



سال هفتم، شماره‌ی ۲۵
زمستان ۱۳۹۴، صفحات ۴۱-۵۵

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

تحلیلی بر مکانیسم گندزدایی و به‌کارگیری روش‌های ترکیبی در سالم‌سازی آب و فاضلاب

احمد اصل هاشمی

عضو هیات علمی دانشگاه علوم پزشکی تبریز - دانشکده بهداشت
aaslhashemi@yahoo.com

علی نویدی بخشایش

کارشناس بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی تبریز

چکیده

استفاده دوباره از فاضلاب تصفیه شده به‌جای آب شیرین جهت آبیاری کشاورزی به‌مراتب ارزان‌تر از شیرین‌سازی آب دریاها می‌باشد. این مسئله در ایران که در بسیاری از نقاط آن مردم با کمبود آب شیرین مواجه هستند می‌تواند در مصرف آب شیرین مورد استفاده در آبیاری کشاورزی صرفه‌جویی نماید. اغلب مواد آلی حاضر در فاضلاب‌ها را می‌توان تصفیه کرد، اما تعداد موادی که با بهره‌گیری از فرآیندهای معمول حاضر، قابل تصفیه نیستند و یا کمی تصفیه می‌شوند، رو به فزونی است. آلانده‌هایی مثل رنگ‌های آزو که بزرگ‌ترین گروه مواد رنگ‌کننده را در صنعت نساجی تشکیل می‌دهند، به‌علاوه این مواد طی فرایندهای مختلف از قبیل هیدرولیز، اکسیداسیون و سایر واکنش‌های شیمیایی به آمین‌های آروماتیک تبدیل می‌شوند که یکی از عوامل سرطان‌زا می‌باشند. پنج روش اکسایش پیشرفته که جهت تولید رادیکال‌های OH بکار می‌روند، از انرژی نورانی ماورای بنفش استفاده می‌کنند و شامل روش‌های ازن / تشعشعات UV (UV/O₃)، آب‌اکسیژنه و اشعه UV (UV/H₂O₂)، فتوفنتون / سیستم‌های شبیه فتون، ازن و آب‌اکسیژنه و اشعه UV (UV/H₂O₂/UV/O₃) و اکسایش فتوکاتالیستی (UV/TiO₂) می‌باشند. روش‌های الکتروشیمیایی تکنیک‌های پاک و موثری هستند که به‌صورت مستقیم (اکسیداسیون آندیک)، یا به‌صورت غیرمستقیم از طریق واکنشگر فتون (الکتروفنتون)، محصول رادیکال‌های هیدروکسیل را تولید می‌کنند. هرکدام از فرآیندهای مذکور دارای یکسری مزایا و معایبی می‌باشند که با توجه به نوع و ماهیت آلانده، می‌توان بهترین مکانیسم را برای حذف انتخاب کرد. همچنین نتایج نشان داده‌اند که به‌کار بردن ترکیب دو یا چند روش از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بالاترین راندمان حذف را برای آلانده‌ها در مقایسه با بکار بردن هر کدام از آن‌ها (به‌تنهایی) دارد.

کلید واژه‌ها: گندزدایی، سالم‌سازی، آب، فاضلاب.

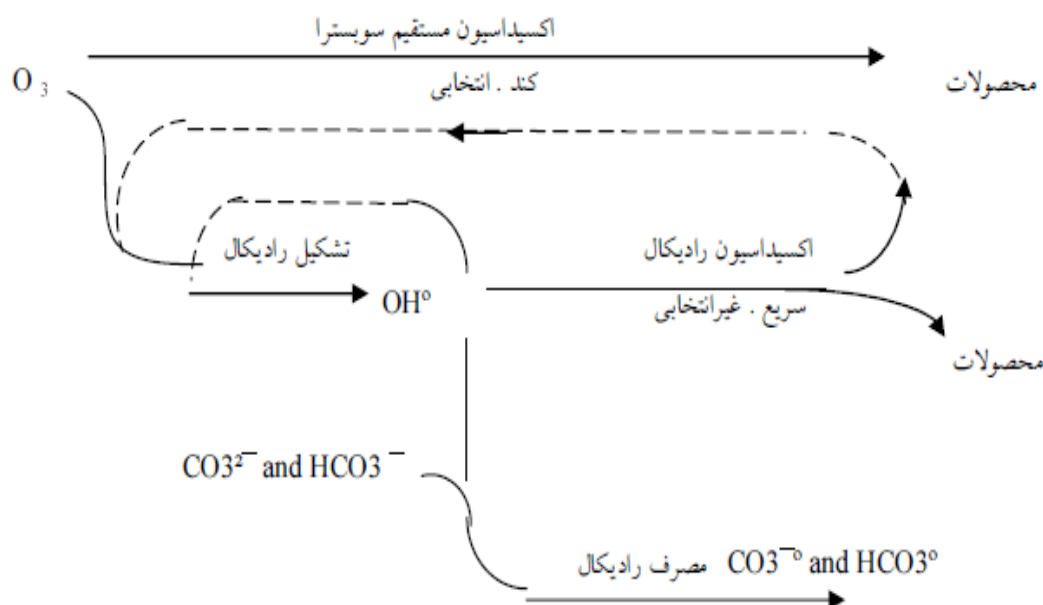
مقدمه

که این رادیکال‌ها قدرت اکسیداسیون بسیار بالاتری نسبت به ازن دارند) برای حذف آلاینده‌ها از جمله رنگزدایی فاضلاب حمام رنگرزی در صنایع نساجی استفاده می‌شود [۱].

در حالی که ازن یک اکسیدکننده نسبتاً انتخابی قوی می‌باشد، رادیکال هیدروکسیل یک اکسیدکننده قوی‌تر و غیرانتخابی است. واکنش‌های ازن را می‌توان به دو نوع تقسیم نمود: واکنش‌های مستقیم از ناسیون و واکنش‌های تشکیل رادیکال آزاد. واکنش‌های مستقیم ازن، در مقایسه با واکنش‌های رادیکال آزاد، ازن مولکولی را درگیر واکنش می‌کند، شدیداً انتخابی و نسبتاً کند می‌باشند. برعکس در واکنش‌های رادیکال آزاد که تجزیه خود کاتالیتیکی ازن در بین می‌باشد، رادیکال هیدروکسیل نسبت به ازن با سرعت واکنش بیش‌تری با ترکیبات آلی واکنش می‌دهد. تصویر شماره ۱ نشان‌دهنده هر دو مسیر واکنش ازن است [۲].

ازن یک شکل آلتروپیک اکسیژن با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۰۷ ولت می‌باشد. از بین اکسیدانها تنها فلور و رادیکال هیدروکسیل پتانسیل اکسیداسیون بیش‌تری نسبت به ازن دارند. ازن در دمای اتاق یک گاز متمایل به آبی رنگ با بوی تند که بوی تند آن در غلظت‌های کم ppm ۰/۰۵-۰/۰۲ نیز قابل تشخیص است. ازن یک گاز ناپایدار و شدیداً واکنش‌پذیر است که نیمه‌عمر آن در آب بسته به pH و دمای آن حدود ۲۰ دقیقه می‌باشد. ازن اولین بار در سال ۱۸۹۳ میلادی برای گندزدایی آب آشامیدنی در هلند استفاده شد؛ و پس از آن در سایر کشورهای اروپایی نیز رایج شد [۱].

