

بررسی مروری کاربرد فناوری اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی فرد- فنتون برای تصفیه لجن مازاد زیستی

مینا نیلی اردکانی^۱، گاگیک بدلیانس قلی کندی^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری مهندسی محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی

۲- دانشیار مهندسی آب و فاضلاب، دانشگاه شهید بهشتی

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۱/۰۵ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۹/۱۲

پیام‌نگار: g_badalians@sbu.ac.ir

چکیده

در دو دهه اخیر، فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی به عنوان فناوری‌های کارآمد و سازگار با الزامات محیط زیست برای ارتقای عملکردی و رفع محدودیت‌های فرایندهای متعارف تصفیه فاضلاب و لجن حاصل از آن مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند. در این تحقیق، ضمن مروری بر فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی بر پایه واکنش شیمیایی فنتون، فناوری فرد- فنتون که ترکیبی از دو فرایند فنتون و الکتروشیمیایی به شمار می‌آید و از کارایی دامنه‌داری برخوردار است، بررسی می‌شود. در این ارتباط، نتایج تحقیقات گروه تحقیق در خصوص کارآمدی سامانه فرد- فنتون برای تصفیه لجن مازاد زیستی ارائه می‌شود. نتایج این تحقیقات که برای نخستین بار به طور جامع انجام شده، کارایی فرایند فرد- فنتون در حذف مواد آلی، فلزات سنگین، مواد مغذی و پادتن‌های موجود در لجن را نشان می‌دهند.

کلیدواژه‌ها: فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی، فناوری فرد- فنتون، تصفیه فاضلاب، تصفیه لجن

۱. مقدمه

محدودیت‌های انجام فرایندهای متعارف، پژوهشگران را بر آن داشت سامانه‌هایی کارآمدتر و سازگارتر با الزامات زیست محیطی برای تصفیه فاضلاب و لجن حاصل را جستجو کنند [۴-۲]. در بیش از یک دهه گذشته، انواع گوناگونی از فناوری‌های اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی^۱ ارائه شده‌اند [۷-۵] که ترکیبی از فرایندهای اکسایش پیشرفته و واکنش‌های الکتروشیمیایی‌اند. عملکرد بهینه این فرایندها در خصوص تصفیه فاضلاب‌های حاوی سموم دفع آفات پایدار، رنگ‌های مصنوعی آلی، مواد دارویی و

در چند دهه اخیر آلودگی‌های زیست محیطی منجر به مشکلات فزاینده‌ی مرتبط، به عنوان موضوعی مهم در سراسر جهان مطرح شده‌اند [۱]. فاضلاب شهری و صنعتی، لجن حاصل از تصفیه فاضلاب و شیرابه‌ی زباله‌ها، ممکن است حاوی آلاینده‌های سمی و مواد آلی مقاوم باشند و عدم تصفیه صحیح و دفع کنترل شده‌ی آنها به محیط زیست، عواقب خطرناکی را در پی دارد.

* تهران، دانشگاه شهید بهشتی، پردیس فنی- مهندسی شهید عباسپور، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط زیست، گروه آب، فاضلاب و محیط زیست

1. Electrochemical Advanced Oxidation Processes

بار برای تصفیهٔ لجن بهره گرفت که نتایج حاصل از تحقیقات یادشده در بخش انتهایی این مقاله ارائه خواهد شد.

۲. فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی بر پایه‌ی واکنش فنتون

روش فنتون^۳ را می‌توان مطلوبترین روش در این زمینه تلقی کرد که در آن معرف فنتون (مخلوطی از Fe^{+2} و هیدروژن پراکسید (H_2O_2)) برای تجزیه‌ی آلاینده‌های آلی پایدار به کار می‌رود [۲۲-۲۰]. بازده روش فنتون از طریق ترکیب با روش الکتروشیمیایی به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. در واقع، فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی بر پایهٔ شیمی واکنش فنتون، عبارت‌اند از روش‌های تصفیهٔ الکتروشیمیایی که بر پایه‌ی تخریب آلاینده‌های آلی پایدار در آند انجام می‌شوند و به این منظور از معرف فنتون که به‌طور کامل یا جزئی از واکنش‌های الکتروود تولیدشده و یا به‌طور دستی به محیط اضافه می‌شوند، کمک می‌گیرند. این فرایندها از جمله فناوری‌های نوظهوری‌اند که در بیش از یک دههٔ گذشته ارائه شده‌اند [۷ و ۸ و ۵].

در شکل (۱) دسته‌بندی فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی بر پایهٔ شیمی واکنش فنتون را مشاهده می‌کنید. مطابق با این دسته‌بندی، این فرایندها به دو گروه عمده تقسیم می‌شوند:

در گروه اول، هیدروژن پراکسید در روند تجزیهٔ الکتروکاتیو در کاتد تولید می‌شود. این گروه شامل فرایندهای الکتروفنتون^۴ (EF) و ترکیبی الکتروفنتون است. فرایند الکتروفنتون اولین روشی بود که در بین این نوع فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی پیشنهاد شد و پایه‌گذار ارائه‌ی روش‌های بسیار دیگری بود. روش الکتروفنتون بر پایهٔ تولید الکتروکاتیو پیوستهٔ هیدروژن پراکسید در کاتدی مناسب که با اکسیژن یا هوا تغذیه می‌شود به همراه تزریق کاتالیزور آهن به محلول آلاینده به‌منظور تولید عامل اکسنده (رادیکال هیدروکسیل) استوار است. این فرایند در یک سلول غیر مجزا اجرا می‌شود و با تشکیل عامل اکسنده رادیکال هیدروکسیل در آند، آلاینده‌ها را به‌صورت هم‌زمان تجزیه می‌کند. در فرایند الکتروفنتون ابتدا هیدروژن پراکسید از طریق کاهش الکتروشیمیایی اکسیژن حل‌شده تولید می‌شود، سپس یون آهن

بهداشتی و بسیاری از آلاینده‌های صنعتی دیگر به اثبات رسیده است [۱۰-۸]. فرایندهای اکسایش پیشرفته^۱ عبارت‌اند از فرایندهایی که در دمای محیط با تولید عامل اکسندهٔ بسیار قوی و ناپایدار رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet) انجام می‌شود و آب را به‌طور مؤثری تصفیه می‌کند [۱۱]. رادیکال هیدروکسیل در محیط واکنش قابل تولید است؛ در مورد ترکیبات آلی به‌صورت اکسایش غیرانتخابی عمل می‌کند و با پتانسیل احیای استاندارد (E°) معادل $2/8 V/SHE$ دومین عامل اکسندهٔ قدرتمند بعد از فلوئور است [۸]. این رادیکال غالباً آلاینده‌های آلی و آلی-فلزی را تا معدنی‌سازی کامل، یعنی تبدیل به کربن‌دی‌اکسید، آب و یون‌های غیر آلی تخریب می‌کند [۱۲].

مهم‌ترین مزیت فناوری الکتروشیمیایی، سازگاری آن با الزامات زیست‌محیطی است، زیرا الکترون (معرف اصلی) معرفی پاک به شمار می‌آید. در این روش، با عبور جریان الکتروکاتیو واکنش‌های اکسایش و احیاء در داخل سلول‌های الکترولیز یا اصطلاحاً سلول‌های الکتروشیمیایی اتفاق می‌افتد [۱۵-۱۳]. از جمله ویژگی‌های روش الکتروشیمی را در کاربرد آسان، تجهیزات ساده، مدت‌زمان ماند کوتاه واکنش، تجهیزات محدود موردنیاز، امکان افزودن مواد شیمیایی به‌منظور ارتقای عملکردی سیستم و کاهش حجم لجن می‌توان یاد کرد [۱۶]. روش الکتروشیمی مزیت‌های دیگری نیز دارد، از قبیل چندکاربردی بودن، مصرف بهینه‌ی انرژی، امکان خودکارسازی تجهیزات و فرایندها و ایمنی.

