

## *Efficiency of Catalytic Ozonation in removal of Humic Acid in Presence of Local Green and Red Montmorillonite*

Hossein Abdoallahzadeh<sup>1</sup>,  
Mehdi Fazlzadeh<sup>2</sup>,  
Sadegh Hazrati<sup>3</sup>

<sup>1</sup> MSc Student in Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Faculty of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

<sup>2</sup> Lecturer, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

<sup>3</sup> Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

(Received June 7, 2016 ; Accepted July 31 , 2016)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Trihalomethanes and haloacetic acids are formed through chlorination of waters containing natural organic matters and pose potential health problems. So, it is necessary to remove humic acid as the most significant natural organic matter in water. The aim of this study was to evaluate the efficiency of catalytic ozonation in removal of humic acid in presence of local green and red montmorillonite.

**Materials and methods:** Green and red soils were collected from Sarcham area in Ardabil, Iran and used as catalysts after cleaning up. The variables in this study included initial pH of the solution, catalyst dosage, reaction time, and initial concentration of the pollutant.

**Results:** The efficiency of catalytic ozonation process increased by increase in contact time, pH, and doses of catalysts and also by decrease in initial concentration of humic acid. In COP process, 100% removal of humic acid (10mg/l) was achieved at natural pH in 15 and 20 min in presence of green and red soils, respectively. Compared with conventional ozonation, presence of radical scavengers such as nitrate, chloride, sulphate and carbonate at high concentrations were found to have minor effects on reducing the efficiency of catalytic ozonation process.

**Conclusion:** Based on this study, green and red soils highly increase the efficiency of catalytic ozonation process. Due to the low cost and availability of these soils, they can be used as catalysts to remove humic acid in catalytic ozonation process or other similar processes.

**Keywords:** catalytic ozonation, humic acid, green soil, red soil, advanced oxidation process

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(143): 187-200 (Persian).

## بررسی کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حذف اسید هیومیک در حضور خاک سبز و قرمز

حسین عبدالله زاده<sup>۱</sup>

مهدی فضل زاده<sup>۲</sup>

صادق حضرتی<sup>۳</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** تری هالومتانها و هالواستیک اسیدها در نتیجه کلریناسیون آب‌هایی که دارای مواد آلی محلول می‌باشند، تشکیل شده و مخاطرات بهداشتی بالقوه در پی دارد. بنابراین حذف اسید هیومیک به عنوان شاخص‌ترین ماده آلی محلول در آب‌های طبیعی ضرورت دارد. هدف از مطالعه حاضر ارزیابی کارایی فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری برای حذف اسید هیومیک از محلول‌های آبی در حضور خاک سبز محلی می‌باشد.

**مواد و روش‌ها:** خاک سبز و قرمز از منطقه سرچم اردبیل جمع‌آوری و پس از آماده‌سازی به عنوان کاتالیزور استفاده گردید. متغیرهای مورد مطالعه در این تحقیق شامل pH اولیه محلول، دوز کاتالیزور، زمان واکنش و غلظت اولیه آلاینده مورد بررسی قرار گرفتند.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، pH و دوز کاتالیزور و هم‌چنین با کاهش غلظت اولیه هیومیک اسید، کارایی فرایند COP افزایش می‌یابد. به طوری که در فرایند COP، تجزیه اسید هیومیک در شرایط pH طبیعی و در غلظت ۱۰ mg/l در حضور خاک سبز و قرمز به ترتیب در زمان‌های ۱۵ و ۲۰ دقیقه به ۱۰۰ درصد رسید. نتایج حاصل از بررسی عوامل مداخله‌گر نیترات، کلرور، سولفات و کربنات نشان داد که حضور این عوامل در غلظت‌های بالا، تاثیر بسیار اندکی در کاهش راندمان فرایند ازن زنی کاتالیزوری در مقایسه با ازن زنی متداول دارد.

**استنتاج:** نتایج این مطالعه نشان داد که خاک سبز و قرمز کارایی فرایند COP را به میزان بسیار بالایی افزایش می‌دهند. بنابراین با توجه به قیمت ارزان و در دسترس بودن می‌توان به عنوان کاتالیزور جهت حذف اسید هیومیک در فرایند COP و یا سایر فرایندهای مشابه استفاده نمود.

**واژه‌های کلیدی:** ازن زنی کاتالیزوری، هیومیک اسید، خاک سبز و قرمز، اکسیداسیون پیشرفته

### مقدمه

اسید هیومیک، ماکرومولکول‌هایی هستند که شامل مواد هیومیکی می‌شوند که در خاک، آب‌های طبیعی و رسوبات پراکنده شده‌اند و در نتیجه تجزیه گیاهان و

باقی‌مانده‌های آلی ایجاد می‌گردند. اسید هیومیک تجاری از زغال سنگ استخراج می‌گردد (۱). تعیین ویژگی‌های دقیق اسید هیومیک بسیار مشکل می‌باشد.

E-mail: s.hazati@arums.ac.ir

**مؤلف مسئول:** صادق حضرتی - اردبیل: دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط و حرفه‌ای

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

۲. مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط و حرفه‌ای، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

۳. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط و حرفه‌ای، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

✉ تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۳/۱۸ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۵/۳/۲۳ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۵/۱۰

هیومیکی به کار برده شده است که می‌توان به فرایند انعقاد (۷)، جذب سطحی (۸)، تبادل یون (۹)، روش‌های غشایی (۱۰)، نانوفیلتراسیون (۱۱) و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Process) (۱۲) اشاره کرد. در این میان فرایندهای AOP به دلیل کارایی بالا درخور مطالعه بیش‌تر برای کاربرد در سیستم‌های تصفیه آب آشامیدنی می‌باشد (۱۳). از جمله محدودیت‌های فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌توان به هزینه‌های بالای راه‌اندازی و بهره‌برداری سیستم و تولید محصولات واسط اشاره کرد (۱۲).

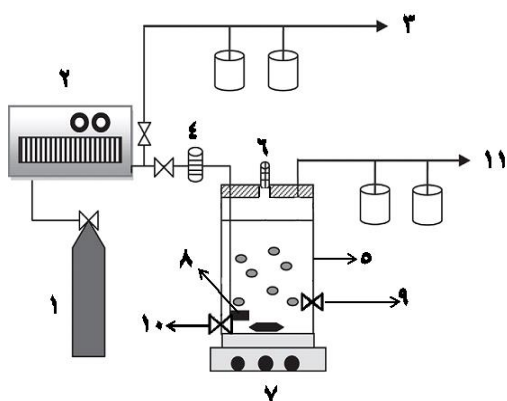
ازن به عنوان یک اکسیدکننده قوی شناخته شده است که از طریق واکنش مستقیم ازن مولکولی و یا به واسطه اکسیداسیون غیرمستقیم از طریق تجزیه ازن و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل مواد آلی را تجزیه می‌نماید (۱۴)، با این وجود موانع زیادی برای استفاده از ازن‌زنی ساده (Simple Ozonation Process) در مقیاس صنعتی وجود دارد که از جمله می‌توان به هزینه بالای نصب و راه‌اندازی سیستم‌های ازن‌زنی و هم‌چنین سرعت انتقال جرمی ضعیف ازن که منجر به تولید کم‌تر ازن می‌گردد، اشاره نمود (۱۵). خوشبختانه فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری (Catalytic Ozonation Process) از طریق بالا بردن قدرت معدنی‌سازی ازن از طریق تبدیل ازن به اشکال فعال‌تر، منجر به افزایش کارایی و توجه‌پذیری اقتصادی فرایند می‌گردد (۱۶). این فرایند به طور موفقیت‌آمیزی برای تجزیه مواد آلی مانند هیدروکربن‌های آروماتیک، مواد دارویی (۱۷)، حشره‌کش‌ها (۱۸)، رنگ‌ها و اسیدهای آلی مورد استفاده قرار گرفته است (۱۹، ۲۰). مواد بسیاری از جمله کربن فعال،  $Al_2O_3$  و  $TiO_2$  به عنوان کاتالیزور در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۲۱-۲۳). در حضور کاتالیزور  $Fe/Mgo$ ، ازن‌زنی اسید هیومیکی منجر به کاهش شدیدی در جذب اسید هیومیکی در مقایسه با ازن‌زنی ساده شده است (۲۴). هم‌چنین افزودن پامیس (۲۵، ۶)، آلومینا و خاکستر استخوان در فرایند COP منجر به افزایش

