ORIGINAL ARTICLE

Humic Substances in Water Treatment Plants in Sari and Gorgan and Efficacy of Catalytic Ozonation in their Removal and Mineralization

Mohammad Ali Zazouli[1],
Yousef Dadban Shahamat[2],
Jamshid Yazdani Charati[3],
Mitra Roohafzaee[4]

[1] ☞Professor, Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

[2] Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Environmental Health Research Center, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran

[3] Associate Professor, Department of Biostatistics, Health Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

[4] MSc Student of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Science, Sari,Iran

(Received April 10, 2017 Accepted November 18, 2017)

Abstract

Background and purpose: Presence of natural organic substances in surface water supplies could be harmful and have adverse effects on drinking water treatment due to many practical and hygiene reasons. This study aimed at investigating the efficiency of catalytic ozonation process in removal and mineralization of humic substances in water resources in north of Iran.

Materials and methods: Water treatment plants in Gorgan and Sari were studied (2017). First, the concentration of humic substances was measured in water. Then catalytic ozonation process (COP) of the water samples were performed using semi-continuous cylindrical reactor. The effects of some parameters such as reaction time (0-60 min) and catalyst dosage (0 and 3 g/L) on removal efficiency and mineralization of humic substances were investigated. After determining the kinetics constants of reactions, the removal efficiencies were compared between COP and single ozonation process (SOP).

Results: The concentrations of humic substances in water samples in Sari and Gorgan were 15.22 ± 5.39 and 18.62 ± 6.16 mg/L, respectively. The efficiency of removal of humic acid and its mineralization in the COP process under optimal conditions for Naharkhoran, Sari Salim Bahram, and Alangdare water treatment plants, were 100, 84.21, 88.18%, and 100, 83.4, and 78.03%, respectively. The reaction kinetics were first-order and their rates were 2.6, 2.9, and 3.7 folds more than those of the COP process, respectively

Conclusion: Using magnetic activated carbon catalyst coupled with ozonation process, compared to SOP, is 40% more efficient in removal of humic substances. Also, by reducing the ozonation time and the easy recovery of the catalyst and improving the process efficiency it reduces the costs.

Keywords: humic acid, catalytic ozonation, catalyst, magnetic activated carbon

J Mazandaran Univ Med Sci 2017; 27 (155): 112- 127 (Persian).

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و هفتم شماره ۱۵۵ آذر سال ۱۳۹۶ (۱۲۷-۱۱۲)

بررسی میزان مواد آلی کربنی و هیومیکی تصفیه خانه های آب شهرهای ساری و گرگان و تعیین کارایی ازناسیون کاتالیزوری در حذف و معدنی سازی

محمدعلی ززولی[۱]
یوسف دادبان شهامت[۲]
جمشید یزدانی چراتی[۳]
میترا روح افزایی[۴]

چکیده

سابقه و هدف: حضورموادآلی طبیعی درمنابع آب‌های سطحی بنا بر بسیاری از دلایل عملی و بهداشتی، نامطلوب بوده و اثرات سوء بر تصفیه آب آشامیدنی دارد. در این مطالعه کارایی ازناسیون کاتالیزوری در حذف و معدنی سازی مواد هیومیکی منابع آب شمال کشور بررسی شده است.

مواد و روش‌ها: ابتدا غلظت مواد هیومیکی در آب تصفیه‌خانه شهرهای گرگان و ساری سنجش شد؛ سپس نمونه‌ها در راکتور استوانه‌ای با جریان نیمه پیوسته ازن زنی کاتالیزوی(COP) شد و تاثیر پارامترهای زمان ماند(۰-۶۰ دقیقه) و میزان کاتالیست کربن فعال مغناطیسی(۰ و ۳ گرم بر لیتر) بر راندمان حذف و معدنی سازی مواد هیومیکی مورد بررسی قرارگرفتند.پس از تعیین سینتیک فرآیندها،راندمان آن با فرآیند ازناسیون تنها(SOP) مقایسه گردید.

یافته‌ها: غلظت مواد هیومیکی آب شهرهای ساری و گرگان به ترتیب ۱۵/۲۲±۵/۳۹ و ۱۸/۶۲±۶/۱۶ میلی گرم در لیتر سنجش شد. راندمان حذف اسید هیومیک و معدنی‌سازی آن در فرآیندCOP در شرایط بهینه برای تصفیه خانه های آب ناهارخوران،سلیم بهرام ساری و النگدره به ترتیب۱۰۰، ۸۴/۲۱ و ۸۸/۱۸ درصد و۱۰۰، ۸۳/۰۴و ۷۸/۰۳ درصد سنجش شد. سینتیک واکنش‌ها بر اساس درجه اول بوده و میزان آن در فرآیند COP به ترتیب ۲/۶، ۲/۹ و ۳/۷ برابر نسبت بهSOP افزایش یافته است.

استنتاج: کاربرد کاتالیست کربن فعال مغناطیسی همراه با فرآیند ازناسیون، نسبت به فرآیند ازناسیون تنها،بیشتر از ۴۰ درصد جهت حذف مواد هیومیکی کارایی داردو به نظر می‌رسد، بواسطه کاهش زمان ازن زنی و بازیافت آسان کاتالیست و اثر بخشی بهتر فرایند، سبب کاهش هزینه‌ها خواهد شد.

واژه های کلیدی: اسید هیومیک، ازن زنی کاتالیزوری، کاتالیست، کربن فعال مغناطیسی

مقدمه

ترکیبات آلی طبیعی(NOM)[۱] به‌ویژه ترکیبات آب گریز از مهم‌ترین پیش‌سازهای تشکیل ترکیبات جانبی در فرایندهای گندزدایی آب با کلر می‌باشد. این ترکیبات که در تمام آب‌های سطحی، زمین و خاک یافت می‌شود، مخلوط پیچیده‌ای از ترکیبات آلی موجود در تمام آب‌های شیرین، به ویژه آب‌های سطحی است .اسیدهای آب گریز که بخش عمده‌ای از مواد آلی طبیعی آبی را تشکیل می‌دهد، ممکن است به

1.Natural Organic Matter

مولف مسئول: میترا روح افزایی– دانشگاه علوم پزشکی مازندران،دانشکده بهداشت Email: roohafzaee.mitra65@gmail.com
۱. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکزتحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
۲. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران
۳. دانشیار، گروه آمار زیستی، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
۴. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
تاریخ دریافت : ۱۳۹۶/۱/۲۱ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات : ۱۳۹۶/۴/۲ تاریخ تصویب : ۱۳۹۶/۸/۲۷

عنوان مواد هیومیک توصیف شوند. دستیابی به آب آشامیدنی مطلوب و با کیفیت نیاز به حذف این مواد آلی دارد. میزانNOM موجود در آب‌های طبیعی ۰/۳-۳ میلی‌گرم بر لیتر است که به‌عنوان مخلوطی از اسیدهای هیومیک و فالویک مطرح می‌باشد(۱،۲). گزارش‌ها در سراسر جهان در طول چند دهه گذشته نشان داده است که مقدار مواد آلی طبیعی موجود در آب سطحی به طور مداوم در حال افزایش است. این مواد دارای اثر سوء بر تصفیه آب آشامیدنی بوده و بنا بر بسیاری از دلایل عملی و بهداشتی، حضور آن در آب آشامیدنی نامطلوب است و می‌تواند باعث ایجاد مشکلات جدی برای کیفیت آب آشامیدنی و مراحل تصفیه آن شود. این ترکیبات نه تنها تولید بو، رنگ و مزه می‌کنند بلکه می‌توانند باعث رشد مجدد میکرو ارگانیسم‌های بیماری‌زا در شبکه توزیع آب شوند و از طرفی باعث جلوگیری از اکسیداسیون آهن و منگنز شوند(۳). هم‌چنین این مواد می‌توانند با ایجاد ترکیبات جانبی گندزدایی از جمله تری هالو متان‌ها و هالواستیک اسیدها باعث ایجاد سرطان‌های مثانه ،کلیه و روده کوچک و بزرگ شوند(۴). مقادیر غلظت NOM درآب با پارامترهایی از جمله اشعه ماوراء بنفش و مرئی (UV-Vis) ، کل کربن آلی، کربن آلی محلول یا اکسیژن مورد نیاز شیمیایی و جذب خاص UV(SUVA) اندازه‌گیری شده است. به طور کلی تکنولوژی‌های مختلف با کارایی‌های متفاوت برای حذف NOM از آب ارائه و بکار گرفته شده است. این فرایندها شامل اکسیداسیون پیشرفته، جذب سطحی، فناوری غشایی، انعقاد، فرآیندهای الکتروشیمیایی از جمله الکتروکواگولاسیون (EC) مانند الکترودهای آلومینیوم و آهن و الکترو اکسیداسیون (EO) و هم‌چنین فرآیندهای ترکیبی مانند اولترا سونیک و هیدروژن پراکسید که کارایی خود را در حذف اسیدهیومیک (HA) به اثبات رسانده‌اند، می‌باشند. البته هیچ یک از این روش‌های تصفیه به‌طور کامل همه‌ی اجزای NOM موجود در آب خام را حذف نمی‌کند(۵،۷); به علاوه این که حضور مواد هیومیکی در آب در بعضی از فرآیندهای تصفیه نظیر فرآیندهای غشایی موجب گرفتگی و کاهش راندمان آن خواهد شد(۸،۹).

