

## *Mineralization and Decolorization of Fermentation Industry Wastewater by Catalytic Ozonation Process: Kinetics and Mechanism*

Elham Rahimi<sup>1</sup>,  
Yousef Dadbab Shahamat<sup>2</sup>,  
Farideh Atabi<sup>3</sup>,  
Seyed Mostafa Khezri<sup>4</sup>

<sup>1</sup> MSc Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Environment, Islamic Azad University, West Tehran Branch, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Assistant Professor, Environmental Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran

<sup>3</sup> Associate Professor, Department of Environment and Energy, Faculty of Environment and Energy, Islamic Azad University, West Tehran Branch, Tehran, Iran

<sup>4</sup> Associate Professor, Department of Environment and Energy, Faculty of Environment, Islamic Azad University, West Tehran Branch, Tehran, Iran

(Received March 2, 2016 ; Accepted June 13, 2016)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Molasses is colored, toxic and non-biodegradable compound which is found in the wastewater of fermentation industries. This study investigated the kinetic and efficiency of molass dye removal and mineralization in the yeast wastewater using nanocomposite catalysts in ozonation process.

**Materials and methods:** The catalytic ozonation process (COP) of colored effluent of biological treatment of yeast production factory was carried out using semi-continuous flow cylindrical reactor and the effects of operational parameters such as initial pH value (4-10) and reaction time (5-60 min) on removal efficiency of dye and mineralization were investigated. After determining the kinetic parameters of reaction, the effects of some other parameters such as adsorption and reuse of the catalyst were calculated and the efficiency was compared with single ozonation process (SOP) and granular carbon as catalyst.

**Results:** The removal efficiency of dye of molass factories effluent and its kinetic, at the condition of initial dye concentration 4521 ADMI, catalyst concentration 2 g/L and 60 min reaction time were 95% and 0.045 min<sup>-1</sup>, respectively; while these parameters in SOP and granular activated carbon as catalyst were 71% with 0.018 min<sup>-1</sup> and 86% with 0.028 min<sup>-1</sup>, respectively. But, the mineralization and its kinetic in COP were 74% and 0.023 min<sup>-1</sup>, respectively, in which initial TOC was decreased from 510 mg/L to 132 mg/L.

**Conclusion:** The nanocomposite was found to have the best efficiency in dye degradation and TOC removal and it is easy to recover and reuse over and over by magnet. The main mechanism of dye degradation in COP was chemical oxidation and less occurred by adsorption.

**Keywords:** catalytic ozonation, dye removal, fermentation industry, mineralization, wastewater

# بررسی رنگ زدایی و معدنی سازی پساب صنایع تخمیری توسط فرایند ازن زنی کاتالیزوری: مطالعه سینتیکی و فرایند

الهام رحیمی<sup>۱</sup>  
یوسف دادبان شهامت<sup>۲</sup>  
فریده عتابی<sup>۳</sup>  
سید مصطفی خضری<sup>۴</sup>

## چکیده

**سابقه و هدف:** ملاس یک ترکیب رنگی، سمی و تجزیه ناپذیر است که در فاضلاب صنایع تخمیری وجود دارد. در این تحقیق راندمان و سینتیک حذف رنگ و معدنی سازی ملاس پساب کارخانه خمیرمایه توسط کاتالیست نانو کامپوزیتی کربنی در فرایند ازن زنی کاتالیزوری و منفرد بررسی شده است.

**مواد و روش‌ها:** پساب رنگی خروجی از سیستم تصفیه بیولوژیکی، لجن فعال کارخانه تولید خمیرمایه از ملاس در راکتور استوانه‌ای جریان نیمه پیوسته ازن زنی کاتالیزوری (COP) شد و تاثیر پارامترهای pH اولیه (۴-۱۰)، زمان ماند (۵-۶۰ دقیقه)، بر راندمان حذف رنگ و معدنی سازی مورد بررسی قرار گرفتند؛ پس از تعیین سینتیک فرایندها، اثر جذب سطحی و استفاده مجدد کاتالیست محاسبه شد و راندمان آن با فرایند ازن زنی منفرد (SOP) و کاتالیست کربنی گرانوله مقایسه گردید.

**یافته‌ها:** راندمان حذف رنگ ملاس موجود در پساب (ADMI ۴۵۲۱) و سینتیک آن در فرایند COP در شرایط بهینه، پس از ۶۰ دقیقه زمان واکنش با غلظت کاتالیست ۲g/L، به ترتیب به معادل ۹۵ درصد و  $0.045 \text{ min}^{-1}$  بود، که این مقادیر در SOP به ترتیب معادل ۷۱ درصد و  $0.018 \text{ min}^{-1}$  و هم چنین کاتالیست کربنی گرانوله ۸۶ درصد و  $0.028 \text{ min}^{-1}$  بوده است. این در حالی است که راندمان معدنی سازی در فرایند COP معادل ۷۴ درصد تعیین گردید که در آن مقدار TOC اولیه از  $510 \text{ mg/L}$  با سینتیک حذف  $0.023 \text{ min}^{-1}$  به  $132 \text{ mg/L}$  کاهش یافت.

**استنتاج:** کاتالیست نانو کامپوزیتی دارای بالاترین راندمان تجزیه رنگ و حذف مواد آلی در فرایند COP می‌باشد و می‌توان آن را براحتی توسط آهن ربا بازیافت کرده و بارها مورد استفاده مجدد قرار داد. عمده‌ترین مکانیسم حذف رنگ اکسیداسیون شیمیایی بوده و سهم اندکی به واسطه جذب می‌باشد.

**واژه های کلیدی:** ازناسیون کاتالیزوری، صنعت تخمیر، فاضلاب، حذف رنگ، معدنی سازی

## مقدمه

افزایش مواد شیمیایی دیر تجزیه به خصوص مواد رنگی با خاصیت جهش‌زایی و سرطان‌زایی در پساب صنایع باشند(۱)، و نیز تشدید قوانین سخت گیرانه زیست محیطی و هم چنین ناکارآمدی روش‌های سنتی در حذف

**مؤلف مسئول:** یوسف دادبان شهامت - گرگان: دانشگاه علوم پزشکی گلستان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط E-mail: ydadban@gmail.com

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب، تهران، ایران

۲. استادیار، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران

۳. دانشیار، گروه محیط زیست و انرژی، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران

۴. دانشیار، گروه محیط زیست و انرژی، دانشکده محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران

✉ تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۱۲ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۵/۱/۳۰ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۳/۲۴

رنگ حاصل از ملانویدها باقی ماند و مقدار نیاز اکسیژن شیمیایی (COD) فاضلاب عمل آوری شده بالاتر از حد استاندارد مقدار تعیین شده توسط اداره فعالیت‌های صنعتی وزارت صنایع گزارش شد (۱۱).