تصفیه و دفع ایمن و بهداشتی لجن، بخش ضروری و درعین حال هزینه‌بر در مجموعه‌ی روش‌های تصفیه‌ی فاضلاب است. با توجه به تجربیات موجود، همواره تأکید می‌شود که به‌کارگیری روش‌های متعارف تثبیت لجن (هوازی-بی‌هوازی - کمپوست‌سازی) با صرف هزینه زیاد و زمان طولانی همراه و راهبری آن‌ها نیز با دشواری و تبعات چالش‌برانگیز بسیاری همراه است. علاوه بر این، راه‌حل کاملی نیز برای رفع مشکلات لجن (آبگیری لجن، حذف بو، پادتن‌ها، ترکیبات آلی و سمی، فلزات سنگین) به شمار نمی‌روند [۱۹-۱۷]. گروه تحقیق به‌منظور رفع این مشکلات و با توجه به نتایج بررسی‌های انجام شده در میان انواع روش‌های اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی در تصفیهٔ فاضلاب، از روش فرد- فنتون برای اولین

3. Fenton Method
4. Electro-Fenton

1. Advanced oxidation processes
2. Voltage Versus Standard Hydroge Electrode



شکل ۱. طبقه‌بندی فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی (EAOPs) بر پایه شیمی واکنش فنتون [۸].

* منظور از فرایند الکتروفنتون با پرتو فرابنفش UV، فرایند متعارف الکتروفنتون به اضافه پرتو فرابنفش است (نور $Fe+H_2O_2+UV$)

در گروه دوم هیپروژن پراکسید به محلول اضافه و یا به صورت نامستقیم تولید می‌شود. فرایندهای فنتون الکتروشیمیایی و ترکیبی فنتون در این گروه جای دارند. روش‌های فردنتون^۷، پراکسیدزنی الکتروشیمیایی^۸ (ECP) و تصفیه آندی فنتون^۹ (AFT) زیرمجموعه فرایندهای فنتون الکتروشیمیایی‌اند و روش‌های نور ترکیبی^{۱۰}، پراکسیدزنی الکتروشیمیایی زیستی^{۱۱} (bio-ECP) و تولید نامستقیم هیپروژن پراکسید جزو روش‌های ترکیبی فنتون محسوب می‌شوند.

سه ظرفیتی در کاتد به یون آهن دو ظرفیتی احیاء و سرانجام واکنش فنتون (۱) جاری می‌شود [۲۳]. روش‌های ترکیبی الکتروفنتون نیز به منظور افزایش کارایی فرایند الکتروفنتون ارائه شده‌اند. این روش‌ها شامل پروکسی کوآگیولاسیون^۱ (PC)، فتوالکتروفنتون^۲ (PEF)، فتوالکتروفنتون خورشیدی^۳ (SPEF)، فتوپروکسی کوآگیولاسیون^۴ (PPC)، الکتروفنتون نور شیمیایی^۵ (PEC-EF)، سونوالکتروفنتون^۶ (SEF)، و تولید کاتیون یون آهن دو ظرفیتی‌اند [۳۰-۲۴].

7. Fered-Fenton
8. Electrochemical Peroxidation
9. Anodic Fenton Treatment
10. Photocombined Methods
11. Bio-ECP Remediation

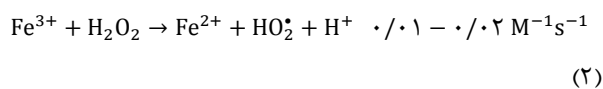
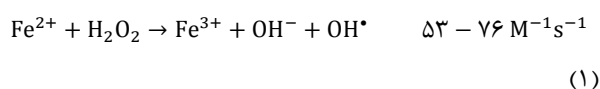
1. Peroxi-Coagulation
2. Photoelectro-Fenton
3. Solar Photoelectro-Fenton
4. Photoperoxi-Coagulation
5. Photoelectrochemical Electro-Fenton
6. Sonoelectro-Fenton

قبیل پلی فنل‌ها، اسیدهای آلی، ترکیبات سولفور، لیگنین‌ها، اسیدهای چرب و جز آنهاست [۳۱]. در جدول (۲) ویژگی‌ها، شرایط بهره‌برداری و نتایج مربوط (درصد رنگ‌زدایی، درصد حذف COD، و مصرف انرژی) به تصفیه فاضلاب‌های کارخانه‌ی روغن‌زیتون [۳۴-۳۲]، دباغی [۳۵-۳۲]، نساجی [۳۷ و ۳۶]، پتروشیمی [۴۰-۳۸]، و فاضلاب‌های خاص صنعتی [۴۶-۴۱]، شهری [۴۷] و شیرابه‌های زباله [۵۱-۴۸] را با استفاده از فرایندهای اکسایش پیشرفته‌ی الکتروشیمیایی به‌طور خلاصه درج کرده‌ایم.

بررسی جدول (۲) حاکی از آن است که فرایند فرد- فنتون نسبت به بقیه فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی از کارایی بیشتری در تصفیه فاضلاب‌های واقعی برخوردار است.

۲-۱ فرایند فرد- فنتون

یکی از مشکلات چشمگیر روش فنتون از این قرار است که سرعت مصرف یون آهن دو ظرفیتی (واکنش (۱)) بسیار بالاتر از (حدود پنج هزار برابر) سرعت احیای آن است (واکنش (۲)) [۵۲]:



با توجه به سرعت کم واکنش (۲)، عملاً در بازه زمانی آزمایش‌ها این واکنش تحقق نمی‌یابد و در نتیجه یون آهن دو ظرفیتی لازم برای انجام واکنش فنتون (۱) تولید نمی‌شود. برای رفع این مشکل می‌توان آهن بیش‌تری به محیط وارد کرد که این کار یعنی تولید لجن آهن بیشتر و هزینه اضافه‌تر برای تصفیه این لجن؛ نکته دوم حائز اهمیت از این قرار است که در واکنش (۲) برای احیای آهن از هیدروژن پراکسید استفاده می‌شود و عملاً در این رهگذر کارآمدی سامانه کاهش می‌یابد، زیرا هیدروژن پراکسیدی که باید صرف تولید رادیکال هیدروکسیل شود برای احیای آهن به مصرف می‌رسد. از این‌رو، به‌منظور افزایش سرعت احیای آهن به سه‌ظرفیتی به آهن دو ظرفیتی و درعین حال پرهیز از مشکلات یادشده، از فرایند فرد- فنتون بهره می‌گیرند.

1. Chemical Oxygen Demand

در جدول (۱) مجموعه‌ای از ترکیبات آلی تجزیه‌شده با استفاده از فرایندهای یادشده درج شده است. مطابق با این دسته‌بندی، فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی بر پایه شیمی واکنش فنتون قادر به تجزیه آفت‌کش‌ها، رنگ‌دانه‌ها، محصولات دارویی و بهداشتی و آلاینده‌های صنعتی‌اند.

جدول ۱. طبقه‌بندی ترکیبات آلی موجود در محلول‌های مصنوعی که با فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی بر پایه‌ی شیمی فنتون تصفیه‌شده‌اند [۸].

