

صلاة الاضلاع

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و
نوآوری های تاشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه رازی است.



دانشگاه رازی

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته ی مهندسی شیمی

عنوان پایان نامه

تصفیه پساب با استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و اسمز معکوس

استاد راهنما:

دکتر مجتبی احمدی

استاد مشاور:

سید سیاوش مدائنی

نگارش:

کامیار رضائیان

مهر ۱۳۸۹

چکیده

تحقیق حاضر مدلسازی و ارزیابی امکان سنجی اقتصادی تصفیه پساب با استفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOP)، فرآیند اسمز معکوس (RO) و یک روش ترکیبی متشکل از AOP و RO را گزارش می کند. در تمام آزمایشات پساب از واحد تصفیه خانه پساب شهرک صنعتی فرامان واقع در کرمانشاه (ایران) نمونه گیری شد. برای فرآیند RO غشاء FT30 مورد استفاده قرار گرفت و فرآیند فنتن به عنوان یک AOP استفاده شد. نتایج آزمایش نشان دادند که درصد حذف COD فرآیند AOP، RO و روش ترکیبی به ترتیب ۸۷٪، ۹۸٪ و ۱۰۰٪ بودند. همچنین نتایج محاسبه شده برای قیمت آب تولید شده برای فرآیند AOP، RO و روش ترکیبی به ترتیب ۰/۱۷ \$/m^۳، ۰/۵ \$/m^۳ و ۰/۶۷ \$/m^۳ بودند. نتایج به دست آمده نشان دادند که فرآیند پیشنهادی علی رغم قیمت های بالاتر می تواند به عنوان یک فرآیند صنعتی برای تولید آب خالص مفید باشد

فهرست مطالب

| صفحه | عنوان |
|------|--|
| ۱ | فصل اول : فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) |
| ۲ | ۱-۱- مقدمه |
| ۳ | ۲-۱- انواع فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته |
| ۳ | ۳-۱- انواع فن آوری های اکسیداسیون نوری پیشرفته |
| ۳ | ۱-۳-۱- تابش فرابنفش (UV) |
| ۴ | ۲-۳-۱- تابش فرابنفش / آب اکسیژنه (UV/H ₂ O ₂) |
| ۴ | ۳-۳-۱- مکانیسم اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از (UV/O ₃ /H ₂ O ₂) |
| ۶ | ۴-۳-۱- مکانیسم اکسیداسیون ترکیبات آلی مقاوم |
| ۷ | ۵-۳-۱- تابش فرابنفش / دی اکسید تیتانیم (UV/TiO ₂) |
| ۸ | ۶-۳-۱- تابش فرابنفش/دی اکسید تیتانیم/آب اکسیژنه(UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂) |
| ۸ | ۷-۳-۱- مکانیسم تجزیه ترکیبات آلی با فناوری (UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂) |
| ۱۰ | ۸-۳-۱- فرآیند فنتن |
| ۱۲ | فصل دوم : فرآیندهای غشائی |
| ۱۳ | ۱-۲- مقدمه |
| ۱۳ | ۲-۲- تاریخچه |
| ۱۵ | ۳-۲- غشاء |
| ۱۶ | ۴-۲- مدول های غشائی |
| ۱۶ | ۵-۲- فرآیندهای غشائی |
| ۱۸ | ۶-۲- اسمز معکوس |
| ۲۰ | ۷-۲- تأثیر شرایط عملیاتی بر فرآیند اسمز معکوس |
| ۲۲ | فصل سوم : آزمایشات و به دست آوردن داده های AOP |
| ۲۳ | ۱-۳- مقدمه |
| ۲۳ | ۲-۳- اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) |
| ۲۴ | ۳-۳- تعیین COD به روش رنگ سنجی با هضم برگشتی بسته |
| ۲۵ | ۱-۳-۳- مواد و محلول های مورد نیاز |
| ۲۶ | ۲-۳-۳- رسم نمودار کالیبراسیون |
| ۲۶ | ۴-۳- داده های به دست آمده کالیبراسیون |
| ۲۷ | ۵-۳- تأثیر غلظت مواد اکسیدکننده بر حذف COD |
| ۳۰ | ۶-۳- تأثیر دما بر حذف COD |
| ۳۳ | ۷-۳- تأثیر pH بر حذف COD |

