

مروری بر پیشرفت‌های اخیر در تصفیه آب و پساب به کمک فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی

سید بهنام باقرزاده^{۱*}، نیاز محمد محمودی^۲

۱ گروه مهندسی شیمی، مواد و پلیمر، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، بوئین زهرا، قزوین، ایران.

۲ گروه پژوهشی محیط‌زیست و رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران.

اطلاعات مقاله



واژه‌های کلیدی:

ازن، ازن‌زنی کاتالیستی،
فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن،
تصفیه آب و پساب،
تخریب آلاینده‌های آلی سمی.

Keywords:

Ozone,
Catalytic ozonation,
Heterogeneous catalytic
ozonation process,
Water and wastewater
treatment,
Destruction of toxic
organic pollutants.

دریافت: ۱۴۰۴/۰۴/۱۸

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۷/۱۴

نوع مقاله: مروری

چکیده

ازن (O_3) یک عامل اکسیدکننده قوی است که آلاینده‌های آلی مقاوم (ROCs) را به مولکول‌های کوچک‌تر و کم‌خطرتر تجزیه می‌کند. فرآیند ازن‌زنی به طور گسترده در تصفیه آب و پساب برای ضد عفونی کردن و به منظور تخریب آلاینده‌های آلی سمی استفاده شده است. با این حال، راندمان استفاده از ازن پایین است و معدنی شدن آلاینده‌های آلی توسط اکسیداسیون ازن کمتر مؤثر است و احتمال دارد برخی از محصولات جانبی سمی حاصل از فرآیند ضد عفونی (DBPs) تشکیل شوند. فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی می‌تواند تا حدودی بر این مشکلات غلبه کند. در طول ازن‌زنی کاتالیستی، کاتالیست‌ها می‌توانند راندمان تجزیه O_3 را افزایش داده و رادیکال‌های آزاد فعال تولید کنند. این گونه‌های فعال می‌توانند تخریب و معدنی شدن آلاینده‌های آلی را افزایش دهند. در ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن (HCO)، ازن به صورت گاز یا هوای غنی شده با O_3 به جریان پساب تزریق می‌شود. یک کاتالیست جامد با افزایش تجزیه O_3 و تولید گونه‌های فعال اکسیژن (ROS) که قادر به اکسید کردن ROCs هستند، راندمان ازن‌زنی را بهبود می‌بخشد. اکسیدهای فلزی کاتالیست‌هایی هستند که اغلب مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این حال، نوع کاتالیست مورد استفاده در فرآیند HCO و نحوه واکنش آن با O_3 تعیین می‌کند که چه مقدار ROS تولید می‌شود. تولید گونه‌های فعال اکسیژن توسط کاتالیست‌های مختلف در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن از طریق مکانیسم‌های مختلفی افزایش می‌یابد که ممکن است بر راندمان و گزینش پذیری فرآیند تأثیر بگذارد. مطالعه حاضر، خلاصه‌ای جامع از تحقیقات و پیشرفت‌های انجام شده در مورد فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی را در قالب بخش‌های مختلف شامل تاریخچه، انواع فرآیندهای ازن‌زنی کاتالیستی، کاتالیست‌های هموزن و هتروژن و کاربرد در این فرآیند، مکانیسم‌های فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هموزن و هتروژن، تأثیر پارامترهای عملیاتی (غلظت اولیه آلاینده، مقدار بارگذاری کاتالیست، pH محلول و دما) بر فرآیند و در نهایت کاربرد فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی به منظور تخریب آلاینده‌های آلی سمی را مورد بحث قرار می‌دهد.

مقدمه

امروزه مسائل زیست‌محیطی به یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش‌روی جوامع انسانی تبدیل شده است. منابع ورود آلاینده‌ها به محیط زیست بسیار متنوع‌اند و شامل گسترش صنایع در حوزه‌های مختلف، افزایش استفاده از وسایل نقلیه، مصرف گسترده کودها و سموم کشاورزی، تخلیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی، سوزاندن سوخت‌های فسیلی و همچنین دفع ناصحیح پسماندهای جامد می‌باشند. این عوامل می‌توانند سبب آلودگی محیط‌های آبی، خاکی و هوایی شده و آثار مخربی بر سلامت اکوسیستم‌ها و انسان‌ها بر جای گذارند [۱-۴]. ورود انواع آلاینده‌ها به هوا، آب و خاک موجب بروز مشکلات زیادی می‌شود، به عنوان مثال ورود ترکیباتی شامل اکسیدهای نیتروژن، فلزات سنگین و ... به هوا، ورود انواع آلاینده مانند مواد آلی سمی و رنگ‌های شیمیایی موجود در پساب صنایع مختلف از جمله صنایع نساجی به آب‌های طبیعی و آلوده شدن خاک به دلیل ورود و نفوذ انواع مواد آلاینده موجود در پساب‌های صنعتی، مشکلات اساسی را ایجاد کرده است [۵، ۶]. با افزایش روز افزون جمعیت و لزوم توسعه صنعتی در قالب شهرک‌ها و نواحی صنعتی در کشور، صرفه جویی در مصرف آب و به کارگیری روش‌های جدید تصفیه پساب و استفاده مجدد از آن امری اجتناب‌ناپذیر است [۷]. پساب‌های صنعتی بسیار گوناگون و متنوع می‌باشند و از مهم‌ترین مشخصه‌های این نوع پساب، تغییرات کمی و کیفی شدید و نوسانات بالای کمی و کیفی آن است که سبب پیچیده‌تر شدن روش تصفیه پساب صنعتی می‌شود [۸-۱۲]. پساب‌های صنعتی را می‌توان باز یافت کرد و دوباره مورد استفاده قرار داد [۱۳، ۱۴]. همان‌طور که اشاره شد، مهم‌ترین چالش موجود در این زمینه، آلودگی منابع آب است و اهمیت این مسئله مخصوصاً در کشورهایی مثل ایران که با کمبود شدید منابع آب مواجه هستند، دو چندان نیز می‌شود. برای تصفیه پساب‌های شهری و صنعتی روش‌های مختلفی وجود دارد که هر یک از آن‌ها توانایی تولید پساب تصفیه شده با کیفیت‌های متفاوت را دارا هستند. مواد آلاینده در پساب با روش‌های فیزیکی، زیستی و شیمیایی قابل حذف و تصفیه شدن هستند. برای دستیابی به درجات مختلف مورد نیاز در تصفیه آلاینده‌ها، می‌توان روش‌های تصفیه پساب را با یکدیگر ترکیب نمود. انتخاب روش و سیستم تصفیه پساب‌های صنعتی به عوامل مختلفی مانند مشخصات کیفی و کمی آن‌ها، کیفیت مورد نیاز در پساب تصفیه شده خروجی، راندمان حذف و تصفیه، امکانات و تجهیزات موجود و همچنین شرایط اقلیمی بستگی دارد [۱۵].

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced oxidation processes, AOPs) یکی از مهم‌ترین روش‌های شیمیایی به منظور تصفیه پساب و حذف آلاینده‌های آلی از آن‌ها هستند. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته براساس تولید گونه‌های فعال از جمله رادیکال هیدروکسیل می‌باشند که محدوده وسیعی از آلاینده‌های آلی مقاوم و سمی با هر دو ترکیب آروماتیکی و آلیفاتیکی را بطور وسیعی و بدون قابلیت انتخابگری،

تخریب می‌کند. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته‌ای که در فرآیندهای تصفیه مورد استفاده قرار می‌گیرند، عبارتند از: کاربرد ازن [۱۶-۱۸]، پرتو فرابنفش [۱۹]، ازن با پراکسید هیدروژن [۱۶، ۱۷]، ازن به همراه کاتالیست (ازن زنی کاتالیستی) [۱۶، ۲۰]، پراکسید هیدروژن و UV [۱۹]، فرآیندهای فنتون [۶، ۷، ۲۱-۲۳]، فوتوفنتون [۶، ۷، ۲۱، ۲۲]، فوتوکاتالیستی [۶، ۷، ۲۱-۲۳] و UV/O₃ [۱۶، ۲۰]. همان‌طور که گفته شد، روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) شامل فرآیندهایی نظیر فوتوکاتالیستی، ازن زنی، فنتون، الکتروشیمیایی و پلاسماهای سرد، به دلیل توانایی در تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل و سایر گونه‌های اکسیدکننده قوی، ابزار مؤثری برای حذف آلاینده‌های مقاوم آلی محسوب می‌شوند. هر یک از این فرآیندها دارای نقاط قوت و محدودیت‌های خاص خود هستند. برای مثال، فرآیند فوتوکاتالیستی با استفاده از نیمه‌رساناهایی مانند TiO₂ می‌تواند راندمان بالایی در حذف آلاینده‌ها داشته باشد و حتی منجر به معدنی‌سازی کامل ترکیبات گردد، اما این روش معمولاً نیازمند تابش فرابنفش یا منابع نوری پرنرژی، زمان واکنش طولانی، و هزینه بالای سنتز و پایدارسازی نانوکاتالیست‌ها است. از طرف دیگر، فرآیند فنتون راندمان بالایی در محیط‌های آبی دارد اما تولید لجن آهنی و نیاز به کنترل دقیق pH از محدودیت‌های آن محسوب می‌شود. فرآیندهای الکتروشیمیایی نیز از نظر سهولت راه‌اندازی و کنترل شرایط عملیاتی مطلوب هستند، ولی معمولاً هزینه انرژی بالاتری دارند.

در این میان، فرآیند ازن زنی کاتالیستی به عنوان یکی از شاخه‌های مهم AOPs مطرح شده است که می‌تواند بسیاری از محدودیت‌های روش‌های دیگر را برطرف کند. این فرآیند به دلیل قابلیت تولید درجا و پایدار رادیکال‌های فعال، سرعت بالای واکنش، عدم نیاز به شرایط پیچیده عملیاتی و تولید محصولات جانبی کمتر، جایگاه ویژه‌ای در مقایسه با سایر روش‌ها دارد. بنابراین، بررسی و مرور مطالعات انجام شده در زمینه ازن زنی کاتالیستی می‌تواند دید جامعی از توانایی‌ها و چالش‌های این روش نسبت به سایر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فراهم آورد.

ازن به خاطر قدرت اکسیداسیون بالا و خاصیت گندزدایی بسیار خوب در تکنولوژی آب به عنوان یک اکسیدکننده برای حذف آلاینده‌های آلی مقاوم مورد توجه خاص قرار گرفته است [۲۴، ۲۵]. ازن و رادیکال‌های هیدروکسیل در ردیف قوی‌ترین عوامل اکسیدکننده قرار دارند. به کارگیری ازن به تنهایی برای حذف ترکیبات آلی طبیعی با توجه به مطالعات صورت گرفته دارای راندمان کمتری است [۲۶-۲۸]. با توجه به دوز ازن به کار برده شده در تصفیه آب، ازن به تنهایی نمی‌تواند ترکیبات آلی طبیعی را کاملاً اکسید کرده و باعث معدنی شدن آنها شود [۲۹]. از جمله معایب استفاده از ازن، تولید محصولات جانبی ازنی مثل آلدئیدها و ترکیبات آلی قابل تجزیه بیولوژیکی می‌باشد. ازن به عنوان قوی‌ترین اکسیدکننده متداول، قادر است عمل اکسیداسیون را

فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی بر اساس کاتالیست مورد استفاده به دو دسته اصلی تقسیم می‌شود: ازن‌زنی کاتالیستی هموزن و ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن [۳۴]. ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن یک فرآیند اکسیداسیون پیشرفته است که برای تصفیه آب و فاضلاب آلوده به مواد آلی استفاده می‌شود [۴۰]. این فرآیند O_3 را با یک کاتالیست جامد ترکیب می‌کند تا گونه‌های اکسیدکننده بسیار واکنش‌پذیر تولید کند که قادر به تجزیه سریع آلاینده‌های آلی هستند [۴۲]. با در نظر گرفتن سایر AOPها، ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن از مزیت عملکرد در دما و فشار اتاق برخوردار است که می‌تواند منجر به کاهش قابل توجه مصرف انرژی شود [۴۰]. علاوه بر این، فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن امکان تنظیم بهتر پارامترهای واکنش از جمله pH، دما [۴۳] و میزان بارگذاری و دوز کاتالیست را فراهم می‌کند که می‌تواند اثربخشی فرآیند تصفیه را افزایش دهد [۴۴]. آلاینده‌های مقاوم، مانند داروها [۴۱] و اقلام بهداشت شخصی، با تکنیک‌های تصفیه مرسوم به سختی تجزیه می‌شوند. از این رو، ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن به طور مؤثر برای حذف این آلاینده‌ها استفاده می‌شود. با این حال، انتقال جرم محدود آلاینده‌ها و O_3 به سطح کاتالیست می‌تواند راندمان کلی فرآیند را کاهش دهد [۴۵]. علاوه بر این، سیستم‌های ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن می‌توانند گران‌تر و پیچیده‌تر از تکنیک‌های تصفیه آب سنتی باشند، که ممکن است مانع از استفاده گسترده آنها، به ویژه در کشورهای در حال توسعه یا برای کاربردهای در مقیاس کوچک‌تر شود [۴۶]. اکسیداسیون ناقص آلاینده‌ها در طول فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن ممکن است گاهی اوقات منجر به ایجاد محصولات جانبی بالقوه خطرناک شود که برای تضمین ایمنی آب نیاز به تصفیه بیشتر دارند [۴۷]. با وجود این موانع، تحقیقات و ابتکارات مداوم در حال تلاش برای غلبه بر آنها برای افزایش اثربخشی کلی و مناسب بودن ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن برای تصفیه آب هستند.

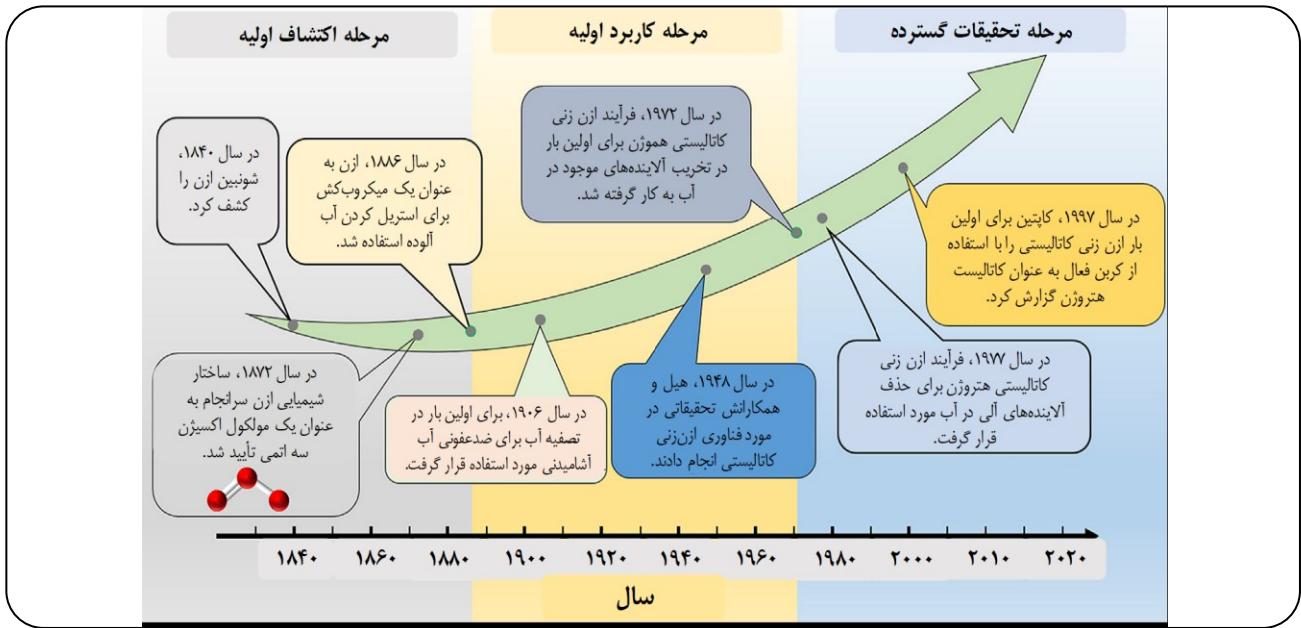
با این حال، مسائلی مانند پایداری کاتالیست [۴۸]، انتقال جرم O_3 و وجود مواد رایبند یا ترکیبات بازدارنده [۴۹] همگی بر عملکرد فرآیند تأثیر می‌گذارند و باید در طول بهینه‌سازی در نظر گرفته شوند [۴۸، ۵۰]. علاوه بر این، اثربخشی فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن توسط برخی پارامترها تعیین می‌شود که باید برای به حداکثر رساندن راندمان تخریب و در عین حال کاهش تولید محصولات جانبی خطرناک بهینه شوند. به علاوه، به عنوان یک راه حل عملی برای تصفیه آب و استراتژی مدیریت آب در درازمدت، یک ارزیابی فشرده اما کامل از فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن مورد استفاده در تخریب آلاینده‌های آلی مقاوم^۲ (ROCs) مورد نیاز است.

انجام دهد و بیشترین سهم را در تصفیه آب و فاضلاب‌های صنعتی داشته و همچنین در عملیات گندزدایی، کنترل بو و مزه، حذف رنگ و اکسیداسیون مواد آلی و معدنی کاربرد دارد. با این وجود، فرآیند اکسیداسیون مستقیم با استفاده از ازن، به دلیل حلالیت پایین آن و محدودیت انتقال جرم، دارای راندمان کم تجزیه و معدنی‌سازی می‌باشد [۳۰]. بنابراین، موارد ذکر شده باعث می‌شود که فرآیند ازن‌زنی تنها، به عنوان یک روش پر هزینه که مقرون به صرفه نیست، شناخته شود. ضمن اینکه محصولات فرعی حاصل از تجزیه آن نیز بالا است. لذا به منظور رفع این مشکلات و افزایش حلالیت مولکول‌های ازن و افزایش قدرت معدنی‌سازی آن، ازن‌زنی کاتالیستی یکی از بهترین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در تکنولوژی تصفیه پساب می‌باشد [۳۱]. در این روش، یک ماده جامد به عنوان کاتالیست به پروسه ازن‌زنی اضافه شده و باعث تجزیه ازن و تولید رادیکال‌های فعال از جمله رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود [۳۲]. در واقع استفاده از کاتالیست، عمده‌ترین مشکلات فرآیند ازن‌زنی تنها را که عبارت است از قابلیت انحلال پایین ازن و پایداری کم آن در آب و همچنین واکنش آهسته با برخی ترکیبات آلی را از بین می‌برد [۳۳]. علاوه بر این، در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی یکی از مهم‌ترین مشکلات ازن‌زنی تنها و سایر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته یعنی کاهش شدید راندمان ناشی از عوامل مصرف‌کننده رادیکال هیدروکسیل، کاهش یافته و این فرآیند کمتر تحت تأثیر این عوامل قرار می‌گیرد. از مزایای ازن‌زنی کاتالیستی، می‌توان به سادگی روش، هزینه پایین، زمان کوتاه، کاربردی بودن و عملکرد در دما و فشار طبیعی اشاره کرد. البته ازن‌زنی کاتالیستی به عواملی مانند pH، دما، انواع کاتالیست و دوز آن، انواع آلاینده‌ها و شکل راکتور وابسته است [۳۴، ۳۵]. لذا در سال‌های اخیر تلاش زیادی بر روی مقایسه کاتالیست‌های جدید و شرایط بهینه برای بهبود راندمان ازن‌زنی کاتالیستی انجام گرفته است.

فرآیندهای ازن‌زنی کاتالیستی به شکل مؤثری به عنوان جایگزین در رفع کاستی‌های روش‌های تصفیه پساب سنتی اهمیت پیدا می‌کنند [۳۴، ۳۶]. همان‌طور که گفته شد، استفاده از کاتالیست در فرآیندهای ازن‌زنی منجر به بهبود بازدهی فرآیند و افزایش راندمان آن در تصفیه پساب می‌شود. کاتالیست‌ها با ترکیبات مناسب، مانند اکسیدهای فلزی [۳۷]، اکسیدهای مخلوط یا کاتالیست‌های فلزی بر روی پایه [۳۸]، می‌توانند تولید گونه‌های فعال اکسیژن^۱ (ROS) را بهبود بخشیده و تخریب آلاینده‌ها را افزایش دهند. کاتالیست‌های اصلاح‌شده، خواص سطحی مانند مساحت سطح ویژه، بهینه‌سازی توزیع اندازه منافذ و ایجاد مکان‌های فعال سطحی را بهبود می‌بخشند. همچنین، تجزیه ازن (O_3) را افزایش داده و انتقال جرم را تسهیل می‌کند و در نتیجه منجر به کارآمدتر شدن فرآیند حذف آلاینده‌ها می‌شوند [۳۹-۴۱].

(۱) Reactive oxygen species

(۲) Refractory organic contaminants



شکل ۱ - تاریخچه استفاده از ازن و فرآیند ازن‌زنی در تصفیه آب [۳۰].

تاریخچه استفاده از ازن و فرآیند ازن‌زنی

در سال ۱۸۴۰، شونین^۱ ازن را کشف کرد و در سال ۱۸۷۲ ساختار شیمیایی ازن به عنوان مولکول اکسیژن سه اتمی تأیید شد [۵۱]. پس از آن در سال ۱۸۸۶، دمرتیس^۲ دریافت که ازن می‌تواند به عنوان یک میکروب‌کش برای گندزدایی و استریلیزه کردن آب آلوده مورد استفاده قرار بگیرد و پس از چند سال استفاده آزمایشی در تصفیه‌خانه‌های آب در پاریس، ازن برای اولین بار در سال ۱۹۰۶ در شهر نیس^۳ فرانسه برای تصفیه آب به منظور ضدعفونی کردن و گندزدایی آب آشامیدنی به کار برده شد [۵۲]. تاریخچه استفاده از ازن و فرآیند ازن‌زنی در تصفیه آب در شکل ۱ آورده شده است.

فرآیند ازن‌زنی برای تصفیه آب به تدریج در سراسر جهان مورد توجه قرار گرفت. تا سال ۱۹۴۰، حدود ۱۱۹ تصفیه‌خانه آب آشامیدنی در سراسر جهان از ازن برای تصفیه آب استفاده کردند و تا سال ۱۹۷۷، تعداد آنها به حداقل ۱۰۳۹ افزایش یافت [۵۲]. اگرچه استفاده از ازن به عنوان ضدعفونی‌کننده کاربرد عمده و اولیه آن بود، اما سپس O_3 به عنوان یک اکسیدکننده قوی، برای تعداد زیادی از کاربردهای اکسیداسیون مانند اکسیداسیون سولفیدها، نیتريت‌ها و برخی آلاینده‌های آلی مورد استفاده قرار گرفت [۵۲].

به خوبی اثبات شده که ازن می‌تواند با بسیاری از آلاینده‌ها واکنش نشان دهد. با این حال، به دلیل اکسیداسیون انتخابی بین O_3 و آلاینده‌ها، اکسیداسیون برخی از آلاینده‌های آلی نسبتاً کند است و منجر به حذف ناقص آلودگی‌ها یا تولید محصولات واسطه‌ای سمی می‌شود. علاوه بر این، در طی تخریب بعضی از آلاینده‌های آلی

استفاده از فرآیند ازن‌زنی و به خصوص فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی به منظور تخریب طیف وسیعی از انواع آلاینده‌های آلی و تصفیه پساب صنایع مختلف دارای مزایای متعددی بوده و در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این راستا، پس از بررسی دقیق منابع علمی داخلی هیچ تحقیق مدون، مناسب و سازمان یافته‌ای در مورد جنبه‌های مختلف و کاربردهای بسیار متنوع این فرآیند در زمینه تصفیه آب و پساب یافت نشد. بنابراین، تصمیم گرفتیم تا با بررسی و مطالعه دقیق منابع علمی معتبر بین‌المللی، مطالعه‌ای جامع و کامل با در نظر گرفتن تمامی جوانب در مورد کاربرد فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی در تصفیه آب و پساب فراهم آوریم. در این راستا، این مطالعه خلاصه‌ای جامع از تحقیقات و پیشرفت‌های انجام شده در مورد فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی را در قالب بخش‌های مختلف شامل تاریخچه، انواع فرآیندهای ازن‌زنی کاتالیستی، کاتالیست‌های هموزن و هتروژن پرکاربرد در این فرآیند، مکانیسم‌های فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هموزن و هتروژن، تأثیر پارامترهای عملیاتی (غلظت اولیه آلاینده، مقدار بارگذاری کاتالیست، pH محلول و دما) بر فرآیند و در نهایت کاربرد فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی به منظور تخریب آلاینده‌های آلی سمی را ارائه و مورد بحث قرار می‌دهد. با توجه به مشکلات بسیار عدیده کشور در زمینه منابع آبی و کمبود شدید آن‌ها، امید است تحقیق حاضر بتواند افق‌های تازه‌ای را به منظور استفاده از فرآیندهای نوین برای تصفیه آب و پساب و استفاده مجدد از آن‌ها، پیش روی محققان و بخش‌های مختلف صنعت کشور بگشاید.

(۱) Schönbein
(۲) Nice

(۲) De Meritens

انواع فرآیندهای ازن‌زنی کاتالیستی

همان‌طور که گفته شد، ازن‌زنی کاتالیستی به دو روش هم‌وزن و هتروژن انجام می‌شود. در ازن‌زنی کاتالیستی هم‌وزن، برخی فلزات مانند آهن، منگنز و نیکل استفاده می‌شود. فلز مورد استفاده می‌تواند سرعت واکنش‌ها و کارایی حذف آلاینده‌ها را نسبت به ازن‌زنی تنها افزایش دهد. این روش باعث افزایش معدنی‌سازی و حذف بیشتر کربن آلی کل^۲ (TOC) نیز می‌شود. از مهمترین معایب آن، عدم جداسازی کاتالیست در انتهای پروسه و عدم استفاده مجدد از آنها می‌باشد. همچنین این فرآیند در مقایسه با ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن راندمان کمتری دارد [۵۸]. در ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن، ماده کاتالیست با آب یا فاضلاب مخلوط نشده و سیستم دو فازی است. مهم‌ترین کاتالیست‌های مورد استفاده در این روش، کربن فعال، کربن فعال پوشش داده شده با اکسیدهای فلزی و یا فلزاتی می‌باشند که بر روی یک ماده پایه قرار گرفته‌اند [۴۰]. ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن از دو طریق باعث افزایش واکنش‌پذیری ازن می‌شود:

۱- ازن با گروه‌های عامل سطح کاتالیست واکنش داده و باعث تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود.

