





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



دانشکده فنی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته ی مهندسی شیمی

عنوان پایان نامه

**استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فنتن برای تصفیه پسابهای صنعتی**

استاد راهنما:

دکتر مجتبی احمدی

نگارش:

صغری گرگانی

شهریورماه 1389



دانشکده فنی

گروه مهندسی شیمی

## پایان نامه کارشناسی ارشد رشته ی مهندسی شیمی

صغری گرگانی

عنوان پایان نامه

استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فنتن برای تصفیه پسابهای صنعتی

در تاریخ	توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه	به تصویب نهایی رسید.
1- استاد راهنما	دکتر مجتبی احمدی	با مرتبه علمی
2- استاد داور داخل گروه	دکتر فرشاد رحیم پور	با مرتبه علمی
3 - استاد داور خارج از گروه	دکتر جمشید درایت	با مرتبه علمی

با سپاس از ذات مقدس خداوند بزرگ

لازم می دانم بدین سبب مراتب قدردانی و سپاسگزاری خود، نسبت به حمایت‌های گروه  
مهندسی شیمی دانشگاه رازی و همچنین دلگرمی، راهنمایی و ارشادات بی دریغ استاد  
محترم، جناب آقای دکتر مجتبی احمدی را بجا آورم و توفیقات روزافزون ایشان را از  
درگاه پروردگار متعال درخواست نمایم.

با سپاس بیکران از دانای بزرگ

به پدر و مادر عزیزتر از جانم  
و همسر مهربانم

تقدیم میکنم

## چکیده:

هدف از این تحقیق تصفیه دودسیل بنزن سولفونات سدیم SDBS با استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته فنتن میباشد که کاربرد آن در تصفیه پسابهای صنایع تولید مواد شوینده و همچنین در تصفیه پسابهای خانگی میباشد. SDBS یک سورفکتانت است که در تولید دترجنتهای صنعتی به کار گرفته میشود. حضور آن در پسابها سبب آلودگی محیط زیست میشود. برای تجزیه این سورفکتانت از چندین فرآیند همانند ازناسیون، اکسیداسیون هوای مرطوب و تابش اولتراسونیک استفاده کرده اند.

بیش از پانزده سال است که اکسیداسیون فنتن برای پسابها به منظور حذف ترکیبات شیمیایی غیر مطلوب استفاده میشود. معرف فنتن مخلوطی از  $H_2O_2$  و  $Fe^{2+}$  است که مقادیر زیادی  $OH^\circ$  با توانایی اکسیدکنندگی بالا برای تجزیه مواد آلاینده آلی تولید میکند.

اثر فرآیند فنتن بر تجزیه SDBS در غلظتهای اولیه، (0.1 mM, 0.25 mM) بررسی شده است. آزمایشات در دماهای  $20^\circ C$  و  $30^\circ C$  و  $40^\circ C$  و سرعت همزدن 150 rpm و زمان واکنش 120 دقیقه ای و در pH اولیه 2، 3 و 4 انجام گرفته است. اثر pH، میزان سولفات آهن II و پراکسید هیدروژن و دما بر حذف SDBS بررسی شده اند. تأثیر تعدادی از متغیرهای عملیاتی انتخابی در حذف SDBS با استفاده از طراحی آزمایش مرکب مرکزی و روش رویه پاسخ ارزیابی گردیده است.

تغییرات غلظت SDBS با زمان در pH های 2، 3 و 4 و در دماهای 20، 30 و 40 درجه سانتیگراد بررسی شده اند. همچنین برای غلظتهای SDBS (0.1 mM، 0.25 mM و 0.5 mM) در pH های 2، 3 و 4 و در دماهای 20، 30 و 40 درجه سانتیگراد، تغییرات غلظت پراکسید هیدروژن و تغییرات یون  $Fe^{2+}$  بررسی شده اند. نتایج به دست آمده نشان میدهد دمای بهینه 30 درجه سانتیگراد میباشد. برای غلظتهای کمتر SDBS درصد حذف COD بالاتری خواهیم داشت. نتایج به دست آمده از طراحی آزمایشات نشان میدهد که pH بهینه، 3 میباشد و با افزایش غلظت  $H_2O_2$  درصد حذف COD افزایش می یابد.