نام گروه	نوع آلاینده
آفت‌کش	علف‌کش
	حشره‌کش
	قارچ‌کش
	موش‌کش
رنگ‌دانه	اسیدی
	قلیایی
	رنگ خوراکی
	دندان
محصولات دارویی و مراقبت شخصی	حلال
	آنتی‌بیوتیک
	داروهای تنظیم چربی خون
	محافظ‌های عصبی
آلاینده‌های صنعتی	آلیفاتیک
	غیر حلقوی
	حلقوی
	آروماتیک
	آنیلین
	بنزن
	کرسول
	بنزن متیل‌دارشده
فنل	
فاضلاب واقعی	مخلوط انواع آلاینده‌ها نظیر پلی‌فنل‌ها، اسیدهای آلی، ترکیبات سولفور، لیگنین‌ها، اسیدهای چرب، و غیره

برخی بررسی‌ها و پژوهش‌ها، موفقیت‌آمیز بودن کاربرد فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی بر پایه‌ی واکنش شیمیایی فنتون در تصفیه فاضلاب‌های واقعی را نشان داده‌اند. ویژگی این فاضلاب‌ها بار سنگین مواد آلی مربوط به مخلوط انواع آلاینده‌ها از

جدول ۲. نتایج حاصل از کاربرد برخی از فرایندهای اکسایش پیشرفته‌ی الکتروشیمیایی برای تصفیه فاضلاب‌های مختلف [۸].

نتایج حاصل	نوع فرایند	مشخصات فاضلاب اولیه	نوع فاضلاب
حذف ۷۲ درصدی COD و ۱۰۰ درصدی کدورت در مدت زمان ۵ ساعت	پراکسیدزنی الکتروشیمیایی	COD: ۴۵/۰۰۰ mgL ⁻¹ σ: ۶/۹mS.cm ⁻¹	فاضلاب کارخانه روغن زیتون
COD: ۳۶/۰۰۰ mgL ⁻¹ BOD ₅ : ۱۵/۵۰۰ mgL ⁻¹ TSS: ۳۶/۰۰۰ mgL ⁻¹ TP: ۴۲۰۰ mgL ⁻¹ pH: ۷/۶	پراکسیدزنی الکتروشیمیایی	COD: ۱۱۲/۵۰۰ mgL ⁻¹ BOD ₅ : ۱۹/۲۵۰ mgL ⁻¹ TSS: ۵۹/۰۰۰ mgL ⁻¹ TP: ۱۱/۷۵۰ mgL ⁻¹ pH: ۵/۴	فاضلاب کارخانه روغن زیتون
رنگبری در مدت زمان حدود ۷ ساعت معدنی سازی در مدت زمان ۹ ساعت	الکتروفنتون	COD: ۹۲/۰۰۰ mgL ⁻¹ σ: ۱۲/۴mS.cm ⁻¹ pH: ۴/۸۵	فاضلاب کارخانه روغن زیتون
حذف ۸۰ درصدی COD در مدت زمان ۷/۵ ساعت	پراکسیدزنی الکتروشیمیایی	COD: ۱۰۰/۰۰۰ mgL ⁻¹ TOC: ۳۲/۰۰۰ mgL ⁻¹ σ: ۱۲mS.cm ⁻¹ pH: ۸/۵	فاضلاب دباغی
حذف ۷۰ درصدی COD در مدت زمان ۱۰ دقیقه مصرف انرژی: ۳/۶kWh/(kg COD) ⁻¹	پراکسیدزنی الکتروشیمیایی	COD: ۲۸۱۰ mgL ⁻¹ BOD ₅ : ۹۱۰ mgL ⁻¹ TSS: ۱۵۲۰ mgL ⁻¹ یون کلر: ۶۴۰ mgL ⁻¹ σ: ۱۹/۹۵mS.cm ⁻¹ pH: ۷/۲	فاضلاب دباغی
حذف ۵۵ درصدی COD در مدت زمان ۳۰ دقیقه	پراکسیدزنی الکتروشیمیایی	COD: ۱۱۳۶ mgL ⁻¹ TSS: ۸۰ mgL ⁻¹ σ: ۲/۷mS.cm ⁻¹ pH: ۸/۱	فاضلاب نساجی
۷۱ درصد حذف رنگ در مدت زمان ۱۵۰ دقیقه	الکتروفنتون	COD: ۲۹۴۲ mgL ⁻¹ یون کلر: ۲۳۸mgL ⁻¹ رنگ ADMI: ۱۰۹۴	فاضلاب نساجی
حذف ۹۴ درصدی COD در مدت زمان ۵ ساعت	فردفنتون	COD: ۱۷/۱۰۰ mgL ⁻¹ هگزامین: ۵۲mgL ⁻¹ TSS: ۵۲ mgL ⁻¹ σ: ۹/۷mS.cm ⁻¹ pH: ۸/۵	فاضلاب صنایع پتروشیمی حاوی هگزامین
بعد از یک مدت زمان طولانی، ترکیبات آلی فرار به کم‌تر از ۱ ppb رسید.	پراکسیدزنی الکتروشیمیایی	VOCs < ۱۰۰۰ ppb MTBE: ۸-۲ ppb	فاضلاب پتروشیمی
حذف بیش از ۸۰ درصدی COD در مدت زمان ۳ ساعت	پراکسیدزنی الکتروشیمیایی	پس از یک تصفیه زیستی: COD: ۲۲۵-۲۰۰ mgL ⁻¹	فاضلاب پتروشیمی
حذف ۸۷ درصدی COD در مدت زمان ۵ ساعت	الکتروفنتون	COD: ۱۳۶۱ mgL ⁻¹ اسیدهای NS: ۲۹۷ mgL ⁻¹ اسیدهای AS: ۱۷۳mgL ⁻¹ فنل: ۱۶/۵mgL ⁻¹ σ: ۷/۴mS.cm ⁻¹	فاضلاب صنعتی برج احیای رزین تبادل یونی

(ادامه) جدول ۲. نتایج حاصل از به‌کارگیری برخی از فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی برای تصفیه فاضلاب‌های مختلف [۸].

نوع فاضلاب	مشخصات فاضلاب اولیه	نوع فرایند	نتایج حاصل
فاضلاب صنایع تثبیت‌کننده پی‌وی‌سی	COD: $11/000 \text{ mgL}^{-1}$ سرب: 7500 mgL^{-1} pH: 7/2	فردفنتون	حذف ۹۸ درصدی COD در مدت‌زمان ۵ ساعت در مقایسه با حذف ۳۶ درصدی COD از طریق واکنش فنتون در همین مدت‌زمان
فاضلاب صنایع آبکاری نیکل	COD: $30/000 \text{ mgL}^{-1}$ نیکل: 3000 mgL^{-1} pH: 5	فردفنتون	حذف ۹۳ درصدی COD و ۹۹/۹ درصدی نیکل در مدت‌زمان ۵ ساعت در مقایسه با حذف ۶۲ درصدی COD از طریق واکنش فنتون در همین مدت‌زمان
فاضلاب صنعتی	COD: 3400 mgL^{-1} رنگ پلاتین/ کبالت: ۳۷۵۰	پراکسیدزنی الکتروشیمیایی	۸۶ درصد حذف رنگ و ۷۸ درصد حذف COD در مدت‌زمان ۲۵ دقیقه
فاضلاب کارخانه الکل‌سازی	COD: 4985 mgL^{-1} TOC: 1507 mgL^{-1} TSS: 375 mgL^{-1} σ : $2,09 \text{ mS.cm}^{-1}$ pH: 5/15	پراکسیدزنی الکتروشیمیایی	حذف ۹۳ درصدی COD و ۸۹ درصدی TOC در مدت‌زمان ۲۴۰ دقیقه $(\text{g COD})^{-1} / 53 \text{ kWh}$ مصرف انرژی
فاضلاب صنعتی	COD: $148-142 \text{ mgL}^{-1}$ σ : $6-4 \text{ mS.cm}^{-1}$ pH: 12	الکتروفنتون	حذف ۷۰ درصدی COD در ۵ دقیقه
فاضلاب شهری	COD: 328 mgL^{-1} کدورت: ۳۹/۳ σ : $11/35 \text{ mS.cm}^{-1}$ pH: 8/3	پروکسی کوآگولاسیون	۱۰۰ درصد حذف رنگ، ۷۰ درصد حذف COD و ۹۲ درصد حذف کدورت در مدت‌زمان ۶۰ دقیقه
شیرابه‌ی زباله	COD: 5000 mgL^{-1} نیترژن آمونیاکی: 650 mgL^{-1} pH: 6/4	فردفنتون	حذف ۷۵ و ۸۸ درصدی COD به ترتیب در ۲ و ۲/۵ آمپر در مدت‌زمان ۷۵ دقیقه
شیرابه‌ی زباله	COD: 2350 mgL^{-1} BOD ₅ : 915 mgL^{-1} یون فسفات: $10/25 \text{ mgL}^{-1}$ σ : $10/51 \text{ mS.cm}^{-1}$ pH: 8/36	پراکسیدزنی الکتروشیمیایی با پرتو فرابنفش UV	۹۷ درصد حذف رنگ، ۹۴ درصد حذف COD و ۹۶ درصد حذف فسفات در مدت‌زمان ۲۰ دقیقه
شیرابه‌ی زباله	COD: 2000 mgL^{-1} pH: 6/5-9/5	پراکسیدزنی الکتروشیمیایی	حذف ۶۷ درصدی COD در ۳۰ دقیقه

