# Primena piritne izgoretine u mikrotalasnom Fenton procesu obezbojavanja rastvora sintetske boje

# Milena R. Bečelić-Tomin, Božo D. Dalmacija, Dragana D. Tomašević, Jelena J. Molnar, Ljiljana M. Rajić

Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno–matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad, Srbija

### Izvod

U ovom radu izvršeno je ispitivanje mogućnosti primene letećeg pepela i piritne izgoretine kao Fenton katalizatora u unapređenju efikasnosti mikrotalasnog zagrevanja/vodonik-peroksid (MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) tretmana u obezbojavanja Rodmina B. Istovremeno, izvršeno je poređenje uticaja datih heterogenih katalizatora sa homogenim Fenton katalizatorom na proces obezbojavanja. Uticaj katalizatora praćen je pri predhodno optimizovanim operativnim uslovima MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:[Rodamin B] = 0,2 mM; pH 3,2; temperatura 85 °C; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 80 mM; snaga = 300 W. Pri ovim uslovima, postignuta je efikasnost 99,5% nakon 30 min reakcije. Ista efikasnost je postignuta primenom MZ/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i MZ/piritna izgoretina/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nakon samo 10 min reakcije. Ispitani integrisani procesi se prema inicijalnoj brzini reakcije mogu postaviti u sledeći redosled: MZ/piritna izgoretina/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>MZ/leteći pepeo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Rezultati ovog rada predstavljaju osnovu za dalje istraživanje i optimizaciju procesa obezbojavanja vodenih rastvora primenom piritne izgoretine sa MZ i vodonik-

*Ključne reči*: mikrotalasno zagrevanje, vodonik-peroksid, Rodamin B, obezbojavanje, piritna izgoretina.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: http://www.ache.org.rs/HI/

Korišćenje sintetičkih boja u procesima bojenja industrijskih proizvoda, na prvom mestu tekstilnih proizvoda, predstavlja potencijalnu opasnost od narušavanja kvaliteta prirodnih recipijenata. Naime, pojedini podaci su ukazali da su među najvažnijim polutantima nađenim u otpadnoj vodi tekstilne industrije upravo sintetičke boje, koje se čak od 10 do 20% izgube u industrijskim efluentima [1,2]. Pored visoke obojenosti, otpadne vode tekstilne industrije karakteristične su po velikim fluktuacijama pH vrednosti, visokim vrednostima hemijske potrošnje kiseonika i biotoksičnosti [3]. Efluenti sa ovakvim sadržajem predstavljaju opasnost za okolne ekosisteme [4–7].

Različite tradicionalne tehnike se primenjuju u tretmanu industrijskih otpadnih voda koje sadrže boje, kao što su koagulacija/flokulacija, uklanjanje membranama (ultrafiltracija, reverzna osmoza) ili adsorpcija na aktivnom uglju. Međutim, njihova primena kao nedestruktivnih metoda može imati za posledicu formiranje sekundarnih zagađujućih materija. Biološki tretman ovakve vrste otpadnih voda se takođe u mnogim slučajevima ne smatra kompletnim rešenjem zbog otpornosti pojedinih vrsta boja na ovakvu vrstu tretmana [8,9].

E-pošta: milena.becelic-tomin@dh.uns.ac.rs

Rad primljen: 28. april, 2012

Rad prihvaćen: 20. jul, 2012

NAUČNI RAD

UDK 54/66-732:544.47:66.099.72

Hem. Ind. 67 (3) 399-409 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120428088B

Nedostaci konvencionalnih metoda tretmana otpadnih voda koje potiču iz tekstilne industrije mogu delimično biti prevaziđeni primenom ekološki pogodnih metoda tretmana, koje efikasnije utiču na dekompoziciju boja u netoksične intermedijere ili u ugljen-dioksid, kiseonik i vodu bez nastajanja sekundarnih polutanata. Jednu od ovih metoda predstavlja mikrotalasno zagrevanje (MZ). U poređenju sa konvencionalnim zagrevanjem, primenom MZ postiže se kraće reakciono vreme, povećava selektivnost i brzina reakcije [10]. U poslednjih nekoliko godina, aktuelna su laboratorijska istraživanja primene samo MZ ili njegove kombinacije sa različitim tehnikama i procesima u uklanjanju boja kao zagađujućih materija iz vode [11–14]. Integrisana upotreba MZ sa oksidantima (vodonik-peroksidom i persulfatom), Fenton i tzv. modifikovanim Fenton procesima dala je značajne rezultate [15-17], Međutim, pregledom dostupne literature, zapaženo je da je broj studija obezbojavanja sintetičkih ili realnih uzoraka otpadne vode koja potiče iz tekstilne industrije primenom modifikovanih Fenton procesa sa otpadnim materijalima kao heterogenim katalizatorima u kombinaciji sa MZ oskudan. Tao i saradnici [18] koristili su leteći pepeo kao katalizator u modifikovanom Fenton procesu sa vodonik-peroksidom i MZ i postigli visoku efikasnost degradacije metil oranža.

Prema pojedinim podacima (www.ekoplan.gov.rs), u Srbiji se godišnje deponije 300–500.000 tona piritne izgoretine i fosfogipsa i oko 170.000 tona letećeg pepela. Sastav letećeg pepela iz termoelektrana koje ko-

Prepiska: M. Bečelić-Tomin, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, Srbija.

riste ugalj čine brojni metalni i nemetalni oksidi, među kojima su Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i/ili njihovi kompleksi (ferit, hematit i magnetit). Piritna izgoretina nastaje prženjem tj.sagorevanjem pirita i sadrži Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ove vrste otpada predstavljaju osnovu za istraživanja u pogledu mogućnosti njihovog korišćenja kao izvora katalitičkog gvožđa u modifikovanim, heterogenim Fenton procesima i njegovim kombinacijama sa ostalim procesima obezbojavanja.