روش‌های متعددی از قبیل روش‌های بیولوژیکی، حرارتی، فیزیکی و شیمیایی نظیر تبخیر، فیلتراسیون، اسمز معکوس، جذب، کواگولاسیون، اکسیداسیون شیمیایی و تعویض یون برای تصفیه ملاس به کار رفته است که هر کدام به دلیل مشکلات خاص خود از قبیل مصرف انرژی زیاد و تحمیل هزینه‌های بالا، مکانیسم‌ها و فرایندهای بهره‌برداری پیچیده و اضافه نمودن مواد شیمیایی به پساب و تولید آلاینده جدید از مقبولیت کم‌تری برخوردار می‌باشند. فرایند ازن زنی کاتالیزوری Catalytic Ozonation Process (COP) به صورت ناهمگن در واقع یک روش جدیدی از اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد که با اضافه نمودن کاتالیست سبب کاهش مدت زمان واکنش، معدنی سازی موثر و در نهایت کاهش هزینه می‌گردد (۱۲)؛ که در آن دیگر مشکلات کاربرد نور UV، فشار و دمای بالا وجود نخواهد داشت (۱۳). اگر چه فلزات واسطه و اکسیدهای فلزی، کاتالیزورهای رایج در فرایند ازن زنی می‌باشند ولی اخیراً کربن فعال نیز به عنوان یک جایگزین مناسب برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی رنگ و یا سایر آلاینده‌های آلی مانند اسیدهای کربوکسیلیک مورد توجه قرار گرفته است؛ زیرا ویژگی‌های شیمیایی سطح کربن فعال و گروه‌های سطحی اکسیژن دار نقش مهمی در مکانیسم واکنش دارند (۱۴). از آنجایی که کاربرد آهن به عنوان کاتالیست در فرایند ازن زنی مطرح می‌باشد، با نشان دادن نانو ذرات آهن مغناطیسی، ذرات سوپر پارامگنتیک یا کربن فعال مغناطیسی تهیه خواهد شد که امکان وجود اثر سینرژیستی کاتالیست و تاثیر بیش‌تر آن و بازیافت آسان آن برای استفاده‌های مکرر فراهم خواهد آمد، که در این صورت مشکلات بازیافت و اثر بخشی موجود در کاتالیست‌های قبل نیز بر طرف خواهد شد و راندمان حذف آلاینده ارتقاء خواهد یافت. هدف از این

این آلاینده‌ها موجب شده یکی از مهم‌ترین دغدغه‌های محققین در تصفیه فاضلاب‌ها می‌باشد که ضرورت جستجو برای روش‌های جدید و موثر را برای حذف این آلاینده‌ها را پررنگ‌تر می‌نماید (۲). ملاس یکی از محصولات فرعی کارخانجات قند می‌باشد که مخلوطی از ساکارز و سایر قندهای یک و چند واحدی است و آخرین پسابی است که در تصفیه خانه‌های شکر بدست می‌آید (۳). ملاس کاربردهای بسیاری در صنعت از جمله خوراک دام، قندگیری، کود، خوراک انسان، صنایع تخمیری، تهیه الکل، تهیه خمیرمایه نانوایی دارد (۴). از طرف دیگر تخلیه پساب صنایع تخمیری به محیط زیست پتانسیل خطرناکی بالایی دارد که علت آن بار آلی بالا، محتوای ترکیبات نیتروژن و فسفر بسیار زیاد می‌باشد که سبب بی‌هوازی شدن و یوتریفیکاسیون پیکره‌های آبی دریافت کننده این پساب‌ها می‌گردد (۵). همچنین ترکیبات شدیداً رنگی، سمی و تجزیه ناپذیر ملاس در پساب این صنایع سبب سمیت و کاهش نفوذ نور به رودخانه و دریاچه‌ها شده و در نتیجه کاهش فتوسنتز و کمبود اکسیژن و مرگ آبزیان را بدنبال خواهد داشت (۶) دفع این نوع پساب در خاک سبب از بین رفتن گیاهان، کاهش قلیائیت خاک، تغییرات فیزیکی شیمیایی نظیر رنگ، pH و هدایت الکتریکی شده (۷)، و باعث کاهش باکتریهای تثبیت کننده نیتروژن مانند ریزوبیوم و ازتوباکتر می‌گردد (۸). فاضلاب ملاس هنگامی که بر سطح خاک پخش می‌شود خاک را اسیدی می‌کند و بر محصولات کشاورزی تأثیر منفی می‌گذارد (۹). در تایلند اکثر صنایع تولید الکل از ملاس به عنوان ماده خام استفاده می‌کنند و فاضلاب آنرا که حدود ۱۰ برابر الکل تولیدی است در محیط رها می‌سازند. چندین کارخانه تقطیر الکل سعی کرده‌اند تا بوسیله شیوه‌های غیرهوازی مانند تخمیر متان و سیستم استخر تثبیت بی‌هوازی فاضلاب و بدنبال آن روش‌های هوازی مانند سیستم لجن فعال یا حوض هوادهی، فاضلاب حاصل را مورد تصفیه قرار دهند (۱۰). با این حال پس از همه این فرآیندهای تصفیه تقریباً در همه پساب‌ها تقطیر

تحقیق بررسی کارایی این روش در حذف و معدنی سازی رنگ ملاس پساب توسط کاتالیست نانوکامپوزیتی کربنی در فرآیند ازن زنی و مقایسه آن با راندمان فرایند ازن زنی منفرد (SOP) و کاتالیست کربنی گرانوله می باشد.