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
1	فصل اول : روشهای جدید تصفیه پساب.....
2	1- روشهای جدید تصفیه پساب .....
2	1-1- اکسیداسیون با استفاده از ازن .....
3	1-1-1- راکتورهای مورد استفاده برای انتقال ازن.....
4	1-2- اکسیداسیون با استفاده از پراکسید هیدروژن.....
5	1-3- فرآیند اکسیداسیون هوای مرطوب .....
5	1-4- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته .....
6	1-4-1- فرآیندهای کایتاسیون .....
6	1-1-4-1- کایتاسیون اکوستیک .....
7	1-2-1-4-1- کایتاسیون هیدرودینامیکی .....
8	1-2-4-1- فرایندهای فتوکاتالیستی .....
10	1-3-4-1- فرآیند فنتن .....
14	1-3-4-1- شرایط عملیاتی بهینه .....
14	1-1-3-4-1- pH عملیاتی.....
15	1-2-1-3-4-1- مقدار یونهای آهن (II).....
15	1-3-1-3-4-1- غلظت پراکسید هیدروژن.....
15	1-4-1-3-4-1- غلظت اولیه مواد آلاینده.....
16	1-5-1-3-4-1- دمای محیط.....
16	1-2-3-4-1- منعقدسازی شیمیایی.....
17	1-3-3-4-1- سینتیک فرآیند فنتن.....
21	1-4-3-4-1- تاثیر ترکیبات آلی مضر بر فرآیند فنتن .....
21	1-4-4-1- فرآیند فتوفنتن .....
23	فصل دوم : مروری بر مقالات.....
	1-2- تصفیه پساب بوسیله ترکیب فرایندهای اکسیداسیون فنتن
24	و فرایندهای بیولوژیکی هوازی.....
	2-2- تجزیه دودسیل سولفات سدیم در آب با استفاده از نیروی خورشیدی
26	فنتون شبیه فرآیند های اکسیداسیون پیشرفته.....
28	3-2- تجزیه سولفونات آلکیل بنزن خطی با روش فنت.....
33	فصل سوم : مواد و روشها.....
34	1-3- مواد و روشها.....
34	2-3- دستگاههای مورد استفاده.....

34.....	3-3-دستورالعملها.....
34.....	1-3-3-1-دستورالعمل 1.....
35.....	1-1-3-3-تست COD.....
35.....	2-1-3-3-دستورالعمل تست COD.....
35.....	3-1-3-3-تهیه محلولهای استاندارد KHP.....
36.....	2-3-3-2-دستورالعمل 2: بررسی اثر pH.....
36.....	3-3-3-3-دستورالعمل 3: بررسی اثر دما.....
36.....	4-3-3-4-دستورالعمل 4: بررسی اثر غلظت.....
36.....	5-3-3-5-دستورالعمل 5: بررسی میزان $H_2O_2$ .....
36.....	6-3-3-6-دستورالعمل 6: بررسی اثر میزان $FeSO_4$ .....
36.....	7-3-3-7-دستورالعمل 7.....
37.....	1-7-3-3-تست $H_2O_2$ .....
38.....	8-3-3-8-دستورالعمل 8: اندازه گیری آهن (II) توسط 1، 10- فنانترولین.....
38.....	1-8-3-3-مواد لازم برای تست آهن II.....
39.....	2-8-3-3-روش انجام آزمایش جهت تعیین میزان آهن محلول.....
40.....	<b>فصل چهارم: نتایج و تفسیر.....</b>
41.....	1-4- تغییرات غلظت SDBS در طی فرآیند فنتن.....
	2-4- مقایسه تغییرات غلظت دودسیل بنزن سولفونات
44.....	در طی فرآیند فنتون در pH های مختلف:.....
46.....	3-4- مقایسه تغییرات غلظت SDBS در طی فرآیند فنتون با دماهای مختلف.....
47.....	4-4- تغییرات $H_2O_2$ در طی فرآیند فنتون.....
52.....	5-4- تغییرات $Fe^{2+}$ در طی فرآیند فنتون.....
55.....	6-4- تاثیر افزایش یونهای آهن (II) بر روی درصد حذف COD.....
56.....	7-4- تاثیر افزایش $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0$ .....
58.....	8-4- تاثیر افزایش $H_2O_2$ بر روی درصد حذف COD.....
60.....	<b>فصل پنجم: طراحی آزمایشات.....</b>
61.....	1-5- طراحی آزمایشات و روش پاسخ سطوح.....
62.....	1-1-5-مدلهای تجربی.....
62.....	2-1-5-قدرت پیشگویی مدل.....
63.....	3-1-5-آنالیز مدل با استفاده از جدول ANOVA.....
64.....	4-1-5-بدست آوردن نقاط بهینه متغیرها.....
65.....	2-5- طراحی آزمایش و تحلیل داده ها.....
71.....	3-5- نمودارهای رویه پاسخ حذف COD.....
80.....	4-5- خلاصه و نتیجه گیری.....
82.....	<b>مراجع.....</b>

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
10.....	جدول (1-1) توان اکسیدکنندگی برخی از اکسید کننده درمقایسه با کلر.....
11.....	جدول (2-1) ترکیبات قابل اکسیداسیون با فرآیند فنتن .....
12.....	جدول (3-1) ترکیبات غیرقابل اکسید با فرآیند فنتن .....
42.....	جدول (1-4) تغییرات درصد حذف COD محلول حاوی SDBS, [SDBS] <sub>0</sub> = 0.25 mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 0.25 mM, [FeSO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> = 0.01mM, pH= 3, T=30°C
42.....	جدول (2-4) تغییرات میزان جذب و درصد حذف COD محلول حاوی SDBS, [SDBS] <sub>0</sub> = 0.1 mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 0.25 mM, [FeSO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> = 0.01 mM, pH= 3, T= 30°C
48.....	جدول (3-4) تغییرات غلظت H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> با زمان برای [SDBS] <sub>0</sub> = 0.1 mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 0.5 mM, [FeSO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> = 0.01 mM, T= 30 °C, pH= 3
52.....	جدول (4-4) تغییرات غلظت Fe <sup>+2</sup> با زمان برای [SDBS] <sub>0</sub> = 0.1 mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 0.5 mM, [FeSO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> = 0.01 mM, T= 30 °C, PH= 3
66.....	جدول (1-5) - طرح مرکب مرکزی سه متغیری با یک نقطه مرکزی.....
67.....	جدول (2-5) طراحی آزمایش بر اساس طرح مرکب مرکزی برای سه متغیر مستقل.....
68.....	جدول (3-5) مقادیر کد شده متغیرهای مستقل در سطوح مختلف.....
69.....	جدول (4-5) نتایج تجربی حذف COD.....
69.....	جدول (5-5) آنالیز واریانس نهایی معادلات برازش شده حذف COD.....
70.....	جدول (6-5) پارامترهای آماری آنالیز واریانس نهایی معادلات برازش شده حذف COD.....
79.....	جدول (7-5) مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده حذف COD.....