۲- سطح کاتالیست تهیه شده، محل مناسبی برای واکنش‌های ازن مولکولی با ترکیبات آلاینده می‌باشد.

ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن، راندمان بیشتری در تجزیه و معدنی‌سازی ترکیبات آلی سرسخت و مقاوم دارد. همچنین کاتالیست به راحتی از محیط مایع جداسازی شده و ضمناً امکان احیا کاتالیست و کاهش هزینه فرآیند تصفیه وجود دارد [۴۰، ۵۹]. استفاده همزمان از ازن با ظرفیت اکسیداسیون بالا و کربن فعال با ظرفیت جذب بالا در سیستم‌های اکسیداسیون پیشرفته، هم‌افزایی جالبی ایجاد می‌کند که نتیجه آن، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH[•]) بیشتر و تجزیه و معدنی‌سازی^۳ بهتر مواد آلی و همچنین کاهش مصرف ازن است. به همین دلایل این روش به عنوان یک روش تصفیه مؤثر برای آلاینده‌های آب و فاضلاب مورد توجه قرار گرفته است.

بنابراین، همان‌طور که گفته شد، برای بالا بردن راندمان فرآیند ازن‌زنی و بهبود کارایی آن، تلفیق فرآیند ازن‌زنی و کاتالیست‌ها مورد توجه قرار گرفته است [۶۰]. با توجه به مزایای ازن و با توجه به افزایش آلودگی آب‌های سطحی با ترکیبات آلی، استفاده از ازن می‌تواند برای تصفیه آب یک گزینه بسیار مناسب باشد. بنابراین استفاده از فرآیندهای جدید از قبیل فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی می‌تواند یک روش مناسب برای حذف ترکیبات آلی از آب باشد. در مطالعات اولیه کربن فعال به عنوان کاتالیست در فرآیند ازن‌زنی متداول برای حذف ترکیبات سمی استفاده شده است [۶۱]. نتایج این مطالعات مشخص کرده است که ترکیب ازن و کربن فعال باعث اثر هم‌افزایی شده و در حذف آلاینده‌های

توسط ازن مولکولی، برخی محصولات میانی مانند کربوکسیلیک اسیدها و آلدئیدها تشکیل شده و در محیط واکنش تجمع پیدا می‌کنند. از آن جایی که این ترکیبات نمی‌توانند با ازن واکنش نشان دهند، تجمع آن‌ها در محیط واکنش منجر به بازدهی معدنی‌سازی پایین می‌شود [۵۳]. علاوه بر این، حلالیت کم ازن در آب همچنین منجر به بازدهی پایین بهره‌وری ازن می‌شود و هزینه عملیاتی بالایی را به دنبال دارد. علاوه بر این، تولید محصولات جانبی ضد عفونی (DBPs) نیز یک مشکل مهم است که باید در کاربرد فرآیند ازن‌زنی حل شود [۵۴]. به منظور مقابله با مشکلات بازدهی پایین بهره‌وری ازن و همچنین راندمان پایین معدنی‌سازی برای آلاینده‌های آلی، برخی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)، مانند فرآیند O₃/UV، فرآیند O₃/H₂O₂ و ترکیب O₃ با تصفیه زیستی یا سایر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مورد بررسی قرار گرفتند. در میان این تکنولوژی‌ها، فرآیندهای ازن‌زنی کاتالیستی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته و توسعه پیدا کرده‌اند. با این حال، تا سال ۱۹۷۲ فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی در مرحله اول برای تخریب آلاینده‌ها در آب به کار برده شد.

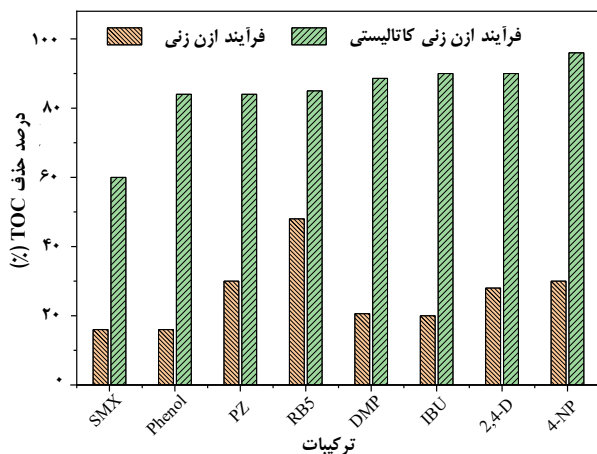
در سال ۱۹۷۷، فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن (Fe₂O₃) به عنوان کاتالیست استفاده شد (ابتدا برای حذف آلاینده‌های آلی، مانند تخریب فنول و تصفیه فاضلاب واقعی مورد مطالعه قرار گرفت [۳۰]). نتایج مشخص کرد که کاتالیست جامد عملکرد خوبی در حذف آلاینده‌ها با فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی از خود نشان داد. در مطالعات اولیه، عمدتاً از یون‌های محلول فلزات واسطه به عنوان کاتالیست برای بهبود تخریب آلاینده‌ها توسط ازن استفاده می‌شد. با توسعه تحقیقات در مورد فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی، مزایای کاتالیست‌های هتروژن به تدریج آشکار شد. فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن در مقایسه با فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هم‌وزن، تمیزتر، مقرون به صرفه‌تر و سازگارتر با محیط زیست است [۵۵-۵۷]. بنابراین، تحقیقات بیشتر در مورد فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی بر روی فرآیند هتروژن متمرکز شده است. تا کنون، تحقیقات زیادی در زمینه فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن انجام شده است.

ازن‌زنی کاتالیستی معمولاً به عنوان نوعی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته طبقه‌بندی می‌شود. به طور کلی اعتقاد بر این است که افزودن کاتالیست می‌تواند تجزیه O₃ را برای ایجاد مقادیر بیشتری از رادیکال‌های آزاد فعال تسهیل کند، در نتیجه تخریب سریع و معدنی‌سازی مؤثر آلاینده‌های آلی رخ می‌دهد. علاوه بر این، در حضور کاتالیست، بازدهی بهره‌وری ازن نیز می‌تواند تا حدی بهبود یابد.

(۱) Disinfection by-products

(۳) Mineralization

(۲) Total organic carbon



شکل ۲ - معدنی سازی ترکیبات آلی مختلف با استفاده از فرآیندهای ازن زنی و ازن زنی کاتالیستی [۳۰].

فرآیند ازن زنی کاتالیستی هموزن

کاتالیست‌های هموزن (همگن) برای فرآیندهای ازن زنی کاتالیستی شامل یون‌های فلز/فلز واسطه، مانند Cu^{2+} ، Co^{2+} ، Fe^{3+} ، Mn^{2+} و Zn^{2+} هستند [۷۲-۷۵]. تحقیقات اولیه عمدتاً بر تخریب برخی از ترکیبات آلی مانند اگزالیک اسید، پیروویک اسید^۱ و گلیوکسالیک اسید^۲ که حذف آن‌ها با ازن زنی مستقیم دشوار بود متمرکز بودند [۷۵-۷۹]. بلتران^۳ و همکاران اکسیداسیون اگزالیک اسید توسط سیستم Co^{2+} /ازن در pH اسیدی را بررسی کردند (مقدار pH محلول واکنش ۲/۵ بود)، و دریافتند که در حضور یون‌های Co^{2+} ، نسبت استوکیومتری احتمالاً نزدیک به یک از ازن در برابر حذف هر مول اگزالیک اسید مصرف شده است، در حالی که بازدهی استفاده از O_3 به ۲۵٪ از حداکثر مقدار رسیده است. علاوه بر این، معدنی سازی تقریباً کامل در هر شرایطی مشاهده شد [۷۴]. ال-رادی^۴ و ناکاجیما^۵ فرآیند ازن زنی برخی از اسیدهای کربوکسیلیک در آب را در حضور یون‌های مختلف فلزات واسطه ارزیابی کردند. نتایج آن‌ها ثابت کرد که Co^{2+} و Mn^{2+} دارای فعالیت کاتالیستی بالایی برای تجزیه اگزالیک اسید هستند. به این ترتیب که در حضور 4 mg/L از یون‌های Cu^{2+} ، معدنی سازی کامل 5 mM مالئیک اسید پس از گذشت ۴۵ دقیقه حاصل شد. در این بررسی دبی مخلوط ازن و اکسیژن 2 L/min و فشار جزئی ازن $1/28 \text{ kPa}$ بودند [۸۰].

علاوه بر این، برخی از آلاینده‌های آلی سمی، مانند کلروبنزن‌ها، ۲-دی‌کلروفنول، رنگ‌های آزو و ام-دی‌نیتروبنزن، نیز می‌توانند توسط سیستم ازن زنی کاتالیستی تخریب شوند [۷۳، ۸۱-۸۳]. ال-رادی و ناکاجیما مشاهده کردند که یون‌های فلزی موجود در محلول مانند Mn^{2+} ، Fe^{2+} ، Ni^{2+} ، Zn^{2+} و Cr^{3+} می‌توانند به طور قابل توجهی حذف

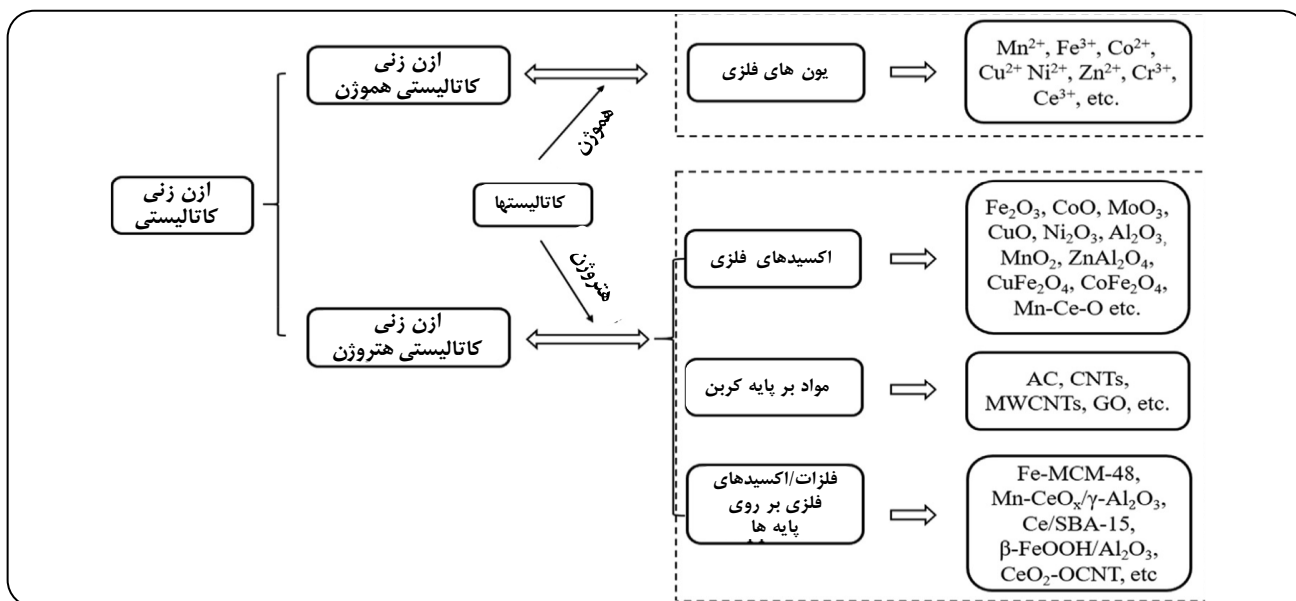
مختلف آلی، باعث تخریب بیشتر این آلاینده‌ها می‌شود. همانند سایر واکنش‌های کاتالیستی ناهمگن، در این دسته از واکنش‌ها هم مراحل مختلفی جهت انجام واکنش وجود دارد:

- ۱- مرحله اول، انتقال جرم مولکول‌ها و رسیدن روی سطح
- ۲- جذب روی سطح کاتالیست
- ۳- انجام واکنش در حضور امواج الکترومغناطیسی
- ۴- دفع مواد تولید شده از روی سطح
- ۵- انتقال جرم مواد تولید شده از سطح کاتالیست به محیط همان‌طور که در بالا گفته شد، جذب مواد بر روی سطح جهت انجام واکنش کاتالیستی دارای اهمیت بالایی است، بنابراین اگر بتوان موادی را که دارای خاصیت جذب بالایی هستند برای فرآیند تصفیه مورد استفاده قرار داد، راندمان تصفیه افزایش پیدا خواهد کرد. اخیراً به کار بردن مواد نانوساختار کربنی همچون کربن فعال، نانولوله‌های کربنی، گرافن و مشتقات آن‌ها به دلیل خواص فوق العاده مورد توجه محققین قرار گرفته است [۶۲، ۶۳]. به طور کلی، نانومواد کربنی به دلیل قابلیت کشش و انعطاف پذیری زیاد، سطح ویژه بالا، مقاومت حرارتی مناسب و قابلیت احیا و استفاده مجدد، مواد مناسبی جهت استفاده به عنوان فاز پایه در کاتالیست‌های ناهمگن می‌باشند. همان‌طور که گفته شد، مشابه فرآیند فتون، در فرآیند ازن زنی، افزودن برخی از کاتالیست‌ها می‌تواند تجزیه اکسیدکننده (O_3) را برای تولید رادیکال‌های آزاد فعال مانند OH^\bullet تسهیل کند. در مقایسه با سایر روش‌های تصفیه مبتنی بر ازن، ازن زنی کاتالیستی می‌تواند هزینه عملیاتی را به طور مؤثرتری کاهش دهد. در این مورد می‌توان گفت که به دلیل اثربخشی این فرآیند در طیف گسترده‌ای از مقادیر pH، موجب کاهش زمان تصفیه و کاهش هزینه استفاده از مواد شیمیایی برای تنظیم pH خواهد شد. علاوه بر این، سیستم‌های ازن زنی کاتالیستی عملکرد خوبی در تصفیه آب به نمایش گذاشته‌اند که در مقایسه با فرآیند ازن زنی تنها دارای مزایای متعددی است. به عنوان مثال، همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، در اغلب موارد، فرآیند ازن زنی کاتالیستی به معدنی سازی بالاتر ترکیبات آلی مختلف نسبت به سیستم ازن زنی تنها دست یافته است [۶۴-۷۱].

به طور کلی، فرآیند ازن زنی کاتالیستی را با توجه به کاتالیست‌های استفاده شده در سیستم‌ها می‌توان به دو نوع اصلی تقسیم کرد: (۱) فرآیند ازن زنی کاتالیستی هموزن (همگن) که در آن معمولاً از یون‌های فلزی به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود؛ (۲) فرآیند ازن زنی کاتالیستی هتروژن (ناهمگن) که بر اساس فعال سازی ازن با استفاده از کاتالیست‌های هتروژن مانند اکسیدهای فلزی و یا اکسیدهای فلزی (یا فلز) بر روی پایه‌های مختلف می‌باشد. این دسته‌بندی به طور کامل شکل ۳ آورده شده است.

(۱) Pyruvic acid
(۲) Beltrán
(۳) Nakajima

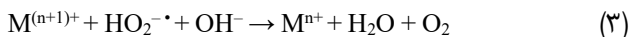
(۲) Glyoxalic acid
(۴) El-Raady



شکل ۳ - انواع کاتالیست‌های هموزن و هتروژن استفاده شده در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی [۳۰].

از سوی دیگر هر دو مسیر مستقیم و غیرمستقیم در محدوده pH ۴ تا ۹ وجود دارند. این در حالی است که اکسیداسیون غیرمستقیم در $pH > 9$ غالب می‌شود [۸۷]. با این حال، در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی، حتی در مقادیر pH پایین مانند $pH=2.0$ ، مسیرهای غیرمستقیم نیز نقش مهمی ایفا می‌کنند [۷۳].

به طور کلی، مکانیسم تجزیه ازن با کاتالیست فلزی را می‌توان به طور مختصر در معادله‌های ۱ تا ۴ بیان کرد [۷۳، ۸۸، ۸۹]. این مکانیسم بسیار شبیه به فرآیند فتون است، که در آن یون‌های فلزی با اکسیدکننده (O_3) واکنش می‌دهند یا تجزیه آن را برای تولید رادیکال‌های $\cdot OH$ افزایش می‌دهند و به این ترتیب منجر به بهبود راندمان حذف ترکیبات آلی می‌شوند [۹۰]. تولید دوباره یون‌های فلزی احیا شده از طریق اکسیداسیون توسط رادیکال‌های $HO_2^{\cdot-}$ که در طی تجزیه O_3 تشکیل شده‌اند، رخ می‌دهد [۹۱].



لازم به ذکر است که بر اساس معادله ۴، یون‌های فلزی اضافی، رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده را به دام می‌اندازند، بنابراین بهینه‌سازی مقدار کاتالیست نیز برای فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی ضروری است.

و معدنی‌سازی ۱،۳،۶-نفتالن تری سولفونیک اسید^۱ را با فرآیند ازن‌زنی افزایش دهند [۸۰]. ماترواران^۲ و همکاران دریافتند که بازدهی معدنی‌سازی فنل در حضور Ce^{3+} با مقایسه با فرآیند ازن‌زنی تنها افزایش یافته است [۸۴]. ژانگ^۳ و همکاران سینتیک تخریب رنگزای آزو RR2 را در فرآیند Fe^{2+}/O_3 مطالعه کردند و دریافتند که Fe^{2+} می‌تواند بازده حذف رنگزای RR2 را افزایش دهد. به این ترتیب که با افزایش دوز Fe^{2+} از ۰ تا ۰/۹ mM، مقدار k_2 (ثابت سرعت واکنش درجه دوم) از ۱۰۵۶ تا ۲۲۴۸ $l/m^3 s$ افزایش پیدا می‌کند [۸۵]. کارایی فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی به عنوان یک روش موثر برای حذف آلاینده‌های آلی در آب و فاضلاب اثبات شده، اما بیشتر تحقیقات در مقیاس آزمایشگاهی بوده است. درک عمیق‌تر از مکانیسم می‌تواند کاربرد فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی را در شرایط عملی تسهیل کند. اخیراً، تحقیقات زیادی با تمرکز بر مکانیسم سیستم‌های ازن‌زنی کاتالیستی انجام شده است. با این حال، مکانیسم‌های ناسازگار توسط گروه‌های تحقیقاتی مختلف گزارش شده و مکانیسم دقیق فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هنوز تعریف نشده باقی مانده است.

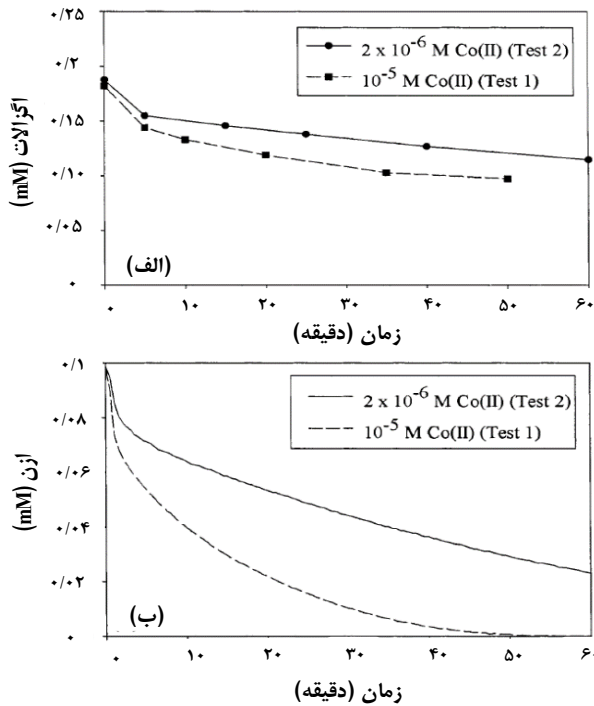
مکانیسم‌های فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هموزن

مطابق با تحقیقات قبلی، فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هموزن برای تخریب آلاینده‌های آلی از طریق دو مسیر اصلی انجام می‌شود [۷۳، ۷۴، ۷۷، ۸۶].
۱- یون‌های فلزی تجزیه O_3 برای تولید رادیکال‌های $\cdot OH$ را افزایش می‌دهند. این رادیکال‌ها آلاینده‌های آلی را اکسید می‌کنند. تجزیه O_3 بستگی زیادی به مقدار pH محلول و غلظت یون‌های فلزی دارد. به طور معمول، در $pH < 4$ ، فرآیند ازن‌زنی مستقیم غالب است.

(۱) 1,3,6-naphthalenetrilsulfonic acid

(۲) Matheswaran

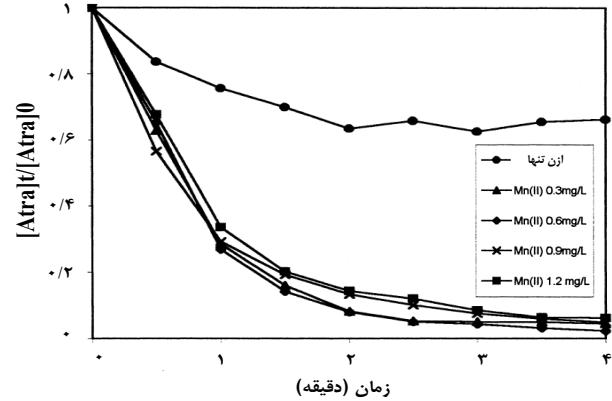
(۳) Zhang



شکل ۵ - تأثیر غلظت Co^{2+} بر حذف آگزالات در $\text{pH}=6$: (الف) حذف آگزالات، (ب) تجزیه ازن [۷۷].

۲- یون‌های فلزی با مولکول‌های آلی ترکیب شده و کمپلکس‌هایی را تشکیل می‌دهند. این ترکیبات سپس توسط O_3 و دیگر گونه‌های اکسیدکننده اکسید می‌شوند.

پاینر^۶ و رکهو^۷ تخریب آگزالیک اسید توسط سیستم $\text{Co}^{2+}/\text{O}_3$ را بررسی کرده و دریافتند که سیستم ازن/ Co^{2+} تخریب آگزالیک اسید را در pHهای ۵/۳ تا ۶/۷ افزایش می‌دهد (شکل ۵). اگرچه حذف پی-کلروبنزوئیک اسید^۸ (pCBA) تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل در این فرآیند را تأیید کرد، اما با استفاده از ترت-بوتانول^۹ (TBA) به عنوان رابینده رادیکال‌های OH^\bullet هیچ تأثیری بر تخریب مشاهده نشد و بنابراین رادیکال‌های هیدروکسیل تشکیل شده مسئول حذف آگزالیک اسید نبودند. بنابراین، آن‌ها پیشنهاد کردند که در این سیستم Co^{2+} /ازن-آگزالات در $\text{pH}=6$ ، اولین قدم در این مکانیسم واکنش تولید یک کمپلکس Co^{2+} -آگزالات بود که سپس توسط O_3 اکسید شد و Co^{3+} -آگزالات را تشکیل داد. پس از آن کمپلکس Co^{3+} -آگزالات تولید شده با حمله O_3 تجزیه شد تا Co^{2+} را بازتولید کرده و رادیکال آگزالات را تشکیل دهد. در نهایت، در این فرآیند، رادیکال‌های آگزالات و محصولات توسط گونه‌های اکسیدکننده اکسید و یا معدنی‌سازی شدند [۷۷]. مکانیسم احتمالی این سیستم در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۴ - تأثیر غلظت یون Mn^{2+} بر تخریب آترازین (غلظت آترازین اولیه $3 \mu\text{M}$ ، دما $21 \pm 1^\circ\text{C}$ ، $\text{pH}=7$ (بافر 1 mM PO_4^{3-})، ازن $2/54 \text{ mg/L}$) [۹۲].

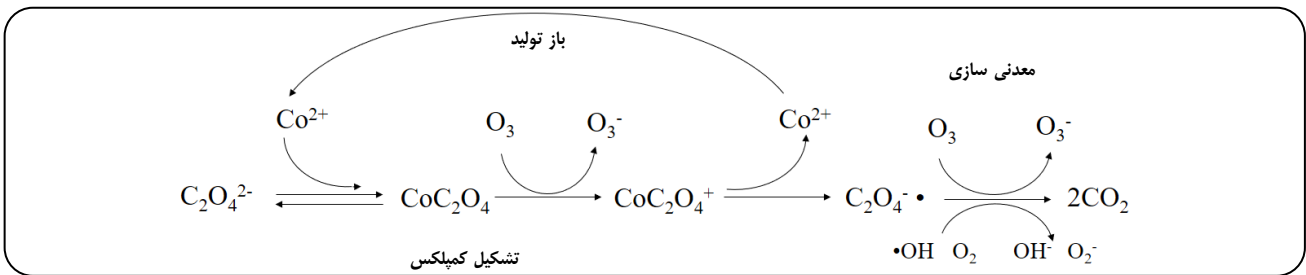
ما^۱ و گرهام^۲ تخریب آترازین^۳ را با فرآیند ازن‌زنی در شرایط خنثی مطالعه کردند. آن‌ها دریافتند که تخریب آترازین توسط سیستم $\text{Mn}^{2+}/\text{O}_3$ از مکانیسم نوع رادیکال پیروی می‌کند. از آنجا که افزایش حذف آلاینده‌ها عمدتاً به OH^\bullet تولید شده نسبت داده شد، بهبود تجزیه O_3 و تشکیل رادیکال‌های OH^\bullet در این مکانیسم بسیار مهم بود (شکل ۴) [۸۶، ۹۲]. با این حال، برخی نتایج مختلف نیز گزارش شده است.

