

بررسی عملکرد فرایند ازن زنی کاتالیزوری با کربن فعال در حذف اسید هیومیک از محلول های آبی

قربان عسگری*، دکتر سیدباقر مرتضوی**، دکتر سیدجمال الدین هاشمیان***، دکتر سیدغلامرضا موسوی****

دریافت: ۸۹/۵/۲۰، پذیرش: ۸۹/۷/۲۰

چکیده:

مقدمه و هدف: در سال های اخیر، استفاده از گندزداهای مختلف و کنترل ترکیبات آلی طبیعی دوروشی هستند که عموماً در تصفیه آب برای کاهش تشکیل محصولات جانبی کلر زنی بکار برده می شوند. ازن زنی کاتالیزوری یک روش جدید برای افزایش راندمان فرآیند ازن زنی می باشد. این مطالعه با هدف کلی بررسی امکان سنجی استفاده از کربن فعال تهیه شده از پوست بادام به عنوان کاتالیزور در فرآیند ازن زنی حذف اسید هیومیک از محلول های آبی انجام شده است.

روش کار: این مطالعه تجربی در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است. جهت تعیین ساختار ملکولی و ترکیب شیمیائی کربن فعال از تکنیک پراکنش پرتو ایکس (XRF) استفاده شد. آزمایشات ازن زنی کاتالیزوری در راکتور نیمه منقطع انجام و غلظت ازن به روش یدومتری تعیین گردید. تغییرات غلظت اسید هیومیک در نمونه های با غلظت ۱۵ میلی گرم در لیتر با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۴ نانومتر تعیین شد. در ادامه عملکرد فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حذف شاخص های کل کربن آلی و پتانسیل تشکیل تری هالومتانها مورد بررسی قرار گرفته و نتایج حاصل توسط نرم افزار Excel تجزیه و تحلیل شده است.

نتایج: نتایج ازن زنی کاتالیزوری نشان داد استفاده از کربن فعال به عنوان کاتالیزور سرعت تجزیه اسید هیومیک را تا ۱۱ برابر افزایش می دهد و با افزایش pH از ۴ تا ۱۲ و دوز کاتالیزور از ۰/۲۵ تا ۱/۵ گرم در ۲۵۰ سی سی راندمان حذف افزایش می یابد. فرآیند کاتالیزوری در مقایسه با فرآیند ازن زنی به تنهایی اسید هیومیک را در زمان کمتری (۱۰ دقیقه) با راندمان قابل توجهی (۹۵٪) حذف می کند. علاوه بر آن نتایج بدست آمده نشان داد تاثیر عوامل مداخله در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در مقایسه با فرایند ازن زنی به تنهایی قابل توجه نبوده و این فرایند کل کربن آلی و پتانسیل تشکیل تری هالومتانها را به ترتیب ۳۰٪ و ۸۳٪ حذف می کند.

نتیجه نهائی: به دلیل هزینه کم، دسترسی آسان به مواد اولیه و عملکرد قابل توجه کربن فعال تهیه شده از پوست بادام به عنوان کاتالیزور، این کربن فعال می تواند جهت حذف آلاینده های آلی از محلول های آب موثر باشد.

کلید واژه ها: آب / اسید هیومیک / ازن / کربن

مقدمه:

آلی طبیعی موجود در آب، گروهی از ترکیبات آلی کلره به وجود می آیند که تحت عنوان محصولات جانبی ناشی از گندزدائی معروف گردیده اند. مطالعات متعدد اپیدمیولوژی از سال ۱۹۷۴ به طور مکرر ارتباط بین مصرف آب کلرینه شده و یاتماس با آن، ایجاد سرطان های متعدد در انسان

کلر زنی متداول ترین روش گندزدائی در تصفیه خانه های آب در تمام کشورها می باشد. مطالعات انجام یافته بر روی آبهای که بوسیله ترکیبات کلر گندزدائی گردیده، مشخص ساخته که در اثر واکنش کلر با ترکیبات

* دانشجوی دوره دکتری بهداشت محیط دانشگاه تربیت مدرس

** دانشیار گروه بهداشت محیط و حرفه ای دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس (mortazav@modares.ac.ir)

*** دانشیار گروه عمران محیط زیست و عضو پژوهشگاه آب و انرژی دانشگاه صنعتی شریف

**** استادیار گروه بهداشت محیط و حرفه ای دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس

غلظت ترکیبات آلی طبیعی به عنوان عامل اصلی در تشکیل این ترکیبات بستگی دارد. فرایندهای متداول تصفیه آب شامل آشغالگیر، انعقاد، لخته سازی، ته نشینی، صاف سازی و گندزدائی تنها ۳۰ درصد از پیش سازهای تری هالومتانها را حذف می کند. متداول ترین مواد آلی طبیعی در آب های سطحی اسیدهای هیومیک و فولویک می باشند. این ترکیبات نه تنها تولید بو رنگ و مزه می کنند با فلزات سنگین که اکثراً سرطانزا هستند ترکیب شده و باعث انتقال این ترکیبات خطرناک به منابع آبی می شوند. از طرفی این ترکیبات با سم حشره کش ها تشکیل کمپلکس می دهند و در واکنش با کلر ایجاد ترکیبات سرطانزا می کنند (۱۵-۱۳). اسید هیومیک ۶۰ تا ۹۰ درصد ترکیبات آلی طبیعی را تشکیل می دهد. وجود ترکیبات آلی در آب تصفیه شده باعث رشد مجدد میکرو ارگانیسم های بیماری زا در شبکه توزیع آب میشود و از طرفی این ترکیبات باعث گرفتگی ممبرانها، رزینهای آنیونی و جلوگیری از اکسیداسیون آهن و منگنز می شوند (۱۶-۱۴). یکی از روشهای حذف تری هالومتانها استفاده از گندزدائی جایگزین مثل ازن و تابش اشعه ماوراءبنفش می باشد. ولی مشکل عمده این روش ها نداشتن باقیمانده در آب می باشد و از طرفی این ترکیبات باعث شکستن ترکیبات آلی طبیعی به ترکیبات قابل تجزیه بیولوژیکی می شوند و از جمله مشکل بسیار مهم این ترکیبات آلی قابل تجزیه بیولوژیکی رشد مجدد میکروبها در شبکه توزیع آب می باشد (۱۷، ۱۴، ۱۳، ۸).