اکسیداسیون پیشرفته (AOP) یکی از فرایندهایی است که برای حذف موثر مواد آلی موجود در آب استفاده می شود و مبنای آن تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل در آب می‌باشد که در نهایت معدنی سازی ماده آلی را به همراه دارد(۱۰). در این راستا ازن به عنوان یک گاز اکسید کننده به طور وسیعی در تصفیه آب و فاضلاب و پساب بسیاری از صنایع از قبیل کارخانه‌های کاغذسازی، نساجی، تخریب رنگ‌ها، فنل‌ها، ارگانوکلره‌ها و ترکیبات آمونیوم مورد استفاده قرار گرفته است(۱۱). برای افزایش کارایی ازناسیون تحقیقات زیادی صورت گرفته است که از بین آنها می‌توان به ساخت دیفیوزرهای مختلف برای افزایش ضریب انتقال جرم(۱۲)، کاربرد کاتالیزورهایی نظیر CO3O4/CeO2 ، TiO2 ، AC[1] ،Pt/CNT[2]، پرتوهای UVو رسوبات دریایی، که سبب افزایش میزان تجزیه ازن به رادیکال‌های هیدروکسیل و نیز کاهش مصرف ازن و افزایش راندمان حذف آلاینده گردیده است اشاره کرد که به این فرایندها، ازن زنی کاتالیزوری یا COP[3] می‌گویند(۱۱،۱۳). از معایب بزرگ کاربرد این کاتالیست‌ها مصرف بالای آنها در هنگام فرایند و خروج آنها از سیستم به هنگام خروج پساب که خود می‌تواند به عنوان آلاینده‌ای در خروجی محسوب گردد و در نهایت هزینه بالای آنها می‌باشد. برای رفع این مشکل روش‌های گوناگونی از قبیل نشاندن کاتالیست برروی سطح ارائه گردیده است که سبب کاهش سطح تماس و اثر بخشی کاتالیست شده است. فرایند ازن زنی کاتالیزوری (COP)به صورت هتروژنیکی در واقع یک روش جدیدی از AOP

[1] Activated carbon
[2] Carbon Nanotube
[3] Catalytic Ozonation Processes

می‌باشد که با اضافه نمودن کاتالیست سبب کاهش مدت زمان واکنش، معدنی‌سازی موثر و در نهایت کاهش هزینه می‌گردد(۱۴) که در آن دیگر مشکلات کاربرد نورUV ، فشار و دمای بالا وجود نخواهد داشت(۱۵). یکی از کاتالیست‌هایی که توجه محققین را به خود جلب نموده است کربن فعال می‌باشد. زیرا ازن می تواند مواد به دام افتاده در کربن فعال را پس از فرایند جذب، اکسید نماید و خود کربن فعال می‌تواند به عنوان کاتالیست سبب تجزیه ازن به رادیکال‌های هیدروکسیل گردد، کاربرد هم‌زمان کربن فعال و ازن می‌تواند سبب افزایش راندمان حذف گردد. ترکیب ازن و کربن فعال باعث اثر هم افزائی تولید رادیکال هیدروکسیل شده و در بررسی حذف آلاینده‌های مختلف از قبیل فتالات هیدروژن مشخص شده است که فرایند تلفیقی باعث افزایش راندمان حذف این آلاینده می شود. کربن فعال باعث تجزیه ازن به گونه‌های بسیار فعال می‌شود(۱۶). در فرایندCOP ، شدت اثر کربن فعال را می توان با اصلاح نمودن با کاتالیست‌های دیگر تقویت نمود. تا کنون کاتالیست‌های مختلفی از قبیل Ni ، Au، Cu، Mn، Coو Ti بر روی بستر کربن فعال تثبیت شده است که مشکل فرار کاتالیست در این موارد هم مشکل زا می‌باشد(۱۷). از طرفی کاربرد آهن که خود به عنوان کاتالیست در فرایند ازن‌زنی مطرح می‌باشد، با نشاندن نانوذرات آهن مغناطیسی، ذرات سوپر پارامگنتیک یا کربن فعال مغناطیسی تهیه خواهد شد که امکان وجود اثر سینرژیستی کاتالیست فراهم خواهد شد. با توجه به بررسی مطالعات گذشته و این که تا کنون از کربن فعال مغناطیسی به عنوان کاتالیست در فرایند ازناسیون استفاده نشده است، کاربرد آن می‌تواند سبب افزایش انتقال گاز ازن به فاز مائی و نیز سبب افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و هم بازیافت کاتالیست و در نهایت کاهش هزینه‌ها گردد که می‌تواند به‌عنوان یکی از نوآوری‌های این مطالعه مطرح باشد. از طرف دیگر یکی از مهم‌ترین منابع آب شرب شهرهای شمال کشور، آب‌های سطحی ذخیره شده در پشت سدها می‌باشد، که احتمال وجود مواد هیومیکی در آن‌ها بالا است. در این مطالعه به بررسی میزان مواد آلی کربنی و مواد هیومیکی منابع آب سطحی شهرهای ساری و گرگان و تاثیر ازناسیون کاتالیزوری در حذف و معدنی سازی آن پرداخته شده است.

مواد و روش ها

برای این منظور از اسیدهیومیک (خلوص ۹۹/۵ درصد،۶-۹۳-۱۴۱۵ :CAS N0)ساخت شرکت سیگما آلدریچ، برای رسم منحنی استاندارد استفاده شد؛ سپس نسبت به تهیه محلول استوک NOM با آب مقطر دیونیزه طبق روش ارائه شده در کتاب استاندارد متد اقدام و در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. به استثناء آب مقطر مورد استفاده برای دستگاه TOC آنالایزر که دارای درجه خلوص HPLC بود، سایر مواد شیمیایی از قبیل یدید پتاسیم، هیدروکسید سدیم، تیو سولفات سدیم، سولفیت سدیم، آمونیاک، کلرید آهن، اسید سولفوریک و اسید کلریدریک، کلرید سدیم و اسید نیتریک دارای درجه خلوص آزمایشگاهی بودند، که از شرکت مرک تهیه شدند. جهت سنتز کاتالیست از کربن فعال گرانوله شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۹/۹۹ درصد و ۱/۰۲۱۸۳ CAS :N0، به عنوان ماده اولیه سنتز کاتالیست استفاده گردید. جهت سنتز کاتالیست، با توجه به تجهیزات در دسترس و زمان فراوری کم، سهولت کار و کیفیت بالا، روش همرسوبی انتخاب گردید(۱۸).