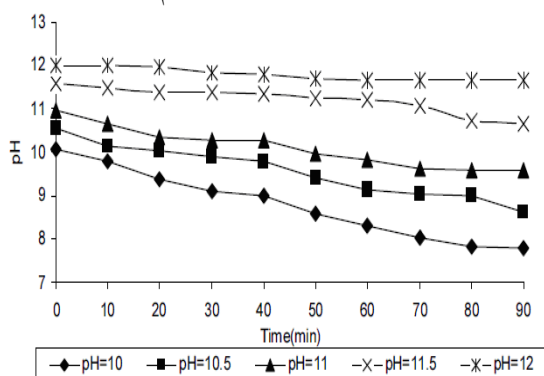
در سال ۱۹۹۱ میلادی تقریباً ۴۰ تصفیه‌خانه آب در آمریکا آب شرب مورد نیاز ۱۰ هزار نفر را با ازن گندزدایی می‌کردند. از ازن به دلیل قدرت اکسیداسیون بالا و توانایی آن در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، در شرایط قلیایی



شکل ۱: مسیرهای واکنش ازن [۲]

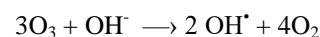
آلاینده که سبب آلودگی آب های آشامیدنی به MTBE، نشأت از طریق مخازن ذخیره سازی زیرزمینی، قایق های موتوری و فاضلاب های پالایشگاه ها و پایانه های مسافری و شستشوی تانکرهای حمل سوخت می باشد. MTBE نسبت به هر دو تجزیه میکروبی هوازی و بی هوازی مقاوم است همچنین به طور ضعیف بر روی کربن فعال دانه ای (GAC) جذب سطحی می شود. بعلاوه، به دلیل فراریت پایین آن حذف به کمک هوا (Air stripping) فرآیند موثری برای حذف آن از آب نمی باشد [۲].

آزمایشی را باهدف استفاده از ازن و یون های هیدروکسیل (در pH بالا) در تجزیه MTBE در فاضلاب های صنعتی و آب های آلوده به آن انجام دادند. در این تحقیق ازن برای تجزیه مولکول متیل-ترشیاری-بوتیل اتر در یک راکتور ستونی حبابی به کار گرفته شد و اثر pH، زمان واکنش و میزان ازن مورد نیاز برای رسیدن به تجزیه کامل MTBE در محدوده غلظت ۲۸۹-۳۲۳ mg/l مورد سنجش قرار گرفت [۲] MTBE خروجی از راکتور در اثر فراریت به هوا با استفاده از ستون کربن فعال (GAC) جذب و ازن اضافی در گاز خروجی از راکتور با استفاده از کاتالیست کاربولیت تخریب شد. برای آزمایش تجزیه MTBE از ناسیون در پنج pH مختلف (۱۰، ۱۰/۵، ۱۱، ۱۱/۵، ۱۲) در طول زمان ۱۰۰ دقیقه برای هر pH انجام گرفت.



نمودار ۱: اثر تخریب MTBE به وسیله رادیکال هیدروکسیل روی pH مخلوط مایه

وقتی pH افزایش می یابد، تجزیه ازن در آب بیش تر می شود. برای مثال، در $\text{pH} = 10$ نیمه عمر ازن در آب کم تر از یک دقیقه است. اکسایش مواد آلی ممکن است به علت واکنش ها با ازن مولکولی و نیز با رادیکال OH رخ دهد. واکنش بین یون های هیدروکسیل و ازن منجر به تشکیل رادیکال سوپر اکسید آنیونی $\text{O}_2^{\cdot -}$ و رادیکال هیدروکسی پروکسیل OH_2^{\cdot} می گردد. با واکنش بین ازن و رادیکال سوپر اکسید آنیونی رادیکال $\text{O}_3^{\cdot -}$ تشکیل می گردد که سریعاً تجزیه شده و رادیکال OH تولید می کند. به طور خلاصه سه مولکول ازن، دو رادیکال OH تولید می کند [۳].



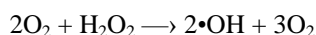
سرعت حمله رادیکال های OH 10^6 تا 10^9 برابر سریع تر از سرعت واکنش مشابه برای مولکول ازن می باشد. بیش ترین هزینه عملیاتی برای فرایند اکسایش ازن هزینه الکتریسیته جهت اکسایش ازن است. انرژی مورد نیاز برای اختلاط ازن با هوا، به عنوان گاز خوراک بین 22 kwh/kg O_3 تا 33 kwh/kg در نوسان است [۳].

۱- معایب از ناسیون به منظور رنگزدایی

یافته ها نشان داده اند که درصد حذف COD بعد از از ناسیون کم بوده است. حذف کم COD و TOC بعد از فرآیند از ناسیون حاکی از آن است که طی از ناسیون کروموفور رنگزا شکسته شده و به شکلی تجزیه شده که ازن دیگر بیش تر از آن نمی تواند آن را تخریب کند. در برخی از تحقیقات گزارش شده که متابولیت از ناسیون مواد رنگزا می تواند سمی تر از خود رنگزا باشد. فاکتور دیگر در طی از ناسیون انتشار فلزات موجود در ساختار رنگ ها در طی تخریب رنگزهاست که می تواند باعث افزایش سمیت فاضلاب شود [۱]. متیل-ترشیاری-بوتیل اتر از سال ۱۹۹۰ تا کنون به عنوان افزودنی بنزین برای کاهش کربن آلی فرار منتشره از وسایل نقلیه موتوری استفاده می شود. منابع بالقوه،

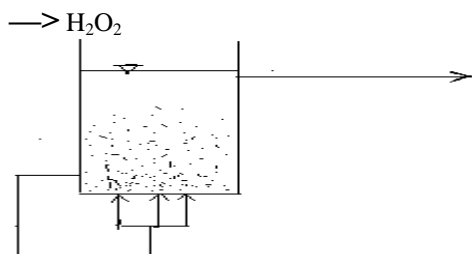


واکنش در طی مسیر غیرمستقیم، که در بالا اشاره شد، ادامه می‌یابد و رادیکال‌های OH تولید می‌گردند. ترکیب مراحل واکنش مختلف نشان می‌دهد که مولکول‌های ازن دو رادیکال OH تولید می‌کنند [۵].



پایلرد و همکاران حذف آتراین در آب تصفیه‌شده رود سین را بررسی کردند. نتایج، تخریب بهتری از آفت‌کش‌ها در آب تصفیه‌شده با ترکیب ازن - آب اکسیژنه نسبت به ازن را ارایه کردند. نسبت جرمی بهینه $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ از ۰/۳۵ تا ۰/۴۵ بود. کارایی فرآیند بسته به میزان ازن، زمان تماس و خلصت قلیای آب است [۵]. تحقیقات نشان داده که این فرآیند ترکیبی تنها برای حذف بعضی از کلاس‌های رنگزا موثر است. به‌عنوان مثال این روش تاثیر زیادی روی رنگزدایی رنگزاهای کمپلکس فلزی نداشته است [۱] دوگت و همکاران در حین تصفیه آب دریاچه چولت (cholet) نقطه شروع H_2O_2 را پایه‌گذاری کردند. بهترین کارایی زمانی به‌دست آمد که H_2O_2 ، بعد از اکسایش مواد خیلی فعال توسط ازن، اضافه شد. کاربرد یک سیستم فعال رادیکال، اکسایش مولکول‌های مقاوم را امکان‌پذیر می‌سازد. آب اکسیژنه یک اکسیدکننده نسبتاً ارزان و قابل دسترس می‌باشد. این اکسیدان توسط الکترولیز بی سولفات آمونیوم تولید می‌شود [۵].

خروجی



گاز ازن ورودی

شکل ۲: دیاگرام شماتیک تولید رادیکال هیدروکسیل در حضور ازن +



نتایج حاصل از تجزیه MTBE در pH های مختلف نشان می‌دهد که غلظت محصولات تجزیه در $\text{pH} = 11/5$ بیش تر از pH های دیگر است. در واقع حدود ۱۶-۸ درصد از MTBE بعد از ۶۰ دقیقه به‌واسطه هوا همراه با ازناسیون در همان زمان به حدود ۸۴-۴۰ درصد افزایش یافت. از سویی دیگر یافته‌ها نشان می‌دهند که در $\text{pH} = 10$ هیچ‌گونه محصول میانی قابل اندازه‌گیری مشاهده نشد [۲].