Cilj ovog rada bio je ispitivanje mogućnosti primene letećeg pepela i piritne izgoretine kao heterogenih Fenton katalizatora u unapređenju efikasnosti MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana u obezbojavanja Rodmina B. Istraživanje je obuhvatilo: 1) poređenje efikasnosti primene MZ, konvencionalnog zagrevanja, vodonik-peroksida, kao i kombinacije MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i konvencionalno zagrevanje/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u obezbojavanju; 2) optimizaciju tretmana MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 3) uticaj homogenog i heterogenih katalizatora na unapređenje efikasnosti MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i kinetiku procesa obezbojavanja.

### METODOLOGIJA ISPITIVANJA

### Materijali

Rodamin B (Cl naziv Basic violet 10) isporučila je Fluka i korišćen je bez daljeg prečišćavanja. Molekulska struktura Rodamina B ( $C_{28}H_{31}CIN_2O_3$ ) prikazana je na slici 1.  $H_2O_2$  (35% w/w),  $H_2SO_4$ , NaOH i FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O kupljeni su od Aldrich Chemical Company. Dejonizovana voda je korišćena za pripremanje sintetičkih rastvora boje.



Slika 1. Struktura Rodamina B. Figure 1. Structure of Rhodamine B.

Leteći pepeo potiče iz Termoelektrane Kolubara. Njegova karakterizacija izvršena je za potrebe predhodnih publikacija [20,21]. Piritna izgoretina je nastala sagorevanjem pirita pri proizvodnji sumporne kiseline u HI "Zorka", Šabac.

Priprema uzorka letećeg pepela i piritne izgoretine za određivanje sadržaja ukupnog gvožđa izvršena je digestijom u pećnici za mikrotalasnu digestiju Milestone Start E (Milestone Helping Chemists, Germany) koja je bila korišćena u procesima obezbojavanja. S obzirom na to da do sada nije objavljena standardna metoda za mikrotalasnu digestiju ovakvih vrsta uzoraka, korišćena je procedura proizvođača (Method 3051A, Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils). Nakon digestije, određen je sadržaj ukupnog gvožđa na atomskom apsorpcionom spektrofotometru Perkin Elmer Analyst 700. Sadržaj ukupnog gvožđa u letećem pepelu iznosio je 30.541,00 mg/kg, a u piritnoj izgoretini 74758,00 mg/kg.

### Aparature

Mikrotalasna pećinica ima sledeće karakteristike: odnos napon/frekvencija je 220V/50–60Hz, unutrašnja šupljina 37 cm×34,5 cm×33,5 cm i maksimalna moguća snaga 1200 W. Konvencionalno zagrevanje je izvršeno u zatvorenom sudu na termostatskoj magnetnoj mešalici. Merenje pH vrednosti izvršeno je pomoću pH-metra inoLab pH/ION 735 (WTW GmbH, Germany). Obezbojavanje sintetičkog rastvora boje praćeno je merenjem apsorbancije, *A*, na talasnoj dužini maksimalne apsorbancije,  $\lambda_{max}$ , korišćenjem UV/Vis spektrofotometra PG Instruments Ltd T80+ UV/Vis, model: UV 1800 (Shimadzu, Japan).

#### Procedura ispitivanja

U prvom delu ovog rada ispitivana je efikasnost obezbojavanja Rodamina B primenom sledećih tretmana: MZ, konvencionalno zagrevanje, vodonik-peroksid, MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i konvencionalno zagrevanje/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Pre primene MZ određena je temperatura potrebna za postizanje maksimalne efikasnosti obezbojavanja programiranjem rada mikrotalasne peći na sledećim temperaturama: 45, 55, 65, 75 i 85 °C (±3 °C). Ispitivanje potrebne izlazne snage MZ za postizanje temperature reakcione smeše 85 °C izvršeno je u opsegu 150– –700 W. Ukupna zapremina reakcione smeše iznosila je 20 ml. pH vrednost osnovnog rastvora boje podešavana je korišćenjem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ili NaOH, zatim je u rastvor boje dodat 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (u reakcijama sa primenom H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), nakon čega je izvršeno mikrotalasno zagrevanje.

Konvencionalno zagrevanje izvršeno je u zatvorenom sudu koji se nalazio na termostatskoj magnetnoj mešalici. Vodeni rastvor Rodamina B (250 ml) prethodno je zagrejan do temperature 85 °C. Početak reakcije pri primeni konvencionalno zagrevanje/ $H_2O_2$  zabeležen je nakon dodatka  $H_2O_2$ . Reakcija je u svim serijama ispitivanja zaustavljana u periodičnim intervalima (1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 min).

U drugom delu rada, izvršena je serija eksperimenata sa primenom homogenog i heterogenih izvora Fenton katalizatora (leteći pepeo i piritna izgoretina). Seriji eksperimenata predhodila je optimizacija koncentracije katalizatora koja u najvećoj meri doprinosi ubrzanju reakcije obezbojavanja. Reakcija je u seriji eksperimenata optimizacije zaustavljana nakon 2, 10, 20 i 30 min. Ispitivanje uticaja Fenton katalizatora na efikasnost obezbojavanja izvršeno je pri predhodno određenim optimalnim uslovima MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana, pri čemu je pH vrednost rastvora podešavana nakon dodatka katalizatora.