## مواد و روش ها

### - مشخصات راکتور و کاتالیست

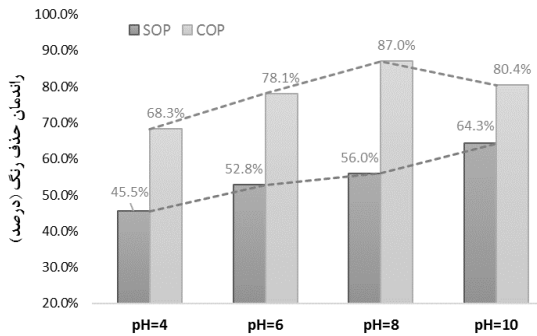
همه مواد آزمایشگاهی مورد استفاده در این تحقیق دارای درجه خلوص آزمایشگاهی بودند و در سنتز کاتالیست نانوکامپوزیت کربنی برای تثبیت نانوذرات  $Fe_3O_4$  روی بستر کربنی از روش هم رسوبی استفاده شد (۱۵)؛ بدین صورت که پس از اختلاط کلرید آهن III، سولفات آهن II و کربن فعال پودری (مرک، CAS No.: 1.02183..1000) با مقادیر بترتیب ۸، ۲/۵ و ۱۰ گرم در ارلن حاوی ۴۰۰ سی سی آب مقطر و ورود گاز نیتروژن خالص به آن در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و محلول احیا کننده آمونیوم ۲۵ درصد نانوذرات  $Fe_3O_4$  بر روی کربن فعال تثبیت شدند (۱۶)؛ (جدول شماره ۱). سپس راندمان فرایند COP با این کاتالیست با فرایند ازن زنی منفرد و هم چنین کاتالیست کربن فعال گرانوله مورد مقایسه قرار گرفت. راکتور مورد استفاده در این تحقیق از جنس ایمپینجر شیشه ای و به حجم ۲۵۰ میلی لیتر در محل آزمایشگاه دانشکده بهداشت گلستان بود. نوع جریان سیال در راکتور به صورت نیمه پیوسته طراحی شده بود؛ به طوری که گاز ازن از پایین و به صورت پیوسته و جریان پساب رنگی به صورت منقطع وارد آن می گردید و جهت بدام انداختن گاز ازن اضافی خروجی از راکتور از دو بدام انداز گاز حاوی یدید پتاسیم استفاده شد. برای کلیه اتصالات بین اجزای راکتور و ازن ژنراتور از شیلنگ سیلیکونی مقاوم به تاثیر تخریبی ازن، استفاده گردید. برای تعیین فلاسک گاز ازن ورودی به سیستم از روش یدید پتاسیم استفاده شد (۱۷)؛ به طوری که با استفاده از جریان اکسیژن خلوص بالای موجود در کپسول اکسیژن ۴۰ کیلویی با

دبی ۰/۵ لیتر در دقیقه و دستگاه ازن ژنراتور مدل ARDA-COG 0A با ظرفیت ۱ گرم در ساعت و ساخت کشور فرانسه جریان ازن  $33 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$  تولید و به راکتور تزریق شد.

### - مراحل و روش انجام تحقیق

برای انجام این مطالعه ابتدا نمونه پساب خروجی از سیستم تصفیه بیولوژیکی لجن فعال به روش هوادهی گسترده کارخانه تولید خمیرمایه از ملاس مشهد تهیه گردید و سپس نسبت به تعیین مشخصات پساب اقدام گردید (۱۷). مشخصات کاتالیست نیز از طرح های قبلی، به دست آمد (۱۶، ۱۲) و در ادامه بمنظور تعیین کارایی حذف رنگ با استفاده از روش (American Dye Manufacturer Institute) ADMI توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis DR 5000 و اسکن طول موج مرئی ۴۲۰ تا ۷۰۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر CECIL 7400 ساخت کشور انگلستان و هم چنین برای تعیین معدنی سازی و مواد آلی کربنی باقی مانده پساب با استفاده از دستگاه TOC آنالایزر (شیمادزو مدل ۵۰۰۰) مطابق روش ارائه شده در کتاب استاندارد متد اقدام گردید (۱۷). به طور کلی مراحل و شرایط آزمایش بر اساس مطالعات مشابه شامل تعیین اثر پارامترهای مختلف بهره برداری، مانند pH اولیه (در چهار سطح ۴، ۶، ۸ و ۱۰)، زمان ماند (در شش سطح ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه) در غلظت ثابت کاتالیست  $2 \text{ g/L}$ ، بر راندمان حذف رنگ و سینتیک آن ها مورد بررسی قرار گرفتند و راندمان فرایند ازن زنی با کاتالیست نانوکامپوزیتی کربنی با فرایند SOP و ازن زنی با کاتالیست کربنی گرانوله بررسی شد. برای تعیین سهم فرایند جذب سطحی رنگ در فرایند COP، ۲ گرم کاتالیست در مجاورت غلظت رنگ ملاس ADMI ۴۵۲۱ بر روی شیکر به مدت ۴۸ ساعت تا ایجاد غلظت باقیمانده ثابت، اشباع گردید. پس از خشک کردن کاتالیست در دمای آزمایشگاه در طول شب و کاربرد

درصد افزایش یافته است و این افزایش راندمان بصورت روند یکنواخت با افزایش pH می باشد؛ در حالی که بیشترین راندمان حذف رنگ در فرایند COP در  $pH=8$  (۸۷ درصد) صورت گرفت (تصویر شماره ۱).



تصویر شماره ۱: نمودار تجزیه رنگ ملاس بر حسب ADMI در pH های اولیه مختلف در فرایند COP و SOP؛ غلظت اولیه رنگ ADMI ۴۵۲۱، کاتالیست = ۲ g/L، زمان ۳۰ دقیقه

#### راندمان حذف رنگ در فرایندهای مختلف

در این قسمت حذف مقدار رنگ ملاس در تمام طول موج های مرئی در فرایند COP توسط کاتالیست نانوکامپوزیتی کربنی و کربن فعال گرانوله و همچنین SOP در قسمت های الف، ب و ج تصویر شماره ۲ نشان داده شد و مقایسه راندمان این فرایندها در تصویر شماره ۳ ارائه گردید. نتایج نشان می دهد که راندمان حذف رنگ توسط سه روش COP با کاتالیست،  $GAC/O_3$  و SOP به ترتیب ۹۵، ۸۶ و ۷۱ درصد می باشد؛ به طوری که سینتیک های هر کدام به ترتیب  $0.045 \text{ min}^{-1}$ ،  $0.028$  و  $0.018$  می باشد و کاتالیست سنتز شده دارای بیشترین اثر کاتالیتیکی در فرایند ازناسیون می باشد.

#### سهم فرایند جذب سطحی

سهم عوامل جذب سطحی توسط کاتالیست در فرایند ازن زنی در تصویر شماره ۴ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود راندمان فرایند COP با کاتالیست اشباع شده (۹۲ درصد) پس از زمان واکنش ۶۰ دقیقه تنها ۳ درصد از فرایند COP با کاتالیست تازه کم تر است.