COD: اکسیژن‌خواهی شیمیایی؛ σ : رسانش الکتریکی؛ BOD₅: اکسیژن‌خواهی زیستی پنج‌روزه؛ TSS: جامدات معلق کل؛ TP: پلی‌فنل کل؛ TOC: کربن آلی کل؛ ADMI: واحد اندازه‌گیری رنگ؛ VOCs: ترکیبات آلی فرار؛ ppb: واحد در میلیارد؛ MTBE: نوعی ترکیب شیمیایی؛ اسیدهای NS^۱: اسیدهای سولفونیک‌نفتالن؛ اسیدهای AS^{۱۱}: اسیدهای سولفونیک‌آنتراکوئینن

- | | | |
|-------------------------------|--------------------------------------|--|
| 1. Chemical Oxygen Demand | 2. Five-Day Biological Oxygen Demand | 3. Total Suspended Solids |
| 4. Total Polyphenols | 5. Total Organic Carbon | 6. American Dye Manufacturer's Institute |
| 7. Volatile Organic Compounds | 8. Part Per Billion | 9. Methyl Tertiary Butyl Ether |
| 10. Naphthalene-Sulfonic | 11. Anthraquinone-Sulfonic | |

- (۴) $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-$ در فرایند فرد-فنتون که EF-Fere نیز نامیده می‌شود، معرف‌های فنتون (هیدروژن پراکسید به‌عنوان عامل اکسنده و یون آهن دو یا سه‌ظرفیتی به‌عنوان کاتالیزور) به صورت دستی به محلول اضافه می‌شود. در این فرایند احیای آهن سه‌ظرفیتی به آهن دو ظرفیتی به عهده‌ی واکنش الکتروشیمیایی است.
- (۵) $M + H_2O \rightarrow M(OH^*) + H^+ + e^-$
- (۶) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$

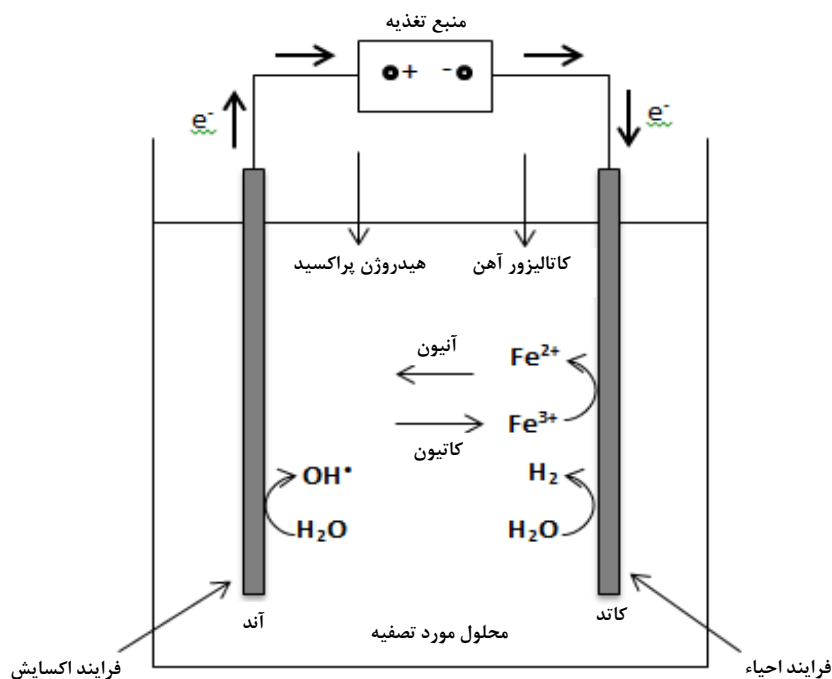
همه‌ی این واکنش‌ها را در طرح‌واره‌ی یک رآکتور کاربردی در شکل (۲) مشاهده می‌کنید.

در شکل (۲) نحوه‌ی حرکت الکترون در سیستم را مشاهده می‌کنید. در سطح آند، واکنش اکسایش و در سطح کاتد، واکنش احیاء صورت می‌پذیرد.

به دلیل انجام واکنش (۳)، یون آهن دو ظرفیتی موردنیاز از طریق انجام فرایند الکتروشیمیایی به‌طور مستمر در محیط موجود است و تولید رادیکال هیدروکسیل به دلیل نبود این یون متوقف نخواهد شد. هیدروژن پراکسید نیز به‌منظور احیای آهن مصرف نشده و در نتیجه کارآمدی سامانه کاهش نمی‌یابد.

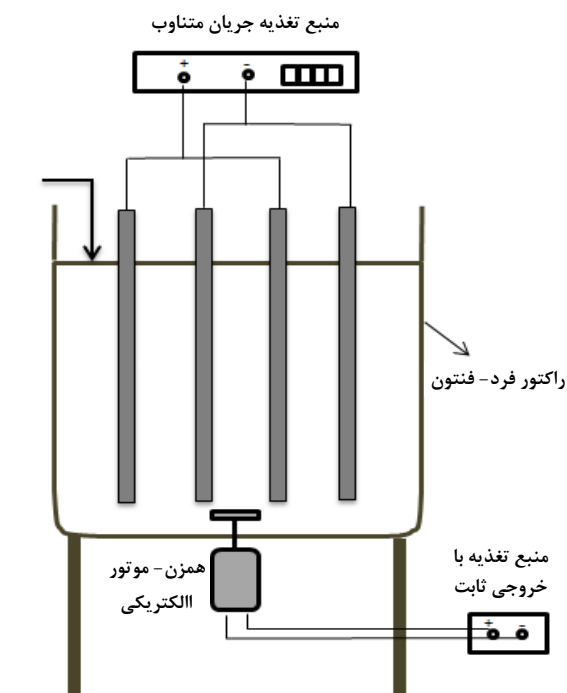


مطابق واکنش (۳)، با انجام واکنش الکتروشیمیایی، یون آهن سه‌ظرفیتی به دو ظرفیتی احیا و سپس با هیدروژن پراکسید اضافه‌شده به‌منظور تشکیل رادیکال هیدروکسیل طبق واکنش فنتون (۱)، واکنش می‌دهد. آب نیز در کاتد از طریق واکنش با مواد آلی (M) به هیدروژن احیا (واکنش (۴)) و در سطح آند طبق واکنش (۵) به رادیکال هیدروکسیل اکسید می‌شود. اکسایش مقادیر کم یون آهن دو ظرفیتی در آند طبق واکنش (۶) نیز در حال انجام است که به دلیل سرعت بسیار کم، عملاً نادیده گرفته می‌شود.



شکل ۲. طرح‌واره‌ی سامانه‌ی فردفنتون و واکنش‌های عمده‌ی موجود در آن.