Nakon svih primenjenih tretmana merenje apsorbancije, *A*, izvršeno je odmah, na talasnoj dužini maksimalne apsorbance zaostale boje. Merenje *A* ponovljeno je dva puta. Efikasnost obezbojavanja izračunata je primenom formule (1):

Efikasnost obezbojavanja (%) = 
$$\frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$
 (1)

gde je  $A_t$  vrednost dobijena nakon određenog vremena, a  $A_0$  početna vrednost apsorbancije na talasnoj dužini maksimalne apsorbance  $\lambda_{max}$  = 553 nm.

## **REZULTATI I DISKUSIJA**

# Obezbojavanje Rodamina B primenom MZ, konvencionalnog zagrevanja, vodonik-peroksida, kao i kombinacije MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i konvencionalno zagrevanje/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ispitivanje potrebne izlazne snage mikrotalasne peći za postizanje temperature reakcione smeše 85 °C izvršeno je pri sledećim uslovima reakcije: [Rodamin B] = = 0,2 mM; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 80 mM; pH 3,2. Rezultati su nakon 30 min reakcije ukazali na približno isti procenat uklanjanja boje,  $\approx$  99 %, pri primeni svih izlaznih snaga osim u slučaju najmanje izlazne snage od 150 W (90,1%). Iz tog razloga je izlazna snaga u toku svih eksperimenata programirana na 300 W.

Postignuta efikasnost obezbojavanja Rodamina B primenom MZ, konvencionalnog zagrevanja, vodonikperoksida, kao i kombinacije MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i konvencionalno zagrevanje/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prikazana je na slici 2. Najveći procenat uklanjanja boje, 99,5%, postignut je nakon 30 min primenom MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa. Razlog ovako visoke efikasnosti je, predpostavlja se, sinergestički efekat između MZ i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> što je za posledicu imalo stimulaciju generisanja slobodnih hidroksil radikala (\*OH) iz oksidanasa i brzu polarizacija molekula boje [22]. MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces pokazao je i prednost u smislu veće početne brzine reakcije u odnosu na konvencionalno zagrevanje/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Konvencionalnim zagrevanjem najveća efikasnost uklanjanja boje, 79,6%, postignuta je nakon 30 min reakcije, pri čemu je približna efikasnost (72,3%) postignuta primenom MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nakon samo 5 min reakcije. Značajno veća brzina reakcije je, predpostavlja se, posledica direktnog i fokusiranog predavanja energije reakcionoj smeši mikrotalasnim zagrevanjem [23,24], što je dovelo do povećane dekompozicije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u <sup>•</sup>OH. Prema pojedinim autorima [25-28], generisanje <sup>•</sup>OH odvija se prema jednačinama (2)–(7). Formirani <sup>•</sup>OH odmah napadaju molekule zagađujućih materija i nastaju različiti intermedijeri, koji brzo i lako mogu biti prevedeni u neštetne materije. Pored hidroksil radikala, u reakciji mogu nastati i hidroksiperoksil radikali koji takođe mogu da napadnu molekule zagađujućih materija ili mogu da reaguju sa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uz formiranje hidroksil radikala:



Slika 2. Efikasnost obezbojavanja Rodamina B primenom MZ, MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i konvencionalno zagrevanje/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Figure 2. Decolorization efficiency of Rhodamine B using microwave, microwave/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and conventional heating/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

 $H_2O_2 + MZ \rightarrow 2^{\bullet}OH$  (2)

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow {}^{\bullet}OH + HO_2 + H_2O$$
(3)

$$H_2O_2 + HO_2^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}OH + HO_2 + O_2$$
(4)

$$2^{\bullet}OH \rightarrow H_2O_2 \tag{5}$$

$$2HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \tag{6}$$

$$^{\bullet}OH + HO_{2}^{\bullet} \rightarrow H_{2}O + O_{2} \tag{7}$$

Primena samo MZ, konvencionalnog zagrevanja, vodonik-peroksida nije pokazala značajan efekat na obezbojavanje. Interesantno je to što je primenom samo konvencionalnog zagrevanja zapažen negativan procenat uklanjanja boje. Isti efekat uočili su Hong i saradnici [29], povezujući ga sa vizuelnim promenama rastvora boje od ljubičasto-crvene do tamno crvene u toku konvencionalnog zagrevanja, što je uočeno i u okviru ovog istraživanja, a što je prema istim autorima, verovatno posledica formiranja nekih drugih vrsta jedinjenja na povišenoj temperaturi. Vodonik-peroksid kao oksidaciono sredstvo pri datim eksperimentalnim uslovima (pH 3,2) nije uticao na obezbojavanje rastvora Rodamina B. Prema literaturi [29,30], H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> može u određenoj meri da oksiduje Rodamin B, ali pri alkalnim uslovima reakcije (pH 12) kada podleže spontanoj razgradnji.

# Optimizacija procesa obezbojavanja primenom MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Na slici 3 predstavljen je efekat temperature na reakciju obezbojavanja Rodamina B tokom vremena.