ازن بخاطر قدرت اکسیداسیون بالا و خاصیت گندزدائی بالا در تکنولوژی آب به عنوان یک اکسید کننده برای حذف ترکیبات آلی طبیعی و پیش ساز تری هالومتانها مورد توجه خاص قرار گرفته است (۱۹-۱۷، ۱۴، ۱۳، ۱۱). بکار گیری ازن به تنهایی برای حذف ترکیبات آلی طبیعی با توجه به مطالعات صورت گرفته دارای راندمان کمتری است. با توجه به دوز ازن بکار برده شده در تصفیه آب، ازن به تنهایی نمی تواند ترکیبات آلی طبیعی را کاملاً اکسید کرده و باعث معدنی شدن آنها شود. از جمله معایب استفاده ازن تولیدات محصولات جانبی ازنی مثل آلدئیدها و ترکیبات آلی قابل تجزیه بیولوژیکی می باشد. امروزه برای بالا بردن راندمان ازن زنی و بهبود این فرایند، تلفیق فرآیند ازن زنی و کاتالیزورها مورد توجه قرار گرفته است (۲۰) و توصیه

و حیوانات را نشان داده است (۲، ۱). عمده ترین ترکیبات جانبی گندزدائی با کلر تری هالومتانها و هالواستیک اسیدها هستند. این ترکیبات سمی و سرطانزا و جهش زا می باشند. تری هالومتانها باعث ایجاد سرطان های مثنانه، کلیه، کولون، روده می شوند (۵-۳). تری هالومتانها شامل کلروفرم، برمودی کلرومتان، دی برمکلرومتان، تری برومومتان می باشند. ایجاد سرطان در حیوانات آزمایشگاهی به وسیله کلروفرم در مطالعات زیادی گزارش شده است، همچنین رابطه بین این ترکیبات و زایمانهای جنین مرده توسط برخی از محققین گزارش گردیده است (۶). اولین نگرانی عمومی در خصوص خطرات ناشی از ترکیبات تری هالومتانها زمانی آغاز شد که پتانسیل سرطانزائی کلروفرم به اثبات رسید و از سوی سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا در سال ۱۹۷۵ به عنوان یک ماده سرطانزا برای انسان معرفی گردید و در طبقه بندی مواد سرطانزا قرار گرفت. میزان ابتلا به سرطان در فردی با وزن ۷۰ کیلوگرم که روزانه ۱ لیتر آب حاوی ۱ میکروگرم در لیتر کلروفرم به مدت ۷۰ سال مصرف می کند نیز با ضریب اطمینان ۹۵٪، $8/9 \times 10^{-4}$ برآورد گردیده است. زمانی که این غلظت به ۱۰۰ میکروگرم در لیتر می رسد خطر ابتلا به سرطان $1/87 \times 10^{-5}$ افزایش می یابد به عبارت دیگر بررسی ها مشخص می سازد که با غلظت ۱۰۰ میکروگرم در لیتر کلروفرم، ۱ مورد اضافی ابتلا به سرطان به ازای هر ۵۶۰۰۰ نفر قابل پیش بینی است (۹-۷).

در کشور ما نیز مطالعاتی بر روی مقادیر غلظت تری هالومتانها در منابع آب آشامیدنی شهر تهران صورت گرفته و مشخص گردیده که غلظت تری هالومتانها بیش از حد مجاز است (۱۰). همچنین نزدیک به ۶۰ گزارش مشابه در خصوص اثرات سوء بهداشتی ناشی از تری هالومتانها توسط قریب به ۱۵۰ محقق از کشورهای مختلف جهان اعلام گردیده که از طریق سازمان جهانی بهداشت منتشر شده است (۱۲، ۱۱).

وجود مواد آلی در منابع آبی در تصفیه آب مشکلات زیادی به ویژه در تصفیه متداول آب ایجاد کرده است. مواد آلی طبیعی از جنبه های مختلفی در تصفیه آب موثر هستند از جمله تاثیر در عملکرد فرایندهای اکسیداسیون، انعقاد و جذب و مهمترین اثر این ترکیبات واکنش کلر با این ترکیبات و ایجاد محصولات جانبی کلرزی می باشد. ثابت شده است تشکیل محصولات جانبی کلرزی به

اسید هیومیک تهیه گردید و سپس برای تهیه نمونه های آب با غلظت مشخص اسید هیومیک مورد استفاده قرار گرفت. سنجش غلظت اسید هیومیک در نمونه های استاندارد و مجهول با استفاده از اسپکتروفتومتر UV/Visible مدل Philips PU8700 و رسم منحنی کالیبراسیون در طول موج ۲۵۴ نانومتر انجام شد (۲۲). کربن فعال تهیه شده از پوست بادام از شرکت کیمیا شیمی اراک به عنوان کاتالیزور استفاده شد. کربن فعال تهیه شده از پوست بادام ابتدا خرد شد و با استفاده از الک های استاندارد ASTM با اندازه ۲۰ و ۳۰ مش بندی شد (۲۳). جهت تعیین ترکیب کربن فعال از تکنیک پراکنش پرتو ایکس (XRF) X-ray fluorescence (مدل X Pert MPD کشور هلند) استفاده شد (جدول ۱).