براساس واکنش‌های انجام شده، زمان مورد نیاز برای اکسیداسیون ۹۰ درصد از MTBE به‌واسطه رادیکال‌های تشکیل شده وقتی غلظت و pH اولیه به ترتیب ۳/۳۸ mM و ۱۱/۵ است برابر ۷۰ دقیقه می‌باشد درحالی که در این زمان وقتی $\text{pH} = 10$ و $[\text{MTBE}] = 3/48 \text{ mM}$ باشد میزان اکسیداسیون به ۴۱ درصد کاهش یافت. این نتایج نشان می‌دهد که در $\text{pH} = 11/5$ احتمالاً غلظت رادیکال هیدروکسیل افزایش یافته و واکنش‌های اکسیداسیون تسریع می‌شوند [۲] این تحقیق نشان می‌دهد برای اکسیداسیون ۹۰ درصد از هر مول MTBE طی واکنش‌های رادیکال ازن و $\text{pH} = 11/5$ ، ۵/۳ مول ازن نیاز است [۲].

در تحقیق مشابهی نیز که توسط صادقی و همکاران در سال ۱۳۸۵ انجام گرفت، تقریباً همان نتایج حاصل شد و دریافتند که برای توسعه تجزیه‌پذیری بیولوژیکی MTBE تا حدی که محصولات میانی حاصل، قابل تجزیه بیولوژیکی باشند به زمان ۷۰-۶۰ دقیقه نیاز است. اگر چه ازناسیون قادر است در صورت کافی بودن زمان واکنش، ترکیبات مقاوم را به‌طور کامل تجزیه نماید، ترکیبی از اکسیداسیون شیمیایی و سپس فرآیند بیولوژیکی ممکن است هم از لحاظ فناوری و هم از نظر اقتصادی مفیدتر باشد [۴].

۱- ازن با آب اکسیژنه ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)

افزودن آب اکسیژنه به ازن چرخه تجزیه ازن را آغاز کرده، باعث تشکیل رادیکال‌های OH می‌شود [۵].

ازن در حضور کاتالیست

مورد دیگر جهت تسریع واکنش های ازناسیون کاربرد کاتالیست های همگن و ناهمگن است. چندین اکسید و یون فلزی ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3\text{-Me}, \text{MnO}_2, \text{Ru/CeO}_2, \text{TiO}_2\text{-Me}$) بررسی شده اند و بعضی مواقع یک پیشرفت موثر به دست آمده است، هر چند که مکانیسم واکنش در بسیاری از موارد نامعلوم باقی مانده است. کراتز و همکاران، اکیایش پیشرفته کلروبنزن در فاضلاب، بازدهی بیش تری با سیستم ازن - کاتالیست نسبت به اکسایش با ازن در مقادیر pH بالا دارد. سیستم های O_3/Fe_2 و O_3/Mn_2 حذف ترکیبات ارگانو کلراید بسیار موثرتر از سیستم های $\text{O}_3/\text{Fe}^{+3}$ و سیستم های با pH بالا و O_3 بودند [۵]. لوگبه و همکاران، ازناسیون کاتالیستی با استفاده از $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ خاک رس به عنوان تقویت کننده برای کاتالیست های فلزی را بررسی کردند. اسید سالیسیک به عنوان نمونه انتخاب شد. برخلاف (ازناسیون به تنهایی) اندازه گیری TOC حذف کامل مواد آلی را درازناسیون کاتالیستی نشان داد. سیستم های ازن-کربن فعال گرانولی مورد خاص از ازناسیون کاتالیستی به شمار می رود. موضوع خیلی مهم در استفاده از این سیستم ها جهت تجزیه ترکیبات بیو-مقاوم (برای مثال آفت کش ها) می باشد استفاده از کربن فعال گرانولی به عنوان کاتالیست جهت تشکیل رادیکال های آزاد در آب از نیزه شده کم تر بررسی شده و بعضی نتایج کاملا متناقض می باشند. کیتچین اکسایش مواد آلی مقاوم به روش های اکسایش زیستی را در ستون ازناسیون پر شده با لایه کربن فعال گرانولی توسط رادیکال های $\text{O}^{\bullet-}, \text{O}^{2\bullet-}, \text{O}^{3\bullet-}$ در سطح ذرات کربن را تشریح کرد. این فرآیند از سال ۱۹۹۲ به صورت تجاری با مصرف ۱/۷ گرم ازن بر یک کیلوگرم

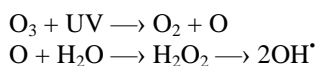
COD حذف شده در اشل صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است [۵].

ب- روش های فتوشیمیایی

پنج روش اکسایش پیشرفته که جهت تولید رادیکال های OH به کار می روند، از انرژی نورانی ماورای بنفش استفاده می کنند و شامل روش های ازن / تشعشعات UV (O_3/UV) - آب اکسیژنه و اشعه UV ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) - فتون/سیستم های شبیه فتون-ازن و آب اکسیژنه و اشعه UV ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) و اکسایش فتوکاتالیستی (UV/TiO_2) می باشند.

۲- ازن و تشعشعات UV (O_3/UV)

ازن تشعشعات UV را در طول موج ۲۵۴ nm به راحتی جذب کرده، H_2O_2 را به عنوان یک محصول فرعی تولید می کند. که بعدا به رادیکال های OH تجزیه می شود [۵].



لامپ های معمولی با فشار کم جیوه، بیش از ۸۰ درصد از انرژی شان را در این طول موج تولید می کنند. بنابراین فتولیز ازن روشی گران قیمت جهت تولید آب اکسیژنه که متعاقبا به رادیکال های OH فتولیز می گردند، به نظر می رسد. گرچه تجزیه فتوشیمیایی H_2O_2 ، شاید به تصور، ساده ترین روش برای تولید رادیکال های هیدروکسیل باشد، قابلیت جذب مولکولی کم H_2O_2 در ۲۵۴ nm بازدهی تولید رادیکال های OH را در محلول محدود می کند. جدول زیر نشان می دهد که فتولیز ازن، رادیکال های بیش تری را نسبت به $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ تولید می کند [۵].

تشکیل $\cdot\text{OH}$ حاصل از فتولیز ازن و H_2O_2 [۵]

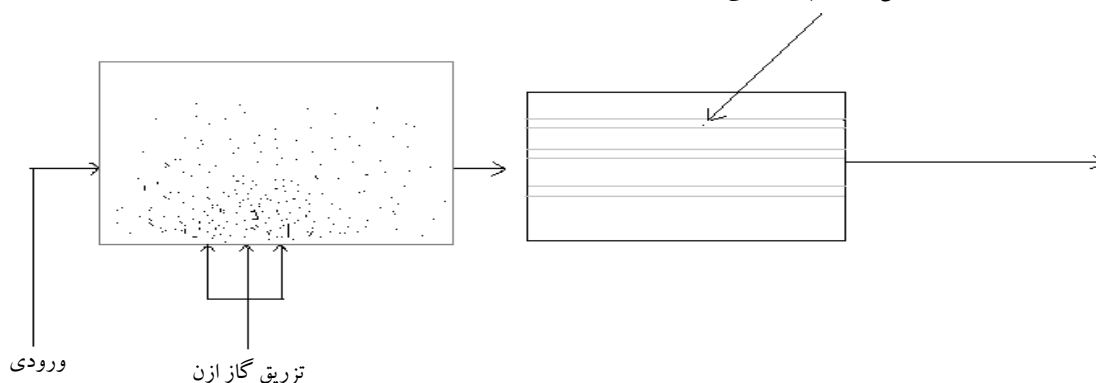
اکسیدکننده	ضریب خاموشی	واکنش شیمیایی	مول رادیکال هیدروکسیل تشکیل شده به ازای مول فتون
H_2O_2	۲۰	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	۰/۰۹
O_3	۳۳۰۰	$3 \text{O}_3 \rightarrow 2\text{OH}$	۲

ترکیبات فنلیک توسط ازن به راحتی اکسید می‌شوند، اما تبدیل کامل آن‌ها به حالت معدنی CO_2 و H_2O رایج نیست. استفاده از سیستم O_3/UV تبدیل کامل ترکیبات آلی حاوی زنجیره کوتاه مولکولی به حالت معدنی طبق نظریه گروول (Gurul) و تاکاهاشی (Takahashi) می‌تواند امکان‌پذیر باشد [۵].