روش سنتز کاتالیست:

این کاتالیست دارای خاصیت سوپرپارامگنتیک بوده و ماده اولیه آن کربن فعال گرانوله (GAC) می‌باشد که به روش کلسینه کردن، نانوذرات Fe_3o_4 روی آن تثبیت شده است(۱۸). بدین صورت که ابتدا ۵ گرم کربن فعال

گرانوله که در هاون کوبیده شده و از الک با اندازه مش ۳۰ گذرانده شده است؛ سپس در محلول اسید نیتریک(۳۶ درصد) به‌همراه مگنت و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد با هم‌زن مغناطیسی به مدت ۳ ساعت قرار گرفت تا خاصیت هیدروفیلیک پیدا کند. سپس با آب مقطر شسته و در دمای ۱۰۵°C در طول شب خشک گردید. ۲۵ گرم از کربن اصلاح شده در ۲۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۱۰۰ گرم نیترات آهن ۹ آبه ($Fe(NO_3)_{3,9}H_2O$) قرار گرفته و به مدت ۱ ساعت در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. بعد از فیلتر و خشک کردن نمونه به مدت یک ساعت در دمای ۷۵۰°C و جریان گاز نیتروژن خلوص بالا قرار گرفت تا نانوذرات Fe_3O_4 روی بستر کربنی تشکیل شوند(۱۹). مشخصات وضعیت پراکندگی بار الکتریکی در سطح کاتالیست با استفاده از پارامتر pHpzc مطابق روش ارائه شده در کتاب ASTM سنجش گردید. برای تعیین pHpzc از محلول نمک طعام (۰/۰۱ مولار)، اسید کلریدریک (۰/۱ مولار) و سود (۰/۱ مولار) استفاده گردید. به این صورت که مقدار ۳۰ میلی لیتر از محلول الکترولیت نمک طعام در آب مقطر،در ۶ ارلن ۵۰ میلی لیتری ریخته شد و pH محلول ها در محدوده ۲ تا ۱۲ با استفاده از اسید و باز مذکور تنظیم شد. سپس به مقدار ۱ گرم از کربن فعال مغناطیسی به هر کدام از ارلن ها اضافه شد و به مدت ۴۸ ساعت بر روری شیکر با دور ۲۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت و پس از سپری شده زمان مذکور، pH نهایی محلول صاف شده با دستگاه pH متر (مدل HQ 40d) سنجش گردید و پس از رسم منحنی تغییرات pH در مقابل pH اولیه، مقدار pHpzc محاسبه گردید(۲۰). برای تعیین ظرفیت ازن زنی دستگاه ازن ژنراتور و هم‌چنین مقدار ازن وارد شده به سیستم تصفیه، گاز ازن تولید شده توسط ازن ژنراتور با استفاده از روش ۲۳۵۰ E (یدید پتاسیم) کتاب استاندارد متد اندازه گیری گردید(۲۱).

سنجش اسید هیومیک و TOC

جهت سنجش غلظت اسید هیومیک در نمونه آب خام و نمونه پس ازازن زنی کاتالیزوری از دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Visible مدل JENWAY، ساخت کشور انگلستان استفاده و رسم منحنی کالیبراسیون در طول موج ۲۵۴ نانومتر انجام شده است. برای اندازه گیری معدنی سازی هیومیک اسید از آزمایش کربن آلی کل (TOC) توسط دستگاه TOC analyzer مدل Jena ۳۱۰۰ ساخت کشور آلمان استفاده گردید. مطابق نتایج تحقیقات مشابه، با توجه به شرایط بهینه،ابتدا تمام متغیرها ثابت در نظر گرفته شده و تنها یک متغیر تغییر داده شده است. pH در کلیه آزمایشات ثابت و در میزان خنثی در نظر گرفته شد.هم‌چنین کلیه آزمایش ها در دمای اتاق (۲۵ ±۲ °C) انجام شدند.

روش بررسی

این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی در آزمایشگاه دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مازندران و گلستان انجام شد. در این مطالعه میزان مواد هیومیکی و TOCمنابع آب شهرهای ساری و گرگان در تصفیه خانه آب سلیم بهرام ساری و النگدره و ناهار خوران شهر گرگان در طول شش ماه به صورت ماهیانه و در دو فصل کم آبی و پر آبی سنجش شد. برای تعیین کارایی ازناسیون کاتالیزوری در حذف و معدنی سازی اسید هیومیک توسط ازناسیون کاتالیزوری از کپسول اکسیژن ۴۰ کیلویی خلوص بالا (۹۹/۹۶ درصد) بعنوان منبع اکسیژن و دستگاه ازن ژنراتور شرکت آردا ساخت

کشور فرانسه مدل GOC-OM و با ظرفیت اسمی ۱گرم در ساعت استفاده شد. راکتور مورد استفاده در این تحقیق، از جنس شیشه ای استوانه‌ای شکل و به حجم ۲۵۰ میلی لیتر با جریان نیمه پیوسته طراحی شده بود که جریان هوای حاوی گاز ازن پس از تماس با محلول از بالای راکتور خارج و پس از بدام افتادن گاز ازن مازاد در گازشوی متصل و حاوی یدید پتاسیم (۲۰ درصد)، از سیستم خارج گردید. برای اتصالات بین اجزای راکتور از شیلنگ با جنس سیلیکون، که مقاوم به تاثیر توسط ازن می باشد استفاده گردید.

تعیین سینتیک فرایند

مطالعات سینتیک حذف اسید هیومیک و معدنی سازی آن در فرآیندهای COP و SOP در شرایط بهینه و با استفاده از مدل درجه اول که در معادله ۱ آورده شده است تعیین گردید(۱۷)

$$\ln(C/C_0)=kt$$

که درآن :

k: ثابت سرعت واکنش درجه اول

C_0 و C: غلظت اسید هیومیک در زمان صفر و t می باشد

تجزیه آلاینده در ازن زنی کاتالیزوری:

در دو فاز هموژن(در مایع) و هتروژنی(سطح کاتالیست) انجام می‌شود.فاز هتروژن شامل جذب در سطح کاتالیست،ازناسیون مستقیم آلاینده در سطح کاتالیست و ازناسیون غیر مستقیم آن می باشد. فاز هموژن بصورت ازناسیون مستقیم و غیر مستقیم انجام می‌شود.در ازن زنی غیر مستقیم تجزیه ازن به رادیکال های هیدروکسیل می تواند سبب افزایش چشم‌گیر راندمان حذف آلاینده گردد.

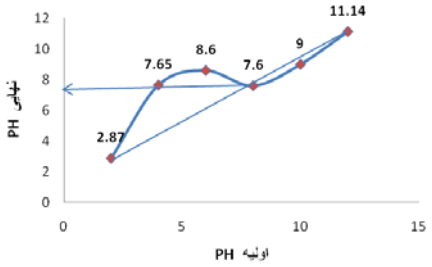
یافته ها

غلظت مواد هیومیکی و TOC در منابع آب ساری و گرگان

مطابق نتایج، میانگین و انحراف معیار غلظت اسید هیومیک در تصفیه خانه‌های آب سلیم بهرام ساری،ناهارخوران و النگدره گرگان به ترتیب ۱۵/۲۲±۵/۳۹ ، ۱۶/۴۴±۵/۵۵ و ۲۰/۸±۶/۷۷ میلی گرم در لیتر سنجش شد.هم‌چنین میانگین و انحراف معیار غلظت TOC در شهرهای تصفیه خانه‌های آب سلیم بهرام ساری،ناهارخوران و النگدره گرگان به ترتیب ۱۶/۶۶±۴/۱۲، ۱۷/۱۷±۶/۶۵و ۲۲/۶۸±۷/۲۶ میلی گرم در لیتر سنجش شد.

تعیین pHzpc

نتایج تیتراسیون جرمی اسید و باز کاتالیست در نمودار فوق مقدار pHzpc را معادل ۷/۶ نشان می‌دهد.