در شکل (۳) طرح‌واره آزمایشگاهی مورد بررسی را مشاهده می‌کنید. این سامانه‌ی آزمایشگاهی، استوانه‌ای شکل از جنس پلکسی گلاس به حجم ۰/۹ لیتر، حاوی دو آند و دو کاتد است. اختلاط در رآکتور با استفاده از موتور الکتریکی (zheng, zs-ri, 6(V) DC, 366 rpm) انجام شد. برای تنظیم شدت جریان سامانه از منبع تغذیه دیجیتالی (Mps, DC-3003D, 0-3 (A), 0-30 (V)) بهره گرفته شد. همچنین، از مواد مصرفی شامل سولفات آهن و هیدروژن پراکسید (معرف فنتون)، سولفوریک اسید و سود (به‌منظور تنظیم pH)، سدیم سولفات (به‌منظور برقراری رسانش الکتریکی) و کاغذ صافی (شماره‌ی ۴۲) استفاده شد.



شکل ۳. طرح‌واره سامانه آزمایشگاهی فردفنتون [۵۲].

این تحقیقات در سه مرحله انجام شد:

مرحله اول: بررسی کارایی فرایند فردفنتون در حذف مواد آلی با سنجش معیار VSS.

در تحقیقات اولیه اثبات شد که روش فردفنتون روشی کارآمد، دوستدار محیط‌زیست و نو در زمینه تثبیت لجن و کاهش بار آلی لجن مازاد زیستی است. این سامانه تحت شرایط بهینه $pH=3/1$ نسبت آهن به هیدروژن پراکسید معادل ۰/۵۸، غلظت

۱-۲- تثبیت لجن با استفاده از فرایند فرد- فنتون

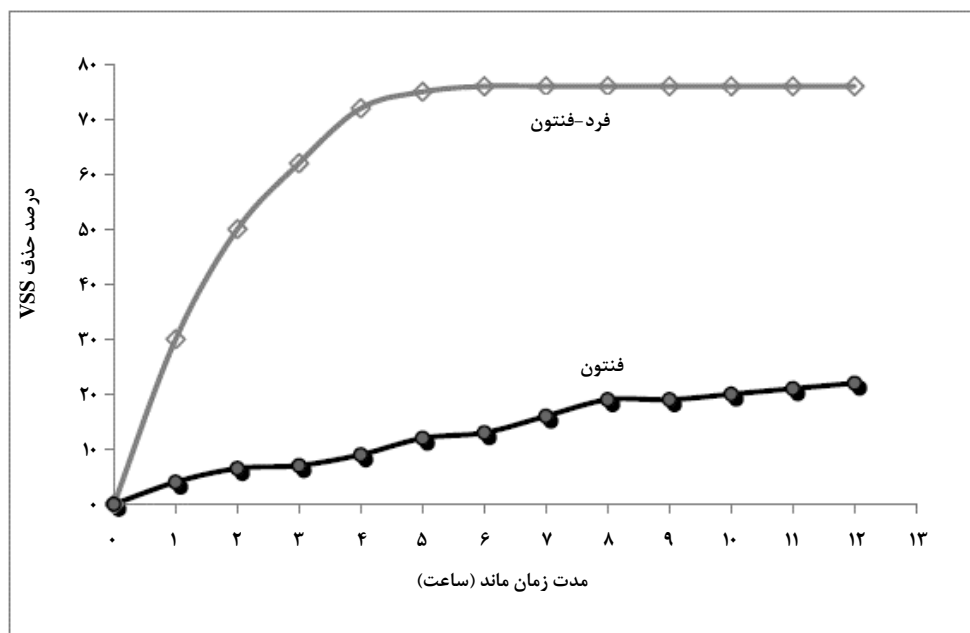
امروزه مدیریت لجن با توسعه تصفیه‌خانه‌های فاضلاب، اعم از احداث واحدهای تصفیه‌خانه‌ی جدید و یا اصلاح و توسعه‌ی تأسیسات موجود، به یکی از مهم‌ترین مسائل مبتلابه صنعت آب و فاضلاب و مهندسی محیط‌زیست تبدیل شده است [۵۳و۵۴]. تصفیه لجن و دفع آن، در حال حاضر یکی از مهم‌ترین چالش‌های مدیریت مهندسی و فناوری است و در برخی موارد حتی بیش از ۵۰ درصد کل هزینه پایه و بهره‌برداری تصفیه‌خانه‌های فاضلاب را به خود اختصاص می‌دهد [۵۵]. مثلاً، در ایالات متحده آمریکا از مجموع ۱۶۵۰۰ تصفیه‌خانه فاضلاب، ۶،۵ میلیون تن لجن در سال تولید می‌شود. این در حالی است که تولید لجن در اتحادیه اروپا به بیش از ۱۰ میلیون تن در سال می‌رسد [۵۶]. با توجه به توسعه‌ی روزافزون طراحی و اجرای تصفیه‌خانه‌های فاضلاب در ایران، دستیابی به راهکارهای بهینه‌ی مرتبط، از اهمیت به‌سزایی در میان‌مدت و بلندمدت برخوردار است.

روش‌های مختلفی، از قبیل روش‌های زیستی، شیمیایی و فیزیکی برای تثبیت لجن به‌کار گرفته می‌شوند. از این‌رو ناکارآمدی فرایندهای متعارف تثبیت لجن در تخریب بسیاری از آلاینده‌های آلی پایدار و سمی و تولید محصولات جانبی خطرناک و ناخواسته به انگیزه‌ای برای جستجوی روش‌های مؤثرتر تبدیل شده است. فرایندهای تثبیت متعارف لجن عبارت‌اند از: هضم هوازی؛ هضم بی‌هوازی؛ تثبیت قلیایی؛ پوسال (کمپوست)‌سازی، خشک‌کردن حرارتی و سوزاندن. سه روش تثبیت هوازی، بی‌هوازی و پوسال‌سازی دارای مدت‌زمان ماند بالایی‌اند که در هر سه روش به‌طور متوسط مدت‌زمان ماند طولانی‌تر از ۱۵ روز است. همچنین روش بی‌هوازی که یکی از پرکاربردترین روش‌ها در زمینه تثبیت لجن به‌شمار می‌آید، دارای راهبری دشواری است. مشکل اصلی روش قلیایی، کاهش نیافتن حجم لجن است. عیب عمده روش سوزاندن نیز مصرف انرژی بالاست؛ بنابراین گروه تحقیق در راستای دستیابی به راهکارهای نوین کارآمد که مشکلات روش‌های متعارف در آن مرتفع شده باشد (مدت‌زمان ماند آن کوتاه باشد، راهبری آن آسان باشد و به شرایط محیطی حساسیت کمتری داشته باشد، حجم لجن را کم کند و از نظر مصرف انرژی مقرون‌به‌صرفه باشد)؛ روش فردفنتون را که در تصفیه فاضلاب نتایج بسیار مطلوبی بروز داده است (جدول (۲)) برای اولین بار در زمینه تثبیت لجن به‌کار گرفت.