Generalno posmatrajući, sa povećanjem temperature mikrotalasnog zagrevanja dolazi do intenzifikacije procesa obezbojavanja. Posmatrajući ceo temperaturni opseg, povećanje temperature sa 45 na 85 °C dovelo je, nakon 30 min reakcije, do povećanja efikasnosti procesa za oko 60%.

lako su novijim istraživanjima [29,31] postignuti značajni rezultati u obezbojavanju Rodamina B primenom MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u alkalnim uslovima, u ovom radu je efekat pH na efikasnost obezbojavanja sintetičkog rastvora Rodamina B ispitivan u opsegu pH vrednosti 2,5–7. Razlog tome je dalji plan istraživanja koji je obuhvatio primenu Fenton procesa kome pogoduju kiseli uslovi reakcije. Iz rezultata prikazanih na slici 4, može se uočiti da je zadovoljavajuća efikasnost postignuta u opsegu pH vrednosti od 2,5 do 5,0. Međutim, s obzirom na to da je najveći procenat uklonjene boje u rastvoru pH 3,2 što predstavlja i pH vrednost osnovnog rastvora boje, dalja eksperimentalna istraživanja su izvršena bez podešavanja pH vrednosti.

S ciljem određivanja koncentracije  $H_2O_2$  pri kojoj se postiže maksimalna efikasnost obezbojavanja Rodamina B, izvršena je serija eksperimenata i rezultati su prikazani na slici 5. Postignuta efikasnost obezbojavanja pri različitim početnim koncentracijama  $H_2O_2$  ukazuje na povećanje degradacije boje sa povećanjem koncentracije oksidansa. Pri koncentraciji  $H_2O_2$  od 80 i 120 mM zapaženo je značajno unapređenje inicijalne brzine procesa obezbojavanja u odnosu na niže primenjene koncentracije  $H_2O_2$ . Sa druge strane, povećanje koncentracije  $H_2O_2$  sa 80 na 120 mM dovelo je samo do blagog povećanja brzine reakcije, pri čemu je nakon 30 min reakcije postignut isti procenat uklanjanja boje. Prema



Slika 3. Efekat temperature na efikasnost obezbojavanja ([Rodamin B] = 0,2 mM; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 80 mM; pH 3,2; snaga = 300 W). Figure 3. Effect of temperature on decolorization efficiency ([Rhodamine B] = 0.2 mM; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 80 mM; pH 3.2; microwave power = 300 W).



Slika 4. Efekat pH na efikasnost obezbojavanja ([Rodamin B] = 0,2 mM;  $[H_2O_2]$  = 80 mM; temperatura 85 °C; snaga = 300 W). Figure 4. Effect of pH on decolorization efficiency ([Rhodamine B] = 0.2 mM;  $[H_2O_2]$  = 80 mM; temperature 85 °C; microwave power = 300 W).



Slika 5. Efekat koncentracije  $H_2O_2$  na efikasnost obezbojavanja ([Rhodamine B] = 0,2 mM; pH 3,2; temperature 85 °C; snaga = 300 W). Figure 5. Effect of  $H_2O_2$  concentration on decolorization efficiency ([Rhodamine B] = 0.2 mM; pH 3.2; temperature 85 °C; microwave power = 300 W).

navedenim rezultatima može se zaključiti da je, za date reakcione uslove obezbojavanja, optimalna inicijalna koncentracija 80 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Ispitivanje efikasnosti MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa u obezbojavanju vodenih rastvora sa većim sadržajem boje od 0,2 mM izvršeno je pri početnoj koncentraciji Rodamina B 0,3 mM i 0,4 mM (slika 6). Efikasnost uklanjanja boje opada sa povećanjem početne kocentracije boje u sintetičkom vodenom rastvoru. Pri inicijalnoj koncentraciji 0,3 mM, nakon 30 min reakcije, postignuta efikasnost procesa iznosila je 90,3%. Značajno niži procenat uklonjene boje, 77,2%, nakon istog vremena reakcije, zapažen je pri inicijalnoj koncentraciji 0,4 mM. Ovaj efekat se može objasniti relativnom smanjenju H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Rodamin B molarnog odnosa povećanjem koncentracije boje u rastvoru. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretman pri predhodno definisanim uslovima reakcije nije dovoljno efikasan u obezbojavanju rastvora viših testiranih koncentracija Rodamina B od 0,2 mM.



Slika 6. Efekat inicijalne koncentracije Rodamina B na efikasnost obezbojavanja (pH 3,2;  $[H_2O_2] = 80 \text{ mM}$ ; temperatura 85 °C; snaga = 300 W).

Figure 6. Effect of Rhodamine B initial concentration on decolorization efficiency (pH 3.2;  $[H_2O_2] = 80$  mM; temperature 85 °C; microwave power = 300 W).

### Uticaj Fenton katalizatora na efikasnost MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ispitivanje uticaja piritne izgoretine i letećeg pepela na efikasnost MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> izvršeno je uz istovremeno poređenje sa uticajem homogenog Fenton katalizatora na dati tretman. Seriji eksperimenata predhodilo je određivanje koncentracije katalizatora koja u najvećoj meri doprinosi ubrzanju reakcije obezbojavanja. Eksperimenti su izvršeni pri optimalnim uslovima MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: [Rodamin B] = 0,2 mM; pH 3,2; temperatura 85 °C; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 80 mM; snaga = 300 W. Reakcija je u seriji eksperimenata optimizacije zaustavljana nakon 2, 10, 20 i 30 min.

U tabeli 1 prikazani su rezultati uklanjanja boje (%) pri različitim inicijalnim koncentracijama homogenog Fenton katalizatora. Pri sve tri testirane koncentracije Fe<sup>2+</sup> (0,02, 0,05 i 0,1 mM) postignuta efikasnost obezbojavanja nakon 30 min reakcije iznosila je preko 99%. Najbolja efikasnost obezbojavanja i najveći uticaj na brzinu reakcije postignut je pri inicijalnoj koncentraciji 0,05 mM  $Fe^{2+}$  pa se stoga data koncentracija katalizatora koristila u MZ/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmanu.