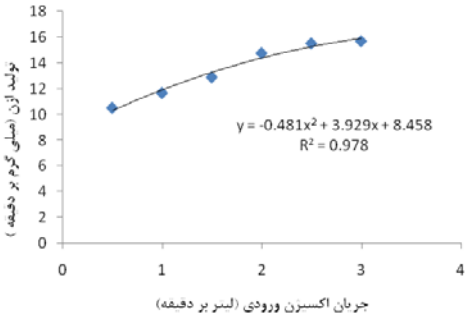


شکل ۱: نمو گراف تغییرات pH برای تعیین pHzpc سطح کاتالیست

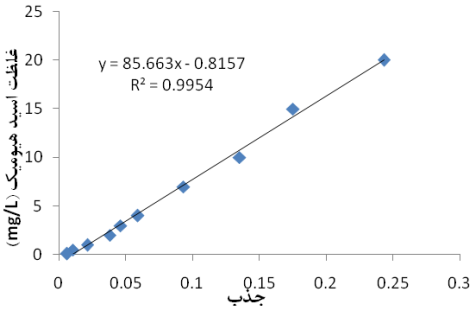
تعیین ظرفیت دستگاه ازن ژنراتور

ظرفیت تولید ازن در نمودار شکل شماره ۴ آمده است .با توجه به نمودار بین جریان ورودی اکسیژن خالص (۹۹/۹۶درصد) بر حسب لیتر در دقیقه و میزان

ازن تولیدی بر حسب میلی‌گرم در دقیقه همبستگی وجود دارد(R^2= ./۹۷۸).

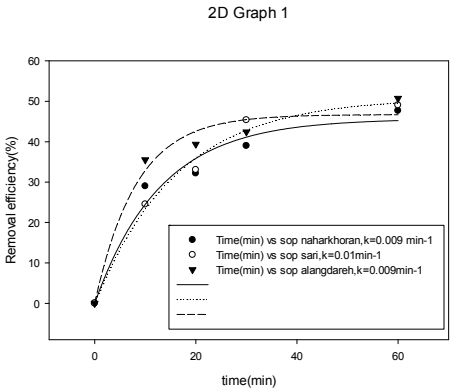


شکل ۲: منحنی تعیین ظرفیت دستگاه ازن ژنراتور با ظرفیت اسمی ۱ گرم در ساعت



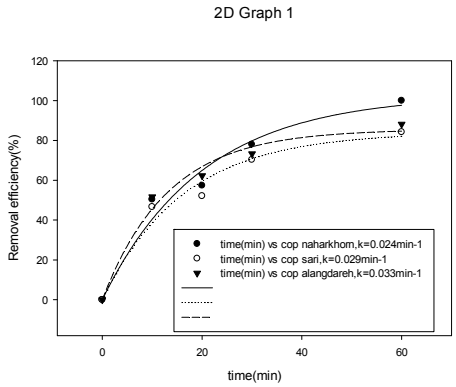
شکل ۳: منحنی استاندارد سنجش اسید هیومیک توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۴ نانومتر

راندمان حذف اسید هیومیک در شرایط ازناسیون تنها و کاتالیزوری



شکل ٤: راندمان حذف اسید هیومیک در آب منابع مختلف توسط فرآیند ازناسیون تنها ، PH خنثی و زمان ۶۰ دقیقه.

نتایج نشان داد که میانگین غلظت مواد هیومیکی ورودی به تصفیه‌خانه‌های ناهارخوران، سلیم بهرام ساری و النگدره گرگان، بترتیب ۱۲/۹، ۹/۵، ۱۶/۵ میلی‌گرم در لیتر بوده است که در انتهای فرآیند ازن زنی تنها (SOP) در پایلوت تحقیقاتی با راندمان های ۴۷/۶۷ ، ۴۹/۰۵ و ۵۰/۷۳ ، به مقادیر ۶/۷۵، ۴/۸۴ و ۸/۱۳ میلی‌گرم در لیتر رسیده است. این در حالی است که سینتیک حذف آلاینده نیز به ترتیب ۰/۰۰۹، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۹ بردقیقه محاسبه شد.

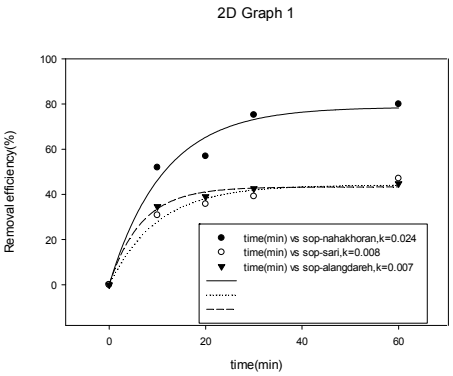


شکل ۵: راندمان حذف اسید هیومیک در آب منابع مختلف توسط فرآیند ازناسیون کاتالیزوری،کاتالیست=۳ میلیگرم در لیتر ، PH خنثی و زمان ۶۰ دقیقه.

در این قسمت تاثیر استفاده از کاتالیست در حذف هیومیک اسید آب خام ورودی سه تصفیه خانه سلیم بهرام ساری و ناهارخوران و النگدره گرگان مورد ارزیابی قرار گرفته است. مقدار کاتالیست بکار رفته ۳g/L و زمان تماس ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شده است.در فرآیندCOP مقدار مواد هیومیکی باقی‌مانده در انتهای فرآیند ازن زنی کاتالیزوری بترتیب برای تصفیه خانه های ناهار خوران، سلیم بهرام ساری و النگدره صفر، ۱/۵ و ۱/۹۵ میلی گرم در لیتر می باشد؛ بطوری که راندمان حذف اسید هیومیک بترتیب ۲۱، ۸۴/۱۰۰ و ۸۸/۱۸ درصد سنجش گردید. این در حالی است که سینتیک حذف آلاینده نیز از معادلات درجه اول پیروی

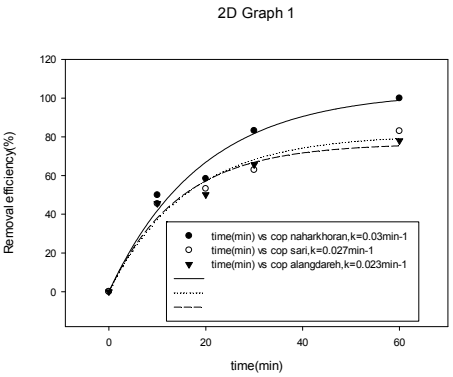
نمـوده و بـه ترتیـب ۰/۰۲۴، ۰/۰۲۹و۰/۰۳۳ بـر دقیقـه می‌باشد.

رانـدمان معـدنی سـازی اسـید هیومیـک در شـرایط ازناسیون تنها و کاتالیزوری



شکل ٦: راندمان معـدنی سـازی اسـید هیومیـک در آب منـابع مختلف توسط فرآیند ازناسیون تنها، PH خنثی و زمان ۶۰ دقیقه.

مقدار TOC اولیه به ترتیب بـرای تصـفیه‌خانـه‌هـای ناهارخوران، سلیم بهرام ساری و النگدره۱۷/۲۱، ۱۴/۴۵، ۲۲/۱۷ میلی‌گرم در لیتر که در انتهـای فرآینـد ازن زنـی کاتـالیزوری بـه ترتیـب بـه مقـادیر صـفر، ۲/۴۵ و ۴/۸۷ میلی‌گرم در لیتر رسـیده اسـت. سـینتیک معـدنی سـازی اسید هیومیـک در فرآینـد ازناسـیون از معـادلات درجـه اول پیروی نموده و در فرایندSOP بترتیـب بـرای تصـفیه خانه های ناهـار خـوران، سـلیم بهـرام سـاری و النگـدره ۰/۰۲۴، ۰/۰۰۸ و ۰/۰۰۷ بر دقیقه بـا رانـدمان بـه ترتیـب ۷۹/۹۵، ۴۷/۰۶ و ۴۴/۷۹ درصد سنجش شد.



شکل ۷: راندمان معـدنی سـازی اسـید هیومیـک در آب منـابع مختلف توسط فرآیند ازناسیون کاتالیزوری،کاتالیست=۳ میلی گرم در لیتر ، PH خنثی و زمان ۶۰ دقیقه.