| | |
|--|----|
| فصل چهارم : مدلسازی فرآیند ها | ۳۶ |
| ۱-۴- مقدمه | ۳۷ |
| ۲-۴- مدلسازی فرآیند غشائی | ۳۷ |
| ۱-۲-۴- کلیات سیستم غشائی | ۳۷ |
| ۲-۲-۴- طراحی سیستم غشائی | ۳۹ |
| ۳-۲-۴- محاسبات سطح غشاء مورد نیاز | ۳۹ |
| ۴-۲-۴- محاسبه سطح غشاء | ۴۰ |
| ۵-۲-۴- تعداد مدول های لازم | ۴۵ |
| ۶-۲-۴- محاسبه تعداد مدول ها و درصد حذف | ۴۶ |
| ۳-۴- مدلسازی سیستم فرآیند اکسیداسیون پیشرفته | ۵۰ |
| ۱-۳-۴- کلیات سیستم | ۵۰ |
| ۲-۳-۴- به دست آوردن حجم و تعداد راکتورهای مورد نیاز | ۵۱ |
| ۳-۳-۴- میزان اکسیدکننده های اضافه شده به هر راکتور | ۵۲ |
| فصل پنجم : برآورد اقتصادی فرآیندهای مدلسازی شده | ۵۳ |
| ۱-۵- مقدمه | ۵۴ |
| ۲-۵- تخمین هزینه فرآیند غشائی | ۵۴ |
| ۱-۲-۵- روش محاسبه هزینه ها (روش وربن و ووترز) | ۵۵ |
| ۲-۲-۵- محاسبات روش وربرن و ووترز برای فرآیند غشائی | ۵۸ |
| ۳-۵- تخمین هزینه فرآیند اکسیداسیون پیشرفته | ۶۷ |
| ۳-۵- محاسبه کاهش جرایم پس از تصفیه | ۷۱ |
| ۱-۳-۵- اصل پنجاهم قانون اساسی | ۷۱ |
| ۲-۳-۵- محاسبه میزان جرایم | ۷۲ |
| ۳-۳-۵- محاسبه میزان معافیت از جرایم برای فرآیند غشائی | ۷۲ |
| ۴-۳-۵- محاسبه معافیت از جرایم برای فرآیند فنتن | ۷۵ |
| فصل ششم : مدلسازی و برآورد اقتصادی روش پیشنهادی (روش ترکیبی) | ۷۹ |
| ۱-۶- مقدمه | ۸۰ |
| ۲-۶- مدلسازی فرآیند ترکیبی | ۸۱ |
| ۱-۲-۶- مدلسازی فرآیند فنتن | ۸۱ |
| ۲-۲-۶- مدلسازی فرآیند غشائی | ۸۲ |
| ۳-۲-۶- محاسبه تعداد مدول ها و درصد حذف | ۸۶ |
| ۳-۶- برآورد اقتصادی فرآیند ترکیبی | ۸۸ |

| | |
|-----|--|
| ۹۱ | ۴-۶- محاسبه میزان معافیت از جرایم برای فرآیند ترکیبی |
| ۹۵ | فصل هفتم : بحث و نتیجه گیری |
| ۹۶ | ۱-۷- مقدمه |
| ۹۶ | ۲-۷- کارایی فرآیند ها |
| ۹۶ | ۳-۷- اقتصاد فرآیند ها |
| ۹۸ | ۴-۷- معافیت از جرایم زیست محیطی |
| ۱۰۰ | منابع و مراجع |

فهرست شکل ها

| صفحه | عنوان |
|------|---|
| ۲۷ | شکل ۱-۳ . نمودار کالیبراسیون |
| ۲۹ | شکل ۲-۳ . منحنی تغییرات درصد حذف COD در طول زمان با غلظت های مختلف آب اکسیژنه |
| ۳۲ | شکل ۳-۳ . منحنی تغییرات درصد حذف COD در طول زمان در دماهای مختلف |
| ۳۴ | شکل ۴-۳ . منحنی تغییرات درصد حذف COD در طول زمان در pH های مختلف |
| ۳۸ | شکل ۱-۴ . شمایی از فرآیند طراحی شده |
| ۴۶ | شکل ۲-۴ . مشخصات ارائه شده برای المان های BW۳۰-۴۰/۳۴i-FR |
| ۷۴ | شکل ۱-۵ . نمودار نقطه سر به سر فرآیند غشائی در حالت تخلیه پساب به رودخانه |
| ۷۵ | شکل ۲-۵ . نمودار نقطه سر به سر فرآیند غشائی در حالت تخلیه پساب به زمین های کشاورزی |
| ۷۷ | شکل ۳-۵ . نمودار نقطه سر به سر فرآیند فنتن در حالت تخلیه پساب به رودخانه |
| ۷۸ | شکل ۴-۵ . نمودار نقطه سر به سر فرآیند فنتن در حالت تخلیه پساب به زمین های کشاورزی |
| ۹۳ | شکل ۱-۶ . نمودار نقطه سر به سر فرآیند ترکیبی در حالت تخلیه پساب به رودخانه |
| ۹۳ | شکل ۲-۶ . نمودار نقطه سر به سر فرآیند ترکیبی در حالت تخلیه پساب به زمین های کشاورزی |

