

چکیده

مقدمه و هدف

حضور هیومیک اسید در منابع آب آشامیدنی حتی به مقادیر ناچیز در طی فرآیند گندزدایی آب توسط ماده کلر منجر به تشکیل محصولات جانبی گندزدایی متأثر بر سلامت انسان و دیگر موجودات می گردد. در این مطالعه قابلیت فرآیند انعقاد الکتریکی در حذف این ماده از محیط های آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش ها

این مطالعه در شرایط آزمایشگاهی و در یک مخزن شیشه-ای به حجم موثر یک لیتر، تجهیز شده توسط الکترودهای آهنی به روش دو قطبی، به انجام رسید. در ابتدا مخزن توسط نمونه سنتتیک حاوی غلظت ۲۰ میلی گرم در لیتر هیومیک اسید و pH های ۳، ۵، ۷ و ۸، پتانسیل الکتریکی ۵۰ ولت، در زمان های واکنش ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۸۰ دقیقه پر شده و پس از آغاز عملیات واکنش در هر یک از زمان های فوق، نمونه برداشت می شد. سپس بلافاصله پس از آماده سازی نمونه ها، مقادیر هیومیک اسید بوسیله میزان جذب پرتو فرابنفش و تعیین کل ماده آلی سنجش می شدند. در ادامه پس از کسب شرایط بهینه در نمونه های سنتتیک، آزمایشات با شرایط بهینه فوق بر نمونه آب طبیعی نیز انجام شد.

یافته ها

در نمونه سنتتیک بیشترین بازده حذف هیومیک اسید با میزان ۹۲/۶۹ درصد در شرایطی حاصل شد که اختلاف پتانسیل ۵۰ ولت، زمان واکنش ۸۰ دقیقه، pH برابر ۵ و هدایت الکتریکی برابر ۳۰۰۰ میکرو زیمنس بر سانتی متر بود، در عین حال در نمونه آب طبیعی با شرایط بهینه فوق، بازده کاهش یافته و به میزان ۶۸/۸ درصد رسید.

نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان داده که فرآیند الکتروکواگولاسیون تجهیز شده با الکترودهای آهنی می تواند به عنوان روشی مناسب در حذف ماده هیومیک اسید از محیط های آبی مورد توجه و استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی

هیومیک اسید، انعقاد الکتریکی، الکترودهای آهنی، محیط های آبی.

حذف هیومیک اسید از محیط های آبی توسط فرآیند انعقاد الکتریکی تجهیز شده با الکترودهای آهنی

- ادريس بذر افشان^۱
- حامد بیگلری^۲
- فردوس کرد مصطفی پور^۱

۱- استادیار عضو هیئت علمی مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

آدرس رایانامه: Hamed.biglari@gmail.com

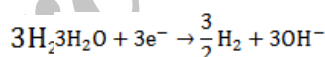
شماره تماس: ۰۹۱۵۶۷۱۷۰۱۴

مقدمه و هدف

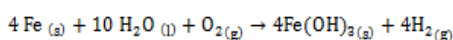
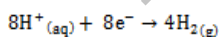
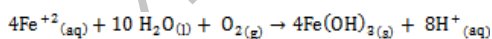
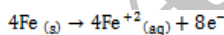
ترکیبات هیومیک اسید بیشترین قسمت مواد آلی طبیعی محلول در آب های طبیعی را تشکیل می دهند به طوری که می توان ۹۰ درصد کربن آلی محلول در تمامی آب های طبیعی را به آنها نسبت داد(۱). هیومیک اسید یک ماده درشت مولکول است که در ساختار پیچیده خود حاوی ترکیباتی نظیر گروه های کربوکسیلیک و گروه های فنولیک می باشد (شکل ۱). این ترکیبات در pH های بالاتر از ۲ تا غلظت ۲۰ g/μ به منابع آب زیر زمینی و در منابع آب سطحی تا غلظت ۳۰ mg/l به حالت محلول و گونه های با بار منفی وجود دارند(۲). ترکیبات هیومیک اسید به تنهایی سمی نمی باشند اما مشکلات ثانویه ای در زمان تصفیه آب آشامیدنی را موجب می شوند از جمله؛ ایجاد اثرات نامطلوب زیبایی شناختی مرتبط با ایجاد رنگ، طعم و بو در آب آشامیدنی(۳)، افزایش نقل و انتقالات فلزات سنگین و ترکیبات مصنوعی سمی(۲)، کاهش اثر مطلوب فرآیند های متداول تصفیه آب در حذف آلاینده مورد نظر(۴)، خوردگی تأسیسات فلزی(۵)، اثر نامطلوب بر فرآیند انعقاد(۶)، اثر نامطلوب بر فرآیند جذب سطحی(۷)، اثر نامطلوب بر عملکرد غشا ها(۸)، تسهیل رشد مجدد میکرو ارگانیسم ها در سیستم آبرسانی و مخازن ذخیره آب(۹،۱۰)، افزایش میزان مصرف مواد گندزدا در امور تصفیه آب و مهمتر اینکه در زمان انجام فرآیند گندزدایی ترکیبات هیومیک اسید می توانند با ترکیبات گندزدا وارد واکنش شده و عامل ایجاد بیش از ۶۰۰ نوع ترکیبات جانبی گندزدایی (از جمله تری هالو متان ها و تری هالو استیک اسیدها که برخی از آنها مسبب سرطان از جمله سرطان مثانه و قسمت انتهایی روده بزرگ در انسان هستند)، شوند(۱۱، ۱۲). در حال حاضر مهمترین دلیل ذکر شده برای حذف این ترکیبات از آب آشامیدنی با توجه به اعمال قوانین سخت گیرانه گندزدایی مبتنی بر پیشگیری از تشکیل محصولات جانبی گندزدایی و کنترل تری هالومتان ها (THMs) و هالو استیک اسید ها (HAAS) می باشد به گونه ایی که مقدار مجاز آنها در آب آشامیدنی توسط سازمان محیط زیست آمریکا به ترتیب در مرحله اول اعمال قوانین حدود ۴۰ μg/L و ۸۰ μg/L و در مرحله دوم حدود ۴۰ μg/L و ۳۰ μg/L تعیین شده است(۱۳). سازمان بهداشت جهانی نیز حداکثر مقدار مجاز وجود THMs را در آب آشامیدنی ۱۰۰ μg/L اعلام نموده است(۱۴). مؤسسه استاندارد و تحقیقات