وزن مولکولی اسید هیومیکی ۱۳۰۰۰۰۰-۲۰۰۰۰ دابسون می‌باشد و دارای گروه‌های عاملی فراوانی می‌باشد که شامل گروه‌های فنولیک، کربوکسیلیک اسید، انولیک، کونول و اتر و هم‌چنین شامل کربوهیدرات‌ها و پتیدها می‌باشد. با این وجود، گروه‌های عاملی فنولیک و کربوکسیلیک اسید در ساختار اسید هیومیکی به وفور قابل مشاهده می‌باشد (۲). در منابع علمی، در مورد بررسی عناصر تشکیل‌دهنده اسید هیومیکی استخراج شده از منشأهای مختلف، اتفاق نظر وجود دارد که در جدول شماره ۱ به آن اشاره شده است.

جدول شماره ۱: عناصر تشکیل‌دهنده اسید هیومیکی تجاری و اسید هیومیکی موجود در رودخانه‌ها (۳)

OAS	C (درصد)	H (درصد)	N (درصد)	O (درصد)
تجاری	۵۵/۶	۵/۵	۴/۵	۳۴/۴
رودخانه	۵۱/۲	۴/۷	۲/۶	۴۰/۴

بررسی خصوصیات اجزاء مواد آلی طبیعی در منابع آب سطحی تهران نشان داد که میانگین کل کربن آلی محلول در رودخانه‌های کرج، جاجرود و لار برابر با ۱۰/۹۲ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد و ۵۲ تا ۶۱ درصد از اجزای مواد آلی طبیعی را بخش آبگریز یا هیومیکی تشکیل می‌دهد (۴). حضور مواد آلی طبیعی در آب‌های سطحی و زیرزمینی به سبب ایجاد محصولات جانبی گندزدایی (Disinfectin by product) از جمله تری‌هالومتان‌ها (Trihalomethanes) و هالواستیک اسیدها (Hal aceticeacids)، در نتیجه کلریناسیون آب در فرایند تصفیه متداول و با توجه به خطرات بالقوه بهداشتی برای سلامت عموم، توجهات زیادی را به سمت خود معطوف داشته است (۵). با توجه به این که قسمت عمده مواد آلی محلول در آب‌های طبیعی را مواد هیومیکی تشکیل می‌دهند و فرایندهای متداول تصفیه آب قادر به حذف درصد اندکی از این مواد می‌باشند، بنابراین انتخاب روش‌هایی که کارایی بالایی در حذف پیش‌سازهای THMs و HAAs دارند، مورد توجه قرار گرفته است (۶). بر همین اساس، روش‌های مختلفی برای حذف مواد



تصویر شماره ۱: شماتیک پایلوت ازن زنی مورد استفاده. ۱- کپسول اکسیژن، ۲- ازن ژنراتور، ۳- محلول یدید پتاسیم ۲ درصد جهت اندازه گیری غلظت ازن تزریقی، ۴- فلومتر، ۵- راکتور، ۶- محل ورود نمونه، ۷- هم زن مغناطیسی، ۸- دیفیوزر (سنگ هوا)، ۹- محل نمونه برداری، ۱۰- شیر تخلیه، ۱۱- یدید پتاسیم ۲ درصد جهت اندازه گیری ازن خروجی

در هر مرحله از آزمایش ۷ لیتر از نمونه به داخل راکتور منتقل و پس از اعمال شرایط مورد نیاز، ازن زنی صورت پذیرفت. در این پژوهش از ازن ژنراتور مدل MOG-RDE فرانسه با ظرفیت ۵ gr/h استفاده گردید. از یک کپسول اکسیژن ۲۰ لیتری با درجه خلوص بالای ۹۵ درصد به عنوان منبع تغذیه ازن ژنراتور استفاده گردید. برای محاسبه غلظت ازن تزریقی از روش E ۲۳۵۰ استاندارد متود استفاده گردید. برای تعیین ظرفیت دستگاه ازن ژنراتور، جریان گاز اکسیژن بر اساس بهترین شرایط تولید ازن تنظیم گردید. سپس گاز ازن خروجی از دستگاه، از ۲ گازشوی سری محتوی ۲۵۰ میلی لیتر یدید پتاسیم ۲ درصد به مدت ۱۰ دقیقه عبور داده شد. پس از سپری شدن زمان فوق الذکر، ۲۰۰ میلی لیتر از محلول یدید پتاسیم در داخل ارلن ریخته و به آن ۱۰ میلی لیتر اسید سولفوریک ۲ نرمال اضافه گردید. سپس محلول با استفاده از تیوسولفات سدیم ۰/۰۰۵ نرمال تا بی رنگ شدن رنگ ید، تیترا گردید. با اضافه کردن ۲-۱ قطره چسب نشاسته، رنگ محلول آبی گردید. در این حین تا بی رنگ شدن محلول، تیتراسیون

سرعت تجزیه اسید هیومیک گردیده است (۲۶،۱۵). بنابراین کاتالیست‌ها به طور موثری منجر به بهبود تجزیه اسید هیومیک در فرایند ازن زنی می گردند. اما با این وجود، کاتالیزورهای کمی در این فرایند مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند و نیاز به مطالعات گسترده در مورد کاتالیست‌های ارزان قیمت و در دسترس بیش از پیش احساس می گردد (۲۷). استفاده از خاک به عنوان کاتالیزور در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به ویژه ازن زنی کاتالیزوری به علت ایجاد کدورت می تواند مشکلاتی را در پی داشته باشد (۲۸). بنابراین این پژوهش فرصتی را برای مطالعه بیش تر کاتالیست‌های جایگزین در فرایند ازن زنی کاتالیزوری فراهم می آورد. در مطالعه حاضر، خاک مونت موریلونیت سبز محلی به دلیل ارزان بودن و دسترسی آسان به عنوان کاتالیزور در فرایند COP جهت تجزیه اسید هیومیک از محلول‌های آبی سنتتیک مورد ارزیابی قرار گرفت.

## مواد و روش ها

اسید هیومیک از شرکت سیگما آلدریچ و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک آلمان تهیه گردید و همه دارای گرید آنالیتیکال بودند. خاک سبز و قرمز از منطقه سرچم اردبیل جمع آوری و چندین بار با استفاده از آب دیونیزه، شستشو داده شد تا رنگ و ناخالصی‌های آن از بین برود. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید. بعد از خشک شدن دانه‌های گرانولی خاک با استفاده از مش ۱۰۰ جداسازی و در ظرف مخصوصی به دور از رطوبت نگه داری شد (۲۵) تا در موقع لزوم به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گیرد.

