

امکان‌سنجی استفاده از روش‌های اکسایش پیشرفته برای تصفیه آب و فاضلاب

آرش رحیمی‌ممقانی، اسماعیل فاتحی‌فر*، امن‌اله عبادی، جعفر سلطان محمدزاده

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، مرکز تحقیقات مهندسی محیط زیست

پیام‌نگار: fatehifar@sut.ac.ir

چکیده

پسماندهای آلی حاصل از فعالیتهای صنعتی و تجاری با توجه به مسائل بهداشتی و زیست‌محیطی همواره مورد توجه متخصصان محیط زیست بوده است. در این میان، فرایندهای اکسایش پیشرفته گزینه‌ای مناسب جهت حذف و از بین بردن این آلاینده‌ها شناخته شده‌اند. در این مقاله، فرایندهای اکسایش پیشرفته از جمله روش‌های مبتنی بر استفاده از ازن، آب اکسیژنه، اشعه ماوراء بنفش، ازناسیون در حضور کاتالیست‌های مختلف مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته و این روش‌های مختلف از نظر بازدهی و راندمان حذف آلاینده‌ها، شرایط عملیاتی و محدوده کاربرد آنها و نیز جنبه‌های اقتصادی مورد مقایسه قرار گرفته و شرایط استفاده از آنها مشخص شده است.

کلمات کلیدی: فرایندهای اکسایش پیشرفته، ازن، آب اکسیژنه، ماوراء بنفش، اکسیداسیون فتوکاتالیزوری

۱- مقدمه

پسماندهای آلی حاصل از فعالیتهای تجاری، نظامی و صنعتی یکی از بزرگترین چالش‌های موجود برای مهندسين محیط زیست بشمار می‌روند. فرایندهای پیشرفته اکسایش^۱ گزینه‌هایی مناسب در مقایسه با سوزاندن پسماندها، که زیان‌های بسیاری را به همراه دارند، می‌باشند [۱الی۴]. سوزاندن، یک گزینه مناسب به جای دفن زباله به نظر می‌رسد؛ اما همانطوری که در حال حاضر نیز رایج است و با توجه به

انتشار ترکیبات سمی نظیر پلی‌کلرینیتد دای‌بنزوفوران‌ها^۲ و پلی‌کلرینیتد دای‌بنزودی‌اکسین‌ها^۳ و از طریق انتشار گازهای خروجی از زباله سوزها یا خاکستر فرار در محیط زیست، سوزاندن ممکن است باعث مشکلات جدی گردد. روش‌های اکسایش پیشرفته بطور کلی با یکی از دو روش زیر انجام می‌شوند:

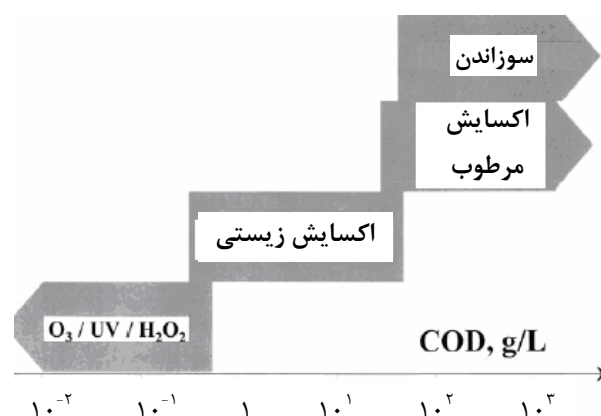
۱- اکسایش با اکسیژن در محدوده دمایی مابین شرایط محیطی و شرایط موجود در زباله سوزها و فشار ۱-۲۰ مگا پاسکال.

2. Polychlorinated Dibenzofurans
3. Polychlorinated Dibenzodioxins

1. Advanced Oxidation Processes

غیر انتخابگر است که خیلی سریع با ترکیبات شیمیایی ترکیب می‌گردد. در جدول (۱) قدرت اکسیدکننده‌های مختلف نسبت به کلر آورده شده است. ثابت‌های سرعت واکنش مولکول ازن با ترکیبات آلی مختلف نیز در جدول (۲) درج شده است. این ثابت‌های سرعت، واکنش در دامنه بسیار وسیع از 10^{-1} تا 10^{-2} $M^{-1}S^{-1}$ متغیر می‌باشند. بعد از تولید شدن، رادیکال‌های هیدروکسیل تقریباً به همه ترکیبات آلی حمله می‌کنند. بسته به طبیعت نوع ماده آلی، دو نوع حمله اولیه ممکن می‌باشد: رادیکال هیدروکسیل می‌تواند یک اتم هیدروژن را از ماده آلی جدا کند مثل آلکان‌ها یا الکل‌ها، یا می‌تواند به آلایندگی‌هایی نظیر الفین‌ها یا ترکیبات آروماتیک اضافه شود.

۲- استفاده از اکسیدکننده‌های قوی مثل ازن (O_3) یا آب اکسیژنه (H_2O_2) یا فتون‌هایی که قادر به تولید محصولات جانبی با واکنش‌پذیری قوی (رادیکال‌های هیدروکسیل) می‌باشند. روش‌های سوزاندن زباله‌ها و روش‌های پیشرفته اکسایش، روش‌هایی موازی نیستند. بلکه هر کدام در محدوده‌های مختلف غلظتی بکار می‌روند. در شکل زیر محدوده این روش‌ها ارائه شده است. در سال ۱۹۸۷، گلکز^۱ اکسایش‌های پیشرفته را به عنوان فرایندهای تصفیه آب، در دما و فشار محیط شامل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل که به اندازه کافی در زلال‌سازی آب مؤثرند را معرفی کرد [۱]. رادیکال هیدروکسیل (OH) یک اکسیدکننده شیمیایی قوی و



شکل ۱- محدوده استفاده از روش‌های مختلف از بین بردن آلایندگی‌ها بر اساس اکسیژن مورد نیاز شیمیایی [۵]

جدول ۱- قدرت اکسیدکننده نسبی گونه‌های مختلف [۲-۳]

ماده اکسیدکننده	قدرت اکسیدکننده نسبت به کلر
کلر	۱
اسید هیپو کلرو	۱/۱
پر منگنات	۱/۲۴
آب اکسیژنه	۱/۳۱
ازن	۱/۵۲
اکسیژن اتمی	۱/۷۸
رادیکال هیدروکسیل	۱/۰۵
دی اکسید تیتانیوم با روزه‌های دارای بار مثبت	۲/۳۵

1. Glaze

جدول ۲- ثابت‌های سرعت واکنش ($k, M^{-1} S^{-1}$) ازن و رادیکال هیدروکسیل [۴]

ماده آلی	ازن	رادیکال هیدروکسیل
آلکن‌های کلر دار	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^{-9} - 10^{-11}$
فنل‌ها	10^{-3}	$10^{-9} - 10^{-10}$
ماده آلی حاوی نیتروژن	$10^{-1} - 10^{-2}$	$10^{-8} - 10^{-10}$
آروماتیک‌ها	$1 - 100$	$10^{-8} - 10^{-10}$
کتون‌ها	۱	$10^{-9} - 10^{-10}$
الکل‌ها	$0.1 - 1$	$10^{-8} - 10^{-9}$

می‌گردند. ازن در ترکیبات آلی معمولاً به نیترات یا ازن آزاد اکسیده می‌شود. سولفور به سولفات، سیانید به سیانات و سپس به CO_2 و NO_3^- یا احتمالاً N_2 اکسید می‌گردند. از آن جایی که پیوند دو گانه به حمله هیدروکسیل مستعدتر است از جدول (۲) می‌توان ملاحظه کرد که آلکین‌های کلردار شده به طور خیلی مؤثرتر قابل حذف می‌باشند. مولکول‌های اشباع شده مانند آلکان‌ها با سرعت خیلی آهسته ترکیب می‌گردند، بنابراین به دشواری اکسید می‌شوند. اکسایش‌های پیشرفته برای تخریب آلاینده‌های آلی حل شده مثل هیدروکربن‌های حاوی هالوژن (تری کلرو اتان، تری کلرو اتیلن)، ترکیبات آروماتیکی (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، زایلن یا BTEX)، پنتا کلرو فنل (PCP)، نیتروفل‌ها، مواد شوینده، آفت‌کش‌ها و غیره مناسب هستند. همچنین اکسایش‌های پیشرفته می‌توانند برای اکسیدکردن ترکیبات معدنی مثل سیانید، سولفید و نیتريت مورد استفاده قرار گیرند.