فهرست جدول ها

| عنوان | صفحه |
|---|------|
| جدول ۱-۲ . دسته‌بندی فرآیندهای غشائی بر اساس نیروی محرکه | ۱۷ |
| جدول ۱-۳ . داده های نمودار کالیبراسیون | ۲۶ |
| جدول ۲-۳ . COD و تغییرات درصد حذف آن در دمای °C ۲۵، pH=۴ و ml ۲/۵ آب اکسیژنه اضافه شده | ۲۸ |
| جدول ۳-۳ . COD و تغییرات درصد حذف آن در دمای °C ۲۵، pH=۴ و ml ۱/۵ آب اکسیژنه اضافه شده | ۲۸ |
| جدول ۴-۳ . COD و تغییرات درصد حذف آن در دمای °C ۲۵، pH=۴ و ml ۰/۵ آب اکسیژنه اضافه شده | ۲۹ |
| جدول ۵-۳ . COD و تغییرات درصد حذف آن در دمای °C ۳۵، pH=۴ و ml ۲/۵ آب اکسیژنه اضافه شده | ۳۰ |
| جدول ۶-۳ . COD و تغییرات درصد حذف آن در دمای °C ۲۵، pH=۴ و ml ۲/۵ آب اکسیژنه اضافه شده | ۳۱ |
| جدول ۷-۳ . COD و تغییرات درصد حذف آن در دمای °C ۱۵، pH=۴ و ml ۲/۵ آب اکسیژنه اضافه شده | ۳۱ |
| جدول ۸-۳ . COD و تغییرات درصد حذف آن در دمای °C ۲۵، pH=۳ و ml ۲/۵ آب اکسیژنه اضافه شده | ۳۳ |
| جدول ۹-۳ . COD و تغییرات درصد حذف آن در دمای °C ۲۵، pH=۴ و ml ۲/۵ آب اکسیژنه اضافه شده | ۳۳ |
| جدول ۱۰-۳ . COD و تغییرات درصد حذف آن در دمای °C ۲۵، pH=۵ و ml ۲/۵ آب اکسیژنه اضافه شده | ۳۴ |
| جدول ۱-۴ . شارها و پس دهی های مختلف غشاء با تغییر شرایط عملیاتی | ۳۸ |
| جدول ۲-۴ . مقادیر به دست آمده از حلقه ی تکرار | ۴۲ |
| جدول ۳-۴ . داده های COD و شدت جریان به دست آمده برای نسبت جریان برگشتی ۰/۶ | ۴۳ |
| جدول ۴-۴ . داده های COD و شدت جریان به دست آمده برای نسبت جریان برگشتی ۰/۵ | ۴۳ |
| جدول ۵-۴ . داده های COD و شدت جریان به دست آمده برای نسبت جریان برگشتی ۰/۴ | ۴۴ |
| جدول ۶-۴ . داده های COD و شدت جریان به دست آمده برای نسبت جریان برگشتی ۰/۳ | ۴۴ |
| جدول ۷-۴ . داده های COD و شدت جریان به دست آمده برای نسبت جریان برگشتی ۰/۲ | ۴۴ |
| جدول ۸-۴ . داده های COD و شدت جریان به دست آمده برای نسبت جریان برگشتی ۰/۱ | ۴۵ |
| جدول ۹-۴ . داده های درصد حذف COD و نسبت بازیابی آب برای نسبت جریان برگشتی ۰/۶ | ۴۷ |
| جدول ۱۰-۴ . داده های درصد حذف COD و نسبت بازیابی آب برای نسبت جریان برگشتی ۰/۵ | ۴۸ |
| جدول ۱۱-۴ . داده های درصد حذف COD و نسبت بازیابی آب برای نسبت جریان برگشتی ۰/۴ | ۴۸ |
| جدول ۱۲-۴ . داده های درصد حذف COD و نسبت بازیابی آب برای نسبت جریان برگشتی ۰/۳ | ۴۹ |
| جدول ۱۳-۴ . داده های درصد حذف COD و نسبت بازیابی آب برای نسبت جریان برگشتی ۰/۲ | ۴۹ |
| جدول ۱۴-۴ . داده های درصد حذف COD و نسبت بازیابی آب برای نسبت جریان برگشتی | ۴۹ |
| جدول ۱-۵ . پارامترهای برآورد اقتصادی برای نسبت جریان برگشتی ۰/۶ | ۶۱ |
| جدول ۲-۵ . پارامترهای برآورد اقتصادی برای نسبت جریان برگشتی ۰/۱ | ۶۱ |
| جدول ۳-۵ . پارامترهای برآورد اقتصادی برای نسبت جریان برگشتی ۰/۵ | ۶۲ |
| جدول ۴-۵ . پارامترهای برآورد اقتصادی برای نسبت جریان برگشتی ۰/۴ | ۶۴ |
| جدول ۵-۵ . پارامترهای برآورد اقتصادی برای نسبت جریان برگشتی ۰/۳ | ۶۶ |
| جدول ۶-۵ . پارامترهای برآورد اقتصادی برای نسبت جریان برگشتی ۰/۲ | ۶۶ |
| جدول ۷-۵ . پارامترهای هزینه های سرمایه گذاری | ۶۷ |
| جدول ۸-۵ . پارامترهای هزینه های قبل از بهره برداری | ۶۷ |