### روش آزمایش

ازن زنی در یک راکتور ناپیوسته از جنس شیشه به ابعاد ۳/۰×۲/۰×۰/۲ سانتی متر انجام گردید که شماتیک آن در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است.

رنگ سنجی با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر دو پرتویی 25 lambda ساخت شرکت پرکین المر در طول موج ماکزیمم 254 نانومتر از روش شماره b-5910 کتاب استاندارد متود استفاده گردید (29). در انتها جهت سنجش کدورت باقیمانده حاصل از کاربرد خاک در فرایند ازن زنی کاتالیزوری از کدورت سنج مدل P-2100 کمپانی HATCH استفاده گردید. هم چنین برای مشخص نمودن خصوصیات کاتالیزور مورد استفاده از تکنیک های XRF, FTIR و BET استفاده گردید.

## یافته ها

### مشخصات کاتالیزور

نتایج نشان داد که pH نقطه صفر (PH<sub>ZPC</sub>) خاک قرمز و سبز به ترتیب 7/4 و 6/4 می باشد. نتایج حاصل از تکنیک FTIR خاک سبز و قرمز در فرکانس 4000-400 cm<sup>-1</sup> همان گونه که در نمودار شماره 1 مشخص می باشد، نشانگر حضور تعدادی از گروه های عاملی فعال در سطوح جاذب می باشد. گروه های عاملی خاک شامل گروه های کربوکسیلیک اسیدها، اترها، استرها، آلدئیدها، کتون ها، آمین ها و هیدروکسیل می باشند. نتایج XRF با توجه به جدول شماره 2، مشخص نمود که خاک سبز و قرمز عمدتاً از سیلیس و ترکیبات آلومینیوم، آهن و کلسیم تشکیل گردیده است.

جدول شماره 2: نتایج XRF مربوط به خاک سبز و قرمز

اکسیدهای فلزی							
TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
۱/۳	۱/۶	۲/۱	۲/۶	۹/۶	۹/۷	۱۳/۵	۵۶/۹
۱/۴	۱/۲	۳/۹	۱/۴	۱۱	۲/۸	۱۷/۷	۵۸/۳

همان گونه که در جدول شماره 3 مشخص می باشد، مساحت ویژه خاک سبز بیش از 4 برابر مونت خاک قرمز می باشد. هم چنین نتایج BET نشان داد که کل حجم حفرات خاک سبز نسبت به خاک قرمز بیش تر می باشد، بنابراین خاک سبز دارای نسبت سطح به حجم بیش تری برای تبدیل ازن به رادیکال های فعال در مقایسه با خاک قرمز می باشد.

ادامه یافت. در انتها حجم تیرانت مصرفی یادداشت و میزان ازن تولیدی از معادله شماره 1 تعیین گردید:

$$O_3 \text{ mg/min} = \frac{(A + B) \times N \times 24}{T(\text{min})} \quad \text{معادله (1)}$$

A: میلی لیتر تیوسولفات مصرفی در گازشوی اول

B: میلی لیتر تیوسولفات مصرفی در گازشوی دوم

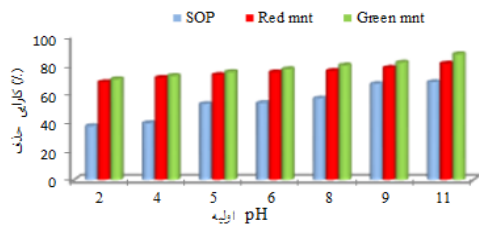
N: نرمالیه تیوسولفات سدیم مصرفی

T: زمان ازن زنی بر حسب دقیقه

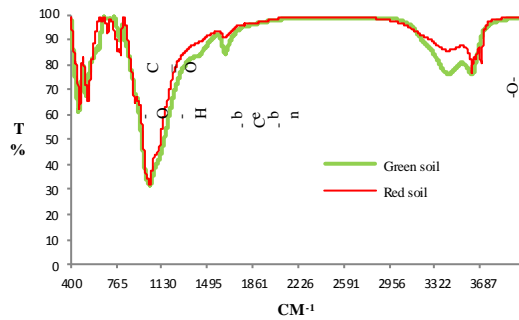
برای ثابت نگه داشتن غلظت ازن تزریقی و ظرفیت تولید دستگاه، همواره در طول انجام مراحل مختلف آزمایش، میزان گاز اکسیژن ورودی به دستگاه ازن ژنراتور با توجه به توصیه شرکت سازنده دستگاه، در میزان 1 لیتر در دقیقه تنظیم گردید (30, 29). در تمام مراحل، میزان اختلاط 300 rpm و تمام آزمایشات در دمای محیط صورت پذیرفت. برای مشخص نمودن تاثیر pH اولیه محلول در کارایی فرایند، آزمایش در pH های 2، 4، 6، 8 و 11 با افزودن 0/5 گرم در لیتر کاتالیزور ادامه یافت. سایر مراحل آزمایش با توجه به این که رنج pH آب های طبیعی در حد خنثی می باشد، در pH=7 انجام شد. جهت تعیین دوز بهینه کاتالیزور، مقادیر 0/25، 0/5، 0/75 و 1 گرم بر لیتر خاک سبز به نمونه ها اضافه گردید و در مدت زمان 30 دقیقه، مورد آزمایش قرار گرفت. برای مشاهده تاثیر غلظت اولیه اسید هیومیک در کارایی فرایند SOP و COP، اسید هیومیک در غلظت های 5، 10، 25، 50 و 100 میلی گرم در لیتر تهیه گردید و با افزودن مقدار بهینه کاتالیزور در زمان های 5، 10، 15، 20، 25 و 30 دقیقه، نمونه برداری انجام شد و راندمان حذف بررسی گردید. جهت حصول اطمینان از تکرار نتایج، هر مرحله از آزمایش دو بار تکرار و میانگین نتایج گزارش گردید.

### روش های آنالیز

جهت سنجش مقدار اسید هیومیک نمونه ها از کاغذ صافی واتمن با قطر روزنه 0/45 میکرون عبور داده شد. سپس برای سنجش اسید هیومیک از روش



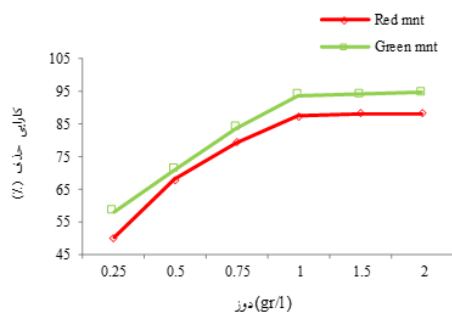
نمودار شماره ۲: مقایسه تاثیر pH اولیه محلول بر کارایی فرایند ازن زنی متداول و ازن زنی کاتالیزوری (دوز کاتالیت = ۰/۵ گرم در لیتر، زمان واکنش ۳۰ دقیقه).