در مجموع، اکسایش‌های پیشرفته اگر در جهت صحیح به کار روند، فرصت خوبی جهت کاهش غلظت آلاینده‌ها از ۱۰۰ ppm تا کمتر از ۵ ppb را باعث می‌گردند. به همین جهت آنها را فرایندهای تصفیه آب در قرن ۲۱ می‌نامند.

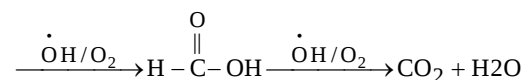
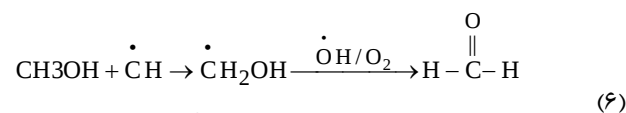
تعداد کمی از اکسایش‌های پیشرفته به طور جامع تحت شرایط آزمایشگاهی بررسی شده‌اند. برای بسیاری، مکانیسم‌های شیمیایی کامل ناآشکار است و تعداد معدودی آزمون‌های پیوسته بطوری که تمامی فرایند به صورت جدی مورد ارزیابی قرار گیرد، اجرا شده‌اند. علاوه بر این، کاربردهای عملی اکسایش‌های پیشرفته، بیشتر توسط شرکت‌های سازنده مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

از طرف دیگر، تعداد کمی از اکسایش‌های پیشرفته برای مدت

واکنش رایج، جدا شدن اتم هیدروژن جهت آغاز فرایند اکسایش زنجیره‌ای رادیکالی می‌باشد.



برای مثال، واکنش با متانول به شرح زیر انجام می‌گیرد:



حمله توسط رادیکال OH، در حضور اکسیژن، یک مجموعه پیچیده از واکنش‌های اکسایشی را شروع می‌کند که منجر به معدنی شدن ترکیب آلی می‌شود. روند کامل این واکنش‌ها هنوز آشکار نیست. برای مثال، ترکیبات آلی کلردار شده، ابتدا به واسطه‌هایی مثل آلدئیدها و اسیدهای کربوکسیلیک و نهایتاً به H_2O ، CO_2 و یون کلر اکسید

۳- روش‌های غیر فتوشیمیایی

چهار روش جهت تولید رادیکال‌های هیدروکسید بدون استفاده از انرژی نورانی موجود است. دو نوع از این روش‌ها، شامل واکنش ازن می‌باشد در حالی که در روش‌های دیگر، از یون‌های Fe^{2+} به عنوان کاتالیست استفاده می‌کنند. این روش‌ها، از ناسیون در مقادیر pH بالا ($pH > 8/5$) و ازن با آب اکسیژنه، ازن و کاتالیست، و سیستم فنتون است.

۳-۱- ازناسیون در pH بالا

وقتی pH افزایش می‌یابد، تجزیه ازن در آب بیشتر می‌شود. برای مثال، در $pH = 10$ ، نیمه عمر ازن در آب کمتر از یک دقیقه است. اکسایش مواد آلی ممکن است به علت ترکیب واکنش‌ها با ازن مولکولی و نیز با رادیکال OH رخ دهد [۶].

واکنش بین یون‌های هیدروکسیل و ازن منجر به تشکیل رادیکال سوپراکسید آنیونی $O_2^{\bullet -}$ و رادیکال هیدروکسی پروکسیل $OH_2^{\bullet}$ می‌گردد. با واکنش بین ازن و رادیکال سوپراکسید آنیونی رادیکال $O_3^{\bullet -}$ تشکیل می‌گردد که سریعاً تجزیه شده و رادیکال OH تولید می‌کند. به طور خلاصه، سه مولکول ازن، دو رادیکال OH تولید می‌کند [۶].



بی‌کربنات و کربنات نقش مهمی به عنوان رابینده رادیکال OH در سیستم‌های طبیعی ایفا می‌کنند. محصولات واکنش بین رادیکال OH و یون‌های کربنات یا بی‌کربنات، رادیکال‌های غیرفعال کربنات یا بی‌کربنات می‌باشند که فعل و انفعالات زیادی با ازن یا ترکیبات آلی ندارند. ترشیو بوتیل الکل (TBA) در صورت موجود بودن، واکنش‌های زنجیره‌ای را متوقف می‌کند.

سرعت حمله توسط رادیکال‌های OH 10^6 تا 10^9 برابر سریع‌تر از سرعت واکنش مشابه برای مولکول ازن می‌باشد [۲]. بیشترین هزینه عملیاتی برای فرایند اکسایش ازن هزینه الکتریسیته جهت تولید ازن است. انرژی مورد نیاز برای اختلاط ازن با هوا، به عنوان گاز خوراک بین $22 \text{ kWh/Kg } O_3$ تا $33 \text{ kWh/Kg } O_3$ در نوسان است [۲]. این انرژی مورد نیاز برای تولید ازن از اکسیژن خالص بین $12 \text{ kWh/Kg } O_3$

زمان‌های طولانی استفاده شده‌اند تا اعتبار وسایل و هزینه‌های واقعی بتواند ارزیابی گردد. یکی از پایه‌گذاران در زمینه کاربردی عملی اکسایش‌های پیشرفته کمپانی سولارچم^۱ کانادا می‌باشد. لیست منابع این کمپانی بالغ بر بیش از ۵۰ رقم تأسیسات مجهز به سیستم‌های O_3/H_2O_2 , UV/ H_2O_2 , UV گوناگونی را در فرایند تصفیه آب، آب‌های زیرزمینی، و آب آشامیدنی تصفیه می‌کنند.

سیستم O_3/H_2O_2 برای حذف آترازین^۲ از آب رودخانه سین^۳ در پاریس در مقیاس $5000 \text{ m}^3/\text{hr}$ ، مورد استفاده قرار گرفته است [۲]. فرایند تصفیه توسط سیستم UV در واحدهای تصفیه آب آشامیدنی در سراسر جهان مورد استفاده قرار می‌گیرد. بسیاری از باکتری‌ها و ویروس‌ها غیرفعال شده و ترکیبات آلی بیشتری در اثر تشعشعات UV تجزیه می‌گردند.

با این حال، دانش فنی مکانیسم واقعی اکسایش‌های پیشرفته هنوز کاملاً روشن نیست. اکسایش‌های پیشرفته به عنوان ابزاری مهم در مهندسی محیط زیست در زمینه آب و فاضلاب شناخته شده‌اند. مکانیسم واکنش، بازده نسبی اکسایش‌های پیشرفته مختلف و مدلسازی ریاضی آنها موضوع و بحث امروزه مهندسی محیط زیست می‌باشد.

۲- روش‌های اکسایش پیشرفته

چندین روش مختلف جهت تولید رادیکال‌های OH وجود دارد. این روش‌ها شامل روش‌های فتوشیمیایی و غیرفتوشیمیایی می‌باشند.

