

عنوان تحقیق به فارسی:

بررسی مقایسه ای کارایی فرآیند اکسیداسیون فتوشیمیایی توام با پراکسید هیدروژن و پرسولفات در حذف ۴-کلروفنل از فاضلاب سنتتیک

عنوان تحقیق به انگلیسی:

Comparative Investigation of Photochemical Oxidation Process Efficiency Combined with Hydrogen Peroxide and Sodium Persulfate in Degradation of 4-chlorophenol from Synthetic Wastewater

اطلاعات مربوط به پایان نامه:

الف- عنوان تحقیق

۱- عنوان به زبان فارسی:

بررسی مقایسه ای کارایی فرآیند اکسیداسیون فتوشیمیایی توام با پراکسید هیدروژن و پرسولفات در حذف ۴-کلروفنل از فاضلاب سنتتیک

۲- عنوان به زبان انگلیسی:

Comparative Investigation of Photochemical Oxidation Process Efficiency Combined with Hydrogen Peroxide and Sodium Persulfate in Degradation of 4-chlorophenol from Synthetic Wastewater

ب - تعداد واحد پایان نامه:

ج- بیان مسأله اساسی تحقیق به طور کلی (شامل تشریح مسأله و معرفی آن، بیان جنبه‌های مجهول و مبهم، بیان متغیرهای مربوطه و منظور از تحقیق):

با گسترش روز افزون صنایع و افزایش آلودگی‌های ناشی از آن، مساله حفظ محیط زیست و کنترل آلاینده‌ها بیش از پیش احساس می‌گردد. در حال حاضر صنایع علت اصلی آلودگی قسمت وسیعی از منابع مختلف آبی در کره زمین به شمار می‌آیند. پساب‌های تولیدی در صنایع عمدتاً حاوی غلظت‌های حاوی گوناگونی از ترکیبات آلی و معدنی می‌باشند که باید قبل از تخلیه به محیط زیست از پساب جدا گردند (صید محمدی و همکاران، ۱۳۹۲). در بین ترکیبات شیمیایی موجود در پساب‌های صنعتی، ترکیبات فنلی (فنل و مشتقات آن) یکی از ترکیبات فراگیر است که علاوه بر روش‌های مصنوعی از طریق طبیعی نیز وارد منابع آب می‌شود (Movahedyan et al., 2009). این مواد به مقدار بسیار زیاد در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند و به عنوان یک آلاینده مهم محیط زیستی همواره مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند (صید محمدی و موحدیان عطار، ۱۳۹۰).

فنل یا هیدروکسی بنزن به عنوان یکی از آروماتیک‌های سمی در آب و فاضلاب از مهمترین آلاینده‌های آلی محسوب می‌شود. این ماده سمی از طریق دفع پساب تعدادی از صنایع مانند زغال سنگ، کک سازی، پتروشیمی، علف‌کش‌ها و حشره‌کش‌ها، حلال‌ها و رزین به

محیط زیست وارد شده و سبب آلودگی به ویژه در منابع آبی می‌گردد (Olmez-Hanci et al., 2013). این ترکیبات به دلیل ساختمان فیزیکی در اکثر ترکیبات شیمیایی و حتی در فاضلاب‌های شهری نیز وجود دارند و به دلیل پایداری در محیط، قابلیت انحلال در آب و مشکلات بهداشتی مورد توجه هستند (جمشیدی و همکاران، ۱۳۸۸). سازمان حفاظت از محیط زیست (EPA) آنها را در دسته آلاینده‌های متقدم^۱ (دارای اولویت بالا) قرار داده است (Movahedyan et al., 2009).

۴-کلروفنل با فرمول شیمیایی C_6H_5ClO یکی از انواع کلروفنل‌هایی است که به دلیل اینکه در آن کلر جایگزین هیدروژن شماره ۴ در حلقه بنزنی فنل شده است (Dua et al., 2001)، به نام‌های ۴-کلروفنل و یا کلرو-۴-هیدروکسی بنزن در بازار موجود است. این ماده آلی در حالت عادی جامد و رنگی مشابه خاک دارد. نقطه ذوب $43/2$ ، نقطه جوش $218/5$ درجه سلسیوس و وزن مخصوص $1/265$ از دیگر مشخصات آن است. وزن ملکولی این ماده شیمیایی $128/56$ گرم بر مول بوده، در آب حل می‌شود و در حالت معمول نسبتاً اسیدی است (صید محمدی و موحدیان عطار، ۱۳۹۰). ۴-کلروفنل در مقیاس وسیع در پالایشگاه‌ها و صنایع پتروشیمی، صنایع تولید حشره‌کش‌ها و علف‌کش‌ها، صنایع تولید کننده عوامل ضد میکروبی محیط، تولید ترکیباتی نظیر ۲-بنزینیل-۴-کلروفنل و حفاظت از چوب کاربرد دارد (Eslami et al., 2014).

رایج ترین روش‌های تصفیه فنل عبارتند از انعقاد، پدیده اسمز، تبادل یونی، پالایش، الکترودیالیز، تصفیه الکتروشیمیایی و شناورسازی. در حالی که این روش‌ها بسیار گران هستند و بازدهی آنها پایین است (اسکندری و همکاران، ۱۳۹۰). برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی ترکیبات فنلی راه‌های متعددی وجود دارد که از مهمترین آنها می‌توان به اکسیداسیون پیشرفته، اکسیداسیون شیمیایی، جذب سطحی، تصفیه بیولوژیکی و ترکیبی از روش‌های یاد شده اشاره کرد. روش‌های اکسیداسیون به دو روش اکسیداسیون شیمیایی با استفاده از مواد اکسیدکننده نظیر اشعه فرابنفش، کلر، آب اکسیژنه، معرف فنتون، اشعه گاما (Ghaly et al., 2001)؛ و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل کاربرد $O_3/U.V$ ، O_3/H_2O_2 ، $H_2O_2/U.V$ ، $O_3/H_2O_2/U.V$ ، $Fe/U.V$ و $TiO_2/U.V$ انجام می‌گیرد (صید محمدی و همکاران، ۱۳۸۸).