تراپیدو^۴ و همکاران هیچ فعالیت کاتالیستی برای Mn^{2+} در فرآیند ازن‌زنی دی‌نیتروبنزن مشاهده نکردند [۸۱]. علاوه بر این، وو^۵ و همکاران دریافتند که افزودن اتانول (رابینده OH^\bullet) هیچ تأثیر واضحی در حذف C.I. Reactive Red 2 (RR2) در سیستم $\text{Mn}^{2+}/\text{O}_3$ نداشت. بنابراین، از نظر آن‌ها، این مسیر مکانیسم مبتنی بر رادیکال‌های هیدروکسیل را در تخریب RR2 دنبال نکرد، اگرچه که Mn^{2+} می‌تواند تجزیه O_3 و تشکیل رادیکال‌های OH^\bullet را تا حدی بهبود دهد. علاوه بر این، اکسیداسیون مستقیم و یون‌های Mn^{7+} و Mn^{3+} تولید شده در سیستم واکنش بین Mn^{2+} و O_3 ، اکسیدکننده‌های اصلی در سیستم $\text{Mn}^{2+}/\text{O}_3$ برای حذف RR2 بودند [۷۳].

بنابراین، علاوه بر اثرات احتمالی شرایط تجربی و آزمایشگاهی، این پدیده ممکن است به این دلیل رخ دهد که مکانیسم نوع رادیکال تنها مکانیسم در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی نیست. به عبارت دیگر، مکانیسم رادیکال آزاد به طور کامل برای انواع فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هموزن قابل استفاده نیست. در برخی موارد، به ویژه در هنگام تخریب برخی از مولکول‌های آلی ساده، مواد پیچیده فلزی-آلی ممکن است نقش مهمی در فرآیند ازن‌زنی ایفا کنند.

(۱) Ma
(۳) Atrazine
(۵) Wu
(۷) Reckhow
(۹) Tert-butanol

(۲) Graham
(۴) Trapido
(۶) Pines
(۸) P-chlorobenzoic acid



شکل ۶ - مکانیسم اکسیداسیون اگزالیک اسید در فرآیند Co^{2+}/O_3 [۳۰].

فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن

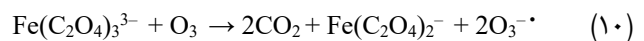
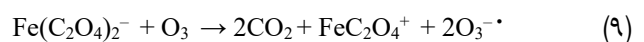
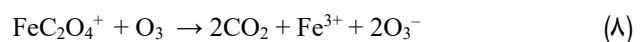
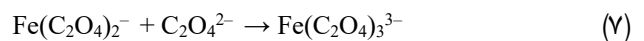
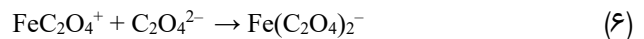
برای غلبه بر معایب کاتالیست‌های هموژن، کاتالیست‌های جامد که پایداری و کارایی بالایی دارند به طور گسترده در سیستم‌های ازن‌زنی کاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفتند. تاکنون، انواع مختلفی از کاتالیست‌های هتروژن در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی استفاده شده‌اند. در میان آن‌ها، کاتالیست‌هایی که به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند در ادامه آورده شده است.

کاتالیست‌های هتروژن بر کاربرد در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی

اکسیدهای فلزی

بسیاری از اکسیدهای فلزی در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن استفاده شده‌اند که از نظر کاتالیستی در سیستم ازن‌زنی فعال هستند، از جمله آن‌ها می‌توان به اکسیدهای منگنز، اکسیدها/اکسی هیدروکسیدهای آهن، اکسیدهای آلومینیوم و اکسیدهای دو فلزی/چند فلزی اشاره کرد. ❖ **اکسیدهای منگنز:** MnO_2 یکی از انواع اکسیدهای منگنز است که به عنوان کارآمدترین کاتالیست برای تجزیه ازن در فاز گازی گزارش شده است [۹۳]. تحقیقات زیادی در مورد فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی در محلول آبی با استفاده از MnO_2 انجام شده است. برخی دیگر از اکسیدهای منگنز نیز در دهه‌های گذشته به عنوان کاتالیست هتروژن مورد استفاده قرار گرفتند [۹۴-۱۰۱]. به عنوان مثال، ما^۱ و گر/هام^۲ تخریب آترازین را با استفاده از فرآیند ازن‌زنی کاتالیز شده با منگنز مورد مطالعه قرار دادند و دریافتند که $Mn(II)$ و دی‌اکسید منگنز آبدار تشکیل شده در محل در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی آترازین موثر هستند، در حالی که MnO_2 تجاری هیچ فعالیت کاتالیستی در فرآیند ازن‌زنی آترازین نداشت [۱۰۱]. با این حال، نواز^۳ و همکاران دریافتند که هر دو MnO_2 سنتز شده با ستیل تری متیل آمونیوم بروماید^۴ (CTAB) و MnO_2 تجاری (۱ g/L)، تخریب ۴-نیتروفنول^۵ (4-NP) (۱۰۰ mg/L) توسط ازن با دبی ۱۰۰ mL/min و غلظت اولیه ۵۰ mg/L در pH اولیه ۵/۸ تا ۵/۹ را افزایش دادند. به این ترتیب بازدهی حذف 4-NP به ترتیب ۹۷٪ و ۷۵٪ در مدت زمان ۴۵ دقیقه بود (شکل ۷) [۹۵].

بوتران و همکاران نتایج مشابهی را به دست آوردند و مکانیسم مشابهی را در مطالعه خود درباره حذف اگزالات توسط فرآیند Co^{2+}/O_3 در pH اسیدی پیشنهاد کردند. علاوه بر این، مکانیسم کمپلکس فلز-اسید برای حذف اگزالیک اسید توسط O_3 در حضور یون‌های Fe^{3+} در pH پایین نیز به شرح زیر پیشنهاد شد (معادلات ۵ تا ۱۰) [۷۴، ۷۶]:



بنابراین، بر اساس تحقیقات قبلی، نتایج زیر را می‌توان در سیستم ازن‌زنی کاتالیستی هموژن به دست آورد:

۱- تشکیل کمپلکس بین یون‌های فلزی و آلاینده‌ها می‌تواند یک مسیر اصلی واکنش برای فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی باشد، به ویژه برای برخی اسیدهای با وزن مولکولی کم، مانند اگزالیک اسید و پیروویک اسید.

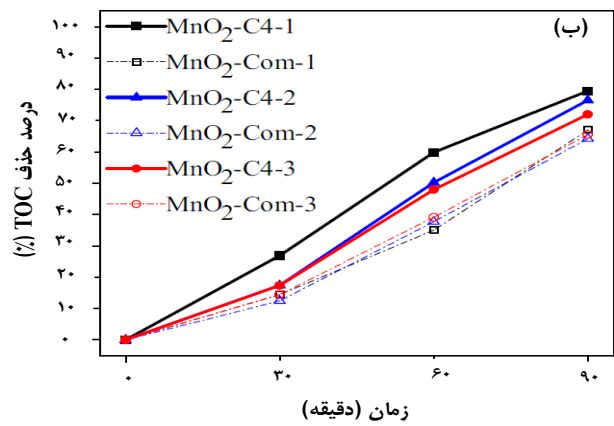
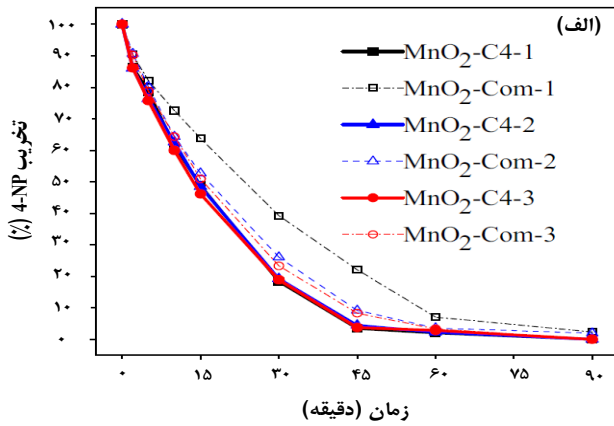
۲- افزودن یون‌های فلزات واسطه همچنین می‌تواند تجزیه O_3 و تولید رادیکال‌های $\cdot OH$ را در برخی موارد افزایش دهد.

۳- در طول واکنش، یون‌های فلزات واسطه اکسید شده و در نهایت به شکل اولیه خود باز تولید می‌شوند، که این پدیده باعث می‌شود واکنش کاتالیستی بازیافت و به صورت یک چرخه انجام شود.

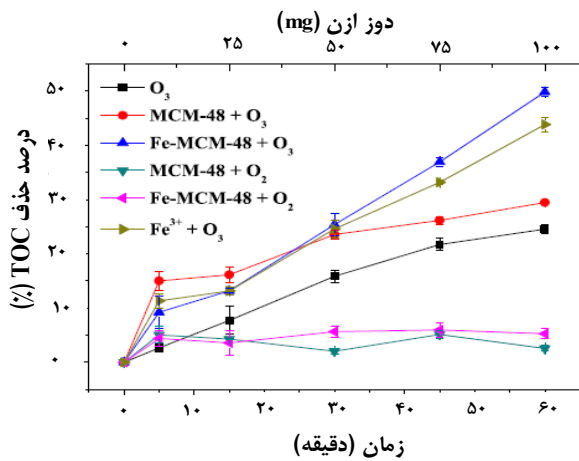
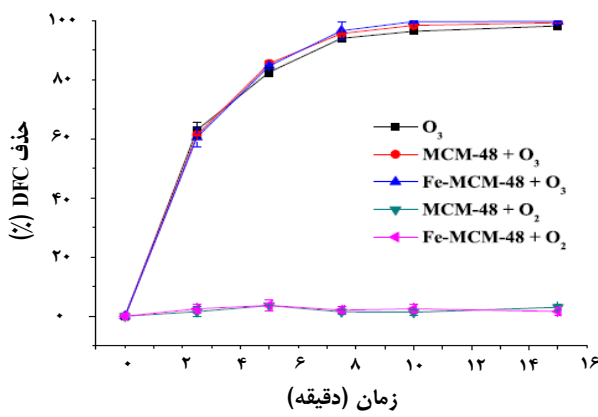
۴- برخی عوامل، مانند مقدار pH محلول واکنش، نوع و غلظت یون‌های فلزی و انواع آلاینده‌های آلی، ممکن است بر روی مسیرهای واکنش ازن‌زنی کاتالیستی و مکانیسم کاتالیستی هموژن تأثیر بگذارند.

(۱) Ma
(۲) Nawaz
(۳) 4-nitrophenol

(۲) Graham
(۴) Cetyltrimethylammonium bromide



شکل ۷ - تخریب 4-NP (الف) و میزان حذف TOC (ب) با استفاده از MnO₂-C4 و MnO₂ تجاری [۹۵].



شکل ۸ - درصد حذف DCF و TOC در فرآیندهای مختلف [۱۱۰].

حذف TOC در فرآیند ازن زنی کاتالیستی پس از ۶۰ دقیقه مشاهده شد که ۲ برابر بیشتر از فرآیند ازن زنی تنها بود (خروجی ازن: ۱۰۰ mg/h) (شکل ۸) [۱۱۰].

تانگ^۱ و همکاران فعالیت کاتالیستی چندین نوع از MnO₂ را برای ازن زنی پروپیونیک اسید^۲ و سولفوسالیسیلیک اسید^۳ ارزیابی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که فعالیت کاتالیستی MnO₂ بستگی زیادی به نوع ترکیبات و مقادیر pH محلول دارد، در حالی که این فعالیت کاتالیستی بستگی مهمی به انواع MnO₂ ندارد [۱۰۰].

❖ اکسیدها/اکسی هیدروکسیدهای آهن: مواد بر پایه آهن به دلیل فراوانی در طبیعت و دوست‌دار محیط زیست بودن به طور گسترده در بهبود و اصلاح محیط زیست و از جمله در سیستم‌های ازن زنی کاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفتند [۱۰۲-۱۰۷].

تراپیدو^۴ و همکاران ازن زنی ام-دی-نیتروبنزن^۵ را با استفاده از اکسیدهای فلزی مختلف به عنوان کاتالیست‌های هتروژن بررسی کردند و دریافتند که قابلیت کاتالیستی آن‌ها به ترتیب زیر است: Fe₂O₃ > CoO > MoO₃ > CuO ≈ Ni₂O₃ > Al₂O₃ > TiO₂ > Cr₂O₃ ≈ MnO₂ و تقریباً معادل با حالتی است که از هیچ کاتالیستی استفاده نشده است (pH = 3) [۸۱]. تأثیر کاتالیست‌ها بر تخریب آلاینده‌ها بستگی به شرایط واکنش دارد [۱۰۸، ۱۰۹]. سنتوریآ^۶ و همکاران فعالیت کاتالیستی سه اکسید فلزی را برای فرآیند ازن زنی کاتالیستی پساب مصنوعی پالایشگاه نفت در pH=5.5 ارزیابی کردند. آن‌ها دریافتند که همه کاتالیست‌ها می‌توانند حذف TOC را افزایش دهند و بازدهی معدنی‌سازی به ترتیب زیر بود: FeOOH < CeO₂ < MnO₂ < ozone alone [۱۰۲].

لی^۷ و همکاران از مواد بر پایه آهن (Fe-MCM-48) به عنوان کاتالیست برای اکسیداسیون دیکلوفناک (DCF) با فرآیند ازن زنی استفاده کردند. نتایج نشان داد که افزودن ۰/۱۵ g/L از Fe-MCM-48 از ۴۹/۹٪ TOC قابل توجهی حذف می‌دهد، و تقریباً ۴۹/۹٪

(۱) Tong
(۲) Sulfosalicylic acid
(۳) M-dinitrobenzene
(۴) Li

(۲) Propionic acid
(۴) Trapido
(۶) Centurião

نی^۵ و چن^۶ تخریب ۲-کلروفنول^۷ (CP-۲) را در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی با استفاده از $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به عنوان کاتالیست، مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها دریافتند که راندمان حذف TOC از ۲۱٪ (ازن به تنهایی) تا ۴۳٪ افزایش یافته است. علاوه بر این، ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول^۸ تخریب CP-۲ تقریباً به میزان ۴۰٪ افزایش یافته است، در حالی که مصرف O_3 (میلی‌گرم ازن مورد نیاز برای حذف هر میلی‌گرم TOC) تنها نصف حالتی بود که از O_3 به تنهایی استفاده می‌شد [۱۱۹]. کی^۹ و همکاران تخریب ۲،۴،۶-تری‌کلروانیزول^{۱۰} را با استفاده از $\gamma\text{-AlOOH}$ به عنوان کاتالیست در فرآیند ازن‌زنی در $\text{pH}=6.0$ مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها دریافتند که بازده حذف TCA (غلظت اولیه 200 mg/L) به ۸۰٪ در ۱۰ دقیقه رسید. در حالی که این مقدار در فرآیند ازن‌زنی تنها فقط ۳۷٪ بود [۱۱۶].

❖ سایر اکسیدهای فلزی: اکسیدهای فلزی دیگر مانند MgO ، CeO_2 ، TiO_2 ، ZnO و Co_3O_4 و اکسیدهای دو فلزی/چند فلزی نیز مورد مطالعه قرار گرفته و در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۲۰-۱۲۶].

یانگ^{۱۱} و همکاران دریافتند که کارایی ازن‌زنی نیتروبنزن^{۱۲} در حضور نانوذرات TiO_2 در مقایسه با ازن‌زنی تنها بطور قابل توجهی ارتقا می‌یابد [۱۲۷]. ژو^{۱۳} و همکاران، حذف کینولون^{۱۴} را توسط فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی با استفاده از نانوذرات MgO به عنوان کاتالیست مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها دریافتند که نانوذرات MgO فعالیت کاتالیستی بالایی را در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی از خود نشان می‌دهند، که به طور قابل توجهی تخریب و معدنی‌سازی کینولون را افزایش می‌دهد [۱۲۲]. ژانگ^{۱۵} و همکاران دریافتند که فرآیند ازن‌زنی کاتالیست شده با CeO_2 مزوپور به وضوح بازده حذف فنل و COD را به ترتیب از ۵۱٪ (ازن-زنی تنها) به ۹۱٪، و از ۲۱٪ (ازن‌زنی تنها) به ۶۹٪ افزایش می‌دهد. علاوه بر این، انرژی فعال‌سازی تخریب فنل توسط فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی تنها $20/7 \text{ kJ/mol}$ که از انرژی فعال‌سازی تخریب آن در فرآیند ازن‌زنی تنها ($54/7 \text{ kJ/mol}$) کمتر بود [۱۲۰]. اخیراً، برخی از اکسیدهای دو فلزی/چند فلزی، مانند ZnAl_2O_4 ، CuFe_2O_4 ، CoFe_2O_4 و کامپوزیت‌های Mn-Ce-O نیز به دلیل فعالیت کاتالیستی بالا، حالت‌های مختلف ظرفیت و پایداری بالا، به طور گسترده در سیستم‌های ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

علاوه بر این، در میان کاتالیست‌های بر پایه آهن، FeOOH ممکن است به طور عمده ترکیب کاتالیستی موثر در سیستم ازن‌زنی کاتالیستی باشد، در حالی که سایر مواد بر پایه آهن مانند Fe_2O_3 و Fe_3O_4 نیز عملکرد کاتالیستی فوق‌العاده‌ای را از خود نشان دادند. یکی از موارد مهم درباره کاتالیست‌های بر پایه آهن خاصیت مغناطیسی آن‌ها است. اندازه‌گیری‌های مغناطیسی برای تعیین امکان جداسازی کاتالیست از آب استفاده می‌شوند. مقدار مغناطش اشباع همیشه برای ارزیابی توانایی جداسازی استفاده می‌شود. جالب توجه است که بیشتر اسپینل‌های آهن عملکرد مغناطیسی قدرتمندی دارند. Fe_2O_3 یک اکسید آهن رایج در طبیعت است. دو ساختار کریستالی، شامل هماتیت^۱ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و مگهمیت^۲ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)، به عنوان کاتالیست فرآیند ازن‌زنی استفاده شده‌اند. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ نوعی از مواد مغناطیسی است که به راحتی از محلول آبی جدا می‌شود، اما پایداری کم، کاربرد گسترده آن را محدود می‌کند. Fe_2O_3 در شرایط اسیدی راندمان بالاتری از خود نشان داد. با این حال، در صورت استفاده از این کاتالیست در شرایط اسیدی قوی، آهن به محلول نشت کرده و منجر به فرآیند کاتالیز هموژن خواهد شد. علاوه بر این، pH پایین برای تجزیه ازن مفید نیست. به نظر می‌رسد که Fe_2O_3 منفرد در شرایط خنثی یا قلیایی بی‌اثر است و تقریباً هیچ Fe_2O_3 منفردی در شرایط خنثی گزارش و استفاده نشده است. از سوی دیگر، Fe_3O_4 مغناطیسی از یک یون فروس^۳ و دو یون فریک^۴ در ساختار کریستالی اسپینل معکوس خود تشکیل شده است. این ماده خاصیت مغناطیسی و الکتریکی خاصی دارد. از طریق انتقال الکترون بین Fe^{2+} و Fe^{3+} و ازن، تجزیه O_3 به طور مؤثری افزایش یافته است که باعث بهبود استفاده از ازن و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. به دلیل خاصیت مغناطیسی بسیار مناسب Fe_3O_4 ، می‌توان آن را به راحتی از پساب برای استفاده مجدد بیشتر جدا کرد. بر اساس این ویژگی‌ها، این ترکیب در سال‌های اخیر به طور گسترده در سیستم ازن‌زنی کاتالیستی مورد استفاده قرار گرفته است. توضیحات مفصل در مورد کاتالیست‌های بر پایه آهن برای فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن را می‌توان در تحقیقات قبلی یافت [۵۹].

❖ اکسیدهای آلومینیوم: ازن‌زنی کاتالیستی توسط مواد بر پایه آلومینیوم، مانند $\gamma\text{-AlOOH}$ ، $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، می‌تواند یک روش مناسب و جایگزین برای تصفیه آب باشد. اخیراً این مواد به عنوان کاتالیست یا پایه کاتالیست در سیستم‌های ازن‌زنی کاتالیستی مختلف برای تخریب مواد و آلاینده‌های آلی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۱۸-۱۱۱].

(۱) Hematite
(۳) Ferrous
(۵) Ni
(۷) 2-chlorophenol
(۹) Qi
(۱۱) Yang
(۱۳) Zhu
(۱۵) Zhang

(۲) Maghemite
(۴) Ferric
(۶) Chen
(۸) Pseudo first-order
(۱۰) 2,4,6-trichloroanisole
(۱۲) Nitrobenzene
(۱۴) Quinolone

مواد بر پایه کربن

و تقریباً ۴۹/۹٪ حذف TOC در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی پس از ۶۰ دقیقه مشاهده شد که ۲ برابر بیشتر از فرآیند ازن‌زنی تنها بود (خروجی ازن: ۱۰۰ mg/h) [۱۱۰]. وو^۱ و همکاران عملکرد کاتالیستی اکسیدهای Mn-Ce-mixed بر پایه آلومینای مزوپور (Mn-CeOx/γ-Al₂O₃) برای ازن‌زنی ماده ۱-آمینو-۴-برومواتراکینون-۲-سولفونیک اسید^{۱۱} (BAA) را بررسی کردند. آن‌ها سپس دریافتند که BBA تقریباً به طور کامل توسط فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی با Mn-CeOx/γ-Al₂O₃ حذف می‌شود، این در حالی است که تنها ۲۲/۷٪ حذف BBA در فرآیند ازن-زنی تنها حاصل شد. علاوه بر این، یک اثر هم‌افزایی بین Mn و Ce در کاتالیست وجود داشت که این مورد نیز باعث بهبود بازدهی حذف BBA می‌شود [۱۳۶]. وانگ^{۱۲} و همکاران CeO₂ پراکنده شده بر روی نانولوله‌های کربنی (CeO₂-CNT) را سنتز کرده و از آن به عنوان کاتالیست فرآیند ازن‌زنی برای معدنی‌سازی فنل استفاده کردند. آنها دریافتند که حذف TOC با استفاده از CeO₂-CNT، دو الی سه برابر بیشتر از حالتی بود که از CeO₂ و یا OCNT تنها استفاده می‌شد. این مورد به CeO₂ پراکنده شده به طور مناسب بر روی مواد کربنی نسبت داده شد که باعث افزایش انتقال جرم و بهبود چرخه ردوکس می‌شود [۱۳۵].

مکانیسم‌های فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن

فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن پیچیده بوده و بسیاری از واکنش‌ها و مراحل مختلف در انجام آن دخیل هستند که تحت تأثیر عوامل مختلف قرار می‌گیرند. سه فاز (گازی (گاز ازن)، مایع (آب) و جامد (کاتالیست) در این سیستم دخیل هستند، که این مورد بررسی و درک جزئیات مکانیسم واکنش را دشوار می‌کند. کاتالیست ممکن است نقش‌های مختلفی را در این فرآیند ایفا کند. از جمله آن می‌توان به ایجاد سایت‌های واکنش برای جذب و انجام واکنش کاتالیستی اشاره کرد. بنابراین، بر اساس برهمکنش کاتالیست با O₃ و ترکیبات آلی، سه موقعیت ممکن می‌تواند در یک سیستم ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن رخ دهد (شکل ۹).

- ۱- ترکیبات آلی بر روی کاتالیست جذب می‌شوند، سپس توسط مولکول‌های O₃ یا گونه‌های دیگر مورد حمله قرار می‌گیرند.
- ۲- O₃ بر روی کاتالیست جذب شده و تجزیه می‌شود تا رادیکال‌های آزاد تشکیل شوند، سپس این رادیکال‌های فعال با ترکیبات آلی در محلول بالک واکنش نشان می‌دهند.
- ۳- هم O₃ و هم ترکیبات آلی روی کاتالیست جذب شده و واکنش نشان می‌دهند.

طی دهه‌های گذشته، مواد مختلف بر پایه کربن برای استفاده در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفتند. از جمله این مواد می‌توان به کربن فعال، نانولوله‌های کربنی، گرافن و غیره اشاره کرد. این ترکیبات فعالیت کاتالیستی خوبی را در سیستم‌های ازن‌زنی از خود نشان دادند [۱۲۸-۱۳۳]. فان^۱ و همکاران از نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs) به عنوان کاتالیست در ازن‌زنی آترازین^۲ استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که معدنی‌سازی این ترکیب در حضور نانولوله‌های کربنی چند دیواره بهبود یافته است، در حالی که تبدیل آترازین کاهش می‌یابد. بنابراین، جذب و واکنش روی سطح کاتالیست نقش مهمی را ایفا کرد [۱۲۹]. لیو^۳ و همکاران عملکرد کاتالیستی نانولوله‌های کربنی (CNT) را برای ازن‌زنی اگزالیک اسید و همچنین ویژگی سطحی کاتالیست را مورد مطالعه قرار دادند. به این ترتیب، گزارش شد که CNT عملکرد خوبی در بهبود حذف اگزالیک اسید با ازن‌زنی نشان داد و افزایش گروه‌های بازی و کاهش گروه‌های اسیدی بر روی نانولوله‌های کربنی به نفع حذف اگزالیک اسید بود [۱۳۰]. کائو^۴ و همکاران دریافتند که کربن فعال با مساحت سطح ویژه زیاد و خاصیت بازی بالا فعال‌ترین کاتالیست در ازن‌زنی اگزالیک اسید است [۱۳۱]. با این حال، کیو^۵ و همکاران تخریب رنگزای ایندیگو^۶ را با فرآیند ازن‌زنی مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که نانولوله‌های کربنی کربوکسیلاته (CNTs-COOH) حاوی مقادیر زیادی از گروه‌های عاملی اسیدی است که عملکرد خوبی در بهبود فرآیند رنگ‌بری ایندیگو از خود نشان می‌دهد [۱۳۲].

یون^۷ و همکاران مواد بر پایه گرافن را برای ازن‌زنی کاتالیستی در آب مورد ارزیابی قرار دادند و دریافتند که گرافن اکسید با مقادیر زیادی از گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی سطح، می‌تواند به طور موثری حذف ایوپرومید^۸ را افزایش دهد [۱۳۳].

