

## روش های اکسیداسیون شیمیایی و پیشرفته در تجزیه مواد سخت تجزیه از فاضلاب های صنعتی

محمد رضا خانی<sup>۱</sup>، یوسف دادبان شهامت<sup>۲\*</sup>، بهروز آدمیت بایرام بدن<sup>۳</sup>، سیدکمال الدین میرکریمی<sup>۴</sup>

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم بهداشت، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم پزشکی، تهران، ایران
۲. استادیار، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران
۳. کارشناس ارشد مهندسی عمران- آب و فاضلاب، موسسه آموزش عالی غیر انتفاعی لامعی گرگانی، گرگان، ایران
۴. استادیار، مرکز تحقیقات مدیریت سلامت و توسعه اجتماعی، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران

### چکیده

**زمینه و هدف:** امروزه انتشار بعضی از آلاینده های آلی خاص در محیط زیست که نیمه عمر بالایی دارند با ماندن در طبیعت، وارد زنجیره غذایی شده و در نهایت به انسان انتقال می یابند. وجود این مواد در بدن سبب بروز عوارض مختلف از جمله جهش در ژن های مختلف و سرطان زایی می شوند. در سال های اخیر انواع روش های جدید اکسیداسیون پیشرفته (AOP) که اساس فرایند آن بر مبنای تولید رادیکال های آزاد هیدروکسیل است و توانایی زیادی در تجزیه مواد آلی مختلف دارند، ابداع شده اند. در این مقاله انواع روش های تصفیه شیمیایی مواد سخت تجزیه با تاکید بر اکسیداسیون پیشرفته از فاضلاب های صنعتی پرداخته شده است و نقاط ضعف و قوت آنها مورد بحث قرار می گیرد.

**روش بررسی:** این مقاله از نوع مروری می باشد که در آن با استفاده از کلید واژه های اکسیداسیون پیشرفته، تجزیه، تصفیه، فاضلاب و آلاینده های سخت تجزیه از طریق پایگاه های جستجوی علمی Science Direct، Scopus، Google Scholar در سال های ۱۹۹۳ تا ۲۰۱۶ مقالات مرتبط گردآوری و بررسی شدند.

**یافته ها:** در این روش ها ضمن بالاتر بودن قدرت اکسیداسیون، از نظر شرایط عملیاتی و محصولات نامطلوب جانبی برای محیط زیست تفاوت بسیار زیادی با روش های متعارف دارد. بطور کلی از امواج اولتراسونیک و تکنولوژی اکسیداسیون پیشرفته مانند پلاسما، فنتون، فوتو فنتون، اکسیداسیون تر توسط پراکسید، ازن و فوتوکاتالیزوری مانند  $O_3/UV$  جهت حذف آلاینده های سخت تجزیه از منابع آبی بکار گرفته شده است. بطور کلی عوامل موثر بر فرایندهای AOP شامل pH، دما، غلظت و نوع آلاینده، نوع کاتالیست و غلظت واکنشگرها بستگی دارد. همچنین فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می تواند برای تخریب آلاینده هایی که بعد از فرایند تصفیه در پساب باقیمانده است، به کار برده شود. بطور کلی در اکثر موارد از AOP بعنوان پیش تصفیه برای پسابهای صنعتی حاوی مواد سمی و سخت تجزیه قبل از فرایند تصفیه بیولوژیک استفاده می شود.

**نتیجه گیری:** به طور کلی این روش ها دارای مزایای سرعت و راندمان بالای تصفیه می باشند ولی به دلیل هزینه های بالا و پیچیدگی فرایند کمتر به عنوان فرایند واحد در تصفیه فاضلاب های سخت تجزیه بکار می روند و اغلب به صورت تلفیقی با سایر فرایندهای تصفیه مورد استفاده قرار می گیرند.

**واژه های کلیدی:** اکسیداسیون پیشرفته، تجزیه، فاضلاب، آلاینده های سخت تجزیه

\*نویسنده مسئول: یوسف دادبان شهامت، پست الکترونیک: ydadban@gmail.com

نشانی: گرگان، کیلومتر ۵ جاده گرگان - ساری، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات بهداشت محیط

تلفن و نمابر: ۰۱۷۳۲۴۳۶۱۰۷

دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۳/۳۱ بازبینی مقاله: ۱۳۹۶/۴/۲۷ پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۵/۲۹

## ۱- مقدمه

فرایندها به نام فرایند اکسیداسیون پیشرفته، تولید رادیکال هیدروکسیل است که ضمن بالاتر بردن قدرت اکسیداسیون، از نظر شرایط عملیات و محصولات جانبی مضر برای محیط زیست تفاوت بسیار زیادی با روشهای متعارف دارد. اخیراً بیشترین توجه به جداسازی منابع آلی سخت تجزیه پذیر و تصفیه فاضلاب سمی به وسیله فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) به استفاده از کاتالیزورهای همگن یا ناهمگن معطوف شده است. تأثیر AOP به شرایط تصفیه از جمله pH، دما و غلظت واکنشگرها بستگی دارد. همچنین فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می تواند برای تخریب آلاینده هایی که بعد از فرایند تصفیه در پساب باقیمانده است، به کار برده شود (۵). بطور کلی در اکثر موارد از AOP بعنوان پیش تصفیه برای پسابهای صنعتی حاوی مواد سمی و سخت تجزیه قبل از فرایند تصفیه بیولوژیک استفاده می شود (۶). در این تحقیق به بررسی سرنوشت مواد سخت تجزیه در محیط زیست و انواع روش های تصفیه سموم و مواد سخت تجزیه از فاضلاب های صنعتی پرداخته شده است.

## ۲- سرنوشت مواد سخت تجزیه در محیط زیست

سرنوشت مواد سخت تجزیه معمولاً بوسیله عوامل متعدد و پیچیده بیولوژیکی، فیزیکی و واکنش های شیمیایی تغییر می کند. با توجه به تغییرات بوجود آمده در مواد سخت تجزیه در طبیعت نیاز به اعمال تدابیر خاصی در مورد فرایندهای تغییر شکل<sup>۱</sup>، انتقال<sup>۲</sup> و حرکت سموم<sup>۳</sup> می باشد. تغییر شکل: نوعی فرایند شیمیایی یا بیولوژیکی است که باعث تغییر ساختار آفت کش به شکل ترکیبات کاملاً تجزیه شده می گردد. انتقال: در این مرحله آفت کش در فاز مایع یا جامد پخش می گردد یا بین فاز جامد و گاز تبادل می شود. حرکت: انتقال ترکیبات زیست محیطی به محل دیگری غیر از محل ورود می باشد. مانند

امروزه انتشار بعضی از آلاینده های بیولوژیکی و آلی در محیط زیست مانند مواد شیمیایی صنعتی، سورفاکتانت ها، هورمون های استروئیدی و پساب های دارویی به لحاظ اثرات مخرب در محیط مانند سمیت حاد و طولانی مدت و مقاومت میکروبی نگرانی های زیادی را ایجاد کرده اند (۱). بعضی از این آلاینده ها در طبیعت نیمه عمر بالایی دارند و وارد زنجیره غذایی شده و در نهایت به انسان انتقال می یابند و سبب بروز عوارض مختلف از جمله جهش در ژن های مختلف و سرطان زایی می شوند (۲). با گسترش تحقیقات در این زمینه، روش های مختلفی جهت حذف این آلاینده ها ابداع شده است که متداول ترین آنها عبارتند از جذب، حرارتی، شستشوی خاک های آلوده، تصفیه بیولوژیکی، تجزیه با استفاده از گیاهان، فرایندهای شیمیایی و فرایندهای اکسیداسیون مستقیم می باشد. در سال های اخیر روش های جدیدتری از قبیل استفاده از امواج اولتراسونیک و تکنولوژی اکسیداسیون پیشرفته مانند پلاسما، فنتون، فوتو فنتون، اکسیداسیون تر توسط پراکسید، ازن و فوتوکاتالیزوری مانند  $O_3/UV$  جهت حذف آلاینده های سخت تجزیه از منابع آبی بکار گرفته شده است. که هر کدام به علت بهره برداری پیچیده و هزینه بالای تصفیه، در عمل، به ندرت به عنوان فرایندی مطلوب انتخاب شده اند (۳، ۴). فرایند اکسیداسیون پیشرفته (AOP) فرایندهای هستند که اساس آنها بر تولید رادیکال های آزاد هیدروکسیل است که توانایی زیادی در تجزیه مواد آلی مختلف دارند. روشهای اکسیداسیون به دو روش (الف) اکسیداسیون شیمیایی با استفاده از مواد اکسیدکننده نظیر اشعه فرابنفش، آب اکسیژنه، معرف فنتون، اشعه گاما و (ب) فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل کاربرد ازن، ازن- اشعه فرابنفش، ازن- آب اکسیژنه، ازن- آب اکسیژنه- اشعه فرابنفش، آب اکسیژنه- اشعه فرابنفش، دی اکسید تیتانیوم- اشعه فرابنفش می باشد. دلیل نامگذاری این

1 TransFormation

2 Transfer

3 Transport

### ۳-۱- روش های اکسیداسیون شیمیایی

#### ۳-۱-۱- اکسید کننده های شیمیایی

اکسید کننده های شیمیایی نیز برای حذف ترکیبات سخت تجزیه دارای کارایی بالایی هستند. اکسید کننده های متداول برای حذف این ترکیبات شامل هیدروژن پراکساید، پرمنگنات، ازن، کلر و دی اکسید کلر می باشد (۱۱-۱۳).