جدول ۱: نتایج حاصل آنالیز XRF

Na	Mg	Al	Si	P	S	k	Ca	LOI
0.145	0.086	0.029	0.094	0.147	0.005	0.582	1.971	97.12

Loss on ignition

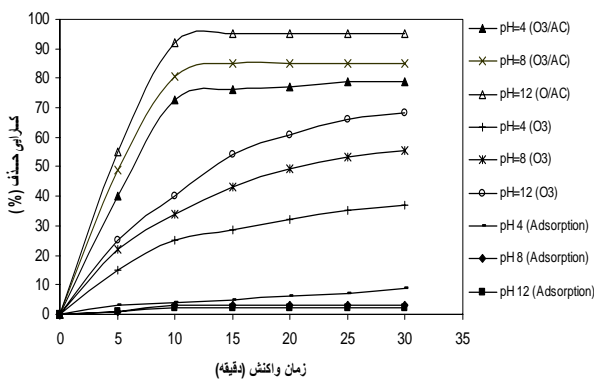
یکی از ویژگی های مهم کربن فعال (pH_{PZC}) Point zero charge است که در این مطالعه تعیین شد (۲۴). برای تعیین pH_{PZC} از محلول نمک طعام ۰/۱ مولار به عنوان الکترولیت و از محلولهای سود و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار به عنوان عوامل کنترل کننده استفاده گردید. مقدار ۳۰ میلی لیتر (در هر ارلن) از محلول الکترولیت را در ۸ عدد ارلن ۵۰ میلی لیتری ریخته و pH محلول ها در محدوده ۲ تا ۱۲ با استفاده از اسید و سود فوق الذکر تنظیم گردید. میزان جرمی ۰/۵ گرم از کربن فعال های تهیه شده در هر کدام از ارلن ها اضافه گردید. ارلن ها را به مدت ۴۸ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرارداد و بعد از سپری شدن زمان فوق pH نهائی محتویات ارلن ها پس از صاف سازی با استفاده از دستگاه pH متر (مدل Sense Ion 375) قرائت گردید. بعد از رسم منحنی تغییرات pH در مقابل pH اولیه pH_{PZC} تعیین گردید. برای ازن زنی نمونه ها از دستگاه مولد ازن محصول شرکت آردا فرانسه در یک راکتور با ظرفیت ۲۵۰ سی سی استفاده شد. برای تولید ازن از یک دستگاه تولید اکسیژن (با ظرفیت تولید حداکثر ۵ لیتر اکسیژن در دقیقه) شرکت شکوفان توسعه (نماینده محصولات آردا فرانسه) استفاده شد. گاز ازن خروجی از مولد از دو ظرف (گاز شوی) محتوی محلول ۲٪ یدید پتاسیم به مدت ۱۰ دقیقه عبور داده شد. به منظور

مکرر در جهت حذف پیش سازها و جلوگیری از تشکیل محصولات جانبی کلر می باشد. با توجه به مزایای ازن و با توجه به افزایش آلودگی آبهای سطحی با ترکیبات آلی استفاده از ازن می تواند برای تصفیه آب یک گزینه بسیار مناسب باشد. بنابراین استفاده از فرآیند های جدید از قبیل فرآیند ازن زنی کاتالیزوری می تواند یک روش مناسب برای حذف ترکیبات آلی از آب باشد. در مطالعات اولیه کربن فعال به عنوان کاتالیزور در فرآیند ازن زنی متداول برای حذف ترکیبات سمی استفاده شده است. نتایج این مطالعات مشخص ساخته است که ترکیب ازن و کربن فعال باعث اثر هم افزائی شده و در حذف آلایندهای مختلف از قبیل فتالات هیدروژن مشخص شده، فرایند تلفیقی با عث حذف بیشتر این آلاینده می شود (۲۰، ۲۱). در مطالعات جدید با توجه به گسترش کشاورزی و کاربرد سموم مختلف و استفاده گسترده از ترکیبات آلی در صنعت و همچنین مواد خطرناک که اکثر آنها وارد آبهای سطحی و زیرزمینی می شود، استفاده از فرآیند جدید از قبیل فرایند کاتالیزوری به عنوان یک فرایند اضطراری جهت غلبه بر محدودیت های فرایندهای متداول تصفیه آب توصیه می شود (۱۹). از آنجائی که گروه های عاملی سطحی و ساختار کربن فعال با توجه به روش تهیه و فعال سازی فرق می کند، محققین همواره به دنبال استفاده از کربن فعال های تهیه شده از مواد مختلف می باشند. با توجه به اینکه مواد اولیه برای تهیه کربن فعال از پوست بادام ارزان و به راحتی در دسترس است. بنابراین در این مطالعه کربن فعال تهیه شده از پوست بادام به عنوان کاتالیزور در فرایند ازن زنی استفاده شده است. در این مطالعه، تاثیر پارامترهای مختلف از قبیل زمان تماس ازن زنی، pH، دوز کاتالیزور، تاثیر عوامل مداخله گر در تولید رادیکال هیدروکسیل در فرایند ازن زنی کاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار:

این مطالعه یک مطالعه تجربی می باشد که در سیستم ناپیوسته و در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشگاه تربیت مدرس انجام گردیده است. در این مطالعه، از اسید هیومیک محصول شرکت سیگما آلدریج برای تهیه نمونه ها استفاده شده است. بقیه مواد استفاده شده از شرکت مرک آلمان تهیه شده است. جهت انجام مطالعه ابتدا محلول ذخیره ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر

همراه کربن فعال در شکل ۱ ارائه شده است (غلظت اولیه اسید هیومیک ۱۵ میلی گرم در لیتر ، دوز کاتالیزور ۰/۵ گرم در لیتر و دوز ازن ورودی ۱/۲ میلی گرم در دقیقه) همانطوریکه در شکل مشاهده می شود، در فرایند ازن زنی به تنهایی، با افزایش pH راندمان حذف اسید هیومیک از ۳۰ درصد به ۶۸ درصد بعد از ۳۰ دقیقه ازن زنی افزایش یافته است. نتایج در این مرحله نشان داد که با افزایش pH در فرایند ازن زنی کاتالیزوری راندمان حذف اسید هیومیک از ۷۸ درصد به ۹۵ درصد افزایش می یابد.



شکل ۱: تاثیر pH در حذف اسید هیومیک در فرایند ازن زنی به تنهایی ، ازن زنی کاتالیزوری و جذب با کربن فعال

نتایج نشان می دهد در فرایند کاتالیزوری اسید هیومیک در کمتر از ۱۰ دقیقه ازن زنی حذف می شود. با توجه به نتایج، فرایند ازن زنی کاتالیزوری در مقایسه با ازن زنی غیر کاتالیزوری، در زمان تماس کمتر از ۱۰ دقیقه عملکرد بهتری داشته است. همچنین نتایج نشان می دهد که در کلیه pH ها فرایند ازن زنی کاتالیزوری عملکرد بهتری در مقایسه با فرایند ازن زنی به تنهایی دارد. با توجه مسائل اقتصادی ناشی از افزایش و کاهش pH، در ادامه آزمایشات در pH=8 انجام شد.