قابلیت جذب H_2O_2 با استفاده از لامپ‌های UV در طول موجی کوتاه، افزایش می‌یابد. در عمل، توان لازم برای لامپ‌های UV در فرآیند فتولیز ازن در دامنه وات در مقابل کیلووات برای فتولیز آب اکسیژنه است. اگر محلول‌های آب حاوی ترکیبات آلی باشند، که شدیداً اشعه UV را جذب می‌کند، آنگاه تشعشعات UV دیگر تاثیر چندانی روی ازن ندارد؛ زیرا ترکیبات فرار نوری مثل فنل، زایلین‌ها و غیره ازن را در مقابل UV پنهان می‌کنند [۵] گرچه

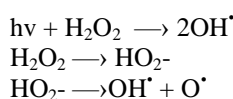
لامپ‌های UV

خروجی



شکل ۳: دیاگرام تولید رادیکال هیدروکسیل در حضور ازن UV+ به صورت شماتیک [۶]

تبدیل می‌کند. این رادیکال‌ها از طریق گرفتن هیدروژن یا با افزایش به پیوند دوگانه قادرند به مولکول‌های آلی حمله کنند که تحت شرایط عملیاتی مناسب، می‌توانند محصولات نهایی آب، CO_2 و اسیدهای معدنی مناسب تولید نمایند [۷].

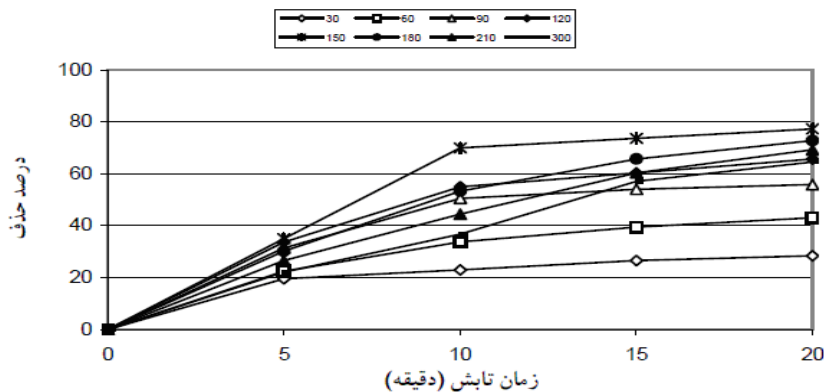


۴- آب اکسیژنه و اشعه UV

استفاده از پرتوهای UV و یک ماده اکسیدکننده مناسب مانند H_2O_2 یکی از موثرترین روش‌های اکسایش پیشرفته می‌باشد. این روش در حذف آلاینده‌های مقاوم در برابر تجزیه بیولوژیکی بسیار موثر است. جذب فتون توسط مولکول‌های H_2O_2 آن را به دو رادیکال هیدروکسیل

مطلوبی را در پی داشته باشد [۷]. طی تحقیقی که توسط آقای موحدیان عطار و همکاران در همین زمینه انجام گرفته ابتدا نقش پرتوی UV (به‌تنهایی) را در فرآیند رنگبری و حذف COD بررسی کردند که مشاهده شد بعد از گشت ۲۰ دقیقه ۳۳/۳ درصد از رنگ و ۱۸/۴ درصد از COD حذف گردید [۷]. در مرحله بعد تاثیر H_2O_2 (به‌تنهایی) مورد آزمایش واقع شد و نتیجه آزمایش نشان داد H_2O_2 به‌تنهایی تاثیر ناچیزی در حذف رنگ و COD دارد. به‌طوری که بعد از گذشت ۲۴ ساعت فقط ۵/۷ درصد رنگ و ۳/۵ درصد COD حذف گردید [۷]. در مرحله سوم غلظت‌های مختلف H_2O_2 بررسی شد نتایج به‌گونه‌ای حاصل شد که بعد از افزایش غلظت H_2O_2 مدت‌زمان رسیدن به حذف کامل رنگ کاهش می‌یافت از $(150-300 \text{ mg/l})$ ولی با افزایش بیش‌تر غلظت از ۱۵۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر باعث کاهش درصد حذف رنگ می‌شد [۷]. در بررسی اثر pH نتایج به‌دست آمده نشان داد زمان لازم برای حذف غلظت معینی از رنگ و COD حاصل از آن در غلظت بهینه آب‌اکسیژنه در pH خنثی بیش‌تر از قلیایی و اسیدی بوده و درصد حذف در pH اسیدی بیش از قلیایی می‌باشد [۷].

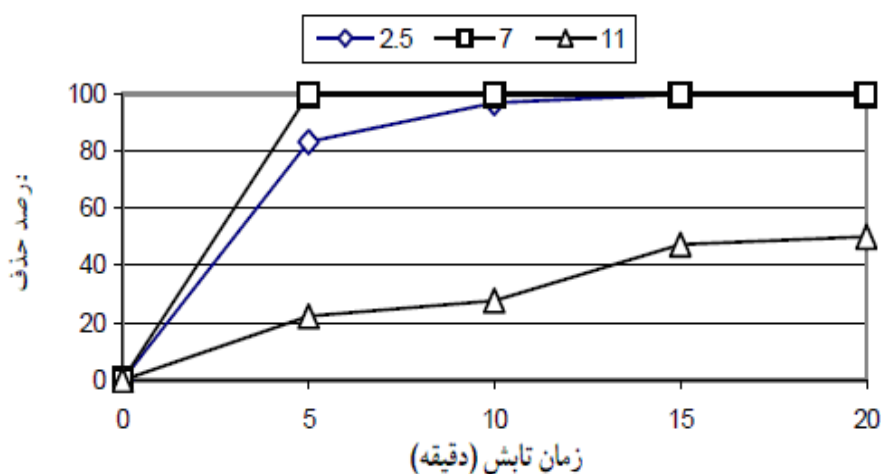
مطالعات صورت گرفته نشان داده که رنگزاهای دیسپرس، راکتیو مستقیم، کمپلکس فلزی و خمی به میزان مطلوبی توسط این روش حذف شده‌اند. طی تحقیقی مشخص شد که کاربرد پرتوی ماورای بنفش (به‌تنهایی)، منجر به حذف ۱۰ تا ۲۰ درصدی یک رنگزا شد اما زمانی که از فرآیند ترکیبی UV به همراه پراکسید هیدروژن استفاده شد راندمان حذف به ۹۰ درصد افزایش یافت [۱]. بعلاوه مطالعات نشان می‌دهد پراکسید هیدروژن در ترکیب با UV علاوه بر حذف رنگ، توانایی حذف سایر ترکیبات آلی مانند فنل، حشره‌کش‌های آلی، تتراکلرید کربن، دی‌اکسین، متانول، علف‌کش‌ها و غیره را از محیط‌زیست دارند [۷]. فرآیند H_2O_2/UV جهت تخریب کلروفنل و دیگر ترکیبات کلردار با موفقیت استفاده شده. بیسجوف و همکاران نشان دادند که مولکول‌های آترازین، می‌توانند در حضور UV و آب‌اکسیژنه در نهایت به دی‌اکسید کربن و آب تجزیه گردند [۵]. از جمله معایب این روش این است که جهت تعیین مقدار بهینه غلظت هیدروژن پراکسید برای تصفیه خاص به ارزیابی مقدماتی هر رنگزا نیاز می‌باشد. از معایب دیگر این روش هزینه ناشی از مصرف بالای انرژی ناشی از کاربرد پرتوی ماورای بنفش است که البته کاهش هزینه‌های استفاده از فرآیند H_2O_2/UV با کنترل غلظت آب‌اکسیژنه مصرفی و تعیین مقدار بهینه آن می‌تواند نتایج