Ispitivanje uticaja dodate mase (koncentracije ukupnog gvožđa) letećeg pepela na pospešivanje procesa obezbojavanja izvršeno je dodatkom: 0,1 g (2,73 mM); 0,5 g (13,3 mM) i 1 g (27,3 mM) letećeg pepela. Piritna izgoretina je reakcionoj smeši dodata u istim količinama: 0,1 g (6,7 mM); 0,5 g (33,5 mM) i 1 g (66,93 mM). Iz podataka predstavljenih u tabeli 2 može se zaključiti da su i leteći pepeo i piritna izgoretina pri istoj dodatoj masi, 0,5 g, pokazali najveći uticaj na brzinu reakcije obezbojavanja Rodamina B pri datim eksperimentalnim uslovima. Znatno veća inicijalna brzina reakcije postignuta piritnom izgoretinom može biti posledica veće koncentracije gvožđa sadržane u 0,5 g, u odnosu na sadržaj gvožđa u istoj masi letećeg pepela. Međutim, leteći pepeo i pri višim primenjenim koncentracijama gvožđa (dodatkom 1 g) nije pokazao unapređenje reakcije pa se predpostavlja da su pored sadržaja gvožđa od

Tabela 1. Uticaj različitih inicijalnih koncentracija homogenog Fenton katalizatora na efikasnost  $MZ/H_2O_2$  tretmana (uklonjena boja, %); eksperimentalni uslovi [Rodamin B] = 0,2 mM; pH 3,2; temperatura 85 °C;  $[H_2O_2]$  = 80 mM; snaga = 300 W Table 1. The effect of different initial concentrations of the homogeneous Fenton catalyst on the efficiency of  $MW/H_2O_2$  treatment (colour removed, %); experimental conditions: [Rhodamine B] = 0.2 mM; pH 3.2; temperature 85 °C; microwave power = 300 W

	<i>c</i> (Fe <sup>2+</sup> ) / mM			
vreme reakcije, min	0,02	0,05	0,1	
2	65,71	82,03	80,79	
10	85,40	99,50	98,85	
20	96,10	99,75	99,09	
30	99,05	100	99,25	

Tabela 2. Uticaj različitih količina (koncentracija ukupnog gvožđa) letećeg pepela i piritne izgoretine na efikasnost  $MZ/H_2O_2$  tretmana (uklonjena boja, %); eksperimentalni uslovi [Rodamin B] = 0,2 mM; pH 3,2; temperatura 85 °C;  $[H_2O_2]$  = 80 mM; snaga = 300 W Table 2. The effect of different fly ash and pyrite ash amounts (concentration of total iron) on the efficiency of  $MW/H_2O_2$  treatment (colour removed, %); experimental conditions: [Rhodamine B] = 0.2 mM; pH 3.2; temperature 85 °C; microwave power = 300 W

_	<i>m</i> / g (ukupno Fe, mM)					
Vreme reakcije, min	Leteći pepeo			Piritna izgoretina		
	0,1 (2,73)	0,5 (13,3)	1 (27,3)	0,1 (6,7)	0,5 (33,5)	1 (66,93)
2	36,90	65,50	64,69	79,8	90,60	85,66
10	54,04	83,60	80,01	90,40	99,50	91,37
20	60,23	95,0	94,80	99,05	99,71	95,25
30	64,90	100	100	99,65	100	100

značaja za efikasnost ostale karakteristike katalizatora, kao što su gustina, zapremina pora, distribucija veličine čestica, poroznost, površina, ali i stabilnost u smislu izluživanja gvožđa i ostalih metala koji u određenoj meri mogu da čestvuju u Fenton reakcijama. Ove karakteristike treba da budu presudni faktori uticaja letećeg pepela i piritne izgoretine na efikasnost obezbojavanja koje je neophodno razmotriti u narednim istraživanjima.

Poređenje efikasnosti MZ/piritna izgoretina/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MZ/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MZ/leteći pepeo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana predstavljeno je na slici 7. Najmanji uticaj na ubrzanje procesa obezbojavanja ima leteći pepeo kao heterogeni katalizator, svega 1–5% u toku celokupnog vremena odvijanja reakcije. Analizom uticaja Fe<sup>2+</sup> na obezbojavanje primenom MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ustanovljeno je značajno ubrzanje datog procesa. Naime, maksimalan procenat uklonjene boje (99,5%) postignut primenom  $MZ/H_2O_2$  nakon 30 min reakcije postiže se primenom  $MZ/Fe^{2+}/H_2O_2$  nakon samo 10 min reakcije. Prema [26], postizanje visoke efikasnosti  $MZ/Fe^{2+}/H_2O_2$  za kraći vremenski period posledica je direktnog uticaja Fenton katalizatora na formiranje <sup>•</sup>OH. Prema istim autorima, formiranje <sup>•</sup>OH i regeneracija Fe<sup>2+</sup> iz Fe<sup>3+</sup> pomoću MZ može se prikazati sledećim jednačinama:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + MZ \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH + OH^{-}$$
(8)

$$Fe(OH)^{2+} + MZ \rightarrow Fe^{3+} + OH$$
(9)

Analizirajući uticaj piritne izgoretine kao katalizatora produkcije <sup>•</sup>OH u primenjenom MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmanu, ustanovljeno je da je MZ/piritna izgoretina/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, u pore-



Slika 7. Poređenje efikasnosti MZ/piritna izgoretina/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MZ/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MZ/leteći pepeo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u obezbojavanju Rodamina B ([Rodamin B] = 0,2 mM; pH 3,2; temperatura 85 °C; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 80 mM; snaga = 300 W; [Fe<sup>2+</sup>] = 0,05 mM; 0,5 g leteći pepeo = 13,3 mM ukupno Fe; 0,5g piritna izgoretina = 33,5 mM).

