

The efficacy of O₃, UV and UV/O₃ on the removal of humic acids from water in a plug flow reactor

Ahmadreza Yazdanbakhsh¹, Mohammadreza Massoudinejad^{1,2}, Sattar Mohammadi^{3*}

1- Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2- Professor, Member of Safety Promotion and Injury Prevention Research Center, Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3-Msc student, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Behashti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

ABSTRACT

Background and Aims: Humic Acid (HA) is the most important combination of water humic materials. Removal of this compound leads to decreased production of chlorination by-products. This study set out with the aim of assessing the efficiency of O₃, UV and UV/O₃ in a plug-flow reactor in order to remove HA from water.

Materials and Methods: The removal efficiency was assessed at three distinct steps through raw synthetic water samples containing specific concentrations of HA and treated water measurements of humic acid. Experiments were carried out in a laboratory scale plug-flow combined UV and ozonation system. The first question in this study sought to determine the compounded impact of ozone and UV on HA removal. The subsequent second and third questions in this research were to determine the separate effects of ozone and UV on the removal of target compound.

Results: HA removal was slightly augmented in simultaneous presence of UV and ozone reaching 74.7% at initial HA concentration of 15 mg/L, pH 8, and reaction time of 25 min. However, on the question of separate effects of ozone and UV, this study found that the removal rate of HA, at similar situations, were 69% and 21%, respectively.

Conclusion: Integrated application of UV and ozone outperformed conventional separate use of them in terms of HA removal. Higher removal efficiencies which achieved during ozone treatment, as compared with UV, might be due to higher oxidation power of ozone and OH radicals.

Key words: Advanced Oxidation, UV, Ozonation, Humic Acid

*Corresponding Author:

Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Email: stm.mohammadi@yahoo.com

Received: 6 Oct 2015

Accepted: 17 Nov 2015

بررسی کارآیی UV/O_3 و UV در راکتور با جریان قالبی جهت حذف اسید هیومیک از آب

احمدرضا یزدانبخش^۱، محمدرضا مسعودی نژاد^۲، ستار محمدی^{۳*}

^۱ استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
^۲ استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، عضو موسس مرکز تحقیقات ارتقای ایمنی و پیشگیری از مصدومیتها، گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

چکیده

زمینه و هدف: در میان مواد هیومیکی موجود در آب، اسید هیومیک بعنوان مهمترین ترکیب پیش ساز تشکیل محصولات جانبی ناشی از کلرزنی مطرح است. حذف اسید هیومیک، کاهش تولید ترکیبات جانبی ناشی از کلرزنی آب را بدنبال دارد. این مطالعه با هدف بررسی کارآیی UV/O_3 و UV در راکتور با جریان قالبی جهت حذف اسید هیومیک از آب انجام گرفت. **مواد و روش‌ها:** این مطالعه در سه مرحله بر روی نمونه‌های سنتتیک آب حاوی غلظت‌های مشخص از اسید هیومیک در یک سیستم تلفیقی UV و ازن‌زنی با جریان قالبی در مقیاس آزمایشگاهی انجام گردید. در مرحله اول مطالعه، تاثیر ازن و UV با هم و در مراحل دوم و سوم، تاثیر ازن و UV به طور جداگانه در حذف اسید هیومیک مورد بررسی قرار گرفت. **یافته‌ها:** نتایج نشان داد با غلظت اولیه اسید هیومیک ۱۵ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۸، غلظت ازن تزریقی ۳/۵ گرم در ساعت، زمان واکنش ۲۵ دقیقه و با حضور UV و ازن، درصد حذف اسید هیومیک ۷۴/۷٪ بدست آمد. این در حالی است که در شرایط مشابه و با کاربرد ازن و UV به تنهایی، به ترتیب ۶۹ و ۲۱ درصد حذف اسید هیومیک حاصل شد. **نتیجه گیری:** این مطالعه نشان داد که کاربرد ترکیبی UV/O_3 ، کاراتر از بکارگیری ازن و UV به تنهایی می‌باشد. ازن راندمان بیشتری نسبت به UV در حذف اسید هیومیک دارد که می‌تواند بخاطر قدرت اکسید کنندگی بالای ازن و رادیکال‌های OH باشد.

کلید واژه‌ها: اکسیداسیون پیشرفته، UV/O_3 ، اسید هیومیک

*آدرس نویسنده مسئول:

ایران، تهران، اوین، دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط، کد پستی ۱۹۸۳۳۵۵۱۱.

Email: stm.mohammadi@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۷/۱۴

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۴/۰۸/۲۶

مقدمه:

مواد هیومیکی (اسید هیومیک و اسید فولیک)، مهمترین بخش از مواد آلی طبیعی (NOM: Natural Organic Material) را در آب تشکیل می‌دهند. اسید هیومیک، ۶۰ تا ۹۰ درصد ترکیبات آلی طبیعی را تشکیل می‌دهد. اسید هیومیک در آب با ضد عفونی کننده‌های کلره واکنش داده و تولید مواد جانبی گندزدایی (DBPs: Disinfection Byproducts) را می‌نماید که سرطانزایی این ترکیبات به اثبات رسیده است [۲،۱]. عمده‌ترین محصول جانبی گندزدایی با کلر، تری‌هالومتانها و هالواستیک اسیدها هستند. این ترکیبات، سمی، سرطانزا و جهش‌زا می‌باشند. تری‌هالومتانها باعث ایجاد سرطان‌های مثانه، کلیه، کولون و روده می‌شوند [۳،۲].