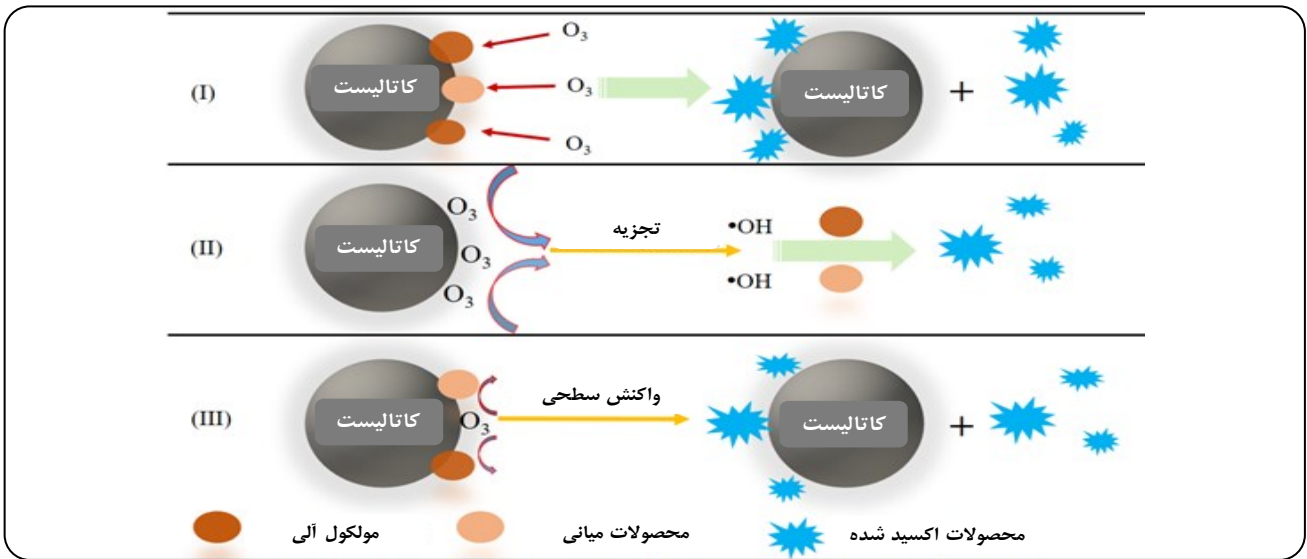
فلزات/اکسیدهای فلزی بر روی پایه‌های مختلف

به منظور افزایش فعالیت کاتالیستی فلزات یا اکسیدهای فلزی در فرآیند ازن‌زنی، این کاتالیست‌ها معمولاً بر روی پایه‌هایی با ویژگی‌های سطحی خاص بارگذاری می‌شوند. ترکیباتی که به عنوان پایه مورد استفاده قرار می‌گیرند توانایی افزایش مساحت سطح و همچنین سایت‌های فعال مواد مختلف را دارا هستند [۱۱۰، ۱۳۴-۱۳۹].

لی^۹ و همکاران از Fe-MCM-48 به عنوان کاتالیست برای ازن‌زنی دیکلوفناک استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که افزودن ۰/۱۵ g/L از Fe-MCM-48 به طور قابل توجهی حذف TOC را افزایش می‌دهد،

(۱) Fan
(۳) Liu
(۵) Qu
(۷) Yoon
(۹) Li
(۱۱) 1-amino-4-bromoanthraquinone-2-sulfonic acid

(۲) Atrazine
(۴) Cao
(۶) Indigo
(۸) Iopromide
(۱۰) Wu
(۱۲) Wang



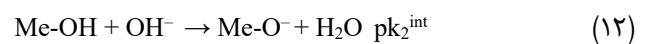
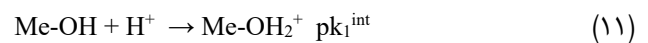
شکل ۹ - حالت‌های ممکن برای واکنش کاتالیستی هتروژن [۳۰].

ازن‌زنی کاتالیستی در سطح کاتالیست اتفاق می‌افتد. علاوه بر این، اعتقاد بر این است که جذب O_3 و در ادامه تجزیه آن منجر به ایجاد رادیکال‌های O سطحی و همچنین رادیکال‌های $\cdot OH$ بر روی سطح کاتالیست‌ها می‌شود که باعث افزایش حذف مواد آلی خواهند شد. سطح کاتالیست هتروژن معمولاً توسط گروه‌های عاملی مختلف مانند هیدروکسیل‌ها که به عنوان مرکز اصلی جذب اکسیدها در نظر گرفته می‌شوند، و همچنین برخی از سایت‌های اسیدی برونستد^۱ و لوئیس^۲، که ممکن است مراکز کاتالیستی باشند و بتوانند برخی از بازهای لوئیس مانند H_2O و O_3 را جذب کنند، پوشانده شده است [۶۸، ۱۴۱]. با این حال، به دلیل جذب رقابتی بین O_3 و مولکول‌های آب، تأیید برهمکنش H_2O و O_3 با کاتالیست مشکل است. به این ترتیب، برای حل این موضوع، طیف‌سنجی بازتاب کلی در محل attenuated FTIR (ATR-FTIR) در سیستم ازن‌زنی کاتالیستی به کار برده شد. یانگ^۳ و همکاران گزارش دادند که سایت‌های اسیدی لوئیس در کاتالیست باعث جذب شیمیایی بیشتر آب بر روی کاتالیست می‌شوند، که تجزیه O_3 و تشکیل رادیکال‌های $\cdot OH$ را افزایش می‌دهد. بنابراین، برهمکنش O_3 با کاتالیست منجر به واکنش‌پذیری کاتالیستی بالاتر شد و سایت‌های اسیدی لوئیس مراکز واکنشی برای ازن‌زنی کاتالیستی در آب بودند [۶۸]. در برخی گزارش‌های دیگر، گروه‌های هیدروکسیل سطحی در سطح کاتالیست ممکن است مکان‌های فعال در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی باشند [۱۱۷].

اگرچه مطالعات متعددی برای بررسی مکانیسم فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن انجام شده است، اما نتیجه‌گیری هنوز نامشخص است. مسئله اصلی این است که کاتالیست در سیستم ازن‌زنی تجزیه O_3 را

جذب روی سطح کاتالیست نقش مهمی در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن ایفا می‌کند. جذب مواد آلی بستگی به قطبیت ترکیبات و ویژگی‌های سطحی کاتالیست دارد. از جمله این ویژگی‌ها می‌توان به بار الکتریکی مواد اشاره کرد که به شدت به pH محلول بستگی دارد. بر اساس گزارش‌های قبلی، به طور کلی، ترکیبات قطبی به راحتی روی سطح جذب می‌شوند، در حالی که مواد آلی غیر قطبی به سختی روی سطح جذب می‌شوند، مگر اینکه برخی از سایت‌های آبگریز وجود داشته باشد [۱۴۰]. علاوه بر این، کاتالیست تا حدودی ظرفیت جذب بالایی برای یون‌های آلی دارد که به بار سطحی کاتالیست و ثابت تفکیک (K_d) ترکیبات بستگی دارد.

سطح اکسیدهای فلزی معمولاً توسط گروه‌های عاملی هیدروکسیل پوشانده می‌شود، وقتی در محلول $pH < pH_{pzc}$ پروتونه می‌شود و به عنوان مبدل آنیون عمل می‌کند. این در حالی است که اگر در محلول $pH > pH_{pzc}$ از طریق دی‌پروتونه شدن به عنوان مبدل کاتیون عمل می‌کند. علاوه بر این، هنگامی که در محلول $pH \approx pH_{pzc}$ در حالت خنثی است (معادلات ۱۱ تا ۱۳).

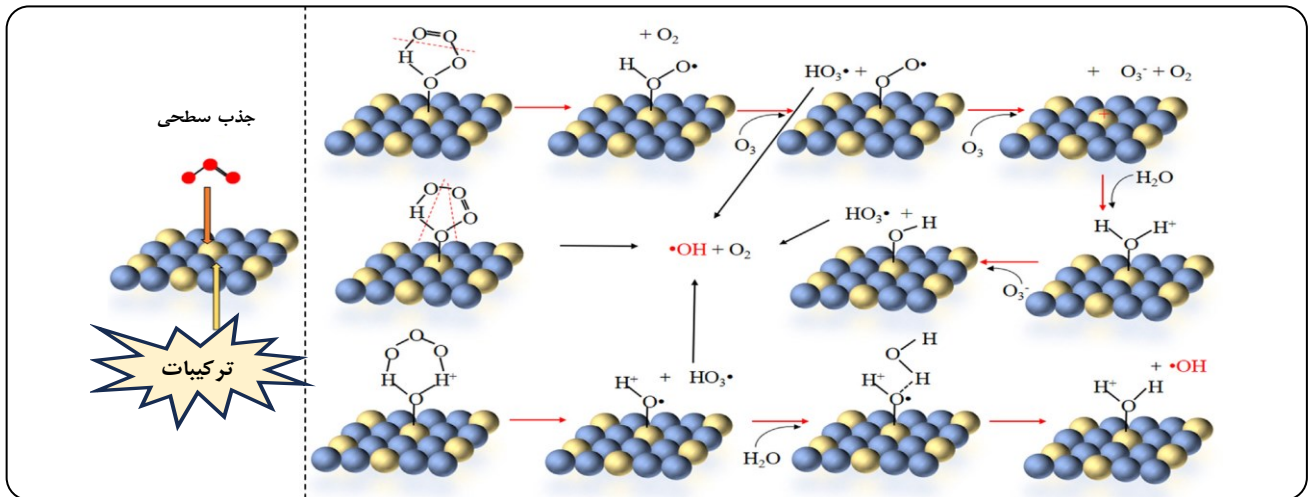


$$pH_{pzc} = 0.5 (pk_1^{int} + pk_2^{int}) \quad (13)$$

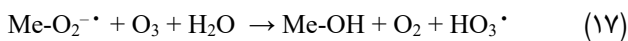
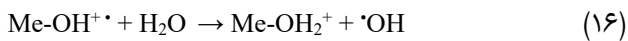
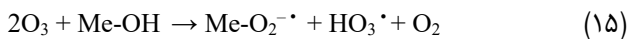
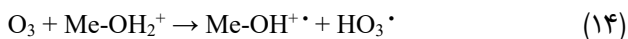
در این معادلات k_1^{int} و k_2^{int} ثابت‌های یونیزاسیون ذاتی هستند. یکی دیگر از عوامل کلیدی برای تعیین فعالیت کاتالیستی کاتالیست جذب و تجزیه O_3 است، که اعتقاد بر این است که در سیستم

(۱) Brønsted
(۳) Yang

(۲) Lewis



شکل ۱۰ - مکانیسم‌های کاتالیستی احتمالی برای اکسیدهای فلزی [۳۰].



خواهند شد. پس از آن، O_3 جذب شده با گروه‌های $Me-OH$ ترکیب شده و به دنبال آن واکنش‌های رادیکالی در سایت‌های فعال سطحی (مانند سایت‌های اسیدی لوئیس یا سایت‌های بازی) اکسیدهای فلزی آغاز می‌شوند. گونه‌های آزاد فعال ایجاد شده، مانند $\bullet OH$ و HO_3^{\bullet} ، متعاقباً می‌توانند با O_3 واکنش دهند تا رادیکال‌های $\bullet OH$ بیشتری تولید کرده یا مستقیماً به آلایندگی‌های آلی حمله کنند.

برای اکسیدهای دو فلزی/چند فلزی، ظرفیت انتقال الکترون بین یون‌های فلزی با ظرفیت‌های مختلف در این کاتالیستها می‌تواند تجزیه O_3 را برای تولید رادیکال‌های فعال آزاد تسهیل کرده و بازدهی فرآیند اکسیداسیون را افزایش دهد. یک مکانیسم پیشنهادی در این مورد در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

مواد کربنی کاربردهای متفاوتی در اصلاح و پاک‌سازی محیط‌زیست دارند. از جمله این کاربردها می‌توان به آغازگر^۳، پیش‌برنده^۴، جاذب یا کاتالیست اشاره کرد [۱۴۹، ۱۵۰]. به علاوه، مواد کربنی نقش بسیار مهمی را در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی ایفا می‌کنند. همچنین مکانیسم‌های مختلفی از سیستم‌های ازن‌زنی کاتالیستی با استفاده از مواد کربنی به عنوان کاتالیست وجود دارد که به شرایط واکنش و خواص مواد آلی وابسته است [۱۵۱-۱۵۴].

برای تولید گونه‌های فعال افزایش می‌دهد و همچنین رادیکال‌های آزاد تشکیل شده فرآیند اکسیداسیون آلایندگی‌های آلی را بهبود می‌بخشند. در بیشتر موارد، افزودن کاتالیست تجزیه O_3 را تسریع می‌کند (که به راحتی قابل ارزیابی بود) و تا حدودی منجر به بهبود و افزایش تشکیل رادیکال‌های $\bullet OH$ می‌شود. اما نقش رادیکال‌های $\bullet OH$ تشکیل شده (یا برخی رادیکال‌های دیگر) در افزایش حذف آلایندگی‌ها هنوز در برخی موارد نیاز به تأیید بیشتر دارد. از آنجا که فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی یک سیستم پیچیده است و بازده تخریب ترکیبات به عوامل مختلفی از جمله شرایط آزمایشگاهی، غلظت و سرعت تولید $\bullet OH$ و همچنین سرعت واکنش بین ترکیبات آلی و رادیکال‌های $\bullet OH$ و یا مولکول‌های O_3 بستگی دارد، تأیید موثر و دقیق تولید رادیکال‌های $\bullet OH$ و نقش آن‌ها در سیستم اهمیت بسیاری دارد. معمولاً در فرآیندهای ازن‌زنی کاتالیستی برای بررسی شکل‌گیری و نقش رادیکال‌های آزاد از رباینده‌های رادیکال^۱ استفاده می‌شود. در این راستا، ترت-بوتانول^۲ (TBA) یکی از پر استفاده‌ترین رباینده‌ها برای به دام انداختن رادیکال‌های $\bullet OH$ است [۱۴۲-۱۴۵].

با این وجود، طبق تحقیقات انجام شده، در بسیاری از موارد، اعتقاد بر این است که رادیکال‌های فعال فراوان که از طریق تجزیه O_3 تولید می‌شوند، نقش تعیین‌کننده‌ای در حذف و معدنی‌سازی ترکیبات دارند [۱۰۲، ۱۰۹، ۱۴۶، ۱۴۷].

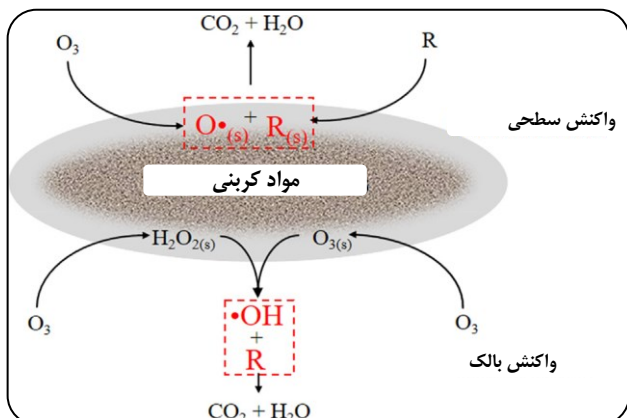
مکانیسم فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی توسط اکسیدهای فلزی (مانند Al_2O_3 ، MgO ، $FeOOH$ ، $AlOOH$) توسط محققان قبلی ارائه شده است، که می‌تواند به شرح زیر خلاصه شود (معادلات ۱۴ تا ۱۸). همچنین این مکانیسم‌های احتمالی در شکل ۱۰ نشان داده شده است. ابتدا، O_3 حل شده در محلول از بالک مایع به سطح کاتالیست منتقل می‌شود، سپس ترکیبات آلی و O_3 روی سطح کاتالیست جذب

(۱) Radical Scavengers

(۳) Initiator

(۲) Tert-butanol

(۴) Promoter



شکل ۱۲ - مسیرهای اصلی واکنش در فرآیند مواد کربنی/ازن‌زنی برای حذف ترکیبات آلی. R، ترکیب آلی؛ $R_{(s)}$ ، ترکیب آلی جذب شده؛ O_3 ، $O_{3(s)}$ جذب شده؛ H_2O_2 ، $H_2O_{2(s)}$ جذب شده؛ $O_{(s)}$ ، رادیکال‌های اکسیژن‌دار سطحی [۳۰].

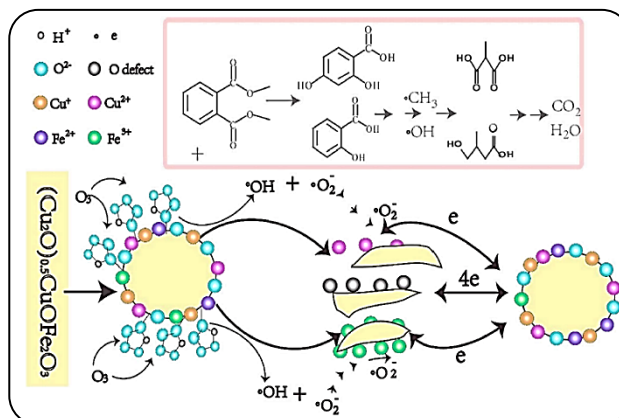
استفاده از فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی در مقیاس کامل و بزرگ در کنار همه موارد اشاره شده در بالا نیاز به تحقیقات و ارزیابی‌های بیشتری دارند.

تأثیر پارامترهای عملیاتی بر فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی تأثیر غلظت اولیه آلاینده

غلظت اولیه آلاینده‌ها نیز تأثیر مشخصی بر سیستم ازن‌زنی کاتالیستی دارد. افزایش غلظت آلاینده، راندمان تخریب آن را کاهش می‌دهد. دلیل این امر این است که آلاینده‌های بیشتر نه تنها به اکسیدان‌های بیشتری نیاز دارند، بلکه با مولکول‌های ازن برای مکان‌های واکنش روی سطح کاتالیست رقابت می‌کنند و در نتیجه توانایی کاتالیست در تسریع تجزیه ازن را کاهش می‌دهند [۱۵۷]. علاوه بر این، هنگامی که غلظت اولیه آلاینده‌ها زیاد باشد، اسید کوچک بیشتری تولید می‌شود و pH محلول کاهش می‌یابد که این امر مانع از تجزیه خود به خودی ازن می‌شود [۱۵۸، ۱۵۹]. بنابراین، برای آب‌های با سطوح آلودگی مختلف، هنگام انجام فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی برای تصفیه پیشرفته، زمان واکنش باید افزایش یابد. علاوه بر این، لازم است pH محلول در مقدار متوسط تنظیم شود.

تأثیر مقدار بارگذاری کاتالیست

مقدار کاتالیست عامل مهمی در تعیین اثر فرآیند تصفیه پساب است. به طور کلی، مقدار کاتالیست با اثر فرآیند تصفیه همبستگی مثبت دارد. با این حال، هنگامی که دوز به مقدار مشخصی می‌رسد، افزایش کاتالیست هیچ تأثیر آشکاری بر بهبود اثر تصفیه ندارد. از سوی دیگر، مقدار زیاد کاتالیست می‌تواند هزینه‌های عملیاتی را افزایش دهد. بنابراین، مشکل تنظیم دوز بهینه برای کاتالیست وجود دارد. در حال حاضر، هیچ فرمول نظری وجود ندارد که بتوان میزان کاتالیست را به طور دقیق محاسبه کرد. به عنوان مثال، وقتی MgO اکسیداسیون ازن رنگ‌های واکنشی را کاتالیز می‌کند، دوز بهینه 5 g/L است [۱۲۶].



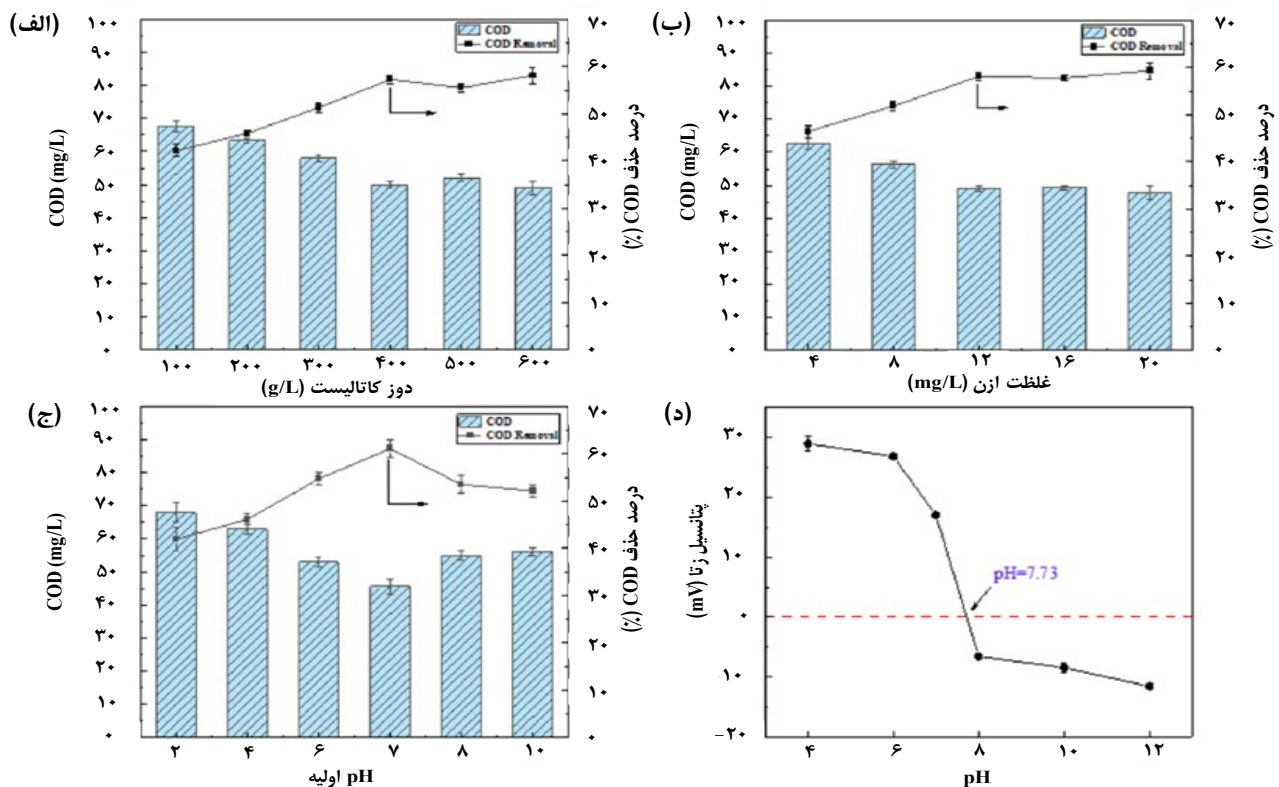
شکل ۱۱ - مکانیسم‌های واکنش زنجیره‌ای رادیکالی ازن‌زنی هتروژن بر روی نانوذرات $CuFeO$ در گیر با چرخه‌های $Fe(III)/Fe(II)$ و $Cu(II)/Cu(I)$ [۱۴۸].

مکانیسم احتمالی فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی با استفاده از مواد کربنی به عنوان کاتالیست هتروژن یک سیستم سه فاز است که شامل واکنش‌های متعددی مانند جذب مواد آلی و/یا O_3 بر روی سطح، تشکیل رادیکال‌های سطحی و در ادامه آن واکنش‌های سطحی و واکنش‌ها در بالک محلول می‌باشد. همانطور که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، به طور کلی، مواد کربنی در ابتدا O_3 را روی سطح خود جذب می‌کنند، که در آن مواد به عنوان آغازگر برای بهبود و پیش‌بردن واکنش تجزیه O_3 به منظور تولید رادیکال‌های $\cdot OH$ و برخی دیگر از گونه‌های فعال عمل می‌کنند، یا مولکول‌های O_3 جذب شده با گروه‌های سطحی واکنش می‌دهند تا هیدروژن پراکسید (H_2O_2) را تشکیل دهند. این ترکیبات سپس با O_3 در بالک محلول واکنش داده و رادیکال‌های $\cdot OH$ تولید می‌کنند [۱۵۵]. در نهایت، ترکیبات توسط O_3 اکسید شده و اکسیدکننده‌هایی مانند رادیکال‌های $\cdot OH$ را ایجاد می‌کنند.

با این حال، همچنین نتیجه گرفته شده است که تجزیه ازن توسط کربن فعال ممکن است یک فرآیند کاتالیستی نباشد. از آنجا که اکسیداسیون گروه‌های بازی بر روی کربن فعال توسط O_3 باعث کاهش خواص کاتالیستی آن می‌شود [۱۵۶]، کربن فعال به عنوان یک کاتالیست عمل نکرده بلکه به عنوان آغازگر (یا پیش برنده) برای تجزیه O_3 و تشکیل رادیکال‌های $\cdot OH$ عمل می‌کند.

موضوع دیگر این است که سایت‌های بازی (قلیایی) لوئیس در مواد کربنی نقش مهمی در تجزیه O_3 ایفا می‌کنند، که با مکانیسم فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی با استفاده از اکسیدها به عنوان کاتالیست سازگار نیست، چرا که در این مکانیسم سایت‌های اسیدی لوئیس مراکز فعال برای تجزیه O_3 هستند.

در مجموع، فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی یک فناوری امیدوارکننده برای تصفیه آب و فاضلاب است. با این حال، به دلیل رقابت با واکنش‌های دیگر در این سیستم پیچیده، تصفیه پسماندها، مشکلات واکنش‌های سطحی، تولید نسبی کم رادیکال‌های آزاد و بازدهی بهره‌برداری از O_3 ، و همچنین عدم درک دقیق مکانیسم‌ها،



شکل ۱۳ - تأثیر پارامترهای عملیاتی سیستم ازن‌زنی کاتالیستی بر تصفیه پساب آلی شور: دوز کاتالیست $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PEC-CaxOy}$ (الف)، غلظت O_3 (ب)، pH اولیه (ج) و pHpzc (د) [۴۳].