نمودار شماره ۱: نمودار FTIR خاک سبز و قرمز

### نتایج حاصل از تاثیر دوز کاتالیت

جهت بررسی تاثیر دوز کاتالیزور در فرایند حذف اسید هیومیک، دوز کاتالیزور از ۰/۲۵ تا ۲ گرم در لیتر تغییر داده شد. بررسی تاثیر دوز کاتالیزور نشان داد که با افزایش دوز خاک قرمز، درصد حذف اسید هیومیک از ۵۰ درصد به ۸۷/۵ درصد و برای خاک سبز، کارایی حذف اسید هیومیک با افزایش دوز از ۵۸ درصد به ۹۴ درصد افزایش نشان داد. همان گونه که در نمودار شماره ۳ مشخص می‌باشد، با افزایش دوز کاتالیزور بیش از ۱ گرم در لیتر، تغییر قابل ملاحظه‌ای در راندمان حذف اسید هیومیک برای خاک سبز و قرمز ملاحظه نمی‌گردد. بنابراین میزان دوز ۱ gr/l به عنوان دوز بهینه در فرایند COP در بقیه مراحل آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از کدورت سنجی نشان داد که میزان کدورت ایجاد شده توسط ۱ گرم در لیتر خاک سبز و قرمز به ترتیب ۵۰ و ۹۰ NTU می‌باشد.



نمودار شماره ۳: تاثیر دوز کاتالیت در فرایند ازن زنی کاتالیزوری

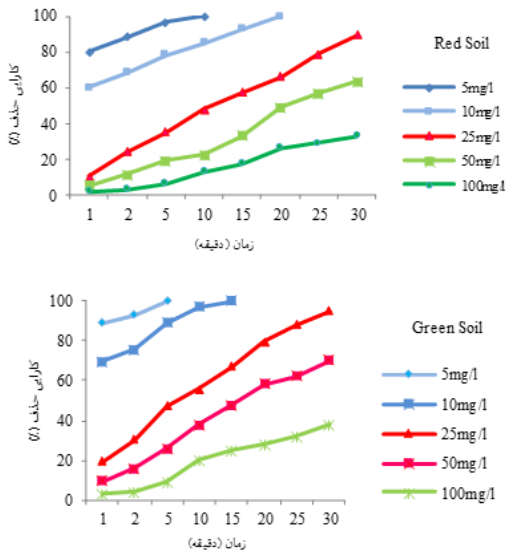
جدول شماره ۳: مشخصات خاک سبز و قرمز با توجه به نتایج BET

مشخصات	خاک سبز	خاک قرمز
مساحت ویژه (m <sup>2</sup> /gr)	۱۳/۰۲	۲/۸۸
میانگین قطر حفره (nm)	۲۲/۷	۹/۵۷
کل حجم حفرات (cm <sup>3</sup> /gr)	۷/۳۸	۶/۹

### تاثیر pH اولیه محلول در کارایی فرایند COP

نتایج حاصل از تاثیر pH در فرایند ازن زنی متداول و کاتالیزوری در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است. مطابق نمودار، در فرایند ازن زنی متداول با افزایش pH از ۲ تا ۱۱، راندمان حذف اسید هیومیک از ۳۷/۴۴ درصد به ۶۸/۰۸ درصد افزایش یافته است. نتایج حاصل از تاثیر pH در فرایند COP نشان داد که با افزایش pH از ۲ به ۱۱ برای خاک قرمز، راندمان حذف اسید هیومیک از ۶۸ درصد به ۸۱ درصد افزایش یافته است. در حالی که برای خاک سبز، با افزایش pH از ۲ به ۱۱، کارایی حذف اسید هیومیک از ۷۰ درصد به ۸۷ درصد افزایش یافت. با توجه به نتایج فرایند ازن زنی کاتالیزوری در مقایسه با ازن زنی متداول در کلیه شرایط pH و در زمان‌های مورد مطالعه (۳۰-۵ دقیقه) عملکرد بهتری دارد. به عنوان مثال در زمان ۵ دقیقه در pH=۲، کارایی ازن زنی متداول ۷/۸۷ درصد می‌باشد، در حالی که در همین زمان و شرایط pH، کارایی فرایند COP در حضور خاک سبز راندمان حذف اسید هیومیک ۵۰/۸ درصد می‌باشد.

فرایند ازن زنی کاتالیزوری ندارد، در صورتی که منجر به کاهش چشمگیر کارایی فرایند ازن زنی متداول گردیده است.



نمودار شماره ۴: تاثیر غلظت اولیه اسید هیومیک و زمان واکنش در کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حضور خاک سبز و قرمز (دوز کاتالیست = ۱ گرم در لیتر)

روند تغییرات COD در فرایند ازن زنی ساده و کاتالیزوری تحت شرایط بهینه به دست آمده برای دوز کاتالیزور و در pH طبیعی، از ورودی و خروجی راکتور در فرایند ازن زنی ساده و ازن زنی کاتالیزوری نمونه برداری شده و آزمایش COD انجام گردید. با توجه به نمودار شماره ۵، در فرایند ازن زنی متداول، ۴۲/۲ درصد معدنی سازی صورت می گیرد، در حالی که در حضور خاک سبز و قرمز، کارایی میزان معدنی سازی به ترتیب ۹۰/۱ و ۸۴/۸ درصد گردید.

جدول شماره ۳: تاثیر غلظت های مختلف عوامل مداخله گر و مصرف کننده های رادیکال هیدروکسیل در کاهش کارایی ازن زنی کاتالیزوری و متداول تحت شرایط بهینه اعمال شده

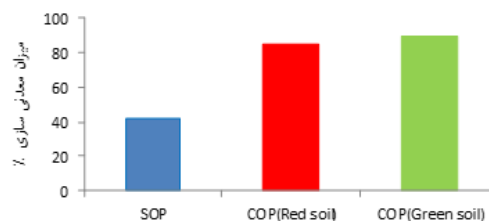
نیترات (mg/l)		کلور (mg/l)			سولفات (mg/l)			کربنات (mg/l)			مداخله گر فرایند	
۱۰۰	۵۰	۲۵	۶۰۰	۴۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۲۰۰	۱۰۰	۳۰۰	۲۰۰		۱۰۰
۳۲	۲۶	۱۰	۳۰/۲	۲۵	۱۷	۴۸	۳۶	۲۰/۲۱	۵۱/۲	۴۲/۵	۳۲/۱	SOP
ندارد	ندارد	ندارد	ندارد	ندارد	ندارد	۳/۸	ندارد	ندارد	۵	ندارد	ندارد	COP(green soil)
ندارد	ندارد	ندارد	ندارد	ندارد	ندارد	۴/۱	ندارد	ندارد	۵/۸	ندارد	ندارد	COP(red soil)

بررسی تاثیر غلظت اولیه محلول زمان واکنش در کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری

نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک، کارایی حذف برای ازن زنی متداول و ازن زنی کاتالیزوری کاهش می یابد. فرایند ازن زنی کاتالیزوری در کلیه غلظت ها عملکرد بهتری نسبت به ازن زنی متداول دارد، به طوری که برای غلظت اولیه ۵ mg/l در زمان تماس ۵ دقیقه، کارایی فرایند ازن زنی متداول ۴۳ درصد می باشد، در حالی که با توجه به نمودار شماره ۴، در حضور خاک سبز و قرمز، راندمان حذف اسید هیومیک به ترتیب ۱۰۰ و ۹۶ درصد می باشد. هم چنین نتایج نشان داد راندمان حذف اسید هیومیک با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/l در زمان ۳۰ دقیقه برای SOP، ۲۱/۴۲ درصد می باشد، در حالی که در حضور خاک سبز و قرمز، کارایی فرایند به ترتیب ۳۸ و ۳۳ درصد می باشد، بنابراین افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک منجر به کاهش شدیدی در عملکرد ازن زنی کاتالیزوری می گردد.

