شیمیایی، فرآیندهای رایج مورد استفاده، قادر به تصفیه این فاضلاب‌ها نیستند و محققان به دنبال روش‌های پیشنهادی برای رفع این مشکل بوده‌اند. یکی از فرآیندهای پیشنهادی که باعث تخریب رنگ شده و محصولات حاصل از آن برای محیط زیست، بی‌خطر هستند، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌باشند که فرآیند فنتون و شبه فنتون هتروژن از انواع آن محسوب می‌شوند. انجام این فرآیندها در حضور کاتالیست‌های جامد می‌تواند معایب فرآیند فنتون و شبه فنتون هموژن را رفع کند و فرآیند در شرایط واقعی قابل انجام باشد. جهت افزایش سرعت انجام واکنش‌های هتروژن و حذف مشکلات رایجشان، می‌توان این فرآیندها را در راکتور بسترسیال انجام داد. نتایج تحقیقات انجام شده نشان داده است که این فرآیند می‌تواند با بازدهی بالا مورد استفاده قرار گیرد و پاسخگوی مناسبی برای حذف رنگ‌های شیمیایی از پساب‌های صنعتی باشد.

۸. مراجع

1. A. Khataee, V. Vatanpour, A.A. Ghadim, Decolorization of CI Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO_2, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: a comparative study, Journal of Hazardous Materials, 161 (2009) 1225-1233.
2. H. Aghdasinia, P. Arehjani, B. Vahid, A. Khataee, Fluidized-bed Fenton-like oxidation of a textile dye using natural magnetite, Research on Chemical Intermediates,42 (2016) 8083-8095.
3. E. Brillas, I. Sirés, M.A. Oturan, Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton’s reaction chemistry, Chemical Reviews, 109 (2009) 6570-6631.
4. N. Daneshvar, M. Hejazi, B. Rangarangy, A. Khataee, Photocatalytic degradation of an organophosphorus pesticide phosalone in aqueous suspensions of titanium dioxide, Journal of Environmental Science and Health, Part B, 39 (2004) 285-296.
5. M.S. Lucas, J.A. Peres, Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, Dyes and Pigments, 71 (2006) 236-244.
6. 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.
7. S. Meriç, H. Selçuk, V. Belgiorno, Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation–flocculation processes, Water Research, 39 (2005) 1147-1153.
8. S.-F. Kang, C.-H. Liao, M.-C. Chen, Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, Chemosphere, 46 (2002) 923-928.
9. T.-H. Kim, C. Park, E.-B. Shin, S. Kim, Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process, Desalination, 150 (2002) 165-175.
10. W.F. Sye, L.C. Lu, J.W. Tai, C.I. Wang, Applications of chitosan beads and porous crab shell powder combined with solid-phase microextraction for detection and the removal of colour from textile wastewater, Carbohydrate polymers, 72 (2008) 550-556.
11. N. Daneshvar, D. Salari, A. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO 2, Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 162 (2004) 317-322.
12. C. So, M.Y. Cheng, J. Yu, P. Wong, Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation, Chemosphere, 46 (2002) 905-912.
13. N. Daneshvar, D. Salari, A. Niaei, M. Rasoulifard, A. Khataee, Immobilization of TiO_2 nanopowder on glass beads for the photocatalytic decolorization of an azo dye CI Direct Red 23, Journal of Environmental Science and Health, Part A, 40 (2005) 1605-1617.
14. C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy, Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process, Dyes and pigments, 49 (2001) 117-125.