تاثیر فرآیند جذب بروی حذف اسید هیومیک در فرایند کاتالیزوری: در این مطالعه تاثیر جذب در حذف اسید هیومیک بدون کاربرد ازن و در شرایط و زمان مشابه ازن زنی در pH های مختلف با غلظت ۰/۵ گرم کربن فعال در ۲۵۰ سی سی از محلول اسید هیومیک مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۱ نتایج حاصل از تاثیر فرایند جذب در فرایند کاتالیزوری با نتایج حاصل از فرایند ازن زنی و فرایند کاتالیزوری مقایسه شده است. نتایج این بخش از

دستیابی به نتایج بهتر جریان عبوری گاز اکسیژن در مقادیر کمتر از یک لیتر در دقیقه تنظیم گردید. هر کدام از راکتورهای جذب کننده ازن حاوی حداقل ۲۵۰ میلی لیتر محلول یدید پتاسیم بودند. پس از ۱۰ دقیقه ازن زنی ۲۰۰ سی سی از محلول یدید پتاسیم به داخل بشر ریخته شد و ۱۰ میلی لیتر اسید سولفوریک ۲ نرمال به آنها اضافه شد و در ادامه با استفاده از تیوسولفات سدیم ۰/۰۰۵ نرمال تا ناپدید شدن رنگ ید تیترا شدند. سپس ۱ تا ۲ قطره چسب نشاسته اضافه شد و تیتراسیون تا ناپدید شدن رنگ آبی ادامه یافت. در پایان حجم تیوسولفات سدیم مصرفی یادداشت و میزان ازن تولیدی از رابطه زیر تعیین شد (۲۲).

$$\frac{\text{mgO}_3}{\text{min}} = \frac{(A+B) \times N \times 24}{T(\text{min})} \quad (1)$$

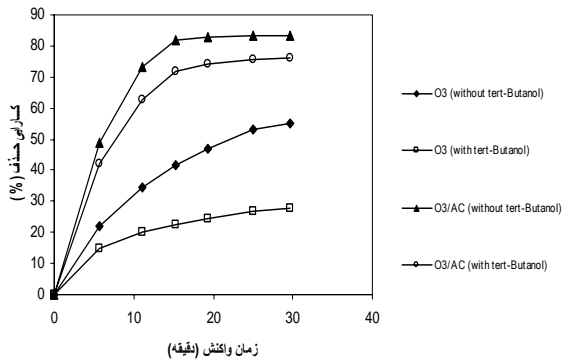
که در آن:

- A: میلی لیتر تیوسولفات سدیم مصرفی برای ظرف اول
 B: میلی لیتر تیوسولفات سدیم مصرفی برای ظرف دوم
 T: زمان ازن زنی بر حسب دقیقه
 N: نرمالیت تیوسولفات سدیم

در این مطالعه، تاثیر پارامترهای مختلف از قبیل زمان تماس ازن زنی، pH، دوز کاتالیزور، تاثیر عوامل مداخله گر در تولید رادیکال هیدروکسیل (۰/۱ مول تری بوتیل الکل) در فرآیند ازن زنی همچنین سینتیک تجزیه اسید هیومیک در فرآیند ازن زنی متداول و ازن زنی کاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی عملکرد فرایند ازن زنی کاتالیزوری پارامترهایی از قبیل کل کربن آلی Total organic carbon (TOC) و پتانسیل تشکیل تری هالومتان ها در ادامه مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین TOC از دستگاه Shimadzu, Kyoto, Japan (روش B 3510 کتاب روش های آزمایش استاندارد آب و فاضلاب سال ۱۹۹۸) استفاده شد (۲۲). همچنین از روشهای 5710B و 6232B کتاب روشهای آزمایش استاندارد آب و فاضلاب سال ۱۹۹۸ و از دستگاه گاز کروماتوگرافی (6890 Agilent with DB 624 column) با دکتور جذب الکترون) برای تعیین پتانسیل تشکیل تری هالومتانها (Trihalomethane formation potential) استفاده شد (۲۲). کلیه آزمایشات سه بار تکرار و میانگین نتایج ارائه شد.

نتایج:

تاثیر pH و زمان تماس بروی حذف اسید هیومیک: نتایج نشان داد pH_{PZC} کربن فعال برابر ۶ می باشد. نتایج حاصل از تاثیر pH (۴،۸،۱۲) در فرایند ازن زنی به تنهایی و



شکل ۳: تاثیر ترت بوتیل الکل در فرایند ازن زنی و ازن زنی کاتالیزوری حذف اسید هیومیک

سینتیک تجزیه اسید هیومیک: در این مطالعه همچنین سینتیک تجزیه اسید هیومیک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان که سرعت تجزیه اسید هیومیک از واکنش درجه یک در هر دو فرایند تبعیت می کند. تغییرات غلظت اسید هیومیک در واحد زمان را می توان با معادله ساده زیر نشان داد (۲۵).

$$R = -\frac{d[C_{HA_{overall}}]}{dt} = (k_{hom}^{HA} + k_{hetero}^{HA} C_{S-OH}) C_{HA} \quad (2)$$

در این معادله k_{hom}^{HA} ثابت سرعت واکنش در حجم مایع یا شرایط هموزن و برابر است با:

$$k_{hom}^{HA} = k_1^{HA} C_{O_3} + K_2^{HA} C_{OH} \quad (3)$$

همچنین k_{hetero}^{HA} ثابت سرعت واکنش در سطح کاتالیزور یا شرایط هتروژن و برابر است با:

$$k_{hetero}^{HA} = K_3^{HA} C_{O_3} + K_4^{HA} C_{OH} \quad (4)$$

با فرض $C_{HA} = C_{HA0}$ معادله یک را می توان به شکل زیر نوشت:

$$\ln \frac{C_{HA}}{C_{HA0}} = -(k_{hom}^{HA} + k_{hetero}^{HA} C_{S-OH}) t = -kt, \quad (5)$$