واکنش بین سطح کاتالیست و فاز محلول را بهبود بخشد. هنگامی که دوز کاتالیست‌ها به 600 g/L افزایش یافت، میزان حذف COD افزایش بیشتری نیافت، که نشان می‌دهد کاتالیست‌های اضافی قادر به بهبود بیشتر میزان حذف COD در زمانی که غلظت O_3 سیستم محدود بود، نبودند. در طول تصفیه پساب آلی شور، سطح قابل دسترس کاتالیست‌های $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PEC-CaxOy}$ به دلیل افزایش مداوم آنها کاهش یافت. در نتیجه، دوز ایده‌آل کاتالیست برای تصفیه پساب آلی شور، 400 g/L تعیین شد.

تأثیر pH محلول

pH محلول عامل بسیار مهمی است. از یک سو، pH محلول تأثیر مهمی بر نحوه واکنش و سینتیک واکنش ازن در محلول آبی دارد. وقتی pH در محلول آبی نسبتاً پایین باشد، مولکول‌های ازن فقط به صورت انتخابی با گروه‌های الکترون‌دوست خاص، گروه‌های پروتوفیل و گروه‌های افزایشی دوقطبی روی سطح ترکیبات واکنش می‌دهند [۳۱]. وقتی pH محلول آبی قلیایی باشد، ازن می‌تواند تجزیه شود و OH^\bullet با عملکرد اکسیداسیون بالا تولید کند [۳۱]. از سوی دیگر، pH تأثیر زیادی بر خواص سطحی اکسیدهای فلزی دارد. گروه‌های هیدروکسیل تولید شده روی سطح اکسیدهای فلزی در محلول، تحت شرایط pH مختلف، واکنش‌های متفاوتی نشان می‌دهند.

اما، وقتی SnO_2 فرآیند ازن‌زنی پساب حاوی الکل ملاس را کاتالیز می‌کند، دوز بهینه $2/5 \text{ g/L}$ است [۱۶۰]. جذب شیمیایی ROCs روی سطح کاتالیست‌ها به طور گسترده به عنوان یک مرحله مهم در فرآیند کاتالیستی پیشنهاد شده است. ROCهای جذب شده متعاقباً توسط O_3 یا OH^\bullet تخریب شدند. محققان کشف کردند که افزایش دوز نانو کاتالیست ZnO ، سرعت ازن‌زنی تری کلروفلور را افزایش می‌دهد. در طول فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن، سرعت تجزیه O_3 و از این رو ایجاد OH^\bullet روی سطح ZnO افزایش یافت. افزایش غلظت کاتالیست، تعداد مکان‌های واکنش‌پذیر را برای واکنش کاتالیستی بهبود بخشید [۴۰]. علاوه بر این، لیو و همکاران [۴۳] $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pectin-CaxOy}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PEC-CaxOy}$) را به عنوان کاتالیست برای بهبود تصفیه پساب آلی شور با ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن تولید کردند. برای کاتالیست‌های $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PEC-CaxOy}$ سنتز شده در شرایط بهینه، نرخ حذف COD (۶۲٪) بسیار بیشتر از ازناسیون به تنهایی (۳۳٪) بود. شکل ۱۳ تأثیر دوز کاتالیست بر تصفیه پساب آلی شور را نشان می‌دهد. هنگامی که دوز کاتالیست $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PEC-CaxOy}$ از 100 g/L به 400 g/L افزایش یافت، میزان حذف COD از ۴۱٪ به ۵۹٪ افزایش یافت. تجزیه O_3 و تولید بیشتر گونه‌های فعال اکسیژن توسط نتایج اثبات شد. این مورد نشان می‌دهد که افزایش دوز کاتالیست‌ها ممکن است مکان‌های فعال بیشتری را فراهم کند و

و شرایط pH بالاتر آن را مطلوب‌تر کرد (شکل ۱۴ ج). فرض بر این بود که گونه فعال غالب در اکسیداسیون کاتالیستی نیست، زیرا افزودن t-بوتانول (TBA) بر فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی با MnOx/GAC تأثیری نداشت (شکل ۱۴ د). جذب ریزآلاینده‌های آلی روی کاتالیست MnOx/GAC یک مرحله حیاتی بود که تأثیر مستقیمی بر راندمان اکسیداسیون کاتالیستی داشت. انتظار می‌رفت که آلاینده‌های آلی مقاوم روی سطح کاتالیست بیشتر تخریب شوند [۱۶۴].

تأثیر دما

دما نیز نقش مهمی در فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی دارد. تغییر دمای واکنش می‌تواند فرآیند اکسیداسیون کاتالیست شده با ازن را تقویت یا مختل کند. سرعت واکنش شیمیایی با افزایش دما افزایش می‌یابد، اما دمای خیلی بالا نیمه عمر و حلالیت ازن را در محلول آبی کاهش می‌دهد. هنگامی که از ژئولیت Y به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود، میزان تخریب فنل در دمای ۲۷۸ K حدود ۸۵٪ است، در حالی که میزان تخریب فنل در دمای ۲۹۳ K به حدود ۹۵٪ افزایش می‌یابد [۱۶۵]. چن^۵ [۱۶۶] گزارش داد که دمای پایین برای انحلال ازن مساعد است. این سیستم در دمای ۴۰ °C میزان حذف COD و TOC بالاتری دارد و با افزایش دما، میزان حذف کاهش می‌یابد. در مطالعه مهرجویی^۶ و همکاران [۱۶۷]، مشخص شد که میزان حذف هیدرواکزالیک اسید با افزایش دمای واکنش از ۱۰ °C به ۵۰ °C افزایش می‌یابد. با این حال، میزان حذف در دمای ۷۰ °C کمتر از ۵۰ °C است. نتایج مشابهی نیز در مطالعه شیونگ^۷ و همکاران یافت شد [۱۶۸]. وقتی دما به تدریج به ۴۰ °C افزایش می‌یابد، میزان حذف COD از ۷۲/۳٪ به ۹۰/۵٪ افزایش می‌یابد. با این حال، وقتی دما همچنان افزایش می‌یابد، میزان حذف COD کاهش می‌یابد. دما متناسب با نرخ انتقال جرم است و واکنش سرعت می‌گیرد. با این حال، وقتی دما خیلی بالا باشد، نرخ تجزیه ازن خیلی سریع است که منجر به کاهش ازن موجود و کاهش اثر اکسیداسیون کاتالیستی می‌شود.

کاربرد فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی به منظور تخریب آلاینده‌های

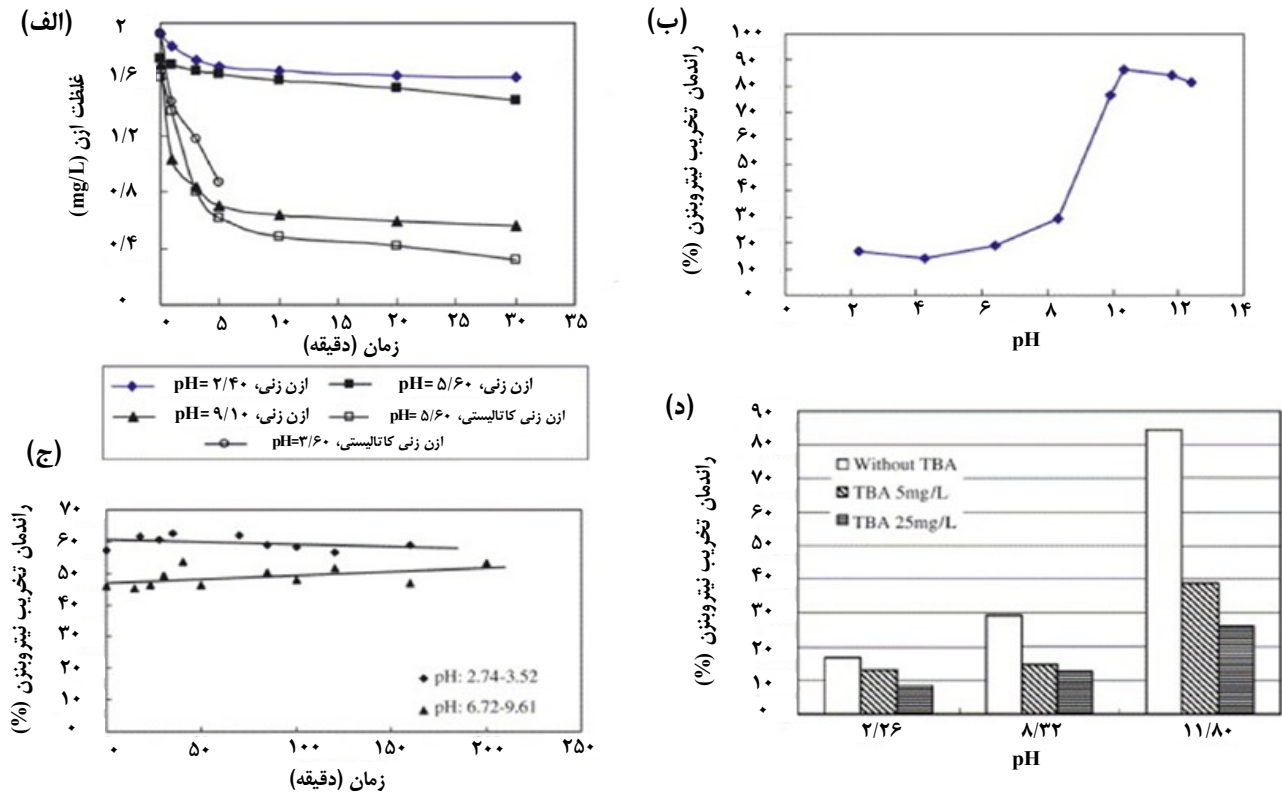
آلی سمی

فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن نتایج بسیار خوب و دلگرم‌کننده‌ای در تخریب مؤثر آلاینده‌های آلی مقاوم در تصفیه آب و پساب نشان داده است. این فرآیند ویژگی‌های اکسیدکنندگی شدید ازن را با فعالیت کاتالیستی کاتالیست‌های جامد ترکیب می‌کند و تولید گونه‌های فعال اکسیژن مانند OH[•] را افزایش می‌دهد که به طور مؤثری آلاینده‌های آلی را از بین می‌برد.

سوی^۱ و همکاران [۱۶۱] اکسیداسیون اگزالیک اسید را توسط ازن با استفاده از FeOOH در شرایط pH محلول ۴ تا ۷ کاتالیز کردند. FeOOH می‌تواند به طور مؤثر اگزالیک اسید را در محلول در هر دو شرایط اسیدی و خنثی تجزیه کند. هر دو Me-OH خنثی و Me-OH²⁺ تشکیل شده روی سطح اکسیدهای فلزی، گروه‌های فعال در واکنش‌های کاتالیستی هستند که می‌توانند به طور مؤثر تجزیه مولکول‌های ازن در محلول را افزایش داده و OH[•] تولید کنند. ژائو^۲ و همکاران [۱۶۲] دریافتند که pH اولیه محلول اثرات قابل توجهی بر غلظت گاز انتهایی، ازن باقیمانده، میزان استفاده از ازن، چگالی گروه هیدروکسیل روی سطح کاتالیست و OH[•] در محلول دارد. هنگامی که pH اولیه محلول از ۲/۸۹ به ۸/۸۳ افزایش یافت، نرخ تخریب نیتروبنزن به طور قابل توجهی افزایش یافت. در طول واکنش، pH محلول و pH_{PZC} روی سطح کاتالیست تغییر کرد. این نتیجه تشکیل محصولات جانبی اسیدی و واکنش یون‌های H⁺ و OH⁻ روی سطح سرامیک‌های لانه زنبوری است. pH اولیه محلول، مقدار pH_{PZC} سطح کاتالیست را تعیین می‌کند. چگالی و خواص گروه‌های هیدروکسیل روی سطح کاتالیست تحت تأثیر pH نهایی محلول و pH نهایی سطح کاتالیست قرار می‌گیرند. آنها درجه تخریب نیتروبنزن در محلول و تشکیل محصولات جانبی را تعیین می‌کنند. pH محلول در ازن‌زنی کاتالیستی حیاتی است زیرا انتقال جرم و تخریب O₃ را کنترل می‌کند. در pH بالا، فرآیند واکنش از یک مسیر رادیکالی پیروی می‌کند و OH[•] اضافی تولید می‌کند، اما در pH پایین‌تر، از یک مسیر واکنش مستقیم انتخابی پیروی می‌کند و OH[•] کمتری تولید می‌کند. در نتیجه، افزایش pH محلول برای افزایش تجزیه O₃ به OH[•]، که باعث بهبود تجزیه ROCها می‌شود، منجر به اصلاح بهتر TOC در مقادیر pH بالاتر می‌شود [۴۲]. بار گروه‌های OH سطحی در تماس کاتالیست/محلول نیز تحت تأثیر pH قرار می‌گیرد. pH بالاتر محلول، اثربخشی کاتالیست Cu/Al₂O₃ لانه زنبوری را در طول ازن‌زنی آلکلر^۳ بهبود می‌بخشد. نشان داده شده است که pH بالاتر، مسیر واکنش OH[•] را برای رنگ‌زدایی متیلن بلو تقویت می‌کند [۱۶۳]. علاوه بر این، ما^۴ و همکاران [۱۶۴] بررسی کردند که چگونه pH بر ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن با MnOx/GAC تأثیر می‌گذارد. نیتروبنزن به عنوان آلاینده آلی مدل انتخاب شد. مشخص شد که در ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن با MnOx/GAC، راندمان تجزیه نیتروبنزن در شرایط pH پایین (pH 2.74-3.52) (شکل ۱۴ الف) بهتر از شرایط pH بالا (pH 6.72-9.61) (شکل ۱۴ ب) است. این نتیجه‌گیری با نتیجه فرآیند ازن‌زنی به تنهایی متفاوت بود، که در آن pH بالاتر به دلیل تولید رادیکال هیدروکسیل، تأثیر مفیدی بر تخریب نیتروبنزن داشت. افزودن کاتالیست MnOx/GAC تجزیه O₃ را افزایش داد

(۱) Sui
(۳) Alachlor
(۵) Chen
(۷) Xiong

(۲) Zhao
(۴) Ma
(۶) Mehrjouei



شکل ۱۴ - (الف) چگونگی تأثیر pH بر تجزیه O_3 ۱ گرم کاتالیست در دمای $16^\circ C$. (ب) تأثیر pH بر ازن زنی کاتالیز شده توسط $MnOx$ و GAC . دوز O_3 : 4 mg/L . کاتالیست: 5 g ؛ غلظت اولیه نیتروبنزن: $37/4 \text{ } \mu\text{g/L}$ ؛ دما: $23^\circ C$. (ج) تأثیر pH بر ازن زنی در طول تجزیه نیتروبنزن. 3 mg/L O_3 ؛ $38/2$ - $35/6 \text{ } \mu\text{g/L}$ نیتروبنزن در ابتدا؛ دما: $23^\circ C$. (د) تأثیر TBA بر روش ازن زنی مورد استفاده برای حذف نیتروبنزن. 3 mg/L O_3 ؛ $38/2$ - $35/6 \text{ } \mu\text{g/L}$ نیتروبنزن در ابتدا؛ دما: $23^\circ C$.

دارویی به میزان زیادی افزایش یافت. تجزیه کامل ترکیب دارویی در پساب مصنوعی در مدت زمان ۱ دقیقه، در صورتی که دوز O_3 برابر با $188/10 \text{ mg/h}$ بود، حاصل شد. به دلیل در دسترس بودن مواد آلی طبیعی، دوز O_3 برابر با $222/30 \text{ mg/h}$ برای از بین بردن ترکیبات دارویی در آب‌های سطحی و پساب مورد نیاز بود. مشخص شد که فرآیند ازن-زنی دارای سینتیک کاملاً مرتبه دوم است، در حالی که سینتیک مرتبه اول برای O_3 و ترکیبات دارویی وجود دارد. از آنجا که O_3 ثابت‌های سرعت بزرگتری دارد و با طیف وسیع‌تری از داروها دارای برهمکنش است، به نظر می‌رسد که برای تصفیه ترکیبات دارویی به طور قابل توجهی کارآمدتر از کلر و دی‌اکسید کلر باشد. پس از تصفیه با O_3 ، کاهش سمیت محلول‌های آبی حاوی داروهای مورد بررسی مشاهده شد. پس از ازن‌زنی با غلظت ورودی O_3 برابر با $550 \times 10^{-5} \text{ g/L}$ ، آنتی‌بیوتیک‌ها، استروژن‌ها و ترکیبات دارویی خنثی، کاهش 66% در سمیت نشان دادند [۱۷۰]. علاوه بر این، پس از واکنش با پرمنگنات یا فرات، $MnOx/biochar$ و $FeOx/biochar$ حاصل، طبق گفته تیان^۴ و همکاران [۱۷۱]، فعالیت ازن‌زنی کاتالیستی بالایی را نشان دادند.

مطالعه‌ی قربانی و مهریزاد^۱ [۱۶۹] به بررسی اثربخشی نانوذرات اکسید روی در ازن‌زنی کاتالیستی ۴-کلرو-۲-نیتروفنول^۲ و تأثیر pH بر ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن پرداخت. استفاده از O_3 با کاتالیست ZnO منجر به تبدیل $98/7\%$ از ماده ۴-کلرو-۲-نیتروفنول در مدت زمان ۵ دقیقه می‌شود. علاوه بر این، نشان داده شد که در ازن‌زنی کاتالیستی ZnO ، راندمان تخریب ۴-کلرو-۲-نیتروفنول در pH پایین بهتر از pH بالا بود. این نتیجه با ازن‌زنی به تنهایی سازگار نبود، زیرا افزایش pH تأثیر مطلوبی بر تخریب ۴-کلرو-۲-نیتروفنول داشت. ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن ۴-کلرو-۲-نیتروفنول منجر به افزایش یون‌های نیترات در محلول نمونه آب شد. در $pH=3$ ، ازن‌زنی کاتالیستی با استفاده از نانوذرات ZnO پس از ۳۰ دقیقه، mg/L $7/08$ نیترات و $54/9\%$ کربن آلی کل تولید کرد [۱۶۹]. علاوه بر این، آلمومانی^۳ و همکاران [۱۷۰] اکسیداسیون چندین آنتی‌بیوتیک، استروژن، ترکیبات اسیدی و خنثی را با O_3 در پساب مصنوعی، آب‌های سطحی و پساب بررسی کردند. در فرآیندهای اکسیداسیون، O_3 اکثر ترکیبات دارویی مورد بررسی در محلول‌های آبی را به شدت از بین می‌برد. با افزایش دوز اولیه O_3 و pH الکترولیت، میزان تجزیه ترکیب

(۱) Gharbani and Mehrizad

(۲) 4-chloro-2- nitrophenol

(۳) Almomani

(۴) Tian

جدول ۱ - حذف آلاینده‌های آلی توسط سیستم ازن‌زنی کاتالیستی [۳۵].

مرجع	راندمان حذف	آلاینده آلی	کاتالیست
[172]	۷۸/۷۸٪ در مدت ۲۰ دقیقه حذف TOC: ۴۲/۳۷٪ در مدت ۲۰ دقیقه	هگزازینون ^۱	Fe/Ce bimetallic metal-organic framework (FeCe-MOF) (FeCe@C-600)
[173]	۸۸٪ در مدت ۲۰ دقیقه	رنگزای ری اکتیو مشکی ^۲ (RB5)	Ag-Ce-O
[169]	۹۸/۷٪ در مدت ۵ دقیقه	۴-کلرو-۲-نیتروفتول	Nanosized ZnO
[171]	۸۳٪ در مدت ۳۰ دقیقه ۱۰۰٪ در مدت ۳۰ دقیقه	آترازین	MnOx/biochar FeOx/biochar
[174]	۹۷٪ در مدت ۳۰ دقیقه	سیپروفلوکساسین ^۳ (CIP)	Metal-organic framework (MOF) composites (Fe ₃ O ₄ / CeZrUiO-66)
[175]	۹۷٪ در مدت ۱۵ دقیقه	سفیکسیم ^۴ (CFX)	Fe-based nanohybrids derived from MIL-53 (Fe)
[176]	۲۵/۶ - ۵۶/۷٪ در مدت ۶۰ دقیقه	نورفلوکساسین ^۵	Metal-organic frameworks (MOFs) ZIF-67-derived Co ₃ O ₄ -C@FeOOH composite
[46]	۹۵/۸٪ در مدت ۴۰ دقیقه ۹۹/۸٪ در مدت ۴۰ دقیقه	آترازین	CuO-CeO ₂ loaded attapulgite (CCA) CuO-CeO ₂ -activated carbon-loaded attapulgite (CCAA)
[177]	۹۹٪ در مدت ۴۰ دقیقه	p-نیتروفتول ^۶ (PNP)	Cobalt-doped nickel disulfide (Co-Ni ₃ S ₂)
[178]	۸۰٪ در مدت ۲ دقیقه	سولفادیازین ^۷ (SDZ)	FeOx/PAC
[179]	۱۰۰٪ در مدت ۱۲ دقیقه	ایبوپروفن ^۸	Nb ₂ O ₅
[180]	۹۹/۹۹٪ در مدت ۴۰ دقیقه	نیتروبنزن ^۹ (NB)	Mn-Fe/ZSM-5
[181]	۸۱٪ در مدت ۳۰ دقیقه	p-هیدروکسی بنزوئیک اسید ^{۱۰} (p-HBA)	MnNx loaded Carbon- Silica-Framework (MnNx-CSF)

ازن‌زنی فعال شده حاوی MnOx/biochar و FeOx/biochar کاهش یافت. بیوجارهای^{۱۲} حاوی منگنز و آهن پتانسیل بالایی برای ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن آب آلوده دارند [۱۷۱]. در این قسمت، اطلاعات کاملی از نتایج تحقیقات انجام شده در زمینه استفاده از فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی به منظور تخریب آلاینده‌های آلی سمی در پساب ارائه شده است. جدول ۱ کاربردهای فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن را برای تخریب مؤثر آلاینده‌های آلی مقاوم نشان می‌دهد. همچنین، چهار دسته از مهم‌ترین آلاینده‌های آلی که بیشترین نقش را در آلودگی پساب صنایع مختلف دارند و کاربرد فرآیند ازن‌زنی کاتالیستی در تخریب آن‌ها بررسی و نتایج به دست آمده در قالب جداول مختلف ارائه شده است.

فنونها

فنونها یک آلاینده رایج در پساب هستند که اغلب در پساب بخش‌های صنعتی مختلفی مانند کاغذسازی، پالایشگاه نفت، سنتز رنگ، گازی‌سازی زغال سنگ، تولید کک و صنایع داروسازی یافت می‌شوند [۱۸۲-۱۸۴]. این آلاینده‌ها تأثیر مضر بر سلامت انسان و اکوسیستم‌ها دارند.

O₃ در pH=7.0 از ۴۸٪ آترازین^{۱۱} را در ۳۰ دقیقه حذف کرد، اما در سیستم‌های ازن‌زنی کاتالیستی هتروژن با استفاده از MnOx/biochar و FeOx/biochar، راندمان فرآیند ازن‌زنی به ترتیب به ۸۳٪ و ۱۰۰٪ بهبود یافت. آزمایش به دام انداختن رادیکال‌ها و آنالیز رزونانس پارامغناطیسی الکترون (EPR) نشان داد که گونه اکسیدکننده غالب •OH است. کل سایت‌های اسیدی لوئیس روی MnOx/biochar و FeOx/biochar به ترتیب ۳/۵ و ۴/۱ برابر بیشتر از سایت‌های روی biochar فرآوری نشده بود که منجر به بهبود جذب O₃ و سپس تجزیه به •OH شد. اسکن‌های ولتامتری چرخه‌ای، انتقال الکترون از طریق جفت‌های اکسایش-کاهش روی MnOx/biochar و FeOx/biochar را نشان داد که به افزایش ظرفیت کاتالیستی کمک کرد. مسیرهای تخریب آترازین در سامانه‌های ازن‌زنی MnOx/biochar و FeOx/biochar پیشنهاد گردید که به ترتیب موجب دستیابی به بازدهی دکلره شدن ۳۴/۶٪ و ۴۴/۸٪ در مدت زمان ۳۰ دقیقه واکنش شدند. این مقادیر به ترتیب ۴/۱ و ۵/۳ برابر بیشتر از فرآیند ازن‌زنی خالص بودند. پس از ۱۲ ساعت واکنش، سمیت حاد محصولات اکسیداسیون آترازین از ۳۸/۳٪ در سیستم ازن‌زنی تنها به ۱۴/۵٪ و ۶/۳٪ در سیستم‌های

(۱) Hexazinone
(۲) Ciprofloxacin
(۳) Norfloxacin
(۴) Sulfadiazine
(۵) Nitrobenzene
(۶) Atrazine

(۷) Reactive Black 5
(۸) Cefixime
(۹) P-nitrophenol
(۱۰) Ibuprofen
(۱۱) P-Hydroxybenzoic Acid [4-Hydroxybenzoic acid]
(۱۲) Biochars

جدول ۲ - حذف ترکیبات فنولی توسط سیستم ازن زنی کاتالیستی (SO: ازن زنی تنها؛ CO: ازن زنی کاتالیستی) [۳۰].