اکثر ترکیبات آلی نسبت به تصفیه‌های شیمیایی و بیولوژیکی متداول مقاوم هستند. بنابراین روشهای دیگری به عنوان جایگزین فرآیندهای بیولوژیکی و فیزیکی-شیمیایی کلاسیک، مورد مطالعه و تحقیق قرار می‌گیرند. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته شاید بهترین گزینه در آینده نزدیک باشند. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در فاز آبی، بر مبنای حضور رادیکال‌های هیدروکسیل در مکانیسم‌های مربوطه تعریف شده‌اند و در نهایت موجب تخریب آلاینده اصلی یا ترکیبات آلاینده دیگر می‌شوند [۵،۴]. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته‌ای که در فرآیندهای تصفیه مورد استفاده قرار می‌گیرند، عبارتند از: کاربرد ازن، اشعه فرابنفش، ازن همراه UV ، ازن با پراکسید هیدروژن، پراکسید هیدروژن و UV ، فرآیند فنتون و UV/O_3 [۶،۴].

ازن بخاطر قدرت اکسیداسیون بالا و خاصیت گندزدایی بالا در تکنولوژی تصفیه آب به عنوان یک اکسید کننده برای حذف ترکیبات آلی طبیعی و پیش ساز تری‌هالومتانها مورد توجه خاص قرار گرفته است. بکار گیری ازن به تنهایی برای حذف ترکیبات آلی طبیعی، با توجه به مطالعات صورت گرفته، دارای راندمان کمتری است [۶،۲]. ازن و رادیکالهای هیدروکسیل در ردیف قوی‌ترین عوامل اکسید کننده قرار دارند. ازن می‌تواند به طور مستقیم با یک ترکیب شیمیایی واکنش دهد یا رادیکال هیدروکسیل تولید نماید که بعداً با آن ماده واکنش دهد [۸،۷]. یکی از عوامل فیزیکی موثر بر تخریب مواد آلی، انرژی تابشی است که از این میان، پرتو فرابنفش UVR مابین نور بنفش و نور سیاه می‌باشد که محدوده طول موج از ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر را شامل می‌شود. مکانیسم اثر UV بر پایه وارد نمودن انرژی به ترکیبات شیمیایی است که این انرژی توسط

مولکول‌های واکنشگر جذب شده و قادر است با عبور از محل‌های تحریک شده منجر به پیشرفت واکنش‌ها طی مدت زمان کافی گردد [۷]. استفاده از ازن و UV در فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب، به منظور پیشگیری از تشکیل DBPs است، لذا یکی از روش‌های حذف تری‌هالومتانها استفاده از گندزدهای جایگزین مثل ازن و تابش اشعه ماوراءبنفش می‌باشد [۲].

صمدی و همکاران در سال ۱۳۸۹، کارایی کاربرد همزمان UV/O_3 در حذف انواع سموم آفت کش ارگانوفسفره و کاربامات از محیط‌های آبی را مقایسه کردند، نتایج نشان داد که کاربرد توأم UV/O_3 ، توانایی حذف همزمان سموم ارگانوفسفره هالوژنه (کلرپیریفوس) و غیرهالوژنه (دیازینون) و سم کارباماته (کارباریل) را به میزان بسیار زیادی داراست. بطوری که راندمان این فرآیند برای غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر از سموم کارباریل، دیازینون و کلرپیریفوس در شرایط pH برابر ۹ و در مدت زمان ۱/۵ ساعت به ترتیب برابر ۹۸/۸، ۹۵ و ۸۸/۲ درصد گزارش شد [۹].

روپا و همکاران، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته جهت حذف مواد آلی طبیعی را با هم مقایسه کردند، همچنین کریستین و همکاران نیز فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه UV را برای حذف ترکیبات تولید کننده بو در فاضلاب را بکار گرفتند، نتایج نشان داد که از بین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در زمان بکارگیری فرآیند UV/O_3 ، بطور قابل قبولی آلاینده حذف می‌شود. در نتیجه این محققان توصیه به بکارگیری این روش را دارند [۱۱،۱۰]. لذا این تحقیق با هدف دستیابی به کارایی فرآیند O_3 و UV به طور جداگانه و UV/O_3 به طور همزمان در راکتور با جریان قلبی جهت حذف اسید هیومیک از آب انجام گرفت.

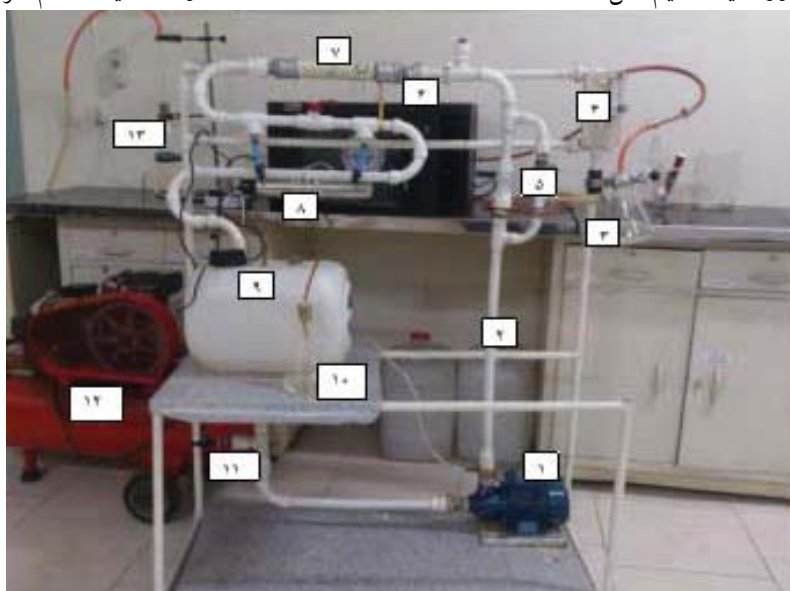
مواد و روش‌ها:

مطالعه حاضر از نوع تجربی-آزمایشگاهی بود. این تحقیق بر روی نمونه‌های سنتتیک آب حاوی غلظت‌های مشخص از اسید هیومیک در یک سیستم تلفیقی UV و ازن‌زنی با جریان قلبی در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت.