در این معادله K برابر با:

$$k = k_{hom}^{HA} + k_{hetero}^{HA} C_{S-OH}, \quad (6)$$

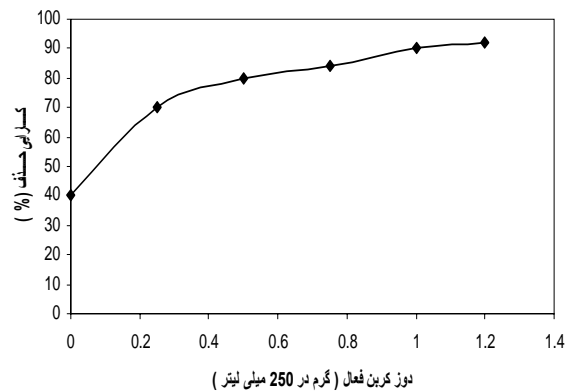
تغییرات غلظت اسید هیومیک در واحد

زمان و C_{HA} غلظت اسید هیومیک بر حسب میلی گرم در لیتر بوده و k ثابت سرعت واکنش درجه یک در واحد زمان می باشد. از رسم نمودار $\ln(\frac{C}{C_0})$ در مقابل زمان k

بدست می آید. نتایج این بخش از مطالعه نشان داد که در فرایند ازن زنی کاتالیزوری k ، ۰/۴۵ در دقیقه و در

مطالعه نشان داد که کربن فعال، به ترتیب ۸، ۴ و ۳ درصد از اسید هیومیک را در مدت ۳۰ دقیقه در pH ۴، ۸ و ۱۲ جذب می کند.

تاثیر دوز کاتالیزور بروی حذف اسید هیومیک: جهت بررسی تاثیر دوز کاتالیزور در فرایند حذف اسید هیومیک، دوز کاتالیزور از ۰/۲۵ تا ۱/۵ گرم در ۲۵۰ سی سی تغییر داده شد (غلظت ۱۵ میلی گرم در لیتر اسید هیومیک، pH برابر ۸، زمان واکنش ۳۰ دقیقه و ازن ورودی با غلظت ۱/۲ میلی گرم در دقیقه). بررسی تاثیر دوز کاتالیزور در فرایند کاتالیزوری نشان داد که با افزایش دوز کربن فعال درصد حذف اسید هیومیک از ۸۰ درصد به ۹۲ درصد افزایش می یابد (شکل ۲).



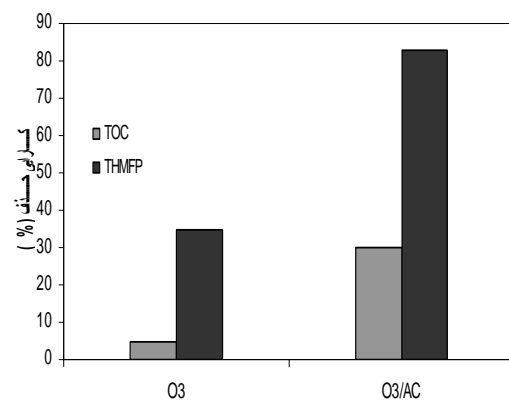
شکل ۲: تاثیر دوز کربن فعال در فرایند ازن زنی کاتالیزوری حذف اسید هیومیک

تاثیر ترت بوتیل الکل بروی حذف اسید هیومیک: جهت بررسی تاثیر ترت بوتیل الکل، ۰/۰۱ مول از این الکل به نمونه های اسید هیومیک اضافه شد (غلظت اسید هیومیک ۱۵ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۸ و دوز کربن فعال ۰/۵ گرم در ۲۵۰ سی سی با دوز ازن ورودی ۱/۲ میلی گرم در دقیقه). این ترکیب توانایی واکنش با ازن با سرعت 3×10^{-5} مول بر ثانیه و بار رادیکال هیدروکسیل 8×10^8 مول بر ثانیه دارد (۲۵). نتایج حاصل از تاثیر ترت بوتیل الکل در فرایند ازن زنی به تنهایی و ازن زنی کاتالیزوری در شکل ۳ ارائه شده است. نتایج این بخش از مطالعه نشان داد که راندمان حذف اسید هیومیک در فرایند ازن زنی کاتالیزوری از ۸۲ به ۷۷ درصد کاهش می یابد. در حالیکه در فرایند ازن زنی به تنهایی راندمان حذف ۲۵ درصد کاهش یافت.

کربن فعال تشکیل شود که این گروه های عاملی، عامل اصلی در تبدیل ازن به رادیکالهای فعال می باشند (۲۷-۲۵، ۲۱). گروه های عاملی کربن فعال شامل کربوکسیل، فنل، اتر و دیگر گروه های عاملی می باشد. البته ویژه گیهای سطحی در هر کربن فعال بسته به ساختار ملکولی، روش تهیه و فعال سازی آن متفاوت می باشد (۲۷، ۲۵، ۲۱). وجود همین گروه های عاملی باعث می شود که کربن فعال با توجه به pH محیط به عنوان اسید و باز لوئیس عمل کرده و باعث تبدیل ازن به رادیکال های فعال گردد (۲۶، ۲۵، ۲۱).

pH یکی از فاکتورهای مهمی است که از طریق تاثیر بر ساختار اسیدهیومیک و بار سطحی کاتالیزور و تشکیل و عملکرد گروه های عاملی در فرایند ازن زنی کاتالیزوری تاثیر می گذارد (۲۱). همانطور که نتایج نشان می دهد، با افزایش pH میزان حذف اسید هیومیک افزایش یافته است. در فرایند ازنی با توجه به pH محلول، ازن به دو طریق با آلاینده واکنش می دهد، در شرایط اسیدی اکسیداسیون مستقیم عامل اصلی در تجزیه اسید هیومیک است و در شرایط قلیائی اکسیداسیون غیرمستقیم به وسیله رادیکال هیدروکسیل عامل اصلی در حذف اسید هیومیک می باشد (۲۵، ۲۱). با توجه به نتایج، در فرایند ازنی به تنهایی با افزایش pH راندمان حذف اسید هیومیک از ۳۰٪ به ۶۸٪ افزایش یافته است. همانطوریکه نتایج نشان میدهند، در فرایند کاتالیزوری در کلیه pH ها راندمان حذف اسید هیومیک در مقایسه با فرایند ازن زنی به تنهایی بیشتر است و با افزایش pH روند حذف اسید هیومیک افزایش یافته است. افزایش راندمان حذف در شرایط اسیدی در فرایند ازن زنی کاتالیزوری در نتیجه سه فرایند جذب، اکسیداسیون مستقیم و غیر مستقیم اسید هیومیک در فرایند می باشد. در این شرایط به خاطر ساختار ملکولی ازن بخشی از ازن جذب سطح کربن فعال شده و تبدیل به رادیکال های فعال می شود و این رادیکال های فعال باعث افزایش راندمان حذف در این شرایط می شوند. نتایج مشابهی توسط والدز و همکارانشان در بررسی عملکرد کربن فعال به عنوان کاتالیزور در حذف بنزوتیازول در سال ۲۰۰۶ گزارش شده است (۲۶). این محققین نتیجه گرفتند که در pH اسیدی ازن جذب سطح کربن شده و در نتیجه واکنش با گروه های عاملی و اکسید های فلزی در سطح به رادیکال تبدیل می شود و همچنین