۱- ازناسیون در pH بالا ($pH > 8/5$)

۲- ازن و آب اکسیژنه (O_3/H_2O_2)

۳- ازن و کاتالیست ($O_3/\text{Catalyst}$)

۴- فنتون (H_2O_2/Fe^{2+})

۵- O_3/UV

۶- H_2O_2/UV

۷- $O_3/H_2O_2/UV$

۸- فوتوفنتون / سیستم‌های شبیه فنتون

۹- اکسایش فتوکاتالیستی (UV/TiO_2)

1. Solarchem Environmental System

2. Atrazine

3. Sein

تا 18 kWh/Kg O_3 در نوسان است که باید به آن هزینه اکسیژن اضافه گردد.

۳-۲- ازن و آب اکسیژنه ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

افزودن آب اکسیژنه به ازن چرخه تجزیه ازن را آغاز کرده، باعث تشکیل رادیکال‌های OH می‌شود [۶].



واکنش در طی مسیر غیرمستقیم، که در بالا اشاره شد، ادامه می‌یابد و رادیکال‌های OH تولید می‌گردند [۷]. ترکیب مراحل واکنش مختلف نشان می‌دهد که مولکول‌های ازن دو رادیکال OH تولید می‌کنند.



پایلدرد^۱ و همکاران حذف آتزازین در آب تصفیه شده رود سین^۲ را بررسی کردند [۸]. نتایج، تخریب بهتری از آفت‌کش‌ها در آب تصفیه شده با ترکیب ازن - آب اکسیژنه نسبت به ازن را ارائه کردند. نسبت جرمی بهینه $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ از ۰/۳۵ تا ۰/۴۵ بود. کارایی فرایند بسته به میزان ازن، زمان تماس و خلصت کلیایی آب است. دوگت^۳ و همکاران در حین تصفیه آب دریاچه چولت^۴ نقطه شروع H_2O_2 را پایه‌گذاری کردند [۹]. بهترین کارایی زمانی بدست آمد که H_2O_2 بعد از اکسایش مواد خیلی فعال توسط ازن، اضافه شد.

کاربرد یک سیستم رادیکال، اکسایش مولکول‌های مقاوم را امکان‌پذیر می‌سازد. آب اکسیژنه یک اکسیدکننده نسبتاً ارزان و قابل دسترس می‌باشد. این اکسیدکننده توسط الکترولیز بی سولفات آمونیم تولید می‌شود. فرایند الکترولیتیک تقریباً 7 kWh/Kg بر یک کیلوگرم از H_2O_2 تولید شده برق مصرف می‌کند [۲].

۳-۳- ازن در حضور کاتالیست ($\text{O}_3/\text{Catalyst}$)

مورد دیگر جهت تسریع واکنش‌های ازناسیون کاربرد کاتالیست‌های همگن و ناهمگن است. چندین اکسید و یون فلزی

($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3\text{-Me}, \text{MnO}_2, \text{Ru/CeO}_2, \text{TiO}_2\text{-Me}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$) بررسی شده‌اند و بعضی مواقع یک پیشرفت مؤثر در تجزیه و ترکیب مورد نظر به دست آمده است، هر چند که مکانیسم واکنش در بسیاری از موارد نامعلوم باقی مانده است. کرتز^۵ و همکاران، اکسایش پیشرفته کلروبنزن در فاضلاب، به علاوه در محلول‌های نمونه با استفاده از یون‌های آهن و منگنز به عنوان کاتالیست‌های ناهمگن را مطالعه کرده‌اند [۱۰].

آنها به این نتیجه رسیدند که کاهش کل کربن آلی و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی فاضلاب، بازده بیشتری با سیستم ازن - کاتالیست نسبت به اکسایش با ازن در مقادیر pH بالا دارد. سیستم‌های $\text{O}_3/\text{Fe(II)}$ و $\text{O}_3/\text{Mn(II)}$ در حذف ترکیبات ارگانو کلراید بسیار مؤثرتر از سیستم‌های $\text{O}_3/\text{Fe(III)}$ و سیستم‌های با pH بالا و O_3 بودند.

بررسی لیتنر^۶ و همکاران، ازناسیون کاتالیستی یک آلانده نمونه، اسید سوسونیک را شامل می‌شد که بندرت با ازن تنها اکسیده می‌گردد [۱۱]. Ru/GeO_2 به عنوان کاتالیست به کار رفت. لوگبه^۷ و همکاران، ازناسیون کاتالیستی با استفاده از $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ و خاک رس به عنوان تقویت‌کننده برای کاتالیست‌های فلزی را بررسی کردند. اسید سالیسیک به عنوان نمونه انتخاب شد. برخلاف ازناسیون (به تنهایی)، اندازه‌گیری TOC حذف کامل مواد آلی را در ازناسیون کاتالیستی نشان داد [۱۲].

پیلارد^۸ و همکاران بازدهی ازناسیون کاتالیستی O_3/TiO_2 با ازناسیون ساده و نیز ترکیب $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ را مقایسه کردند. نتایج نشان داد که سیستم O_3/TiO_2 در خصوص فرایند کاهش کل کربن آلی، بیشترین بازدهی را داشت [۱۳].

سیستم‌های ازن - کربن فعال گرانولی مورد خاص از ازناسیون کاتالیستی بشمار می‌رود. موضوع خیلی مهم استفاده از این سیستم‌ها جهت تجزیه ترکیبات بیو-مقاوم^۹ (برای مثال آفت‌کش‌ها) می‌باشد [۱۴]. استفاده از کربن فعال گرانولی به عنوان کاتالیست جهت تشکیل رادیکال‌های آزاد در آب ازنیزه شده کمتر بررسی شده و بعضی از نتایج کاملاً متناقض می‌باشد.

کپتیجن^{۱۰} اکسایش مواد آلی مقاوم به روش‌های اکسایش زیستی را در

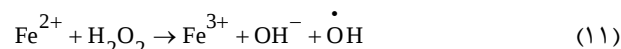
5. Corts
6. Leitner
7. Legube
8. Pillard
9. Biorefractory
10. Kaptijn

1. Paillard
2. Seine
3. Duguet
4. Cholet

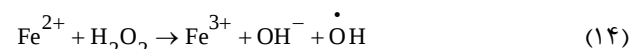
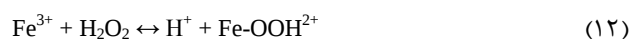
ستون از ناسیون پر شده با لایه کربن فعال گرانولی توسط رادیکال‌هایی $O_2^{\cdot-}$, $O_2^{\cdot-}$, $O_3^{\cdot-}$ در سطح ذرات کربن را تشریح کرد [۱۵]. این فرایند از سال ۱۹۹۲ به صورت تجاری با مصرف ۱/۷ گرم ازن بر یک کیلوگرم COD حذف شده در اشل صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است.

۴-۳- سیستم فنتون (H_2O_2/Fe^{2+})

فرایند فنتون توسط فنتون بیش از یک صد سال قبل برای اکسایش اسید مالئیک گزارش شده است [۱۶].



ثابت سرعت برای واکنش یون فروس (Fe^{2+}) با آب اکسیژنه خیلی زیاد است و $Fe(II)$ در عرض چند ثانیه تا چند دقیقه در حضور مقادیر زیادی از آب اکسیژنه به $Fe(III)$ اکسید می‌گردد. آب اکسیژنه به صورت کاتالیزوری توسط $Fe(III)$ تجزیه شده و دوباره طبق واکنش‌های ۱۲ تا ۱۴، رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌کند.



به همین منظور، اعتقاد بر این است؛ بیشترین تخریب پسماند یا آلاینده که توسط واکنشگر فنتون کاتالیزه می‌گردد تنها یک سیستم تخریب متشکل از ($Fe(III)/H_2O_2$) است، و عامل شیمیایی فنتون با آب اکسیژنه اضافی اساساً یک فرایند ($Fe(III)/H_2O_2$) [معروف به عامل شبیه فنتون] می‌باشد. پس یون فروس در عمل شیمیایی فنتون می‌تواند با یون فریک تعویض شود [۶].