تاثیر عوامل مداخله گر در فرایند ازن زنی کاتالیزوری

نتایج نشان داد که در فرایند ازن زنی متداول در حضور ۳۰۰ mg/l کربنات و سولفات، کارایی حذف اسید هیومیک به ترتیب ۵۱/۲ و ۴۸ درصد کاهش یافت. این در حالی است که در حضور خاک سبز، کارایی فرایند به ترتیب ۵ و ۳/۸ درصد کاهش یافت و برای خاک قرمز، راندمان حذف اسید هیومیک در حضور ۳۰۰ mg/l کربنات و سولفات به ترتیب ۵/۸ و ۴/۱ درصد کاهش یافت (جدول شماره ۴). هم چنین مشاهده گردید که حضور کلور، نیترات و سولفات تاثیری در کارایی



نمودار شماره ۵: میزان معدنی سازی فرایند ازن زنی ساده و کاتالیزوری (دوز کاتالیزور=1 gr/l، زمان واکنش ۳۰ دقیقه)

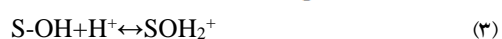
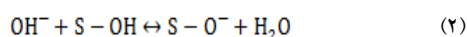
## بحث

با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز XRF، ترکیب شیمیایی خاک سبز و قرمز از سیلیس، منیزیم، آلومینیوم، سدیم، کلسیم و پتاسیم تشکیل شده است. در مطالعاتی که توسط سایر پژوهشگران انجام شد، نقش این فلزات در تبدیل ازن به رادیکال‌های فعال تبیین گردیده است (۳۱). این فلزات در نقش سایت‌های فعال در تجزیه ازن و هم چنین در تشکیل گروه‌های عاملی در سطح خاک نقش ایفا می‌کنند. وقتی خاک در آب قرار می‌گیرد، این فلزات با مولکول‌های آب که در حالت تجزیه شده وجود دارد، پوشیده شده و منجر به تشکیل گروه‌های عاملی متالیکی در سطح خاک می‌گردند (۱۹). با توجه به نتایج FTIR، وجود گروه‌های عاملی در سطح کاتالیزور سبب می‌شود که کاتالیزور با توجه به pH محیط به عنوان اسید باز لوئیس عمل کرده و باعث تبدیل ازن به رادیکال‌های فعال می‌گردد (۱۷، ۱۶). این گروه‌های عاملی، دلیل اصلی در تبدیل ازن به اشکال فعال تر می‌باشند. برخی از محققین اعتقاد دارند تنها گروه‌های عاملی هیدروکسیل سطحی که در حالت خنثی هستند، دارای فعالیت کاتالیزوری نسبتاً بالایی بوده و باعث افزایش سرعت تجزیه ازن و تولید رادیکال هیدروکسیل می‌گردند (۱۵).

Yuan و همکاران در سال ۲۰۱۶ برای بررسی تاثیر پامیس اصلاح شده با آهن جهت افزایش راندمان فرایند ازن زنی برای حذف پلی‌کلروبنزن مشاهده نمودند که استفاده از پامیس/آهن باعث افزایش قابل توجهی در

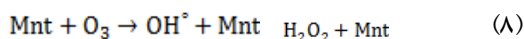
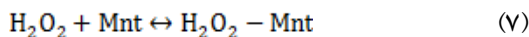
کارایی فرایند ازن زنی می‌گردد. هم‌چنین گزارش نمودند که در حضور کاتالیزور، تولید رادیکال هیدروکسیل به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد و به این نتیجه رسیدند که گروه‌های عاملی هیدروکسیل عامل اصلی تجزیه ازن در فرایند کاتالیزوری می‌باشد (۲۵). با توجه به این که ترکیب شیمیایی و گروه‌های عاملی سطحی در هر دو گونه خاک سبز و قرمز مشابه می‌باشد، نتایج نشان داد که خاک قرمز در مقایسه با خاک سبز در حدود ۱۰ درصد کارایی کم‌تری در حذف اسید هیومیک دارد. نتایج آنالیز BET نشان داد مساحت ویژه خاک سبز در مقایسه با خاک قرمز بیش‌تر می‌باشد، بنابراین خاک سبز سطوح زیادتری در تجزیه ازن به رادیکال‌های فعال دارد که در نهایت منجر به افزایش کارایی خاک سبز نسبت به خاک قرمز در حذف اسید هیومیک می‌گردد.

از دیگر پارامترهای مهم یک کاتالیزور،  $pH_{ZPC}$  آن می‌باشد (۲۲). این مشخصه از مهم‌ترین ویژگی‌های خصوصیات سطح کاتالیزور می‌باشد. در حالت طبیعی، بار الکتریکی سطحی غالب در سطح انواع کاتالیزورها ممکن است به صورت مثبت یا منفی باشد که به خصوصیات سطحی به ویژه گروه‌های عاملی سطحی و اجزای تشکیل دهنده کاتالیزور بستگی دارد (۲۳). نقطه‌ای از pH که در آن بارهای الکتریکی مثبت و منفی موجود در سطح کاتالیزور به تعادل می‌رسند،  $pH_{ZPC}$  می‌باشد. این پدیده در بررسی و تعیین مکانیسم ازن زنی کاتالیزوری مهم است. در pH بالاتر از  $pH_{ZPC}$  گروه‌های عاملی سطحی بدون پروتن یا دی‌پروتن می‌گردد (معادله شماره ۲) و در PH پایین‌تر از  $pH_{ZPC}$  این گروه‌های عاملی سطحی پروتن دار می‌شوند (معادله شماره ۳) (۲۴، ۱۶).

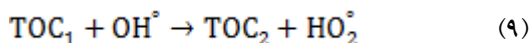


بدون پروتن و پروتن دار شدن گروه‌های عاملی، کاتالیزور به عنوان اسید و باز لوئیس عمل کند که این پدیده یکی از مهم‌ترین پدیده‌هایی است که در عملکرد

در این معادلات،  $TOC_1$  کل کربن آلی جذب شده در سطح خاک و  $TOC_2$  نشان دهنده کربن آلی اکسید شده است. پراکسید هیدروژن از طریق تجزیه ازن در سطح خاک تشکیل می‌گردد. اما تاثیر پراکسید هیدروژن تولید شده از این مسیر در راندمان کلی فرایند کم است. واکنش ازن جذب شده در سطح و پراکسید هیدروژن منجر به تشکیل رادیکال می‌شود (۱۶).



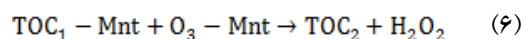
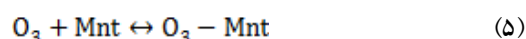
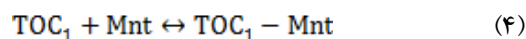
ترکیبات آلی جذب نشده با رادیکال تولید شده طبق رابطه زیر واکنش داده و تجزیه می‌شوند (۲۸).