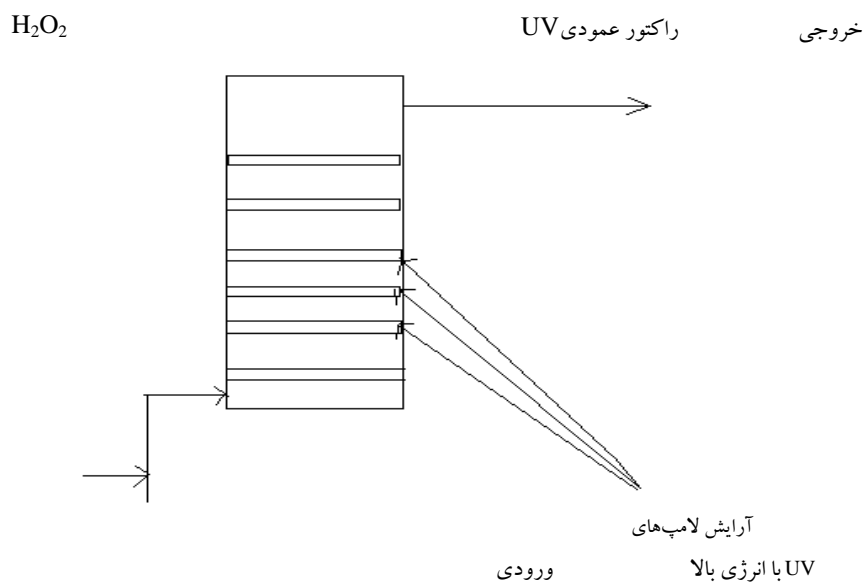
نمودار ۲: تاثیر غلظت‌های متفاوت H_2O_2 و زمان تابش UV بر درصد حذف COD حاصل از رنگ سولفنیل قرمز 3BL در فرآیند UV/H_2O_2

HBA (۲ هیدروکسی بنزوئیک اسید) در شرایط بهینه، pH=4/5 و نسبت مولال H₂O₂/ 2-HBA میزان حذف حدود ۵۴ تا ۹۲ درصد است که وابسته به محلول استفاده شده برای تنظیم pH، NaOH و محلول بافر است [۸].

نتایج آزمایش‌ها نشان داد کارآیی تجزیه رنگ در شرایط بهینه پس از ۵ دقیقه تابش نور UV به ۱۰۰ درصد می‌رسد و همچنین درصد حذف COD در شرایط بهینه پس از ۲۰ دقیقه پرتو تابشی ۷۷/۳ درصد تعیین شد [۴]. زانتا (Zanta) و همکاران دریافتند در فرآیند H₂O₂/UV حذف 2-



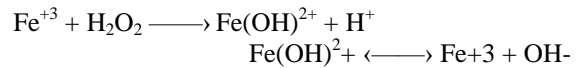
نمودار ۳: تاثیر pH و زمان تابش پرتو UV بر درصد حذف رنگ سولوفنیل قرمز در فرآیند H₂O₂/UV



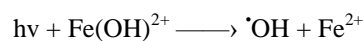
شکل ۴: دیاگرام شماتیک تولید رادیکال هیدروکسیل در حضور ازن + UV [۶]

فتو فتون/سیستم های شبه فتون

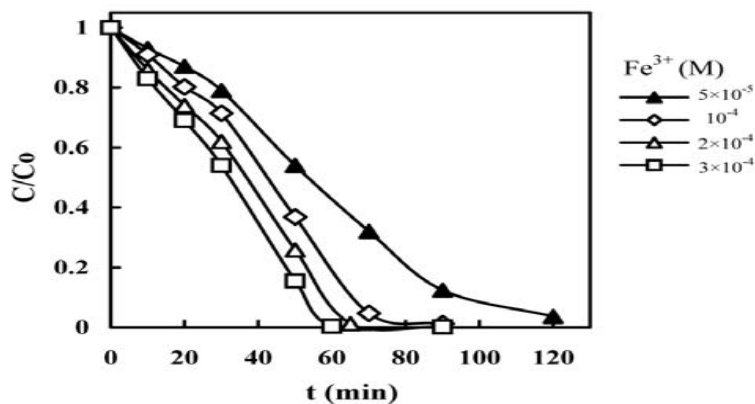
روش فتون به انواع مختلفی تقسیم بندی می شود که شامل فوتوفتون، الکتروفتون، فتون تاریک، شبه فتون و ... می باشد که تنها شرایط عمل در آن ها متفاوت است ولی اساس واکنش ها یکسان می باشد. واکنش گره های مورد استفاده در این فرآیند در دسترس و ارزان هستند و از نظریست محیطی بی خطر می باشند. همان طور که قبلا اشاره شده فرآیند فتون یک سیستم الکتروشیمیایی است که در آن یون های Fe^{2+} به عنوان احیاء کننده و مولکول های H_2O_2 به عنوان اکسنده می باشند. از احیاء مولکول های H_2O_2 رادیکال های فعال هیدروکسیل تولید می شوند که هدف اصلی این فرآیند می باشد [۱۷] در واقع وقتی یون های Fe^{3+} به فرآیند H_2O_2/UV افزوده می شوند، فرآیند اکسایش فتو فتون نامیده می شود. در $pH=3$ کمپلکس $Fe(OH)^{2+}$ به خاطر محیط اسیدی تشکیل می گردد [۵].



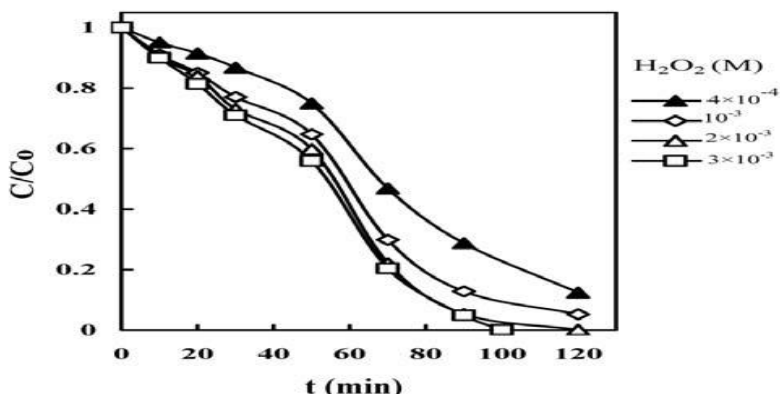
در معرض تماس با تشعشعات UV، کمپلکس بیش تر تخریب شده و OH^* و Fe^{2+} تولید خواهد کرد:



در حالت مطلوب آلاینده های آلی می توانند گاما با تشعشعات UV مرئی به حالت معدنی تبدیل گردند. برای مثال سان و همکاران نشان دادند که تعدادی از علف کش ها، کاملا توسط فرآیند فتو فتون به حالت معدنی تبدیل می شوند و تبدیل کلروفلن به حالت معدنی به وسیله فرآیند فوتوفتون توسط راپرت و همکاران بررسی شده است [۵]. علاوه بر این از روش فتون و شبه فتون برای حذف مواد رنگزای متفاوتی از قبیل مواد رنگزای آزوی راکتیو مثل راکتیو زرد ۸۴ و راکتیو قرمز ۱۲۰، راکتیو آبی ۴۹ و ... می توان استفاده کرد [۹] در این فرآیند از فری اگزالات (Ferrrioxalate)، می توان به عنوان یک کاتالیست فعال فوتونی استفاده کرد. واکنش های یون فتونی آن اولین بار در سال ۱۸۳۳ کشف شد و بعدا به عنوان ابزاری جهت اندازه گیری شدت نور معرفی شد. تابش دهی آن در محلول اسیدی، Fe^{2+} و دی اکسید کربن تولید می کند [۵] تحقیقی که توسط آقای دانشور و همکاران روی رنگبری مواد رنگزا با فرآیند شبه فتون پذیرفت ابتدا تاثیر غلظت اولیه یون های Fe^{+3} را بر میزان حذف مواد رنگزا بررسی کردند، مشاهده شد که با افزایش غلظت یون های فریک، میزان حذف ماده رنگزا افزایش یافت [۹].



نمودار ۴: تاثیر غلظت اولیه یون های Fe^{+3} را بر میزان حذف مواد رنگزا



نمودار ۵: تاثیر غلظت H₂O₂ را بر میزان حذف مواد رنگزا

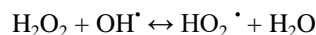
موجود و مقدار لازم جهت عمل حذف) در بسیاری از موارد متغیر است [۵].