امروزه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بدلیل سهولت استفاده و کارایی بالا مورد توجه هستند (صید محمدی و همکاران، ۱۳۹۲). دلیل نامگذاری این فرایندها به نام اکسیداسیون پیشرفته، تولید رادیکال هیدروکسیل است که ضمن بالاتر بردن قدرت اکسیداسیون از نظر شرایط عملیاتی و محصولات جانبی مضر برای محیط زیست تفاوت بسیار زیادی با روش‌های متعارف دارد (شکوهی و همکاران، ۱۳۸۸). در واقع حذف آلاینده‌ها در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل با قدرت اکسیداسیونی بالا بوده که بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کند (عسگری و همکاران، ۱۳۹۳). فرایندهای اکسیداسیون فتوشیمیایی متنوع بوده که در این میان سیستم UV/H_2O_2 که در برگیرنده تشکیل رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل با فتولیز H_2O_2 است به دلیل

¹ Priority pollutants

ارزان بودن و تولید منبع قابل اعتماد رادیکال مورد توجه جدی محققین قرار گرفته است. قابل قبول ترین مکانیسم برای H_2O_2 گسستگی ملکول به رادیکال‌های هیدروکسیل است (Munoz et al., 2013). یکی دیگر از عوامل موثر بر مواد آلی که در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مورد استفاده است، پرتوی فرابنفش می‌باشد. مکانیسم اثر UV بر پایه وارد کردن انرژی به ترکیبات شیمیایی است که این انرژی توسط ملکول‌های واکنش گر جذب شده و قادر است با عبور از محل‌های تحریک شده منجر به پیشرفت واکنش‌ها طی مدت زمان کافی گردد (Du et al., 2011). اخیراً از فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ به عنوان یک روش موثر و کارا یاد شده است (صید محمدی و همکاران، ۱۳۹۲)

در بین اکسیدکننده‌های قوی خانواده پراکسیژن، پرسولفات و رادیکال سولفات ناشی از آن به عنوان قدرتمندترین عضو، دارای ویژگی‌های خاص و منحصر به فردی هستند که به دلیل پتانسیل اکسیداسیون-احیای بالای آنها - به ترتیب برابر ۲/۱ و ۲/۶ ولت - در مقایسه با سایر اکسیدان‌ها می‌باشد (پراکسید هیدروژن $V = ۱/۸$ و پرمنگنات $V = ۱/۷$). ویژگی‌های یاد شده برای این اکسیدان شامل جمله بالا بودن سرعت سنتتیک، پایداری بیشتر در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل (با پتانسیل اکسیداسیون-احیای برابر ۲/۷ ولت) و وابستگی کمتر به مواد آلی طبیعی هستند که خود سبب تاثیر بیشتر آن روی مواد آلی می‌شود (عسگری و همکاران، ۱۳۹۳). با توجه به مسئله مطرح شده در فوق این تحقیق، با هدف بررسی مقایسه‌ای کارایی فرآیند اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته UV/H_2O_2 ، UV/SPS و $UV/SPS/H_2O_2$ در حذف ۴-کلروفنل از فاضلاب سنتتیک مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

د - اهمیت و ضرورت انجام تحقیق (شامل اختلاف نظرها و خلاءهای تحقیقاتی موجود، میزان نیاز به موضوع، فواید احتمالی نظری و عملی آن و همچنین مواد، روش و یا فرآیند تحقیقی احتمالاً جدیدی که در این تحقیق مورد استفاده قرار می‌گیرد:

حضور ترکیبات فنلی در محیط زیست به دلیل خصوصیات خاص از جمله سمیت و تجزیه ناپذیری مشکلات فراوان بهداشتی را ایجاد نموده است. لذا با عنایت به لزوم تأمین بهداشت عمومی و حفظ محیط زیست، توجه به فناوری‌های کارآمد در این زمینه الزامی است. در میان روش‌های مختلف تصفیه، استفاده از فناوری‌های مرتبط با فرایندهای اکسایش پیشرفته از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (صید محمدی و موحدیان عطار، ۱۳۹۰). با توجه به اینکه روش‌های مختلف مانند استفاده از ازن (شکوهی و همکاران، ۱۳۸۸)، فنتون (منشوری و همکاران، ۱۳۸۹)، TiO_2 (همتی برجی و همکاران، ۱۳۸۹)، پرتوی فرابنفش (شکوهی و همکاران، ۱۳۸۸)، آب اکسیژنه (صید محمدی و همکاران، ۱۳۸۸)، پرسولفات (صید محمدی و همکاران، ۱۳۹۲؛ عسگری و همکاران، ۱۳۹۳) و روش‌های اولتراسونیک (کرمانی و همکاران، ۱۳۹۲)، در حذف پاراکلروفنول آزمایش و پیشنهاد شده‌اند، با این وجود هنوز روشی که بهترین کارایی را برای نیل به این هدف داشته باشد یافت نشده و خلاء پژوهشی جهت بهبودی این روش‌ها با ترکیب مناسب آنها، تغییر در نسبت آنها و تعیین شرایط بهینه محیطی برای آنها وجود دارد. در این مطالعه با آگاهی بر کارایی نسبتاً بالای H_2O_2 و پرسولفات در حذف پاراکلروفنول به ویژه با فعال سازی توسط پرتوی فرابنفش که در مطالعات مختلف نشان داده شده است و سعی شده تا مقایسه‌ای بین این روش‌ها انجام شود.

ه- مرور ادبیات و سوابق مربوطه (بیان مختصر پیشینه تحقیقات انجام شده در داخل و خارج کشور پیرامون موضوع تحقیق و نتایج آنها و مرور ادبیات و چارچوب نظری تحقیق):

- مطالعه بر فرایندهای اکسیداسیونی فتوشیمیایی پیشرفته p-chlorophenol با استفاده از ترکیب UV/ H₂O₂ و واکنش نور-فنتون نشان داد که فرایند نور-فنتون بیشتری اثرگذاری را تحت شرایط اسیدی داشته و نرخ بالایی از تجزیه این ترکیب فنولی را در طول یک زمان کوتاه به همراه داشت. بنابراین استفاده از فرابنفش به همراه فنتون کارا تر از فرابنفش-پراکسید هیدروژن گزارش شد (Ghaly et al., 2001).

- در پژوهشی که به منظور مقایسه فناوریهای اکسیداسیونی فتوشیمیایی پیشرفته حذف فنل از محلول آبی انجام گرفت، فرایند فتوفنتون کارآمدترین فرایند تصفیه تحت شرایط اسیدی شناخته شده که دارای سرعت بیشتر تصفیه فنل در زمان تابش خیلی کم است و سرعت اکسیداسیون در این فرایند ۴ تا ۵ برابر بیشتر از فرایند UV/H₂O₂ می باشد (جمشیدی و همکاران، ۱۳۸۸).