نمک‌های آهن که به عنوان کاتالیزست جهت تخریب آب اکسیژنه عمل می‌کند، دوباره واکنش‌های بعدی را تولید می‌کنند. نشان داده شده است که عامل شیمیایی فنتون قادر به تجزیه فنل‌ها، نیتروبنزن، و آفت‌کش‌ها در فاز آب و قادر به کاهش COD در فاضلاب شهری است [۲۰-۱۷].

مزیت سیستم ($Fe(II)/H_2O_2$)، به عنوان اکسیدکننده جان‌شین، جهت آلاینده‌ها نیز بررسی شده است. نتایج به دست آمده گواه این موضوع است که پارا کلرو فنل و تری فلوراین به طور قابل ملاحظه‌ای تجزیه شده، در حالیکه هگزادکان بصورت ناقص تبدیل می‌گردند [۲۱].

بنابراین، فرایند فنتون جهت تولید رادیکال‌های OH خیلی مؤثر است، با وجود این برای تولید هر رادیکال OH یک مولکول Fe^{2+} مصرف می‌شود که نیازمند غلظت زیاد $Fe(II)$ می‌باشد.

روش مرسوم اکسیداسیون ترکیبات آلی توسط ازن یا آب اکسیژنه، در بسیاری از موارد مواد آلی را کاملاً به CO_2 و H_2O اکسید نمی‌کند [۲]. در بعضی از واکنش‌ها، محصولات فرعی اکسایش باقیمانده در محلول ممکن است که سمی یا حتی خیلی سمی‌تر از ترکیب اولیه باشد. اتمام کامل واکنش‌های اکسایش، می‌تواند با اضافه کردن واکنش با تشعشعات UV قابل دسترسی باشد.

تشعشعات خروجی لامپ‌های UV باید حداکثر ۲۵۴nm جهت بازدهی بیشتر همراه با ازن باشد. بسیاری از آلاینده‌های آلی انرژی UV را در دامنه (۲۰۰ تا ۳۰۰ nm) جذب می‌کند و به علت فتولیز مستقیم تجزیه شده یا برانگیخته گشته و با اکسیدکننده‌های شیمیایی زیادی، واکنش‌پذیر می‌گردد. با وجود این، لامپ‌های UV با توان مصرفی زیاد و تجاری، فقط ۱۵ درصد بازدهی انرژی دارند.

در سال‌های اخیر، لامپ‌های جدید اگزایمر^۱ با طول موج‌های انتشاری از ۱۷۲ nm تا ۲۲۲ nm جهت فتولیز مستقیم آب، که رادیکال‌های OH و H را تولید می‌کنند و در فرایند اکسایش با UV خیلی مؤثر هستند، ساخته شده‌اند [۲۲].

۴- روش‌های غیر فتو شیمیایی

۴-۱- ازن / تشعشعات UV (O_3/UV)

ازن تشعشعات UV را در طول موج ۲۵۴ nm ($\epsilon_{254nm} = 3300 \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$) ضریب خاموشی) را براحتی جذب کرده، H_2O_2 را به عنوان یک محصول فرعی تولید می‌کند، که بعداً به رادیکال‌های OH تجزیه می‌شود [۶].



1. Excimer

۲-۴- آب اکسیژنه و اشعه UV (H₂O₂ / UV)

فتولیز مستقیم آب اکسیژنه منجر به تشکیل رادیکال‌های OH می‌گردد [۶].



همچنین HO₂⁻ که در تعادل اسیدی و بازی با آب اکسیژنه است، تشعشعات UV را در طول موج ۲۵۴ nm جذب می‌کند:



فرایند H₂O₂ / UV جهت تخریب کلروفنل و دیگر ترکیبات کلردار با موفقیت استفاده شده است [۲۸]. بیسچوف و همکاران نشان دادند که مولکول‌های آترازین، می‌توانند در حضور UV و آب اکسیژنه در نهایت به دی‌اکسیدکربن و آب تجزیه گردند [۲۹].

۳-۴- ازن و آب اکسیژنه و اشعه UV (O₃ / H₂O₂ / UV)

اضافه کردن H₂O₂ به فرایند O₃/UV تجزیه توسط ازن را سریعتر می‌کند و در نتیجه باعث افزایش سرعت تولید رادیکال‌های OH می‌گردد [۲]. در فرایندهایی که حاوی آلاینده‌هایی با جذب‌کننده‌های ضعیف تشعشعات UV هستند، بهتر است که آب اکسیژنه را مجزا، در لامپ UV اضافه کرد. اگر فتولیز مستقیم آلاینده‌ها، عامل مهمی نباشد O₃/H₂O₂ باید به عنوان جایگزینی برای فرایندهای فتو اکسایش در نظر گرفته شود.

هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری جهت سیستم‌های UV/O₃ و یا H₂O₂ بسته به سرعت جریان فاضلاب (انواع و غلظت آلاینده‌های موجود و مقدار لازم جهت عمل حذف) در بسیاری از موارد متغیر است. جدول (۴) نشان‌دهنده مقایسه هزینه‌های عملیاتی اکسایش‌های پیشرفته متفاوت می‌باشد.

۴-۴- فتو فنتون و سیستم‌های شبیه فنتون

وقتی یون‌های Fe²⁺ به فرایند (H₂O₂ / UV) افزوده می‌شوند، فرایند

لامپ‌های معمولی با فشار کم جیوه، بیش از ۸۰ درصد از انرژی‌شان را در این طول موج، تولید می‌کنند. بنابراین فتولیز ازن روشی گران جهت تولید آب اکسیژنه که متعاقباً به رادیکال‌های OH فتولیزه می‌گردند، به نظر می‌رسد. گرچه تجزیه فتوشیمیایی H₂O₂، شاید به تصور، ساده‌ترین روش برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل باشد، قابلیت جذب مولکولی کم H₂O₂ در ۲۵۴ nm ($\epsilon_{254nm} = 18/6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) بازدهی تولید رادیکال‌های OH را در محلول محدود می‌کند. جدول (۳) نشان می‌دهد که فتولیز ازن، رادیکال‌های بیشتری را نسبت به H₂O₂ / UV تولید می‌کند. قابلیت جذب H₂O₂ با استفاده از لامپ‌های UV در طول موج‌های کوتاه، افزایش می‌یابد. در عمل، توان لازم برای لامپ‌های UV فرایند فتولیز ازن در دامنه وات در مقابل کیلو وات برای فتولیز آب اکسیژنه است.

جدول ۳- تشکیل $\dot{OH}$ حاصل از فتولیز ازن و H₂O₂ [۲]

اکسید کننده	ضریب خاموشی	واکنش شیمیایی	مول رادیکال هیدروکسیل تشکیل شده به ازاء مول فتون
H ₂ O ₂	۲۰	H ₂ O ₂ → 2 OH	۰/۰۹
O ₃	۳۳۰۰	3 O ₃ → 2 OH	۲

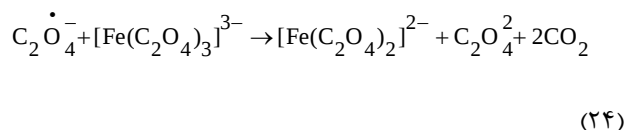
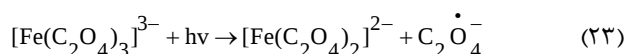
اگر محلول‌های آب حاوی ترکیبات آلی باشند که شدیداً اشعه UV را جذب می‌کنند، آنگاه، تشعشعات UV دیگر تأثیر چندانی روی ازن ندارد؛ زیرا ترکیبات فعال نوری مثل فنل^۱، زایلن‌ها^۲، غیره، ازن را در مقابل UV پنهان می‌کنند [۲۳ و ۲۴]. گرچه ترکیبات فنلیک توسط ازن براحتی اکسید می‌گردند، تبدیل کامل به حالت معدنی CO₂ و H₂O رایج نیست. استفاده از سیستم O₃/UV تبدیل کامل ترکیبات آلی حاوی زنجیره کوتاه مولکولی حالت معدنی طبق نظر گروول^۳ و تاکاهاشی^۴ می‌تواند امکان‌پذیر باشد [۲۵ و ۲۶].