در این قسمت تاثیر استفاده از کاتالیست بـر معـدنی سازی هیومیک اسید آب خام ورودی سـه تصـفیه خانـه سلیم بهرام ساری و ناهارخوران و النگدره گرگان مـورد ارزیابی قرار گرفتـه اسـت. مقـدار کاتالیسـت بکـار رفتـه g/L3 و زمان تماس ۶۰ دقیقه در نظر گرفتـه شـده اسـت. رانـــدمان معـــدنی ســـازی اســـید هیومیـــک بـــه ترتیب۱۰۰/۸۳،۰۴و ۷۸/۰۳ درصـد بـوده اسـت. ایـن در حالی است که سینتیک حذف آلاینـده نیـز از معـادلات درجـه اول پیـروی نمـوده و بـه ترتیـب ۰/۰۲۷، ۰/۰۳۰ و۰/۰۲۳ بر دقیقه باشد.

خلاصه‌ای از نتایج در جدول ۱ آمده است :

		ناهار خوران	النگدره	ساری
میانگین مقادیر اولیه و انحراف معیار آن	HA	۱۶/۴۴±۵/۵۵	۲۰/۸±۶/۷۷	۱۵/۲۲±۵/۳۹
	TOC	۱۷/۱۷±۶/۶۵	۲۲/۶۸±۷/۲۶	۱۶/۶۶±۴/۱۲
راندمان حذف اسید هیومیک	SOP	۴۷/۶۷	۵۰/۷۳	۴۹/۰۵
(٪)	COP	۱۰۰	۸۸/۱۸	۸۴/۲۱
راندمان معدنی سازی اسید	SOP	۷۹/۹۵	۴۴/۷۹	۴۷/۰۶
هیومیک(TOC) (٪)	COP	۱۰۰	۷۸/۰۳	۸۳/۰۴

بحث

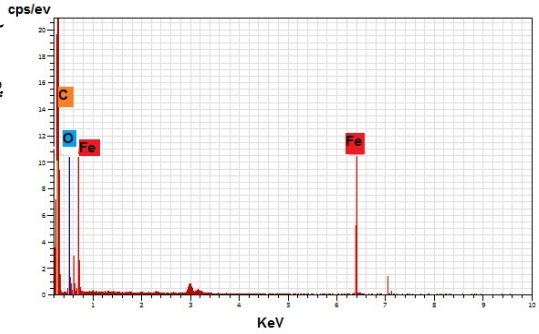
غلظت مواد هیومیکی و TOC در منابع آب

غلظـت مـواد هیـومیکی در نمونـه هـای آب خـام تصـفیه خانـه‌هـای ناهـارخوران، سـلیم بهـرام سـاری و النگدره به ترتیب ۱۲/۹، ۹/۵ و ۱۶/۵ میلی‌گرم در لیتـر و غلظت کل کربن آلی انـدازهگیری شـده نیـز بـه ترتیـب ۱۷/۲۱، ۱۴/۴۵ و ۲۲/۱۷ میلی گرم در لیتر بوده است .در مطالعه ززولی و همکاران غلظت ترکیبـات آلـی طبیعـی در تصفیه خانه‌های جلالیه و تهران پارس تهران به ترتیب ۱/۶۳ و ۲/۴۷ میلی گرم در لیتر بیـان شـده اسـت(۲۲). در مطالعه Krasner و همکاران بـر رودخانـه Han در کـره، غلظت مواد آلی طبیعـی میـزان ۳/۱۲ میلـی‌گـرم در لیتر بـوده اسـت(۲۳). Fearing .و همکـاران در تصـفیه

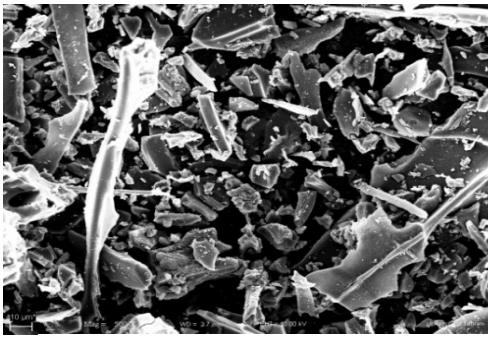
خانه آب واقع در شمال انگلستان مقادیر کربن آلی محلول را بین ۷/۸ تا ۱۱/۲ میلی گرم در لیتر گزارش کرده‌اند(۲۴). Matilainen و همکاران در تصفیه‌خانه آب فنلاند نیز، میزان کل کربن آلی را مقادیر بین ۵/۱ تا ۶/۳ میلی گرم در لیتر بیان کرده اند(۲۵). مقدار کل کربن آلی تصفیه خانه آب دریاچه Lansing در ایالت میشیگان در تحقیق Karnik و همکاران بین ۸/۶ تا ۱۱/۶ میلی گرم در لیتر گزارش شده است(۲۶).

مشخصات کاتالیست و ویژگی آن

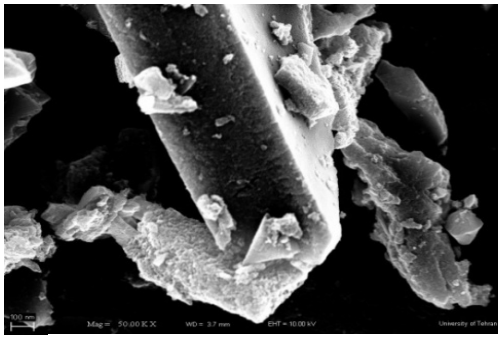
پارامترهای مشخصات کاتالیست مانند مشخصات سطح ویژه، pHzpc، ترکیبات عنصری و شیمیایی به عنوان شاخص‌هایی برای تعیین و تفسیر مکانیسم فرایند ازن زنی کاتالیزوری می‌باشد. در این میان ویژگی‌های سطحی و ترکیبات شیمیایی کاتالیست از مهمترین خصوصیات آن است که در تبدیل ازن به رادیکال‌های فعال نقش دارد(۲۷). ترکیب شیمیایی این کاتالیست از کربن، آهن و اکسیژن تشکیل شده است که مطابق نتایج مطالعات مشابه توسط آزمایش EDS که در تصویر شماره ۱ نشان داده شده، درصد اتمی آنها به ترتیب ۸۹/۲۰ ٪، ۵/۰۴ ٪ و ۵/۷۶ ٪ می باشد و هیچ ناخالصی دیگری در آن دیده نمی شود(۱۷). مرفولوژی و عکس‌های SEM نیز در تصویر شماره ۲ آمده است.



تصویر۱: اسپکتروم آزمایش EDS



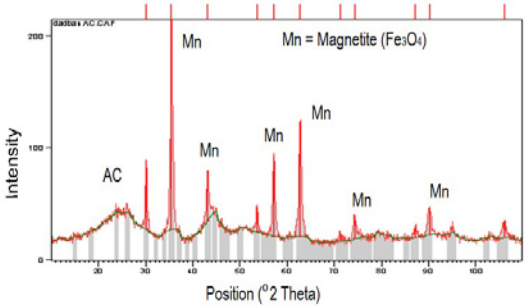
الف



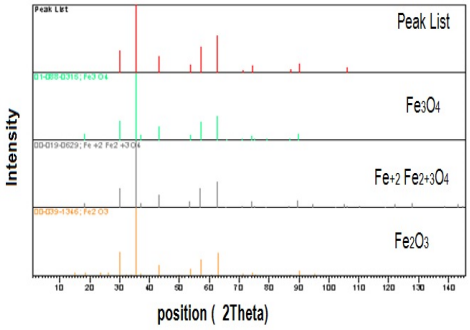
ب

تصویر۲:عکس های SEM سطح کاتالیست با بزرگنمایی به ترتیب: (الف) ۵۰۰ برابر و (ب) ۵۰۰۰۰ برابر

طیف‌های XRD مطابق تصاویر ۳ و ۴ ، نوع ترکیب آهن دار موجود در کاتالیست پایه کربنی را ذرات Fe_3O_4 شناسایی نموده‌اند که دارای خاصیت سوپر پارامگنتیک می‌باشد. به این معنی که جذب آهنربا می‌گردد؛ ولی خاصیت پایدار مغناطیسی در آن به وجود نمی‌آید. پیک‌های گراف در زاویه $2\theta = 24^\circ$ نشان می‌دهد که ساختار شیمیایی کاتالیست بعد از کلسینه کردن تخریب نشده است و شامل ذرات خالص سوپر پارامگنتیک Fe_3O_4 و کربن می‌باشد.