| | |
|---|----|
| جدول ۵-۹ . پارامترهای هزینه های خرید دستگاه ها | ۶۸ |
| جدول ۵-۱۰ . پارامترهای هزینه های عمرانی و ابزار دقیق | ۶۸ |
| جدول ۵-۱۱ . پارامترهای هزینه های خرید مواد اولیه | ۶۸ |
| جدول ۵-۱۲ . پارامترهای هزینه های استهلاک | ۶۹ |
| جدول ۵-۱۳ . پارامترهای هزینه های تعمیر و نگهداری | ۶۹ |
| جدول ۵-۱۴ . پارامترهای هزینه های تاسیسات | ۶۹ |
| جدول ۵-۱۵ . پارامترهای هزینه تیمار سالانه | ۷۰ |
| جدول ۵-۱۶ . پارامترهای سرمایه در گردش | ۷۰ |
| جدول ۵-۱۷ . سرمایه ثابت و در گردش، سرمایه گذاری کل و هزینه تیمار هر متر مکعب آب تصفیه شده فرآیند فنتن | ۷۰ |
| جدول ۵-۱۸ . میزان معافیت از جرایم ماهیانه و سالیانه تخلیه پساب فرآیند غشائی به رودخانه و زمین های کشاورزی | ۷۳ |
| جدول ۵-۱۹ . میزان جرایم و معافیت پساب فرآیند غشائی تخلیه شده به زمین های کشاورزی در ده سال | ۷۳ |
| جدول ۵-۲۰ . میزان جرایم و معافیت پساب فرآیند غشائی تخلیه شده به رودخانه در ده سال | ۷۴ |
| جدول ۵-۲۱ . میزان معافیت از جرایم ماهیانه و سالیانه تخلیه پساب فرآیند فنتن به رودخانه و زمین های کشاورزی | ۷۴ |
| جدول ۵-۲۲ . میزان جرایم و معافیت پساب فرآیند فنتن تخلیه شده به زمین های کشاورزی در ده سال | ۷۶ |
| جدول ۵-۲۳ . میزان جرایم و معافیت پساب فرآیند فنتن تصفیه شده جهت تخلیه به رودخانه در ده سال | ۷۶ |
| جدول ۶-۱ . نتایج حاصله از AOP بعنوان مرحله اول | ۸۱ |
| جدول ۶-۲ . مقادیر به دست آمده از حلقه ی تکرار | ۸۴ |
| جدول ۶-۳ . داده های COD و شدت جریان به دست آمده برای نسبت جریان برگشتی ۰/۱۶ | ۸۴ |
| جدول ۶-۴ . داده های COD و شدت جریان به دست آمده برای نسبت جریان برگشتی ۰/۱۲ | ۸۴ |
| جدول ۶-۵ . داده های COD و شدت جریان به دست آمده برای نسبت جریان برگشتی ۰/۱ | ۸۴ |
| جدول ۶-۶ . داده های COD و شدت جریان به دست آمده برای نسبت جریان برگشتی ۰/۵ | ۸۵ |
| جدول ۶-۷ . داده های COD و شدت جریان به دست آمده برای نسبت جریان برگشتی ۰/۴ | ۸۵ |
| جدول ۶-۳ . داده های COD و شدت جریان به دست آمده برای نسبت جریان برگشتی ۰/۳ | ۸۶ |
| جدول ۶-۸ . داده های درصد حذف COD و نسبت بازیابی آب برای نسبت جریان برگشتی ۰/۱۶ | ۸۶ |
| جدول ۶-۱۳ . داده های درصد حذف COD و نسبت بازیابی آب برای نسبت جریان برگشتی ۰/۱ | ۸۶ |
| جدول ۶-۹ . داده های درصد حذف COD و نسبت بازیابی آب برای نسبت جریان برگشتی ۰/۵ | ۸۷ |
| جدول ۶-۱۰ . داده های درصد حذف COD و نسبت بازیابی آب برای نسبت جریان برگشتی ۰/۴ | ۸۷ |
| جدول ۶-۱۱ . داده های درصد حذف COD و نسبت بازیابی آب برای نسبت جریان برگشتی ۰/۳ | ۸۸ |
| جدول ۶-۱۲ . داده های درصد حذف COD و نسبت بازیابی آب برای نسبت جریان برگشتی ۰/۲ | ۸۸ |
| جدول ۶-۱۵ . پارامترهای سرمایه و هزینه تیمار هر متر مکعب آب فرآیند ترکیبی با نسبت جریان برگشتی ۰/۱۶ | ۸۹ |
| جدول ۶-۱۳ . پارامترهای سرمایه و هزینه تیمار هر متر مکعب آب فرآیند ترکیبی با نسبت جریان برگشتی ۰/۵ | ۸۹ |
| جدول ۶-۱۴ . پارامترهای سرمایه و هزینه تیمار هر متر مکعب آب فرآیند ترکیبی با نسبت جریان برگشتی ۰/۴ | ۹۰ |
| جدول ۶-۱۶ . پارامترهای سرمایه و هزینه تیمار هر متر مکعب آب فرآیند ترکیبی با نسبت جریان برگشتی ۰/۳ | ۹۰ |