15. F.P. van der Zee, Anaerobic azo dye reduction, Wageningen Univ., 2002.
16. H. Aghdasinia, P. Arehjani, B. Vahid, A. Khataee, Optimization of a textile dye degradation in a recirculating fluidized-bed reactor using magnetite/$S_2O_8^{2-}$ process, Environmental Technology, (2016) 1-35 (in press).
17. J. Domenech, J. Peral, Removal of toxic cyanide from water by heterogeneous photocatalytic oxidation over ZnO, Solar Energy, 41 (1988) 55-59.
18. M.S. Lucas, A.A. Dias, A. Sampaio, C. Amaral, J.A. Peres, Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical–biological process: Fenton's reagent-yeast, Water research, 41 (2007) 1103-1109.
19. K. Dutta, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, S. Mukhopadhyay, Chemical oxidation of CI Reactive Red 2 using Fenton-like reactions, Journal of Environmental Monitoring, 4 (2002) 754-760.
20. C. Bogatu, D. Botau, M. Gheju, D. Cocheci, Study of azodyes oxidation with fenton reagent by uvvis spectroscopy, J Enviromental Protection and Ecology, 3 (2002) 210-214.
21. R. Minussi, S. De Moraes, G. Pastore, N. Duran, Biodecolorization screening of synthetic dyes by four white-rot fungi in a solid medium: possible role of siderophores, Letters in applied microbiology, 33 (2001) 21-25.
۲۲. ح. اقدسی‌نیا، ع.ر. ختائی، پ.ت. فیروزه، م. شیخی، بررسی کارایی راکتور بستر سیال در فرآیند فنتون هتروژن برای حذف ماده رنگزای آبی بازی ۳: مطالعه در مقیاس پایلوت، همایش ملی محیط زیست و صنعت سبز، (۱۳۹۳).
23. C. Cai, H. Zhang, X. Zhong, L. Hou, Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a bimetallic Fe–Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water, Journal of hazardous materials, 283 (2015) 70-79.
24. J. Bergendahl, J. O'Shaughnessy, Applications of advanced oxidation for wastewater treatment, in: International Business and Education Conference "A Focus on Water Management", Worcester Polytechnic Institute, 2004.
۲۵. ح.م. عطار، ر. رضایی، بررسی کارآیی فناوری اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته (APO) در تجزیه رنگزای پلی‌آزوی مستقیم با فرآیندUV/H_2O_2.فصلنامه علمی-پژوهشی آب و فاضلاب، ۱۷ (۲۰۰۶) ۷۵-۸۳.
26. K. Chan, W. Chu, Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine, Chemosphere, 51 (2003) 305-311.
27. O.J. Hao, H. Kim, P.-C. Chiang, Decolorization of wastewater, Critical reviews in environmental science and technology, 30 (2000) 449-505.
28. A. Khataee, O. Mirzajani, UV/peroxydisulfate oxidation of CI Basic Blue 3: modeling of key factors by artificial neural network, Desalination, 251 (2010) 64-69.
29. S. Nanda, M. Pharm, Reactors and fundamentals of reactors design for chemical reaction, Doctoral Report. Dept of pharmaceutical sciences. MD University Rohtak, Haryana, (2008).
30. M. Abbett, G. Moretti, A time-dependent computational method for blunt body flows, AIAA Journal, 4 (1966) 2136-2141.
31. M.F. Kabir, E. Vaisman, C.H. Langford, A. Kantzas, Effects of hydrogen peroxide in a fluidized bed photocatalytic reactor for wastewater purification, Chemical Engineering Journal, 118 (2006) 207-212.
32. R.H. Pletcher, J.C. Tannehill, D. Anderson, Computational fluid mechanics and heat transfer, CRC Press, 2012.
33. R.-C. Wang, K.-S. Fan, J.-S. Chang, Removal of acid dye by $ZnFe_2O_4/TiO_2$-immobilized granular activated carbon under visible light irradiation in a recycle liquid–solid fluidized bed, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 40 (2009) 533-540.
34. C.-C. Su, M. Pukdee-Asa, C. Ratanatamskul, M.-C. Lu, Effect of operating parameters on decolorization and COD removal of three reactive dyes by Fenton's reagent using fluidized-bed reactor, Desalination, 278 (2011) 211-218.
۳۵. ح. اقدسی‌نیا، ع.ر. ختائی، پ.ت. فیروزه، م. شیخی، حذف رنگزای آبی بازی ۳ با استفاده از کاتالیست مگنتیت طبیعی در راکتور بستر سیال، پانزدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، (۱۳۹۳).