از آنجا که بسیاری از ترکیبات آلی در مقابل روش های تصفیه متعارف شیمیایی و بیولوژیکی مقاوم هستند، روش های نوین شیمیایی در سال های اخیر به عنوان جایگزین این روش ها به کار می روند. از این میان روش های اکسیداسیون الکتروشیمیایی، فتوشیمیایی و انواع روش های اکسیداسیون پیشرفته از جمله روشهایی هستند که برای تجزیه ترکیبات سمی در سالهای اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته اند؛ که به ترتیب به شرح از هر یک از روشها پرداخته می شود.

#### ۳-۱-۲- ازن

ازن یکی از اکسید کننده های قوی می باشد که به سرعت با بسیاری از مواد آلی موجود در فاضلاب واکنش می دهد و از آن بیشتر برای اکسید کردن سموم، ترکیبات دارویی، فنل، سیانید و ترکیبات آلی رنگی استفاده می شود (۹، ۱۳). روش اکسیداسیون با ازن از دیگر فرایندهای اکسیداسیون سنتی است که به دلیل هزینه بالای روش های شیمیایی می توان از این روش در ترکیب با دیگر روش های بیولوژیکی بهره گرفت. مطالعاتی نیز در این زمینه با استفاده از ازن زنی به عنوان یک روش پیش تصفیه و در ادامه حذف بیولوژیکی انجام شده است (۱۴). پتانسیل اکسیداسیون ازن  $2/07$ - ولت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و pH معادل ۷ می باشد که در جدول ۱-۱ در مقایسه با سایر اکسید کننده ها قرار گرفته است.

نشت آفت کشها از طریق خاک به داخل آب زیرزمینی، تبخیر در هوا، یا حرکت جریان آبهای سطحی. بر اساس نحوه کاربرد مواد سخت تجزیه واکنش های خاصی در محیط زیست اتفاق می افتد و در بعضی موارد نیز به کمک نور خورشید تبخیر شده و وارد جو می گردند. زمانی که آفت کشها بر روی خاک مورد استفاده قرار می گیرند در ابتدا با رطوبت خاک وارد واکنش می شوند و در نتیجه بین ذرات خاک قرار می گیرند. بنابراین رطوبت خاک بعنوان یک مرحله تعیین کننده در سرنوشت آفت کشها و واکنش های شیمیایی محسوب می گردد که در خاک رخ می دهد و امکان کنترل سموم از این طریق در محیط زیست وجود دارد (۷). در بررسی انواع فرایندها و مکانیسم های موثر در تغییر ساختار و غلظت آلاینده ها در محیط زیست می توان به فرایند های جذب، تجزیه میکروبی در خاک، تجزیه شیمیایی، تبخیر، نشت و تاثیر آبهای سطحی و فرسایش اشاره نمود.

### ۳- انواع روش های تصفیه پساب های سمی و سخت تجزیه

در دنیا از روش های مختلفی جهت تصفیه این نوع از فاضلاب ها استفاده شده است. به طور کلی این فرایند های تصفیه به فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم می شوند و اغلب در فرایند تصفیه از یک یا چند فرایند برای تصفیه این نوع فاضلاب ها استفاده می شود. فرایند های مانند جذب، تبخیر، استخراج توسط حلال، کاربرد غشاء می باشد و فرایندهای شیمیایی شامل انعقاد، هیدرولیز اسیدی، انواع فرایندهای اکسیداسیون مانند الکترواکسیداسیون، فتو اکسیداسیون، اکسیداسیون تر، کاتالیزوری و پیشرفته است. همچنین فرایندهای بیولوژیکی مانند انواع روش های لجن فعال و زیست پالایی توسط انواع میکروارگانیسم ها و گیاه پالایی نیز مورد تحقیق قرار گرفته است (۸-۱۰).

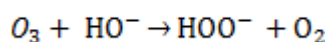
کتون ها، افزودن اکسیژن اتمی به حلقه های بنزنی و همچنین واکنش با الکل ها برای تشکیل اسیدهای آلی تخریب می نماید. در حالی که در ازن زنی غیر مستقیم تجزیه ازن به رادیکال های هیدروکسیل می تواند سبب افزایش چشمگیر راندمان حذف آلاینده گردد (۱۶).

اکسیداسیون مواد با ازن از دو مسیر متصور می باشد. یکی روش مستقیم؛ که در آن به دلیل واکنش بین ازن و ترکیب محلول اکسیداسیون انجام می شود و دیگری روش غیر مستقیم یا رادیکالی که در آن اکسیداسیون با واکنش رادیکال هیدروکسیل حاصل از تجزیه ازن، با ترکیب محلول صورت می گیرد (۱۵). بر این اساس از ناسیون مستقیم، ملکول های آلی را به روش های مختلفی از قبیل شکستن پیوند دوگانه مواد و تشکیل آلدئیدها و

جدول ۱-۱: پتانسیل اکسیداسیون اکسید کننده های مختلف (۱۷).

پتانسیل اکسیداسیون نسبت به کلر	پتانسیل اکسیداسیون (ولت)	عامل اکسید کننده
۲/۲۵	۳/۰۶	فلوئور
۲/۰۶	۲/۸۰	رادیکال هیدروکسیل
۱/۷۸	۲/۴۲	اکسیژن اتمی
۱/۷۶	۲/۴۰	رادکال پرسولفات
۱/۵۲	۲/۰۷	ازن
۱/۳۱	۱/۷۸	پراکسید هیدروژن
۱/۱۰	۱/۴۹	هیپوکلریت
۱/۰۰	۱/۳۶	کلر
۰/۹۳	۱/۲۷	دی اکسید کلر
۰/۹۰	۱/۲۳	اکسیژن ملکولی

نشان دادند که واکنش های تجزیه ازن با انتقال یک اتم اکسیژن برای تشکیل اکسیژن ملکولی و آنیون  $H_2O_2$  شروع می گردد (۱۹):



با این حال سایر محققین پیشنهاد می کنند که محصولات واکنش فوق  $HOO^\ominus$  و  $O_2^{\ominus}$  می باشد. در هر دو حالت محصول نهایی  $HO^\ominus$  می باشد که به آنیون های

با همچنین ازن برای تصفیه ترکیبات آلی سنتتیک، اکسیداسیون فلزات احیا شده و حذف ترکیبات عامل طعم و بو، رنگ، کدورت، کل ترکیبات آلی و پیش سازهای محصولات جانبی گندزدایی با کلر در تصفیه آب و فاضلاب استفاده می شود (۱۸). نیمه عمر تجزیه ازن در محیط های آبی به pH بستگی دارد و تجزیه ازن با حضور یون های  $OH^-$  تسریع می گردد. با این حال سرعت تجزیه، تحت تاثیر فرایند زنجیره ای رادیکال ها و سایر گونه های الکترون دهنده، پیچیده می باشد. محققین

الکتروشیمیایی با استفاده از الکترودهای مختلف مانند  $Pb/PbO_2$ ،  $Ti/SnO_2$  و  $Si/BDD$  می باشد (۲۷). این روش اولین بار در سال ۱۹۷۵ برای تصفیه فاضلاب حاوی ترکیبات فنلی در مقیاس آزمایشگاهی به کار گرفته شد؛ ولی به دلیل سرعت پایین واکنش تجزیه ترکیبات سخت تجزیه، راندمان اندک و کثیف شدن الکتروده، این فرایند در سطح تجاری به کار گرفته نشد. در اواخر دهه ۹۰ میلادی روشهایی برای اصلاح مشکلات و معایب روش الکتروشیمیایی انجام و گزارش شدند؛ که بر روی استفاده از تکنیکهای شیمیایی، الکتروشیمیایی و الکترودهای کاتالیتیک متمرکز شده بودند. روشهای تصفیه فاضلاب های حاوی ترکیبات آلی با استفاده از روش الکتروشیمیایی به دو دسته اکسیداسیون مستقیم روی آند و اکسیداسیون غیرمستقیم با استفاده از اکسیدکننده تولید شده به روش الکتریکی طبقه بندی می شوند (۲۸).