Figure 7. Comparison of the efficiency of MW/pyrite  $ash/H_2O_2$ , MW/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MW/fly  $ash/H_2O_2$  and MW/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on Rhodamine B decolorization ([Rodamin B] = 0.2 mM; pH 3.2; temperatura 85 °C; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 80 mM; snaga = 300 W; [Fe<sup>2+</sup>] = 0.05 mM; 0.5 g fly ash = 13.3 mM total Fe; 0.5g pyrite ash = 33.5 mM total Fe).

đenju sa ostalim, najefikasnija kombinacija MZ sa Fenton procesom u obezbojavanju Rodamina B. Efekat povećane efikasnosti izražen je pri inicijalnoj brzini reakcije. Naime, nakon samo 2 min reakcije postignut procenat uklonjene boje iznosio je 90%, što je za približno 12% veća efikasnost u odnosu efikasnost postignutu primenom MZ/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ovaj rezultat smatra se značajnim imajući u vidu da su homogeno katalizovane Fenton reakcije u najvećem broju slučajeva brže u odnosu na reakcije sa učešćem heterogenih katalizatora [32]. Pored toga, navedena razmatranja jasno ukazuju na prednosti razvoja katalitičkog Fenton procesa, u kome se <sup>•</sup>OH generišu iz H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bez potrošnje ekvivalentne količine Fe<sup>2+</sup> ili drugih prelaznih metala.

### Analiza kinetike reakcije obezbojavanja

Analiza kinetike reakcije obezbojavanja vodenog rastvora Rodamina B izvršena je s ciljem dokaza razlike u brzini reakcije koja se postiže, a imajući u vidu različite koncentracije katalizatora primenjenih u datim tretmanima. Analiza je izvršena za prvih 10 min reakcije, kada se postiže skoro potpuno obezbojavanje (99,5%) primenom homogenog katalizatora i piritne izgoretine kao heterogenog Fenton katalizatora. Dalje odvijanje reakcije smatra se neisplativim sa aspekta troškova tretmana.

Za analizu kinetike obezbojavanja korišćen je matematički model prikazan jednačinom (10) [33]. Ovim modelom se na opšti način može opisati kinetika reakcije, i kao takav je izabran budući da se ceo proces ne može opisati jednostavnom kinetikom reakcije:

$$\frac{A_t}{A_0} = 1 - \left(\frac{t}{m+bt}\right) \tag{10}$$

gde je  $A_t$  vrednost dobijena nakon određenog vremena t (min),  $A_0$  početna vrednost apsorbancije u vremenu t = 0 na talasnoj dužini maksimalne apsorbance $\lambda = 553$  nm, b i m karakteristične konstante koje ukazuju na model reakcione kinetike i kapacitet procesa obezbojavanja.

Linearizovan oblik ove jednačine dat je jednačinom:

$$\frac{t}{1 - \left(\frac{A_t}{A_0}\right)} = m + bt \tag{11}$$

Vrednosti apsorbancije dobijene za obezbojavanje svim primenjenim kombinacijama procesa u prvih 10 min reakcije korišćeni su u jednačini (11), a rezultati su prikazani na slici 8.

Jednačina (12), koja je izvedena iz jednačine (11), korišćena je za određivanje koeficijenata *b* i *m*.

$$\frac{d(\frac{A_t}{A_0})}{dt} = -\frac{m}{(m+bt)^2}$$
(12)

Prava linija sa odsečkom m i nagibom b dobijena je crtanjem  $t/(1 - (A_t/A_0))$  naspram t. Za kraći vremenski period reakcije, jednačina (12) može se napisati:

$$\frac{d(\frac{A_t}{A_0})}{dt} = -\frac{1}{m}$$
(13)



Slika 8. Veza između t/(1-( $A_t/A_0$ )) i vremena, t, reakcije obezbojavanja Rodamina B. Figure 8. Relationship between t/(1-( $A_t/A_0$ )) and time, t, for the decolorization of Rhodamine B.

0,998

0,995 0,999

Table 3. Coefficients for the kinetic model							
Obezbojivač	b	т	$r^2$				
MZ/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,192	0,465	0,993				

0,985

1,173

0,991

Tabela 3. Koeficijenți modela kinetike; eksperimentalni uslovi [Rodamin B] = 0,2 mM; pH 3,2; temperatura 85 °C; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 80 mM;
snaga = 300 W; [Fe <sup>2+</sup> ] = 0,05 mM; 0,5 g leteći pepeo = 13,3 mM ukupno Fe; 0,5 g piritna izgoretina = 33,5 mM
Table 3. Coefficients for the kinetic model

Veće vrednosti 1/m ukazuju na veću inicijalnu brzinu reakcije obezbojavanja. Konstante kinetike, m i b, i koeficijenti determinacije kinetičkog modela prikazani su u tabeli 3.