- شکوهی و همکاران (۱۳۸۸) در مطالعه‌ای که با هدف مقایسه راندمان تجزیه فنل با روش‌های اکسیداسیون پیشرفته با کاربرد ازن و پرتوتابی اشعه فرابنفش در مقیاس آزمایشگاهی انجام دادند، دریافتند که فنل با روش ازن دهی در pH برابر ۱۱ و با استفاده از اشعه فرابنفش در pH معادل ۵ قابل تجزیه است. درصد تجزیه فنل با استفاده از روش U.V تابی و روش ازن دهی پس از یک ساعت تماس، به ترتیب ۳۲/۴ و ۹۳/۶ درصد رسید.

- نتایج بررسی عوامل موثر بر فرایند شبه فنتون، در حذف ۴-کلروفنل از محلول‌های آبی که در مقیاس آزمایشگاهی و بر روی فاضلاب مصنوعی حاوی ۴-کلروفنل نشان داد که pH بهینه برابر با ۴ نسبت مولی بهینه پراکسید هیدروژن بر ۴-کلروفنل، ۱۸/۸ و پراکسید هیدروژن بر پودر آهن برابر ۰/۴ و زمان بهینه ۵ دقیقه به دست آمد اما میزان معدنی شدن ۴-کلروفنل کامل نبوده است. به دلیل مقاومت بالای ۴-کلروفنل در تجزیه توسط فرایندهای بیولوژیکی، می توان از فرایند شبه فنتون برای تبدیل ترکیب مقاوم ۴-کلروفنل به سایر ترکیبات آلی که قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی بالاتر و سمیت کمتری داشته باشند، استفاده نمود (منشوری و همکاران، ۱۳۸۹).

- در تحقیقی که با هدف تجزیه نوری ۴-کلروفنول به وسیله نوع اکسیژن واکنش دهنده در UV/air انجام شد، نتایج حاکی از این بود که پراکسید هیدروژن با تولید OH در طول تجزیه نوری یک سیستم UV/air تشکیل داده و اکسیژن محلول مواد ارگانیک را در اکسیداسیون تحریک کرده و از طرفی یون هیدروژن برای تشکیل آب اکسیژنه مورد نیاز خواهد بود. این مکانیسم تشکیل پراکسید هیدروژن بر پایه شواهد آزمایشگاهی پیشنهاد شده است (Du et al., 2011).

- بررسی امکان سنجی فعال شدن پرسولفات با استفاده از پرتوی فرابنفش به منظور اکسیداسیون فنول، نشان داد که غلظت اولیه بالای پرسولفات (۸۴ میلی مول) و غلظت اولیه پائین فنول (۰/۵ میلی مول) در ۲۰ دقیقه به تجزیه کامل فنول می‌انجامد. همچنین با ثابت نگهداشتن سایر عوامل آزمایش pH بهینه از بین دامنه‌ی انتخابی (۳ تا ۱۱)، برابر با ۱۱ بدست آمد که به صورت کامل و سریع، کل کربن ارگانیک محیط آبی را به طور کامل حذف کرد (Lin et al., 2011).
- یافته‌های پژوهشی با عنوان اکسایش ۴-کلروفنل از فاضلاب صنایع شیمیایی با استفاده از فناوری التراسونیک/فنتون در محیط آبی حاکی از این بود که تجزیه ۴-کلروفنل به عوامل متعددی نظیر pH، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت اولیه ماده آلی و غلظت آهن بستگی دارد. شرایط بهینه برای کاهش ۴-کلروفنل در pH برابر ۳، غلظت پراکسید هیدروژن برابر ۰/۰۵ مولار و غلظت آهن (II) ۰/۰۲۵ میلی مولار بود. در این شرایط و در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر در مدت زمان ۴۰ دقیقه ۹۹/۵ درصد ماده آلی حذف شد. تجزیه این ماده به غلظت اولیه آن بستگی داشته و در غلظت‌های بالاتر باید زمان انجام واکنش افزایش یابد (صید محمدی و موحدیان عطار، ۱۳۹۰).
- در تحقیقی که با هدف مقایسه سولفات و رادیکال هیدروکسیل بر پایه اکسیداسیون پیشرفته فنول انجام شد، نتایج نشان داد که تجزیه کامل فنول زمانی حاصل می‌شود که شرایط واکنش در حالت ثابت بوده و نرخ تجزیه بین ۰/۰۶۹ تا ۰/۳۸۲ بر دقیقه، با حذف کربن ارگانیک کل در حدود بیش از ۹۷ درصد، غلظت پرسولفات و پراکسید هیدروژن به ترتیب چیزی در حدود ۲۰ و ۳۰ میلی مول باشند (Olmez-Hanci & Arslan-Alaton, 2013).
- Munoz و همکاران (۲۰۱۳) به منظور بهبود استراتژی پراکسید هیدروژن تر برای حذف کلروفنول، استفاده از کاتالیست اکسید آهن بر پایه گاما آلومینا را پیشنهاد کرده است. در این پروسه با افزایش یافتن دما، نرخ اکسیداسیون و درجه معدنی شدن افزایش یافته و پس از یک ساعت آب اکسیژنه قادر است تا ۹۰ درصد کلروفنول را کاهش دهد.
- در پژوهشی که با هدف بررسی حذف بیسفنول A (BPA) از محیط آبی به وسیله فرایند اکسیداسیون داغ پرسولفات صورت گرفت، اثرات دامنه‌ای گسترده از دما (۴۰ تا ۷۰)، pH (۳ تا ۱۱)، غلظت پرسولفات (۰ تا ۲۰ میلی مول) بر حذف BPA و COD (کربن ارگانیک کل) بررسی شد. انرژی این فعالیت اکسیداسیونی حدود ۱۸۴ کیلو ژول بر مول محاسبه گردید. همچنین pH اسیدی و خنثی نسبت به pH های بازی کارایی بهتری در حذف بیسفنول از خود نشان دادند (Olmez-Hanci et al., 2013).
- در تحقیقی که با هدف بررسی کارایی تجزیه فنل با استفاده از فرایند فعال سازی نوری پرسولفات صورت گرفت، افزایش غلظت پرسولفات راندمان حذف را افزایش داد و در مدت ۴۰ دقیقه تجزیه فنل (۵۰ میلی گرم بر لیتر) تقریباً کامل گردید. به علاوه، با افزایش غلظت فنل راندمان تجزیه کاهش یافت و در شرایط بهینه بهره برداری COD تا ۶۹ درصد کاهش یافت که در مقایسه

با روش‌های مثل فتوفنتون و UV/H_2O_2 از محدودیت‌های کمتر و راندمان بالاتری برخوردار بوده است. این مطالعه نشان داد که پرتو UV به تنهایی قادر به حذف کامل فنل نمی‌باشد و ترکیب آن با پرسولفات می‌تواند تا حد بالایی سبب تجزیه و معدنی سازی فنل گردد (صید محمدی و همکاران، ۱۳۹۲).