- جدول ۶-۱۷ . پارامترهای سرمایه و هزینه تیمار هر متر مکعب آب فرآیند ترکیبی با نسبت جریان برگشتی ۰/۲ ۹۰
- جدول ۶-۱۸ . پارامترهای سرمایه و هزینه تیمار هر متر مکعب آب فرآیند ترکیبی با نسبت جریان برگشتی ۰/۱ ۹۱
- جدول ۶-۱۹ . میزان معافیت از جرایم ماهیانه و سالیانه تخلیه پساب فرآیند ترکیبی به رودخانه و زمین های کشاورزی ۹۱
- جدول ۶-۲۰ . میزان جرایم و معافیت پساب فرآیند ترکیبی تخلیه شده به زمین های کشاورزی در ده سال ۹۲
- جدول ۶-۲۱ . میزان جرایم و معافیت پساب تصفیه شده جهت تخلیه به رودخانه در ده سال ۹۲

فصل اول

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)

۱-۱- مقدمه

امروزه وجود ترکیبات و مواد مقاوم و سمی در منابع آب و همچنین تولید فاضلاب های حاوی ترکیبات سمی و پیچیده، کاربرد فرآیندهای متداول تصفیه آب و فاضلاب را محدود و در برخی موارد ناتوان کرده است. از طرفی طی دو دهه گذشته استانداردهای زیست محیطی سخت گیرانه تر شده است. لذا با توجه به لزوم تأمین بهداشت عمومی و حفظ محیط زیست، توجه به فن آوریهای کارآمد در این زمینه الزامی است. بنابراین در ۱۵ سال اخیر فن آوری های تصفیه مختلفی از لحاظ اقتصادی و فنی توسعه پیدا کرده اند. یکی از این فن آوری های تصفیه به عنوان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) معروف هستند. سیستم های اکسیداسیون پیشرفته به عنوان یک فن آوری کارآمد و پر قدرت و به عنوان فن آوری کلیدی برای آینده در آخرین سالهای قرن بیستم در جهان مورد توجه خاص قرار گرفته است.