پیتون^۵ و همکاران بازدهی سیستم O₃/UV برای حذف تتراکلرید اتیلن از آب در مقایسه با تنها، ازن و فتولیز را نشان دادند [۲۷].

1. Phenol
2. Xylenols
3. Gurol
4. Takahashi
5. Peyton

فریک و رادیکال هیدروکسیل بعدی را می‌کند، و بدین صورت چرخه ادامه می‌یابد.

۲- استفاده بهینه از کوانتوم‌های نوری: طیف جذب آب اکسیژنه فراتر از ۳۰۰ nm نمی‌باشد و ضریب جذب کمی، ماوراء ۲۵۰ nm دارد. از طرف دیگر، طیف جذب یون فریک و یا یون‌های هیدروکسی فریک تا نزدیک ناحیه همجوار UV مرئی ادامه می‌یابد و ضریب جذب کمتری دارد. بنابراین قادر به اکسایش فوتونی و تبدیل به حالت معدنی با نور مرئی می‌باشد. به عنوان یک کاتالیست فعال فوتونی، فری‌اگزالات^۳ می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. واکنش یون فوتونی آن اولین بار در ۱۸۳۳ کشف شد و بعداً به عنوان ابزاری جهت اندازه‌گیری شدت نور معرفی گردید. تابش‌دهی آن در محلول اسیدی، Fe(II) و دی اکسید کربن تولید می‌کند.

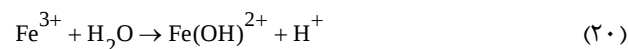


بازدهی کوانتومی تشکیل Fe(II) در حدود ۱/۲-۱ و مستقل از طول موج تابشی در دامنه ۲۵۰-۴۵۰ nm (UV مرئی) است و با افزایش بیشتر طول موج تابشی کاهش می‌یابد. فتولیز فری‌اگزالات یون فروز (آزاد یا به صورت ترکیب با اگزالات) تولید می‌کند که در ترکیب با آب اکسیژنه یک منبع دائمی واکنشگر فوتون است و رادیکال‌های هیدروکسیل فراهم می‌کند. تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل در فتولیز ترکیب آب اکسیژنه و فری‌اگزالات توسط صفارزاده - امیری روشن گردید [۳۲].

۴-۵- اکسایش فتو کاتالیزوری

اساس فتوکاتالیزور تحریک فوتونی جسم نیم‌رسانا می‌باشد. تحت

معمولاً اکسایش فتو فوتون نامیده می‌شود. در pH = ۳ کمپلکس $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ به خاطر محیط اسیدی تشکیل می‌گردد.



جدول ۴- هزینه‌های عملیاتی نسبی چند اکسیداسیون‌های

پیشرفته

فرایند	هزینه اکسیدکننده	هزینه UV
O ₃ /UV	بالا	معمولی
O ₃ /H ₂ O ₂	بالا	-----
H ₂ O ₂ /UV	معمولی	بالا
اکسیدکننده‌های فتوکاتالستی	خیلی کم	معمولی تا بالا

در معرض تماس با تشعشعات UV، کمپلکس بیشتر تخریب شده و $\text{OH}^\bullet$ و Fe^{2+} تولید خواهد کرد:



آشکار است که واکنش نوع فتو فوتون شدیداً به تشعشعات UV جهت تولید رادیکال‌های OH وابسته است. در حالت مطلوب، آلاینده‌های آلی می‌توانند کاملاً با تشعشعات UV مرئی به حالت معدنی تبدیل گردند. برای مثال سان^۱ و همکاران نشان دادند که تعدادی از علف‌کش‌ها، کاملاً توسط فرایند فتوفنتون به حالت معدنی تبدیل می‌شوند [۳۰]، و تبدیل کلروفنل به حالت معدنی به وسیله فرایند فتو فوتون توسط راپرت^۲ و همکاران بررسی شده است [۳۱].

افزایش بازدهی فوتون/واکنشگرهای شبیه فوتون با تشعشعات UV مرئی مربوط است به:

- ۱- کاهش فوتونی یون فریک: تابش‌دهی یون فریک (و یا هیدروکسید فریک) طبق واکنش ۲۲ یون فروز تولید می‌کند. یون فروز تولید شده با آب اکسیژنه ترکیب شده تولید یون

1. Sun
2. Ruppert

3. Ferrioxalate

تشعشعات UV یک جسم نیم رسانای مناسب ممکن است توسط فوتون‌های حاوی مقدار انرژی کافی جهت تولید نواررسانایی الکترون‌ها و روزه‌ها تحریک گردد. این حاملان انرژی قادر به القاء کاهش یا اکسایش می‌باشند و در سطح ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم ممکن است با ذرات جذب شده واکنش نشان دهند.



روزنه‌ها، حاوی پتانسیل اکسایش شدیداً مثبت هستند و بنابراین قادر به اکسید کردن تقریباً تمامی مواد شیمیایی می‌باشند. حتی اکسایش آب که موجب تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل می‌گردد می‌بایستی طبق واکنش ۳۲ امکان‌پذیر باشد.



در حقیقت استدلال‌های گوناگونی در راستای تشکیل رادیکال‌های OH توضیح داده شده است. با وجود این، به علت عمر کوتاه و واکنش‌پذیری شدید این رادیکال، هیچ مدرک تجربی جهت تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل تاکنون ارائه نشده است.

جذب اکسیژن توسط سطح محلول برای اکسایش فتوکاتالیزوری کافی است. به این معنی که جذب اکسیژن توسط فاز مایع مرحله محدودکننده سرعت فرایند نمی‌باشد.

دی‌اکسید تیتانیوم، در هر دو شکل آناتاز^۱ و روتایل^۲، یکی از اکسیدهای

فلزی با کاربرد زیاد در صنعت می‌باشد. حداکثر ضریب شکست آن در دامنه دید سبب بوجود آمدن پوسته‌های نازک شده، و کاربرد آن را به عنوان ماده رنگدانه امکان‌پذیر می‌سازد. از طرف دیگر، کاربرد آن به عنوان تقویت‌کننده یا به عنوان کاتالیسیت و خود فتوکاتالیسیت شناخته شده است. دی‌اکسید تیتانیوم نه تنها به عنوان کاتالیسیت عمل می‌کند، بلکه به عنوان تقویت‌کننده با فاز تقویت شده بکار می‌رود [۳۳]. دی‌اکسید تیتانیوم حاوی شکاف نوار انرژی ۳/۲ الکترون ولت است و به وسیله روشنایی UV با طول موج ۳۸۷/۵ nm می‌تواند فعال گردد. در سطح زمین، تشعشعات خورشیدی از طول موج ۳۰۰ nm شروع می‌شود. پس تنها ۵-۴٪ از انرژی خورشیدی که به سطح زمین می‌رسد در اصل می‌تواند به عنوان تشعشعات مستقیم و منتشرشده جهت دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان کاتالیسیت به کار رود [۳۴-۳۵].

در واقع همهٔ انواع مواد شیمیایی سمی به وسیله اکسایش فتوکاتالیزوری قابل تجزیه می‌باشند. هیدروکربن‌های هالوژن‌دار براحتی تجزیه می‌شوند. مولکول‌های آروماتیک نیز نسبتاً اکسید می‌شوند. فنل‌های حاوی کلرها نیز کاملاً اکسید شده و CO₂ و HCl، به عنوان محصولات نهایی، تولید می‌شوند. تبدیل رنگ‌ها، به حالت معدنی نیز با این روش امکان‌پذیر می‌باشد.