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
3	شکل (1-1) راکتورهای مورد استفاده در فرایند اکسیداسیون با ازن
7	شکل (2-1) راکتورهای مورد استفاده در فرایند کاویتاسیون اکوستیک
8	شکل (3-1) تجهیزات مورد استفاده در فرایند کاویتاسیون هیدرولیکی
9	شکل (4-1) راکتورهای مورد استفاده در فرایندهای فتوکاتالیستی
14	شکل (5-1) نمودار فرآیندی اکسیداسیون پیشرفته فنتن
41	شکل (1-4) تغییرات درصد حذف COD محلول SDBS
43	شکل (2-4) تغییرات درصد حذف COD محلول SDBS
43	[SDBS] <sub>0</sub> = 0.1 mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 0.25 mM, [FeSO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> = 0.01 mM, PH= 3, T= 30°C
44	شکل (3-4) تغییرات درصد حذف COD محلول SDBS, در غلظتهای اولیه مختلف
44	[FeSO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> = 0.01 mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 0.25 mM, T= 30°C, pH= 3
45	شکل (4-4) تغییرات درصد حذف COD محلول SDBS در Ph های مختلف
45	[SDBS] <sub>0</sub> = 0.25 mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 0.25 mM, [FeSO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> = 0.01 mM, T= 30°C
45	شکل (5-4) تغییرات درصد حذف COD با pH
46	شکل (6-4) تغییرات درصد حذف SDBS با زمان در دماهای T=40°C, T=30°C, T=20°C
47	شکل (7-4) تغییرات درصد حذف COD با دما
49	شکل (8-4) تغییرات غلظت H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
49	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 0.5 mM, [FeSO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> = 0.01 mM, [SDBS] <sub>0</sub> = 0.1 mM, T= 30°C, pH= 3
49	شکل (9-4) مقایسه تغییرات غلظت H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
49	[FeSO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> = 0.01 mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 0.5 mM, pH= 3, T= 30°C
50	شکل (10-4) مقایسه تغییرات درصد تبدیل H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
50	[FeSO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> = 0.01 mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 0.5 mM, pH= 3, T= 30°C
50	شکل (11-4) مقایسه تغییرات غلظت H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> در دماهای مختلف
50	[SDBS] <sub>0</sub> = 0.2 mM, [FeSO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> = 0.01 mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 0.25 mM, pH= 3
51	شکل (12-4) مقایسه تغییرات درصد تبدیل H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> با زمان در دماهای 30°C, 40°C برای
51	[SDBS] <sub>0</sub> = 0.25 mM, [FeSO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> = 0.01 mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 0.25 mM, pH= 3
51	شکل (13-4) مقایسه تغییرات غلظت H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> در pH های مختلف
51	[SDBS] <sub>0</sub> = 0.25 mM, [FeSO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> = 0.01 mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 0.25 mM, T= 30°C
52	شکل (14-4) مقایسه تغییرات درصد تبدیل H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> با زمان در pH های 2, 3, 4 برای
52	[SDBS] <sub>0</sub> = 0.25 mM, [FeSO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> = 0.01 mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 0.25 mM, T= 30°C