مرجع	راندمان حذف	شرایط آزمایشگاهی	کاتالیست	آلاینده
[182]	حذف: TOC %۱۱ SO; %۲۰ CO	pH: ۷; C ₀ : ۴۰۰ mg/L; [O ₃]: ۰/۳۰۴ g/L h; ۶۰ دقیقه: زمان واکنش	FeMgO/CNT	فنول ^۱
[185]	حذف فنول %۵۸/۲ SO; %۹۵/۴ CO	pH: ۶/۲۵; C ₀ : ۰/۲ g/L; [O ₃]: ۱۴±۱ mg/L; ۳۰ دقیقه: زمان واکنش	Biochar	فنول
[66]	حذف: TOC %۱۶ SO; %۸۴ CO	pH: ۶/۸; C ₀ : ۵۰ mg/L; [O ₃]: ۵۰ mg/L; ۰/۱ L/min: نرخ جریان ۶۰ دقیقه: ۲۵ °C	MnO ₂ /rGO-B	۴-نیتروفنول ^۲
[165]	حذف فنول %۵۸/۰ SO; %۸۷/۵ CO	pH: ۴/۱۷ g/L; C ₀ : ۱۰۰ mg/L; [O ₃]: ۰/۳۰ mg/min; ۲۰ °C: زمان واکنش ۴۵ دقیقه	زنولیت Y	فنول
[186]	حذف فنول %۳۸/۹ SO; %۵۵/۲ CO	pH: ۶/۵; C ₀ : ۳۰۰ mg/L; [O ₃]: ۰/۷۵ mg/min; ۱/۰ g/L: کاتالیست ۲۰ °C; ۶۰ دقیقه	NiFe ₂ O ₄	فنول
[187]	حذف فنول %۳۵/۹ SO; %۷۰/۱ CO	pH: ۶/۸; C ₀ : ۱۰۰ mg/L; [O ₃]: ۳/۶ mg/min; ۰/۰۴ g/L: کاتالیست زمان واکنش ۱۰ دقیقه	MgO	فنول
[188]	حذف: TOC %۳۶/۲ SO; %۹۱/۱ CO	pH: ۷; C ₀ : ۲۵ mg/L; [O ₃]: ۲ mg/min; ۰/۱ g/L: کاتالیست ۹۰ دقیقه: زمان واکنش	α-MnO ₂ -50	۴-نیتروفنول
[135]	حذف: TOC %۳۰ SO; %۹۶ CO	pH: ۶/۲; C ₀ : ۲۰ mg/L; [O ₃]: ۱۲ mg/L; ۰/۱ g/L: کاتالیست ۶۰ دقیقه: زمان واکنش	CeO ₂ -OCNTs	فنول

برای تخریب آفت کش ها به کار گرفته شده است. جدول ۳ تخریب آفت کش ها توسط فرآیند ازن زنی کاتالیستی با استفاده از کاتالیست های مختلف را به طور خلاصه نشان می دهد.

رنگزها

رنگزها معمولاً حاوی ساختارهای مولکولی آروماتیک هستند که منجر به پایداری ساختاری، عدم تجزیه پذیری زیستی و سمیت در طبیعت می شود. رهاسازی مواد شیمیایی به درون آب ها می تواند تهدیدی جدی برای سلامت انسان و اکوسیستم ها باشد. ازن زنی، به ویژه فرآیند ازن زنی کاتالیستی، پتانسیل استفاده برای تخریب رنگزها در آب و پساب را دارد که در جدول ۴ خلاصه شده است.

ترکیبات دارویی

ترکیبات دارویی آلاینده های نوظهوری هستند که در سال های اخیر توجه گسترده ای را به خود جلب کرده اند. در میان آنها، داروها، به ویژه آنتی بیوتیک ها، نگران کننده ترین آلاینده ها هستند که به طور گسترده

به دلیل مقاومت آن ها در برابر تجزیه زیستی و سمیت در محیط طبیعی، به فناوری مؤثر برای حذف این آلاینده ها نیاز است. روش های متعددی مانند ازن زنی کاتالیستی، O₃/UV، O₃/H₂O₂، O₃ همراه با تصفیه زیستی و برخی دیگر از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، به طور گسترده برای حذف فنول ها از آب و پساب به کار گرفته شده اند. در میان این فرآیندها، فرآیند ازن زنی کاتالیستی عملکرد خوبی نشان داده است و بسیاری از کاتالیست ها از جمله اکسیدهای فلزی، مواد معدنی، مواد کربنی و فلزات روی پایه ها در سیستم ازن زنی به منظور افزایش تخریب فنول ها استفاده شده اند. جدول ۲ خلاصه ای از حذف فنول ها توسط سیستم ازن زنی کاتالیستی را نشان می دهد.

آفت کش ها

با توسعه کشاورزی، تولید و استفاده از آفت کش ها در حال افزایش است که منجر به تخلیه پساب حاوی آفت کش ها به محیط زیست می شود و مشکلات آلودگی زیست محیطی بیشتری را ایجاد می کند. به عنوان یک تکنولوژی تصفیه جایگزین، فناوری ازن زنی کاتالیستی

(۱) Phenol

(۲) 4-nitrophenol

جدول ۳ - حذف آفت‌کش‌ها توسط سیستم ازن‌زنی کاتالیستی (SO: ازن‌زنی تنها؛ CO: ازن‌زنی کاتالیستی) [۳۰].

مرجع	راندمان حذف	شرایط آزمایشگاهی	کاتالیست	آلاینده
[189]	حذف آترازین %۳۵/۳ SO; %۹۸/۵ CO	نرخ: C_0 : ۵ mg/L; [O ₃]: ۱۰/۸ mg; ۳۰ دقیقه	Zero-valent iron (ZVI)	آترازین
[190]	حذف آترازین %۲۷ SO; %۹۸ CO	C_0 : ۵ μM; [O ₃] ₀ : ۳ mg/L; ۱۰ دقیقه	tourmaline	آترازین
[71]	حذف: TOC %۲۸ SO; %۹۰ CO	C_0 : ۸۰ mg/L; [O ₃]: ۳۰ mg/L, ۴۰ دقیقه; ۲۰ °C	CoO _x /MZIW	۲،۴-دی‌کلروفنوکی‌استیک اسید ^۱ (2,4-D)
[125]	حذف: TOC %۲۸/۵ SO; %۵۶ CO	C_0 : ۱۰ μM; [O ₃]: ۱۰ mg/min; ۳۰ دقیقه	TiO ₂	آترازین
[191]	حذف آترازین %۶۳/۱۵ SO; %۹۲/۹۱ CO	C_0 : ۲ mg/L; [O ₃]: ۵ mg/min; ۱۵ دقیقه	oxygen functionalized graphitic carbon nitride (O@g-C ₃ N ₄)	آترازین
[192]	حذف: TOC %۳۴ SO; %۷۲ CO	C_0 : ۱۰ mg/L, [O ₃]: ۵۰ mg/h; زمان واکنش ۶۰ دقیقه	Fe-Ni/AC	۲،۴-دی‌کلروفنوکی‌استیک اسید (2,4-D)
[193]	حذف: TOC %۱۲/۷ SO; %۳۷/۳ CO	[O ₃]: ۶۰ mL/min; زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه	Pr ₆ O ₁₁ /SiO ₂ @Fe ₃ O ₄	استوکلر ^۲

جدول ۴ - حذف رنگ‌ها توسط سیستم ازن‌زنی کاتالیستی (SO: ازن‌زنی تنها؛ CO: ازن‌زنی کاتالیستی) [۳۰].

مرجع	راندمان حذف	شرایط آزمایشگاهی	کاتالیست	آلاینده
[194]	حذف: COD %۴۰ SO; %۸۷/۲ CO حذف: AO7 (۲۵ دقیقه) %۷۶/۴ SO; %۹۶ CO	C_0 : ۱۰۰ mg/L; [O ₃]: ۱۰/۰۶ mg/min; ۱۲۰ دقیقه: زمان واکنش	CuAl ₂ O ₄	رنگزای اسید نارنجی ^۳ ۷ (AO7)
[195]	حذف: TOC %۲۶/۹ SO; %۵۰/۵ CO	C_0 = ۱۰۰ mg/L; [O ₃]: ۱/۵۳۳ g/h; ۱۰ دقیقه	nano-ZnO/perlite	رنگزای رمازول بلک ^۴ ۵ (RB5)
[196]	حذف: TOC %۴۰ SO; %۷۰ CO	C_0 : ۱۰۰ mg/L; [O ₃]: ۵ mg/L; ۶۰ دقیقه	Cu/SBA-15	رنگزای ری اکتیو نارنجی ^۵ ۴ (RO4)
[197]	حذف: COD %۹ SO; %۳۲/۵ CO	C_0 : ۵۰۰ mg/L, [O ₃]: ۰/۳۰ mg/min;	natural mineral brucite	رنگزای ری اکتیو قرمز بریلینت ^۶ (X-3B)
[69]	حذف: TOC %۴۸ SO; %۸۵ CO	C_0 : ۳۰۰ mg/L, [O ₃]: ۵۰ g/Nm ³ ; زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه	ceria-activated carbon composite (AC ₀ -Ce-O)	رنگزای ری اکتیو آبی ^۷ ۵ (RB5)

(۱) 2,4-dichlorophenoxyacetic acid

(۳) C. I. Acid Orange 7

(۵) Reactive Orange 4

(۷) CI Reactive Blue 5

(۲) Acetochlor

(۴) Remazol Black 5

(۶) Active Brilliant Red X-3B

ادامه جدول ۴

مرجع	راندمان حذف	شرایط آزمایشگاهی	کاتالیست	آلاینده
[198]	حذف COD: %۴۱ SO; %۵۷ CO	C ₀ : ۴۰۰ mg/L, [O ₃]: ۴/۴۴ mg/min; زمان واکنش ۹۰ دقیقه	Fe/activated carbon	کریستال ویولت ^۱
[199]	حذف TOC: %۱۸ SO; %۴۲/۵ CO	C ₀ : ۵۰ mg/L, [O ₃]: ۲ L/min;	Fe-Mn GAC	متیل نارنجی ^۲ (MO)

جدول ۵ - حذف ترکیبات دارویی توسط سیستم ازن زنی کاتالیستی (SO: ازن زنی تنها؛ CO: ازن زنی کاتالیستی) [۳۰].

مرجع	راندمان حذف	شرایط آزمایشگاهی	کاتالیست	آلاینده
[200]	حذف TOC: %۱۴/۹ (ST) SO; %۳۷/۶ (ST) CO; %۱۸/۷ (OFL) SO; %۴۷/۳ (OFL) CO; %۱۷/۸ (TC) SO; %۳۷/۷ (TC) CO;	C ₀ : ۵۰ mg/L; [O ₃]: ۰/۵ g/h,	nano-Mg(OH) ₂	سولفات تیازول ^۳ (ST) اوفلوکساسین ^۴ (OFL) تتراسایکلین ^۵ (TC)
[201]	حذف TOC: %۱۷ SO; %۳۵-۴۵ CO;	C ₀ : ۲۰ mg/L; [O ₃]: ۴/۰ mg/L;	FeOOH	ایبوپروفن
[110]	حذف TOC: %۲۳/۱ SO; %۴۹/۹ CO;	C ₀ : ۱۵ mg/L; [O ₃]: ۱۰۰ mg/h;	Fe-MCM-48	دیکلوفناک ^۶ (DCF)
[202]	حذف TOC: %۵۰ SO; %۷۳ CO;	C ₀ : ۱۵ mg/L, [O ₃]: ۳۸-۴۰ g/N m ³ , ۱۲۰ دقیقه	TiO ₂	ناپروکسن ^۷
[70]	حذف TOC: %۳۰ SO; %۸۴ CO;	C ₀ : ۴۰ mg/L, [O ₃]: ۳۰ mg/L, ۶۰ دقیقه	MnO _x /MA(mesoporous alumina)	فنازون ^۸ (PZ)
[158]	حذف TOC: %۲۴ SO; %۴۴ CO;	C ₀ : ۲۰ mg/L, [O ₃]: ۱۵ mg/min;	Ce _{0.1} Fe _{0.9} OOH	سولفامتازین ^۹ (SMT)
[64]	حذف TOC: %۱۶ SO; %۶۰ CO;	C ₀ : ۲۰ mg/L, [O ₃]: ۱۵ mg/min;	Fe ₃ O ₄ /Co ₃ O ₄	سولفامتوکسازول ^{۱۰} (SMX)
[203]	حذف TOC: %۳۰/۸ SO; %۶۱/۲ CO;	C ₀ : ۲۰ mg/L; [O ₃]: ۰/۴ mg/min, ۶۰ دقیقه	Manganese modified silicate ore (MnSO)	سیپروفلوکساسین ^{۱۱} (CIP)
[204]	حذف TOC: %۱۳ SO; %۴۲ CO;	C ₀ : ۱۰۰ mg/L; [O ₃]: ۴۸ mg/L, ۶۰ دقیقه	Fe/MFI zeolite	سیپروفلوکساسین (CIP)

(۱) Crystal Violet
(۳) Sulfathiazole
(۵) Tetracycline
(۷) Naproxen
(۹) Sulfamethazine
(۱۱) Ciprofloxacin

(۲) Methyl Orange
(۴) Ofloxacin
(۶) Diclofenac
(۸) Phenazone
(۱۰) Sulfamethoxazole

❖ رادیکال‌های OH[•] حاصل از تجزیه O₃ در فاز مایع، از طریق واکنش‌های اکسیداسیون متوالی، ناخالصی‌ها را به طور مؤثر تخریب می‌کنند.

❖ اکسیدهای فلزی به دلیل کارایی بالاتر نسبت به روش‌های سنتی ازن زنی، به‌طور گسترده به عنوان کاتالیست در فرآیند HCO استفاده می‌شوند.

❖ شرایط pH نقش تعیین‌کننده‌ای دارد؛ در pH بالا واکنش‌ها از مسیر رادیکالی با تولید بیشتر OH[•] دنبال می‌شوند، در حالی که در pH پایین واکنش‌ها عمدتاً مستقیم و انتخابی هستند.

❖ وجود آلاینده‌ها و گونه‌های معدنی متنوع در منابع آب واقعی، به دلیل رقابت برای مصرف گونه‌های فعال اکسیژن، می‌تواند بازده فرآیند HCO را کاهش دهد.

❖ توسعه کاتالیست‌های نوین مانند چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) و کامپوزیت‌های مشتق‌شده از آن‌ها، چشم‌انداز امیدوارکننده‌ای برای بهبود عملکرد فرآیند HCO فراهم کرده است.

همچنین، در این مطالعه، فرآیندهای ازن زنی کاتالیستی و مکانیسم‌های واکنش احتمالی با استفاده از کاتالیست‌های هموزن و هتروژن مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و به طور خلاصه توضیح داده شدند. تحقیقات متعددی در مورد ازن زنی کاتالیستی انجام شده است، با این حال، به نظر می‌رسد برخی از نتایج یا نتیجه‌گیری‌ها در مورد مکانیسم‌های کاتالیستی هنوز متناقض هستند و نیاز به بررسی بیشتر دارند. علاوه بر این، جنبه‌های زیر باید برای تعمیق درک مکانیسم‌های ازن زنی کاتالیستی و ارتقای کاربردهای آنها در نظر گرفته شوند.

❖ تأثیر pH: pH محلول تأثیر قابل توجهی بر فرآیند ازن زنی کاتالیستی دارد. با این حال، در بیشتر موارد، مقدار pH محلول واکنش کنترل نشده یا تغییرات pH در طول ازن زنی پایش نشده است، به عنوان مثال، پس از افزودن کاتالیست به محلول، مقدار pH ممکن است تغییر کند. علاوه بر تحقیقات آزمایشگاهی، تأثیر pH بر فرآیند ازن زنی کاتالیستی در ماتریس پساب واقعی نیز باید به دقت بررسی شود. علاوه بر این، بهینه‌سازی برخی دیگر از پارامترهای عملیاتی نیز برای کاربرد این فرآیند بسیار مهم است.

❖ نقش گونه‌های فعال: بسیاری از مطالعات تنها بر تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در سیستم متمرکز شده‌اند. نقش سایر گونه‌های فعال تشکیل شده در سیستم نیز باید در برخی موارد به طور کامل در نظر گرفته شود. علاوه بر این، آزمایش کوئچینگ همراه با سایر تکنیک‌های تشخیص، مانند رزونانس پارامغناطیس الکترون (EPR)، برای بررسی مکانیسم کاتالیستی مفیدتر خواهد بود.

❖ مرکز فعال کاتالیست: نتیجه‌گیری‌ها در مورد مرکز فعال کاتالیست گاهی اوقات متناقض بود. برخی از محققان معتقد بودند که سایت‌های اسید لوئیس، سایت‌های فعال برای تجزیه O₃ و تشکیل رادیکال‌های آزاد هستند، در حالی که برخی دیگر پیشنهاد کردند که سایت‌های بازی لوئیس نقش حیاتی در ازن زنی کاتالیستی دارند (به ویژه در مورد استفاده از ماده کربنی به عنوان کاتالیست). مرکز فعال واقعی نیاز به توضیح بیشتر دارد.

مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. بسیاری از مواد دارویی، آروماتیک بوده که به دلیل پایداری، تجمع زیستی، عدم تجزیه‌پذیری زیستی و سمیت، خطر بالقوه‌ای برای سلامت حیوانات و انسان دارند. فرآیندهای ازن زنی کاتالیستی برای تجزیه داروها در آب و پساب مؤثر هستند. تعدادی از مطالعات انجام شده در این زمینه، به طور خلاصه در جدول ۵ آورده شده است.

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، خلاصه‌ای جامع از تحقیقات و پیشرفت‌های انجام شده در مورد فرآیند ازن زنی کاتالیستی در قالب بخش‌های مختلف شامل تاریخچه، انواع فرآیندهای ازن زنی کاتالیستی، کاتالیست‌های هموزن و هتروژن پر کاربرد در این فرآیند، مکانیسم‌های فرآیند ازن زنی کاتالیستی هموزن و هتروژن، تأثیر پارامترهای عملیاتی (غلظت اولیه آلاینده، مقدار بارگذاری کاتالیست، pH محلول و دما) بر فرآیند و در نهایت کاربرد فرآیند ازن زنی کاتالیستی به منظور تخریب آلاینده‌های آلی سمی ارائه و مورد بحث قرار گرفت. در این راستا، نتایج این مطالعه مروری را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:

❖ فرآیند ازن زنی کاتالیستی، به‌ویژه ازن زنی کاتالیستی هتروژن (HCO)، توانایی بالایی در تجزیه آلاینده‌های آلی سمی و مقاوم نشان داده است. به عنوان مثال در مورد ترکیبات فنولی، همان طور که قبلاً نیز به آن اشاره شد، سیستم ازن زنی کاتالیستی هتروژن با استفاده از CeO₂-OCNTs به عنوان کاتالیست تحت شرایط بهینه منجر به حذف ۹۶٪ TOC پس از گذشت ۶۰ دقیقه شده است. همچنین در مورد آترازین به عنوان یک آلاینده آلی مقاوم که در عین حال یکی از مهم‌ترین سموم و آفت‌کش‌های کشاورزی می‌باشد، حذف ۹۸/۵٪ آن با استفاده از Zero-valent iron (ZVI) به عنوان کاتالیست در سیستم مذکور تحت شرایط بهینه پس از گذشت ۳۰ دقیقه حاصل شد. از طرف دیگر، ازن زنی کاتالیستی هتروژن رنگزای ری اکتیو آبی ۵ (RB5) با استفاده از ceria-activated carbon composite (AC₀-Ce-O) به عنوان کاتالیست در شرایط بهینه باعث حذف ۸۵٪ TOC در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه شد. در نهایت با استفاده از ازن زنی کاتالیستی هتروژن فنازون که یکی از ترکیبات دارویی مهم و پر کاربرد می‌باشد، میزان حذف ۸۴٪ TOC در شرایط بهینه پس از مدت زمان ۶۰ دقیقه به دست آمد.

❖ قابلیت اکسیدکنندگی قوی O₃ در ترکیب با فعالیت کاتالیستی مواد جامد منجر به افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH[•]) و تخریب مؤثر آلاینده‌ها می‌شود.

❖ سطح کاتالیست در فرآیند HCO نقش کلیدی در تجزیه O₃ به اکسیژن مولکولی و اتمی ایفا کرده و واکنش‌های انتخابی با آلاینده‌ها را تسهیل می‌کند.

سلامت انسان و اکوسیستم محسوب می‌شوند، باید استراتژی‌های کاهش احتمالی در کاربرد ازن‌زنی و تصفیه آب مبتنی بر ازن اتخاذ شود.

❖ ترکیب با سایر فرآیندهای تصفیه: ترکیب ازن با سایر فناوری‌های تصفیه به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. با این حال، اینکه چگونه ویژگی‌های سیستم ترکیبی، راندمان‌های تکی و کلی را افزایش یا محدود می‌کند و همچنین هزینه کل سیستم تصفیه در کاربرد عملی، نیاز به بررسی بیشتر دارد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا تشکر و قدردانی می‌نمایند. همچنین نویسندگان از حمایت پژوهشگاه رنگ از این پژوهش به شماره پروژه ۹۸۱۱۷۹۰۱۷ تشکر و قدردانی می‌نمایند.

❖ عملکرد کاتالیست: تاکنون، کاتالیست‌های مختلفی برای فرآیندهای ازن‌زنی کاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. با این حال، فرآیند سنتز برخی از کاتالیست‌ها بسیار پیچیده و شرایط سنتز بسیار سخت می‌باشد. به این ترتیب این کاتالیست‌ها برای تولید انبوه و کاربردهای صنعتی مناسب نبوده‌اند. علاوه بر این، اگرچه برخی از مواد عملکرد خوبی در سیستم ازن‌زنی کاتالیستی دارند، تحقیقات در مورد قابلیت استفاده مجدد و پایداری کاتالیست کافی نبوده است. بنابراین، کاتالیست‌های ارزان، پایدار و قابل استفاده مجدد باید توسعه یابند. از سوی دیگر، باید یک رویکرد سیستماتیک برای ارزیابی عملکرد کاتالیست ایجاد شود.

❖ راندمان استفاده از O_3 : راندمان پایین استفاده از O_3 نیز یک مشکل مهم برای کاربرد ازن‌زنی در تصفیه آب بود. ازن‌زنی کاتالیستی می‌تواند میزان استفاده از ازن را تا حدی بهبود بخشد، که نیاز به توجه بیشتر در تحقیقات آینده دارد.

❖ کاهش تشکیل DBPها: از آنجایی که ممکن است در طول فرآیند ازن‌زنی، ترکیبات DBP تشکیل شوند که تهدیدی جدی برای

مراجع

- [1] Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., [Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends](#), *Catalysis Today*, **147(1)**: 1-59 (2009).
- [2] Mahmoodi N.M., [Manganese Ferrite Nanoparticle: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Dye Degradation Ability](#), *Desalination and Water Treatment*, **53(1)**: 84-90 (2015).
- [3] Mahmoodi N.M., Arami M., [Modeling and Sensitivity Analysis of Dyes Adsorption onto Natural Adsorbent From Colored Textile Wastewater](#), *Journal of Applied Polymer Science*, **109(6)**: 4043-4048 (2008).
- [4] Mahmoodi N.M., Arami M., Limaee N.Y., Gharanjig K., Ardejani F.D., [Decolorization and Mineralization of Textile Dyes at Solution Bulk by Heterogeneous Nanophotocatalysis Using Immobilized Nanoparticles of Titanium Dioxide](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **290(1)**: 125-131 (2006).
- [5] Bagherzadeh S.B., Kazemeini M., Mahmoodi N.M., [A Study of the DR23 Dye Photocatalytic Degradation Utilizing a Magnetic Hybrid Nanocomposite of MIL-53\(Fe\)/CoFe₂O₄: Facile Synthesis and Kinetic Investigations](#), *Journal of Molecular Liquids*, **301**: 112427 (2020).
- [6] Bagherzadeh S.B., Kazemeini M., Mahmoodi N.M., [Preparation of Novel and Highly Active Magnetic Ternary Structures \(Metal-Organic Framework/Cobalt Ferrite/Graphene Oxide\) for Effective Visible-Light-Driven Photocatalytic and Photo-Fenton-like Degradation of Organic Contaminants](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **602**: 73-94 (2021).
- [7] Mahmoodi N.M., Bagherzadeh S.B., [Synthesis of Binary and Ternary MOF/Carbon Based Composites \(MOF/Carbon Nitride/Graphene Oxide\) for the Visible-Light Assisted Destruction of Tetracycline and Textile dye](#), *Nano Materials Science*, **7(3)**: 359-376 (2025).

- [8] Akköz Y., Coşkun R., [Cellulose- Supported Sulfated-Magnetic Biocomposite Produced from Hemp Biomass: Effective Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution](#), *International Journal of Biological Macromolecules*, **257**: 128747 (2024).
- [9] Dehingia B., Lahkar R., Kalita H., [Efficient Removal of Both Cationic and Anionic Dyes from Water Using a Single rGO/PSS Nanocomposite Membrane with Superior Permeability and High Aqueous Stability](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **12(2)**: 112393 (2024).
- [10] Zhang Q., Jiang L., Wang J., Zhu Y., Pu Y., Dai W., [Photocatalytic Degradation of Tetracycline Antibiotics Using Three-Dimensional Network Structure Perylene Diimide Supramolecular Organic Photocatalyst Under Visible-Light Irradiation](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **277**: 119122 (2020).
- [11] Uğan M., Onac C., Kaya A., Köseoğlu D., Akdoğan A., [Removal of Reactive Red 195 Dye from Textile Industry Wastewater with Deep Eutectic Solvent-Based Green Extraction](#), *Journal of Molecular Liquids*, **398**: 124249 (2024).
- [12] Rawat S., Ahammed M.M., [Clay-Moringa Seedcake Composite for Removal of Cationic and Anionic Dyes](#), *Chemosphere*, **350**: 141083 (2024).
- [13] Nguyen N.Q., Jeong Y., Abelmann L., Ryu J., Sohn D., [Enhanced Magnetic Halloysite Nanotubes for Dye Removal at Different pH Conditions](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **680**: 132631 (2024).
- [14] Bagherzadeh S.B., [A Review of Photocatalytic Membrane Reactors and Their Application in the Treatment of Dye-containing Wastewater](#), *Journal of Studies in Color World*, **15(3)**: 331-358 (2025).
- [15] Pedebos M.E.S., Druzian D.M., Oviedo L.R., Ruiz Y.P.M., Galembeck A., Pavoski G., Espinosa D.C.R., da Silva W.L., [Removal of Rhodamine B Dye by Adsorption onto an Eco-Friendly Zeolite and Machine Learning Modeling](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **449**: 115404 (2024).
- [16] Liu Z., Demeestere K., Hulle S.V., [Comparison and Performance Assessment of Ozone-Based AOPs in View of Trace Organic Contaminants Abatement in Water and Wastewater: A review](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9(4)**: 105599 (2021).
- [17] Rice R.G., [Applications of Ozone for Industrial Wastewater Treatment — A Review](#), *Ozone: Science & Engineering*, **18(6)**: 477-515 (1996).
- [18] Jamali G.A., Devrajani S.K., Memon S.A., Qureshi S.S., Anbuechzhiyan G., Mubarak N.M., Shamshuddin S.Z.M., Siddiqui M.T.H., [Holistic Insight Mechanism of Ozone-Based Oxidation Process for Wastewater Treatment](#), *Chemosphere*, **359**: 142303 (2024).
- [19] Das T.K., [Ultraviolet Disinfection Application to a Wastewater Treatment Plant](#), *Clean Products and Processes*, **3(2)**: 69-80 (2001).
- [20] Wei C., Zhang F., Hu Y., Feng C., Wu H., [Ozonation in water treatment: the generation, basic properties of ozone and its practical application](#), *Reviews in Chemical Engineering*, **33(1)**: 49-89 (2017).
- [21] Zong Q., Niu X., Cheng X., Liu Y., Liu C., Shi T., Liu J., Yang X., Wang W., Guo Z., Xiao F., [Advanced Solar Photo-Fenton-Like Process with Directly Growing Nano-Heterojunctions on Graphite Fiber Felt for Phenolic Wastewater Treatment: Synergistically Expand the pH Activity Range and Facilitate the Fe\(III\)/Fe\(II\) Cycle](#). *Chemosphere*, **373**: 143980 (2025).