تصویر۳:الگوی طیف XRD کاتالیست



تصویر۴:شناسایی ترکیبات کاتالیست بر اساس الگوی طیف XRD

از مهم‌ترین ویژگی‌های کاتالیست‌ها سطح ویژه آن‌ها می‌باشد که مقدار آن با میزان و سرعت واکنش‌های شیمیایی رابطه مستقیم دارد. سطح ویژه کربن فعال به عنوان ماده اولیه این کاتالیست معادل ۹۰۷ m^2/g سنجش گردید که با توجه به سطح ویژه کاتالیست که معادل ۸۱۴ m^2/g اندازه‌گیری شد، به اندازه ۱۰ درصد کاهش سطح به علت پر شدن حفره‌های کربن توسط نانوذرات Fe_3O_4 می‌باشد که تقریباً ناچیز می باشد. به طور کلی این مقدار سطح ویژه در مقایسه با سایر کاتالیست‌هایی که در فرایند ازن زنی کاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفته‌اند، بسیار بالا می‌باشد؛ که این یکی از مهم‌ترین مزیت‌های این کاتالیست می‌باشد(۲۸). مهم‌ترین کاتالیست‌های استفاده شده در فرایندهای ازن زنی کاتالیزوری اکسیدهای فلزی می‌باشند و یکی از مهمترین آنها ذرات Fe_3O_4 می‌باشند(۲۹). این ذرات در نقش سایت‌های فعال در تجزیه ازن و هم‌چنین در تشکیل گروه‌های عاملی در سطح کربن فعال نقش دارند و هنگامی که در آب قرار گیرند، با ملکول‌های تجزیه شده آب پوشیده می‌شوند و تشکیل گروه‌های عاملی متالیکی در سطح کربن فعال را می‌دهند(۳۰). Rivera و همکارانش در مطالعات خود ابتدا کلیه ترکیبات فلزی کربن فعال را از بین برده و سپس کربن را به عنوان کاتالیست در فرایند ازن زنی کاتالیزوری برای حذف اسید سولفونیک مورد استفاده قرار دادند. نتایج تحقیقات نشان داد که راندمان حذف به طور چشمگیری کاهش یافته بود(۳۱). سطح بالای جذب و گروه‌های هیدروکسیل باند شده به سطح کربن که به سبب اصلاح آن در حین سنتز با اسید نیتریک ایجاد گردیده است(۳۲)، سبب ایجاد خاصیت هیدروفیلی و تولید گروه‌های عاملی در سطح کربن از قبیل گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل می‌گردند که این گروه‌های عاملی، از عوامل اصلی در تبدیل ازن به رادیکال‌های فعال می‌باشند و سبب می‌شوند که کاتالیست کربنی به عنوان گیرنده و یا دهنده الکترون عمل نموده و در نقش اسید و باز لوئیس در تبدیل ازن به رادیکال‌های فعال عمل نماید(۲۷).

pHzpc یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های خصوصیات سطحی کاتالیست‌ها می‌باشد و برای تعیین نوع بار الکتریکی سطح کاتالیست در pH های مختلف و تفسیر مکانیسم جذب و ازن زنی کاتالیزوری بسیار مهم می‌باشد. در حالت طبیعی بار الکتریکی سطحی غالب در سطح انواع مختلف کاتالیست‌ها، با توجه به گروه های عامل سطحی و ترکیبات تشکیل‌دهنده کاتالیست، ممکن است به صورت مثبت یا منفی باشد. نقطه‌ای از pH که در آن بارهای الکتریکی مثبت و منفی موجود در سطح کاتالیست به حالت تعادل می‌رسند را pHzpc می‌نامند. pHzpc کاتالیست مطابق شکل ۳ معادل ۷/۶ می‌باشد، که در سایر مطالعات برای کاتالیست‌های مشابه نیز محدوده ۶/۰۸ تا ۷/۷ گزارش شده است(۳۳). با توجه به اینکه ثابت اسید و باز (pKa)، اسید هیومیک۳/۹۴بوده(۳۴) و pHzpc کاتالیست ۷/۶ می‌باشد بهترین pH برای جذب آلاینده در سطح و انجام فرایند اکسیداسیون بعدی محدوده بین ۳/۹۴ و ۷/۶ می‌باشد(۱۷) که با توجه به pH آب خام شهرهای شمالی که در محدوده خنثی قرار دارند، این امر موجب عدم تداخل و تنظیم pH برای افزایش راندمان حذف می‌گردد که سبب عدم مصرف مواد شیمیایی اسید و باز شده و مقدار pH نیز در محدوده استاندارد آب‌های شرب باقی

خواهد ماند. بر اساس نتایج تجزیه اسید هیومیک در SOP ، pH می‌تواند بر ضریب انتقال ازن از فاز گازی به فاز مایع اثر داشته ، باعث افزایش میزان تجزیه ازن و افزایش رادیکال های فعال در اثر افزایش میزان آنیون‌های OH باشد که دارای پتانسیل اکسیداسیون بالاتری نسبت به ازن می‌باشند(۳۵).

هم‌چنین نتایج نشان دادند که بیش‌ترین راندمان حذف اسید هیومیک وTOC در فرایند COP در pH معادل 7 می‌باشد در فرایند COP، تغییرات pH می‌توانند سبب تغییر در مقدار یون‌های محلول، حالت یونیزه آلاینده و ویژگی‌های سطح کاتالیست گردند. هم‌چنین pH محلول به طور مستقیم بر شکل ملکول‌های آلاینده تاثیر می‌گذارند(۳۴).

سینتیک فرآیند

با توجه به سینتیک و راندمان حذف اسید هیومیک در روش ازناسیون تنها و ازناسیون کاتالیزوری، بیش‌ترین مقدار آن مربوط به فرآیند ازناسیون کاتالیزوری بوده است.کاتالیست کربن فعال مغناطیسی بیش‌ترین اثر کاتالیتیکی در فرآیند ازناسیون را دارد؛ به گونه‌ای که سرعت حذف مواد هیومیکی در فرآیند ازناسیون کاتالیزوری به ترتیب برای تصفیه خانه‌های آب ناهارخوران،سلیم بهرام ساری و النگدره بترتیب ۲/۶، ۲/۹ و ۳/۷ برابر ازناسیون تنها می‌باشد که، مطابق تحلیل سایر محققین، می‌تواند به دلیل افزودن ترکیبات آهن‌دار به ترکیب کاتالیست باشد و منجر به حذف سریع و موثر آلاینده نسبت به فرآیند SOP شود(۳۶).