- در پژوهشی که به منظور مقایسه تجزیه فوتوکاتالیستی ۴-کلروفنول به عنوان یک متد جدید با سیستم UV/H_2O_2 صورت گرفت نتایج حاکی از آن بود که در فرایند بهینه سازی شده چندین شاخص را می‌توان در نظر گرفت، شامل تبدیل ۴-کلروفنول، درجه حذف شدگی COD (کربن ارگانیک کل) و نرخ ثابت‌ها. و در این میان نرخ تبدیل ۴-کلروفنول و درجه حذف کربن ارگانیک کل بیشترین وابستگی را به غلظت فوتوکاتالیست داشتند (Krystynik et al., 2014).

و - جنبه جدید بودن و نوآوری در تحقیق:

روشهای AOPs برای تصفیه آب، پساب و ... جزو روش‌ها و سیستم‌های نوین در دنیا محسوب می‌گردند که بسته به شرایط آب و فاضلاب و نیز تکنولوژی‌های در دسترس و راندمان مورد نیاز تصفیه به تنهایی یا در تلفیق با سایر روشهای تصفیه مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این تحقیق از روش جدیدی که در سالهای اخیر در دنیا برای تصفیه آلاینده‌های آلی مورد استفاده قرار گرفته است، تحت عنوان اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته با پرسولفات، به تنهایی و نیز در تلفیق با پراکسید هیدروژن جهت ارزیابی امکان تصفیه و نیز بهبود راندمان تصفیه ۴-کلروفنل از فاضلاب سنتتیک مورد استفاده قرار می‌گیرد.

جنبه نوآوری طرح عبارت است از:

- بررسی مقایسه ای کارایی فرآیند اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته UV/H_2O_2 ، UV/SPS ، $UV/SPS/H_2O_2$ در حذف ۴-کلروفنل از فاضلاب سنتتیک.

ز- اهداف مشخص تحقیق (شامل اهداف آرمانی، کلی، اهداف ویژه و کاربردی):

هدف کلی:

- تعیین کارایی فرآیند اکسیداسیون فتوشیمیایی در حذف ۴-کلروفنل از فاضلاب سنتتیک با استفاده از فرآیندهای UV/H_2O_2 ، UV/SPS و $UV/SPS/H_2O_2$.

اهداف ویژه:

۱- تعیین کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرآیند UV/H_2O_2 در حذف ۴-کلروفنل

- ۲- تعیین تأثیر غلظت های مختلف H_2O_2 بر کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/H_2O_2 .
- ۳- تعیین تأثیر تغییرات pH بر کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/H_2O_2 .
- ۴- تعیین تأثیر غلظت اولیه ۴-کلروفنل بر کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/H_2O_2 .
- ۵- تعیین تأثیر نسبت های مولی مختلف $H_2O_2/4-CP$ بر کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/H_2O_2 و انتخاب نسبت مولار بهینه.
- ۶- تعیین راندمان حذف TOC حاصل از ۴-کلروفنل در شرایط بهینه با استفاده از فرایند UV/H_2O_2 .
- ۷- تعیین کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/SPS در حذف ۴-کلروفنل.
- ۸- تعیین تأثیر غلظت های مختلف پرسولفات سدیم (SPS) بر کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/SPS .
- ۹- تعیین تأثیر تغییرات pH بر کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/SPS .
- ۱۰- تعیین تأثیر غلظت اولیه ۴-کلروفنل بر کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/SPS .
- ۱۱- تعیین تأثیر نسبت های مولی مختلف $SPS/4-CP$ بر کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/SPS و انتخاب نسبت مولار بهینه.
- ۱۲- تعیین راندمان حذف TOC حاصل از ۴-کلروفنل در شرایط بهینه با استفاده از فرایند UV/SPS .
- ۱۳- تعیین کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند $UV/SPS/H_2O_2$ در شرایط بهینه در حذف ۴-کلروفنل.
- ۱۴- تعیین کارایی فناوری فتولیز با کاربرد امواج UV به تنهایی در شرایط بهینه در تجزیه ۴-کلروفنل.
- ۱۵- تعیین کارایی فناوری فتولیز با کاربرد H_2O_2 به تنهایی در شرایط بهینه در تجزیه ۴-کلروفنل.
- ۱۶- تعیین کارایی فناوری فتولیز با کاربرد SPS به تنهایی در شرایط بهینه در تجزیه ۴-کلروفنل.

هدف کاربردی:

- معرفی سیستم $(UV-Na_2S_2O_8/H_2O_2)$ AOPs جهت تصفیه آب و پساب فاضلاب شهری و صنعتی حاوی ۴-کلروفنل.
- معرفی سیستم $(UV-Na_2S_2O_8/H_2O_2)$ AOPs در تصفیه محیط های آبی حاوی ۴-کلروفنل.
- تعیین مقدار مواد شیمیایی مورد نیاز (پراکسید هیدروژن و سدیم پرسولفات و ...) جهت تصفیه آب و پساب حاوی ۴-کلروفنل.

ح - در صورت داشتن هدف کاربردی، نام بهره‌وران (سازمان‌ها، صنایع و یا گروه ذینفعان) ذکر شود (به عبارت دیگر محل اجرای مطالعه موردی):

نتایج حاصل از این تحقیق با توجه به اهداف کاربردی فوق الذکر، برای تصفیه خانه‌های فاضلاب که از روش‌های اکسیداسیون شیمیایی و پیشرفته در حذف مواد سمی مانند ۴-کلروفنل استفاده می‌کنند، می‌تواند مفید و کارساز باشد.