Dobijeni rezultati regresije sa visokim vrednostima  $r^2$ , od 0,993 do 0,999 potvrđuju mogućnost korišćenja modela iz jednačine (10) za analizu kinetike obezbojavanja Rodamina B primenjenim tehnikama. Na osnovu vrednosti 1/m, ispitani integrisani procesi mogu se prema inicijalnoj brzini reakcije postaviti u sledeći redosled: MZ/piritna izgoretina/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>MZ/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>MZ/leteći pepeo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Posmatrajući sa aspekta primenjene koncentracije katalizatora, jasno je da je u procesu u kome se koristi piritna izgoretina i koji je imao najveću inicijalnu brzinu reakcije znatno viša koncentracija gvožđa (33,5 mM) u odnosu na koncentraciju homogenog katalizatora (0,05 mM). Imajući u vidu da se radi o otpadnom materijalu, ova razlika ne igra važnu ulogu u analizi troškova tretmana. Podaci se mogu iskoristiti u smislu koja je koncentracija tj. masa piritne izgoretine potrebna da bi se postigla najmanje ista ili veća brzina reakcije koja se postiže primenom određenih koncentracija čiste hemikalije kao izvora homogenog katalizatora.

### ZAKLJUČAK

 $MZ/Fe^{2+}/H_2O_2$ 

MZ/leteći pepeo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

MZ/piritna izgoretina/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

U prvom delu ovog rada izvršeno je ispitivanje efikasnosti primene MZ, konvencionalnog zagrevanja, vodonik-peroksida, kao i kombinacije MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i konvencionalno zagrevanje/H2O2 u obezbojavanju sintetičkog vodenog rastvora Rodamina B. MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> je pokazao prednost u smislu efikasnosti obezbojavanja Rodamina B u odnosu na ostale primenjene tretmane. Optimalni uslovi MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri kojima je postignuta efikasnost 99,5% nakon 30 min reakcije: [Rodamin B] = 0,2 mM; pH 3,2; temperatura 85 °C;  $[H_2O_2] = 80$  mM; snaga = = 300 W.

U drugom delu rada, ispitivana je mogućnost unapređenja MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana primenom Fenton katalizatora. Korišćena je čista hemikalija kao izvor homogenog katalizatora i leteći pepeo i piritna izgoretina kao heterogeni katalizatori. Rezultati eksperimentalnih istraživanja su ukazali da se najveća efikasnost obezbojavanja (100%) nakon 30 min reakcije postiže pri inicijalnoj koncentraciji homogenog katalizatora 0,05 mM

Fe<sup>2+</sup> i pri dodatku 0,5 g (13,3 mM ukupno Fe) letećeg pepela, odnosno 0,5 g (33,5 mM ukupno Fe) piritne izgoretine. Ispitani integrisani procesi se mogu prema inicijalnoj brzini reakcije, u prvih 10 min, postaviti u sledeći redosled: MZ/piritna izgoretina/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>MZ/Fe<sup>2+</sup>/ /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>MZ/leteći pepeo/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>MZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. U realnim uslovima, dobijeni podaci ovog istraživanja se mogu iskoristiti u smislu sticanja saznanja koja je koncentracija tj. masa piritne izgoretine potrebna da bi se postigla najmanje ista ili veća brzina reakcije koja se postiže primenom određenih koncentracija čiste hemikalije kao izvora homogenog katalizatora i na taj način smanje troškovi tretmana.

0,223

0,421

0,136

#### Zahvalnost

Istraživanja su finansirana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Projekat III43005 i TR37004).

### LITERATURA

- [1] F.I. Hai, K. Yamamoto, K. Fukushi, Hybrid treatment systems for dye wastewater, Crit. Rev. Env. Sci. Tech. 37 (2007) 315-377.
- Q. Husain, Potential applications of the oxidoreductive [2] enzymes in the decolorization and detoxification of textile and other synthetic dyes from polluted water: a review, Crit. Rev. Biotechnol. 26 (2006) 201-221.
- B. Gozmena, B. Kayana, A.M. Gizir, A. Hesenov, Oxi-[3] dative degradations of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods, J. Hazard. Mater. 168 (2009) 129-36.
- [4] T. Sauer T, G.C. Neto, H.J. Jose, R.F.P.M. Moreira, Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in TiO<sub>2</sub> slurry reactor, J. Photoch. Photobio. A 149 (2002) 147-154.
- P. Nigam, G. Armour, I.M. Banat, D. Singh, R. Marchant, [5] Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues, Bioresource Technol. 72 (2000) 219-226.
- W.G. Kuo, Decolorizing dye waste-water with Fenton [6] reagent, Wat. Res. 26 (1992) 881-886.
- G.E. Walsh, L.H. Bahner, W.B. Horning, Toxicity of textile [7] mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes, Environ. Pollut. A 21 (1980) 169--179.