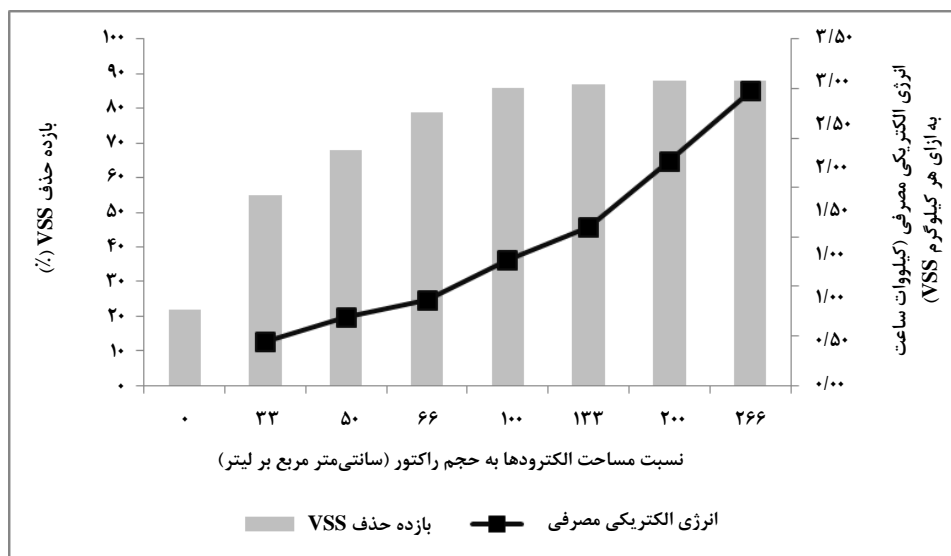
هیدروژن پراکسید ۱۵۶۸ میلی‌گرم بر لیتر، چگالی جریان ۲/۷ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع الکتروود در لیتر و مدت‌زمان ماند ۴ ساعت (۲۴۰ دقیقه) دارای قابلیت تجزیه‌ی مقادیر چشمگیری مواد آلی (۸۱ درصد حذف VSS) است. در این تحقیقات همچنین سرعت تجزیه‌ی مواد آلی در سامانه‌های فنتون و فردفنتون مقایسه شد که طبق نتایج به‌دست آمده نشان داده شد کارایی سامانه‌ی فردفنتون حدود ۳ برابر سامانه‌ی فنتون است (شکل (۴)) [۵۷-۵۹]. علت این امر همان‌گونه که در قسمت‌های قبلی توضیح داده شد، افزایش سرعت تشکیل یون آهن دو ظرفیتی به کمک واکنش الکتروشیمیایی در سامانه‌ی فردفنتون است.

مرحله دوم: تعیین مشخصات مهم راکتور و برآورد مصرف انرژی الکتریکی تحت شرایط بهینه‌ی عملکردی پس از اثبات کارایی سامانه‌ی فردفنتون در تثبیت لجن، در این مرحله مشخصات عمده‌ی راکتور شامل جنس الکتروودها، مدت‌زمان ماند، غلظت بار آلی ورودی، فاصله‌ی بین الکتروودها، تعداد مراحل

تزریق معرف فنتون، غلظت سدیم سولفات به‌منظور برقراری رسانش الکتریکی و نسبت سطح الکتروودها به حجم راکتور (تحت شرایط بهینه‌ی بهره‌برداری تعیین‌شده در مرحله‌ی قبل) بهینه شد. همچنین، با توجه به اهمیت مصرف انرژی الکتریکی در مباحث الکتروشیمیایی و تلاش برای کمینه کردن آن، تحلیل و برآورد انرژی الکتریکی مصرفی در سامانه‌ی یادشده انجام شد [۶۰]. مطابق نتایج و بررسی‌های انجام‌شده، بهترین جنس الکتروود گرافیت، فاصله‌ی بهینه‌ی بین الکتروودها ۱/۵ سانتی‌متر، تعداد مراحل بهینه‌ی معرف فنتون ۵ مرحله، غلظت بهینه‌ی سدیم سولفات برای برقراری رسانش الکتریکی ۰/۱۱۱ مول بر لیتر، و نسبت بهینه‌ی مساحت الکتروودها به حجم راکتور ۱۰۰ سانتی‌مترمربع بر لیتر است. تحت شرایط بهینه‌ی تعیین‌شده، بازده حذف VSS و مصرف انرژی الکتریکی (با در نظر گرفتن انرژی الکتریکی مصرفی همزن موجود در سامانه) در مدت‌زمان ۲۱۰ دقیقه، به ترتیب، ۸۶ درصد و ۱/۶ کیلووات ساعت به ازای حذف هر کیلوگرم VSS است (شکل (۵)) [۶۳-۶۱ و ۵۹ و ۵۲].



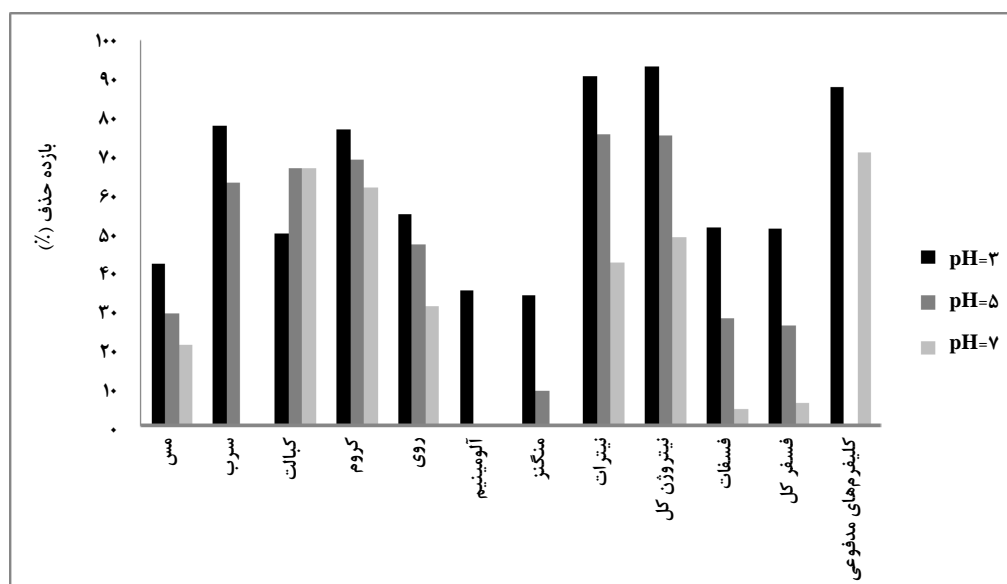
شکل ۴. منحنی عملکردی حذف VSS در دو روش فنتون و فردفنتون به‌منزله‌ی تابعی از مدت‌زمان ماند [۵۷] (pH=3.1, $\frac{Fe^{2+}}{H_2O_2}=0.58$ ؛ شدت جریان: ۶۰۰ میلی‌آمپر؛ مدت‌زمان ماند: ۶ ساعت؛ غلظت هیدروژن پراکسید: ۱۲۵۵ میلی‌گرم بر لیتر).



شکل ۵. رابطه بین نسبت مساحت الکترودها به حجم راکتور با میزان حذف VSS و انرژی الکتریکی مصرفی در سامانه فرودنتون [۵۹] (چگالی جریان: ۲/۷ میلی‌آمپر در هر سانتی‌متر مربع الکترود در یک لیتر؛ مدت زمان ماند: ۲۴۰ دقیقه، غلظت هیدروژن پراکسید: ۱۵۶۸ میلی‌گرم بر لیتر؛ جنس الکترودها: گرافیت؛ فاصله بین الکترودها: ۱/۵ سانتی‌متر؛ تعداد مراحل تزریق معرف: ۵؛ غلظت سولفات سدیم: ۰/۱۱۱ مول بر لیتر).

محصول نهایی مناسب برای کاربردی معین، مانند باروری زمین‌های کشاورزی نیز توجه کرد [۵۹]. به همین منظور در این مرحله، حذف کارآمد فلزات سنگین، همچنین مواد مغذی و پادتن‌های موجود در لجن، با استفاده از سامانه فرد-نتون ارائه شد (شکل ۶).

مرحله سوم: سنجش قابلیت راکتور در حذف فلزات سنگین موجود در لجن به‌منظور ارتقای مشخصات لجن در ارتباط با اهداف بازمصرف. در مورد ارزیابی کارآمدی هر روش به‌کار رفته برای تثبیت لجن، باید علاوه بر بررسی‌های اقتصادی، زیست‌محیطی و عملکردی به تولید



شکل ۶. منحنی عملکردی حذف فلزات سنگین، مواد مغذی و پادتن‌ها در سامانه فرودنتون [۵۹].