ط - سؤالات تحقیق:

- ۱- آیا فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/H_2O_2 در حذف ۴-کلروفنل کارایی لازم را دارد؟
- ۲- کدام یک از غلظت‌های H_2O_2 بر کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/H_2O_2 اثرگذاری بیشتری دارد؟
- ۳- کدام مقدار pH بر کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/H_2O_2 اثرگذاری بیشتری دارد؟
- ۴- کدام یک از غلظت‌های اولیه ۴-کلروفنل بر کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/H_2O_2 اثرگذاری بیشتری دارد؟
- ۵- کدام یک از نسبت‌های مولی $H_2O_2/4-CP$ بر کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/H_2O_2 موثرتر است و بهترین نسبت مولار بهینه کدام است؟
- ۶- شرایط بهینه برای افزایش راندمان حذف COD حاصل از ۴-کلروفنل در فرایند UV/H_2O_2 کدام است؟
- ۷- آیا فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/SPS در حذف ۴-کلروفنل کارایی لازم را دارد؟
- ۸- کدام یک از غلظت‌های پرسولفات سدیم (SPS) بر کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/SPS اثرگذاری بیشتری دارد؟
- ۹- کدام مقدار pH بر کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/SPS اثرگذاری بیشتری دارد؟
- ۱۰- تعیین تأثیر غلظت اولیه ۴-کلروفنل بر کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/SPS .
- ۱۱- کدام یک از نسبت‌های مولی $SPS/4-CP$ بر کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/SPS موثرتر است و بهترین نسبت مولار بهینه کدام است؟
- ۱۲- شرایط بهینه برای افزایش راندمان حذف COD حاصل از ۴-کلروفنل در فرایند UV/SPS کدام است؟
- ۱۳- آیا فناوری فتولیز با استفاده از فرایند $UV/SPS/H_2O_2$ در شرایط بهینه در حذف ۴-کلروفنل کارایی لازم را دارد؟

۱۴- تأثیر کاربرد امواج UV به تنهایی در تجزیه ۴-کلروفنل در شرایط بهینه چگونه است؟

۱۵- تأثیر کاربرد H_2O_2 به تنهایی در تجزیه ۴-کلروفنل در شرایط بهینه چگونه است؟

۱۶- تأثیر کاربرد SPS به تنهایی در تجزیه ۴-کلروفنل در شرایط بهینه چگونه است؟

ک- تعریف واژه‌ها و اصطلاحات فنی و تخصصی (به صورت مفهومی و عملیاتی):

پاراکلروفنول (۴- کلروفنول): یکی از مهمترین انواع کلروفنول‌هاست که به دلیل سمیت کلر علاوه بر پایداری زیست محیطی، یک سمیت دوسویه نیز پیدا کرده است و به همین دلیل است که بهبود روش‌های تجزیه و اکسیداسیون این نوع از مشتقات فنولی در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی و به ویژه صنایع شیمیایی و پتروشیمی از اهمیت بسیاری برخوردار است (Eslami et al., 2014).

فرایند اکسیداسیون پیشرفته: فرایند پیشرفته‌ای نسبت به اکسیداسیون شیمیایی است که در آن حذف آلاینده‌ها در فرآیند اکسیداسیون بر پایه تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل با قدرت اکسیداسیونی بالا بوده که بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کند (عسگری و همکاران، ۱۳۹۳).

پرتوی U.V: پرتوی فرابنفش ما بین نور بنفش از تابش مرئی و تابش یونیزه کننده قرار گرفته و محدوده طول از ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر را شامل می‌شود و یکی از عوامل فیزیکی موثر بر تجزیه مواد آلی است (شکوهی و همکاران، ۱۳۸۸).

پراکسید هیدروژن: یکی از کاربردی ترین و متداول ترین مواد اکسیدان در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است که یافته‌ها نشان از اثربخشی آن در فرآیند تولید رادیکال هیدروکسیل به عنوان مهمترین عامل تجزیه ترکیبات آلی دارد (عسگری و همکاران، ۱۳۹۳).

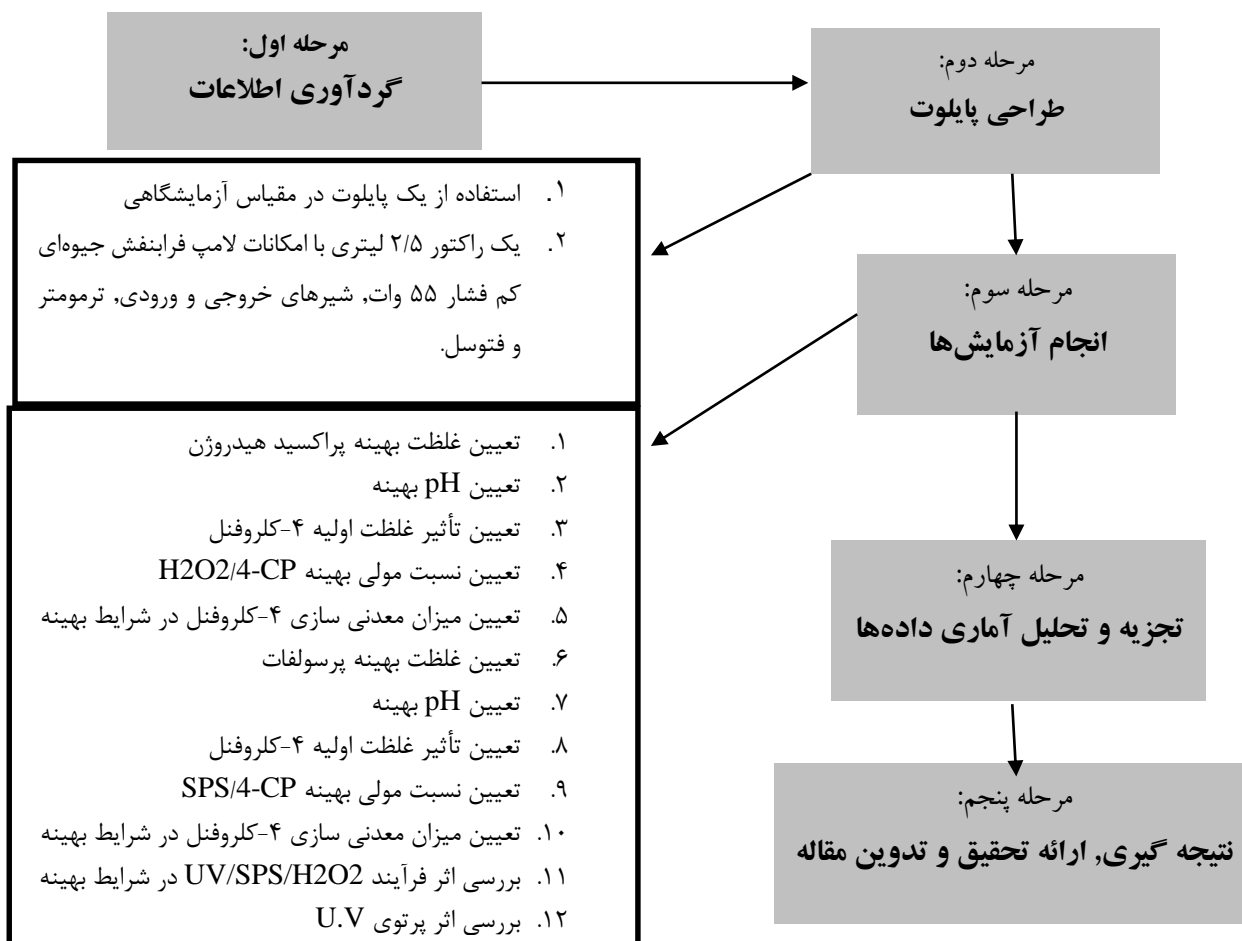
پرسولفات: یک آنیون غیر انتخابی، محلول و در دمای اتاق نسبتاً پایدار بوده و قوی ترین اکسیدان خانواده پراکسیژن است. پتانسیل اکسیداسیون-احیای آن ۲/۱ ولت می‌باشد و در مقایسه با یون پراکسید هیدروژن قوی تر محسوب می‌شود (عسگری و همکاران، ۱۳۹۳).