### ۳-۱-۴- اکسیداسیون هوای تر

این روش در دسته تکنولوژی اکسیداسیون حرارتی قرار دارد و بر اساس افزایش قدرت اکسیداسیون در دما و فشار بالا به علت انحلال بالای اکسیژن می باشد. اکسیداسیون هوای تر معمولاً در دمای ۱۷۵ تا ۳۲۰ درجه سانتیگراد و فشار ۲۱۰۰ تا ۲۱۰۰۰ کیلو پاسکال انجام می شود. جریان هوا اکسیژن را به داخل راکتور می آورد و دمای بالای واکنش در حین فرایند اکسیداسیون با تبخیر آب تعدیل می گردد. اگر محتوای آلی فاضلاب به حد کافی بالا باشد ( $10000 \text{ mg/L COD}$ )، دمای بالای فرایند به طور خودبخودی حفظ خواهد شد (۲۹). فرایند اکسیداسیون هوای تر معمولاً برای فاضلاب های رقیق بسیار سمی برای تصفیه بیولوژیکی استفاده می گردد که قابل احتراق توسط زباله سوزها نمی باشند؛ که شامل فاضلاب صنایع ساخت حشره کش، فرایندهای پتروشیمی، فاضلاب های حاوی ترکیبات فنلی، مواد آلی و ترکیبات شیمیایی می باشد (۲۹، ۳۰). به علت هزینه بالا، این روش معمولاً برای فاضلاب های بسیار خطرناک و کم

کربنات و بیکربنات و مواد آلی محلول در آب نیز حمله می کند. در آب های طبیعی آنیون های کربنات، با بدام انداختن رادیکال های هیدروکسیل سبب کاهش تجزیه، می توانند سبب کاهش چشمگیر تجزیه ازن شوند. با این حال آنیون های بیکربنات دارای فعالیت کمتری نسبت به آنیون های کربنات می باشند. رفتار رادیکال های کربنات در آب های طبیعی زیاد مشخص نیست؛ به طوری که با ترکیبات آلی غنی از الکترون مانند آنیلین به سرعت واکنش می دهد (۱۹). با توجه به مزایای متعدد استفاده از ازن و اینکه این فرایند بطور گسترده ای برای تصفیه پساب سمی در صنعت استفاده می شود، این روش دارای معایب کمی می باشد که استفاده از آن را در صنعت تصفیه آب و فاضلاب محدود کرده است. در ازن زنی آلاینده های سخت تجزیه، سمی و دارای حلقه های بنزنی معمولاً بطور کامل حذف و تثبیت نمی شوند (۲۰، ۲۱) و در بعضی موارد مواد واسطه ای تولید شده سمی تر و تجزیه ناپذیر تر از آلاینده اولیه می باشند (۲۱، ۲۲). ازن زنی ترکیبات آلی خطرناک مانند حشره کشها، رنگ ها و هیدروکربن های آروماتیک، مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلی اشباع مانند آلدئید و کتون و اسید کربوکسیلیک تولید می کند. به دلیل کم فعال بودن ساختار ازن، اسیدهای کربوکسیلیک با زنجیره کوتاه، تمایل به تجمع در محلول دارند. بنابراین ازن زنی تنها برای دستیابی به درجات بالای معدنی سازی کافی نیست (۲۳). از دیگر مشکلات ازن زنی، حلالیت پایین و پایداری اندک در آب، سینتیک واکنش و انتقال جرم اندک و در نتیجه راندمان پایین می باشد؛ که هزینه بالای تولید ازن و راندمان پایین برای بعضی آلاینده ها استفاده از آن را غیر اقتصادی می نماید (۲۴-۲۶).

### ۳-۱-۳- اکسیداسیون الکتروشیمیایی

روش های متداول برای حذف ترکیبات سمی و سخت تجزیه در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی تصفیه به روش

کننده استفاده شده در تصفیه آب و فاضلاب می باشد که پتانسیل اکسیداسیون آن ( $E^\circ$ ) معادل ۲/۸ می باشد. فرایند های اکسیداسیون پیشرفته به علت قدرت اکسیداسیون بالا و واکنش پذیری رادیکال های هیدروکسیل با مواد تجزیه ناپذیر موجود در فاضلاب مورد توجه زیادی قرار گرفته است (۳۳). در این روش ها واکنش نسبت به غلظت رادیکال هیدروکسیل و آلاینده ترکیبات سخت تجزیه، از نوع درجه اول است. رادیکال هیدروکسیل تولید شده، ترکیبی چنان ناپایدار و واکنش دهنده است که باید در طی واکنش های شیمیایی یا فتوشیمیایی به طور درجا<sup>۴</sup> تولید شود. راندمان فرایندهای AOPs به عوامل مختلفی از قبیل حضور بدام اندازهای رادیکال، pH، دمای آب، غلظت و نسبت ماده اکسید کننده و زمان واکنش بستگی دارد. به علت واکنش پذیری بالای رادیکال های هیدروکسیل، همه فرایندهای AOPs تحت تاثیر حضور بدام اندازهای رادیکال از قبیل کربنات، بیکربنات، مواد آلی طبیعی و حتی در مواردی پراکسید هیدروژن می باشند که با آلاینده هدف در واکنش با رادیکال ها رقابت می کنند. همچنین وجود یون های هیدروکسید سبب افزایش تولید رادیکال های هیدروکسیل می شوند و اثر منفی بدام انداز کربنات را تا حدودی جبران می نمایند (۳۴). سیستم های AOPs به فرایندهای هموزن و هتروژن تقسیم بندی می شوند. فرایندهای هموزن از ترکیب  $O_3$ ، UV و  $H_2O_2$  برای تولید رادیکال های هیدروکسیل استفاده می نماید و شامل سیستم های  $O_3/UV$ ،  $O_3/H_2O_2$  و  $H_2O_2/UV$  می باشند. در حالی که در فرایندهای هتروژن، علاوه بر عوامل فوق، از مواد جامد نیمه رسانا یا فلزات عناصر واسطه نیز برای تولید رادیکال های هیدروکسیل استفاده می شود؛ که شامل سیستم های  $Fe(II)/H_2O_2/UV$ ،  $Fe(II)/H_2O_2$  و  $TiO_2/UV$  می باشند (۱۶، ۳۴).

### ۳-۲-۱ - فرایند فتون ( $Fe(II)/H_2O_2$ )

حجم استفاده می شود. از دیگر معایب این روش نیاز به تجهیزات مخصوص برای ایجاد دما و فشار بالا، مواد راکتور و تامین ایمنی آن می باشد (۳۱).

### ۳-۱-۵ - اکسیداسیون فوق بحرانی

اساس این روش مانند فرایند اکسیداسیون تر در دما و فشار بالاتر (۳۷۴ درجه سانتیگراد و ۲۲۰۰۰ کیلو پاسکال) می باشد. در این شرایط آب فوق بحرانی شده و ترکیبات آلی به طور کامل در آب محلول می گردند (۳۲). به علت اینکه آلاینده های آلی و ماده اکسید کننده قابل اختلاط با یکدیگر می باشند، اکسیداسیون در شرایط هموزن و راندمان تخریب بالا اتفاق می افتد. این فرایند نیز برای تصفیه فاضلاب های رقیق نامناسب برای احتراق توسط زباله سوزها استفاده می شود و برای حجم بالاتری از فاضلاب، نسبت به روش اکسیداسیون تر، به کار می رود. این فرایند قادر به تجزیه سریع و کامل مواد آلی می باشد، ولی هزینه بالا، نیاز به تجهیزات پیشرفته تامین فشار و دمای بالا، تامین ایمنی و کنترل خوردگی از محدودیت های آن می باشد (۳۱).