۳. نتیجه‌گیری کلی

در دو دهه گذشته، به‌کارگیری فناوری‌های اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی به دلیل کارآمدی چشمگیر در حوزه تصفیه فاضلاب‌های حاوی مواد سمی و آلی مقاوم پیشرفت چشمگیری داشته‌اند. فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی بر پایه واکنش شیمیایی فنتون، بر پایه تخریب آلاینده‌های آلی پایدار در آند انجام می‌پذیرند و به این منظور از معرف فنتون که به‌طور کامل یا جزئی از واکنش‌های الکترو تولیدشده و یا به‌طور دستی به محیط اضافه می‌شوند، کمک می‌گیرند. با توجه به اهمیت مدیریت لجن در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب و نیاز روزافزون به تصفیه و دفع ایمن و بهداشتی لجن، گروه تحقیق به جهت بهره‌گیری از روشی نو و کارآمد و سازگار با محیط‌زیست که محدودیت‌ها و مشکلات روش‌های متعارف تثبیت لجن در آن مرتفع شده باشد، روش فرد- فنتون را برای اولین بار برای تثبیت لجن به کار گرفت. نتایج بررسی‌ها نشان داد که سامانه فرد- فنتون قابلیت حذف پرمایندگی مواد آلی، فلزات سنگین (مس، سرب، جیوه، کبالت، مولیبدن، کروم، روی، آلومینیم، منگنز)، مواد مغذی (نیتروژن و فسفر) و پادتن‌ها را داراست. این تحقیقات، همچنین مشخصات مهم راکتور را تعیین کرده و نشان داد که تحت شرایط بهینه‌ی تعیین‌شده، بازده حذف VSS و مصرف انرژی الکتریکی در مدت‌زمان ۲۱۰ دقیقه، به ترتیب، ۸۶ درصد و ۱/۶ کیلووات ساعت به ازای حذف هر کیلوگرم VSS است.

مراجع

- [5] Brillas, E., Garrido, J., Rodríguez, R., Arias, C., Cabot, P., Centellas, F., "Wastewaters by electrochemical advanced oxidation processes using a BDD anode and electrogenerated H₂O₂ with Fe (II) and UVA light as catalysts", *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol. 26, pp. 15-46, (2008).
- [6] Gao, J., Zhao, G., Liu, M., Li, D., "Mechanism of enhanced electrochemical oxidation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid with in situ microwave activated boron-doped diamond and platinum anodes", *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 113, pp. 10466-10473, (2009).
- [7] Panizza, M., Cerisola, G., "Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 75, pp. 95-101, (2007).
- [8] Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M. A., "Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry", *Chemical Reviews*, Vol. 109, pp. 6570-6631, (2009).
- [9] Oturan, N., Van Hullebusch, E. D., Zhang, H., Mazeas, L., Budzinski, H., Le Menach, K., Oturan, M. A., "Occurrence and removal of organic micropollutants in landfill leachates treated by electrochemical advanced oxidation processes", *Environmental science & technology*, Vol. 49, pp. 12187-12196, (2015).
- [10] Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., Liu, Y., "Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 284, pp. 582-598, (2016).
- [11] Atalay, S., Ersöz, G., "Advanced Oxidation Processes", In *Novel Catalysts in Advanced Oxidation of Organic Pollutants*, Springer International Publishing, pp. 23-34, (2016).
- [12] Gholikandi, G. B., Ardakani, M. N., "Advanced Oxidation Processes (AOPs): An Overview", In *Enhanced Electrochemical Advanced Oxidation Processes for Wastewater Sludge Stabilization and Reuse*; Gholikandi, G. B., Ed.; Nova Science Publishers: New York, pp 31-56, (2015).
- [13] Genders, J. D., Weinberg, N. L., "Electrochemistry for a cleaner environment", *Electrosynthesis Company, Incorporated*, (1992).
- [14] Rajeshwar, K., Ibanez, J. G., "Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement", *Academic Press*, (1997).
- [15] Chen, G., "Electrochemical technologies in wastewater treatment", *Separation and purification Technology*, Vol. 38, pp. 11-41, (2004).
- [16] Pletcher, D., Walsh, F. C., "Industrial electrochemistry", *Springer*, (1990).
- [17] Turovskiy, I. S., Mathai, P., "Wastewater sludge processing", *John Wiley & Sons: New Jersey*, (2006).
- [1] Safa, S., Soucy, G., "Liquid and solution treatment by thermal plasma: a review", *International Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 11, pp. 1165-1188, (2014).
- [2] Debellefontaine, H., Chakchouk, M., Foussard, J., Tissot, D., Striolo, P., "Treatment of organic aqueous wastes: Wet air oxidation and wet peroxide oxidation", *Environmental pollution*, Vol. 92, pp. 155-164, (1996).
- [3] Adewuyi, Y. G., "Sonochemistry in environmental remediation. I. Combinative and hybrid sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water", *Environmental science & technology*, Vol. 39, pp. 3409-3420, (2005).
- [4] Kim, K. -H., Ihm, S. -K., "Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: a review", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 186, pp. 16-34, (2011).

- [18] Semblante, G. U., Hai, F. I., Huang, X., Ball, A. S., Price, W. E., Nghiem, L. D., "Trace organic contaminants in biosolids: impact of conventional wastewater and sludge processing technologies and emerging alternatives", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 300, pp. 1-17, (2015).
- [19] Anjum, M., Al-Makishah, N. H., Barakat, M., "Wastewater sludge stabilization using pre-treatment methods", *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 102, pp. 615-632, (2016).
- [20] Babuponnusami, A., Muthukumar, K., "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 2, pp. 557-572, (2014).
- [21] Nidheesh, P. V., Gandhimathi, R., Ramesh, S. T., "Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review", *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 20, pp. 2099-2132, (2013).
- [22] Deng, Y., Englehardt, J. D., "Treatment of landfill leachate by the Fenton process", *Water research*, Vol. 40, pp. 3683-3694, (2006).
- [23] Lahkimi, A., Oturan, M. A., Oturan, N., Chaouch, M., "Removal of textile dyes from water by the electro-Fenton process", *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 5, pp. 35-39, (2007).
- [24] Oturan, M. A., Aaron, J. -J., "Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 44, pp. 2577-2641, (2014).
- [25] Ahmadi, M., Ghanbari, F., Madihi-Bidgoli, S., "Photoperoxi-coagulation using activated carbon fiber cathode as an efficient method for benzotriazole removal from aqueous solutions: Modeling, optimization and mechanism", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 322, pp. 85-94, (2016).
- [26] Ruiz, E. J., Arias, C., Brillas, E., Hernández-Ramírez, A., Peralta-Hernández, J., "Mineralization of Acid Yellow 36azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode", *Chemosphere*, Vol. 82(4), pp. 495-501, (2011).
- [27] Isarain-Chávez, E., Arias, C., Cabot, P. L., Centellas, F., Rodríguez, R. M., Garrido, J. A., Brillas, E., "Mineralization of the drug β -blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H_2O_2 electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe^{2+} regeneration", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 96, pp. 361-369, (2010).
- [28] Umar, M., Aziz, H. A., Yusoff, M. S., "Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate", *Waste Management*, Vol. 30, pp. 2113-2121, (2010).
- [29] Oturan, M. A., "Electrochemical advanced oxidation technologies for removal of organic pollutants from water", *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 21, pp. 8333-8335, (2014).
- [30] Babuponnusami, A., Muthukumar, K., "Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 183, pp. 1-9, (2012).
- [31] Lacorte, S., Latorre, A., Barceló, D., Rigol, A., Malmqvist, A., Welander, T., "Organic compounds in paper-mill process waters and effluents", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22, pp. 725-737, (2003).
- [32] Boye, B., Brillas, E., Buso, A., Farnia, G., Flox, C., Giomo, M., Sandonà, G., "Electrochemical removal of gallic acid from aqueous solutions", *Electrochimica acta*, Vol. 52, pp. 256-262, (2006).
- [33] Khoufi, S., Aloui, F., Sayadi, S., "Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion", *Water Research*, Vol. 40, pp. 2007-2016, (2006).
- [34] Bellakhal, N., Oturan, M. A., Oturan, N., Dachraoui, M., "Olive oil mill wastewater treatment by the electro-Fenton process", *Environmental Chemistry*, Vol. 3, pp. 345-349, (2006).
- [35] Kurt, U., Apaydin, O., Gonullu, M. T., "Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 143, pp. 33-40, (2007).
- [36] Martins, A. F., Wilde, M. L., Vasconcelos, T. G., Henriques, D. M., "Nonylphenol polyethoxylate degradation by means of electrocoagulation and electrochemical Fenton", *Separation and Purification technology*, Vol. 50, pp. 249-255, (2006).
- [37] Wang, C. -T., Chou, W. -L., Chung, M. -H., Kuo, Y. -M., "COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode", *Desalination*, Vol. 253, pp. 129-134, (2010).
- [38] Chou, S., Huang, Y. -H., Lee, S. -N., Huang, G. -H., Huang, C., "Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-Fenton method", *Water research*, Vol. 33, pp. 751-759, (1999).
- [39] Healy, W. P., Fina, F. L., "Pilot scale demonstration of the electrochemical peroxidation process at a petroleum spill site", *Remediation Journal*, Vol. 11, pp. 17-28, (2000).
- [40] Ting, W. -P., Lu, M. -C., Huang, Y. -H., "Kinetics of 2, 6-dimethylaniline degradation by electro-Fenton process", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, pp. 1484-1490, (2009).
- [41] Rosales, E., Pazos, M., Sanromán, M., "Advances in the Electro-Fenton Process for Remediation of Recalcitrant Organic Compounds", *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 35, pp. 609-617, (2012).
- [42] Panizza, M., Cerisola, G., "Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent", *Water Research*, Vol. 35, pp. 3987-3992, (2001).