۵- روش شناسی تحقیق:

الف- شرح کامل روش تحقیق بر حسب هدف، نوع داده ها و نحوه اجراء (شامل مواد، تجهیزات و استانداردهای مورد استفاده در قالب مراحل اجرایی تحقیق به تفکیک):

تذکر: در خصوص تفکیک مراحل اجرایی تحقیق و توضیح آن، از به کار بردن عناوین کلی نظیر، «گردآوری اطلاعات اولیه»، «تهیه نمونه‌های آزمون»، «انجام آزمایش‌ها» و غیره خودداری شده و لازم است در هر مورد توضیحات کامل در رابطه با منابع و مراکز تهیه داده‌ها و ملزومات، نوع فعالیت، مواد، روش‌ها، استانداردها، تجهیزات و مشخصات هر یک ارائه گردد.

در نمودار زیر مراحل انجام پژوهش به صورت شماتیک نشان داده شده است.



شکل ۱- شمایی از مراحل انجام پژوهش

بخش‌هایی از اطلاعات گردآوری شده در قسمت مروری بر ادبیات پیشین و سوابق نشان داده شدند. در ذیل خلاصه‌ای از مراحل طراحی پایلوت و انجام آزمایش‌ها آورده شده است.

طراحی پایلوت: به منظور انجام این پژوهش یک پایلوت در مقیاس آزمایشگاهی استفاده خواهد شد که به طور ناپیوسته راهبری می‌گردد.

این پایلوت دارای اجزای زیر می‌باشد:

- راکتور استوانه‌ای به حجم مفید ۲/۵ لیتر از جنس استیل؛
- لامپ UV بخار جیوه‌ای کم فشار ۵۵ وات؛
- شیرهای ورودی و خروجی در راکتور؛

- فتوسل (تعیین کننده عملکرد بهینه لامپ)؛

- ترمومتر.

ارزیابی کارایی گروه‌های آزمایشی:

در این پژوهش تاثیر غلظت اولیه ۴-کلروفنل، pH، غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن، غلظت‌های مختلف پرسولفات، نسبت مولی بهینه پراکسید هیدروژن به ۴-کلروفنل، نسبت مولی بهینه پرسولفات سدیم به ۴-کلروفنل و زمان‌های ماند در فرآیندهای UV، UV/H₂O₂، UV/SPS، UV/SPS/H₂O₂ و UV/SPS/H₂O₂ مورد بررسی قرار گرفته و کارایی سیستم در هر گروه آزمایشی از طریق نمونه برداری و آنالیز نمونه‌های خروجی بعد از راه اندازی، با تزریق مقادیر مشخص ۴-کلروفنل، ارزیابی می‌گردد.

فاز اول : کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/H₂O₂ در حذف ۴-کلروفنل

برای شروع کار یک غلظت ثابت ۴-کلروفنل در pH طبیعی با غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن (دامنه‌ی ۱ تا ۵۰ میلی مول بر لیتر) استفاده خواهد شد سپس با بدست آوردن نسبت بهینه پراکسید هیدروژن ، در pH (۳، ۷ و ۱۱) و در غلظت ثابت ۴-کلروفنل ، pH بهینه را بدست می‌آوریم و با حاصل شدن مقدار بهینه پراکسید هیدروژن و pH بهینه ، میزان بهینه ۴-کلروفنل از بین محدود غلظتی (۰/۵ تا ۵ میلی مول برلیتر) را بدست می‌آوریم . در نهایت نسبت مولی بهینه H₂O₂/4-CP را از بین نسبت های مولی (1/0.5 ، 1/5 ، 50/0.5 و 50/5) را بدست می‌آوریم که در فاصله زمانی معین نمونه برداری از خروجی رآکتور حاوی نمونه با استفاده از پیپت حبابدار در مقادیر مشخص صورت می‌گیرد.

فاز اول : کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/H₂O₂ در حذف ۴-کلروفنل

نسبت مولی $\frac{H_2O_2}{4-CP}$	غلظت H ₂ O ₂ (mmol/L)	طول موج (nm)	pH	غلظت 4-CP (mmol/L)	نوع فرایند
---	۱ تا ۵۰	۲۵۳/۷	طبیعی	۵	(UV/H ₂ O ₂)
---	بهینه	۲۵۳/۷	۱۰ -۷ -۳	۵	
---	بهینه	۲۵۳/۷	بهینه	۵ تا ۰/۵	
---	بهینه	۲۵۳/۷	بهینه	بهینه	
$\frac{50}{5} - \frac{50}{0.5} - \frac{1}{5} - \frac{1}{0.5}$	بهینه	۲۵۳/۷	بهینه	بهینه	
بهینه	بهینه	۲۵۳/۷	بهینه	بهینه	تعیین TOC*
۲۰۶				مجموع آزمایشات با ۲ بار تکرار	

فاز دوم : کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/SPS در حذف پاراکلروفنل

برای شروع کار یک غلظت ثابت ۴-کلروفنل در pH طبیعی با غلظت‌های مختلف پرسولفات سدیم (دامنه‌ی ۸۴-۸/۴ میلی مول بر لیتر) استفاده خواهد شد. سپس با بدست آوردن نسبت بهینه پرسولفات سدیم، در pH (۳، ۷ و ۱۱) و در غلظت ثابت ۴-کلروفنل، pH بهینه را بدست می آوریم و با حاصل شدن مقدار بهینه پرسولفات سدیم و pH بهینه، میزان بهینه ۴-کلروفنل از بین محدود غلظتی (۵ تا ۵۰/۵ میلی مول بر لیتر) را بدست می آوریم. در نهایت نسبت مولی بهینه SPS/4-CP را از بین نسبت های مولی (8.4/0.5، 8.4/5، 84/0.5 و 84/5) را بدست می آوریم که در فاصله زمانی معین نمونه برداری از خروجی رآکتور حاوی نمونه با استفاده از پیتت حبابدار در مقادیر مشخص صورت می گیرد.