- شکل (4-15) تغییرات غلظت  $Fe^{+2}$  با زمان برای
- 53.....[SDBS]<sub>0</sub>= 0.1mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 0.5 mM, [FeSO<sub>4</sub>]<sub>0</sub>=0.01mM, pH= 3, T= 30°C  
شکل (4-16) مقایسه تغییرات غلظت  $Fe^{+2}$  با زمان برای
- 53.....[SDBS]<sub>0</sub>=0.25 mM, [SDBS]<sub>0</sub>= 0.1 mM,[FeSO<sub>4</sub>]<sub>0</sub>=0.01mM,[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=0.25mM,pH= 3,T= 30°C  
شکل (4-17) مقایسه تغییرات غلظت  $Fe^{+2}$  با زمان در دماهای 30°C,40°C برای
- 54.....[SDBS]<sub>0</sub>= 0.25 mM, [FeSO<sub>4</sub>]<sub>0</sub>= 0.01 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 0.25 mM, PH=3  
شکل (4-18) مقایسه تغییرات غلظت  $Fe^{+2}$  با زمان در pH های 2, 3, 4 برای
- 54.....[SDBS]<sub>0</sub>= 0.25 mM, [FeSO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 0.01 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0.25 mM, T= 30°C  
شکل (4-19) تغییرات درصد حذف COD با تغییر میزان یون  $Fe^{+2}$  برای
- 55.....[SDBS]<sub>0</sub>= 1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 2.5 mM, pH= 3, T=30°C  
شکل (4-20) تغییرات درصد حذف COD با تغییر میزان یون  $Fe^{+2}$  برای
- 56.....[SDBS]<sub>0</sub>= 0.25 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=0.625mM, pH= 3, T= 30°C  
شکل (4-21) تغییرات درصد حذف COD با تغییر میزان یون  $Fe^{+2}$  برای
- 56.....[SDBS]<sub>0</sub>= 0.5 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=1.25mM, pH= 3, T=30°C  
شکل (4-22) تغییرات درصد حذف COD با تغییر میزان  $Fe^{+2}/H_2O_2$  برای
- 57.....[SDBS]<sub>0</sub>= 0.5 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=1.25mM, pH= 3, T= 30°C  
شکل (4-23) مقایسه تغییرات درصد حذف COD با تغییر میزان یون  $Fe^{+2}/H_2O_2$  برای
- 57.....[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 1.25 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 2.5 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 0.625 mM, pH= 3, T= 30°C  
شکل (4-24) مقایسه تغییرات درصد حذف COD با تغییر میزان  $H_2O_2$  برای غلظتهای
- 58.....[SDBS]<sub>0</sub>=0.25 mM, [SDBS]<sub>0</sub>=1.5 mM, [SDBS]<sub>0</sub>=1mM, [SDBS]<sub>0</sub>=0.5 mM,[SDBS]<sub>0</sub>=2 mM  
شکل (4-25) مقایسه تغییرات درصد حذف COD با تغییر میزان  $H_2O_2$  برای غلظتهای
- 59.....[SDBS]<sub>0</sub>= 0.25 mM, [SDBS]<sub>0</sub>= 0.5 mM  
شکل (4-26) مقایسه تغییرات درصد حذف COD با تغییر میزان  $H_2O_2$  برای غلظتهای
- 59.....[SDBS]<sub>0</sub>= 1mM, [SDBS]<sub>0</sub>= 2mM, [SDBS]<sub>0</sub>= 1.5 mM
- 65.....شکل (5-1) طرح مرکب مرکزی برای سه عامل
- 71.....شکل (5-2) نمودار درصد حذف COD بر حسب pH, [SDBS]= 2.5[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]
- 72.....شکل (5-3) نمودار درصد حذف COD بر حسب pH, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 1.5[SDBS]
- 73.....شکل (5-4) نمودار درصد حذف COD بر حسب [SDBS], pH= 3[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]
- 74.....شکل (5-5) نمودار درصد حذف COD بر حسب pH, [SDBS]=1.5[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], X<sub>1</sub>= [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], X<sub>2</sub>=pH
- 75.....شکل (5-6) نمودار درصد حذف COD بر حسب pH= 3, X<sub>1</sub>= [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], [SDBS], X<sub>2</sub>= [SDBS]
- 76.....شکل (5-7) نمودار درصد حذف COD بر حسب [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=1.5, X<sub>1</sub>= [SDBS], X<sub>2</sub>= pH, [SDBS]
- 77.....شکل (5-8) نمودار درصد حذف COD بر حسب pH, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 1.5[SDBS], X<sub>1</sub>= [SDBS], X<sub>2</sub>= pH
- 78.....شکل (5-9) نمودار درصد حذف COD بر حسب [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], [SDBS], pH= 4, X<sub>1</sub>= [SDBS], X<sub>2</sub>= [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]
- 79.....شکل (5-10) نمودار تغییرات مقادیر پیش‌بینی شده حذف COD با نتایج واقعی

# فصل اول

## روشهای جدید تصفیه پساب

## 1- روشهای جدید تصفیه پساب

پیشرفت‌های جدید در زمینه‌های مختلف منجر به حضور ترکیبات جدید در جریان پساب خروجی واحدهای صنعتی شده است که با روشهای تیمار مرسوم قابل تجزیه نیستند. تخلیه باقیمانده این ترکیبات در کمترین میزان غلظت موجود در جریان خروجی به محیط زیست، از جمله قوانین زیست محیطی است که روز به روز این قوانین سخت‌گیرانه‌تر می‌شوند. بنابراین تحقیق بر روی روشهای جدید با بازدهی مناسب جهت تصفیه پساب‌های حاوی ترکیبات مقاوم و پایدار و شکست آنها به ترکیبات با ساختمان مولکولی ساده‌تر الزامی است.

روشهای که برای تیمار پساب حاوی سورفکتنتها استفاده می‌شود به شرح زیر است:

- اکسیداسیون با استفاده از ازن
- اکسیداسیون با استفاده از پراکسید هیدروژن
- فرآیند اکسیداسیون هوای مرطوب
- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته

### 1-1- اکسیداسیون با استفاده از ازن

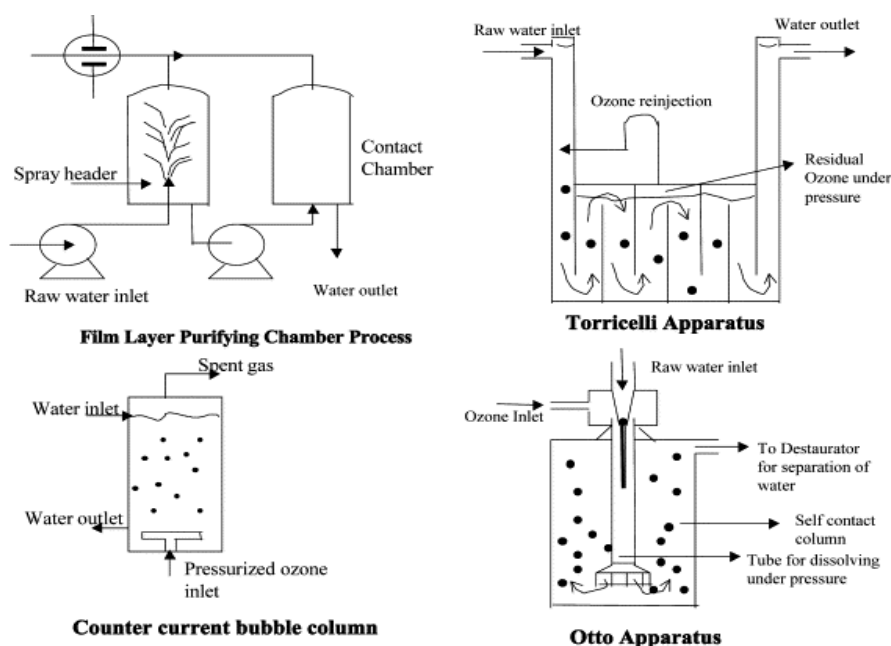
ازن ماده اکسیدکننده قوی است که توان اکسیدکنندگی آن  $2/07$  ولت می‌باشد و با ترکیباتی که پیوندهای چندگانه مانند  $C=C$ ،  $C=N$ ،  $N=N$  و غیره دارند واکنش داده ولی با پیوندهای یگانه  $C-C$ ،  $C-O$ ،  $OH$  نمی‌تواند با سرعت بالا واکنش دهد. [۱]

ازن به دلیل داشتن خواص اکسیدکنندگی در تصفیه پساب و بصورت متداول در تصفیه آب کاربرد دارد. در فرآیند اکسیداسیون با استفاده از ازن جهت تجزیه ترکیبات آلی بر خلاف سایر اکسیدکننده‌ها دو مکانیسم وجود دارد مکانیسم حمله الکتروفیلی مستقیم و حمله غیر مستقیم از طریق تشکیل رادیکالهای آزاد می‌باشد. در حالت مستقیم واکنش مولکول ازن با ترکیبات آلاینده که به ازن‌لینز معروف است در شرایط اسیدی یا خنثی رخ می‌دهد و در اثر این واکنش اسیدهای کربوکسیلیک که محصولات نهایی هستند تشکیل می‌شوند و امکان اکسیداسیون بیشتر آنها با مولکول ازن وجود ندارد. مولکول ازن با ترکیباتی که حاوی ترکیبات دوگانه کربن کربن، گروه‌های فعال مانند هیدروکسیل، متیل و اکسی متیل ( $OCH_3$ ) و اتم‌های دارای بار

منفی در مولکول، واکنش می دهد به همین دلیل از آن جهت پیش تیمار پساب ها استفاده می شود. مثلاً در پساب واحدهای استحصال روغن از زیتون، ترکیبات تجزیه پذیر زیستی مانند پروتئین، قند و اجزا مقاوم مانند ترکیبات پلی فنلی وجود دارد که به همین دلیل با استفاده از پیش تیمار اکسیداسیون با ازن، ترکیباتی که دارای پیوندهای دوگانه هستند اکسیده می شوند. از ادغام فرایند اکسیداسیون با ازن با سایر روشهای اکسیداسیون مانند استفاده از پراکسید هیدروژن، فنتن، تابش اشعه ماورای بنفش به منظور تشکیل رادیکالهای هیدروکسیل در محلول آبی استفاده می شود. [۱]

### 1-1-1- راکتورهای مورد استفاده برای انتقال ازن

تجهیزات متعددی برای انتقال ازن تولید شده توسط ازن ژنراتورها به آب مانند ستون حبابدار با جریان مخالف، ستونهای اکنده و صفحه‌ای، مخلوط کن‌های ایستایی، راکتورهای جت و مخازن همزن دار استفاده شده است. در شکل (۱-۱) تعدادی از این تجهیزات نشان داده شده است. با افزایش سطح مشترک (کاهش اندازه حبابها)، و افزایش زمان تماس فاز گاز و پساب بازدهی انتقال ازن بیشتر می شود. [۱]



شکل (1-1) راکتورهای مورد استفاده در فرایند اکسیداسیون با ازن [1]

ازن در تصفیه پساب کارخانجات چوب، کاغذ، تولید حشره کش‌ها، رنگ‌سازی، نساجی، تولید مواد آنتی اکسیدان، تولید دارو و غیره کاربرد دارد. از موارد رایج استفاده از ازن در تصفیه پساب صنایع نساجی جهت حذف رنگ می باشد. همچنین از ازن برای تبدیل سیانید به ترکیبات سیانات که دارای سمیت کمتری است، تجزیه اسید پروتوکاتچیک، ترکیبات فنلی کلردار، کلروبنزن‌ها، حذف رنگ از پساب فرآوری ملاس،



حذف حشره‌کش‌ها، تیمار پساب کارخانجات تقطیر الکل استفاده شده است. همچنین از ازن جهت ضدعفونی کردن آب نیز استفاده شده است.