جذب شیمیایی ازن در سطح کاتالیزور منجر به تشکیل رادیکال‌های فعال می‌گردد که با اسید هیومیک جذب نشده واکنش نشان می‌دهد، جذب شیمیایی اسید هیومیک در سطح کاتالیزور و واکنش آن با ازن ملکولی و رادیکال‌های فعال در حجم مایع و جذب همزمان ازن و مولکول اسید هیومیک و واکنش آن‌ها در سطح کاتالیزور باعث می‌شود راندمان حذف اسید هیومیک در شرایط اسیدی در فرایند ازن زنی کاتالیزوری در مقایسه با ازن زنی متداول افزایش یابد (۲۹،۹). هم‌چنین بخشی از اسید هیومیک با واکنش مستقیم ازن مولکولی حذف می‌گردد.

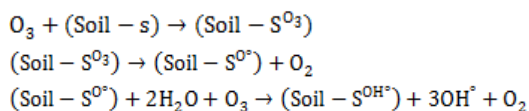
Farré و همکارانش در بررسی عملکرد کربن فعال در حذف اسیدهای اگزالیک و اگزامیک گزارش نمودند که در شرایط اسیدی، واکنش‌هایی که در سطح کربن فعال اتفاق می‌افتد، عامل اصلی افزایش راندمان ازن زنی کاتالیزوری می‌باشد (۱۸). در pH بالاتر از  $pH_{ZPC}$ ، گروه‌های عاملی در سطح کاتالیزور تجزیه شده و خاصیت هسته دوستی این گروه‌های عاملی افزایش می‌یابد، تحت این شرایط گره‌های عاملی تجزیه شده در سطح کاتالیزور باعث افزایش سرعت واکنش ازن می‌گردد (۸). از دست دادن این الکترون در گروه‌های

خاک به عنوان کاتالیزور نقش دارد (۲۵). بنابراین براساس نتایج این مطالعه و مطالعات دیگر می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که با توجه به اهمیت خصوصیات شیمیایی کاتالیزور در فرایند COP این خصوصیات بایستی به طور جداگانه مورد بررسی قرار گیرد (۱۵). همان‌طور که نتایج نشان داد، با افزایش pH، میزان حذف اسید هیومیک در هر دو فرایند افزایش یافت. در فرایند ازن زنی متداول با توجه به pH محلول، ازن به دو طریق با آلاننده‌ها واکنش می‌دهد (۲۶)، در شرایط اسیدی، اکسیداسیون مستقیم عامل اصلی در تجزیه هیومیک اسید است و در شرایط قلیایی، اکسیداسیون غیر مستقیم به وسیله رادیکال هیدروکسیل عامل اصلی در حذف اسید هیومیک است. افزایش راندمان حذف اسید هیومیک در اثر افزایش pH ممکن است در نتیجه تسریع انتقال جرم ازن و میزان تجزیه ازن با pH باشد که منجر به تشکیل رادیکال‌های بسیار فعال به ویژه رادیکال هیدروکسیل می‌گردد (۲۷،۱۴). هر اندازه که pH افزایش یابد، مقدار رادیکال تولید شده افزایش می‌یابد، بنابراین راندمان حذف بیش‌تر خواهد شد. همان‌طوری که نتایج نشان داد، در فرایند ازن زنی کاتالیزوری در کلیه pHها، راندمان حذف هیومیک اسید در مقایسه با ازن زنی متداول بیش‌تر است و با افزایش pH، روند حذف اسید هیومیک افزایش یافته است. عسگری و همکاران جهت بررسی عملکرد فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حضور کربن فعال برای حذف هیومیک اسید مشاهده نمودند که افزایش pH در راندمان فرایند ازن زنی کاتالیزوری تأثیر بیش‌تری در مقایسه با ازن زنی متداول دارد (۳۱) که با نتایج به دست آمده در این پژوهش مطابقت دارد. ازن در شرایط اسیدی جذب سطح خاک می‌گردد. ترکیبات جذب شده با ازن جذب شده طبق معادلات ۳ تا ۵ واکنش می‌دهد (۱۷،۱۰).



عاملی اسیدی باعث انتقال الکترون به مولکول ازن شده و باعث پیشرفت واکنش و تبدیل ازن به رادیکال‌های بسیار فعال در سطح کاتالیزور می‌شوند (۱۴). این انتقال الکترون در نهایت باعث تشکیل آنیون ازناید شده و این چرخه رادیکال ادامه می‌یابد. بنابراین در این شرایط بخشی از اسید هیومیک با واکنش غیر مستقیم در حجم مایع و بخشی با واکنش با رادیکال‌های سطحی حذف می‌شوند (۳۰). بنابراین افزایش pH و از طرفی واکنش ازن با گروه‌های عاملی سطحی سبب می‌شود رادیکال‌های فعال‌تر با غلظت بیش‌تر از آن چه که با ازن زنی در pH بالا در فرایند SOP رخ می‌دهد، تولید شود. در واقع افزایش pH و واکنش‌های سطحی اثر هم‌افزایی در حذف اسید هیومیک دارند (۱۲). با افزایش pH غلظت یون هیدروکسیل در حجم مایع افزایش می‌یابد. این یون یکی از آغازگرهای واکنش تجزیه ازن و تبدیل آن به رادیکال است و از طرفی با افزایش pH غلظت یون هیدروکسیل در حجم مایع افزایش می‌یابد. بنابراین راندمان حذف اسید هیومیک در فرایند ازن زنی کاتالیزوری در مقایسه با ازن زنی متداول افزایش قابل توجهی داشته است (۱۷). این نتایج، غالب بودن واکنش‌های غیرمستقیم را تایید می‌کند. حداقل دوز مورد نیاز از یک کاتالیزور به عنوان آغازگر یا پیش‌برنده واکنش تجزیه ازن محلول به رادیکال‌های فعال، یکی از اصلی‌ترین پارامترها در طراحی یک فرایند جدید است (۳۱). افزایش تجزیه ازن در سطح کاتالیست باعث افزایش غلظت رادیکال در سطح و در حجم مایع می‌شود. افزودن کاتالیست باعث افزایش مساحت سطحی و سایت فعال شده که منجر به افزایش جذب ازن در سطح می‌شود که این افزایش جذب و واکنش‌های سطحی و تولید رادیکال را در فرایند ازن زنی کاتالیزوری افزایش می‌دهد. واکنش‌های زیر که در حضور خاک و ازن صورت می‌گیرد، می‌تواند عامل احتمالی این افزایش راندمان در حضور خاک سبز و قرمز باشد (۴). در این واکنش‌ها، خاک به عنوان آغازگر جهت تولید رادیکال عمل کرده و جذب ازن

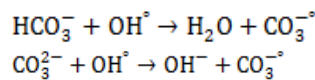
روی سطح آن باعث تخریب ازن و تولید رادیکال‌های فعال می‌شود. به عبارت دیگر جایگاه اسید لوئیس خاک با ازن واکنش داده و رادیکال اکسیژن تولید می‌نماید که این رادیکال اکسیژن در حضور آب، رادیکال هیدروکسیل تولید کرده و موجب افزایش راندمان فرایند می‌گردد (۳۲).