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان یک فناوری کارآمد و پر قدرت در زمینه های مختلف علوم مهندسی و به منظور حفظ محیط زیست از آلاینده ها و به عنوان تکنولوژی کلیدی برای آینده در آخرین سالهای قرن بیستم در جهان مورد توجه خاص قرار گرفته است. در طی این فرآیندها یک یا چند الکترون از ماده شیمیایی مورد نظر به ماده اکسید کننده منتقل می گردد. به طور معمول فرآیندهای پیشرفته اکسیداسیون مانند پرتو فرابنفش - پراکسید هیدروژن / پرتو فرابنفش - اوزون / پرتو فرابنفش - اوزون - پراکسید هیدروژن و ... در برگیرنده تولید و استفاده از رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet) به عنوان یک اکسید کننده قوی برای تجزیه و تخریب موادی می باشد که بوسیله اکسید کننده های متداول از قبیل اکسیژن، و کلر به راحتی اکسید نمی گردند. رادیکال های هیدروکسیل با اجزای محلول وارد واکنش شده منجر به رخداد یک سری واکنشهای اکسیداسیون می گردد تا اینکه این اجزا به طور کامل تبدیل به مواد معدنی شوند [۱].

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته که از دهه ۱۹۷۰ شناخته شده است به فرآیندهای اطلاق می گردند که مکانیزم شیمیایی واکنش آن ها بر پایه تولید ترکیب واسطه بسیار واکنش پذیر رادیکال هیدروکسیل (OH) است که به عنوان آغازگر واکنشهای زنجیره ای بیشترین کارایی را در اکسیداسیون ترکیبات آلی دارد.

رادیکال های آزاد ($HO\cdot$) نیز در انجام اکسیداسیون دخالت دارند ولی این رادیکال ها نسبت به رادیکال هیدروکسیل از قدرت اکسید کنندگی ضعیف تری برخوردار هستند [۲].

۱-۲- انواع فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته تنها از طریق یکی از دو روش زیر حاصل می شود:

۱- اکسیداسیون با اکسیژن در دمای متوسط محیط و آنچه که در فرآیندهای اکسیداسیون هوای مرطوب زباله سوزها یافت می شود.

۲- استفاده از انرژی بسیار بالای اکسید کننده های همچون اوزون و پراکسید هیدروژن و یا فوتونهای که توانایی تولید محصول واسطه واکنش پذیر قوی همچون رادیکال هیدروکسیل دارند رادیکال هیدروکسیل ترکیبی ناپایدار واکنش پذیر و غیر انتخابی است که سریعاً با ترکیبات آلی واکنش می دهد بنابراین عمر رادیکال هیدروکسیل کم است و باید در محل مصرف تولید شود. تهیه آن در غلظت های بسیار بالا قبل از شروع عملیات تصفیه توصیه نمی گردد. در فرآیندهای اکسیداسیون امکان تولید رادیکال هیدروکسیل به روش های مختلف وجود دارد که می توان آنها را به دو گروه فتوشیمیایی و غیر فتوشیمیایی تقسیم نمود [۳].

۱-۳- انواع فن آوری های اکسیداسیون نوری پیشرفته

۱-۳-۱- تابش فرابنفش (UV) [۴]

تابش فرابنفش (UV) تابشی الکترومغناطیسی است که در طول موجهای ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر قرار دارد. اکثر لامپهای UV که در تصفیه پساب مورد استفاده قرار می گیرند دارای طول موج ۲۵۴ nm می باشند. تابش UV مورد استفاده در تصفیه پساب که بوسیله شدت تابش UV و زمان تابش تعیین می شود معمولاً بر حسب میلی وات ثانیه بر سانتیمتر مربع ($mw.s.cm^{-2}$) بیان می شود.

تابش UV در ۲۵۴ نانومتر رنگز را تجزیه می کند. محدودیتهای تابش UV در تصفیه پساب های رنگی به فناوری لامپ مربوط می شود. لامپ باید فوتون بیشتری تولید کند تا انرژی کافی برای تجزیه مواد آلی با

هزینه کم را داشته باشد. لامپهای با کارایی بالا پروتونها را به سطوح انرژی بالا تحریک کرده و ترکیبات آلی را تجزیه می کنند [۴].

۱-۳-۲- تابش فرابنفش / آب اکسیژنه (UV/H₂O₂) [۴]

زمانی که به آب یا پساب حاوی H₂O₂ تابش UV تابانیده شود رادیکال های هیدروکسیل تولید می شوند. مکانیسم عمل به صورت زیر است:

تابش UV سبب تفکیک H₂O₂ به رادیکال هیدروکسیل می شود. رادیکال های هیدروکسیل اکسید کننده های قوی هستند که به آسانی ترکیبات آلی را اکسید می کنند. رادیکال ها از ترکیبات آلی پروتون جدا کرده و آنها را به رادیکال ترکیبات آلی تبدیل می کنند که آنها نیز یا اتم هیدروژن می ربایند یا به پیوندهای دو گانه افزوده شده و سبب افزایش تجزیه می گردند.