فعالیت تحقیق در دنیا در زمینه اکسایش فتوکاتالیزوری بیشتر مربوط به فاضلاب حاوی مواد آلی سمی و مقاوم معطوف گردیده است. با وجود این، اکسایش فتوکاتالیزوری و دیگر روش‌های اکسایش ممکن است نقش مهمی در مواجهه با نیازهای چالش‌انگیز جهت فناوری‌های تصفیه فاضلاب ایفا کنند.

مقدار pH اثر تعیین‌کننده‌ای دارد؛ زیرا بسیاری از خواص، نظیر حالت سطح ماده نیم رسانا، پتانسیل نوار مسطح ضریب تفکیک ماده آلی، همه شدیداً وابسته به pH هستند.

ماتریس محلول می‌تواند سرعت واکنش فتوکاتالیزوری یک ترکیب خاص را با چندین روش تحت تأثیر قرار دهد.

با وجود این، وان^۳ و همکاران دریافتند که در شرایط اسیدی با مقدار ۲ pH، اکسایش فتوکاتالیزوری فنل کارایی ندارد [۳۶]. سرعت تجزیه فنل با افزایش pH، افزایش یافته و حداکثر مقدار آن در pH= ۶/۵ می‌باشد. وقتی مقدار pH بیشتر افزایش می‌یابد سرعت تجزیه باز، کاهش می‌یابد. با وجود این، وقتی مقدار pH بالای

2. Rutile
3. Wan

1. Anatase

پیشرفته، اکسایش آنتراسن بصورت زیر بدست آمده است [۴۱].

$$(O_3/H_2O_2) = O_3 > (O_3/UV) > (O_3/H_2O_2/UV) > UV$$

اکسایش نیتروفل‌ها با ازن و ترکیب ازن با آب اکسیژنه و یا تشعشعات UV نیز توسط تراپیدو و همکاران بررسی شده است [۴۲]. همه این فرایندها قابلیت تخریب نیتروفل‌ها را داشته‌اند. ترکیبات ازن با UV یا H_2O_2 تجزیه نیتروفل‌ها را تسريع کرده و مصرف ازن را در pHهای کم، کاهش داد. ترکیب ازن با تشعشعات UV و آب اکسیژنه بیشترین سیستم مؤثر جهت تجزیه نیتروفل‌ها تعیین شده است:

$$(O_3/H_2O_2/UV) > O_3(pH=9/5) > (O_3/H_2O_2/UV) > O_3(pH=2/5)$$

جهت افزایش سرعت واکنش و کاهش مصرف ازن، مجموع $(O_3/H_2O_2/UV)$ ، قطعاً باید در مقادیر کم pH به کار رود.

از داده‌های ذکر شده در بالا، روشن است که بازدهی اکسایش‌های پیشرفته شدیداً به نوع ترکیب ماده وابسته است. گلیر و همکاران سعی کرده‌اند تا تجربه محققان را با نشان دادن مقادیر تئوریک اکسیدکننده‌های لازم جهت یافتن مقدار معین از رادیکال‌های OH تعمیم دهند [۱].

ترکیب (O_3/H_2O_2) روش مناسب جهت تولید رادیکال‌های OH است، قابلیت وفق دادن به تأسیسات ازناسیون را دارا می‌باشد و کمترین هزینه نسبی فرایند را بر اساس اکسایش OH دارد. ازناسیون در مقادیر زیاد pH کاربرد محدودی را شامل می‌شود. گرچه ترکیب O_3/UV جهت اجرا در مقیاس وسیع، دشوار به نظر می‌رسد؛ ولی می‌توان آنرا با موفقیت جهت سرعت‌های جریان کم به کار برد.

در ۱۰ سال گذشته، چندین مدل از اکسایش‌های پیشرفته که مکانیسم فرایند را دربرمی‌گیرند، ارائه شده است.

۶- مثال‌هایی از کاربرد عملی اکسایش پیشرفته

ازناسیون و ترکیبات آن با آب اکسیژنه و یا تشعشعات UV روش‌های عالی تصفیه برای ضایعات خطرناک می‌باشند. سیستم‌های (ازن/UV)، در مقیاس کامل، در پایگاه هوایی اوکلاهما واقع در امریکا جهت تصفیه سیانیدهای مرکب فلزی و مواد آلی مقاوم نصب شده است [۱].

۱۱ است، سرعت اکسایش فنل دوباره افزایش خواهد یافت.

به طور کلی مقدار بهینه pH برای بیشتر اکسایش فتوکاتالیزوری شدیداً به خاصیت ترکیب که اکسید شده، بستگی دارد. به عنوان مثال، ترکیبات آمینوآروماتیک متفاوت از فنلیک‌ها رفتار می‌کنند. آزمایش‌های انجام شده با ترشیو بوتانل، که به عنوان راپینده رادیکال OH به محلول‌های فنلیکی و ترکیبات آمینوآروماتیک اضافه شد، حاکی از برتر بودن اکسایش در شرایط قلیایی می‌باشد. تحت شرایط اسیدی رادیکال‌های OH به نظر نمی‌رسد که نقش مهمی در اکسایش فتوکاتالیزوری ایفا کنند [۳۷ و ۳۸].

۵- طراحی و مقایسه روش‌های اکسایش پیشرفته

با توجه به مطالب ارائه شده مسئله خیلی مهم در کاربرد عملی اکسایش‌های پیشرفته انتخاب یا طراحی سیستم اکسایش بسیار مؤثر برای آلاینده‌های موجود است. در جدول (۵) مزایا و معایب تعدادی از این روش‌ها ارائه شده است. با وجود این، بعضی نظریه‌ها و پیشنهادات در مقالات ارائه شده است. گلیر و همکاران، یک بررسی در سطح آزمایشگاهی از اکسایش محلول‌های نیتروبنزن غلیظ شده با استفاده از روش‌های اکسایش پیشرفته مختلف انجام دادند: ازن در pH بالا، O_3/H_2O_2 ، O_3/UV و H_2O_2/UV . مزیت‌ها و معایب هر فرایند بدقت تعیین شد [۳۹]. این بررسی، وجود محدودیت‌های شدید کاربرد اکسایش‌های پیشرفته نمونه جهت تصفیه فاضلاب‌های غلیظ شده را نشان داده است. برخلاف اکسایش برخی میکروآلاینده‌ها در آب نسبتاً خالص تصفیه ترکیبات آلی در آب در غلظت‌های بزرگتر از ۵۰ ppm نیاز به انرژی و ماده اکسیدکننده بیشتری دارد. راپرت^۱ و همکاران تبدیل فتوشیمیایی ۴-کلروفلن به حالت معدنی را با ۴ روش اکسایش پیشرفته مقایسه کرده‌اند [۴۰]. تحت روشنایی با لامپ فشار قوی ۱۵۰ وات بازدهی حذف برای ۴-کلروفلن ترتیب زیر را داشت:

$$(UV/H_2O_2/Fe^{2+}) > (O_3/UV) > (UV/H_2O_2) = (UV/TiO_2)$$

اکسایش پیشرفته هیدروکربن‌های آروماتیک و مدلسازی آنها توسط تراپیدو^۲ و همکاران بررسی گردیده و در نتیجه بازدهی اکسایش‌های

1. Ruppert
2. Trapido

در ساختن و فراوررش مدارهای مجتمع IC، آب خالص یک ضرورت است. زمولک^۱ سیستم تصفیه آبی را پیشنهاد داد که در واحدهای صنعتی شرکت تلفن بل ساخته و نصب گردید که شامل استفاده از ازن جهت کنترل باکتری، که براحتی می‌تواند فیلترهای ۰/۲ میکرون را بسته و باعث نقص جدی اجزاء مدار گردد، می‌باشد. مشکلات مشابه‌ای از حذف باکتری‌ها در صنعت خمیر و کاغذ دیده

شده است [۴۳]. ازن همراه با کربن فعال انتخاب خوبی برای حل مشکلات زیست محیطی در صنعت نفت نیز می‌باشد. سیستم $O_3/H_2O_2/UV$ به طور موفقیت‌آمیزی برای حذف آلاینده‌های آلی فرار (بنزن، استون، دی‌کلرواتان، تتراکلرواتان، غیره) با راندمان ۹۰٪ حاصل شد [۴۴].