### ۳-۲ - فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته

به واکنش هایی که منجر به تولید مواد اکسید کننده قوی، مانند رادیکال های هیدروکسیل، گردد، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می گویند. این فرایندها از سال ۱۹۹۰ به عنوان یک روش موثر برای سم زدایی زائدهات خطرناک مائی و گازی و تصفیه پیشرفته پساب صنایع، لجن و شیرابه مورد استفاده قرار گرفته است. رادیکال های آزاد به روش های مختلفی و با استفاده از موادی مانند اکسید کننده های قوی، نور و نیمه های فعال شونده نوری، واکنش های سونو شیمیایی بمباران های الکترونی تولید شوند (۱۶، ۳۱).

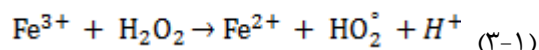
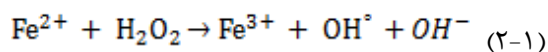
رادیکال ها بصورت اتمی یا ترکیبات ملکولی دارای الکترون می باشند. رادیکال هیدروکسیل قوی ترین اکسید



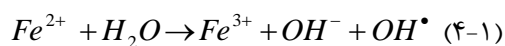
تواند برای بار آلی تا ۵۰۰۰ میلی گرم در لیتر ( بر حسب COD) مورد استفاده قرار بگیرد.

از معایب این روش این می باشد که فقط در pH های پایین انجام می شود و حرارت تولید شده می تواند منجر به خروج ماده آلی فرار از سیستم گردد (۳۱). راندمان اکسیداسیون بستگی به pH و نسبت غلظت آهن(II) به پراکسید هیدروژن دارد. بهترین pH حدود ۳ می باشد. در pH بالا پراکسید هیدروژن خودبخود تجزیه می گردد و آهن به صورت هیدروکسید  $(Fe(OH)_3)$  رسوب می کند و پراکسید هیدروژن به آب و اکسیژن، بدون تشکیل رادیکال هیدروکسیل، تجزیه خواهد شد. این در حالی است که در pH کمتر از ۳، یون های هیدروژن سبب بدام انداختن رادیکال های هیدروکسیل می گردند (۳۳).

در این فرایند کاتالیست توسط پراکسید هیدروژن دوباره احیاء می گردد (معادله ۱-۳). محدودیت دیگر این روش، علاوه بر بهره برداری در pH پایین، احیاء بسیار کند کاتالیست است (معادله ۱-۳)، بنابراین برای انجام واکنش افزودن مستمر کاتالیست ضروری می باشد (۳۳).

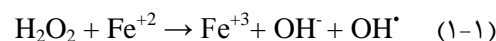


البته مطلوبیت این روش به دلیل فراوانی و غیرسمی بودن آهن، کاربرد آسان پروکسید و ایمنی زیست محیطی آن می باشد. واکنش در شرایط اسیدی مطابق معادله ۱-۴ می باشد (۳۶).



یونهای  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$ ، رادیکال  $OH^{\bullet}$  و پراکسید هیدروژن با مشارکت مجدد در چند مرحله واکنش شیمیایی دیگر، رادیکال  $HO_2^{\bullet}$  را تولید می کنند. مطالعات نشان داده است که این فرایند، روشی قدرتمند در اکسیداسیون شیمیایی ترکیبات آلاینده است (۳۷). در عین حال اکسیداسیون جزئی<sup>۵</sup> منجر به تولید ترکیبات زیست تجزیه پذیرتر در اثر شکست ترکیبات مقاوم اولیه

روش فنتون یکی از روش های اکسیداسیون سنتی است که در آن فرایند تولید رادیکال های هیدروکسیل غیرانتخابی از طریق واکنش بین پروکسید هیدروژن و نمک های آهن دو ظرفیتی به عنوان کاتالیزور صورت می گیرد. انجام واکنش، بستگی به غلظت رادیکال های هیدروکسیل تولید شده در واکنش دارد. پراکسید هیدروژن ( $H_2O_2$ )، به علت وضعیت ناپایدار و اینکه به راحتی اکسیژن اضافی اتمی خود را از دست می دهد، به عنوان یک ماده اکسید کننده عالی شناخته شده است که برای اکسید کردن آمین ها، آلدئیدها و سیانید ها، بدون استفاده از کاتالیست، مورد استفاده قرار گرفته است. یونهای آهن ( $Fe^{2+}$ ) عمده ترین کاتالیست استفاده شده برای اکسید کردن آلاینده های سخت تجزیه به همراه پراکسید هیدروژن می باشد؛ که به این فرایند فنتون گفته می شود. فرایند فنتون یکی از قدیمی ترین و قویترین فرایندهای اکسیداسیون به کار گرفته شده می باشد. اختلاط پراکسید هیدروژن و سولفات آهن ( $FeSO_4$ ) یا نمک های دیگر آهن دو ظرفیتی، در pH پایین (۲ تا ۴)، سبب تجزیه کاتالیتیکی پراکسید هیدروژن، توسط یون های آهن(II)، به رادیکال های هیدروکسیل می گردد : (۳۴، ۳۵).



به علت فراوانی و غیر سمی بودن یون های آهن و کاربرد آسان و نداشتن اثر مضر پراکسید هیدروژن بر محیط زیست، این روش مقرون بصره و سازگار با محیط زیست می باشد. فرایند فنتون برای اکسید کردن بسیاری از آلاینده های آلی از قبیل: رنگ، فاضلاب های پر بار و دارویی، آب های زیر زمینی، تری هالومتان ها، آمین های آروماتیک، آلفاتیک های کلرینه، شیرابه زباله ها، حشره کش ها و مواد آلی مقاوم به تجزیه مورد استفاده قرار گرفته است. زمان واکنش در این فرایند پایین بوده و می

چشمگیر و در بعضی موارد تا حدود دو برابر نیز گزارش گردید (۳۹). بطور کلی علاوه بر فاکتور محدود کننده pH در این فرایند، همانند همه فرایندهای نوری از معایب این سیستم کاهش نفوذ پرتوهای UV با افزایش کدورت پساب و در نتیجه کاهش راندمان می باشد.

### ۳-۲-۳- فرایند های فتوکاتالیستی

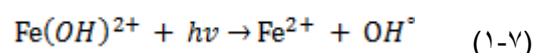
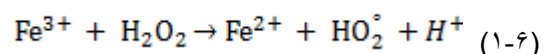
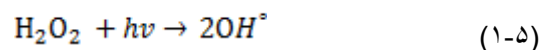
واژه فتوکاتالیست در اصل به معنی شتاب بخشیدن به یک واکنش فوتونی توسط کاتالیست است. به طور دقیق تر، کاتالیست در شرایط تهییج شده یا عادی خود از طریق میان کنش با مواد واکنشگر یا محصولات اولیه، واکنش فوتونی را تسریع خواهد کرد. کاتالیست ها انواع مختلف دارند. بهترین راه برای تمیز کردن آبهای آلوده استفاده از کاتالیستی است که برای تعداد زیادی از آلایندهها کاربرد داشته باشد (۳۵). نیمه‌هادی هایی که به عنوان فتوکاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند باید دارای خصوصیات ویژه‌ای از قبیل شکاف انرژی مناسب، پایداری قابل قبول در مقابل نور، غیر سمی بودن، ارزان بودن و غیره باشند. مواد مختلفی مانند  $WO_3$ ،  $TiO_2$ ،  $ZnO$ ،  $ZrO_2$ ،  $CdS$ ،  $MoS_2$ ،  $Fe_2O_3$  و کامپوزیت‌های آن‌ها به عنوان فتوکاتالیست در تجزیه آلاینده‌های آلی و معدنی مورد بررسی قرار گرفته‌اند (۴۰).

فرایند فتوکاتالیز شامل دو تکنیک همزمان با شیوه‌های عمل متفاوت است (۴۱): الف) فتوشیمی که در آن انرژی بوسیله تابش فراهم می‌شود؛ ب) کاتالیز کردن که بر روی سرعت واکنش تاثیر می‌گذارد. امروزه از نیمه هادی‌ها بطور وسیعی جهت کاتالیزور در فرایندهای فتوکاتالیستی نا همگن استفاده می‌شود. بر خلاف فلزات که حالت الکترونی پیوسته دارند، نیمه‌هادی‌ها دارای یک ناحیه خالی از انرژی هستند. به عبارت دیگر نیمه هادی‌ها از نظر انرژی دارای ساختار نواری هستند. سطوح انرژی

می‌گردند. به همین دلیل مطالعاتی برای یافتن مقدار بهینه پروکسید هیدروژن و یون های آهن افزوده شده به سیستم برای تجزیه پذیری بهتر ترکیب آلاینده انجام شده است (۳۸). حذف کلی کربن آلی نیاز به مقدار زیاد اکسیدکننده و یا زمان ماند طولانی دارد. از این رو تصفیه بیولوژیکی ارزان قیمت متعاقب یک پیش تصفیه با روش فنتون حتی با اکسیداسیون جزئی آلاینده‌ها روش کارآمدی در تصفیه چنین ترکیبی شناخته شده است.