- [22] Korkmaz G., Aktay N., Palas B., Ersöz G., Atalay S., [Photo Fenton-Like Oxidation of Real Textile Wastewater: Operating Conditions, Kinetic Modelling and Cost Analysis](#), *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, **204**: 109951 (2024).
- [23] Li Q., Zhao T., Zhu J., Ma M., Hou G., Fang M., Shen Y., Zhao X., Tang Z., Wu F., [Designing Ultrathin Single and Multilayered \$Ti_3C_2TX\$ MXene as Photocatalysts for Enhanced Acetaminophen Degradation in Photo-Fenton-Like Reactions](#), *Chemical Engineering Journal*, **516**: 163691 (2025).
- [۲۴] مرضیه بیات، مریم رنجبر، سهیلا شکرالله زاده، سنتز و شناسایی نانوکاتالیست Mn_3O_4 و کاربرد آن برای حذف فنل، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۷: ۱۳ تا ۲۰ (۱۳۹۷).
- [25] Fanaee M., Vahid B., [Treatment of Direct Red 23 in Recirculating Semi-Pilot System by \$O_3/UV\$ Process: Operational Parameters Effect and Central Composite Design Modeling](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **41(5)**: 1755-1764 (2022).
- [26] Azimi S.C., Shirini F., Pendashteh A.R., [Advanced Oxidation Process as a Green Technology for Dyes Removal from Wastewater: A Review](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **40(5)**: 1467-1489 (2021).
- [27] Pourfalooteh S., Mazaheri H., Hassani joshaghani A., Shokri A., [Employing a New Catalytic Ozonation\(\$O_3/MnO_2/CP\$ \) for Degradation of Nitro Toluene in Aqueous Environment Using Box-Behnken Experimental Design](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **40(3)**: 804-814 (2021).
- [28] Mousanejad T., Vahid B., [Ultrasound Enhanced Activity of Catalytic Ozonation for Degradation of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol in Aqueous Solution and Wastewater](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **39(4)**: 223-233 (2020).
- [29] Das P.P., Dhara S., Samanta N.S., Purkait M.K., [Advancements on Ozonation Process for Wastewater Treatment: A Comprehensive Review](#), *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, **202**: 109852 (2024).
- [30] Wang J., Chen H., [Catalytic Ozonation for Water and Wastewater Treatment: Recent Advances and Perspective](#), *Science of The Total Environment*, **704**: 135249 (2020).
- [31] Li X., Fu L., Chen F., Zhao S., Zhu J., Yin C., [Application of Heterogeneous Catalytic Ozonation in Wastewater Treatment: An Overview](#), *Catalysts*, **13(2)**: 342 (2023).
- [32] Li L., Fu R., Zou J., Wang S., Ding J., Han J., Zhao M., [Research Progress of Iron-Based Catalysts in Ozonation Wastewater Treatment](#), *ACS ES&T Water*, **3(4)**: 908-922 (2023).
- [33] Prada-Vásquez M.A., Simarro-Gimeno C., Vidal-Barreiro I., Cardona-Gallo S.A., Pitarch E., Hernández F., Torres-Palma R.A., Chica A., Navarro-Laboulais J., [Application of Catalytic Ozonation Using Y Zeolite in the Elimination of Pharmaceuticals in Effluents from Municipal Wastewater Treatment Plants](#), *Science of The Total Environment*, **925**: 171625 (2024).
- [34] Issaka E., Amu-Darko J.N.-O., Yakubu S., Fapohunda F.O., Ali N., Bilal M., [Advanced Catalytic Ozonation for Degradation of Pharmaceutical Pollutants—A Review](#), *Chemosphere*, **289**: 133208 (2022).

- [35] Issaka E., Baffoe J., Adams M., [Exploring Heterogeneous Catalytic Ozonation: Catalyst Types, Reaction Mechanisms, Applications, Challenges, and Future Outlook](#), *Sustainable Chemistry for the Environment*, **8**: 100185 (2024).
- [36] Issaka E., Fapohunda F.O., Amu-Darko J.N.O., Yeboah L., Yakubu S., Varjani S., Ali N., Bilal M., [Biochar-Based Composites for Remediation of Polluted Wastewater and Soil Environments: Challenges and Prospects](#), *Chemosphere*, **297**: 134163 (2022).
- [37] Dharmalingam B.C., Koushik V.A., Mureddu M., Atzori L., Lai S., Pettinau A., Kaisare N.S., Aghalayam, P., Varghese, J.J., [Unravelling the Role of Metal-Metal Oxide Interfaces of Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ Catalyst for Methanol Synthesis from CO₂: Insights from Experiments and DFT-Based Microkinetic Modeling](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **332**: 122743 (2023).
- [38] Chen J., Yang C., Wu T., Wang J., Yang L., Sun W., Li W., Wang A., Lv S., [Metal-Free N-doped Spongy Carbon Recycled from Waste MOF for Enhanced Catalytic Ozonation: Mechanistic Insights and Practical Applications](#), *Journal of Water Process Engineering*, **55**: 104044 (2023).
- [39] Li Y., Dong H., Li L., Tang L., Tian R., Li R., Chen J., Xie Q., Jin Z., Xiao J., Xiao S., Zeng G., [Recent Advances in Waste Water Treatment through Transition Metal Sulfides-Based Advanced Oxidation Processes](#), *Water Research*, **192**: 116850 (2021).
- [40] Yang Z., Yang H., Liu Y., Hu C., Jing H., Li H., [Heterogeneous Catalytic Ozonation for Water Treatment: Preparation and Application of Catalyst](#), *Ozone: Science & Engineering*, **45(2)**: 147-173 (2023).
- [41] Issaka E., Danso-Boateng E., Baffoe J., [Harnessing the Power of Heterogeneous Photocatalytic Process for Sustainable Pharmaceutical Contaminant Remediation in Water Environments](#). *Desalination and Water Treatment*, **319**: 100574 (2024).
- [42] Rekhate C.V., Srivastava J.K., [Recent Advances in Ozone-Based Advanced Oxidation Processes for Treatment of Wastewater- A Review](#), *Chemical Engineering Journal Advances*, **3**: 100031 (2020).
- [43] Liu F., Tu Y., Chen J., Shao G., Zhou Z., Tian S., Ren Z., [Treatment of Saline Organic Wastewater by Heterogeneous Catalytic Ozonation with Al₂O₃-PEC-CaxOy as Catalysts](#). *Chemical Engineering Journal Advances*, **14**: 100447 (2023).
- [44] Wang P., Wang Y., Zhou B., Meng F., Zhao Z., Wei C., Zhou L., Wen G., Zhang X., [Layered Double Oxide \(CoAl-LDO\) Catalysis for Enhanced Ozonation of Methyl Orange: Performance Assessment and Mechanistic Insights](#), *Journal of Molecular Liquids*, **404**: 124995 (2024).
- [45] Ren T., Ouyang C., Zhou Z., Chen S., Yin M., Huang X., Zhang X., [Mn-Doped Carbon-Al₂SiO₅ Fibers Enable Catalytic Ozonation for Wastewater Treatment: Interface Modulation and Mass Transfer Enhancement](#). *Journal of Hazardous Materials*, **460**: 132307 (2023).
- [46] Wu T., Tang X., Lin Y., Wang Y., Ma S., Xue Y., Ren H., Xu K., [Heterogeneous Catalytic Ozonation of Atrazine with Oxygen Vacancy-Rich Cu-Loaded and Ce-Loaded Attapulgite: Efficiency, Mechanism and Environmental Application](#), *Chemical Engineering Journal*, **486**: 150079 (2024).
- [47] Chen W., He H., Liang J., Wei X., Li X., Wang J., Li L., [A Comprehensive Review on Metal Based Active Sites and Their Interaction with O₃ During Heterogeneous Catalytic Ozonation Process: Types, Regulation and Authentication](#), *Journal of Hazardous Materials*, **443**: 130302 (2023).

- [48] He Y., Chen Y., Li J., Wang D., Song S., Dong F., He Z., [Efficient Degradation of 2,3,5-Trimethylpyrazine by Catalytic Ozonation Over MnOx Supported on Biochar Derived from Waste Tea Leaves](#), *Chemical Engineering Journal*, **464**: 142525 (2023).
- [49] Yang D., Meng F., Zhang Z., Liu X., [Enhanced Catalytic Ozonation by Mn–Ce Oxide-Loaded Al₂O₃ Catalyst for Ciprofloxacin Degradation](#). *ACS Omega*, **8(24)**: 21823-21829 (2023).
- [50] Orge C.A., Graça C.A.L., Restivo J., Pereira M.F.R., Soares O.S.G.P., [Catalytic Ozonation of Pharmaceutical Compounds Using Carbon-Based Catalysts](#), *Catalysis Communications*, **187**: 106863 (2024).
- [51] Rubin M.B., [The History of Ozone. The Schönbein Period, 1839–1868](#), *Bull. Hist. Chem*, **26(1)**: 40–56 (2001).
- [52] Rice R.G., Robson C.M., Miller G.W., Hill A.G., [Uses of Ozone in Drinking Water Treatment](#), *Journal AWWA*, **73(1)**: 44-57 (1981).
- [53] Nawrocki J., Kasprzyk-Hordern B., [The Efficiency and Mechanisms of Catalytic Ozonation](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **99(1)**: 27-42 (2010).
- [54] Haag W.R., Hoigne J., [Ozonation of Bromide-Containing Waters: Kinetics of Formation of Hypobromous Acid and Bromate](#), *Environmental Science & Technology*, **17(5)**: 261-267 (1983).
- [55] Ziyilan A., Ince N.H., [Catalytic Ozonation of Ibuprofen with Ultrasound and Fe-Based Catalysts](#), *Catalysis Today*, **240**: 2–8 (2015).
- [56] Chen J., Tian S., Lu J., Xiong Y., [Catalytic Performance of MgO With Different Exposed Crystal Facets Towards the Ozonation of 4-Chlorophenol](#). *Applied Catalysis A: General*, **506**: 118-125 (2015).
- [57] Dai Q., Zhang Z., Zhan T., Hu Z.-T., Chen J., [Catalytic Ozonation for the Degradation of 5-Sulfosalicylic Acid with Spinel-Type ZnAl₂O₄ Prepared by Hydrothermal, Sol–Gel, and Coprecipitation Methods: A Comparison Study](#), *ACS Omega*, **3(6)**: 6506-6512 (2018).
- [58] Bilińska M., Bilińska L., Gmurek M., [Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Ozonation of Textile Wastewater: Application and Mechanism](#), *Catalysts*, **13(1)**: 6 (2023).
- [59] Wang J., Bai Z., [Fe-Based Catalysts for Heterogeneous Catalytic Ozonation of Emerging Contaminants in Water and Wastewater](#), *Chemical Engineering Journal*, **312**: 79-98 (2017).
- [60] Yu G., Wang Y., Cao H., Zhao H., Xie Y., [Reactive Oxygen Species and Catalytic Active Sites in Heterogeneous Catalytic Ozonation for Water Purification](#), *Environmental Science & Technology*, **54(10)**: 5931-5946 (2020).
- [61] Huang Y., Cui C., Zhang D., Li L., Pan D., [Heterogeneous Catalytic Ozonation of Dibutyl Phthalate in Aqueous Solution in the Presence of Iron-Loaded Activated Carbon](#), *Chemosphere*, **119**: 295-301 (2015).
- [62] Asgari G., Seidmohammadi A., Faradmal J., Esrafil A., Noori Sepehr M., Jafarinia M., [Optimization of Synthesis a New Composite of Nano-MgO, CNT and Graphite as a Catalyst in Heterogeneous Catalytic Ozonation for the Treatment of Pesticide-Laden Wastewater](#), *Journal of Water Process Engineering*, **33**: 101082 (2020).
- [63] Tizaoui C., Haydar M.-S., Suhartono J., [Multiwalled Carbon Nanotubes for Heterogeneous Nanocatalytic Ozonation](#), *Ozone: Science & Engineering*, **37(3)**: 269-278 (2015).

- [64] Chen H., Wang J., [Catalytic Ozonation of Sulfamethoxazole over Fe₃O₄/Co₃O₄ Composites](#), *Chemosphere*, **234**: 14–24 (2019).
- [65] Wang S., Wang J., [Activation of Peroxymonosulfate by Sludge-Derived Biochar for the Degradation of Triclosan in Water and Wastewater](#), *Chemical Engineering Journal*, **356**: 350-358 (2019).
- [66] Wang Y., Xie Y., Sun H., Xiao J., Cao H., Wang S., [2D/2D Nano-Hybrids of \$\gamma\$ -MnO₂ on Reduced Graphene Oxide for Catalytic Ozonation and Coupling Peroxymonosulfate Activation](#), *Journal of Hazardous Materials*, **301**: 56-64 (2016).
- [67] Yan H., Lu P., Pan Z., Wang X., Zhang Q., Li L., [Ce/SBA-15 as a Heterogeneous Ozonation Catalyst for Efficient Mineralization of Dimethyl Phthalate](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **377**: 57-64 (2013).
- [68] Yang L., Hu C., Nie Y., Qu J., [Surface Acidity and Reactivity of \$\beta\$ -FeOOH/Al₂O₃ for Pharmaceuticals Degradation with Ozone: In Situ ATR-FTIR Studies](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **97(3)**: 340-346 (2010).
- [69] Faria P.C.C., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R., [Activated Carbon and Ceria Catalysts Applied to the Catalytic Ozonation of Dyes and Textile Effluents](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **88(3)**: 341-350 (2009).
- [70] Yang L., Hu C., Nie Y., Qu J., [Catalytic Ozonation of Selected Pharmaceuticals over Mesoporous Alumina-Supported Manganese Oxide](#), *Environmental Science & Technology*, **43(7)**: 2525-2529 (2009).
- [71] Hu, C., Xing, S., Qu, J., He, H., [Catalytic Ozonation of Herbicide 2,4-D over Cobalt Oxide Supported on Mesoporous Zirconia](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **112(15)**: 5978-5983 (2008).
- [72] Huang, X., Xu, Y., Shan, C., Li, X., Zhang, W., Pan, B., [Coupled Cu\(II\)-EDTA Degradation and Cu\(II\) Removal from Acidic Wastewater by Ozonation: Performance, Products and Pathways](#), *Chemical Engineering Journal*, **299**: 23-29 (2016).
- [73] Wu C.-H., Kuo C.-Y., Chang C.-L., [Homogeneous Catalytic Ozonation of C.I. Reactive Red 2 by Metallic Ions in a Bubble Column Reactor](#), *Journal of Hazardous Materials*, **154(1)**: 748-755 (2008).
- [74] Beltrán F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R., [Ozone-Enhanced Oxidation of Oxalic Acid in Water with Cobalt Catalysts. 1. Homogeneous Catalytic Ozonation](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42(14)**: 3210-3217 (2003).
- [75] Andreozzi R., Marotta R., Sanchirico R., [Manganese-Catalysed Ozonation of Glyoxalic Acid in Aqueous Solutions](#), *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **75(1)**: 59-65 (2000).
- [76] Beltrán F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R., [Iron Type Catalysts for the Ozonation of Oxalic Acid in Water](#), *Water Research*, **39(15)**: 3553-3564 (2005).
- [77] Pines D.S., Reckhow D.A., [Effect of Dissolved Cobalt\(II\) on the Ozonation of Oxalic Acid](#), *Environmental Science & Technology*, **36(19)**: 4046-4051 (2002).
- [78] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Tufano, V., [The Ozonation of Pyruvic Acid in Aqueous Solutions Catalyzed by Suspended and Dissolved Manganese](#), *Water Research*, **32(5)**: 1492-1496 (1998).

- [79] Andreozzi, R., Insola, A., Caprio, V., D'Amore, M.G., [The Kinetics of Mn\(II\)-Catalysed Ozonation of Oxalic Acid in Aqueous Solution](#), *Water Research*, **26(7)**: 917-921 (1992).
- [80] El-Raady A.A.A., Nakajima T., [Decomposition of Carboxylic Acids in Water by O₃, O₃/H₂O₂, and O₃/Catalyst](#), *Ozone: Science & Engineering*, **27(1)**: 11-18 (2005).
- [81] Trapido, M., Y., V., R., M., Kallas, J., [Catalytic Ozonation of m-Dinitrobenzene](#), *Ozone: Science & Engineering*, **27(5)**: 359-363 (2005).
- [82] Ni C.-H., Chen J.-N., Yang P.-Y., [Catalytic Ozonation of 2-Dichlorophenol by Metallic Ions](#), *Water Science and Technology*, **47(1)**: 77-82 (2003).
- [83] Cortés, S., J., S., P., O., R., G., Ovelleiro, J.L., [Comparative Efficiency of the Systems O₃/High pH And O₃/Catalyst for the Oxidation of Chlorobenzenes in Water](#), *Ozone: Science & Engineering*, **22(4)**: 415-426 (2000).
- [84] Matheswaran, M., Balaji, S., Chung, S.J., Moon, I.S., [Studies on Cerium Oxidation in Catalytic Ozonation Process: A Novel Approach for Organic Mineralization](#), *Catalysis Communications*, **8(10)**: 1497-1501 (2007).
- [85] Zhang X.-b., Dong W.-y., Yang W., [Decolorization Efficiency and Kinetics of Typical Reactive Azo Dye RR2 in the Homogeneous Fe\(II\) Catalyzed Ozonation Process](#), *Chemical Engineering Journal*, **233**: 14-23 (2013).
- [86] Ma J., Graham N.J.D., [Degradation of Atrazine by Manganese-Catalysed Ozonation: Influence of Humic Substances](#), *Water Research*, **33(3)**: 785-793 (1999).
- [87] Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J., Esplugas, S., [Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: A General Review](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **47(4)**: 219-256 (2004).
- [88] Zeng, Z., Zou, H., Li, X., Sun, B., Chen, J., Shao, L., [Ozonation of Phenol with O₃/Fe\(II\) in Acidic Environment in a Rotating Packed Bed](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51(31)**: 10509-10516 (2012).
- [89] Rivas, F.J., J., B.F., M., C., Gimeno, O., [Homogeneous Catalyzed Ozone Decomposition in the Presence of Co\(II\)](#), *Ozone: Science & Engineering*, **25(4)**: 261-271 (2003).
- [90] Staehelin J., Hoigne J., [Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions](#), *Environmental Science & Technology*, **19(12)**: 1206-1213 (1985).
- [91] Tang W.Z., Tassos S., [Oxidation Kinetics and Mechanisms of Trihalomethanes by Fenton's Reagent](#), *Water Research*, **31(5)**: 1117-1125 (1997).
- [92] Ma J., Graham N.J.D., [Degradation of Atrazine by Manganese-Catalysed Ozonation—Influence of Radical Scavengers](#), *Water Research*, **34(15)**: 3822-3828 (2000).
- [93] Oyama S.T., [Chemical and Catalytic Properties of Ozone](#), *Catalysis Reviews*, **42(3)**: 279-322 (2000).
- [94] Luo, K., Zhao, S.-X., Wang, Y.-F., Zhao, S.-J., Zhang, X.-H., [Synthesis of Petal-Like δ-MnO₂ and its Catalytic Ozonation Performance](#), *New Journal of Chemistry*, **42(9)**: 6770-6777 (2018).

- [95] Nawaz, F., Xie, Y., Cao, H., Xiao, J., YueqiuWang, Zhang, X., Li, M., Duan, F., [Catalytic Ozonation of 4-Nitrophenol over an Mesoporous \$\alpha\$ -MnO₂ with Resistance to Leaching](#), *Catalysis Today*, **258**: 595-601 (2015).
- [96] Dong, Y., Li, K., Jiang, P., Wang, G., Miao, H., Zhang, J., Zhang, C., [Simple Hydrothermal Preparation of \$\alpha\$ -, \$\beta\$ -, and \$\gamma\$ -MnO₂ and Phase Sensitivity in Catalytic Ozonation](#), *RSC Advances*, **4(74)**: 39167-39173 (2014).
- [97] Dong, Y., Yang, H., He, K., Song, S., Zhang, A., [\$\beta\$ -MnO₂ Nanowires: A Novel Ozonation Catalyst for Water Treatment](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **85(3)**: 155-161 (2009).
- [98] Zhao, H., Dong, Y., Jiang, P., Wang, G., Zhang, J., Li, K., Feng, C., [An \$\alpha\$ -MnO₂ Nanotube Used as a Novel Catalyst in Ozonation: Performance and the Mechanism](#), *New Journal of Chemistry*, **38(4)**: 1743-1750 (2014).
- [99] Alsheyab M.A., Muñoz A.H., [Comparative Study of Ozone and MnO₂/O₃ Effects on the Elimination of TOC and COD of Raw Water at the Valmayor Station](#), *Desalination*, **207(1)**: 179-183 (2007).
- [100] Tong, S.-p., Liu, W.-p., Leng, W.-h., Zhang, Q.-q., [Characteristics of MnO₂ Catalytic Ozonation of Sulfosalicylic Acid and Propionic Acid in Water](#), *Chemosphere*, **50(10)**: 1359-1364 (2003).
- [101] Ma J., Graham N.J.D., [Preliminary Investigation of Manganese-Catalyzed Ozonation for the Destruction of Atrazine](#), *Ozone: Science & Engineering*, **19(3)**: 227-240 (1997).
- [102] Centurião, A.P.S.L., Z., B.V., G., S., M., d.A.S., Moreira, R.F.P.M., [Enhanced Ozonation Degradation of Petroleum Refinery Wastewater in the Presence of Oxide Nanocatalysts](#), *Environmental Technology*, **40(10)**: 1239-1249 (2019).
- [103] Wang J., Wang S., [Activation of Persulfate \(PS\) and Peroxymonosulfate \(PMS\) and Application for the Degradation of Emerging Contaminants](#), *Chemical Engineering Journal*, **334**: 1502-1517 (2018).
- [104] Zhu, S., Dong, B., Yu, Y., Bu, L., Deng, J., Zhou, S., [Heterogeneous Catalysis of Ozone Using Ordered Mesoporous Fe₃O₄ for Degradation of Atrazine](#), *Chemical Engineering Journal*, **328**: 527-535 (2017).
- [105] Yin, R., Guo, W., Zhou, X., Zheng, H., Du, J., Wu, Q., Chang, J., Ren, N., [Enhanced Sulfamethoxazole Ozonation by Noble Metal-Free Catalysis Based on Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles: Catalytic Performance and Degradation Mechanism](#), *RSC Advances*, **6(23)**: 19265-19270 (2016).
- [106] Shahamat, Y.D., Farzadkia, M., Nasserli, S., Mahvi, A.H., Gholami, M., Esrafil, A., [Magnetic Heterogeneous Catalytic Ozonation: A New Removal Method for Phenol in Industrial Wastewater](#), *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, **12(1)**: 50 (2014).
- [107] Kishimoto N., Ueno S., [Catalytic Effect of Several Iron Species on Ozonation](#), *Journal of Water and Environment Technology*, **10(2)**: 205-215 (2012).
- [108] Oputu, O., Chowdhury, M., Nyamayaro, K., Fatoki, O., Fester, V., [Catalytic Activities of Ultra-Small \$\beta\$ -FeOOH Nanorods in Ozonation of 4-Chlorophenol](#), *Journal of Environmental Sciences*, **35**: 83-90 (2015).