اندیکس S بیانگر جایگاه اسید لوئیس بروی سطح خاک می‌باشد. افزایش بیش‌تر دوز کاتالیست تا ۲ گرم در لیتر، تاثیر چندانی در راندمان فرایند مشاهده نگردید. بنابراین مقدار اندکی از کاتالیست برای کاتالیز کردن و افزایش راندمان تجزیه اسید هیومیک کافی می‌باشد. با توجه به این که دوز بهینه کاتالیزور در فرایند ازن زنی کاتالیزوری به نوع کاتالیزور، ترکیب هدف و شرایط واکنش بستگی دارد و استفاده از حداقل دوز کاتالیزور که راندمان حذف قابل توجهی داشته باشد، باعث کاهش هزینه فرایند می‌شود (۳۳)، ۱ گرم در لیتر به عنوان دوز بهینه فرایند انتخاب گردید. کاهش راندمان حذف با افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک امری قابل انتظار است که می‌توان با افزایش دبی ازن ورودی و یا افزایش زمان ازن زنی جبران نمود. یکی از مشکلات فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، وجود عوامل مداخله‌گر در واکنش است (۳۴). این عوامل مداخله‌گر یا عوامل مصرف‌کننده رادیکال از قبیل سولفات، کربنات، کلراید و نترات، در آب‌های طبیعی وجود دارند و باعث کاهش شدید راندمان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌گردند (۳۵). همان‌طوری که قبلاً اشاره شد، در pH‌های بالاتر از pH<sub>ZPC</sub>، سایت‌های فعال اسید لوئیس با ازن واکنش داده و از آن جایی که این واکنش‌ها در سطح کاتالیزور اتفاق می‌افتد، کم‌تر تحت تاثیر عوامل مصرف‌کننده رادیکال قرار می‌گیرند (۱۱). سرعت تجزیه ازن در حضور بازهای لوئیس قوی از قبیل کربنات‌ها، سولفات‌ها، کلراید و نترات که عموماً در آب‌های طبیعی وجود

دارد، کاهش می‌یابد (۳۶). این ترکیبات با ازن در واکنش با سایت‌های قوی لوئیس، جایی که ازن تجزیه می‌شود، رقابت می‌کنند. با این وجود، ازن به خاطر ساختار رزونانسی و داشتن دانسیته الکترونی بالا بر روی یکی از اتم‌های اکسیژن خود، تمایل شدیدی به واکنش با سایت‌های اسید لوئیس در سطح کاتالیزور در مقایسه با ترکیبات موجود در آب‌ها دارند و همین خاصیت ازن سبب می‌شود تجزیه ازن کم‌تر تحت تاثیر عوامل مصرف‌کننده رادیکال قرار گیرد (۲۶). البته یکی از دلایل تاثیر ناچیز عوامل مصرف‌کننده رادیکال در فرایند ازن زنی کاتالیزوری ممکن است ناشی از تولید رادیکال‌هایی غیر از رادیکال هیدروکسیل که با عوامل مصرف‌کننده رادیکال واکنش نمی‌دهد، عنوان نمود.

Khuntia و همکاران در سال ۲۰۱۵ در بررسی تولید رادیکال هیدروکسیل از ازن گزارش نمودند که کربنات‌ها و بی‌کربنات‌ها بازدارنده‌های اصلی رادیکال هیدروکسیل می‌باشند (۳۲).



کربنات‌ها مانع از واکنش‌های زنجیره‌ای تجزیه ازن می‌گردند. در pH های قلیایی، کربنات‌ها تنها منجر به مصرف رادیکال هیدروکسیل نمی‌گردند، بلکه مانع از تجزیه ازن می‌گردند. بنابراین حضور کربنات سرعت تجزیه ازن را کاهش می‌دهد (۳۳). برخی از محققین در مطالعات خود نشان داده‌اند تولید رادیکال در فرایند ازن زنی در حضور عوامل مداخله‌گر متوقف شده و راندمان حذف به شدت کاهش می‌یابد، در حالی که در شرایط مشابه، فرایند کاتالیزوری کم‌تر تحت تاثیر این عوامل مداخله‌گر قرار می‌گیرند (۲۲). اگرچه شرایط آزمایش در این مطالعات متفاوت است، اما نتایج نشان می‌دهد روند مطالعه با مطالعات دیگران مطابقت دارد. بنابراین با توجه به نتایج، از آنجایی که فرایند ازن زنی کاتالیزوری هتروژنیکی کم‌تر تحت تاثیر عوامل مداخله‌گر قرار می‌گیرد، این فرایند را می‌توان به عنوان فرایند جایگزین

برای فرایندهای متداول مورد استفاده قرار داد (۲۴). با توجه به نتایج به دست آمده، مشخص گردید که حذف COD اندکی آهسته‌تر از حذف اسید هیومیک صورت گرفته است. این پدیده به این علت می‌باشد که در طی فرایند ازن زنی اسید هیومیک به ترکیبات واسط تبدیل گردیده و حضور این ترکیبات واسط منجر به افزایش COD گردیده است. Sano و همکاران در بررسی حذف فنل مشاهده کردند که حذف COD اندکی آهسته‌تر از حذف فنل صورت می‌پذیرد و ترکیبات واسط تولیدی منجر به افزایش COD می‌گردد (۳۴). سنجش کدورت باقی‌مانده حاصل از افزودن خاک به عنوان کاتالیزور با توجه به نتایج، نشان از افزایش قابل ملاحظه میزان کدورت بعد از فرایند ازن زنی کاتالیزوری دارد. با توجه به این که راندمان حذف کدورت، متأثر از کدورت اولیه است، هرچه کدورت اولیه بیشتر باشد، راندمان حذف نیز بیشتر می‌باشد (۳۵). در مطالعه‌ای که آقاپور و محمدپور جهت بررسی کارایی مواد منعقدکننده جهت کاهش کدورت رودخانه شهر چای ارومیه به انجام رساندند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش کدورت، حذف آن بهتر صورت می‌گیرد (۳۶). بنابراین کدورت تولیدی حاصل از فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حضور خاک قرمز و سبز در صورتی که بعد از واحد ازن زنی کاتالیزوری، واحد انعقاد و لخته‌سازی پیش‌بینی گردد، کدورت حاصله در مراحل بعدی ایجاد مشکل ساز نخواهد بود. نتایج به دست آمده در این پژوهش مشخص نمود استفاده از خاک سبز و قرمز محلی کارایی حذف اسید هیومیک را به میزان چشمگیری افزایش داده است. با توجه به نتایج مشخص گردید علی‌رغم این که حضور عوامل مداخله‌گر و مصرف‌کننده رادیکال منجر به کاهش شدید در راندمان فرایند ازن زنی متداول می‌گردد، با این وجود حضور این عوامل در غلظت‌های بالا تاثیر بسیار کم‌تری بر روی فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حضور خاک قرمز و سبز می‌گذارد و قابل اغماض است. هم‌چنین مشاهده

ارزیابی بیش تری نیاز است.

## سیاسگزارى

این پژوهش حاصل پایان نامه تحقیقاتی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط می باشد. بدین وسیله از شورای پژوهش و پایان نامه دانشگاه علوم پزشکی اردبیل به دلیل حمایت مالی از این تحقیق کمال تقدیر و تشکر را داریم.