فرایند ازن زنی به تنهایی ۰/۴۳ در دقیقه می باشد. تاثیر فرایند ازن زنی به تنهایی و فرایند کاتالیزوری بر روی حذف شاخص های TOC و پتانسیل تشکیل تری هالومتانها: برای بررسی عملکرد فرایند ازن زنی کاتالیزوری و مقایسه نتایج آن با فرایند ازن زنی به تنهایی، تاثیر این فرایندها در حذف کل کربن آلی و پتانسیل تشکیل تری هالومتانها مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله از نمونه های با TOC اولیه ۶ میلی گرم در لیتر با پتانسیل تشکیل تری هالومتان اولیه ۴۶۰ میکرو گرم در لیتر استفاده شد. نمونه ها به مدت ۳۰ دقیقه با ازن ورودی ۱/۲ میلی گرم در دقیقه ازن زنی شدند. دوز کربن فعال در این مرحله از آزمایش نیز ۰/۵ گرم در ۲۵۰ سی سی بود. همانطوریکه در شکل ۴ نشان داده شده است، فرایند کاتالیزوری با کربن فعال کل کربن آلی و پتانسیل تشکیل تری هالومتان را به ترتیب ۳۰ و ۸۳ درصد حذف می کند، در حالیکه TOC و پتانسیل تشکیل تری هالومتان به ترتیب ۵ و ۳۵ درصد در فرایند ازن زنی به تنهایی حذف می شود.



شکل ۴: مقایسه عملکرد فرایند ازنی کاتالیزوری در حذف TOC و پتانسیل تشکیل تری هالومتانها با فرایندهای ازن زنی به تنهایی

بحث:

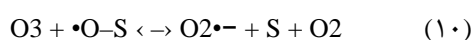
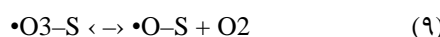
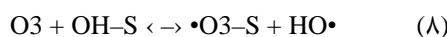
ویژگیهای سطحی و ترکیبات شیمیائی از مهمترین خصوصیات یک کاتالیزور است که در تبدیل ازن به رادیکالهای فعال نقش فعال دارند (۲۵، ۲۱). با توجه به نتایج XRF که از ترکیب شیمیائی کربن فعال از منیزیم، آلومینیم، سیلیس، سدیم، کلسیم و پتاسیم تشکیل شده است. وجود این فلزات باعث می شود وقتی که کربن فعال در آب قرارگیرد، گروه های عاملی در سطوح

تجزیه شده و در نقش یک آنیون عمل می کند و همچنین با افزایش pH قابلیت انحلال اسید هیومیک افزایش می یابد (۲۸) از طرفی در pH بالاتر از pH_{PZC} بار الکتریکی سطحی غالب در سطح کربن فعال به صورت بار منفی است (۹،۱۴). از آنجائیکه pH_{PZC} کربن فعال استفاده شده ۶ می باشد، بنابراین در pH های ۸ و ۱۲ باند شدن اسید هیومیک در سطح کربن فعال محدود می شود. در pH کمتر از pH_{PZC} بار الکتریکی غالب در سطح کربن بار مثبت است (۲۱،۲۸)، بنابراین در pH ۴ جذب اسید هیومیک در سطح افزایش یافته و باعث افزایش راندمان جذب می شود. این نتایج توسط فریا و همکارانشان نیز تایید شده است. این محققین گزارش کرده اند که درصد جذب اسید اگزامیک در pH بالاتر از pH_{PZC} و افزایش pH در نتیجه محدودیت باند شدن اسید اگزامیک در سطح کربن کاهش می یابد. این محققین همچنین گزارش کرده اند که در pH بالاتر از pH_{PZC} بار غالب در سطح کربن فعال بار منفی می باشد (۲۸). هرچند شرایط آزمایش و نوع کربن فعال استفاده شده در این مطالعات متفاوت است اما پایه و اساس تاثیر pH در روند حذف اسید هیومیک کاملاً مطابقت دارد. بنابراین بر اساس نتایج این مطالعه و مطالعات متعدد دیگر می توان چنین نتیجه گیری کرد که با توجه به تاثیر pH بر بار سطحی آلاینده و کاتالیزور استفاده شده، تاثیر pH بایستی به طور اختصاصی مورد بررسی قرار گیرد.

همانطوریکه اشاره شد با افزایش دوز کاتالیزور راندمان حذف افزایش یافت. این افزایش تجزیه اسید هیومیک در فرایند کاتالیزوری در نتیجه افزایش تجزیه ازن که در سطح کربن فعال اتفاق می افتد می باشد که منجر به افزایش غلظت رادیکال ها به ویژه رادیکال هیدروکسیل در سطح و در حجم مایع می شود (۲۵). افزایش دوز کاتالیزور باعث افزایش مساحت سطحی و سایت های فعال که منجر به افزایش جذب ازن در سطح می شود. این افزایش جذب واکنش های سطحی و تولید رادیکال را در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری افزایش می دهد (۲۵،۲۶).

یکی از مشکلات فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته وجود عوامل مداخله گر در واکنش است. این عوامل مداخله گر یا عوامل مصرف کننده رادیکال از قبیل سولفات، کربنات، کلراید و نیترات که در آبهای طبیعی

بخشی از اسید هیومیک جذب شده در سطح به وسیله واکنش سطحی تجزیه می شود و مجموع این شرایط باعث افزایش راندمان حذف می شود. فریا و همکارانشان در بررسی عملکرد کربن فعال به عنوان کاتالیزور در حذف اسیدهای اگزالییک و اگزامیک گزارش کردند در شرایط اسیدی واکنشهایی که در سطح کربن فعال اتفاق می افتد عامل اصلی افزایش راندمان فرایند ازن زنی کاتالیزوری می باشد و همچنین آنها نتیجه گیری کردند که در شرایط اسیدی رادیکالهایی غیر از رادیکال هیدروکسیل که در سطح تولید می شود، عامل اصلی افزایش راندمان حذف می باشد (۲۸). واکنشی سطحی کربن فعال با ازن در شرایط هتروژن به شکل زیر نشان داده شده است (۲۱).