آن در COP، نسبت به سنجش راندمان حذف رنگ در سیستم COP در زمان های مختلف با استفاده از فرمول زیر اقدام گردید.

$$\text{راندمان حذف رنگ (\%)} = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100$$

که در آن  $C_{in}$  و  $C_{out}$  به ترتیب غلظت رنگ ورودی و خروجی از سیستم می باشند.

در انتها برای ارزیابی توانایی استفاده مجدد کاتالیست در COP، آزمایش هایی بر اساس شرایط بهینه انجام شد؛ که در آن کاتالیست ۵ دوره توسط آهن ربا با قدرت یک تسلا از پساب جدا شده و مورد استفاده مجدد قرار گرفت. حجم نمونه ها شامل ۷۷ نمونه سنجش رنگ بر حسب ADMI، ۱۸ نمونه اسکن طول موج مرئی و ۷ نمونه TOC است که شرایط پارامترهای مختلف بر اساس طراحی آزمایش بر مبنای "One factor at a time" می باشد.

## یافته ها

### مشخصات پارامترهای کیفی پساب

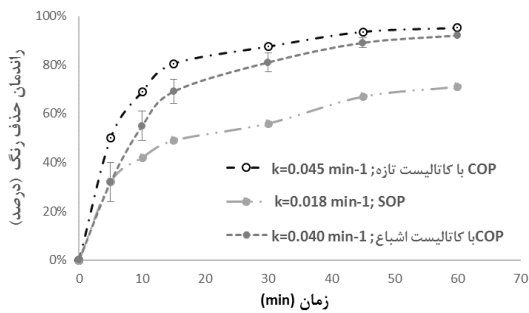
نتایج مشخصات کیفی پساب مربوط به کارخانه تولید خمیرمایه از ملاس، که در جدول شماره ۱ ارائه شده است، نشان می دهد که غلظت رنگ در آن ADMI ۵۴۲۱ است و مقدار نسبت BOD به COD معادل ۰/۱۵ می باشد.

جدول شماره ۱: مشخصات پساب خروجی تصفیه بیولوژیکی کارخانه تولید خمیرمایه

پارامترها	مقدار و مشخصات
اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)	673 mg/L O <sub>2</sub>
اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (BOD <sub>5</sub> )	101 mg/L O <sub>2</sub>
کل کربن آلی (TOC)	510 mg/L CO <sub>2</sub>
غلظت رنگ (ADMI)	4521
pH	7.8
نسبت BOD <sub>5</sub> /COD	0.15
رنگ	قهوه ای تیره کاراملی

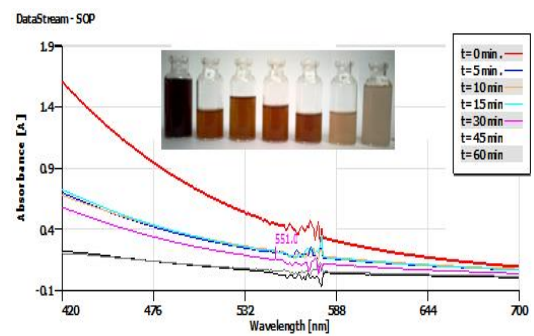
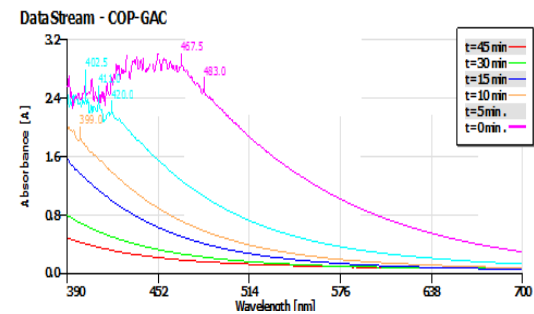
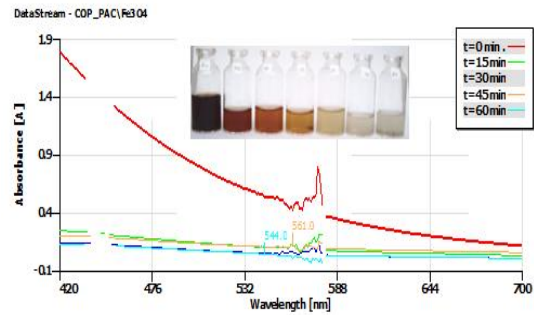
### تاثیر pH اولیه

نتایج نشان داد که در فرایند SOP با افزایش pH راندمان حذف رنگ از  $pH=4$  (۴۵ درصد) تا  $pH=10$  (۶۴ درصد) در مدت زمان واکنش ۳۰ دقیقه حدود ۱۹

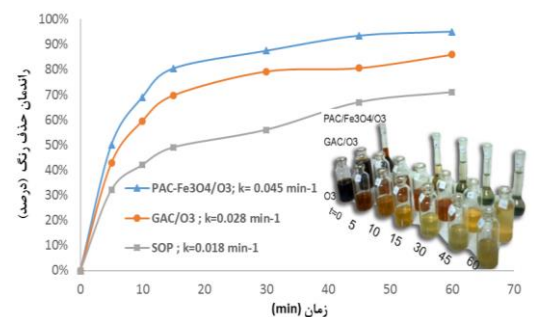


تصویر شماره ۴: نمودار نمایش اثر جذب بر راندمان کاتالیست بر حذف رنگ بر حسب ADMI در فرایند COP؛ pH=۸، غلظت اولیه رنگ ADMI ۴۵۲۱ و غلظت کربن فعال ۲ g/L

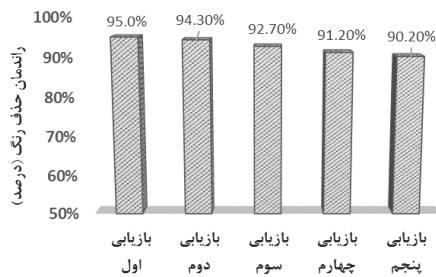
همان گونه که در تصویر شماره ۴ مشاهده می شود با افزودن کاتالیست تازه، راندمان و سرعت حذف آلاینده افزایش می یابد و در صورت استفاده از کاتالیست اشباع راندمان و سرعت حذف به ترتیب ۳ و ۱۱ درصد کاهش می یابد. علت این پدیده را می توان در سطح گسترده کاتالیست تازه نسبت به مقدار آلاینده در فرایند COP جستجو نمود (۱۶). از دیگر علت های این که راندمان کم تر حذف رنگ در کاتالیست اشباع شده اتفاق می افتد این است که به علت اختلاف پتانسیل الکتریکی سطح کاتالیست و آلاینده، عامل رنگی به سرعت جذب سطح کاتالیست شده و با اشباع شدن سطح، مانع دسترسی ملکول های ازن به گروه های اکسیژن دار فعال برای تولید رادیکال های فعال می شود و روند حذف فقط بر اساس از ناسیون مستقیم از طریق حذف رنگ توسط ملکول های ازن در محلول اتفاق می افتد. با پیشرفت فرایند و آزاد شدن سطح کاتالیست از رنگ های اشباع شده در آن، مشاهده می ردد که در انتهای زمان واکنش سرعت تجزیه مجدداً افزایش یافته و راندمان حذف رنگ توسط کاتالیست اشباع به راندمان حذف پدیده ای است که در سایر مطالعات مشابه نیز اتفاق افتاده است (۱۶). اثر سینرژتیکی کاتالیست با استفاده از معادله ۱ محاسبه گردید و نتایج آن در تصویر شماره ۴ نشان داده شده است (۱۸).