در این تحقیق از یک سیستم تلفیقی ازن و اشعه UV استفاده گردید. این سیستم یک راکتور با جریان قلبی و با ضمامت شامل مخزن نگهدارنده نمونه، پمپ چرخش جریان، دستگاه ازن ژنراتور و لامپ UV می‌باشد. طرح کلی این سیستم در شکل ۱ ارائه شده است.

محلول حاصل، یک شبانه روز نگهداری شده و سپس به وسیله آب مقطر به حجم یک لیتر رسانده شد. پس از آن با استفاده از صافی ۰/۴۵ میکرون واتمن فایبرگلاس، محلول را صاف نموده و پس از قرار دادن صافی در آون در دمای ۱۰۳ تا ۱۰۵ درجه سانتیگراد، تفاوت وزن ثانویه و اولیه صافی مشخص گردید. در واقع از این طریق مقدار اسید هیومیک حل شده در محلول محاسبه گردید. همچنین غلظت اسید هیومیک در نمونه‌های ورودی و خروجی سیستم، با استفاده از دستگاه اسپکترومتر CECIL مدل ۲۰۲۱ ساخت کشور انگلیس و مطابق روش ۵۹۱۰ کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب در طول موج ۲۵۳/۷ نانومتر اندازه‌گیری شد [۱۲]. این مطالعه در سه مرحله به شرح زیر انجام گرفت: الف) بررسی حذف اسید هیومیک در سیستم تلفیقی UV و ازن‌زنی با جریان قالبی؛ این مرحله از آزمایشات با حضور همزمان ازن و اشعه UV انجام گرفت. پس از مشخص شدن غلظت اسید هیومیک در محلول استوک، نمونه‌های سنتتیک حاوی مقادیر ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر اسید هیومیک تهیه گردید. با توجه به نوع آزمایش، pH نمونه‌ها در مقادیر ۴، ۶، ۸، ۹/۵ و ۱۰ تنظیم شد. دستگاه ازن ژنراتور جهت تولید و تزریق ۳ مقدار ۲، ۳/۵ و ۵ گرم در ساعت ازن، تنظیم گردید. برای دستیابی به شرایط بهینه حذف، آزمایشات در ۶ بازه زمانی ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ دقیقه انجام گرفت.

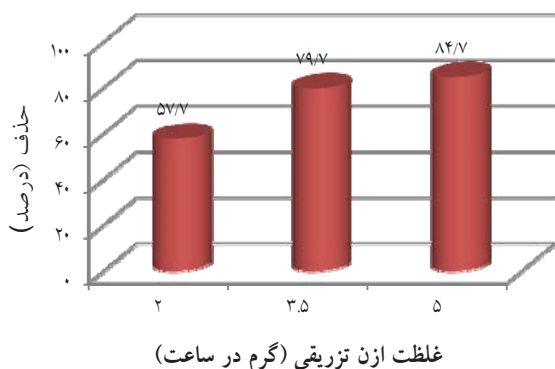
نحوه کارکرد سیستم به این صورت بود که نمونه بعد از قرارگیری در مخزن نگهدارنده توسط پمپ چرخش جریان به سیستم وارد می‌گردید. محلول حاوی اسید هیومیک، پس از ورود به راکتور ابتدا ازن‌زنی شده و سپس در معرض تابش اشعه UV قرار می‌گرفت. در ادامه، به منظور طی زمان واکنش مورد نیاز، محلول وارد لوله‌ای با جریان قالبی می‌شد. در نتیجه طی مسیر محلول در این جریان قالبی، زمان مورد نیاز برای واکنش بین ازن و UV با اسید هیومیک تامین می‌گردید. در مرحله‌ای که فرایند با ازن یا UV به تنهایی استفاده می‌شد، به ترتیب تابش UV یا ازن‌زنی در سیستم قطع شده است تا نمونه مورد مطالعه تنها در تماس با یکی از اکسیدکننده‌ها قرار گیرد. دستگاه ازن ژنراتور مورد استفاده در این راکتور، توانایی تولید ۱ تا ۱۰ لیتر در دقیقه، ازن را داشت. لامپ UV از نوع فیلیپس و محفظه آن از جنس استنلیس استیل بود. توان لامپ مورد استفاده در مطالعه، ۶ وات، با طول عمر ۷۵۰۰ ساعت بود که در تمام آزمایش‌ها ثابت در نظر گرفته شد و محفظه‌ای که لامپ در آن قرار گرفته بود، توانایی عبور دبی معادل ۱ گالن در دقیقه را دارا بود. محلول استوک اسید هیومیک از طریق حل کردن پودر اسید هیومیک تولید شرکت سیگما آلدریچ کشور آلمان در محلول ۰/۱ نرمال هیدروکسید سدیم تهیه گردید. بدین صورت که مقدار معینی از اسید هیومیک، وزن و در ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ نرمال هیدروکسید سدیم حل شد.