### ۳-۲-۳- فرایند فتو فنتون (Fe (II)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV)

افزودن پرتوهای UV به فرایند فنتون سبب افزایش احیاء کاتالیست و نیز تولید رادیکال هیدروکسیل می گردد که در نهایت باعث افزایش راندمان اکسیداسیون می شود. در فرایند فتو فنتون رادیکال هیدروکسیل با سه روش تولید می گردد که شامل الف) تجزیه نوری پراکسید هیدروژن، ب) افزایش احیاء آهن (III) توسط پراکسید هیدروژن و ج) احیاء نوری آهن فریک ( $FeOH^{2+}$ ) به آهن (II) می باشد (۳۳).



راندمان اکسیداسیون علاوه بر موارد فنتون به شدت نور UV نیز بستگی دارد. این فرایند نیز مانند فرایند فنتون در pH پایین بیشترین کارایی را دارد و در pH بالاتر از ۴ به علت رسوب هیدروکسید آهن و کاهش انتقال پرتوهای UV، راندمان اکسیداسیون کاهش می یابد (۳۳، ۳۴).

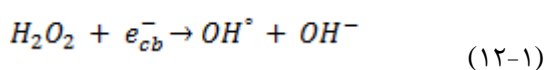
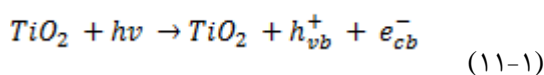
از مزایای این روش راندمان بالاتر نسبت به فرایند فنتون می باشد. هر چند بعضی تحقیقات تفاوت زیادی را در راندمان حذف آلاینده در مقایسه با فرایند فنتون نشان ندادند ولی افزایش معدنی سازی با این فرایند بسیار



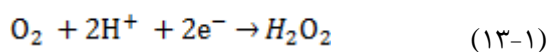
جذب  $TiO_2$  (تقریباً ۴۰۰ نانومتر) در واکنش موثرند. همچنین بر اساس مطالعات انجام شده انرژی خورشیدی متمرکز باعث تخریب بسیاری از مواد شیمیایی خطرناک از قبیل دی‌اکسین‌ها، PCB ها، فوران‌ها، بنزن‌ها و متان‌های کلرینه شده می‌شود. تخریب این ترکیبات توسط فتون‌های پر انرژی موجود در فرایندهای تخریب خورشیدی بر خلاف فرایندهای سوزاندن متداول، بطور محسوسی افزایش می‌یابد. همچنین افزایش شدت تابش، میزان تخریب ترکیبات آلی را افزایش می‌دهد (۴۲، ۴۳)

### ۳-۲-۴- دی اکسید تیتانیوم / پراکسید هیدروژن / پرتوهای ماورای بنفش ( $TiO_2 / H_2O_2 / UV$ )

راندمان فرایند فتوکاتالیتیکی با افزودن پراکسید هیدروژن افزایش می‌یابد؛ که معادلات آن به صورت زیر می‌باشد:

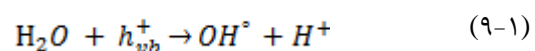
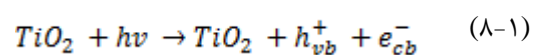


روش افزودن پراکسید هیدروژن مهم می‌باشد؛ به این علت که حضور پراکسید هیدروژن اضافی به عنوان بدام انداز رادیکال عمل می‌کند. یکی از این روش‌ها تولید و افزودن پراکسید هیدروژن توسط فرایند فتوکاتالیتیکی<sup>۹</sup> در سطح الکتروود کربن می‌باشد. بنابراین توصیه می‌شود تولید الکتروشیمیایی پراکسید هیدروژن، با جریان مستمر و مقدار مناسب، سبب بهبود فرایند  $TiO_2 / H_2O_2 / UV$  می‌گردد (۳۳).



در بسیاری از تحقیقات افزایش بیش از حد مقدار غلظت کاتالیست سبب افزایش خطی راندمان نگردیده است و در بعضی از تحقیقات حتی سبب کاهش راندمان فرایند فتوکاتالیستی شده است که در تحلیل آن افزایش کدورت

که مربوط به پیوند کوالانسی میان اتم‌هاست نوار ظرفیت و سطوح انرژی دیگر که در مکان بالاتری قرار گرفته‌اند نوار رسانش<sup>۶</sup> نامیده می‌شود. منطقه تهییج که از بالای نوار ظرفیت پر شده و تا زیر نوار رسانش خالی گسترده شده است را شکاف نوری یا شکاف انرژی می‌نامند که تعیین کننده حساسیت نیمه رسانا به طول موج تابش است. جذب تابشی که انرژی بیشتر یا برابر با شکاف نوری<sup>۷</sup> (E<sub>bg</sub>) نیمه رسانا داشته باشد، باعث ارتقاء الکترون از نوار والانس<sup>۸</sup> به نوار رسانش شده و ایجاد حفره‌هایی در نوار والانس می‌نماید (معادله ۱۱). در این حالت یک جفت الکترون شامل الکترون باند ( $e_{cb}^-$ ) و الکترون حفره تولید می‌شود. آب توسط الکترون حفره به رادیکال حفره اکسید می‌گردد (معادله ۹-۱) و اکسیژن توسط الکترون به رادیکال سوپراکساید (معادله ۱۳) احیاء می‌گردد (۳۵).



تحقیقات نشان داده است که در بین فتوکاتالیزورها، دی‌اکسید تیتانیوم بهترین توافق را بین عملکرد کاتالیزوری و پایداری در محیط آبی را فراهم می‌کند و رایج‌ترین و مرسوم‌ترین ماده‌ای است که به عنوان فتوکاتالیزور استفاده شده است (۴۲) و حذف سمیت آب‌های آلوده حاوی آلاینده‌های آلی با استفاده از  $TiO_2$  و نور خورشید بخش اعظمی از تحقیقات را به خود اختصاص می‌دهد. عوامل متعددی مانند شدت نور و طول موج آن، اکسیژن محلول، pH و حضور یون‌ها بر میزان تجزیه آلاینده‌ها در فتو راکتورها موثر است. تاثیر شدت و طول موج نور UV در اکسیداسیون یون‌های هالیدی توسط اکسیژن در محلول  $TiO_2$  معلق مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بیانگر آن است که تنها فتون‌های با طول موج کمتر از لبه

<sup>6</sup> - Conduction Band

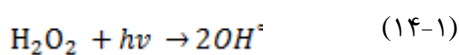
<sup>7</sup> - Band Gap energy

<sup>8</sup> - Valence Band

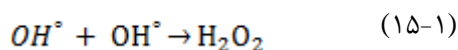
<sup>9</sup> - Photo Electro Catalytic (PEC)

دارد. در صورتی که مقدار جذب UV توسط مواد موجود در آب یا فاضلاب افزایش یابد، پراکسید هیدروژن باید برای جذب UV رقابت نماید؛ که نتیجه آن سبب کاهش جذب UV و در نتیجه کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل می گردد. ازن جاذب شدیدتر UV نسبت به پراکسید هیدروژن می باشد، بنابراین تولید رادیکال هیدروکسیل در آن بیشتر است (۳۳، ۳۵).

ساده ترین روش تولید رادیکال های هیدروکسیل شکست فتوشیمیایی پراکسید هیدروژن توسط پرتوهای UV می باشد. به طور تئوریک، با جذب هر کوانتوم پرتو UV، دو رادیکال هیدروکسیل تشکیل می گردد:



با این حال این فرایند محدودیت های زیادی دارد. راندمان واقعی تولید رادیکال در معادله (۱-۱۴) به جای ۲، تقریباً ۰/۵ می باشد؛ که علت آن کاهش رادیکال های هیدروکسیل به علت بازترکیب آنها با یکدیگر می باشد.