تصویر شماره ۲: نمودار حذف رنگ در طول زمان ها و موج های مختلف مرئی در فرایند COP با غلظت اولیه رنگ ADMI ۴۵۲۱ و غلظت کاتالیست ۲ g/L و pH=۸؛ (الف) با کاتالیست سنتز شده؛ (ب) فرایند SOP؛ (ج) فرایند ازن زنی با کربن فعال گرانبه با غلظت کاتالیست ۲ g/L.



تصویر شماره ۳: مقایسه راندمان حذف رنگ بر حسب ADMI در سه فرایند COP با کاتالیست، GAC/O<sub>3</sub> و SOP؛ غلظت اولیه رنگ ADMI ۴۵۲۱، کاتالیست = ۲ g/L و pH = ۸.



تصویر شماره ۶: نمودار تغییرات راندمان حذف رنگ ملاس بر حسب ADMI پس از هر مرتبه بازیافت کاتالیست؛ کاتالیست=2g/l و pH=8

- استفاده مجدد کاتالیست

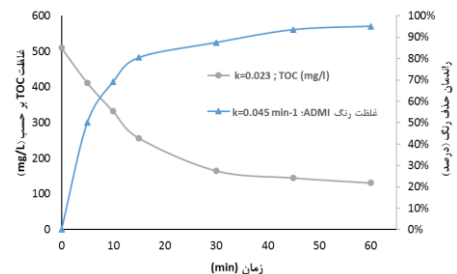
نتایج استفاده مجدد کاتالیست در ۵ مرتبه بازیابی متوالی از کاتالیست توسط آهن ربا نشان داد که کاهش راندمان حذف رنگ از ۹۵ درصد برای کاتالیست تازه به راندمان ۹۰ درصد برای کاتالیست بازیابی شده برای مرتبه پنجم تنها ۵ درصد بوده است.

## بحث

- تاثیر pH اولیه

نتایج نشان می دهد که با افزایش pH محلول، راندمان تجزیه رنگ ملاس فرایند SOP افزایش می یابد. این پدیده در اکثر مطالعات ازن زنی منفرد مشاهده شده است و علت آن را می توان به افزایش ضریب انتقال ازن به فاز گازی به فاز مایع، افزایش میزان تجزیه ازن به رادیکال های فعال در اثر افزایش میزان آنیون های OH نسبت داد (۲۱)؛ زیرا این ترکیبات دارای پتانسیل اکسیداسیون بالاتری نسبت به ازن می باشند (۲۲) و پتانسیل اکسیداسیون بیش تری (۱/۳۴ برابر) نسبت به ازن دارند و سبب حذف بیش تر رنگ می گردند. نتایج نشان دادند که بیش ترین راندمان حذف رنگ در فرایند COP، در pH=8 (۸۷ درصد)، به طوری که این راندمان حتی بالاتر از pH=10 (۸۰ درصد) است. این پدیده می تواند به علت ویژگی های سطح کاتالیست باشد (۲۳) که در فرایند COP، تغییرات pH می تواند سبب تغییر در مقدار یون های محلول، حالت یونیزه ملکول های عامل

همان طوری که نتایج نشان می دهد، جذب سطحی، سهم اندکی در فرایند حذف آلاینده دارد؛ بطوری که تا انتهای زمان واکنش تنها سهم ۲۰ درصدی از فرایند حذف دارد و موثرترین مکانیسم حذف، تخریب و تجزیه رنگ می باشد. همان طور که نشان داده شده است، بیش ترین اثر سینرژیستی کاتالیست بر راندمان حذف رنگ معادل ۱۵ درصد می باشد؛ که در ۱۵ دقیقه اول واکنش رخ داده و تا انتهای زمان واکنش کاهش یافته است. همان طوری که در اکثر مطالعات فرایند های جذب به آن اشاره شده است یکی از مهم ترین عوامل موثر بر راندمان بالای جذب در حذف آلاینده، سطح ویژه آن می باشد؛ هم چنین بعضی گروه های عامل، مانند گروه های سطحی اکسیژن دار سبب تجزیه ازن به رادیکال های فعال می گردند (۱۹). در مطالعه حاضر نیز از دلایل بالا بودن اثر سینرژیستی کاتالیست اصلاح آن توسط خود فرایند ازن زنی از طریق افزایش سطح ویژه کاتالیست و ایجاد حفره های ریز و هم چنین ایجاد گروه های عامل اکسیژن دار می باشد (۲۰).



تصویر شماره ۵: نمودار حذف TOC و رنگ در فرایند COP؛ غلظت اولیه رنگ بر حسب ADMI 4521، کاتالیست=2 g/L، pH=8

- معدنی سازی رنگ پساب

همان طوری که تصویر شماره ۵ نشان می دهد، مقدار TOC اولیه معادل 637mg/L می باشد که با راندمان حذف ۷۴ درصد در انتهای زمان واکنش به غلظت 131 mg/L رسیده است. هم چنین سینتیک معدنی سازی نیز از مدل شبه درجه اول پیروی می کند که مقدار آن معادل  $0.23 \text{ min}^{-1}$  می باشد.