S سطح کربن فعال. در واقع کربن فعال به عنوان آغازگر و پیشبرنده واکنش عمل کرده و باعث واکنش های زنجیره ای تشکیل رادیکال عمل می کند (۲۱). این شرایط در مورد کربن فعال مورد استفاده در این مطالعه نیز حاکم است. نتایج نشان می دهد که در فرایند کاتالیزوری با افزایش pH از ۴-۱۲ راندمان حذف افزایش یافته است. علت این پدیده (افزایش راندمان حذف در شرایط قلیایی) به ساختار اسید هیومیک و همچنین به ساختار کربن فعال و pH_{PZC} کربن فعال استفاده شده بر می گردد. pH_{PZC} کربن فعال استفاده شده ۶ می باشد. بررسی ها نشان می دهد، در pH بالاتر از pH_{PZC} ، گروه های عاملی در سطح کربن فعال تجزیه شده و خاصیت هسته دوستی این گروه های عامل افزایش می یابد، تحت این شرایط، گروه های عالی تجزیه شده در سطح کربن باعث افزایش سرعت واکنش ازن می شوند. از دست دادن الکترون در این گروه های عاملی اسیدی باعث انتقال الکترون به مولکول ازن شده و باعث پیشرفت واکنش و تبدیل ازن به رادیکال های بسیار فعال در سطح کربن می شود. این انتقال الکترون در نهایت باعث تشکیل آنیون ازناید شده و این چرخه رادیکال ادامه می یابد (۲۱،۲۵).

نتایج حاصل از جذب نشان داد که کربن فعال در زمان تماس ۳۰ دقیقه در $pH=4$ جذب بیشتری در مقایسه با pH های ۸ و ۱۲ دارد. با افزایش pH اسید هیومیک

ترکیبات آلی طبیعی را برای تشکیل تری هالومتانها تحت شرایط کلریناسیون تعیین کرده و مجموع غلظت تری هالومتانها که ممکن است تشکیل شود را نشان می دهد (۲۹). همانطوری که نتایج نشان می دهد فرایند کاتالیزوری با کربن فعال در مقایسه با فرایند ازن زنی در حذف شاخص های مورد مطالعه عملکرد بهتری داشته است. نتایج ازن زنی کاتالیزوری نشان می دهد استفاده از کربن فعال کرائی فرایند ازن زنی را بطور قابل توجهی افزایش داده و راندمان حذف هر دو شاخص را افزایش می دهد. نتایج نشان می دهد، فرایند کاتالیزوری در مقایسه با فرایند ازن زنی باعث تجزیه بیشتر اسید هیومیک شده و در واقع باعث معدنی شدن اسید هیومیک می شود. غلظت تری هالومتانها در فرایند ازن زنی کاتالیزوری به کمتر از ۷۸ میکروگرم در لیتر کاهش می یابد که این مقدار کمتر از استانداردهای سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (۸۰ میکروگرم در لیتر) و موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران (۲۰۰ میکروگرم در لیتر) می باشد (۷،۳۰). با توجه به سختگیرانه تر شدن استانداردهای آب آشامیدنی (کاهش غلظت تری هالومتانها به کمتر از ۴۰ میکروگرم در لیتر) و با توجه به نتایج این مطالعه تلفیق فرایند ازن زنی کاتالیزوری با فرآیندهای متداول می تواند استانداردهای ارائه شده را تامین کند (۳۰) همچنین با توجه به حذف بیشتر کل کربن آلی، مشکلات ناشی از کاربرد ازن با کاربرد فرآیند ازن زنی کاتالیزوری کمتر می شود.

نتیجه نهایی:

این مطالعه نشان داد که کربن فعال تهیه شده از پوست بادام عملکرد قابل توجهی به عنوان کاتالیزور در حذف اسید هیومیک دارد. از آنجائیکه مواد اولیه آن ارزان و دسترسی به مواد اولیه مورد نیاز آسان می باشد، این کربن فعال می تواند در فرایند های تصفیه آب و فاضلاب در حذف آلاینده های مختلف به ویژه اسید هیومیک که یکی از عوامل اصلی پیش ساز تری هالومتانها می باشد مورد استفاده قرار گیرد. نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش دوز کاتالیزور سرعت تجزیه اسید هیومیک افزایش می یابد و سرعت واکنش تجزیه اسید هیومیک در فرایند ازن زنی کاتالیزوری از واکنش درجه یک تبعیت می کند. همچنین نتایج نشان داد فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با کربن فعال در مقایسه با فرآیند ازن زنی

وجود دارند و باعث کاهش شدید راندمان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می شوند (۲۱،۲۶،۲۸). همانطوریکه نتایج نشان می دهد، راندمان فرایند ازن زنی کاتالیزوری از ۸۲ به ۷۷ درصد کاهش یافته است و این کاهش راندمان در فرایند ازن زنی ۲۵ درصد می باشد. این نتایج نشان می دهد فرایند ازن زنی کاتالیزوری در مقایسه با فرایند ازن زنی به تنهایی کمتر تحت تاثیر عوامل مداخله گر قرار می گیرد. عوامل مداخله در نقش باز لوئیس عمل کرده و در واکنش با گروه های عاملی سطحی که در نقش اسید لوئیس هستند با ازن رقابت می کنند. با توجه به ساختار رزونانسی ازن و بالا بودن دانسیته الکترون در یکی از ملکول های ازن، منجر به تمایل شدید ازن در واکنش با اسید لوئیس شده و در نتیجه در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری فرآیند کمتر تحت تاثیر این عوامل قرار می گیرد. نتایج مشابهی در مطالعات مختلف در حذف آلاینده های سمی گزارش شده است (۲۱،۲۶،۲۸). برخی از محققین در مطالعات خود نشان داده اند تولید رادیکال در فرآیند ازن زنی به تنهایی در حضور عوامل مداخله گر از قبیل ترت بوتانول و اسید استیک متوقف شده و راندمان حذف به شدت کاهش می یابد، در حالیکه در شرایط مشابه، فرایند کاتالیزوری کمتر تحت تاثیر این عوامل مداخله گر قرار می گیرد (۲۱،۲۵). اگرچه شرایط آزمایش در این مطالعات متفاوت است اما نتایج نشان می دهد روند مطالعه با مطالعات دیگران مطابقت دارد. بنابراین با توجه به نتایج، از آنجائیکه فرایند ازن زنی کاتالیزوری هتروژنی کمتر تحت تاثیر عوامل مداخله گر قرار می گیرد این فرآیند را می تواند به عنوان یک فرایند جایگزین برای فرآیندهای متداول مورد استفاده قرار داد.