از دیگر اشکالات این سیستم، جذب مولی اندک UV توسط پراکسید هیدروژن ( $20 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) نسبت به ازن ( $3300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) در طول موج ۲۵۴ nm می باشد؛ که نتیجه آن نیاز به غلظت بالای پراکسید هیدروژن برای تولید رادیکال های هیدروکسیل می باشد.

### ۳-۲-۶- پراکسید هیدروژن / ازن ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )

نام دیگر این فرایند پروکسون می باشد. در این فرایند پراکسید هیدروژن سبب تجزیه ازن به رادیکال های هیدروکسیل می گردد. از مزیت این روش، حذف آلاینده های مقاوم به تجزیه توسط ازن می باشد. نسبت غلظت ازن و پراکسید هیدروژن تاثیر زیادی بر راندمان فرایند اکسیداسیون دارد (۳۵).

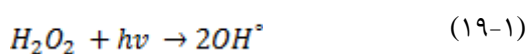
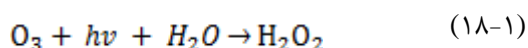
پسبب بواسطه افزایش کاتالیست و کاهش نفوذ پرتوهای UV عامل کاهش راندمان ذکر شده است (۴۳، ۴۴). با این وجود، بر اساس تحقیقات اکثر محققین، افزایش غلظت کاتالیست سبب افزایش چشمگیر معدنی سازی آلاینده در مقایسه با فرایند نوری تنها گردیده است (۴۵). از معایب این روش، همانند سایر فرایندهای فتوکاتالیزوری، مصرف مداوم و بالای کاتالیست و هزینه بالای آن و همچنین عدم امکان جداسازی کاتالیست در صورت کاربری به صورت هموزن و یا ابعاد نانویی از پسبب خروجی و وجود خود کاتالیست بعنوان آلاینده می باشد.

### ۳-۲-۵- پراکسید هیدروژن / پرتوهای ماورای بنفش ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

در این سیستم با افزودن پراکسید هیدروژن به فرایند پرتودهی توسط اشعه ماورای بنفش، مقدار حذف آلاینده ها افزایش می یابد. پراکسید هیدروژن ارزانتر از تولید ازن می باشد و پیچیدگی های فرایند و ایمنی کاربرد آن از ازن سمی کمتر می باشد. فتولیز یک مول پراکسید هیدروژن منجر به تولید دو مول رادیکال هیدروکسیل خواهد شد. این پدیده، از لحاظ تئوریک، برای تصفیه فاضلاب عالی می باشد، ولی در عمل به علت پایین بودن ضریب از بین رفتن پراکسید هیدروژن جذب پرتو UV در طول موج ۲۵۴ نانومتر ضعیف می باشد؛ که این سبب کاهش راندمان تولید رادیکال هیدروکسیل می گردد. به علت پایین بودن این ضریب جذب ( $\epsilon_{254 \text{ nm}} = 19 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )، پراکسید هیدروژن اضافی و یا زمان پرتو دهی بیشتر با پرتوهای UV مورد نیاز می باشد. در تصفیه آب، غلظت بالای پراکسید هیدروژن در خروجی سیستم تصفیه مشکل ساز می باشد؛ به طوری که حد مجاز غلظت آن در آلمان ۰/۱ میلی گرم در لیتر می باشد (۴۶).

راندمان اکسیداسیون به مقدار رادیکال هیدروکسیل تولیدی از طریق تجزیه نوری پراکسید هیدروژن بستگی

مطالعات نشان داده اند که این سیستم سبب حذف سریع تر ترکیبات هالوژنه آروماتیک، نسبت به ازن زنی تنها، می گردد. نسبت بهینه ازن به UV بستگی به آب و پارامترهای آن دارد و تا کنون رهنمود جامعی در این زمینه وجود ندارد (۴۶). فتولیز ازن محلول در آب توسط پرتوهای UV سبب تولید پراکسید هیدروژن و در نتیجه تجزیه بیشتر ازن می شود که مکانیسم آن مانند سیستم  $O_3 / H_2O_2$  می باشد (۳۵).

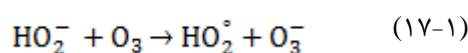
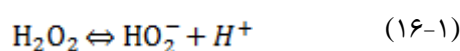


محققین در تجزیه تترا کلرو اتیلن با این سیستم دریافتند که با افزایش میزان پرتوهای UV مقدار راندمان حذف آلاینده افزایش می یابد و اینطور نتیجه گیری کردند که فرایند فوق یک واکنش تجزیه نوری می باشد و از لحاظ هزینه ای مقروم بصره تر از سیستم  $O_3/H_2O_2$  می باشد (۳۵).

### ۳-۲-۸- ازن زنی کاتالیزوری

تحقیقات وسیع در تجزیه و معدنی سازی آلاینده های سمی و سخت تجزیه توسط ازن نشان داده است که راندمان این فرایند با تلفیق عواملی نظیر UV، پراکسید هیدروژن و کاتالیست های هموزنی نظیر  $Fe^{+2}, Fe^{+3}, Co, Cu, Ni, RuO_2, Co_3O_4, MnO_2, Ag^+, Zn^{+2}, Ru$  که به آن ازن زنی کاتالیزوری یا  $COP^{10}$  می گویند (۴۷-۵۴). به طور کلی این کاتالیست ها، به دلیل مصرف بالا و خروج آنها از سیستم به هنگام خروج پساب که خود می تواند به عنوان آلاینده ای در خروجی محسوب گردد، و همچنین پیچیدگی سنتز برخی از آنها،

بهترین نسبت مولی ازن به پراکسید هیدروژن در این فرایند در محدوده ۰/۵ تا ۱ می باشد که بستگی به حضور تسریع کننده های واکنش و بدام اندازه های رادیکال دارد. پراکسید هیدروژن هم می تواند به عنوان آغازگر واکنش و هم به عنوان بدام اندازه رادیکال عمل کند. بنابراین یافتن نسبت مناسب ازن به پراکسید هیدروژن ضروری می باشد (۴۶). پراکسید هیدروژن می تواند از طریق واکنش زیر سبب تجزیه ازن گردد:



پراکسید هیدروژن با از دست دادن پروتون به  $HO_2^-$  تبدیل شده و واکنش این باز با ازن سبب تجزیه ازن و تولید رادیکال هیدروکسیل می گردد. همان طور که در معادله (۱۶-۱) مشاهده می شود، میزان تجزیه ازن توسط  $H_2O_2$  توسط  $H^+$  تولید شده محدود می گردد (۳۵).

### ۳-۲-۷- پرتوهای ماورای بنفش / ازن ( $O_3/UV$ )

این سیستم اولین بار در سال ۱۹۷۵ به صورت تجاری در صنعت تصفیه آب به کار برده شد و سپس برای تصفیه آلاینده هایی مانند سیانیدها، حلال های کلرینه و حشره کش ها مورد استفاده قرار گرفت.

در این سیستم اکسیداسیون آلاینده با فرایندهای اکسیداسیون مستقیم توسط ازن، تجزیه نوری و رادیکال های هیدروکسیل انجام می شود؛ که همه این فرایندها تحت تاثیر شرایط واکنش، کیفیت آب، مقدار پرتو UV جذب شده توسط آلاینده و واکنش پذیری آلاینده با پرتوهای UV می باشد (۳۳).

<sup>10</sup>-Catalytic Ozonation Processes

#### ۴- نتیجه گیری

تحقیقات گسترده ای برای تصفیه فاضلاب های سمی مانند انواع حشره کش ها، مواد دارویی و شیمیایی که دارای اثرات زیستی خطرناک بر محیط زیست و بدن انسان می باشند صورت گرفته است. این روش های تصفیه در قالب انواع روش های فیزیکی مانند انواع روش های غشایی و جذب، روش های شیمیایی بطور ویژه فرایند اکسیداسیون و اکسیداسیون پیشرفته و روش های بیولوژیکی مانند فرایند های هوازی و بیهوازی و روش های تلفیقی را نام برد. برای انتخاب موثر ترین روش نیاز به مقایسه راندمان، سرعت، پیچیدگی تکنولوژی و در نهایت اقتصادی می باشد. به طور کلی این روش ها اکسیداسیون ذکر شده در این مقاله دارای مزایای سرعت و راندمان بالای تصفیه می باشند ولی به دلیل هزینه های بالا و پیچیدگی فرایند کمتر بعنوان فرایند واحد در تصفیه فاضلاب های سخت تجزیه بکار می روند و اغلب به صورت تلفیقی با سایر فرایندهای تصفیه مورد استفاده قرار می گیرند. بطور مقایسه ای اکثر روش هایی که راندمان بالایی در تصفیه پساب های واقعی داشته اند، شامل روش های تلفیقی به طور ویژه روش های اکسیداسیون پیشرفته به همراه فرایندهای بیولوژیکی بوده اند. همچنین اخیراً با توسعه فرایندهای بیولوژیکی بطور مشخص فرایند های زیست پالایی، تحریک زیستی، کومتابولیسم و زیست افزایی روش های کم هزینه زیستی مورد توجه ویژه قرار گرفته است؛ که امید است با شناسایی میکروارگانیسم های خاص و همچنین بکارگیری علم ژنتیک در به وجود آوردن توانایی تجزیه زیستی این آلاینده ها، فصل جدیدی در تصفیه پساب های سمی و سخت تجزیه بوجود آید.

#### تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از طرح مصوب دانشگاه علوم پزشکی گلستان به شماره ۹۵۰۱۳۱۰۲۷ در تاریخ ۱۳۹۵/۰۱/۳۱ می باشد. نویسندگان مقاله نهایت تقدیر و تشکر خود را از معاونت

بندرت به عنوان یک روش مناسب برای سیستم های تصفیه فاضلاب انتخاب می شوند. برای رفع این مشکل روش های گوناگونی از قبیل نشانند کاتالیست بر روی سطح ارائه گردیده است که سبب کاهش سطح تماس و اثر بخشی کاتالیست گردیده است.

اخیراً ترکیبی از ازن با کاتالیست هتروژن به منظور فعال نمودن تجزیه ازن و یا بهبود واکنش های ازن با ترکیبات آلی متعدد مورد بررسی قرار گرفته شده است؛ که شامل  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{CO}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ،  $\text{MgO}$ ،  $\text{Pt}$ ،  $\text{Au/AC}$ ،  $\text{Mn/TiO}_2$ ،  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Pt/CNT}^{11}$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{CeO}_2$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ ،  $\text{Mn/Co}$ ،  $\text{MnO}$ ،  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ،  $\text{CeO}$ ،  $\text{Cd}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{Pd}$ ،  $\text{Cu/ZrO}_2$ ،  $\text{Ru/CeO}_2$ ، و نانوتیوب کربن می باشند (۵۵).

فرایند ازن زنی کاتالیزوری هتروژنیکی در واقع یک روش جدیدی از AOP می باشد که با افزودن کاتالیست سینتیک فرایند اکسیداسیون افزایش یافته، معدنی سازی و کاهش سمیت موثرتر و در نهایت هزینه ها کاهش می یابد (۵۶، ۵۷). همچنین در این فرایند دیگر مشکلات کاربرد پرتوهای UV، فشار و دمای بالا وجود نخواهد داشت (۵). اگر چه فلزات واسطه و اکسید های فلزی، کاتالیزور های رایج در فرایند ازن زنی می باشند ولی اخیراً کربن فعال نیز به عنوان یک جایگزین جالب و مناسب برای تصفیه فاضلاب های حاوی رنگ و یا سایر آلاینده های آلی مانند اسیدهای کربوکسیلیک مورد توجه قرار گرفته است؛ زیرا ویژگی های شیمیایی سطح کربن فعال و گروه های سطحی اکسیژن دار نقش مهمی در مکانیسم واکنش دارند (۵).

<sup>11</sup> - Carbon Nanotube

تحقیقات و فناوری دانشگاه جهت حمایت مادی و معنوی از این

مطالعه اعلام می دارند.

## منابع

1. Luo Y, Guo W, Ngo HH, Nghiem LD, Hai FI, Zhang J, et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment* 2014;473-474:619-641.
2. Yaghoobzadeh Z, Safari R. Assessment biodegradation of chlorinated pesticides by isolated bacteria (*Pseudomonas* species) from the Mazandaran Rivers. *Journal of the Natural Environment* 2015;68 (1):155-63.
3. Balcioglu IA, Ötker M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Chemosphere* 2003;50 (1):85-95.
4. Pocostales P, Alvarez P, Beltran FJ. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water," *Chemical Engineering Journal* 2011; 168: 1289-1295.
5. 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. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences* 2016;25 (133):138-149. [Article in Persian]
6. Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez JA. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of the Total Environment* 2011;409 (20):1414-1466.
7. Smith RM. Before the injection—modern methods of sample preparation for separation techniques. *Journal of Chromatography A* 2003;1000 (1-2):3-27.
8. Chen S, Sun D, Chung J-S. Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment. *Journal of Hazardous Materials* 2007;144 (1):577-584.
9. Chiron S, Fernandez-Alba A, Rodriguez A, Garcia-Calvo E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Water Research* 2000;34 (2):366-377.
10. Badawy MI, Ghaly MY, Gad-Allah TA. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination* 2006;194 (1):166-675.
11. Wu JG, Luan TG, Lan CY, Lo WH, Chan GYS. Efficacy evaluation of low-concentration of ozonated water in removal of residual diazinon, parathion, methyl-parathion and cypermethrin on vegetable. *Journal of Food Engineering* 2007;79 :803-809.
12. Hirooka T, Nagase H, Hirata K, Miyamoto K. Degradation of 2, 4-dinitrophenol by a mixed culture of photoautotrophic microorganisms. *Biochemical Engineering Journal* 2006;29 (1):157-162.
13. Broséus R, Vincent S, Aboufadi K, Daneshvar A, Sauvé S, Barbeau B, et al. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Research* 2009;43 (18):4707-4717.
14. Li B-z, Xu X-y, Zhu L. Catalytic ozonation-biological coupled processes for the treatment of industrial wastewater containing refractory chlorinated nitroaromatic compounds. *Journal of Zhejiang University SCIENCE B* 2010;11 (3):177-189.
15. 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.
16. Rahimi E, Dadban Shahamat Y, Atabi F, Khezri SM. Mineralization and Decolorization of Fermentation Industry Wastewater by Catalytic Ozonation Process: Kinetics and Mechanism. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2016;26 (140):115-126. [Article in Persian]
17. Baker RW. *Membrane Technology and Applications*: Wiley; 2004.
18. Yin H, Qiang J, Jia Y, Ye J, Peng H, Qin H, et al. Characteristics of biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* S6 isolated from oil-containing wastewater. *Process Biochemistry* 2009;44 (3):302-308.
19. Yu H, Huang G, An C, Wei J. Combined effects of DOM extracted from site soil/compost and biosurfactant on the sorption and desorption of PAHs in a soil-water system. *Journal of Hazardous Materials* 2011;190(1-3):883-890.
20. Wang LK, Hung YT, Shamma NK. *Advanced Physicochemical Treatment Processes*: Humana Press; 2010.
21. Pocostales P, Alvarez P, Beltran FJ. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. *Chemical Engineering Journal* 2011;168 (3):1289-1295.
22. He K, Dong YM, Li Z, Yin L, Zhang AM, Zheng YC. Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesia," *Journal of Hazardous Materials* 2008; 159: 587-592.
23. Valdes H, Murillo FA, Manoli JA, Zaror CA. Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand. *Journal of Hazardous Materials* 2008;153 (3):1036-1342.