رنگ مذکور پس از فرایند اکسیداسیون به رنگ دیگری تغییر شکل نداده است و به سمت بی رنگی پیش رفته است و این گراف‌های اسکن محدوده مرئی، مطابق گراف‌های سایر مقالات حذف رنگ در مجلات معتبر، نشان دهنده کاهش تمام طول موج‌های محدوده مرئی و در نتیجه حذف همه مواد رنگی در فاضلاب می‌باشد. هم‌چنین به طوری که راندمان و سینتیک‌های هر کدام از این روش‌ها نشان داده است، بیش‌ترین مقادیر مربوط به روش COP با کاتالیست سنتز شده است، که دارای خاصیت سوپرپارامگنتیکی می‌باشد، و مقدار آن به ترتیب معادل ۹۵ درصد و  $0.45 \text{ min}^{-1}$  است و این کاتالیست دارای بیش‌ترین اثر کاتالیتیکی در فرایند از ناسیون می‌باشد؛ به طوری سرعت حذف رنگ در آن  $1/37$  برابر فرایند ازن زنی با کربن فعال و  $1/6$  برابر فرایند SOP می‌باشد؛ به طوری که سینتیک کربن فعال نیز  $1/35$  برابر فرایند SOP می‌باشد. علت این پدیده قابلیت بالای کاتالیست در حذف سریع و موثر آلاینده نسبت به دو روش دیگر است؛ به طوری که در مطالعات دیگر به افزایش اثر کاتالیستی با افزودن ترکیبات آهن دار به کاتالیست گزارش شده است (۲۶).

#### - تعیین مکانیسم حذف رنگ

در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری رنگ مقداری از ازن محلول در واکنش با کاتالیست برای تولید رادیکال‌های فعال مصرف می‌شوند، که این رادیکال‌ها دارای توان بالاتری جهت تجزیه رنگ به مواد معدنی و ترکیبات هیدروکسیله واسطه می‌باشند. مقدار دیگری از ازن نیز در واکنش مستقیم با مولکول‌های و ترکیبات واسطه آن وارد می‌گردند. با توجه به این که در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری، رنگ به‌طور مؤثری حذف می‌گردد، مقدار مصرف آن در فرآیند پارامتر مهمی در بهره‌برداری از این فرآیند محسوب می‌گردد. افزایش تجزیه ازن در سطح کربن فعال منجر به افزایش غلظت رادیکال‌ها بویژه رادیکال هیدروکسیل در سطح و حجم

رنگی و ویژگی‌های سطح کاتالیست گردند. هم‌چنین سطح کاتالیست کربنی دارای عواملی از قبیل گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل می‌باشد که نقش عمده‌ای در تجزیه ازن به رادیکال‌های هیدروکسیل دارند، که به دنبال آن افزایش سرعت تجزیه ازن را به دنبال خواهد داشت (۲۴). با توجه به این که pH<sub>ZPC</sub> کاتالیست ۷/۷ می‌باشد در بالای این pH سطح کاتالیست دارای بار منفی گشته و سبب تسریع بیش‌تر ازن به رادیکال هیدروکسیل می‌گردد و اگر pKa آلاینده بالاتر از pH<sub>ZPC</sub> کاتالیست باشد، مناسب‌ترین pH برای جذب آلاینده به سطح کاتالیست در محدوده این دو سطح از pH می‌باشد که در تحقیق‌های مشابه نیز همین نتیجه گزارش شده است (۲۵).

#### - تعیین سینتیک فرایند

از آن جایی که توانایی اکسیداسیون فرایند COP هم به واسطه ملکول‌های ازن و هم رادیکال‌های فعال هیدروکسیل تولید شده می‌باشد، سینتیک تجزیه رنگ به صورت معادله ۲ تعیین می‌گردد:

$$-\frac{d[mol]}{dt} = k_O[mol][O_3] + k_{OH}[mol][OH^*]$$

که در آن  $(mol)$  معادل غلظت رنگ ملاس بوده و  $(O_3)$  و  $(OH^*)$  به ترتیب معادل غلظت ازن و رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد.  $k_O$  و  $k_{OH}$  نیز ثوابت سینتیکی مربوطه می‌باشند. با توجه به این که مقدار گاز ازن در این فرایند اضافه بر مقدار مصرف است و مقداری از آن پس از اشباع کامل در راکتور از سیستم خارج شده و در ایمپینجرهای حاوی KI بدام انداخته می‌شوند، معادله ۲ را می‌توان بصورت معادله شبه درجه یک (معادله ۳) بازنویسی کرد؛ که در آن  $k$  ثابت شبه درجه یک یا ثابت کلی می‌باشد:

$$\frac{d[DNP]}{dt} = -(k_O[O_3] + k_{OH}[OH^*])[DNP] = -k[DNP]$$

نتایج تصویر شماره ۲ نشان می‌دهد که راندمان حذف در محدوده همه طول موج‌های مرئی رنگ توسط سه روش فوق صورت گرفته است؛ بدین معنی که



می‌باشد که در انتهای زمان واکنش (۶۰ دقیقه) به ۹۵ و ۷۴ درصد می‌رسد. این در حالی است که مطابق جدول شماره ۲، راندمان حذف رنگ و TOC آن از سایر روش‌ها و هم‌چنین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بیش‌تر می‌باشد. کاهش راندمان معدنی‌سازی نسبت به حذف رنگ را می‌توان در اکثر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مشاهده شده نمود. این علت می‌تواند ناشی از تولید ترکیبات واسطه‌ای مولد مواد کربنی باشد که به‌طور کامل معدنی‌سازی نشده‌اند (۳۴، ۱۸).

#### - قابلیت استفاده مجدد

از مشکلات کاتالیست‌های ناهمگن در فرایند ازن زنی کاتالیزوری نشأت آن‌ها در پساب تصفیه شده و ایجاد آلاینده ثانویه، تخریب ساختار کاتالیست و از بین رفتن آن، کاهش خاصیت کاتالیستی در استفاده‌های متوالی و مشکلات جداسازی آنها از پساب تصفیه شده می‌باشد. از مهم‌ترین ویژگی‌های این کاتالیست، از نظر بهره‌برداری در عمل، تخریب حداقل، حفظ خاصیت کاتالیستی در استفاده‌های مکرر، و قابلیت بازیافت ساده آن از طریق آهنربا می‌باشد. برای ارزیابی توانایی کاتالیست استفاده شده در COP برای استفاده مجدد، آزمایش تعریف شد که در آن کاتالیست توسط آهنربا ۵ مرتبه از پساب جدا شده و در شرایط بهینه، غلظت اولیه رنگ ADMI ۴۵۲۱ و کاتالیست ۲ g/L، مورد استفاده مجدد قرار گرفت. راندمان تجزیه رنگ در انتهای زمان واکنش (۶۰ دقیقه) در تصویر شماره ۶ نشان می‌دهد که این کاتالیست با خاصیت سوپر پارامگنتیکی خاصیت کاتالیستی خود را پس از ۵ مرتبه استفاده مجدد حفظ نموده است و تنها ۵ درصد از راندمان حذف فنل