- [43] Shen, Z., Yang, J., Hu, X., Lei, Y., Ji, X., Jia, J., Wang, W., "Dual electrodes oxidation of dye wastewater with gas diffusion cathode", *Environmental science & technology*, Vol. 39, pp. 1819-1826, (2005).
- [44] Li, C. -W., Chen, Y. -M., Chiou, Y. -C., Liu, C. -K., "Dye wastewater treated by Fenton process with ferrous ions electrolytically generated from iron-containing sludge", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 144, pp. 570-576, (2007).
- [45] Al Aji, B., Yavuz, Y., Koparal, A. S., "Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes", *Separation and Purification Technology*, Vol. 86, pp. 248-254, (2012).
- [46] Agladze, G., Tsurtsunia, G., Jung, B. -I., Kim, J. -S., Gorelishvili, G., "Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gas-diffusion electrodes in undivided and membrane cells", *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 37, pp. 375-383, (2007).
- [47] Durán-Moreno, A., Hernández-Parra, J., Roth-Carranza, C., Durán-de-Bazúa, C., Frontana-Urbe, B., Ramírez-Zamora, R., "Combined Wastewater and Industrial Wastewater Treatment by Electrogenerated Fenton's Reagent," in 5th IWA Chemical Industry Group Conference. Nîmes, Francia del, pp. 203-210, (2002).
- [48] Zhang, H., Zhang, D., Zhou, J., "Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 135, pp. 106-111, (2006).
- [49] Altin, A., "An alternative type of photoelectro-Fenton process for the treatment of landfill leachate", *Separation and Purification Technology*, Vol. 61, pp. 391-397, (2008).
- [50] Lin, S. H., Chang, C. C., "Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method", *Water Research*, Vol. 34, pp. 4243-4249, (2000).
- [51] Zhang, H., Wu, X., Li, X., "Oxidation and coagulation removal of COD from landfill leachate by Fered-Fenton process", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 210, pp. 188-194, (2012).
- [52] نیلی اردکانی، م.، بدلیانس قلی‌کندی، گ.، "بهینه‌سازی و ارتقاء عملکردی رآکتور ترکیبی فنتون و الکتروشیمیایی جهت تثبیت لجن مازاد بیولوژیکی در مقیاس آزمایشگاهی"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی عمران- آب و فاضلاب، دانشگاه شهید بهشتی پردیس فنی مهندسی شهید عباسپور، تهران، (۱۳۹۳).
- [53] Wei, Y., Van Houten, R. T., Borger, A. R., Eikelboom, D. H., Fan, Y., "Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment", *Water Research*, Vol. 37, pp. 4453-4467, (2003).
- [54] Williams, P. T., *Waste treatment and disposal*, John Wiley & Sons: England, (2013).
- [55] Zhang, P., Zhang, G., Wang, W., "Ultrasonic treatment of biological sludge: floc disintegration, cell lysis and inactivation", *Bioresource Technology*, Vol. 98, pp. 207-210, (2007).
- [56] Bureau, M. -A., Drogui, P., Sellamuthu, B., Blais, J. F., Mercier, G., "Municipal wastewater sludge stabilization and treatment using electrochemical oxidation technique", *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 138, pp. 743-751, (2012).
- [57] بدلیانس قلی‌کندی، گ.، مسیحی، ح. ر.، میرابی، م.، "استفاده همزمان فرایندهای فنتون و الکتروشیمیایی برای کاهش بار آلی لجن مازاد بیولوژیکی"، محیط‌شناسی، دوره ۴۰، شماره ۱، صفحه ۱۷۷-۱۸۸، (۱۳۹۳).
- [58] Gholikandi, G. B., Masihi, H., Azimipour, M., Abrishami, A., Mirabi, M., "Optimizing stabilization of waste-activated sludge using Fered-Fenton process and artificial neural network modeling (KSOFM, MLP)", *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 21, pp. 7177-7186, (2014).
- [59] Gholikandi, G. B., Karami, S., Ardakani, M. N., Masihi, H., "Waste Activated Sludge Stabilization and Reuse Employing Fered-Fenton Technology", In *Enhanced Electrochemical Advanced Oxidation Processes for Wastewater Sludge Stabilization and Reuse*; Gholikandi, G. B., Ed.; Nova Science Publishers: New York, pp 95-124, (2015).
- [60] Gholikandi, G. B., Ardakani, M. N., Moradi, F., "The Role of Energy Consumption in Optimized Operation of Electrochemical Advanced Oxidation Processes: Fered-Fenton Reactor", 3rd International Conference on Recycling and Reuse, pp. 58-59, (2016).
- [61] نیلی اردکانی، م.، بدلیانس قلی‌کندی، گ.، "مدیریت انرژی مصرفی رآکتور نوین ترکیبی فنتون-الکتروشیمیایی تثبیت لجن مازاد تصفیه‌خانه‌های فاضلاب در راستای توسعه‌ی پایدار"، کنفرانس بین‌المللی توسعه پایدار، راهکارها و چالش‌ها، (۱۳۹۳).
- [62] بدلیانس قلی‌کندی، گ.، نیلی اردکانی، م.، "فناوری نوین تثبیت کارآمد لجن حاصل از تصفیه‌ی فاضلاب به روش فرد-فنتون (Fered-Fenton)"، سمینار تخصصی نقش فناوری‌های نوین در حفظ محیط زیست، (۱۳۹۳).
- [63] بدلیانس قلی‌کندی، گ.، نیلی اردکانی، م.، "ارتقای عملکردی سامانه ترکیبی فنتون و الکتروشیمیایی (فرد-فنتون) برای تثبیت بهینه لجن مازاد بیولوژیکی و مصرف بهینه انرژی"، محیط‌شناسی، دوره ۴۱، شماره ۳، صفحه ۶۹۵-۷۰۹، (۱۳۹۴).