۵- اکسایش فتوکاتالیستی

تحقیقات در زمینه اکسیداسیون فتوکاتالیستیک توسط دانشمندی به نام کری (carey) آغاز شد. تحقیقات وی نشان داد که پرتو تابی یک محلول مایع حاوی پلی کلروبی فنیل در حضور دی اکسید تیتانیوم موجب حذف این آلاینده شده است [۱]. در اکسایش فتوکاتالیز از نیم رسانایی چون تیتانیوم دی اکسید TiO₂، استرانسیم تیتانیوم دی اکسید SrTiO₂، آهن اکسید Fe₂O₃، کادمیم سولفید CdS، روی اکسید ZnO و روی سولفید ZnS استفاده می گردد [۱].

دی اکسید تیتانیوم حاوی شکاف نوار انرژی ۳/۲ الکترون ولت است و به وسیله روشنایی UV با طول موج ۳۸۷/۵nm می تواند فعال گردد. تشعشعات خورشیدی از طول موج ۳۰۰nm شروع می شود. پس تنها ۵-۴ درصد از انرژی خورشیدی که به زمین می رسد در اصل می تواند به عنوان تشعشعات مستقیم و منتشر شده جهت دی اکسید تیتانیوم به عنوان کاتالیست به کار رود [۵]. مکانیسم فتوکاتالیز به این صورت است که هنگامی که ذرات دی اکسید تیتانیوم

در مرحله بعد تاثیر غلظت اولیه پراکسید هیدروژن بررسی شد و مشاهده شد با افزایش غلظت H₂O₂ در ابتدا میزان حذف افزایش یافت ولی در نسبت های بالاتر مقدار بیش تر H₂O₂ تاثیر چندانی در روند حذف نداشت که با رابطه زیر قابل توجیه می باشد [۹].



در این بررسی نسبت مناسب H₂O₂ به یون های Fe⁺³ برابر ۱ به ۲۰ به دست آمد [۹].

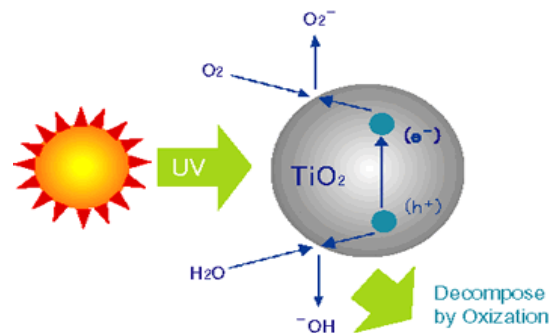
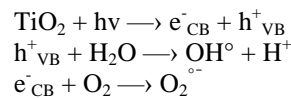
۵- ازن و آب اکسیژنه و اشعه UV (O₃/H₂O₂/UV)

اضافه کردن H₂O₂ به فرآیند O₃/UV تجزیه توسط ازن را سریع تر می کند و در نتیجه باعث افزایش سرعت تولید رادیکال های OH می گردد. در فرآیندهایی که حاوی آلاینده هایی با جذب کننده های ضعیف تشعشعات UV هستند، بهتر است آب اکسیژنه را مجزا در لامپ UV اضافه کرد. اگر فتولیز مستقیم آلاینده ها، عامل مهمی نباشد O₃/H₂O₂ باید به عنوان جایگزینی برای فرآیندهای فتواکسایش در نظر گرفته شود [۵]. هزینه های عملیاتی و سرمایه گذاری جهت سیستم های O₃/UV یا H₂O₂، بسته به سرعت جریان فاضلاب (انواع و غلظت آلاینده های

ضریب تفکیک ماده آلی همه شدیداً وابسته به pH هستند. با وجود این وان (Wan) و همکاران دریافتند که در شرایط اسیدی با مقدار $pH < 2$ ، اکسایش فتوکاتالیزوری فنل کارایی ندارد. سرعت تجزیه فنل با افزایش pH افزایش یافته و حداکثر مقدار آن در $pH = 6/5$ می باشد. وقتی مقدار pH بیش تر افزایش می یابد، سرعت تجزیه باز کاهش می یابد، با وجود این مقدار pH وقتی بالای ۱۱ است سرعت اکسایش فنل دوباره افزایش خواهد یافت. به طور کلی مقدار بهینه pH برای بیش تر اکسایش فتوکاتالیزوری شدیداً به خاصیت ترکیب که اکسید شده بستگی دارد [۵].

مورای و پارسونز در سال ۲۰۰۴ فرآیندهای انعقاد متداول، فنتون، فوتوفنتون، UV/TiO₂ را برای حذف مواد آلی طبیعی آب خام تصفیه خانه آلبرت هافکینس انگلستان با DOC (Dissolved organic) carbon برابر با ۹/۶۴ میلی گرم بر لیتر و جذب UV₂₅₄ برابر با ۳Am⁻¹ مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه UV/TiO₂ با ۹۶ درصد حذف، جذب UV₂₅₄ بیش ترین راندمان را دارا بود. غلظت TiO₂ در این مطالعه برای شرایط مناسب تصفیه ۵ میلی گرم بر لیتر و pH راکتور برابر ۵ انتخاب شده بود [۱۱]. سنلی ام لین (Sanly M Lim) و همکارانش در سال ۲۰۰۶ راندمان فرآیندهای فوتوفنتون و UV/TiO₂ را از نظر حذف DOC و جذب UV₂₅₄ و پتانسیل تشکیل تری هالو متانها مورد مقایسه قرار دادند. در فرآیند فنتون در شرایط بهینه بعد از ۲/۵ ساعت میزان حذف DOC بیش از ۸۰ درصد و حذف UV₂₅₄ حدود ۹۰ درصد حاصل شد. در این مطالعه در سیستم فتوکاتالیتیکی UV/TiO₂ توسط TiO₂ برابر ۰/۱ میلی گرم بر لیتر بعد از ۲/۵ ساعت راندمان حذف DOC و جذب UV₂₅₄ به ترتیب بیش از ۹۰ و ۹۵ درصد به دست آمد. ضمن این که افزودن یک میلی مول H₂O₂ در pH برابر ۷، موجب حصول راندمانهای فوق در مدت زمان یک ساعت می شود [۱۱].

توسط فوتونهای ماورای بنفش مورد پرتو تابی قرار می گیرند، فوتون پراثرژی باعث تحریک یک الکترون سطح دی اکسید تیتانیوم شده و باعث می شود که الکترون از مدار ظرفیت به مدار هدایت (e⁻_{CB}) برود و باعث کمبود الکترون یا ایجاد یک حفره با بار مثبت (h⁺_{VB}) در مدار ظرفیت شود. حال اگر الکترون دهندههایی مانند یونهای هیدروکسیل و مولکولهای آب در محیط موجود باشند، حفره ایجاد شده به طریق فتوالکتریکی، الکترون را از این الکترون دهندهها می گیرد و باعث تولید رادیکالهای هیدروکسیل و یونهای سوپر اکسید مطابق واکنشهای زیر می شود [۱].

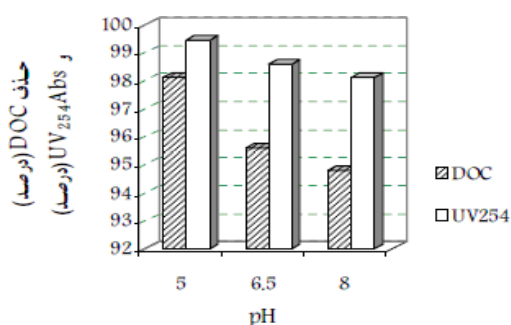


شکل ۵: مکانیسم برخورد UV به دی اکسید تیتانیوم و تولید رادیکال هیدروکسیل [۱۰]

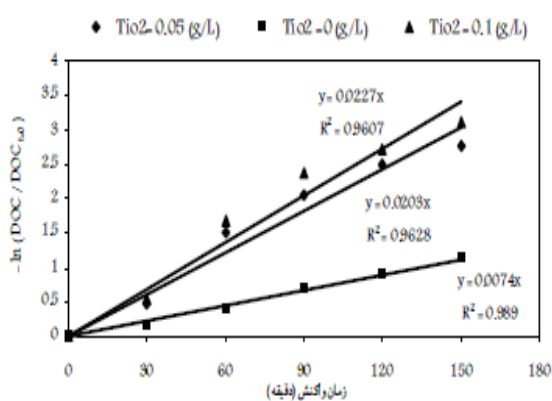
یونهای سوپر اکسید با از دست دادن پروتن تبدیل به سوپر اکسید هیدروژن می شوند. رادیکالهای هیدروکسیل تولید شده در طی فتوکاتالیز با مولکولهای آلاینده واکنش داده و مولکول را می شکنند [۱۰].