مابع می‌شود (۲۷). همان‌طوری که در تصویر شماره ۴، راندمان و سنتیک COP با استفاده از کاتالیست اشباع شده از رنگ مورد بررسی قرار گرفته است، اشباع بودن کاتالیست در دقایق اولیه واکنش، اثر بیشتری بر کاهش راندمان حذف رنگ داشته است (۱۸ درصد)، ولی با پیشرفت واکنش، اشباع بودن کاتالیست هیچ‌گونه تأثیر محسوسی بر فرآیند حذف رنگ نداشته است (۳ درصد). به عبارت دیگر عامل جذب سطحی سهم اندکی در فرآیند حذف آلاینده دارد و مؤثرترین مکانیسم حذف، اکسیداسیون کاتالیزوری می‌باشد. در تحقیقات مشابه نیز این روند مشاهده گردید و گزارش گردید که مکانیسم غالب در حذف رنگ به این صورت است که در این فرایند ملکول‌های آلاینده به سبب اختلاف بارالکتریکی به سرعت جذب کاتالیست می‌شوند و سپس آلاینده جذب شده در سطح کاتالیست، به واسطه رادیکال‌های فعال تشکیل شده توسط واکنش ازن و گروه‌های عامل، اکسید می‌شوند (۲۸).

مطابق نتایج سایر تحقیقات مشابه، کربن فعال به تجزیه ازن کمک نموده و منجر به تشکیل گونه‌های فعال اکسیژن دار که مسئول بهبود معدنی‌سازی ترکیبات آلی هستند، می‌شود. هم‌چنین ازن مواد بدام افتاده در کربن فعال را پس از فرایند جذب، اکسید نموده و در نتیجه کاربرد هم‌زمان کاتالیست کربنی و ازن سبب افزایش راندمان حذف شد (۲۷).

#### - معدنی‌سازی

همان‌طوری که در تصویر شماره ۵ نشان داده شده است، میزان حذف رنگ و TOC پس از زمان ۱۰ دقیقه از شروع فرآیند به ترتیب معادل ۶۹ و ۳۵ درصد

جدول شماره ۲: مقایسه راندمان حذف رنگ ملاس توسط روش‌های مختلف

منبع	راندمان حذف TOC	راندمان حذف COD	راندمان حذف رنگ (درصد)	عامل رنگی	نوع فرایند تصفیه
(۲۹)	٪۷۳	-	۹۴	ملاس	معدن‌کننده معدنی $(Fe_2(OH)_n(SO_4)_{3-n/2})_m$
(۳۰)	-	٪۱۵ - ٪۲۵	۹۳ - ۷۱	ملاس	ازناسیون منفرد
(۳۱)	-	-	۷۵	ملاس	روش بیولوژیکی توسط یک نوع مخمر
(۳۲)	-	٪۶۰	۸۵	ملاس	ازناسیون در حضور کاتالیست اکسید آهن
(۳۳)	-	٪۸۶	۱۰۰	رنگ آزوی RB 171	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> و بیولوژیکی SBAR

در زمان استفاده پنجم نسبت به اولین استفاده کم شده است که نشان دهنده غلبه خاصیت کاتالیستی بر خاصیت جذب و احیاء کاتالیست درون خود سیستم می باشد (۳۵). بعضی از مطالعات مشابه گزارش کرده اند که راندمان حذف آلاینده در استفاده های مجدد کاتالیست، در فرایند ازن زنی کاتالیزوری، بهبود هم یافته است؛ که آن می تواند به علت اصلاح گروه های شیمیایی فعال سطح کاتالیست توسط ازناسیون و افزایش حجم حفرات و سطح ویژه کاتالیست باشد (۱۸). از این رو COP با استفاده از این کاتالیست یک روش پایدار و قابل اعتماد برای تصفیه فاضلاب های حاوی رنگ ملاس می تواند مورد استفاده قرار گیرد. به طور کلی، نتایج نشان دادند که این کاتالیست نانو کامپوزیتی دارای بیشترین اثر مثبت بر تجزیه رنگ در فرایند COP نسبت به فرایند SOP و کاتالیست کربن فعال می باشد. هم چنین با سوپر پارامغناطیس نمودن کربن فعال پودری با نانوذرات

در زمان استفاده پنجم نسبت به اولین استفاده کم شده است که نشان دهنده غلبه خاصیت کاتالیستی بر خاصیت جذب و احیاء کاتالیست درون خود سیستم می باشد (۳۵). بعضی از مطالعات مشابه گزارش کرده اند که راندمان حذف آلاینده در استفاده های مجدد کاتالیست، در فرایند ازن زنی کاتالیزوری، بهبود هم یافته است؛ که آن می تواند به علت اصلاح گروه های شیمیایی فعال سطح کاتالیست توسط ازناسیون و افزایش حجم حفرات و سطح ویژه کاتالیست باشد (۱۸). از این رو COP با استفاده از این کاتالیست یک روش پایدار و قابل اعتماد برای تصفیه فاضلاب های حاوی رنگ ملاس می تواند مورد استفاده قرار گیرد. به طور کلی، نتایج نشان دادند که این کاتالیست نانو کامپوزیتی دارای بیشترین اثر مثبت بر تجزیه رنگ در فرایند COP نسبت به فرایند SOP و کاتالیست کربن فعال می باشد. هم چنین با سوپر پارامغناطیس نمودن کربن فعال پودری با نانوذرات

## سپاسگزاری

این مقاله حاصل بخشی از طرح پژوهشی با عنوان " بررسی حذف رنگ ملاس توسط فرایند ازن زنی کاتالیزوری با کاتالیست نانو  $Fe_3O_4$  تثبیت شده بر بستر کربن فعال پودری از پساب صنایع تخمیری " در سال ۱۳۹۳ و کد ۲۶۷۰۶۰ است که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی گلستان اجرا شده است که نویسندگان از همکاری آن معاونت کمال تشکر و قدردانی را دارند.