راندمان حذف اسید هیومیک در فرآیندهای مختلف

مطابق نتایج مشاهده شده، راندمان حذف مواد هیومیک با استفاده از کاتالیست در فرایند ازن زنی افزایش یافته است. مطابق نتایج سایر محققیق تجزیه اسید هیومیک تابع غلظت کاتالیست می‌باشد و با افزایش آن میزان تجزیه آلاینده، مخصوصاً در زمان‌های اولیه فرایند، افزایش می‌یابد؛ که بیان‌گر نقش موثر کاتالیست در تجزیه ازن در زمان کوتاه به گونه‌های فعال‌تر مواد اکسید کننده می‌باشد. دادبان و همکاران در مطالعه خود با عنوان حذف ۴،۲-دی نیتروفنل از محلول‌های آبی بوسیله ازناسیون کاتالیزوری، دریافتند که با افزایش میزان کاتالیست از مقدار صفرگرم در لیتر به ۴ گرم در لیتر حذف نیترو فنل (DNP) از فاضلاب افزایش می‌یابد(۳۷). هم‌چنین اکبری جونوش در مطالعه خود با عنوان حذف سریع فنل از محلول‌های آبی با استفاده از نانو کامپوزیت کربن فعال مغناطیسی، این نکته را اثبات نمودند. مطابق نتایج این مطالعه، آنها به این نتیجه رسیدند که بیش‌ترین حذف آلاینده در زمان‌های تماس اولیه رخ می‌دهد؛ به طوری که بیش‌ترین حذف آلاینده در ۲ دقیقه اول رخ داده است(۳۸). برای مثال، در زمان واکنش ۱۰ دقیقه، تجزیه اسید هیومیک، با غلظت اولیه مشخص شده، در ازن زنی تنها به ترتیب برای تصفیه خانه های ناهار خوران، ساری و النگدره بترتیب ۲۹ ،۲۴/۵ و ۳۵/۵ درصد می‌باشد که این مقدار در حضور g/L 3 کاتالیست در همان ده دقیقه به ۵۰/۳۹، ۴۶/۶۳ و ۵۱/۷۰ درصد رسیده و تقریباً در انتهای زمان واکنش (۶۰ دقیقه) به میزان راندمان ۱۰۰ ،۸۴/۲۱ و ۸۸/۱۸ درصد دست یافته است، هم‌چنین میزان سینتیک آن‌ها در فرآیند ازناسیون کاتالیزوری، نسبت به ازن زنی تنها، بترتیب ۲/۶ ،۲/۹ و ۳/۷ برابر شده است. افزایش سینتیک و راندمان تجزیه آلاینده به دلیل افزایش مساحت سطحی کاتالیست و سایت های فعال جذب ازن می باشد که خود منجر به افزایش جذب و تجزیه ی بیشتر ازن و آزاد شدن رادیکال های هیدروکسیل در مایع می‌شود. که این موضوع با نتایج مطالعه عسگری و همکاران با موضوع عملکرد فرآیند ازن زنی با پامیس در حذف اسید هیومیک از آب مطابقت داشته است(۳۹). هم‌چنین نتایج نشان داد که مقدار مواد هیومیکی باقی‌مانده در انتهای فرآیند ازن

زنی کاتالیزوری با مقدار مجاز پیشنهاد شده مواد آلی طبیعی موجود در آب‌های سطحی، که ۰/۳ تا ۳ میلی گرم برلیتر می‌باشد، برای تصفیه خانه‌های ناهار خوران و سلیم بهرام ساری در محدوده استاندارد بوده و برای تصفیه خانه النگدره بالاتر از محدوده تعیین شده می‌باشد(۱).

راندمان معدنی سازی اسید هیومیک در شرایط ازن زنی تنها و ازناسیون کاتالیزوری

نتایج نشان می‌دهد که میزان معدنی سازی پس از طی زمان ۱۰ دقیقه از شروع واکنش در ازن زنی تنها بترتیب برای تصفیه خانه‌های ناهار خوران، سلیم بهرام ساری و النگدره بترتیب ۵۱/۹۶، ۳۰/۸۰ و ۳۴/۶۰ درصد می‌باشد که این مقدار در حضور g/L 3 کاتالیست در زمان مشابه به ۴۹/۹۴، ۴۵/۴۷ و ۴۵/۶ درصد رسیده و تقریباً در انتهای زمان واکنش (۶۰ دقیقه) به میزان راندمان ۱۰۰، ۸۳/۰۴ و ۷۸/۰۳ درصد رسیده است، همچنین میزان سینتیک آن‌ها در فرآیند ازناسیون کاتالیزوری، نسبت به ازن زنی تنها، بترتیب ۱/۲۵، ۳/۳ و ۳/۲ برابر شده است. در واقع کربن فعال سبب تجزیه ی ازن به گونه‌های فعال اکسیژن دار که باعث بهبود معدنی سازی ترکیبات هستند می‌شود و از طرفی ازن سبب اکسیداسیون مواد جذب شده در سطح کاتالیست شده و کاربرد هم زمان این دو سبب افزایش راندمان فرآیند حذف شده است(۳۶). مقادیر TOC باقی مانده مطابق استاندارد پیشنهاد شده توسط EPAبرای آب شرب حداکثر ۱/۵ میلی گرم در لیتر می‌باشد(۴۰)؛ که میزان آن برای آب تصفیه شده با COP برای تصفیه خانه ناهار خوران، با مقدار صفر میلی گرم در لیتر در محدوده استاندارد بوده است و معدنی سازی به صورت کامل انجام شده است، که با نتایج مطالعه خلیلی و همکاران با عنوان بررسی ارتباط نیترات و TOC در منابع آب شهر گرگان مطابقت دارد. آنها در آن مطالعه دریافتند که میانگین غلظت TOCدر منابع تامین آب و شبکه توزیع آب به ترتیب، ۲/۳۷ و ۱/۴۴میلی گرم در لیتر بوده است(۴۱). همچنین TOC آب خروجی تصفیه خانه سلیم بهرام ساری و النگدره با مقادیر به ترتیب۲/۴۵ و ۴/۸۷ میلی گرم در لیتر، بالاتر از محدوده تعیین شده بوده است. مطابق نتایج، مقادیر راندمان تجزیه اسید هیومیک در فرایندهای ازن زنی بیش‌تر از معدنی سازی آن بوده است؛ که علت این اختلاف راندمان حذف را می‌توان به تغییر سریع‌تر ساختار ملکولی اسید هیومیک نسبت به معدنی سازی کامل آن نسبت داد.

Pansamutو همکاران در مطالعه خود دریافتند که حذف اسید هیومیک در ۳۰ دقیقه اول بعد از تابش UV صورت می‌گیرد در حالی که حذف TOC پس از ۶۰ دقیقه زمان فرایند حاصل گردید. به طوری که بعد از زمان ۱۵۰ دقیقه از تابش، راندمان حذف TOC تقریباً ۲۰ درصد بود؛ درحالی که راندمان حذف اسید هیومیک نزدیک به ۹۵ درصد گزارش شد(۴۲).

در پایان می‌توان نتیجه گرفت که همان‌طور که از نتایج پیداست کاربرد کاتالیست کربن فعال مغناطیسی همراه با فرآیند ازناسیون، نسبت به فرآیند ازناسیون تنها،بیشتر از ۴۰ درصد جهت حذف مواد هیومیکی کارایی دارد. راندمان تجزیه اسید هیومیک در نمونه واقعی آب تصفیه خانه‌های ناهار خوران، النگدره و سلیم بهرام ساری در فرایند COP دارای راندمان به مراتب بالاتری نسبت به فرآیند SOP بوده است. به طور کلی، نتایج نشان دادند که کاتالیست سنتز شده دارای اثر مثبت بر تجزیه اسید هیومیک در فرایند COP نسبت به فرایند SOP بوده و فرایند COPبرای تصفیه آب حاوی مواد هیومیکی، روشی کارآمد و موثر نسبت به سایر روش‌های اکسیداسیون می باشد، که با توجه به مدت زمان کم ازن زنی، بازیابی کاتالیست توسط مگنت و قابلیت استفاده مجدد آن، مقبولیت اقتصادی آن نیز بیش‌تر می‌باشد.اما پیشنهاد می‌شود، به دلیل کاربرد ازن در فرآیند تصفیه و تشکیل محصولات جانبی خطرناک مانند برومات، قبل از استفاده از این

فرآیندها نسبت به سنجش برم به عنوان پیش ساز ماده سمی برمات، اقدامات لازم صورت گیرد.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط خانم میترا روح افزایی است که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی گلستان و مازندران با طرح تحقیقاتی به شماره ۱۶۰۸ اجرا شده است و بدین وسیله نویسندگان از حمایت مالی آن معاونت‌ها کمال تشکر و قدردانی را دارند.