مقدار pH اثر تعیین کننده ای دارد. زیرا بسیاری از خواص، نظیر حالت سطح ماده نیم رسانا، پتانسیل نوار مسطح و

به استناد نتایج آزمایش‌ها اکسیداسیون فتوکاتالیتیکی اسید هیومیک در غلظت‌های اولیه مختلف، از سینتیک واکنش‌های درجه اول تبعیت نموده و ثابت سرعت واکنش با افزایش غلظت اولیه کاهش می‌یابد [۱۱].



نمودار ۷: اثر pH محیط واکنش بر کارایی فرآیند UV/TiO₂ در حذف اسید هیو

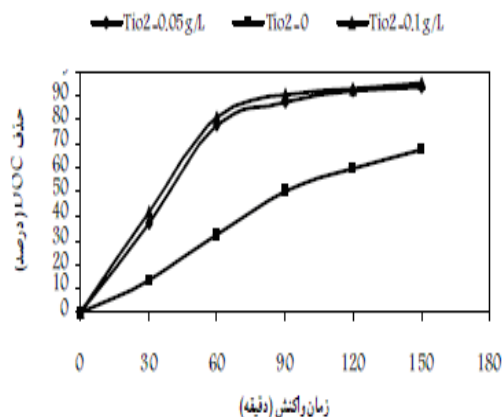


نمودار ۸: اثر غلظت اولیه اسید هیومیک بر کارایی فرآیند UV/TiO₂

روش‌های الکتروشیمیایی

روش‌های الکتروشیمیایی شیوه‌های موثر برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل به صورت مستقیم (اکسیداسیون آندیک) و یا تولید غیرمستقیم از طریق معرف فنتون (الکتروفنتون) است. در اکسیداسیون آندی این رادیکال‌ها از اکسیداسیون آب در غلظت‌های بالای O₂ ولتاژ بالای آند در الکترودهایی از قبیل پلاتین (Pt)، دی‌اکسید سرب

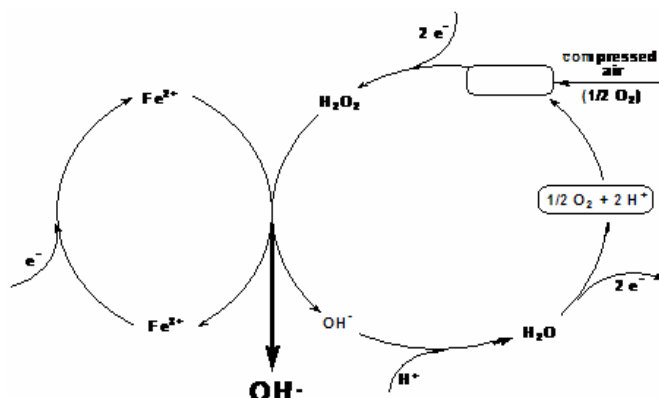
خانم انوشا و همکاران در مقایسه کارایی دو روش اکسیداسیون پیشرفته ازن زنی و استفاده توام UV/TiO₂ در حذف رنگ‌های اسیدی دریافتند با توجه به کارایی پایین حذف در غلظت‌های بالا، ابتدا روش‌های متداول ارزان قیمت غلظت را کاهش داده و سپس با استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته مانند ازن زنی باقیمانده را حذف کرد [۲۲]. آقای خرسندی و همکاران در بررسی حذف مواد هیومیکی آب از طریق فناوری فوتوکاتالیتیکی UV/TiO₂، نتایج زیر را به دست آوردند. بر اساس یافته‌های به دست آمده، دی‌اکسید تیتانیم در غلظت ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر بعد از ۲/۵ ساعت با ۹۵/۶ درصد حذف DOC و ۹۸/۶۲ درصد حذف UV₂₅₄ از بیش‌ترین راندمان حذف برخوردار بود [۱۱]. نمودار ۶- تاثیر غلظت اولیه TiO₂ بر کارایی سیستم UV/TiO₂ در حذف اسید هیومیک نشان می‌دهد.



نمودار ۶: تاثیر غلظت اولیه TiO₂ بر کارایی سیستم UV/TiO₂ در حذف اسید هیومیک

بر طبق یافته‌ها فرآیند UV/TiO₂ در pH برابر ۵ با ۹۸/۱ درصد در حذف DOC و ۹۹/۴۴ درصد در حذف UV₂₅₄ دارای بیش‌ترین راندمان حذف می‌باشد [۱۱].

فاضلاب استفاده می‌شود. تصفیه مستقیم فاضلاب با پراکسید هیدروژن که آن محدود می‌باشد، به این دلیل معمولاً پراکسید هیدروژن در فاضلاب اسیدی با یون آهن دو ظرفیتی به‌عنوان کاتالیست فعال می‌شود تا رادیکال هیدروکسیل که اکسید کننده‌ای قوی مواد آلی مواد می‌باشد تولید شود، که این همان روش فنتون است [۱۰]. روش الکتروفنتون به‌کار بردن همزمان روش‌های فنتون و الکتروشیمی است که H_2O_2 در کاتد به‌صورت الکتریکی با Fe^{2+} موجود، در هدایت متوسط، برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش می‌دهد [۱۲]. شکل ۵- نمایش شماتیک از کل واکنش‌های درگیر در فرآیند الکتروفنتون از یک سلول می‌دهد.



شکل ۶: نمایش شماتیک از کل واکنش‌های درگیر در فرآیند الکتروفنتون از یک سلول [۱۲].

۲- از آنجا که به‌طور پیوسته یون Fe^{2+} در کاتد تولید می‌شود، سرعت تجزیه مواد آلی در این روش نسبت به روش فنتون بالاتر است.

معایب

۱- محدودیت کاربرد آن به فاضلاب‌های اسیدی مصرف مقدار زیادی مواد شیمیایی به‌منظور اسیدی کردن فاضلاب قبل از تصفیه و نیاز به مصرف مقدار زیاد مواد شیمیایی به‌منظور خنثی‌سازی فاضلاب قبل از دفع آن [۱].

(boron-doped diamond) BDD و (pbo_2) تولید می‌شود [۱۲].



اگر اکسیداسیون آندی با BDD که همراه با الکتروفنتون کلاسیک و یک زغال یا کاتد منتشر کننده O_2 باشد راندمان این روش تصفیه بالا می‌رود [۱۲].

۱۱- روش الکتروفنتون

پراکسید هیدروژن یک ماده شیمیایی و دوست‌دار محیط‌زیست است که محصول جانبی آن گاز اکسیژن و آب است. از این ماده به‌عنوان سفیدکننده در صنایع کاغذسازی و نساجی و به‌عنوان اکسیدانت در تصفیه

یک عیب اساسی این روش شیمیایی مصرف سریع معرف فنتون نسبت به مواد آلی معدنی شده است که این مشکل توسط ارتقاء فرآیند به الکتروفنتون که در آن پراکسید هیدروژن مستقیماً به طریق الکتریکی در کاتد از احیای گاز اکسیژن تولید می‌شود، مرتفع می‌گردد [۱].

مزایا

۱- تولید پراکسید هیدروژن در محل خطرات ناشی از ذخیره و حمل‌ونقل آن را کاهش می‌دهد.

مقایسه برخی روش‌های اکسایش پیشرفته

با توجه به مطالب ارائه شده، مسئله خیلی مهم در کاربرد عملی اکسایش‌های پیشرفته انتخاب یا طراحی سیستم‌های اکسایش بسیار موثر برای آلاینده‌های موجود است. راپرت و همکاران تبدیل فتوشیمیایی ۴-کلروفلن به حالت معدنی را با چهار روش اکسایش پیشرفته مقایسه کرده‌اند. تحت روشنایی با لامپ فشارقوی ۱۵۰ وات بازدهی حذف برای ۴-کلروفلن ترتیب زیر را داشت [۵].