۱- پمپ چرخش جریان ۲- خط لوله رانش ۳- تله آبگیر ۴- فلومتر ۵- تزریق ازن ۶- ازن ژنراتور ۷- استاتیک میکسر ۸- لامپ UV ۹- مخزن نمونه ۱۰- محلول KI ۱۱- شیر نمونه برداری و تخلیه ۱۲- پمپ هوا ۱۳- سلیکاژل

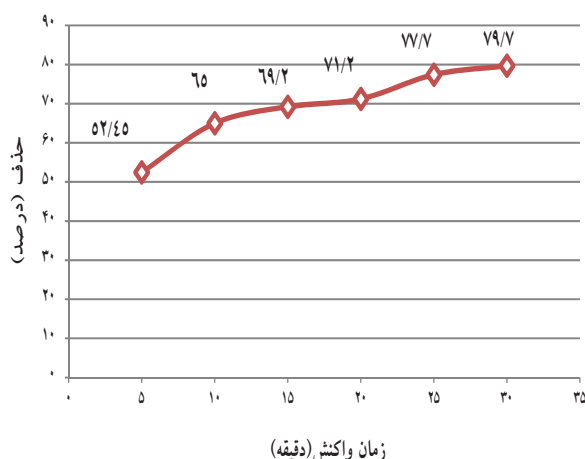
شکل ۱- شمای سیستم تلفیقی UV و ازن‌زنی با جریان قالبی جهت حذف اسید هیومیک از آب

میزان غلظت اسید هیومیک در نمونه ورودی، زمان واکنش، pH و دیگر شرایط در سه مرحله، مشابه در نظر گرفته شد. با توجه به نتایج این مرحله، میزان تزریق بهینه ازن، برابر ۳/۵ گرم در ساعت در نظر گرفته شد.



نمودار ۱- درصد حذف اسید هیومیک در غلظت‌های مختلف ازن تزریقی در سیستم UV و ازن‌زنی با جریان قالبی (زمان ماند ۳۰ دقیقه، غلظت اولیه اسید هیومیک ۱۰ mg/L و pH=۹/۵)

تأثیر مدت زمان واکنش بر حذف اسید هیومیک: در این مرحله با حضور ازن و UV، تأثیر مدت زمان واکنش بر حذف اسید هیومیک مورد بررسی قرار گرفت (نمودار ۲). میزان غلظت اسید هیومیک در نمونه ورودی، میزان ازن تزریقی (بهینه شده در مرحله قبل)، pH و دیگر شرایط در ۶ مرحله مشابه در نظر گرفته شد. با توجه به نتیجه این مرحله، مدت زمان واکنش ۲۵ دقیقه، مقدار بهینه برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد.



نمودار ۲- درصد حذف اسید هیومیک در زمان‌های واکنش مختلف در سیستم UV و ازن‌زنی با جریان قالبی (میزان ازن تزریقی ۳/۵ g/h، غلظت اولیه اسید هیومیک ۱۰ mg/L و pH=۹/۵)

با اعمال تغییر بر روی یک متغیر و ثابت نگه داشتن سایر متغیرها، نقطه بهینه حذف در اعمال آن متغیر مشخص شد و سرانجام با انجام این آزمایشات، شرایط بهینه حذف اسید هیومیک در تمام متغیرها حاصل شد.

بعد از پایان هر مرحله و قبل از شروع مرحله بعدی آزمایش، مخزن و کل سیستم با استفاده از آب اکسیژنه و سپس آب مقطرخالص مورد شستشو قرار می‌گرفت. بدین صورت با انجام آزمایشات تا این مرحله، شرایط بهینه حذف اسید هیومیک در مرحله استفاده تالیقی از ازن و UV بدست آمد.

ب) بررسی حذف اسید هیومیک با حضور ازن به تنهایی: در این مرحله جهت بررسی تأثیر ازن در حذف اسید هیومیک، لامپ UV خاموش و آزمایشات حذف اسید هیومیک با شرایط بهینه بدست آمده از متغیرها در مرحله اول با حضور ازن انجام گرفت.

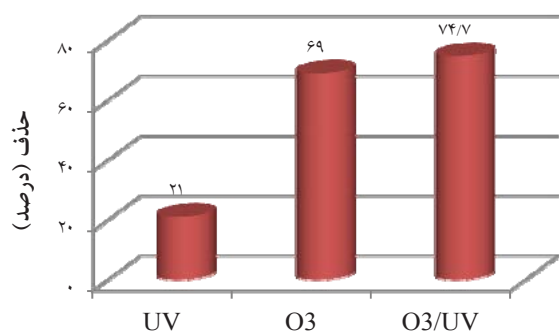
ج) بررسی حذف اسید هیومیک با حضور UV به تنهایی: در این مرحله جهت بررسی تأثیر اشعه UV در حذف اسید هیومیک، آزمایشات در شرایط بهینه بدست آمده از متغیرها در مرحله اول، فقط با حضور اشعه UV و بدون ازن‌زنی انجام گرفت.

با توجه به متغیرهای مورد مطالعه، تعداد ۵۱ دورآزمایش در مرحله اول انجام شد. در مراحل دوم و سوم با شرایط بهینه به دست آمده از مرحله اول، جداگانه با حضور ازن و UV، آزمایشات با ۳ بار تکرار انجام شد. در نهایت تعداد دور آزمایشات انجام شده ۵۷ دور گردید. لازم به ذکر است در نهایت میانگین داده‌های به دست آمده از آزمایشات مدنظر قرارگرفت. با توجه به نوع متغیر در هر مرحله، آزمایشات لازم انجام و میزان جذب نمونه قبل و بعد از فرآیند از طریق دستگاه اسپکتروفتومتر ثبت می‌گردید. برای اندازه گیری از منحنی کالیبراسیون استفاده شد. بدین صورت که داده‌های به دست آمده با منحنی جذب محلولهای استاندارد اسید هیومیک در طول موج ۲۵۳/۷ نانومتر، مقایسه و میزان حذف اسید هیومیک محاسبه می‌گردید.

یافته‌ها:

تأثیر غلظت ازن تزریقی بر حذف اسید هیومیک: در این مرحله با حضور UV تأثیر غلظت ازن تزریقی به سیستم (راکتور) بر میزان حذف اسید هیومیک، مورد بررسی قرار گرفت (نمودار ۱). در این مرحله، ازن تزریقی در مقادیر ۲، ۳/۵ و ۵ گرم در ساعت تنظیم گردید.