- [8] M.J. Martin, A. Artola, M.D. Balaguer, M.Rigola, Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions, Chem. Eng. J. 94 (2003) 231–239.
- [9] H. Fatima, M.A. AlHamedi, S. Rauf, A. Salman, Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/ /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Desalination **239** (2009) 159–166.
- [10] D.R. Stanisavljev, Fizičkohemijski procesi u mikrotalasnom polju, Hem. Ind. 63 (2009) 489–497.
- [11] X. Bi, P.Wang, C. Jiao, H. Cao, Degradation of remazol golden yellow dye wastewater in microwave enhanced ClO<sub>2</sub> catalytic oxidation process, J. Hazard. Mater. **168** (2009) 895–900.
- [13] J. Hong, N. Ta, S.G.Yang, Microwave-assisted direct photolysis of bromophenol blue using electrodeless discharge lamps, Desalination 214 (2007) 62–69.
- [14] Y.-J. Cai, L.-N. Lin, D.-S. Xia, Q.-F. Zeng, H.-L. Zhu, Degradation of Reactive Brilliant Red X-3B Dye by Microwave Electrodeless UV Irradiation, Clean – Soil Air Water 39 (2011) 68–73.
- [15] Y. Shiying, W. Ping, Y. Xin, W. Guang, Z. Wenyi, S. Liang, A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: microwave-activated persulfate oxidation, J. Environ. Sci. **21** (2009) 1175–1180.
- [16] Y.M. Ju, S.G. Yang, Y.C. Ding, C. Sun, C.G. Gu, Z. He, C. Qin, H. He, B. Xu, Microwave-enhanced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based process for treating aqueous malachite green solutions: Intermediates and degradation mechanism., J. Hazard. Mater. **171** (2009) 123–132.
- [17] Z.-H. Liu, C.-Y. Tao, J. Du, D.-G. Sun, B.-Z. Li, Microwaveassisted Fenton-like decolorization of methyl orange solution using chromium compounds, J. Chongqing Univ. Eng. Ed. 3 (2008) 165–170.
- [18] C.Y. Tao, Z.H. Liu, J. Du, Microwave induced decolorization of methyl orange solution with fly ash, J. Centr. South Univ.Technol. Engl. Ed. **13** (2006) 175–178.
- [19] B. Cuiping, X. Xiangfeng, G. Wenqi, F. Dexin, X. Mo, G. Zhongxue, X. Nian, Removal of rhodamine B by ozonebased advanced oxidation process, Desalination 278 (2011) 84–90.
- [20] M. Dalmacija, M.Prica, B. Dalmacija, S. Rončević, Lj. Rajić, Correlation between the Results of Sequential Extraction and Effectiveness of Immobilization Treat-

ment of Lead- and Cadmium-Contaminated Sediment, Scientific World Journal **10** (2010) 1–19.

- [21] M. Bečelić-Tomin, M. Dalmacija, B. Dalmacija, Lj. Rajić, D. Tomašević, Degradacija industrijske azo boje u vodenom rastvoru primenom heterogenog Fenton procesa (leteći pepeo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Hem. Ind **66**(4) (2012) 487–496.
- [22] L. Zhang, X. Guo, F. Yan, M. Su, Y. Li, Study of the degradation behaviour of dimethoate under microwave irradiation, J. Hazard. Mater. **149** (2007) 675–679.
- [23] R.G. Meredith, Handbook of Industrial Microwave Heating, IEEE, London, 1998.
- [24] J.P. Li, X. Zhang, Z.H. Ai, F.L. Jia, L.Z. Zhang, Efficient visible light degradation of rhodamine B by a photoelectrochemical process based on a Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoplate film electrode, J. Phys. Chem. C **111** (2007) 6832–6836.
- [25] N. Remya, J.G. Lin, Current status of microwave application in wastewater treatment – A review, Chem. Eng. J. 166 (2010) 797–813.
- [26] H. Zheng, H. Zhang, X. Sun, P. Zhang, T. Tshukudu, G. Zhu, The catalytic oxidation of malachite green by the microwave Fenton processes, Water Sci. Technol. 62 (2010) 1304–1311.
- [27] Y.M. Ju, S.G.Yang, Y.C. Ding, C. Sun, C.G. Gu, Z. He, C. Qin, H. He, B. Xu B, Microwave-enhanced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based process for treating aqueous malachite green solutions: Intermediates and degradation mechanism, J. Hazard. Mater. **171** (2009) 123–132.
- [28] B.R. Prasannakumar, I. Regupathi, T. Murugesan, An optimization study on microwave irradiation decomposition of phenol in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, J. Chem. Technol. Biot. 84 (2008) 83–91.
- [29] J. Hong, N. Yuan, Y. Wang, S. Qi, Efficient degradation of Rhodamine B in microwave-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system at alkaline pH, Chem. Eng. J. **191** (2012) 364–368.
- [30] F.H. Al Hamedi, M.A.Rauf, S.S.Ashraf, Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Desalination 238 (2009) 159–166.
- [31] N. Yuan, J.Hong, The research on Rhodamine B degradation in MW/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system under alkaline environment, Appl. Mech. Mater. **105–107** (2012) 1505–1508.
- [32] A.N. Soon, B.H. Hameed, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, J. Water Reuse Desalination 269 (2010) 1–15.
- [33] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, F. Ghanbary, A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process, J. Hazard. Mater. **148** (2007) 98–102.

### SUMMARY

# APPLICATION OF PYRITE ASH IN THE MICROWAVE FENTON PROCESS OF DECOLORIZATION OF SYNTHETIC COLOR SOLUTION

Milena R. Bečelić-Tomin, Božo D. Dalmacija, Dragana D. Tomašević, Jelena J. Molnar, Ljiljana M. Rajić

University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Novi Sad, Serbia

### (Scientific paper)

The aim of this study is to investigate the possibility of fly ash and pyrite ash applications as Fenton catalysts in the advancement of the microwave/hydrogen peroxide (MW/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) treatment in the Rhodamine B decolorization process. At the same time, a comparison of the influence of these heterogeneous catalysts with the homogeneous Fenton catalyst on the decolorization process was conducted. The influence of the catalyst was tracked in previously optimized conditions MW/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:[Rhodamine B] = 0.2 mM; pH 3.2; temperature 85 °C; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 80 mM; power = 300 W. Under such conditions, an efficiency of 99.5% was achieved after 30 min of reaction time. The same efficiency was achieved through the application of MW/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and MW/pyrite ash/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> after only 10 min of reaction time. The order of the tested integrated processes according to the initial reaction rate is as follows: MW/Fe<sup>2+/</sup>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>MW/fly ash/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>MW/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The results of this study present a basis for further research and optimization of water solution decolorization process through pyrite ash with MW and hydrogen peroxide application.

*Keywords*: Microwave • Hydrogen-peroxide • Rhodamine B • Decolorization • Fenton catalyst • Pyrite ash