از مهمترین محدودیت‌های استفاده از ازن هزینه نسبتاً بالای تولید ازن به همراه زمان نیمه عمر کوتاه آن است. بنابراین ازن می‌بایست در محل واحد تولید شود. بیشترین مقدار غلظت ازن تولید شده از هوا و اکسیژن خالص به ترتیب ۴ و ۸ درصد می‌باشد و بازدهی انرژی برای تولید آن بسیار پایین و حدود ۵ الی ۱۰ درصد می‌باشد. در نتیجه استفاده از فرایند اکسیداسیون ازن برای تیمار پسابهای در مقیاس بزرگ به تنهایی اقتصادی نیست. به همین دلیل استفاده از ادغام این فرآیند با سایر روشها مانند امواج صوتی، تابش اشعه ماورای بنفش و پراکسید هیدروژن مناسب تر می‌باشد. [۱]

## 1-2- اکسیداسیون با استفاده از پراکسید هیدروژن

پراکسید هیدروژن یک ترکیب شیمیایی اکسیدکننده قوی است. توان استاندارد اکسیدکنندگی آن در pH های اسیدی و بازی به ترتیب ۱/۸ و ۰/۸۷ ولت می‌باشد. این ماده شیمیایی برای تیمار پسابهای صنعتی حاوی مواد آلاینده‌های معدنی و آلی کاربرد وسیعی دارد. بیشتر کاربرد آن در حذف مواد آلاینده‌ی شامل ترکیبات سولفیتی، هیدروکلریت‌ها، نیتريت‌ها، سیانیدها و کلر می‌باشد. همچنین از پراکسید هیدروژن در تصفیه گازهای حاوی اکسیدهای گوگرد دار و اکسیدهای نیتروژن با تبدیل آنها به اسید استفاده می‌شود همچنین این ماده در عملیات سفید کردن خمیر کاغذ و تولید ترکیبات آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. [۱]

افزودن پراکسید هیدروژن به جریان پساب با توجه به پایداری کم آن مناسب نمی‌باشد. سرعت واکنش بین پراکسید هیدروژن و ترکیبات آلاینده تعیین کننده نحوه افزودن آن به پساب است. یکی از مشکلات عمده استفاده از پراکسید هیدروژن در تیمار پسابها سرعت کم فرایند جهت تجزیه ترکیبات پیچیده است. به همین دلیل گزارش مبنی بر استفاده از آن برای تصفیه مخلوط‌های حاوی ترکیبات آلاینده متعدد وجود ندارد.

با تجزیه پراکسید هیدروژن، آب و اکسیژن تولید می‌شود و از این قابلیت به منظور تأمین اکسیژن مورد نیاز میکروارگانیسم‌ها در تصفیه زیستی و همچنین واحدهای پاکسازی زیستی (Bioremediation) مواد آلاینده استفاده می‌شود. پراکسید هیدروژن به عنوان ماده ضدعفونی کننده برای کنترل رشد میکروارگانیسم‌ها در بیوفیلیم‌ها کاربرد دارد. عموماً در تجزیه زیستی مواد آلاینده غلظت اکسیژن به عنوان یک عامل محدود کننده سرعت فرایند می‌باشد لذا با استفاده از تزریق پراکسید هیدروژن در لایه‌های زیرین راکتور، عملکرد و فعالیت تجزیه پذیری افزایش می‌یابد. [۱]

از ادغام فرآیند اکسیداسیون با استفاده از پراکسید هیدروژن و ازن، اشعه ماورای بنفش و نمک‌های فلزی مانند نمک‌های آهن، جهت تشکیل رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل که عامل اکسیدکننده هستند استفاده می‌شود. [۱]

### 1-3- فرآیند اکسیداسیون هوای مرطوب

اکسیداسیون هوای مرطوب جهت پیش تیمار پسابهای رقیق و غلیظ حاوی ترکیبات سمی مناسب است و فرایند زیستی را تسریع می کند در بعضی موارد با استفاده از شرایط فوق بحرانی اکسیداسیون هوای مرطوب COD پساب به میزان ۷۰ تا ۹۰ درصد کاهش می یابد و حذف کامل پساب با استفاده از این روش امکان پذیر نیست. [۱]

در اثر اکسیداسیون هوای مرطوب ترکیبات آلی به ترکیبات با وزن مولکول کوچکتر تبدیل می شوند این ترکیبات در برابر اکسیداسیون شیمیایی مقاوم بوده و منجر به تجمع آنها در فاز مایع می شود. این ترکیبات شامل اسیدهای آلی اکسیده شده با زنجیره کربنی کوچک مانند اسید استیک هستند و معمولاً اکسیداسیون شیمیایی جهت تبدیل آنها به دی اکسید کربن و آب از مراحل محدود کننده سرعت واکنش در بیشتر فرایندهای اکسیداسیون می باشد. بعلاوه ترکیبات آلی نیتروژن دار در اثر فرایند اکسیداسیون شیمیایی به آمونیاک که پایدار هستند، تبدیل می شوند. [۱]