تاثیر UV و ازن به طور جداگانه بر حذف اسید هیومیک: در این مرحله در شرایط بهینه به دست آمده از مراحل قبل، میزان حذف اسید هیومیک با حضور UV و ازن به طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار شماره ۵ ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، در شرایط مساوی، ازن بیشتر از UV باعث حذف اسید هیومیک می‌شود. همچنین نتایج نشان می‌دهد، بالاترین حذف اسید هیومیک با حضور همزمان ازن و UV رخ داده است، بطوری که میزان حذف ۷۴/۷ درصد بوده است.

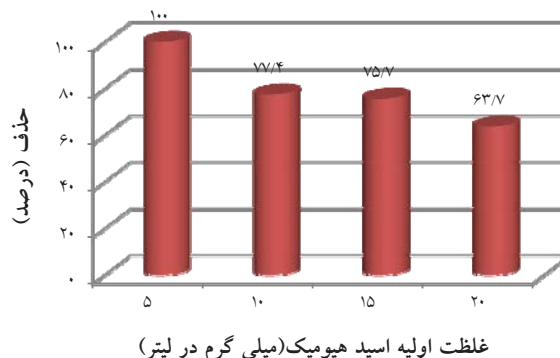


نمودار ۵- درصد حذف اسید هیومیک در شرایط بهینه با حضور UV، O₃ و O₃/UV (میزان ازن تزریقی ۳/۵g/h، غلظت اولیه اسید هیومیک ۱۵ mg/L، مدت واکنش ۲۵ دقیقه و pH=۸)

بحث:

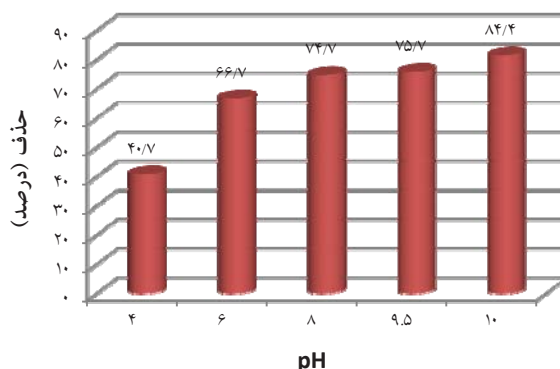
تاثیر غلظت ازن تزریقی بر حذف اسید هیومیک: در فرایند ازن‌زنی، ازن قادر است ترکیبات آلی سخت تجزیه پذیر موجود در فاضلاب را در یک بازه زمانی، به ترکیبات با وزن مولکولی پایین تبدیل و سپس حذف نماید. بر اساس مطالعه انجام شده و همانگونه که در نمودار شماره ۱ مشخص می‌باشد، با افزایش میزان ازن تزریقی، درصد حذف اسید هیومیک افزایش می‌یابد. بطوری که در شرایط زمان ماند ۳۰ دقیقه، غلظت اولیه اسید هیومیک برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر ۹/۵، با تزریق ازن در ۳ غلظت ۲، ۳/۵ و ۵ گرم در ساعت، کارایی سیستم UV و ازن‌زنی با جریان قالبی، به ترتیب ۵۷/۷، ۷۹/۷ و ۸۴/۷ درصد بوده است. کاهش اسید هیومیک در محلول، ناشی از تجزیه این ترکیب و بدنال آن شکل گیری ترکیبات ساده‌تر با وزن مولکولی کم می‌باشد که به راحتی توسط UV و رادیکال‌های هیدروکسیل قابل حذف است. همانگونه که در نمودار شماره ۱ مشخص است، در سیستم مورد مطالعه با افزایش میزان ازن تزریقی از ۲ به ۳/۵ گرم در ساعت، درصد حذف اسید هیومیک از ۵۷/۷ به ۷۹/۷ درصد رسید که نسبت

تاثیر غلظت اولیه اسید هیومیک بر حذف اسید هیومیک: همانگونه که در نمودار شماره ۳ آمده است، در این مرحله با حضور ازن و UV، تاثیر غلظت اولیه اسید هیومیک بر میزان حذف اسید هیومیک بررسی شد. زمان واکنش و میزان ازن تزریقی (بهینه شده در مراحل قبل)، pH و دیگر شرایط در ۴ مرحله مشابه در نظر گرفته شد. با توجه به نتیجه این مرحله میزان غلظت اولیه اسید هیومیک ۱۵ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شد.



نمودار ۳- درصد حذف اسید هیومیک در غلظت‌های اولیه مختلف اسید هیومیک در سیستم UV و ازن‌زنی با جریان قالبی (میزان ازن تزریقی ۳/۵ g/h، مدت واکنش ۲۵ دقیقه و pH=۹/۵)

تاثیر pH بر حذف اسید هیومیک: در این مرحله با حضور ازن و UV، تاثیر pH بر میزان حذف اسید هیومیک بررسی شد. نمودار شماره ۴، نتایج آزمایشات با pH ۴، ۶، ۸، ۹/۵ و ۱۰ نشان می‌دهد. در این مرحله غلظت اولیه اسید هیومیک، زمان واکنش، میزان ازن تزریقی و دیگر شرایط (بهینه شده در مراحل قبل) در ۵ مرحله، مشابه در نظر گرفته شد. با توجه به نتیجه این مرحله میزان pH بهینه برابر ۸ در نظر گرفته شد.



نمودار ۴- درصد حذف اسید هیومیک در pHهای متفاوت در سیستم UV و ازن‌زنی با جریان قالبی (میزان ازن تزریقی ۳/۵g/h، غلظت اولیه اسید هیومیک ۱۵ mg/L و مدت واکنش ۲۵ دقیقه)

از طرفی با توجه به نتایج مطالعه حاضر و نیز با در نظر گرفتن صرفه‌جویی‌های اقتصادی از نظر مصرف منابع و انرژی، بنابراین در این مطالعه زمان بهینه جهت تابش اشعه UV و ازن‌زنی، در سیستم UV و ازن‌زنی با جریان قالبی، ۲۵ دقیقه در نظر گرفته شد.