- [109] Zhang T., Ma J., [Catalytic Ozonation of Trace Nitrobenzene in Water with Synthetic Goethite](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **279(1)**: 82-89 (2008).
- [110] Li, X., Chen, W., Tang, Y., Li, L., [Relationship Between the Structure of Fe-MCM-48 and its Activity in Catalytic Ozonation for Diclofenac Mineralization](#), *Chemosphere*, **206**: 615-621 (2018).
- [111] Ncanana Z.S., Rajasekhar Pullabhotla V.S.R., [Oxidative Degradation of m-Cresol Using Ozone in the Presence of Pure \$\gamma\$ -Al₂O₃, SiO₂ and V₂O₅ Catalysts](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7(3)**: 103072 (2019).
- [112] Mao, L., Chen, Z., Wu, X., Tang, X., Yao, S., Zhang, X., Jiang, B., Han, J., Wu, Z., Lu, H., Nozaki, T., [Plasma-Catalyst Hybrid Reactor with CeO₂/ \$\gamma\$ -Al₂O₃ for Benzene Decomposition with Synergetic Effect and Nano Particle By-Product Reduction](#), *Journal of Hazardous Materials*, **347**: 150-159 (2018).
- [113] Ziylan-Yavaş A., Ince N.H., [Catalytic Ozonation of Paracetamol Using Commercial and Pt-Supported Nanocomposites of Al₂O₃: The Impact of Ultrasound](#), *Ultrasonics Sonochemistry*, **40**: 175-182 (2018).
- [114] Wu, J., Su, T., Jiang, Y., Xie, X., Qin, Z., Ji, H., [In Situ DRIFTS Study of O₃ Adsorption on CaO, \$\gamma\$ -Al₂O₃, CuO, \$\alpha\$ -Fe₂O₃ and ZnO at Room Temperature for the Catalytic Ozonation of Cinnamaldehyde](#), *Applied Surface Science*, **412**: 290-305 (2017).
- [115] Guzman-Perez C.A., Jafar S., Robertson J., [Catalytic Ozonation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Using Alumina in the Presence of a Radical Scavenger](#), *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, **47(6)**: 544-552 (2012).
- [116] Qi, F., Xu, B., Chen, Z., Ma, J., [Catalytic Ozonation for Degradation of 2, 4, 6-Trichloroanisole in Drinking Water in the Presence of \$\gamma\$ -AlOOH](#), *Water Environment Research*, **81(6)**: 592-597 (2009).
- [117] Qi, F., Xu, B., Chen, Z., Zhang, L., Zhang, P., Sun, D., [Mechanism Investigation of Catalyzed Ozonation of 2-Methylisoborneol in Drinking Water over Aluminum \(Hydroxyl\) Oxides: Role of Surface Hydroxyl Group](#), *Chemical Engineering Journal*, **165(2)**: 490-499 (2010).
- [118] Qi, F., Xu, B., Chen, Z., Feng, L., Zhang, L., Sun, D., [Catalytic Ozonation of 2-Isopropyl-3-Methoxypyrazine in Water by \$\gamma\$ -AlOOH and \$\gamma\$ -Al₂O₃: Comparison of Removal Efficiency and Mechanism](#), *Chemical Engineering Journal*, **219**: 527-536 (2013).
- [119] Ni C.H., Chen J.N., [Heterogeneous Catalytic Ozonation of 2-Chlorophenol Aqueous Solution with Alumina as a Catalyst](#), *Water Science and Technology*, **43(2)**: 213-220 (2001).
- [120] Zhang, L.-H., Jing, Z., Zheng-Qian, L., and Guo, J.-B., [Mesoporous CeO₂ Catalyst Synthesized by Using Cellulose as Template for the Ozonation of Phenol](#), *Ozone: Science & Engineering*, **41(2)**: 166-174 (2019).
- [121] Chen, J., Xu, S., Yang, H., Au, C., Tian, S., Xiong, Y., [Ozonation Inactivation of in Aqueous Solution over MgO Nanocrystals: Modelling and Mechanism](#), *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **93(6)**: 1648-1654 (2018).

- [122] Zhu, H., Ma, W., Han, H., Han, Y., Ma, W., [Catalytic Ozonation of Quinoline Using Nano-MgO: Efficacy, Pathways, Mechanisms and its Application to Real Biologically Pretreated Coal Gasification Wastewater](#), *Chemical Engineering Journal*, **327**: 91-99 (2017).
- [123] Bashiri H., Rafiee M., [Kinetic Monte Carlo Simulation of 2,4,6-Trichloro Phenol Ozonation in the Presence of ZnO Nanocatalyst](#), *Journal of Saudi Chemical Society*, **20(4)**: 474-479 (2016).
- [124] Dai, Q., Wang, J., Yu, J., Chen, J., Chen, J., [Catalytic Ozonation for the Degradation of Acetylsalicylic Acid in Aqueous Solution by Magnetic CeO₂ Nanometer Catalyst Particles](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **144**: 686-693 (2014).
- [125] Yang, Y., Cao, H., Peng, P., Bo, H., [Degradation and Transformation of Atrazine under Catalyzed Ozonation Process with TiO₂ as Catalyst](#), *Journal of Hazardous Materials*, **279**: 444-451 (2014).
- [126] Moussavi G., Mahmoudi M., [Degradation and Biodegradability Improvement of the Reactive Red 198 Azo Dye Using Catalytic Ozonation with MgO Nanocrystals](#), *Chemical Engineering Journal*, **152(1)**: 1-7 (2009).
- [127] Yang, Y., Ma, J., Qin, Q., Zhai, X., [Degradation of Nitrobenzene by Nano-TiO₂ Catalyzed Ozonation](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **267(1)**: 41-48 (2007).
- [128] Wang J., Zhuang S., [Covalent Organic Frameworks \(COFs\) for Environmental Applications](#), *Coordination Chemistry Reviews*, **400**: 213046 (2019).
- [129] Fan, X., Restivo, J., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R., Lapkin, A.A., [The Role of Multiwalled Carbon Nanotubes \(MWCNTs\) in the Catalytic Ozonation of Atrazine](#), *Chemical Engineering Journal*, **241**: 66-76 (2014).
- [130] Liu, Z.-Q., Ma, J., Cui, Y.-H., Zhao, L., Zhang, B.-P., [Influence of Different Heat Treatments on the Surface Properties and Catalytic Performance of Carbon Nanotube in Ozonation](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. **101(1)**: 74-80 (2010).
- [131] Cao, H., Xing, L., Wu, G., Xie, Y., Shi, S., Zhang, Y., Minakata, D., Crittenden, J.C., [Promoting Effect of Nitration Modification on Activated Carbon in the Catalytic Ozonation of Oxalic Acid](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **146**: 169-176 (2014).
- [132] Qu, R., Xu, B., Meng, L., Wang, L., Wang, Z., [Ozonation of Indigo Enhanced by Carboxylated Carbon Nanotubes: Performance Optimization, Degradation Products, Reaction Mechanism and Toxicity Evaluation](#), *Water Research*, **68**: 316-327 (2015).
- [133] Yoon, Y., Oh, H., Ahn, Y.T., Kwon, M., Jung, Y., Park, W.K., Hwang, T.M., Yang, W.S., Kang, J.W., [Evaluation of the O₃/Graphene-Based Materials Catalytic Process: pH Effect and Iopromide Removal](#), *Catalysis Today*, **282**: 77-85 (2017).
- [134] Kruanak K., Jarusutthirak C., [Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol in Synthetic Wastewater by Catalytic Ozonation Using Alumina Supported Nickel Oxides](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7(1)**: 102825 (2019).
- [135] Wang, J., Quan, X., Chen, S., Yu, H., Liu, G., [Enhanced Catalytic Ozonation by Highly Dispersed CeO₂ on Carbon Nanotubes for Mineralization of Organic Pollutants](#), *Journal of Hazardous Materials*, **368**: 621-629 (2019).

- [136] Wu, Z., Zhang, G., Zhang, R., Yang, F., [Insights into Mechanism of Catalytic Ozonation over Practicable Mesoporous Mn-CeOx/ \$\gamma\$ -Al₂O₃ Catalysts](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57(6)**: 1943-1953 (2018).
- [137] Bai Z.Y., Yang Q., Wang J.L., [Fe₃O₄/Multi-Walled Carbon Nanotubes as an Efficient Catalyst for Catalytic Ozonation of P-Hydroxybenzoic Acid](#), *International Journal of Environmental Science and Technology*, **13(2)**: 483-492 (2016).
- [138] Bai Z., Yang Q., Wang J., [Catalytic Ozonation of Sulfamethazine Antibiotics Using Ce_{0.1}Fe_{0.9}OOH: Catalyst Preparation and Performance](#), *Chemosphere*, **161**: 174-180 (2016).
- [139] Kermani, M., Kakavandi, B., Farzadkia, M., Esrafil, A., Jokandan, S.F., Shahsavani, A., [Catalytic Ozonation of High Concentrations of Catechol over TiO₂@Fe₃O₄ Magnetic Core-Shell Nanocatalyst: Optimization, Toxicity and Degradation Pathway Studies](#), *Journal of Cleaner Production*, **192**: 597-607 (2018).
- [140] Kasprzyk-Hordern B., [Chemistry of Alumina, Reactions in Aqueous Solution and its Application in Water Treatment](#), *Advances in Colloid and Interface Science*, **110(1)**: 19-48 (2004).
- [141] Al-Abadleh H.A., Grassian V.H., [FT-IR Study of Water Adsorption on Aluminum Oxide Surfaces](#), *Langmuir*, **19(2)**: 341-347 (2003).
- [142] Wei, K., Cao, X., Gu, W., Liang, P., Huang, X., Zhang, X., [Ni-Induced C-Al₂O₃-Framework \(NiCAF\) Supported Core-Multishell Catalysts for Efficient Catalytic Ozonation: A Structure-to-Performance Study](#), *Environmental Science & Technology*, **53(12)**: 6917-6926 (2019).
- [143] Dadban Shahamat, Y., Mahdi, S., Ali, S., Niloofar, O., Farshad, B.A., and Baneshi, M.M., [Heterogeneous Catalytic Ozonation of 2, 4-Dinitrophenol in Aqueous Solution by Magnetic Carbonaceous Nanocomposite: Catalytic Activity and Mechanism](#), *Desalination and Water Treatment*, **57(43)**: 20447-20456 (2016).
- [144] Guo Y., Xu B., Qi F., [A Novel Ceramic Membrane Coated with MnO₂-Co₃O₄ Nanoparticles Catalytic Ozonation for Benzophenone-3 Degradation in Aqueous Solution: Fabrication, Characterization and Performance](#), *Chemical Engineering Journal*, **287**: 381-389 (2016).
- [145] Bing, J., Hu, C., Nie, Y., Yang, M., Qu, J., [Mechanism of Catalytic Ozonation in Fe₂O₃/Al₂O₃@SBA-15 Aqueous Suspension for Destruction of Ibuprofen](#), *Environmental Science & Technology*, **49(3)**: 1690-1697 (2015).
- [146] Bulanin K.M., Lavalley J.C., Tsyganenko A.A., [IR Spectra of Adsorbed Ozone](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **101(2)**: 153-158 (1995).
- [147] Mashayekh-Salehi A., Moussavi G., Yaghmaeian K., [Preparation, Characterization and Catalytic Activity of a Novel Mesoporous Nanocrystalline MgO Nanoparticle for Ozonation of Acetaminophen as an Emerging Water Contaminant](#), *Chemical Engineering Journal*, **310**: 157-169 (2017).
- [148] Liu, Y., Wu, D., Peng, S., Feng, Y., Liu, Z., [Enhanced Mineralization of Dimethyl Phthalate by Heterogeneous Ozonation over Nanostructured Cu-Fe-O Surfaces: Synergistic Effect and Radical Chain Reactions](#), *Separation and Purification Technology*, **209**: 588-597 (2019).

- [149] Xu L., Wang J., [The Application of Graphene-Based Materials for the Removal of Heavy Metals and Radionuclides from Water and Wastewater](#), *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **47(12)**: 1042-1105 (2017).
- [150] Wang J., Wang S., [Preparation, Modification and Environmental Application of Biochar: A Review](#), *Journal of Cleaner Production*, **227**: 1002-1022 (2019).
- [151] Gonçalves A.G., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R., [Ozonation of Sulfamethoxazole Promoted by MWCNT](#), *Catalysis Communications*, **35**: 82-87 (2013).
- [152] Gu L., Zhang X., Lei L., [Degradation of Aqueous p-Nitrophenol by Ozonation Integrated with Activated Carbon](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47(18)**: 6809-6815 (2008).
- [153] Álvarez, P.M., García-Araya, J.F., Beltrán, F.J., Giráldez, I., Jaramillo, J., Gómez-Serrano, V., [The Influence of Various Factors on Aqueous Ozone Decomposition by Granular Activated Carbons and the Development of a Mechanistic Approach](#), *Carbon*, **44(14)**: 3102-3112 (2006).
- [154] Beltrán, F.J., J., R., P., Á., Montero-de-Espinosa, R., [Kinetics of Heterogeneous Catalytic Ozone Decomposition in Water on an Activated Carbon](#), *Ozone: Science & Engineering*, **24(4)**: 227-237 (2002).
- [155] Liu, Z.-Q., Ma, J., Cui, Y.-H., Zhang, B.-P., [Effect of Ozonation Pretreatment on the Surface Properties and Catalytic Activity of Multi-Walled Carbon Nanotube](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **92(3)**: 301-306 (2009).
- [156] Sánchez-Polo M., von Gunten U., Rivera-Utrilla J., [Efficiency of Activated Carbon to Transform Ozone into OH Radicals: Influence of Operational Parameters](#), *Water Research*, **39(14)**: 3189-3198 (2005).
- [157] Ma, Z., Zhu, L., Lu, X., Xing, S., Wu, Y., Gao, Y., [Catalytic Ozonation of p-Nitrophenol over Mesoporous Mn-Co-Fe Oxide](#), *Separation and Purification Technology*, **133**: 357-364 (2014).
- [158] Bai Z., Yang Q., Wang J., [Catalytic Ozonation of Sulfamethazine Using Ce_{0.1}Fe_{0.9}OOH as Catalyst: Mineralization and Catalytic Mechanisms](#), *Chemical Engineering Journal*, **300**: 169-176 (2016).
- [159] Dai, Q., Chen, L., Chen, W., Chen, J., [Degradation and Kinetics of Phenoxyacetic Acid in Aqueous Solution by Ozonation](#), *Separation and Purification Technology*, **142**: 287-292 (2015).
- [160] Zeng Y.-F., Liu Z.-L., Qin Z.-Z., [Decolorization of Molasses Fermentation Wastewater by SnO₂-Catalyzed Ozonation](#), *Journal of Hazardous Materials*, **162(2)**: 682-687 (2009).
- [161] Sui, M., Sheng, L., Lu, K., Tian, F., [FeOOH Catalytic Ozonation of Oxalic Acid and the Effect of Phosphate Binding on its Catalytic Activity](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **96(1)**: 94-100 (2010).
- [162] Zhao, L., Ma, J., Sun, Z., Zhai, X., [Mechanism of Influence of Initial pH on the Degradation of Nitrobenzene in Aqueous Solution by Ceramic Honeycomb Catalytic Ozonation](#), *Environmental Science & Technology*, **42(11)**: 4002-4007 (2008).
- [163] Pang, H., Wang, Y., Wu, Y., He, J., Deng, H., Li, P., Xu, J., Yu, Z., Gligorovski, S., [Unveiling the pH-Dependent Yields of H₂O₂ and OH by Aqueous-Phase Ozonolysis of m-Cresol in the Atmosphere](#), *Environmental Science & Technology*, **56(12)**: 7618-7628 (2022).

- [164] Ma, J., Sui, M., Zhang, T., Guan, C., [Effect of pH on MnOx/GAC Catalyzed Ozonation for Degradation of Nitrobenzene](#), *Water Research*, **39(5)**: 779-786 (2005).
- [165] Dong, Y., Yang, H., He, K., Wu, X., Zhang, A., [Catalytic Activity and Stability of Y zeolite for Phenol Degradation in the Presence of Ozone](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **82(3)**: 163-168 (2008).
- [166] Chen, C., Wei, L., Guo, X., Guo, S., Yan, G., [Investigation of Heavy Oil Refinery Wastewater Treatment by Integrated Ozone and Activated Carbon -Supported Manganese Oxides](#), *Fuel Processing Technology*, **124**: 165-173 (2014).
- [167] Mehrjouei M., Müller S., Möller D., [A Review on Photocatalytic Ozonation Used for the Treatment of Water and Wastewater](#), *Chemical Engineering Journal*, **263**: 209-219 (2015).
- [168] Xiong, Z., Cao, J., Yang, D., Lai, B., Yang, P., [Coagulation-Flocculation as Pre-Treatment for Micro-Scale Fe/Cu/O₃ Process \(CF-mFe/Cu/O₃\) Treatment of the Coating Wastewater from Automobile Manufacturing](#), *Chemosphere*, **166**: 343-351 (2017).
- [169] Gharbani P., Mehrzad A., [Heterogeneous Catalytic Ozonation Process for Removal of 4-Chloro-2-Nitrophenol from Aqueous Solutions](#), *Journal of Saudi Chemical Society*, **18(5)**: 601-605 (2014).
- [170] Almomani, F.A., Shawaqfah, M., Bhosale, R.R., Kumar, A., [Removal of Emerging Pharmaceuticals from Wastewater by Ozone-Based Advanced Oxidation Processes](#), *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **35(4)**: 982-995 (2016).
- [171] Tian, S.-Q., Qi, J.-Y., Wang, Y.-P., Liu, Y.-L., Wang, L., Ma, J., [Heterogeneous Catalytic Ozonation of Atrazine with Mn-Loaded and Fe-Loaded Biochar](#), *Water Research*, **193**: 116860 (2021).
- [172] Yu, L., Zhang, Y., Li, F., Xu, C., [Efficient Catalytic Ozonation for Hexazinone Degradation by Fe/Ce-doped MOF Derivatives](#), *Separation and Purification Technology*, **344**: 127277 (2024).
- [173] Chokshi, N.P., Chauhan, A., Chhayani, R., Sharma, S., Ruparelia, J.P., [Preparation and Application of Ag-Ce-O Composite Metal Oxide Catalyst in Catalytic Ozonation for Elimination of Reactive Black 5 Dye from Aqueous Media](#), *Water Science and Engineering*, **17(3)**: 257-265 (2024).
- [174] Mohebbali, H., Moussavi, G., Karimi, M., Giannakis, S., [Development of a Magnetic Ce-Zr Bimetallic MOF as an Efficient Catalytic Ozonation Mediator :Preparation, Characterization, and Catalytic Activity](#), *Separation and Purification Technology*, **315**: 123670 (2023).
- [175] Rezvani B., Nabavi S.R., Ghani M., [Magnetic Nanohybrid Derived from MIL-53\(Fe\) as an Efficient Catalyst for Catalytic Ozonation of Cefixime and Process Optimization by Optimal Design](#), *Process Safety and Environmental Protection*, **177**: 1054-1071 (2023).
- [176] Chen H., Wang J., [MOF-Derived Co₃O₄-C@FeOOH as an Efficient Catalyst for Catalytic Ozonation of Norfloxacin](#), *Journal of Hazardous Materials*, **403**: 123697 (2021).
- [177] Zhou, S., Cheng, H., Komarneni, S., Ma, J., [Enhanced Heterogeneous Catalytic Ozonation to Degrade p-Nitrophenol by Co-Doped Ni₃S₂/NF Nanosheets](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **689**: 133717 (2024).

- [178] Yin, X., Zhang, J., Chen, S., Li, W., Zhu, H., Wei, K., Zhang, Y., Chen, H., Han, W., [Electric Field-Enhanced Heterogeneous Catalytic Ozonation \(EHCO\) Process for Sulfadiazine Removal: The Role of Cathodic Reduction](#), *Chemosphere*, **351**: 141226 (2024).
- [179] Fidelis, M.Z., Favaro, Y.B., Santos, A.S.G.G.d., Pereira, M.F.R., Brackmann, R., Lenzi, G.G., Soares, O.S.G.P., Andreo, O.A.B., [Enhancing Ibuprofen and 4-Isobutylacetophenone Degradation: Exploiting the Potential of Nb₂O₅ Sol-Gel Catalysts in Photocatalysis, Catalytic Ozonation, and Photocatalytic Ozonation](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11(5)**: 110690 (2023).
- [180] Li, Z., Jing, J., Gao, K., Ren, G., Zhang, J., Jiao, W., Liu, Y., [Degradation of Nitrobenzene by High-Gravity Intensified Heterogeneous Catalytic Ozonation with Mn-Fe/ZSM-5 Catalysts](#), *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, **169**: 108642 (2021).
- [181] Chen, S., Ren, T., Lu, K., Ouyang, C., Huang, X., Zhang, X., [Mn_{Nx}-Carbon-Silica-Framework for Highly Efficient Heterogeneous Catalytic Ozonation of Electron-Rich Organics through Nonradical Pathway](#), *Chemical Engineering Journal*, **466**: 143110 (2023).
- [182] Nguyen, T.T., Trinh, T.V., Tran, D.N., Le, G.T., Le, G.H., Vu, T.A., Nguyen, T.M., [Novel FeMgO/CNT Nano Composite as Efficient Catalyst for Phenol Removal in Ozonation Process](#), *Materials Research Express*, **5(9)**: 095603 (2018).
- [183] Xu L., Wang J., [Fenton-Like Degradation of 2,4-Dichlorophenol Using Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **123-124**: 117-126 (2012).
- [184] Xu L., Wang J., [Magnetic Nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ Composite as an Efficient Fenton-Like Heterogeneous Catalyst for Degradation of 4-Chlorophenol](#), *Environmental Science & Technology*, **46(18)**: 10145-10153 (2012).
- [185] Zhang, F., Wu, K., Zhou, H., Hu, Y., Sergei, P., Wu, H., Wei, C., [Ozonation of Aqueous Phenol Catalyzed by Biochar Produced from Sludge Obtained in the Treatment of Coking Wastewater](#), *Journal of Environmental Management*, **224**: 376-386 (2018).
- [186] Zhao, H., Dong, Y., Wang, G., Jiang, P., Zhang, J., Wu, L., Li, K., [Novel Magnetically Separable Nanomaterials for Heterogeneous Catalytic Ozonation of Phenol Pollutant: NiFe₂O₄ and Their Performances](#), *Chemical Engineering Journal*, **219**: 295-302 (2013).
- [187] Wang, B., Xiong, X., Ren, H., Huang, Z., [Preparation of MgO Nanocrystals and Catalytic Mechanism on Phenol Ozonation](#), *RSC Advances*, **7(69)**: 43464-43473 (2017).
- [188] Nawaz F., Cao H., Xie Y., Xiao J., Chen Y., Ghazi Z.A., [Selection of Active Phase of MnO₂ for Catalytic Ozonation of 4-Nitrophenol](#), *Chemosphere*, **168**: 1457-1466 (2017).
- [189] Li H., Zhou B., [Degradation of Atrazine by Catalytic Ozonation in the Presence of Iron Scraps: Performance, Transformation Pathway, and Acute Toxicity](#), *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, **54(5)**: 432-440 (2019).
- [190] Wang D., Xu H., Ma J., Lu X., Qi J., Song S., [Strong Promoted Catalytic Ozonation of Atrazine at Low Temperature Using Tourmaline as Catalyst: Influencing Factors, Reaction Mechanisms and Pathways](#), *Chemical Engineering Journal*, **354**: 113-125 (2018).

- [191] Yuan X., Xie R., Zhang Q., Sun L., Long X., Xia D., [Oxygen Functionalized Graphitic Carbon Nitride as an Efficient Metal-Free Ozonation Catalyst for Atrazine Removal: Performance and Mechanism](#), *Separation and Purification Technology*, **211**: 823-831 (2019).
- [192] Lü X., Zhang Q., Yang W., Li X., Zeng L., Li L., [Catalytic Ozonation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid over Novel Fe-Ni/AC](#), *RSC Advances*, **5(14)**: 10537-10545 (2015).
- [193] Wang J., Lou Y., Zhuang X., Song S., Liu W., Xu C., [Magnetic Pr₆O₁₁/SiO₂@Fe₃O₄ Particles as the Heterogeneous Catalyst for the Catalytic Ozonation of Acetochlor: Performance and Aquatic Toxicity](#), *Separation and Purification Technology*, **197**: 63-69 (2018).
- [194] Xu Y., Lin Z., Zheng Y., Dacquin J.-P., Royer S., Zhang H., [Mechanism and Kinetics of Catalytic Ozonation for Elimination of Organic Compounds with Spinel-Type CuAl₂O₄ and its Precursor](#), *Science of The Total Environment*, **651**: 2585-2596 (2019).
- [195] Shokrollahzadeh S., Abassi M., Ranjbar M., [A New Nano-ZnO/Perlite as an Efficient Catalyst for Catalytic Ozonation of Azo Dye](#), *Environmental Engineering Research*, **24(3)**: 513-520 (2019).
- [196] Ghuge S.P., Saroha A.K., [Ozonation of Reactive Orange 4 Dye Aqueous Solution Using Mesoporous Cu/SBA-15 Catalytic Material](#), *Journal of Water Process Engineering*, **23**: 217-229 (2018).
- [197] Dong Y., He K., Zhao B., Yin Y., Yin L., Zhang A., [Catalytic Ozonation of Azo Dye Active Brilliant Red X-3B in Water with Natural Mineral Brucite](#), *Catalysis Communications*, **8(11)**: 1599-1603 (2007).
- [198] Wu J., Gao H., Yao S., Chen L., Gao Y., Zhang H., [Degradation of Crystal Violet by Catalytic Ozonation Using Fe/Activated Carbon Catalyst](#), *Separation and Purification Technology*, **147**: 179-185 (2015).
- [199] Tang S., Yuan D., Zhang Q., Liu Y., Zhang Q., Liu Z., Huang H., [Fe-Mn Bi-Metallic Oxides Loaded on Granular Activated Carbon to Enhance Dye Removal by Catalytic Ozonation](#), *Environmental Science and Pollution Research*, **23(18)**: 18800-18808 (2016).
- [200] Sun Q., Lu J., Wu J., Zhu G., [Catalytic Ozonation of Sulfonamide, Fluoroquinolone, and Tetracycline Antibiotics Using Nano-Magnesium Hydroxide from Natural Bischofite](#), *Water, Air, & Soil Pollution*, **230(3)**: 55 (2019).
- [201] Wang C., Li A., Shuang C., [The Effect on Ozone Catalytic Performance of Prepared-FeOOH by Different Precursors](#), *Journal of Environmental Management*, **228**: 158-164 (2018).
- [202] Rosal R., Rodríguez A., Gonzalo M.S., García-Calvo E., [Catalytic Ozonation of Naproxen and Carbamazepine on Titanium Dioxide](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **84(1)**: 48-57 (2008).
- [203] Luo L., Zou D., Lu D., Xin B., Zhou M., Zhai X., Ma J., [Heterogeneous Catalytic Ozonation of Ciprofloxacin in Aqueous Solution Using a Manganese-Modified Silicate Ore](#), *RSC Advances*, **8(58)**: 33534-33541 (2018).
- [204] González-Labrada, K., Richard, R., Andriantsiferana, C., Valdés, H., Jáuregui-Haza, U.J., Manero, M.-H., [Enhancement of Ciprofloxacin Degradation in Aqueous System by Heterogeneous Catalytic Ozonation](#), *Environmental Science and Pollution Research*, **27(2)**: 1246-1255 (2020).