پراکسید هیدروژن سبب افزایش راندمان کلی سیستم اکسید شونده می گردد اما بعد از غلظت خاصی غلظت های بالاتر بر اکسید هیدروژن سرعت رنگبری را تغییر نمی دهند. مقدار اضافی پراکسید هیدروژن با رادیکال های هیدروکسیل موجود در محلول واکنش داده و آب و اکسیژن تولید می کند. تعیین غلظت بهینه هیدروژن پراکسید برای تصفیه خاص به ارزیابی مقدماتی هر رنگزا بستگی دارد [۴].

۱-۳-۳- مکانیسم اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از (UV/O₃/H₂O₂) [۴]

افزودن پراکسید هیدروژن به فرآیند UV/O₃ تجزیه اوزون را تسریع می کند و در نتیجه سرعت تولید رادیکال های هیدروکسیل افزایش می یابد. این یک روش خیلی قوی می باشد که باعث کاهش چشمگیر کل کربن آلی (Total Organic Carbon) می شود. این فرآیند ترکیب دو سیستم H₂O₂ و UV/O₃ است. این روش کارآمدترین تصفیه برای پساب هایی با آلودگی بالا می باشد. اوزون به دو طریق با ترکیبات آلی واکنش می-دهد: ۱- روش واکنش مستقیم با اوزون مولکولی و ۲- روش رادیکالی و با استفاده از رادیکال هیدروکسیل. در وضعیت اسیدی و در حضور رادیکال های خورنده که به عنوان بازدارنده واکنش زنجیره ای هستند مسیر اوزوناسیون مستقیم شتاب بیشتری برای تجزیه اوزون پیدا می کند. در چنین شرایطی واکنش اوزون ادامه می یابد اما تحت شرایط بازی یا در حضور محلول هایی که زنجیره رادیکال را توسعه می دهند، واکنش در جهت تبدیل اوزون به رادیکال هیدروکسیل شتاب بیشتری پیدا می کند. وقتی که

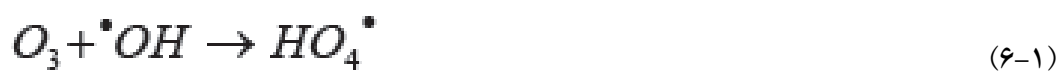
شرایط راکتور بازی باشد اوزون شروع به تشکیل رادیکال هیدروکسیل می نماید که این رادیکال اکسید کننده غیر انتخابی و واکنشی فعال برای تخریب ترکیبات آلی سمی در پساب خواهد بود. تجزیه اوزون در واکنش زنجیره ای اوزون و رادیکال هیدروکسیل در ۳ مرحله شروع، پیشرفت و خاتمه و به صورت ذیل انجام می شود [۴].

الف) مرحله شروع:

تجزیه اوزون با یون هیدروکسید (OH^-) در محلول محتوی رادیکال (OH^-) آغاز می شود.



ب) مرحله پیشرفت:



ج) مرحله خاتمه :



۱-۳-۴- مکانیسم اکسیداسیون ترکیبات آلی مقاوم [۴]

مولکول های آلی با تولید رادیکال های هیدروکسیل از سه طریق ذیل شروع به تجزیه می کنند :

با افزایش رادیکال :

افزودن رادیکال هیدروکسیل به ترکیب آلی آروماتیک یا آلیفاتیک منجر به تولید ترکیب آلی رادیکال غیر اشباع مانند C_6H_5 می شود که برای تولید محصولات نهایی پایدار با ترکیباتی نظیر اکسیژن یا آهن فرس بیشتر اکسید می شوند. در واکنش های زیر برای نشان دادن ترکیب آلی واکنش گر استفاده می شود. R علامت اختصاری برای یک ترکیب آلی است.



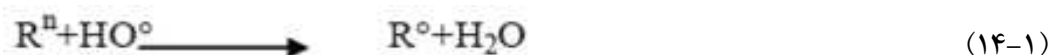
با برداشتن هیدروژن :

رادیکال هیدروکسیل به منظور حذف اتم هیدروژن از ترکیب آلی استفاده می شود. حذف اتم هیدروژن باعث تشکیل ترکیب آلی رادیکال می شود. این کار منجر به شروع واکنش هایی می شود که ترکیب آلی با اکسیژن واکنش می دهد و رادیکال هیدروکسیل تولید می کند که با ترکیب آلی دیگری واکنش می دهد.