لیو و همکاران در مطالعه خود در سال ۲۰۱۱، در خصوص تخریب ترکیب چند حلقه‌ای (Hexahydro Hexamethyl Cyclopenta Benzopyran: HHCB) در آب با استفاده از UV/O_3 گزارش کردند که در pH برابر ۷ و غلظت ازن 4 mg/L در ۵ دقیقه واکنش، ۹۴/۵ درصد تخریب HHCB رخ داده است [۱۵].

مطالعه چانگ و همکاران در خصوص تجزیه مفا‌میک اسید از محلول‌های آبی توسط فرآیندهای ازن و UV/O_3 در سال ۲۰۱۲، نیز نشان داد که در بازه زمانی صفر تا ۴۰ دقیقه، با افزایش زمان واکنش میزان حذف TOC افزایش می‌یابد [۱۶].

تأثیر غلظت اولیه اسید هیومیک بر حذف اسید هیومیک: جهت بررسی تأثیر غلظت اولیه اسید هیومیک بر راندمان حذف از غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده شد. همانگونه که در نمودار شماره ۳ مشخص است، در شرایط میزان ازن تزریقی ۳/۵ میلی‌گرم در لیتر، مدت زمان ۲۵ دقیقه و pH برابر ۹/۵ با افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک از ۵ به ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، درصد حذف اسید هیومیک از ۱۰۰ به ۶۳/۷ درصد رسیده است.

یوان و همکاران در سال ۲۰۱۳، در مطالعه خود با عنوان تخریب فوتوکاتالیستی پیشرفته اسیدهای هیومیک با استفاده از آلومینیوم و آهن به کمک TiO_2 تحت فرآیند UV و ازن‌زنی برای تصفیه آب آشامیدنی، غلظت اولیه اسید هیومیک را 10 mg/L در نظر گرفتند که در مدت زمان ۲۵ دقیقه واکنش، غلظت اسید هیومیک به 2 mg/L کاهش پیدا کرد [۱۷].

همچنین قربان عسگری و همکاران در سال ۱۳۸۹، جهت بررسی عملکرد فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری با کربن فعال در حذف اسید هیومیک از محلولهای آبی، غلظت اولیه اسید هیومیک 15 mg/L را در نظر گرفتند که با این غلظت و با دوز ازن ورودی ۱/۲ میلی‌گرم در دقیقه و در pH برابر ۱۲ در مدت زمان ۳۰ دقیقه، به ۶۸ درصد حذف دست یافتند [۲].

تأثیر pH بر حذف اسید هیومیک: مطالعات نشان داده است که pH نقش کلیدی در کارایی فرآیند ازن‌زنی ایفا می‌کند. بنابراین به منظور بررسی اثر آن با شرایط بهینه به دست آمده، آزمایشات در ۵ مقدار pH برابر ۴، ۶، ۸، ۹/۵ و ۱۰ انجام شد.

به میزان حذف اسید هیومیک در افزایش میزان ازن تزریقی به ۵ گرم در ساعت که ۸۴/۷ درصد بود، قابل توجه بود. لذا غلظت ۳/۵ گرم در ساعت، بعنوان غلظت بهینه در نظر گرفته شد.

بر اساس مطالعه چن و همکاران در خصوص تجزیه دی متیل فتالات در یک محلول آبی با ازن‌زنی به همراه ژئولیت سیلیس UV مشخص شد که با افزایش میزان ازن تا یک مقدار مشخص (۱۴ میلی‌گرم در لیتر)، درصد حذف TOC افزایش می‌یابد اما بعد از آن بدون تغییر مانده و حذف TOC تغییر چشم گیری پیدا نمی‌کند. بهرحال با همین شرایط در مدت زمان ۳۰ دقیقه کل غلظت 0.4 mg/L دی متیل فتالات حذف گردید [۱۳].

همچنین مطالعه موحدیان عطار و همکاران، با عنوان حذف ترکیبات عامل سمیت نفت خام در آب آشامیدنی، توسط فرآیند ازن‌زنی نیز ثابت کرد که غلظت کشنده ۵۰ درصد ۲۴ ساعته برای نمونه‌های قسمت قابل حل نفت خام در آب، قبل از ازن‌زنی 129.5 mg/L بوده است اما بعد از ۹۶ ساعت به 60 mg/L کاهش پیدا کرده است و نیز با افزایش غلظت ازن کاهش در محتوای کل کربن آلی در ابتدا قابل توجه بوده (تا ۷ میلی‌گرم در لیتر)، ولی با افزایش بیشتر غلظت ازن، میزان کاهش آن قابل توجه نبوده است [۱۴].

تأثیر مدت زمان واکنش بر حذف اسید هیومیک: زمان تماس از پارامترهای مهم در فرآیند حذف آلاینده‌هاست. این عامل، همچنین در بهره‌برداری از فرآیند UV و ازن‌زنی تأثیر می‌گذارد. افزایش زمان واکنش، منجر به افزایش کارایی فرآیند در سیستم UV و ازن‌زنی با جریان قالبی جهت حذف اسید هیومیک از آب می‌شود. همانگونه که در نمودار شماره ۲ آمده است، در شرایط با غلظت اولیه اسید هیومیک ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان ازن تزریقی برابر ۳/۵ گرم در ساعت و pH برابر ۹/۵، با افزایش زمان ماند واکنش از ۵ به ۳۰ دقیقه، حذف اسید هیومیک از ۵۲/۴۵ به ۷۹/۷ درصد رسید. البته می‌توان اشاره کرد که با افزایش زمان ماند، میزان ازن بیشتری تزریق گردیده که به نوبه خود باعث حذف اسید هیومیک بیشتری شده است. همچنین مشخص شد، در محدوده زمانی ۵ تا ۳۰ دقیقه، میزان حذف اسید هیومیک روند افزایشی داشته است، اما در بازه زمانی ۲۰ تا ۲۵ دقیقه میزان حذف چشمگیر بوده است. از آنجایی که در بکارگیری فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته جهت حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب، معمولاً مدت زمان کمتر از یک ساعت در نظر گرفته می‌شود.