## References

- Zazouli MA, Cherati JY, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Investigating the removal rate of acid blue 113 from aqueous solution by canola (*Brassica Napus*). *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(2): 70-78 (Persian).
- Taghizadeh MM. Biological Evaporation by Composting for Alcohol Industries Waste Water. *Journal of Environtal Studies* 2011; 36(56): 69-74.
- Onodera T, Sase S, Choeisai P, Yoochatchaval W, Sumino H, Yamaguchi T, et al. Development of a treatment system for molasses wastewater: The effects of cation inhibition on the anaerobic degradation process. *Bioresour Technol* 2013; 131: 295-302.
- Grabowska E, Reszczyńska J, Zaleska A. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO<sub>2</sub>: A review. *Water Res* 2012; 46(17): 5453-5471.
- Kumar V, Wati L, FitzGibbon F, Nigam P, Banat I, Singh D, et al. Bioremediation and decolorization of anaerobically digested distillery spent wash. *Biotechnology Letter* 1997; 19(4): 311-314.
- Kumar S, Sahay S, Sinha M. Bioassay of distillery effluent on common guppy, *Lebistes reticulatus* (Peter). *Bull Environ Contam Toxicol* 1995; 54(2): 309-316.
- Jain N, Bhatia A, Kaushik R, Kumar S, Joshi H, Pathak H. Impact of post-methanation distillery effluent irrigation on groundwater quality. *Environ Monit Assess* 2005; 110(1-3): 243-255
- Juwarkar A, Dutta S. Impact of distillery effluent application to land on soil microflora. *Environ Monit Assess* 1990; 15(2): 201-210.
- Raghukumar C, Mohandass C, Kamat S, Shailaja M. Simultaneous detoxification and decolorization of molasses spent wash by the

- immobilized white-rot fungus *Flavodon flavus* isolated from a marine habitat. *Enzyme and Microbial Technology* 2004; 35(2): 197-202.
10. Hammer DA. *Constructed wetlands for wastewater treatment: Municipal, industrial, and agricultural*. CRC Press; 1989.
  11. Thia- Eng, Len R. *Problems and trends of waste management in Thailand. Waste Management in the Coastal Areas of the ASEAN Region: Roles of Governments, Banking Institutions, Donor Agencies, Private Sector and Communities* 1992; 10: 71-76.
  12. Dadban Shahamat Y, Farzadkia M, Nasseri S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafil A. *Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater*. *J Environ Health Sci Eng* 2014; 12(1): 50.
  13. Li X, Zhang Q, Tang L, Lu P, Sun F, Li L. *Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel supported activated carbon prepared from petroleum coke*. *J Hazard Mater* 2009; 163(1): 115-120.
  14. Alvarez PM, Pocostales JP, Beltran FJ. *Granular activated carbon promoted ozonation of a food-processing secondary effluent*. *J Hazard Mater* 2011; 185(2-3): 776-783.
  15. Yang N, Zhu S, Zhang D, Xu S. *Synthesis and properties of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-activated carbon nanocomposite particles for dye removal*. *Materials Letters* 2008; 62(4-5): 645-647.
  16. Dadban Shahamat Y, Zazouli MA, Asgharnia H, Dehghanifard E. *Evaluation of Rapid Purification of High Concentrations of 2, 4-Dinitrophenol in Wastewater Using Catalytic Ozonation with Carbonaceous Nanocomposite*. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2016; 25(133): 138-149 (Persian).
  17. Eaton AD, Ann HM. *American Public Health Association (APHA). Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21<sup>th</sup> ed. USA: Washington DC; 2005.
  18. Moussavi G, Khavanin A, Alizadeh R. *The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic ozonation/biological processes for the removal of phenol from saline wastewaters*. *J Hazard Mater* 2009; 171(1-3): 175-181.
  19. Chiang H-L, Huang C, Chiang P. *The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment*. *Chemosphere* 2002; 47(3): 257-265.
  20. Chaichanawong J, Yamamoto T, Ohmori T. *Enhancement effect of carbon adsorbent on ozonation of aqueous phenol*. *J Hazard Mater* 2010; 175(1-3): 673-679.
  21. Moussavi G, Khosravi R. *Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants*. *Bioresour Technol* 2012; 119: 66-71.
  22. Esplugas S, Giménez J, Contreras S, Pascual E, Rodriguez M. *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*. *Water Res* 2002; 36(4): 1034-1042.
  23. Rao Y-f, Luo H-j, Wei C-h, Luo L-f. *Catalytic ozonation of phenol and oxalic acid with copper-loaded activated carbon*. *Journal of Central South University Technology* 2010; 17(2): 300-306.
  24. Valdés H, Zaror CA. *Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach*. *Chemosphere* 2006; 65(7): 1131-1136.
  25. Dadban Shahamat Y, Sadeghi M, Shahryari A, Okhovat N, Bahrami Asl F, Baneshi MM.

- Heterogeneous catalytic ozonation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution by magnetic carbonaceous nanocomposite: catalytic activity and mechanism. *Desalination and Water Treatment* 2015; 1-10.
26. Singer PC, Bilyk K. Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin. *Water Res* 2002; 36(16): 4009-4022.
  27. Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environment* 2010; 99(1-2): 27-42.
  28. Asgari G, Almasi H, Fardmal J, Ghanbari F, Daraie Z, Akbari S. Optimization of Catalytic Ozonation Process for Removal of Reactive Black 5 dye Using Bone Char Ash Modified by Magnesium Oxide and Applying Taguchi Design. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 24(122): 252-262 (Persian).
  29. Migo VP, Matsumura M, Del Rosario EJ, Kataoka H. Decolorization of molasses wastewater using an inorganic flocculant. *J Ferment Bioeng* 1993; 75(6): 438-442.
  30. More T, Yan S, Tyagi R, Surampalli R. Applications of Membrane Processes for Concentrated Industrial Wastewater Treatment. *Membrane Technology Environmental Applications* 2012; 217-238.
  31. Vahabzadeh F, Mehranian M, Saatari A. Color removal ability of *Phanerochaete chrysosporium* in relation to lignin peroxidase and manganese peroxidase produced in molasses wastewater. *World J Microb Biot* 2004; 20(8): 859-864.
  32. Sreethawong T, Chavadej S. Color removal of distillery wastewater by ozonation in the absence and presence of immobilized iron oxide catalyst. *J Hazard Mater* 2008; 155(3): 486-493.
  33. Moradi Pasand L, Ayati B. Study of reactive blue 171 dye degradation in hybrid system of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> & SBAR. *Iranian Journal of Health and Environment* 2014; 6(3): 393-406 (Persian).
  34. Suárez-Ojeda ME, Carrera J, Metcalfe IS, Font J. Wet air oxidation (WAO) as a precursor to biological treatment of substituted phenols: Refractory nature of the WAO intermediates. *Chemical Engineering Journal* 2008; 144(2): 205-212.
  35. Qu X, Zheng J, Zhang Y. Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor. *J Colloid Interface Sci* 2007; 309(2): 429-434.