با انتقال الکترون :

انتقال الکترون باعث تشکیل یون هایی با ظرفیت بالاتر می شود. اکسیداسیون یون منفی تک ظرفیتی منجر به تشکیل یک اتم یا رادیکال آزاد خواهد شد.



با ترکیب رادیکال :

دو رادیکال برای تشکیل محصول پایدار ترکیب می شوند.



در نهایت واکنش رادیکال های هیدروکسیل با ترکیبات آلی منجر به تولید آب، دی اکسید کربن و املاح خواهد کرد که به فرآیند معدنی سازی معروف است.

۱-۳-۵- تابش فرابنفش / دی اکسید تیتانیم (UV/TiO₂) [۴]

در این فرآیند از TiO₂ به عنوان فوتوکاتالیست استفاده می شود که یک نیمه هادی است. نیمه هادی به دلیل ساختار الکترونی خود به عنوان تحریک کننده فرآیندهای ردوکس القا شده با نور عمل می کند، که به وسیله باند والانس پر و باند هدایت خالی مشخص می شود. وقتی فوتونی (hv) با انرژی برابر یا بیش از

انرژی ظرفیت نواری (Eg) نیمه هادی به آن بتابد یک الکترون از باند والانس به باند هدایت می رود و یک حفره در باند والانس به جای می گذارد. الکترون های باند هدایت برانگیخته و حفرات باند والانس می توانند با هم ترکیب شوند و انرژی آزاد نمایند و یا با الکترون دهنده ها و الکترون گیرنده های جذب شده روی سطح نیمه هادی واکنش دهند. حفره های باند والانس اکسید کننده های قوی هستند که می توانند ترکیبات را به طور مستقیم اکسید نمایند یا با الکترون دهنده هایی مانند آب یا یون های هیدروکسید واکنش داده و رادیکال های هیدروکسیل تولید نمایند که این رادیکال ها سبب تجزیه ترکیبات آلی می شوند. از ترکیبات الکترون گیرنده می توان به اکسیژن مولکولی اشاره نمود که با گرفتن الکترون آنیون سوپر اکسید تولید می نماید این آنیون نیز می تواند رادیکال هیدروکسیلی تولید کند به همین دلیل در طول فرآیند رنگبری و تجزیه فوتوکاتالیزی آلاینده ها محلولهای تحت فرآیند هوادهی می شوند. رادیکال های هیدروکسیل تولید شده با آلاینده های آلی واکنش داده و اکثر آنها را به ترکیبات معدنی مانند آب دی اکسید کربن و اسیدهای معدنی تبدیل می کنند [۴].

۱-۳-۶- تابش فرابنفش / دی اکسید تیتانیم / آب اکسیژنه (UV/TiO_۲/H_۲O_۲) [۴]

افزایش آب اکسیژنه به فرآیند تجزیه تابش فرابنفش / دی اکسید تیتانیم سرعت فرآیند فوتوکاتالیز افزایش می دهد. در طی فرآیند آب اکسیژنه از طریق واکنش با آنیون سوپر اکسید یا به وسیله فوتولیز مستقیم رادیکال های هیدروکسیل تولید می کند. علاوه بر آن آب اکسیژنه می تواند همانند اکسیژن مولکولی از باند هدایت فوتوکاتالیست الکترون گرفته و از این طریق نیز رادیکال هیدروکسیل تولید نماید. این رادیکال ها با آلاینده های آلی واکنش داده و سبب تجزیه آنها می شود [۴].

۱-۳-۷- مکانیسم تجزیه ترکیبات آلی با فناوری (UV/TiO_۲/H_۲O_۲) [۴]

در اثر برخورد تابش فرابنفش به فوتوکاتالیست الکترون از باند والانس (VB) به باند هدایت (CB) منتقل می شود و یک حفره مثبت در باند والانس (h^+vb) ایجاد می شود. الکترون باند والانس خاصیت احیا کنندگی و حفره مثبت باند والانس خاصیت اکسید کنندگی دارد. رادیکال های هیدروکسیل به مقدار زیادی تولید می شوند و سبب رنگبری محلولهای رنگی و تجزیه سریع ترکیبات آلی (R) می شوند. ترکیبات آلی مانند رنگزها ممکن است به طور مستقیم با حفره مثبت باند والانس اکسید شوند و از این طریق نیز تجزیه شوند.