فاز دوم : کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/SPS در حذف ۴-کلروفنل

نسبت مولی $\frac{SPS}{4-CP}$	غلظت SPS (mmol/L)	طول موج (nm)	pH	غلظت 4-CP (mmol/L)	نوع فرایند
---	۸/۴ تا ۸۴	۲۵۳/۷	طبیعی	۵	(UV/SPS)
---	بهینه	۲۵۳/۷	۳-۷-۱۰	۵	
---	بهینه	۲۵۳/۷	بهینه	۵ تا ۵۰/۵	
---	بهینه	۲۵۳/۷	بهینه	بهینه	
$\frac{84}{5} - \frac{84}{0.5} - \frac{8.4}{5} - \frac{8.4}{0.5}$	بهینه	۲۵۳/۷	بهینه	بهینه	
بهینه	بهینه	۲۵۳/۷	بهینه	بهینه	تعیین TOC*
۲۰۶				مجموع آزمایشات با ۲ بار تکرار	

فاز سوم : کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/SPS/H₂O₂ در حذف پاراکلروفنل

در نهایت در شرایط بهینه بدست آمده در فازهای اول و دوم و مطابق با جدول زیر کارایی فرایند UV/SPS/H₂O₂ را در حذف ۴-کلروفنل بررسی خواهیم کرد. نهایتاً هم به بررسی تأثیر هر یک از پارامترهای پرتو فرابنفش، H₂O₂ و SPS به تنهایی در شرایط بهینه بدست آمده در مراحل قبل خواهیم پرداخت.

فاز سوم : کارایی فناوری فتولیز با استفاده از فرایند UV/H₂O₂/SPS در حذف ۴-کلروفنل

نسبت مولی $\frac{SPS}{4-CP}$	غلظت SPS (mmol/L)	غلظت H ₂ O ₂ (mmol/L)	طول موج (nm)	pH	غلظت 4-CP (mmol/L)	نوع فرایند
---------------------------------	----------------------	--	-----------------	----	-----------------------	------------

بهینه	بهینه	بهینه	بهینه	۲۵۳/۷	بهینه	(UV/SPS/H ₂ O ₂)
بهینه	---	---	۲۵۳/۷	بهینه	بهینه	فرابنفش تنها
بهینه	---	بهینه	---	بهینه	بهینه	H ₂ O ₂ به تنهایی
بهینه	بهینه	----	---	بهینه	بهینه	SPS به تنهایی
۴۸						مجموع آزمایشات با ۲ بار تکرار

جمع	فاز ۳	فاز ۲	فاز ۱	حجم نمونه
۴۶۰	۴۸	۲۰۶	۲۰۶	

ب- متغیرهای مورد بررسی در قالب یک مدل مفهومی و شرح چگونگی بررسی و اندازه‌گیری متغیرها

متغیرهای مستقل در این تحقیق گروه‌های UV، UV/H₂O₂، UV/SPS، UV/SPS/H₂O₂ (در بررسی تاثیر پرتوی UV)، بررسی غلظت‌های مختلف پرسولفات (۸۴-۸/۴ میلی مول بر لیتر)، غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن (۵۰-۱ میلی مول بر لیتر)، غلظت‌های اولیه ۴-کلروفل (۵-۰/۵ میلی مول بر لیتر)، pH (۳ تا ۱۱)، زمان (۱۰ تا ۵۰ دقیقه) هستند و درصد حذف پاراکلروفنول در هر آزمایش متغیر وابسته می‌باشد.

ج - شرح کامل روش (میدانی، کتابخانه‌ای) و ابزار (مشاهده و آزمون، پرسشنامه، مصاحبه، فیش برداری و غیره) گردآوری داده‌ها:

روش‌های گردآوری اطلاعات شامل مطالعه کتابخانه‌ای، طراحی و راه اندازی پایلوت، نمونه برداری، آنالیز آزمایشگاهی و پردازش آماری و ابزارهای گردآوری اطلاعات شامل دستگاه اسپکتروفتومتری، پایلوت مجهز به لامپ فرابنفش و سایر متعلقات، ظروف آزمایشگاهی، pH متر، ویرایش ۲۰ نرم افزار SPSS.

د - جامعه آماری، روش نمونه‌گیری و حجم نمونه (در صورت وجود و امکان):

در جداول بالا توضیح داده شده است.

ه - روش‌ها و ابزار تجزیه و تحلیل داده‌ها: مشاوره آماری برای بخش تجزیه و تحلیل داده ها انجام می شود)

ابتدا راندمان حذف ۴-کلروفنل به وسیله نسبت تفاضل غلظت اولیه در زمان صفر و غلظت در زمان‌های تعیین شده بر غلظت اولیه در زمان صفر محاسبه خواهد شد. سپس به منظور تجزیه و تحلیل داده‌های حاصل از آزمایش، در صورت نرمال بودن توسط آنالیز واریانس^۲ یک طرفه مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرند و مقایسه میانگین‌ها توسط آزمون دانکن^۳ انجام می‌شود. تمامی آنالیزهای آماری با استفاده از SPSS 20.0 صورت می‌گیرند. همچنین نمودارها توسط نرم افزار Microsoft Excel 2010 رسم خواهند شد.

۶- استفاده از امکانات آزمایشگاهی واحد:

آیا برای انجام تحقیقات نیاز به استفاده از امکانات آزمایشگاهی واحد تهران غرب می‌باشد؟ بلی خیر

در صورت نیاز به امکانات آزمایشگاهی لازم است نوع آزمایشگاه، تجهیزات، مواد و وسایل مورد نیاز در این قسمت مشخص گردد.

مقدار مورد نیاز	مواد و وسایل	تجهیزات مورد نیاز	نوع آزمایشگاه
۱ عدد	ترجیحا دیجیتال	ترمومتر	آزمایشگاه شیمی (یا آزمایشگاه محیط زیست) کارگاه (فضا برای قرارگیری پایلوت)
۱ عدد	دیجیتال، پرتابل، مدل مولتی	pH متر	
۳ عدد	۱۰-۱۰۰ و ۱۰۰۰ میلی لیتری	سمپلر	
تعداد لازم	بشر و ارلن و غیره	ظروف آزمایشگاهی	
مقدار لازم	هیدروکسید سدیم، اسید نیتریک	مواد آزمایشگاهی	
۱ عدد	مدل موجود در آزمایشگاه	دستگاه اسپکتروفتومتر	
		سایر لوازم	
۱ عدد	راکتور استوانه‌ای	پایلوت طراحی شده	
۱ عدد	لامپ UV بخار جیوه‌ای		
۲ عدد	شیرهای ورودی و خروجی		
۱ عدد	فتوسل		