هزینه های نصب و راه اندازی فرایند اکسیداسیون هوای مرطوب بالا است همچنین به علت شرایط عملیاتی دما و فشار بالا لازم است راکتورها از موادی ساخته شود که در مقابل خوردگی مقاوم باشند و این باعث می شود که هزینه های سرمایه گذاری و عملیاتی این فرآیند بسیار زیاد شود در این شرایط با استفاده از کاتالیزورهای همگن مانند نمکهای مس و آهن و یا کاتالیزورهای غیرهمگن مانند فلزات Ru, Pd, Cu و اکسید فلزهای مانند Sn, Ni, Mn, Co, Fe و Cu هزینه ها کاهش می یابد و باعث می شود که فرایند در شرایط عملیاتی معتدل تر و زمان کوتاهتری انجام شود. [۱]

یکی دیگر از مزایای فرایندهای اکسیداسیون هوای مرطوب کاتالیستی نسبت به غیر کاتالیستی آن است که در شرایطی که از ادغام فرایندهای شیمیایی و زیستی استفاده می شود در فرایندهای کاتالیستی ترکیبات میانی تجزیه پذیر زیستی بیشتری تشکیل می شوند. [۱]

از جمله این روشهای جدید تصفیه پساب فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) می باشد. برخی از این روشهای جدید فقط در مقیاس آزمایشگاهی قابل استفاده هستند و محدودیت کاربرد آنها در مقیاس های بزرگتر وجود دارد. از طرف دیگر از این روشها می بایست به عنوان پیش تصفیه بیولوژیکی مرسوم پساب استفاده شود. [۱]

### 1-4- فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته

به طور کلی فرایندهای اکسیداسیونی که براساس تشکیل رادیکال های میانی هستند، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته نامیده می شوند. توان اکسید کنندگی رادیکال های هیدروکسیل از مواد اکسید کننده دیگر مانند ازن و پراکسید هیدروژن بیشتر است. رادیکال های هیدروکسیل با ترکیبات آلاینده مورد نظر با سرعت زیاد ( $M^{-1}s^{-1}$ )<sup>۹۱</sup> به صورت غیرانتخابی واکنش می دهند.

Pandit و Gogate فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته را به سه گروه تقسیم‌بندی کردند: [۱]

۱. فرآیندهای کاویتاسیون با استفاده از امواج مافوق صوت و نیروی‌های فشاری تولید شده در شیرها،

اریفیس و ونتوری

۲. اکسیداسیون فتوکاتالیکی، با استفاده از تابش امواج ماورای بنفش و نزدیک آن و نور خورشید در