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

اکسایش پیشرفته هیدروکربن‌های آروماتیک و مدل‌سازی آن‌ها توسط تراپیدو و همکاران بررسی گردیده و در نتیجه بازدهی اکسایش‌های پیشرفته، اکسایش آنتراسن به صورت زیر به دست آمده است [۵].

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

اکسایش نیتروفلن‌ها با ازن و ترکیب ازن با آب‌اکسیژنه و یا تشعشعات U نیز توسط تراپیدو و همکاران بررسی شده است. همه این فرایندها قابلیت تخریب فنل را داشته‌اند. ترکیبات ازن با UV یا با H_2O_2 تجزیه نیتروفلن‌ها را تسریع کرده و مصرف ازن را در pH‌های کم کاهش داده. ترکیب ازن با تشعشعات UV و آب‌اکسیژنه بیش‌ترین سیستم موثر جهت تجزیه نیتروفلن‌ها تعیین شده است [۳].

نتیجه‌گیری

هدف اصلی تصفیه فاضلاب، تولید پساب مناسب جهت تخلیه به محیط‌های پذیرنده است. به نحوی که استانداردهای تصفیه پساب رعایت شده و ضرر و زیان به محیط پذیرنده وارد نگردد اگرچه اغلب مواد آلی حاضر در فاضلاب‌ها را می‌توان تصفیه کرد، اما تعداد موادی که با بهره‌گیری از فرایندهای معمول حاضر، قابل تصفیه نیستند و یا کمی تصفیه می‌شوند، رو به فزونی است آلاینده‌هایی

مثل رنگ‌های آزو که بزرگ‌ترین گروه مواد رنگ‌کننده را در صنعت نساجی تشکیل می‌دهند، آزاد شدن این مواد در طبیعت، بزرگ‌ترین منبع آلودگی برای اکوسیستم‌های طبیعی می‌باشد. تحقیقات جدید به منظور تبدیل مولکول‌های پیچیده و مقاوم به مولکول‌های ساده‌تر منجر به معرفی روش‌های جدید تصفیه، تحت عنوان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) شده است. پنج روش اکسایش پیشرفته که جهت تولید رادیکال‌های OH به کار می‌روند، از انرژی نورانی ماورای بنفش استفاده می‌کنند و شامل روش‌های ازن/تشعشعات UV (O_3/UV) ، آب‌اکسیژنه و اشعه UV (UV/H_2O_2) ، فتوفنتون/سیستم‌های شبیه فنتون، ازن و آب‌اکسیژنه و اشعه UV (UV/TiO_2) و اکسایش فتوکاتالستی $(O_3/H_2O_2/UV)$ می‌باشند. اساس کار این فرآیندها تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) است. رادیکال هیدروکسیل یک اکسیدکننده شیمیایی قوی و غیر انتخاب‌گر است و به سرعت با ترکیبات شیمیایی ترکیب می‌گردد به همین دلیل از سایر روش‌های تصفیه متمایز است. به طور کلی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در دو دسته فتوشیمیایی و غیرفتوشیمیایی دسته‌بندی می‌شوند. در روش‌های فتوشیمیایی از نور ماورای بنفش برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل استفاده می‌شود در حالی که در روش‌های غیر فتوشیمیایی از انرژی نور استفاده نمی‌شود. در این فرآیندها برای افزایش راندمان حذف آلاینده، به یک شرایط بهینه نیازمندیم که برای رسیدن به این شرایط باید آیت‌هایی مثل pH، دما، مدت زمان و سایر عوامل دخیل در راندمان حذف آلاینده را کنترل کنیم. هر کدام از فرآیندهای مذکور دارای یکسری مزایا و معایبی می‌باشند که با توجه به نوع و ماهیت آلاینده، می‌توان بهترین مکانیسم را برای حذف انتخاب کرد. همچنین نتایج نشان داده‌اند که به کار بردن ترکیب دو یا چند روش از

[۷] موحدیان عطار، ح؛ رضایی، ر؛ (۱۳۸۵)، بررسی کارآیی فناوری اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته (AOP) در تجزیه رنگزای پلی آزوی مستقیم با فرآیند UV/H₂O₂، نشریه آب و فاضلاب شماره ۵۹، ۸۳-۷۵.

[8] Zanta, C. L. P. S., Martínez-Huitle, C. A., (2009), "DEGRADATION OF 2-HYDROXYBENZOIC ACID BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES", Brazilian Journal of Chemical Engineering, pp. 503 – 513.

[۹] دانشور، ن؛ وطن پور سرقین، و؛ بختیاری، ع؛ رسولی فرد، م.ح؛ رستگاری، م؛ (۱۳۸۶)، "رنگبری مخلوط مواد رنگزای مالاکیت سبز و اورانژ II از آب های آلوده با استفاده از واکنش گر شبه فتون، نشریه علوم و فناوری رنگ، دانشکده شیمی دانشگاه تبریز.

[10] available from: <http://www.magdnaa.Blogfa.com>

[۱۱] خرسندی، ح؛ بینا، ب؛ امین، م.م؛ (۱۳۸۶)، بررسی حذف مواد هیومیک آب از طریق فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با فناوری فتوکاتالیستی UV/TiO₂، مجله آب و فاضلاب، شماره ۶۸، سال ۱۳۸۷.

[12] M.A.Otoran, E., Brillas, Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EOPs) for Environmental Applications, Portugaliae Electro chemical Acta 25(2007) 1-18.

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بالاترین راندمان حذف را برای آلاینده ها در مقایسه با به کار بردن هر کدام از آنها (به تنهایی) دارد. روش التراسونیک که از امواج فراصوت برای حذف آلاینده ها استفاده می شود و همچنین روش الکتروفتون که ترکیبی از دو مکانیسم فتون و الکتروشیمی است، نیز براساس تولید رادیکال هیدروکسیل آلاینده ها را حذف می کنند و جزو AOPs محسوب می شوند؛ بنابراین تصفیه فاضلاب علاوه بر حفظ محیط زیست و ارتقاء سلامت عمومی، باعث بازگشت آب به طور مستقیم و غیرمستقیم به چرخه مصرف می گردد و با توجه به مسئله بحران آب در قرن اخیر، اهمیت موضوع هر چه بیش تر نمایان می شود.

منابع

[۱] دالوند، ا؛ (۱۳۸۸)، بررسی کارآیی فرآیند الکتروشیمیایی جهت حذف ماده رنگزای راکتیو از محیط آبی، پایان نامه، دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت.

[۲] صادقی، م؛ مصدافی نیا، ع؛ بادکوبی، ا؛ نبی زاده، ر؛ (۱۳۸۳)، کارآیی اکسیداسیون پیشرفته و فن آوری هیدروکسیل در تجزیه متیل تریشیری - بوتیل اتر (MTBE) به وسیله اکسیداسیون پیشرفته، مجله دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شماره ۳۲/۴-۲۴.

[3] Rein MUNTER, (2001), " advanced oxidation processes-current status and prospects", Department of Chemical Engineering, Tallinn Technical university Ehitajate Tee5, 19086 Tallinn and institute of chemistry, Estenia

[۴] صادقی، م؛ مصدافی نیا، ع؛ بادکوبی، ا؛ نبی زاده، ر؛ (۱۳۸۵)، افزایش تجزیه پذیری بیولوژیکی محلول های مائی متیل تریشیری - بوتیل اتر (MTBE) به وسیله اکسیداسیون پیشرفته، نشریه آب و فاضلاب، شماره ۵۸.

[۵] رحیمی ممقانی، ا؛ فاتحی فر، ا؛ عبادی، ا؛ محمدزاده، ج.س؛ (۱۳۸۷)، امکان سنجی استفاده از روش های اکسایش پیشرفته برای تصفیه آب و فاضلاب، مجله شیمی ایران، سال هفتم شماره ۳۸، ۷۴-۶۲.

[۶] شکوهی، ر؛ (۱۳۸۷)، تصفیه فاضلاب های شهری و صنعتی، انتشارات مهران: فن آوران، چاپ اول، ۱۴۳-۱۳۹.