جدول ۵- مقایسه مزایا و معایب روش‌های اکسایش پیشرفته [۴۵]

مزایا	معایب	فناوری فرایندهای پیشرفته اکسایش
- کارآمد در تصفیه آب‌های حاوی غلظت‌های بالای متیل ترشیو بوتیل اتر (MTBE) - ضد عفونی‌کننده مکمل - در مقایسه با فقط O_3 یا H_2O_2 بسیار مؤثرتر - تکنولوژی تصدیق شده جهت کاربردهای تصفیه	- امکان تشکیل برمات (قابل کنترل از طریق تنظیم نسبت O_3/H_2O_2 و pH) - ممکن است به علت رشد میکروبی نیاز به تصفیه اضافی با H_2O_2 باشد	H_2O_2/O_3
- ضد عفونی‌کننده مکمل - در مقایسه با فقط O_3 یا UV بسیار مؤثرتر - بازدهی بیشتر در تولید $\cdot OH$ نسبت به فرایند H_2O_2/UV برای غلظت‌های اکسایشی برابر	- فرایندی با انرژی و هزینه زیاد - امکان تشکیل برمات (قابل کنترل از طریق تنظیم نسبت O_3/H_2O_2 و pH) - کدري می‌تواند مانع از نفوذ نور UV گردد - محدودیت از نظر انتقال جرم - ترکیبات بازدارنده (مثال: نیترات) می‌توانند نور UV را جذب کنند - افزایش احتمالی در تشکیل تری هالومتان‌ها وقتی همراه با پیش‌کلردار کردن یا بعد از کلردار کردن باشد	O_3/UV
- امکان تشکیل برمات وجود ندارد. - در مقایسه با روش‌های اکسایش‌های پیشرفته که که O_3 یا UV مصرف می‌کنند فرایندی با انرژی زیاد نمی‌باشد.	- کاربردهای در مقیاس بزرگ موجود نمی‌باشد - نیاز به سیستم استخراج آهن دارد - pH خیلی کم (۲/۵ <) جهت نگهداشتن آهن در محلول لازم است - تنظیم pH هزینه‌های تعمیرات و عملیات را افزایش خواهد داد	واکنش فنتون
- امکان تشکیل برمات وجود ندارد. - می‌تواند بالای ۹۵ درصد از MTBE را در مقایسه با کمتر از ۱۰ درصد توسط فقط UV یا H_2O_2 را اکسید کند. - محدودیتی توسط انتقال جرم نسبت به فرایندهای O_3 ندارد.	- کدري می‌تواند مانع از نفوذ نور UV گردد. - بازدهی استوکیومتری کم در تولید $\cdot OH$ نسبت به فرایند UV/O_3 - ترکیبات بازدارنده (مثال: نیترات) می‌توانند نور UV را جذب کنند. - افزایش احتمالی در تشکیل تری هالو متان‌ها و وقتی همراه با پیش‌کلردار کردن یا بعد از کلردار کردن باشد.	H_2O_2/UV

1. Zmolek

۷- نتیجه

اگر فرایندهای اکسایش پیشرفته بصورت صحیح مورد استفاده قرار گیرد، راندمان مناسبی خواهند داشت. با وجود این، روش‌های فوق نیاز به بررسی جهت مؤثر بودن، هزینه‌ها و اثرات جانبی دارند. از نقطه نظر شیمیایی، در صورتی که فتولیز مستقیم ناچیز باشد، تاثیر (UV/O₃) قابل مقایسه با سیستم (O₃/H₂O₂) است. برای حذف طعم و بو و همچنین گندزدایی آب آشامیدنی، بدون هیچ شکی، سیستم تصفیه ازن به تنهایی کافی است. در مورد بعضی میکروآلاینده‌ها در آب، به ترتیب، ترکیب (O₃/H₂O₂) و (O₃/UV) پرکارآمدترین و ارزان‌ترین فناوری جهت واحدهای تصفیه آب آشامیدنی است. یک مزیت فرایند O₃/H₂O₂ آن است که این فرایند، نیازی به تعمیرات مثل تمیزکاری و تعویض لامپ‌های UV ندارد و الزامات نیروی لازم معمولاً کم است. واحدهای تصفیه که از قبل، ازن را به عنوان فناوری تصفیه به کار می‌برند، می‌توانند براحتی آب اکسیژنه را جهت افزایش سرعت واکنش اضافه نمایند.

اکسایش فتوکاتالیزوری در تصفیه آب بازدهی خودش را در بسیاری از کاربردهای آزمایشگاهی ثابت کرده است [۴۰]. با وجود این، یک روش جدید تصفیه آب در صورتی اجرا می‌شود که هزینه آن حداقل دو برابر کمتر از هزینه روش کنونی باشد.

هنوز تحقیقات زیادی در زمینه فرایندهای اکسایش پیشرفته برای آب، فاضلاب و تصفیه هوای آلوده جهت موارد زیر لازم است:

- ۱- درک بهتر از مکانیسم اکسایش‌های پیشرفته موردنظر،
- ۲- اندازه‌گیری بازدهی فرایند موردنظر تحت شرایط آزمایشگاهی کنترل شده،
- ۳- ارزیابی‌های واقعی هزینه‌های مربوطه فرایندهای موردنظر،
- ۴- ارزیابی محصولات فرعی و سمیت آنها حاصل از اکسیداسیون‌های پیشرفته موردنظر،
- ۵- عوامل قابل اعتماد جهت فرایندهای موردنظر.

مراجع

- Treatment of Industrial Wastewater". An EPRI Community Environmental Center Publ. No. 1, (1996).
- [3] Carey, J. H. "An introduction to AOP for destruction of organics in wastewater". Water Pollut. Res. J. Can., 27, 1-21, (1992).
- [4] The UV/Oxidation Handbook. Solarchem Environmental Systems, Markham, Ontario, Canada, (1994).
- [5] Glaze WH. "An overview of advanced oxidation processes: current status and kinetic models". In: Eckenfelder WW, Bowers AR, Roth JA, eds. Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties Vol. 3 Basel: Technomic Publishing, (1994).
- [6] Gottschalk, C., Libra, J. A. & Saupe, A. "Ozonation of Water and Waste Water". Wiley-VCH, (2000).
- [7] Hoigne, J. Mechanisms, "Rates and selectivities of oxidations of organic compounds initiated by ozonation of water". In Handbook of Ozone Technology and Applications. Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, MI, (1982).
- [8] Paillard, H., Brunet, R. & Dore, M. "Optimal conditions for applying an ozone/hydrogen peroxide oxidizing system", Water Res., 22, 91-103, (1988).
- [9] Duguet, J. P., Brodard, E., Dussert, B. & Mallevialle, J. "Improvement in the effectiveness of ozonation of drinking water through the use of hydrogen peroxide". Ozone: Sci. Eng., 7, 241-258, (1985).
- [10] Cortes, S., Sarasa, J., Ormad, P., Gracia, R. & Ovelheiro, J. "Comparative efficiency of the systems O₃/high pH and O₃/CAT for the oxidation of chlorobenzenes in water". In Proc. Int. Reg. Conf. Ozonation and AOPs in Water Treatment, September 23-25, Poitiers, France, 14-1-15-1, (1998).
- [11] Karpel Vel Leitner, N., Delanoe, F., Acedo, B., Papillault, F. & Legube, B. "Catalytic ozonation of succinic acid in aqueous solution: A kinetic approach". In Proc. Int. Reg. Conf. Ozonation and AOPs in Water Treatment, September 23-25, Poitiers, France, 15-1-16-1, (1998).
- [12] Legube, B., Delouane, B., Karpel Vel Leitner, N. & Luck, F. "Catalytic ozonation of salicylic acid in aqueous solution: Efficiency and mechanisms", In Proc. Reg. Conf. Ozone, UV-light, AOPs Water Treatm., September 24-26, Amsterdam, Netherlands, 509-514, (1996).
- [13] Paillard, H., Dore, M. & Bourbigot, M. "Prospect concerning applications of catalytic ozonation in drinking water treatment". In Proc. 10th Ozone World Congress, March, Monaco, 1, 313-331, (1991).
- [14] Pinker, B. & Henderson, W. D. "The effect of ozonation on the performance of GAC". In Proc. Reg. Conf. Ozone, UV-light, AOPs Water Treatm., September 24-26, Amsterdam, Netherlands, 307-318, (1996).
- [15] Kaptijn, J. P. The Ecoclear process. Results from full-scale installations. Ozone: Sci. Eng., 19, 297-305, (1997).
- [16] Fenton, H. J. "Oxidative properties of the H₂O₂/Fe²⁺ system and its application". J. Chem. Soc., 65, 889-899, (1884).
- [1] Glaze, W. H., Kang, J. W. & Chapin, D. H. "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation". Ozone: Sci. Eng., 9, 335-352, (1987).
- [2] "Techcommentary: Advanced Oxidation Processes for