در مطالعه مارکو و همکاران در خصوص تصفیه فاضلاب کارخانه شراب سازی بر اساس فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه ازن در سال ۲۰۱۰، بیشترین حذف COD در pH برابر ۸ تا ۱۰ رخ داد [۱۸]. همچنین در مطالعه قربان عسگری و همکاران مشخص گردید در شرایط غلظت اولیه اسید هیومیک ۱۵ mg/L و دوز ازن ورودی برابر ۱/۲ میلی گرم در دقیقه در مدت زمان ۳۰ دقیقه ازن زنی در pH های برابر ۴، ۸ و ۱۲، راندمان حذف اسید هیومیک به ترتیب برابر ۴۰، ۵۲ و ۶۸ درصد شد [۲].

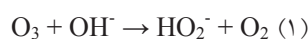
تاثیر UV و ازن به طور جداگانه بر حذف اسید هیومیک: نمودار شماره ۵ به وضوح تاثیر همزمان UV و ازن در افزایش راندمان حذف اسید هیومیک را نشان می دهد. به طوریکه مشاهده می شود با غلظت اولیه اسید هیومیک ۱۵ mg/L، میزان ازن تزریقی ۳/۵ g/h و مدت زمان واکنش ۲۵ دقیقه در بکارگیری UV و ازن به تنهایی، درصد حذف اسید هیومیک به ترتیب ۲۱ و ۶۹ درصد بوده است. این در صورتی است که با همین شرایط و با بکارگیری همزمان ازن و UV، راندمان حذف افزایش یافته و ۷۴/۷ درصد شده است. همچنین نتایج نشان می دهد، در شرایط یکسان، تاثیر ازن در حذف اسید هیومیک بیشتر از UV است که به دلیل قدرت اکسیداسیون بالای ازن و رادیکال های هیدروکسیل می باشد. بررسی شوانگ و همکاران در خصوص تخریب سم ۴-کلرو-۳-۵-دی متیل فنل در محیط آبی با استفاده از ترکیب ازن و اشعه ماوراء بنفش نشان داد، بکارگیری همزمان UV و ازن باعث حذف حدود ۶۰ درصد TOC شده است [۶].

نتیجه گیری:

مطالعات زیادی در خصوص حذف مواد آلی از آب و فاضلاب انجام شده است که نشان می دهد، از میان روش های اکسیداسیون پیشرفته بکار گرفته شده، روش بکارگیری همزمان UV با ازن موفق بوده است [۱۰، ۱۱، ۱۵]. در این مطالعه با افزایش pH، مدت زمان واکنش و دوز ازن تزریقی، میزان حذف اسید هیومیک افزایش و با افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک، میزان حذف کاهش می یابد. همچنین در بکارگیری همزمان ازن و UV، میزان حذف نسبت به بکارگیری جداگانه آنها بیشتر است، بطوری که ۷۴/۷ درصد حذف اسید هیومیک رخ داده است. با توجه به نتایج به دست آمده می توان به این موضوع اشاره نمود که این روش می تواند به عنوان روشی موثر در حذف اسید هیومیک و مواد آلی با ساختار مشابه مورد استفاده قرار گیرد.

نتایج نشان داد راندمان حذف اسید هیومیک با افزایش pH روندی افزایشی داشت. با توجه به نتایج حاصل از این مطالعه، افزایش pH از ۴ تا ۱۰ منجر به افزایش کارایی سیستم می شود. به گونه ای که با تغییر pH از ۴ (حالت اسیدی) به ۱۰ (حالت قلیایی) و در شرایط برابر، راندمان حذف اسید هیومیک از ۴۰/۷ به ۸۱/۴ درصد رسید. این نتایج نشان می دهد، بیشترین کارایی حذف اسید هیومیک در pH برابر ۱۰ حاصل شده است. اما همانطور که مشاهده می شود، راندمان های حذف در pH های برابر ۸ تا ۱۰ نزدیک به هم بوده است. لذا pH برابر ۸ به عنوان نقطه بهینه در نظر گرفته شد.

در pH بین ۴ تا ۹، هر چند ملکول های ازن در مقایسه با رادیکال های OH سهم کمتری در تجزیه آلاینده های سخت تجزیه پذیر دارند، اما هر دو نوع مکانیزم واکنش ازن، دارای اهمیت می باشند. با افزایش pH و بدنبال آن افزایش غلظت OH⁻ بعنوان آغازگر تجزیه ازن، نرخ تجزیه ازن افزایش یافته و طبق روابط ۱ و ۲ این امر منجر به شکل گیری گونه های رادیکال حاوی اکسیژن و اکسیدکننده های ثانویه بسیار قویتر و فعالتر از ملکول ازن، مخصوصا رادیکال های OH^o می شود.



از طرفی پتانسیل اکسیداسیون رادیکال OH برابر با ۲/۳۳ ولت می باشد، در حالی که پتانسیل اکسیداسیون ازن ۲/۰۷ ولت است. علاوه بر آن در شرایط قلیایی، بسیاری از ترکیباتی که با مولکول ازن به کندی و بصورت انتخابگر واکنش می دهند، توسط رادیکال های هیدروکسیل به سرعت و بصورت غیر انتخابگر تجزیه می شوند. طبق رابطه ۳، رادیکال هیدروکسیل بسیاری از ترکیبات آلی را با تجزیه کامل، به کربنات ها و محصولات نهایی (H₂O و CO₂) تبدیل می کند.