گردید که خاک کارایی بالایی در فرایند COP در شرایط pH آب های طبیعی دارد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که خاک سبز و قرمز با توجه به مقرون به صرفه بودن، می تواند به عنوان کاتالیزور در فرایند ازن زنی کاتالیزوری اسید هیومیک و سایر آلاینده های آلی جهت استفاده در مقیاس صنعتی تحت مطالعات بیش تری قرار گیرد. راندمان حذف برای سایر گروه های آلاینده های آلی که کنترل آن ها حائز اهمیت می باشد، ممکن است متفاوت باشد. بنابراین برای تصدیق این سیستم به

## References

1. Särkkä H, Vepsäläinen M, Sillanpää M. Natural organic matter (NOM) removal by electrochemical methods A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2015; 755: 100-108.
2. de Melo BAG, Motta FL, Santana MHA. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering: C*. 2015; 62: 967-974.
3. Chin Y-P, Aiken G, O'Loughlin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ Sci Technol* 1994; 28(11): 1853-1858.
4. Zazouli M, Nasser S, Mahvi A, Mesdaghinia A, Younecian M, Gholami M. Determination of hydrophobic and hydrophilic fractions of natural organic matter in raw water of Jalalieh and Tehranspars water treatment plants Tehran. *J Appl Sci* 2007; 7(18): 2651-2655.
5. Dargahi A, Pirsahab M, Hazrati S, Fazlzadehdavil M, Khamutian R, Amirian T. Evaluating efficiency of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on removal of organic matter from drinking water. *Desalination and Water Treatment* 2015, 54: 1589-1593.
6. Asgari G, Seyd Mohammadi A, Ebrahimi A. Performance Evaluation Of Catalytic Ozonation Process With Pumice In Removal Of Humic Acids From Aqueous Solutions. *Journal of Health Institut Researches* 2010; 20(2).
7. Duan J, Wang J, Graham N, Wilson F. Coagulation of humic acid by aluminium sulphate in saline water conditions. *Desalination* 2002; 150(1): 1-14.
8. Giasuddin AB, Kanel SR, Choi H. Adsorption of humic acid onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal. *Environ Sci Technol* 2007; 41(6): 2020-2041.
9. Bolto B, Dixon D, Eldridge R, King S, Linge K. Removal of natural organic matter by ion exchange. *Water Res* 2002; 36(20): 5057-5065.
10. Zazouli M, Nasser S, Mahvi A, Gholami M, Mesdaghinia A, Younesian M. Retention of humic acid from water by nanofiltration membrane and influence of solution chemistry on membrane performance. *Iran J Environ Health Sci Eng* 2008; 5(1): 11-18.
11. Zazouli MA, Nasser S, Ulbricht M. Fouling effects of humic and alginic acids in nanofiltration and influence of solution composition. *Desalination* 2010; 250(2): 688-692.
12. Sanly M, Lim K, Amal R, Fabris R, Chow C, Drikas M. A study on the removal of humic

- acid using advanced oxidation processes. *Separation Science and Technology* 2007; 42(7).
13. Oputu O, Chowdhury M, Nyamayaro K, Fatoki O, Fester V. Catalytic activities of ultra-small  $\beta$ -FeOOH nanorods in ozonation of 4-chlorophenol. *J Environ Sci (China)* 2015; 35: 83-90.
  14. Turkey O, Inan H, Dimoglo A. Experimental and theoretical investigations of CuO-catalyzed ozonation of humic acid. *Separation and Purification Technology* 2014; 134: 110-116.
  15. Ikhlaq A, Brown DR, Kasprzyk-Hordern B. Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on alumina. *Applied Catalysis B: Environmental* 2015; 165: 408-418.
  16. Ni CH, Chen JN. Heterogeneous catalytic ozonation of 2-chlorophenol aqueous solution with alumina as a catalyst. *Water Sci Technol* 2000; 43(2): 213-220.
  17. Wilde ML, Montipo S, Martins AF. Degradation of b-blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe 2D/ozonation. Article (PDF Available) in *water Research*. 2013.
  18. Farré MJ, Franch MI, Malato S, Ayllón JA, Peral J, Doménech X. Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation. *Chemosphere* 2005; 58(8): 1127-1133.
  19. Asgari G, Hoseinzadeh E, Taghavi M, Jafari J, Sidmohammadi A. Removal of Reactive Black 5 from Aqueous solution Using Catalytic. *Sci Med J Ahvaz Jundishapur Univ Med Sci* 2012; 4(2): 21-30.
  20. Faria PC, Órfão JJ, Pereira MF. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008; 79(3): 237-243.
  21. Ernst M, Lurot F, Schrotter J-C. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004; 47(1): 15-25.
  22. Faria PC, Órfão JJ, Pereira MF. Activated carbon and ceria catalysts applied to the catalytic ozonation of dyes and textile effluents. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009; 88(3-4): 341-350.
  23. Song S, Liu Z, He Z, Zhang A, Chen J, Yang Y, et al. Impacts of morphology and crystallite phases of titanium oxide on the catalytic ozonation of phenol. *Environ Sci Technol* 2010; 44(10): 3913-3918.
  24. Lee J-E, Jin B-S, Cho S-H, Han S-H, Joo O-S, Jung K-D. Catalytic ozonation of humic acids with Fe/MgO. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2005; 22(4): 536-540.
  25. Yuan L, Shen J, Chen Z, Guan X. Role of Fe/pumice composition and structure in promoting ozonation reactions. *Appl Catal B- Environ* 2016; 180: 707-714.
  26. Mortazavi S, Asgari G, Hashemian S, Moussavi G. Degradation of humic acids through heterogeneous catalytic ozonation with bone charcoal. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 2010; 100(2): 471-485.
  27. Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010; 99(1-2): 27-42.
  28. Lim H-N, Choi H, Hwang T-M, Kang J-W. Characterization of ozone decomposition in a soil slurry: kinetics and mechanism. *Water Res* 2002; 36(1): 219-229.
  29. Rand M, Greenberg AE, Taras MJ. Standard methods for the examination of water and wastewater: Prepared and published jointly

- by American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation; 1976.
30. Zazouli MA, Yousefi M, Dianati RA, Roohafzaee M, Marganpour AM. Disinfection of water contaminated with fecal coliform using ozone: Effect of Some Variables. *Journal of Health Research in Community* 2015; 1(2): 55-62.
  31. Asgari G, Mohammadi AS, Ebrahimi A. Performance of the catalytic ozonation process with pumice in removal of humic acids from aqueous solutions. *Int J Environ Health Eng* 2012; 1(1): 30.
  32. Khuntia S, Majumder SK, Ghosh P. Quantitative prediction of generation of hydroxyl radicals from ozone microbubbles. *Chem Eng Res Des* 2015; 98: 231-239.
  33. Acero JL, Gunten Uv. Influence of carbonate on the ozone/hydrogen peroxide based advanced oxidation process for drinking water treatment. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association* 2000; 22(3): 305-328.
  34. Sano N, Yamamoto T, Yamamoto D, Kim S-I, Eiad-Ua A, Shinomiya H, et al. Degradation of aqueous phenol by simultaneous use of ozone with silica-gel and zeolite. *Chem Eng Process* 2007; 46(6): 513-519.
  35. Kord Mostafapoor F. Effectiveness of three coagulants of polyaluminum chloride, aluminum sulfate and ferric chloride in turbidity removal from drinking water. *Zahedan Journal of Research in Medical Sciences* 2008; 10(2): 0.
  36. AGHAPOUR AA, MOHAMMADI A. Investigating the coagulation efficiency of PACI in removal of water turbidity in Shahrchay river in Orumia and its health effects. 2011.
  37. Roshani B, McMaster I, Rezaei E, Soltan J. Catalytic ozonation of benzotriazole over alumina supported transition metal oxide catalysts in water. *Separation and Purification Technology* 2014; 135: 158-164.
  38. Wu J, Gao H, Yao Sh, Zhang H. Degradation of Crystal Violet by catalytic ozonation using Fe/activated carbon catalyst. *Separation and Purification Technology* 2015; 147: 179-185.