- [17] Esplugas, S., Marco, A. & Chamarro, E. "Use of Fenton reagent to improve the biodegradability of effluents". In Proc. Int. Reg. Conf. Ozonation and AOPs in Water Treatm., September 23– 25, Poitiers, France, 20-1–20-4, (1998).
- [18] Ijpelaar, G. F., Meijers, R. T., Hopman, R. & Kruithof, J. C. "Oxidation of herbicides in groundwater by the Fenton process: A realistic alternative for O₃/H₂O₂ treatment". In Proc. Int. Reg. Conf. Ozonation and AOPs in Water Treatment, September 23–25, Poitiers, France, 19-1–20-1, (1998).
- [19] Trapido, M., Veressinina, Y. & Munter, R. "Advanced oxidation processes for degradation of 2,4-dichlorophenol and 2,4-dimethylphenol". J. Environ. Eng., 124, 690–694, (1998).
- [20] Trapido, M. & Goi, A. "Degradation of nitrophenols with the Fenton reagent". Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 48, 163–173, (1999).
- [21] Watts, R. J., Udell, M. D. & Monsen, R. M. "Fenton process as a potential oxidant for pesticides and other soil contaminants". Water Environ. Res., 65, 839–844, (1993).
- [22] Fassler, D., Franke, U. & Guenther, K. "Advanced techniques in UV-oxidation". In Proc. Eur. Workshop Water Air Treatm. AOT, October 11–14, Lausanne, Switzerland, 26–27, (1998).
- [23] Munter, R., Kallas, J., Preis, S., Kamenev, S., Trapido, M. & Veressinina, Y. "Comparative studies of AOP for aromatic and PAH destruction". In Proc. 12th World Ozone Congress, May 15–18, Lille, France, 1, 395–406, (1995).
- [24] Trapido, M. & Kallas, J. "Advanced oxidation processes for the degradation and detoxification of 4-nitrophenol". Environ. Technol., 21, 799–808, (2000).
- [25] Gurol, M. D. & Vatistas, R. "Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone/UV radiation: A comparative study". Water Res., 21, 895–903, (1987).
- [26] Takahashi, N. "Ozonation of several organic compounds having low molecular weight under UV irradiation. Ozone". Sci. Eng., 12, 1–18, (1990).
- [27] Peyton, G. R., Huang, F. Y., Burleson, J. L. & Glaze, W. H. "Destruction of pollutants in water with ozone in combination with UV radiation". Environ. Sci. Technol., 16, 448–453, (1982).
- [28] Hirvonen, A., Tuhkanen, T. & Kalliokoski, P. "Treatment of TCE-and TeCE-contaminated groundwater using UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ oxidation processes". Water Sci. Technol., 33, 67–73, (1996).
- [29] Bischof, H., Höfl, C., Schönweitz, C., Sigl, G., Wimmer, B. & Wabner, D. "UV-activated hydrogen peroxide for ground and drinking water treatment – development of technical process". In Proc. Reg. Conf. Ozone, UV-light, AOPs Water Treatm., September 24–26. Amsterdam, Netherlands, 117–131, (1996).
- [30] Sun, Y. & Pignatello, J. J. "Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV". Environ. Sci. Technol., 27, 304–310, (1993).
- [31] Ruppert, G., Bauer, R., Heisler, G. & Novalic, S. "Mineralization of cyclic organic water contaminants by the photo-Fenton reaction. Influence of structure and substituents". Chemosphere, 27, 1339–1347, (1993).
- [32] Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. & Cater, S. "Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water". Water Res., 31, 787–798, (1997).
- [33] Martin, C., Martin, I. & Rives, V. "Effect of sulfate removal on the surface texture and acid-base properties of TiO₂ (anatase)". J. Math. Sci., 30, 3847–3852, (1995).
- [34] Bahnemann, D., Bockelmann, D. & Goslich, R. "Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions". Sol. Energy Mater., 24, 564–583, (1991).
- [35] Zhang, Y., Crittenden, J. C., Hand, D. W. & Perram, D. L. "Fixed-bed photocatalysts for solar decontamination of water". Environ. Sci. Technol., 28, 435–442, (1994).
- [36] Way, T. Y. & Wan, C. C. "Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders". Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1293–1300, (1991).
- [37] Preis, S., Krichevskaya, M., Terentyeva, Y., Moiseev, A. & Kallas, J. "Treatment of phenolic and aromatic amino compounds in polluted waters by photocatalytic oxidation". J. Adv. Oxid. Technol., 5, 1–8, (2000).
- [38] Krichevskaya, M., Malygina, T., Preis, S. & Kallas, J. "Photocatalytic oxidation of de-icing agents in aqueous solutions and aqueous extract of jet fuel". In Proc. 2nd Int. Conf. Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, May 28–31, Clausthal-Zellerfeld, Germany, 6–12, (2000).
- [39] Glaze, W. H., Kang, J. W. & Ziegler, S. S. "Treatment of hazardous waste chemicals using AOPs". In Proc. 10th Ozone World Congress, Monaco, 1, 261–279, March (1991).
- [40] Ruppert, G. & Bauer, R. "UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the photo-Fenton reaction – comparison of AOPs for wastewater treatment". Chemosphere, 28, 1447–1454, (1994).
- [41] Trapido, M., Veressinina, Y. & Munter, R. "Advanced oxidation processes and ozone treatment of anthracene in aqueous solutions". Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 43, 61–67, (1994).
- [42] Trapido, M., Veressinina, Y. & Kallas, J. "Degradation of nitrophenols by ozone combined with UV-radiation and hydrogen peroxide". In Proc. Int. Conf. on Application of Ozone and also on UV and Related Ozone Technologies at Wasser Berlin, (2000) October: 23–26, 421, (2000).
- [43] Hautaniemi, M., Kallas, J., Munter, R. & Trapido, M. "Modelling of chlorophenol treatment in aqueous solutions. 1. Ozonation and ozonation combined with UV radiation under acidic conditions". Ozone: Sci. Eng., 20, 259–282, (1998).
- [44] Lewis, N., Topudurti, K. & Foster, R. "A field evaluation of the UV/oxidation technology".
- [45] Kommineni, S., Zoekler, J., Stocking, A., Liang, S., Flores, A., Kavanaugh, M. "Advanced Oxidation Processes", Literature Review.