² ANOVA

³ Duncan

پیش‌بینی زمان‌بندی فعالیت‌ها و مراحل اجرایی تحقیق و ارائه گزارش پیشرفت کار

ردیف	زمان کل (ماه)				شرح فعالیت	ردیف
	۱	۲	۳	۴		
					۲	۱
					۱	۲
					۱	۳
					۲	۴
					۱	۵

فهرست منابع و مأخذ (فارسی و غیرفارسی) مورد استفاده در پایان‌نامه به شرح زیر:

- صید محمدی، ع.، عسگری، ق.، کمری، م. ۱۳۹۲. کارایی تجزیه فنل با استفاده از فعال سازی نوری پرسولفات. شانزدهمین همایش ملی بهداشت محیط ایران، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تبریز، ایران.
- صید محمدی، ع.، موحدیان عطار، ح. ۱۳۹۰. اکسایش ۴-کلروفنل از فاضلاب صنایع شیمیایی با استفاده از فناوری التراسونیک/ فنتون در محیط آبی. نشریه آب و فاضلاب، شماره چهار، صفحات ۴۳ تا ۴۹.
- منشوری، م.، یزدان‌بخش، ا.، سردار، م.، شیخ محمدی، ا. ۱۳۹۰. بررسی عوامل موثر بر فرایند شبه فنتون، در حذف ۴-کلروفنل از محلول‌های آبی. مجله سلامت و محیط، فصلنامه علمی و پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، دوره سوم، شماره چهارم، صفحات ۳۸۱ تا ۳۸۸.
- اسکندری، س.، هودجی، م.، طهمورث پور، آ. ۱۳۹۰. بررسی روند رشد و تجزیه فنل به وسیله باکتری جدا شده از پساب صنعتی در شرایط آزمایشگاه. نشریه آب و فاضلاب، شماره ۲، صفحات ۷۸ تا ۸۴.
- جمشیدی، ن.، ترابیان، ع.، عظیمی، ع.، نبی بیدهندی، غ.، جعفرزاده، م. ت. ۱۳۸۸. بررسی حذف فنل از محلول آبی با استفاده از فناوری‌های اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته. نشریه آب و فاضلاب، شماره ۴، صفحات ۲۴ تا ۲۹.
- شکوهی، ر.، ابراهیم زاده، ل.، رحمانی، ع.، ابراهیمی، س. ج.، سمرقندی، م. ر. ۱۳۸۸. مقایسه روش‌های اکسیداسیون پیشرفته در تجزیه فنل در مقیاس آزمایشگاهی. نشریه آب و فاضلاب، شماره ۴، صفحات ۳۰ تا ۳۵.
- عسگری، ق.، چاوشانی، ا.، صید محمدی، ع.، رحمانی، ع. ر. ۱۳۹۳. بررسی تاثیر توام امواج ماکروویو و پرسولفات در حذف پنتاکلروفنل از فاضلاب سنتتیک. نشریه آب و فاضلاب، شماره ۳، صفحات ۲۹ تا ۳۷.
- صید محمدی، ع.، موحدیان، ح.، عسگری، ق. ۱۳۸۸. بررسی تاثیر پارامترهای موثر در حذف ۴-کلروفنل با استفاده از فرآیند اکسیداسیون فتوشیمیایی به روش UV/H₂O₂ در فاضلاب‌های صنعتی. دوازدهمین همایش ملی بهداشت محیط ایران، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، دانشکده بهداشت، تهران، ایران.
- همتی برجی، س.، ناصری، س.، نبی زاده، ر.، محوی، ا. ح.، جوادی، ا. ح. ۱۳۸۹. تجزیه فتوکاتالستی با استفاده از فرایند UV/TiO₂ غنی شده با آهن سه ظرفیتی از محیط آبی. مجله سلامت و محیط، فصلنامه علمی پژوهشی انجمن بهداشت محیط ایران، دوره سوم، شماره چهارم، صفحات ۳۶۹ تا ۳۸۰.
- کرمانی، م.، غلامی، م.، رحمانی، ز.، جنیدی جعفری، ا.، محمودی، ن. م. ۱۳۹۲. بررسی کارایی فرایندهای فتوشیمیایی و سونوشیمیایی توام با پراکسید هیدروژن در تجزیه رنگ زای کاتیونی بنفش ۱۶ از محیط‌های

آبی: مطالعه کننتیکی. مجله سلامت و محیط، فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، دوره ششم، شماره چهارم، صفحات ۴۳۱ تا ۴۴۲.

- American Public Health Association, AWWA, WEF. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th Ed., APHA, Washington.
- Dua, y., Shiang Fua, Q., Sua, Y. 2011. Photodecomposition of 4-chlorophenol by reactive oxygen species in UV/air system. *Journal of Hazardous Materials* 186: 491–496
- Eslami A, Aghayani E, Joshani Gh, Hezarkhani N, Momayyezi MH, Djahed B, Haddadnejad A. 2014. Removal of parachlorophenol from the aquatic environment by recycled used tires as an adsorbent: Characterization, adsorption, and equilibrium studies. *J Adv Environ Health Res* 2(1): 44-53.
- Ghaly, M. Y., Hartel, G., Mayer, R., Haseneder, R. 2001. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management* 21: 41-47.
- Krystynika, P., Klusona, P., Hejdab, S., Buzekb, D., Masinc, P., Novaes Titod, D. 2013. Semi-pilot scale environment friendly photoCODOalytic degradation of 4-chlorophenol with singlet oxygen species—Direct comparison with H₂O₂/UV-C reaction system. *Applied Catalysis B: Environmenta*. 160-161: 506-513.
- Lin, Y. T., Liang, C., Chen, J. H. 2011. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosphere* 82: 1168–1172.
- Movahedyan, H., Seid Mohammadi, A. M. Assadi, A. 2009. Comparison of different advanced oxidation processes degrading P-chlorophenol in aqueous solution. *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.* 6(3): 153-160
- Munoz, M., de Pedro, Z. M. Casas, J. A. Rodriguez, J. J. 2013. Improved wet peroxide oxidation strategies for the treatment of chlorophenols. *Chemical Engineering Journal*, 228: 646–654.

- Olmez-Hanci, T. and Arslan-Alaton, I. 2013. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol. *Chemical Engineering Journal* 224: 10–16.
- Olmez-Hanci, Tugba., Arslan-Alaton, I., Genc, Bora. 2013. Bisphenol A treatment by the hot persulfate process: Oxidation products and acute toxicity. *Journal of Hazardous Materials* 263: 283– 290.