در واقع OH⁻ و OH^o بعنوان کاتالیست در فرآیند تجزیه ازن عمل می کنند و ازن را به ترکیبات میانی بسیار فعال مانند یون سوپراکسید (O₂) و رادیکال HO₂^o تبدیل می کنند [۱۸]. از این رو در pH بازی، نرخ حذف اسید هیومیک بیش از شرایط اسیدی می باشد. به عبارت دیگر با افزایش pH تا مقدار بهینه، همچنان رادیکال OH^o بیشتری تولید می شود و با افزایش غلظت رادیکال OH^o، نرخ حذف اسید هیومیک نیز افزایش می یابد [۱۹].

سپاسگزاری:

این مقاله برگرفته از نتایج پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط تحت عنوان "بررسی کارایی سیستم تلفیقی UV و ازن زنی با استاتیک میکسر و جریان قالبی جهت حذف اسید هیومیک از آب" که در قالب طرح مصوب شماره ۱۳۰۶۰-۸۵-۱-۱۳۹۳ انجام گرفته است. بدینوسیله نویسندگان مقاله از معاونت فن آوری و تحقیقات دانشگاه و معاونت پژوهشی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی به خاطر مساعدت در انجام این پژوهش قدردانی می‌شود. همچنین از کارشناسان آزمایشگاه شیمی و میکروبیولوژی محیط گروه مهندسی بهداشت محیط، آقای احسان آقایی و خانم‌ها میرشفیعیان و شریف کاشانی سپاسگزاری می‌نماید.

REFERENCES

1. Mansoori F, Rnnandehkalankash L, Malakootian M. Kinetics and Isothermic Behavior of SiO_2 Nanoparticles in Removal of Humic Acid from Aqueous Solutions: a case study on the Alavian Dam in Maragheh City, Iran. *Journal of Health & Development* 2014; 1(3):71-83 (In persian).
2. Mortazavi SB, Asgari Gh, Hashemian SJ, Moussavi G. Survey of catalizoric ozonation with activated carbon for removal Humic acid from aqueous solution. *Journal of Hamadan University of Medical Science* 2010; 17(4):25-33 (In persian).
3. Molnar JJ, Agbaba JR, Dalmacija BD, Klačnja MT, Dalmacija MB, Kragulj MM. A comparative study of the effects of ozonation and TiO_2 -catalyzed ozonation on the selected chlorine disinfection by-product precursor content and structure. *Science of the Total Environment* 2012; 425:169-75.
4. Jamshidi N, Torabian A, Azimi AA, NabiBidhendi Gh, Jafarzadeh MT. Investigation of phenol removal in aqueous solutions using advanced photochemical oxidation (APO). *Journal of Water and Wastewater* 2009; 72:24-29 (In persian).
5. Vilhunen S, Vilve M, Vepsalainen M, Sillanpaa M. Removal of organic matter from a variety of water matrices by UV photolysis and UV/H_2O_2 method. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 179(1):776-82.
6. Song S, Liu Z, He Z, Li Y, Chen J, Li C. Degradation of the biocide 4-chloro-3,5-dimethylphenol in aqueous medium with ozone in combination with ultraviolet irradiation: operating conditions influence and mechanism. *Chemosphere* 2009; 77(8):1043-51.
7. Shokouhi R, Ebrahimzadeh L, Rahmani AR, Ebrahimi S, Samarghandi MR. Comparison of the advanced oxidation processes in phenol degradation in laboratory scale. *Journal of Water and Wastewater* 2010; 4:30-35 (In persian).
8. Wang K, Guo J, Yang M, Junji H, Deng R. Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozone and advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 162(2):1243-248.
9. Samadi MT, Khodadadi M, Rahmani AR, Allahresani A, Saghi MH. Comparison of the efficiency of Simultaneous Application of UV/O_3 for the removal of organophosphorsu and carbamat pesticides in aqueous solution. *Journal of Water and Wastewater* 2010; 1:69-75 (In persian).
10. Lamsal R, Walsh ME, Gagnon GA. Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. *Water Research* 2011; 45(10):3263-269.
11. Zoschke K, Dietrich N, Bornick H, Worch E. UV-based advanced oxidation processes for the treatment of odour compounds: Efficiency and by-product formation. *Water Research* 2012; 46(16):5365-373.

12. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed. Washington DC: APHA; 2005.
13. Chen Y-H, Shang N-C, Hsieh D-C. Decomposition of dimethyl phthalate in an aqueous solution by ozonation with high silica zeolites and UV radiation. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 157(2):260-68.
14. Moahedian H, Saadani M, Hsjiannejad M, Faraji M. Survey on removal of crude oil toxicity components by treatment with ozonation process. *Health System Research* 2010; 3(6):490-97 (In persian).
15. Liu X, Garoma T, Chen Z, Wang L, Wu Y. SMX degradation by ozonation and UV radiation: a kinetic study. *Chemosphere* 2012; 87(10):1134-40.
16. Chang E, Liu T-Y, Huang C-P, Liang C-H, Chiang P-C. Degradation of mefenamic acid from aqueous solutions by the ozonation and O₃/UV processes. *Separation and Purification Technology* 2012; 98:123-29.
17. Yuan R, Zhou B, Hua D, Shi C. Enhanced photocatalytic degradation of humic acids using Al and Fe co-doped TiO₂ nanotubes under UV/ozonation for drinking water purification. *Journal of hazardous materials* 2013; 262:527-38.
18. Lucas MS, Peres JA, Puma GL. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology* 2010; 72(3):235-41.
19. Kurniawan TA, Lo W-h, Chan G. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. *Chemical Engineering Journal* 2006; 125(1):35-57.