همانطوری که نتایج حاصل از بررسی سینتیک واکنش نشان داد ثابت سرعت تجزیه اسید هیومیک از ۰/۴۲ در دقیقه در فرایند ازن زنی به تنهایی به ۰/۴۵ در دقیقه در فرایند کاتالیزوری افزایش می یابد و نتایج نشان می دهد که کربن فعال باعث افزایش سرعت تجزیه اسید هیومیک تا ۱۱ برابر می شود. چنین نتایجی توسط سانچز و همکارانش نیز تایید شده است (۲۷).

کل کربن آلی (شاخص تجزیه و معدنی شدن آلاینده ها) و پتانسیل تشکیل تری هالومتانها به عنوان شاخص های جهانی در حذف آلاینده های آلی مورد بررسی قرار می گیرند (۲۹). تست پتانسیل تشکیل تری هالومتانها، پتانسیل

- 2nd ed. New York: John Wiley, 2005.
16. Rubia A, Rodriguez M, Parts D. pH, Ionic strength and flow velocity effects on the NOM filtration with Tio₂/Zro₂ membranes. *Sep Purif Technol* 2006; 52: 325-331.
 17. Escobar I, Randall A. Assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon complementary measurements. *Water Res* 2001; 18: 4444-4454.
 18. Sumerfel T. Review of ozone processes and applications as an oxidizing agent in aquaculture. *Progress Fish Cultur* 1997; 59: 94-105.
 19. Gunten V. Ozonation of drinking water: part ii. Disinfection and by-products formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Res* 2003; 37: 1469-1487.
 20. Legube B, Leitner NK. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catal Today* 1999; 53: 61-72.
 21. Kasprzyk, Nawrocki Z. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl Catal B: Environ* 2003; 46: 639-669.
 22. APHA, AWWA, WPCF. Standard methods for examination of water and wastewater. 19th ed. Washington. D.C: APHA, 1998.
 23. ASTM Book of Standards. D2862-97R04. Test method for particle size distribution of granular activated carbon. 26th ed. West Conshohocken, 2007: 396-405.
 24. Wang SG, Sun XF, Liu XW. Chitosan hydrogel beads for fulvic acid adsorption: Behaviors and mechanisms. *J Chem Eng* 2008; 142: 239-247.
 25. Mortazavi SB, Asgari Gh, Hashemian SJ, Moussavi G. Degradation of humic acids through heterogeneous catalytic ozonation with bone charcoal. *Reac Kinet Mech Cat* 2010; 100: 481-485.
 26. Valdes H, Zaror CA. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazol promoted by activated carbon: Kinetic approach. *Chemosphere* 2006; 65: 1131-1136.
 27. Sanchez-Polo M, Von Gunten U, Rivera-Utrilla J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into. OH radicals: Influence of operational parameters. *Water Res* 2005;39: 3189-3198.
 28. Faria PCC, Pereira M. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids. *Appl Catal* 2008; 79: 237-243.
 29. Garcia Aragues JL, Ovellerio JL. Mn(II)-catalysed ozonation of raw ebro river water and its ozonation by-products. *Water Res* 1998; 32: 57-62.
 30. USEPA. Stage 1 disinfectant and disinfection by-products rule. Washington DC: Office of water, 1998.

به تنهایی در زمان کمتری کل کربن آلی و پتانسیل تشکیل تری هالومتانها را با راندمان قابل توجهی حذف می کند.

سپاسگزاری:

بدینوسیله از دانشگاه تربیت مدرس بخاطر حمایت مالی از این تحقیق تقدیر و تشکر می گردد.

منابع:

1. Ke-xin Z, Hong w, Shu-guang X. Performance of combined pre-ozonation and biofiltration for the purification of water from chin yellow river. *J Environ Sci* 2007; 1: 52-61.
2. Kenneth P. Associations of cancer mortality with THMs in drinking water. *J Natl Cancer* 1978; 61: 124-129.
3. Babi K, Koumenides K. Pilot study of the removal of THMs, HAAs and DOC from drinking water by GAC adsorption. *Desalination* 2007; 80: 215-224.
4. Goksen C, Yetis U. Removal of THM precursors by GAC: Ankara case study. *Water Res* 2002; 36:1379-1384.
5. Koparal A, Yildiz Y.S, Keskinler B, Demircoglu N. Effect of initial pH on removal of humic substances from wastewater by electro coagulation. *Sep Purif Technol* 2005; 2: 132-140.
6. Bitton G. *Wastewater microbiology*. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons, 2005.
7. Samadi M. [Application of membrane technology THM_s from drinking water]. Ph.D. thesis, Tarbiat Modarres University, 2003. (Persian)
8. Master G. *Introduction to environmental engineering and science*. New Delhi: Prentice-Hall, 2004.
9. AWWA. *Water quality and treatment*. New York: McGraw-Hill, 1999.
10. Daei M. [Review the possibility of THMs formation in drinking water]. Masters thesis, Tehran University, 1999. (Persian)
11. Hamidie M. [Adsorbent filters performance evaluation of debris removal from drinking water at the point consumption]. Masters thesis, Tarbiat Modarres University, 1997. (Persian)
12. World Health Organization. *Guidelines for drinking water quality. Health criteria and other supporting information*. 1998; 2: 255-275.
13. David R. Biofilm processes in biologically active carbon water purification. *Review. Water Res* 2008; 42: 2839-2848.
14. Kawamura S. *Integrated design and operation of water treatment facilities*. New York: John Wiley, 2000.
15. Crittenden J, Rhodes R, Hand D, Tchobanoglous G. *Water treatment: Principles and design*.