24. 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 of Technology* 2010;17 (2):300-306.
25. Liotta LF, Gruttadauria M, Di Carlo G, Perrini G, Librando V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *Journal of Hazardous Materials* 2009;162 (2-3):588-606.
26. Raffi M, Hussain F, Bhatti T, Akhter J, Hameed A, Hasan M. Antibacterial characterization of silver nanoparticles against *E. coli* ATCC-15224. *Journal of Materials Sciences and Technology* 2008;24 (2):192-196.
27. Martínez-Huitle CA, De Battisti A, Ferro S, Reyna S, Cerro-López Mn, Quiro MA. Removal of the pesticide methamidophos from aqueous solutions by electrooxidation using Pb/PbO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub>, and Si/BDD electrodes. *Environmental Science & Technology* 2008;42 (18):6929-6935.
28. Clark RM, Goodrich JA, Wymer LJ. Effect of the distribution system on drinking-water quality. 1993.
29. Chaliha S, Bhattacharyya KG. Catalytic wet oxidation of 2-chlorophenol, 2, 4-dichlorophenol and 2, 4, 6-trichlorophenol in water with Mn (II)-MCM41. *Chemical Engineering Journal* 2008;139 (3):575-588.
30. Suárez-Ojeda ME, Kim J, Carrera J, Metcalfe IS, Font J. Catalytic and non-catalytic wet air oxidation of sodium dodecylbenzene sulfonate: Kinetics and biodegradability enhancement. *Journal of Hazardous Materials* 2007;144 (3):655-662.
31. Canadian Water Quality Guidelines: "Industrial Water", 1987, Chapter 5.
32. Sögüt OÖ, Yildirim EK, Akgün M. The treatment of wastewaters by supercritical water oxidation. *Desalination and Water Treatment* 2011;26 (1-3):131-138.
33. Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez J. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the Total Environment* 2011;409 (20):4141-4166.
34. Ledezma Estrada A, Li Y-Y, Wang A. Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials* 2012;227-228 (0):41-48.
35. Medellín-Castillo NA, Ocampo-Pérez R, Leyva-Ramos R, Sanchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Méndez-Díaz JD. Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/activated carbon). *Science of the Total Environment* 2013;442:26-35.
36. Qu X, Zheng J, Zhang Y. Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007;309 (2):429-434.
37. Bartelt-Hunt SL, Smith JA, Burns SE, Rabideau AJ. Evaluation of granular activated carbon, shale, and two organoclays for use as sorptive amendments in clay landfill liners. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. 2005;131 (7):848-856.
38. Hwang S, Huling SG, Ko S. Fenton-like degradation of MTBE: Effects of iron counter anion and radical scavengers. *Chemosphere* 2010; 78 :563-568.
39. Lucas MS, Peres JA. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*. 2006;71 (3):236-244.
40. Fryxell GE, Cao G. *Environmental Applications of Nanomaterials: Synthesis, Sorbents and Sensors*. London: Imperial College Press; 2007.
41. Rico R, Lattes A. *Heterogeneous Photocatalysis*. Verlag: Wiely-VCH, 1997.
42. Yu H, Wang X, Sun H, Huo M. Photocatalytic degradation of malathion in aqueous solution using an Au-Pd-TiO<sub>2</sub> nanotube film. *Journal of Hazardous Materials* 2010;184 (1-3):753-758.
43. Kalantary RR, Dadban Shahamat Y, Farzadkia M, Esrafil A, Asgharnia H. Photocatalytic degradation and mineralization of diazinon in aqueous solution using nano-TiO<sub>2</sub>(Degussa, P25): kinetic and statistical analysis. *Desalination and Water Treatment* 2015;55 (2):555-563.
44. Jafari AJ, Dehghanifard E, Kalantary RR, Gholami M, Esrafil A, Yari AR, et al. Photocatalytic Degradation Of Aniline In Aqueous Solution Using ZnO Nanoparticles. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*. 2016;15 (1):53-60.
45. Rezaei Kalanteri, R., Dadban Shahamat, Y., Farzadkia, M. & Esrafil, A. (2014) Investigation of Photocatalytic Degradation of Diazinon in Synthetic Wastewater Using Nano -TiO<sub>2</sub>/UV. *Journal of Guilan University of Medical Sciences* 22(88),32-41.[Article in Persian]
46. Gottschalk C, Libra JA, Saupe A. *Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications*. Germany: John Wiley & Sons; 2009. pp.381.
47. Sreethawong T, Chavadej S. Color removal of distillery wastewater by ozonation in the absence and presence of immobilized iron oxide catalyst. *Journal of Hazardous Materials* 2008;155 (3):486-493.
48. Villasenor J, Reyes P, Pecchi G. Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO<sub>2</sub> supported catalysts. *Catalysis Today*. 2002;76 (2-4):121-131.
49. Navarro AE, Cuizano NA, Lazo JC, Sun-Kou MR, Llanos BP. Comparative study of the removal of phenolic compounds by biological and non-biological adsorbents. *Journal of Hazardous Materials* 2009;164 (2):1439-1446.



50. Wu C-H, Kuo C-Y, Chang C-L. Decolorization of AZO dyes using catalytic ozonation. *Reaction Kinetics and Catalysis Letter* 2007;91 (1):161-168.
51. Wu C-H. Decolorization of C.I. Reactive Red 2 by ozonation catalyzed by Fe(II) and UV. *Reaction Kinetics and Catalysis Letter* 2008;93 (1):35-42.
52. Okawa K, Tsai T-Y, Nakano Y, Nishijima W, Okada M. Effect of metal ions on decomposition of chlorinated organic substances by ozonation in acetic acid. *Chemosphere* 2005;58 (4):523-527.
53. Bredholt H, Josefsen K, Vatland A, Bruheim P, Eimhjellen K. Emulsification of crude oil by an alkane-oxidizing *Rhodococcus* species isolated from seawater. *Canadian Journal of Microbiology* 1998;44(4):330-340.
54. Beltran FJ, Rivas FJ, Montero-de-Espinosa R. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water. *Water Research* 2005;39 (15):3553-3564.
55. 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. *Journal of Environmental Health Sciences and Engineering* 2014;12 (1):1-12.
56. Shin KH, Ahn Y, Kim KW. Toxic effect of biosurfactant addition on the biodegradation of phenanthrene. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2009;24 (11):2768-2774.
57. Farzadkia M, Dadban Shahamat Y, Nasseri S, Mahvi AH, Gholami M, Shahryari A. Catalytic Ozonation of Phenolic Wastewater: Identification and Toxicity of Intermediates. *Journal of Engineering* 2014;2014:10.

# Chemical and Advanced Oxidation Methods to Degradation of Recalcitrant Contaminants from Industrial Wastewaters

Mohammad Reza Khani <sup>a</sup>, Yousef Dadban- Shahamat <sup>\*2</sup>, Behrouz Adamiat Bayram Badan <sup>3</sup>, Kamal Mirkarimi <sup>4</sup>

1. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Hygiene Science, Medical Unit, Azad University of Tehran, Tehran, Iran.
2. Assistant Professor, Environmental Health Research Center, Golestan University of Medical Sciences Gorgan, Iran.
3. MSc. of Civil Engineering – water and wastewater, Lamei Gorgani Institute of Higher Education, Gorgan, Iran.
4. Assistant Professor, Health Management and Social Development Research Center, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran

## Abstract

**Background and Aim:** Nowadays the releases of some of the contaminants in the environment that have a high half-life remain in the nature, enter the food chain, and ultimately transmitted to humans. Presence of these materials in our body causes various complications including mutations in various genes and carcinogenesis. In recent years, many new advanced oxidation process (AOP) were introduced that their process is based on hydroxyl free radicals, which have great potential for the decomposition of various organic material. In this paper, various methods of chemical treatment of refractory materials, with emphasis on advanced oxidation of industrial wastewater have been investigated and their cons and pros are discussed.

**Methods:** This paper was a review article in which using key words of advanced oxidation processes, degradation, treatment, wastewater and recalcitrant contaminant in scientific search engines including Science Direct, Google Scholar and Scopus, the related articles were collected and analyzed in the period of 1993 to 2016.

**Findings:** In these methods, in addition to the higher oxidation potential, are very different from conventional methods in the operating conditions and adverse side effects for the environment. In general, ultrasonic waves and advanced oxidation technology such as plasma, Fenton, photo-Fenton, oxidation by peroxide, ozone and photo catalytic process such as O<sub>3</sub>/UV have been used to remove contaminants from water resources. Generally, some factors affecting AOP processes are pH, temperature, concentration and type of pollutant, type and concentration of catalyst. In addition, advanced oxidation processes can be used to degrade residual pollutants that remain after the purification process in the wastewater. As a whole, AOP is used as a pre-purification for residual pollutants having toxic and recalcitrant materials.

**Conclusion:** Generally, these methods have the advantages of high kinetics and purification efficiency. However, due to high operational costs and complexity of the process, they rarely are used as a single process for treatment of sewage and often used in conjunction with other treatment processes.

**Keywords:** Advanced Oxidation Processes, Degradation, Wastewater, Recalcitrant Contaminant

Corresponding Author: Dadban-Shahamat Y, E- Mail: ydadban@gmail.com

Received: June 21, 2017; Revised: July 18, 2017; Accepted: August 20, 2017

How to cite this article: Khani MR, Dadban-Shahamat Y, Adamiat Bayram Badan B, Mirkarimi SK.. Chemical and Advanced Oxidation Methods to Degradation of Recalcitrant Contaminants from Industrial Wastewaters. Journal of Prevention & Health 2017; 2(4):55-71.