References

1. Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Méndez-Díaz JD, Ferro-García MA, Bautista-Toledo MI. Behavior of two different constituents of natural organic matter in the removal of sodium dodecylbenzenesulfonate by O3 and O3-based advanced oxidation processes. J Colloid Interface Sci. 2008; 325(2):432–439.
2. Chiang PC, Chang EE, Liang CH .characteristics and treatabilities of ozonation processes. Chemosphere. 2002;46(6):929–936.
3. Sillanpää M. Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods: Butterworth-Heinemann; 2014.
4. Gh A, Gh G. Adsorption of humic acid from aqueous solutions onto modified pumice with hexadecyl trimethyl ammonium bromide. J Babol Univ Med Sci. 2011;14(1):14-22.(persian)
5. Matilainen A, Gjessing ET, Lahtinen T, Hed L, Bhatnagar A, Sillanpää M. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. Chemosphere. 2011;83(11):1431-1442.
6. Pourzamani H, Majd AMS, Attar HM, Bina B. Natural Organic Matter Degradation Using Combined Process of Ultrasonic and Hydrogen Peroxide Treatment. Anuario do Instituto de Geociencias(UFRJ). 2015;38(1):63-72.
7. Seid-Mohammadi A, Gh A, Sammadi M, Ahmadian M, Poormohammadi A. Removal of humic acid from synthetic water using chitosan as coagulant aid in electrocoagulation process for Al and Fe electrodes. Res J Chem Environ. 2014;18(5):19-25.
8. Zazouli MA, Nasseri S, Ulbricht M. Fouling effects of humic and alginic acids in nanofiltration and influence of solution composition. Desalination. 2010; 250(2):688-692.
9. Zazouli M, Ulbricht M, Nasseri S, Susanto H. Effect of hydrophilic and hydrophobic organic matter on amoxicillin and cephalexin residuals rejection from water by nanofiltration. Iran J Environ Health Sci Eng. 2010;7(1):15-24.(persian)
10. Rezaei Kalantary R, Dadban Shahmat Y, Farzadkia M, Esrafili A, Asgharnia H. Photocatalytic degradation and mineralization of diazinon in aqueous solution using nano-TiO2(Degussa, P25): kinetic and statistical analysis. Desalination Water Treat. 2015;55(2): 555-563.

11. Dadban Shahamat Y, Ali ZM, Ali B, Dariush Z. Disinfection of Effluent Using Catalytic Ozonation Process and Economical Comparison with Chlorination. J Mazandaran Univ Med Sci. 2016;26(140):103-114. Persian.
12. Zhai X, Chen Z, Zhao S, Wang H, Yang L. Enhanced ozonation of dichloroacetic acid in aqueous solution using nanometer ZnO powders. J Environ Sci(China). 2010;22(10):1527-1533.
13. Kermani M, Farzadkia M, Esrafili A, Salahshour Arian S, Khazaei M, Khazaei M. Heterogeneous catalytic ozonation by Nano-MgO is better than sole ozonation for metronidazole degradation, toxicity reduction, and biodegradability improvement. Desalination Water Treat. 2016;57(35):16435-1644.
14. Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. Chem Eng J. 2009;152(1):1-7.
15. Li X ZQ, Tang L, Lu P, Sun F, Li L. Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel supported activated carbon prepared from petroleum coke. J Hazard Mater. 2009;163(1):115-120.
16. Pratarn W, Pornsiri T, Thanit S, Tawatchai C, Wiwut T. Adsorption and ozonation kinetic model for phenolic wastewater treatment. Chinese J Chem Eng. 2011;19(1):76-82.
17. Dadban Shahamat Y, Nasseri S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafili A. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater. J Environ Health Sci Eng. 2014;12(1):1-12.
18. Dadban Shahamat Y, Zazouli AM, Asgharnia H, Dehghanifard E. Evaluation of Rapid Purification of High Concentrations of 2, 4-Dinitrophenol in Wastewater Using Catalytic Ozonation with Carboneus Nanocomposite. J Mazandaran Univ Med Sci. 2016;25(133):138-149. Persian.
19. Dadban Shahamat Y, Sadeghi M, Shahryari A, Okhovat N, Bahrami Asl F, Baneshi MM. Heterogeneous catalytic ozonation of 2,4-dinitrophenol in aqueous solution by magnetic carbonaceous nanocomposite: catalytic activity and mechanism. Desalination and Water Treatment. 2015;57(43):1-10.
20. de Oliveira TF, Chedeville O, Faudet H, Cagnon B. Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: Influence of activated carbon textural and chemical properties. Desalination. 2011;276(1–3):359-365.
21. Eaton AD, Franson MAH. Standard methods for the examination of water & wastewater. American Public Health Association. 2005.
22. Zazouli M, Nasseri 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). Journal of

Applied Sciences. 2007;7(18):2651-2655.

23. Krasner SW, Croue JP, Buffle J, Perdue E. Three approaches for characterizing NOM. J Am Water Works Assoc. 1996;88(6):66-79.
24. Fearing DA, Banks J, Wilson D, Hillis PH, Parson SA. Campbell and S.A. Parsons. NOM control options:The next generation. Water Sci Technol: Water Supply. 2004;4(4):139-145.
25. Matilainen A, Lindqvist N, Korhonen S, Tuhkanen T. Removal of NOM in the different stages of the water treatment process. Environ Int. 2005;28(6):457-465.
26. Karnik BS, Davies SH, Baumann MJ, Masten SJ. The effects of combined ozonation and filtration on disinfection by-product formation. Water Res. 2005;39(13):2839-2850.
27. Kasprzyk-Hordern B, Ziółek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. Appl Catal B: Environ. 2003;46(4):639-669.
28. Chiang HL, Chiang PC, Huang CP. Ozonation of activated carbon and its effects on the adsorption of VOCs exemplified by methylethylketone and benzene. Chemosphere. 2002;47(3):267-275.
29. Tong S, Shi R, Zhang H, Ma C. Catalytic performance of Fe3O4-CoO/Al2O3 catalyst in ozonation of 2-(2, 4-dichlorophenoxy) propionic acid, nitrobenzene and oxalic acid in water. J Environ Sci. 2010;22(10):1623-1628.
30. Valdés H, Far4fan VJ, Manoli JA, Zaror CA. Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand. J Hazard Mater. 2009;165(1-3):915-922.
31. Rivera-Utrilla J, Sanchez Polo M. Ozonation of 1, 3, 6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase. Appl Catal B: Environ. 2002; 39(4):319-329.
32. Nunes AA, Franca AS, Oliveira LS. Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues. Bioresour Technol. 2009;100(5):1786-1792.
33. Mohana D, Sarswat A, Singh VK, Alexandre-Francob M, Pittman CU. Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. Chem Eng J. 2011;172(2-3):1111–1125.
34. Hizal J, Apak R. Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid. J Colloid Interface Sci. 2006; 295(1):1-13.
35. Esplugas S1, Giménez J, Contreras S, Pascual E, Rodríguez M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. Water Res. 2002;36(4):1034-1042.
36. Rahimi E, Dadban Shahmat Y, Atabi F, Khezri SM. Mineralization and Decolorization of Fermentation Industry Wastewater by Catalytic Ozonation Process: Kinetics and Mechanism. J Mazandaran Univ Med Sci. 2016;26(140):115-126. Persian.

37. Dadban Shahamat Y, Sadeghi M, Shahryari A, Okhovat N, Bahrami Asl F, Baneshi MM. Heterogeneous catalytic ozonation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution by magnetic carbonaceous nanocomposite: catalytic activity and mechanism. Desalination and Water Treatment. 2016;57(43):20447-20456.
38. Akbari Jonoush Z, Farzadkia M, Dadba Shahamat Y, Esrafili dizaji A. Rapid removal of phenol from aqueous solutions by AC_Fe3O4 nano-composite: Kinetics and equilibrium studies. J Mazandaran Univ Med Sci. 2015;24(122):148-158. Persian.
39. Asgari G, Mohammadi Af, Ebrahimi A. Performance of the catalytic ozonation process with pumice in removal of humic acids from aqueous solutions. Int J Env Health Eng. 2012;1:30
40. Environmental Protection Agency (EPA). EPA Method 200.8: Determination of trace elements in drinking water. EPA documentation. 2016.
41. Khalili J, Shahriari ALi , Mir Bagheri SM, khezri M, Elyasi SA. The relationship between nitrate, nitrite and TOC in drinking water supply and distribution Gorgan city. Sixteenth National Conference on Environmental Health; Tabriz University of Medical Sciences, 2013.
42. Pansamut GP, Charinpanitkul T, Suriyawong1 A. Removal of Humic Acid by Photocatalytic Process: Effect of Light Intensity. Eng J Canada. 2013;17(3):25-32.