حضور کاتالیست

۳. فرایند فتن

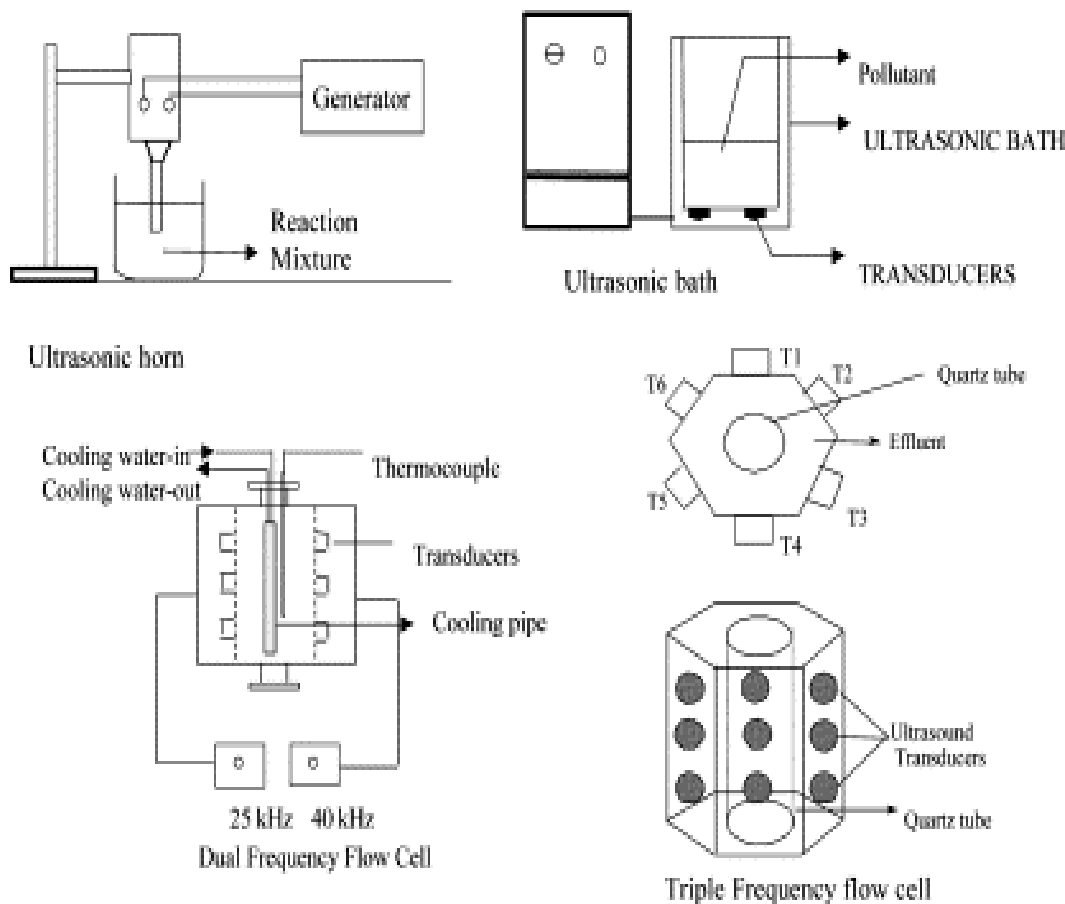
#### 1-4-1- فرآیندهای کاویتاسیون

از روشهای جدید برای تصفیه آلاینده های شیمیایی موجود در آب، استفاده از امواج مافوق صوت با فرکانس ۱۰۰۰-۲۰ کیلوهرتز میباشد. برخورد امواج مافوق صوت به محلول آبی باعث ایجاد کاویتاسیون اکوستیک می‌شود و منجر به فرآیندهای تشکیل، رشد و ترکیدن متوالی حبابهای خیلی ریز در محلول می‌شود در اثر این فرایندها، در مقیاس وسیع و در زمانهای خیلی کوتاه، مقدار زیادی انرژی در فضاهای خیلی کوچک تولید می‌شود و منجر به تشکیل اتم هیدروژن و رادیکالهای هیدروکسیل که بسیار فعال هستند می‌شود. کاویتاسیون پدیده‌ای است که تشکیل، رشد و ترکیدن متوالی حباب بسیار ریز یا حفره‌های ایجاد شده در زمان بسیار کم در حد چند هزارم ثانیه است و همراه با آزادسازی مقدار زیاد انرژی است. در راکتور آزادسازی انرژی در فضاهای کوچک، بصورت وسیع، گسترده و همزمان می‌باشد. به طور کلی چهار نوع کاویتاسیون اکوستیک، هیدرودینامیک، نوری و ذره‌ای وجود دارد. اما فقط کاویتاسیون اکوستیک و هیدرودینامیک در تغییرات شیمیایی موثر بوده و کاویتاسیون نوری و ذره‌ای قادر به ایجاد تغییرات شیمیایی در محلول نمی‌باشد. اکسیداسیون و تجزیه ترکیبات آلاینده با استفاده از کاویتاسیون به علت تشکیل رادیکال‌های آزاد و پیرولیز می‌باشد. رادیکال‌های آزاد به ترکیبات آلاینده حمله کرده و باعث شکست آنها می‌شود همچنین تجزیه مواد آلاینده به شدت کاویتاسیون و شرایط عملیاتی راکتور بستگی دارد. Nagata نشان داد که در اثر حضور متوقف‌کننده‌های رادیکال‌های آزاد، سرعت تجزیه کلروفنل‌ها کاهش می‌یابد. همچنین Kany و Hoffmann گزارش کردند که تجزیه MTBE در اثر فرایند پیرولیز بوده و حضور مواد متوقف‌کننده رادیکال‌ها، هیچگونه تاثیری در سرعت تجزیه نداشته است. [۱]

#### 1-4-1-1- کاویتاسیون اکوستیک

در کاویتاسیون اکوستیک از امواج صوتی با فرکانس بالا از ۱۶ کیلوهرتز تا ۱۰۰ مگاهرتز استفاده می‌شود. این امواج در محلولهای آبی با تشکیل حفره‌ها و حبابها، رشد و در نهایت ترکیدن آنها باعث آزاد شدن مقدار زیادی انرژی می‌شود. در شکل (۱-۲) انواع مختلفی از تجهیزات مورد استفاده در فرایند کاویتاسیون

اکوستیک نشان داده شده است. این تجهیزات دارای بازدهی انرژی مناسبی هستند همچنین استفاده از انواع مختلف ترانسیدوسرها جهت تولید امواج صوتی با فرکانس‌های مختلف مناسب‌تر است. [۱]



شکل (2-1) راکتورهای مورد استفاده در فرایند کاویتاسیون اکوستیک [1]

#### 2-1-4-1- کاویتاسیون هیدرودینامیکی

روش دیگر برای تشکیل کاویتاسیون استفاده از وسایل هیدرولیکی می‌باشد. در اثر عبور مایع از این وسایل مانند شیرها، اریفیس و ونتوری کاویتاسیون ایجاد می‌شود.

در شکل (۳-۱) تجهیزات که در آنها کاویتاسیون هیدرولیکی تولید می‌شود، نشان داده شده است. کاویتاسیون تشکیل شده در این راکتورها در مقایسه با راکتورهای اکوستیکی کمتر است. طراحی این راکتورها با توجه به شرایط هندسی و عملیاتی و به منظور کاربردهای ویژه صورت می‌گیرد. اریفیس با توجه به انعطاف‌پذیری در انتخاب اشکال مختلف و اندازه قطر سوراخ در مقایسه با سایر تجهیزات مناسب‌تر است. بهینه‌سازی فرآیند استفاده از کاویتاسیون هیدرودینامیکی با توجه به فشار ورودی به سیستم، شکل هندسی تجهیزات و خواص فیزیکی و شیمیایی محلول آبی انجام می‌گیرد. روش کاویتاسیون هیدرولیکی در مقایسه با اکوستیکی بازدهی انرژی بیشتر دارد و انعطاف‌پذیری و توانایی استفاده از آن در حجم‌های بزرگتری از محلول حاوی ترکیبات آلاینده بیشتر است. [۱]