صنعتی ایران نیز حداکثر مقادیر مجاز حضور تری هالومتان ها در آب آشامیدنی را به ترتیب برای برموفرم، دی برموکلوومتان، برمو دی کلرومتان و کلروفورم ۰/۱، ۰/۱، ۰/۱ و ۰/۳ میلی گرم در لیتر تعیین نموده است(۱۵). با توجه به اینکه بر اساس مطالعات انجام گرفته در ۱۰-۲۰ سال گذشته حضور این ترکیبات در منابع تأمین آب آشامیدنی روند رو به افزایش داشته است، در جهت کاهش مقادیر و یا حذف این گونه ترکیبات از منابع آب آشامیدنی قبل از انجام عمل گندزدایی باید اقدام نمود(۱۶، ۱۷، ۱۸). از روش های حذف این ترکیبات از محیط های آبی می توان به انعقاد شیمیایی و ته نشینی، اکسیداسیون، جذب سطحی، تبادل یونی و فیلتراسیون توسط غشاءها اشاره نمود(۱۸). در این بین فرآیند انعقاد الکتریکی (EC) با توجه به قابلیت بالای آن در حذف انواع آلاینده ها نیز امروزه در زمینه های مختلف تصفیه آب و فاضلاب، مورد توجه قرار گرفته است(۱۹). این فرآیند بر این اصل علمی استوار است که الکترودها تحت میدان الکتریکی قوی و واکنش های اکسیداسیون و احیاء قرار گرفته و با تولید مواد منعقد کننده در محل توسط اعمال جذب، خنثی سازی بار الکتریکی و ایجاد کمپلکس منجر به حذف آلاینده های مورد نظر در محیط آب میشوند(۱۹). معادلات زیر مختصر واکنش های اتفاق افتاده در فرآیند الکتروکواگولاسیون را در زمانی که الکترودهای مورد استفاده از جنس آهن باشند نشان میدهد (۲۰):

در الکتروود با نقش کاتد:



در الکتروود با نقش آند:



یون های Fe^{+2} تولید شده نیز می توانند در pH های متفاوت به صورت یون های مونومر (monomeric)، گونه های پلی مر (polymeric) و یا به صورت اشکال هیدروکسیده شده $Fe(OH)_2^{+2}$ ، $Fe_2(OH)_2^{+4}$ ، $Fe(OH)_4^{-4}$ ، $Fe(H_2O)_5OH^{+2}$ ، $Fe(H_2O)(OH)_2^{+4}$

1. Electrocoagulation

محلول ۰/۱ نرمال هیدروکسید سدیم ضمن اختلاط شدید به مدت چندین ساعت، تهیه شد. آزمایشات ابتدا بر روی نمونه های سنتتیک انجام گرفت و پس از کسب اطلاع از شرایط مناسب و بهینه pH، اختلاف پتانسیل و زمان واکنش، آزمایشات با شرایط بهینه فوق بر روی نمونه آب خام تهیه شده از منبع آب سطحی چاه نیمه در شهر زاهدان با کیفیت مطابق جدول (۱) نیز انجام پذیرفت. ماده هیومیک اسید از نمونه آب طبیعی فوق با استفاده از روش جذب سطحی رزین Y-XAD ساخت آمبرلیت جدا سازی و توسط دستگاه TOC آنالایزور مدل ANATOC Series n تعیین مقدار شد (۲۷). بمنظور انجام آزمایشات، هر یک از نمونه های سنتتیک مورد نظر با غلظت اولیه و معین ۲۰ میلی گرم در لیتر هیومیک اسید، مقادیر pH برابر ۳، ۵، ۷ و ۸ ایجاد شده توسط اسید پرکلریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال (سنجش توسط pH متر مدل Denver Ultra basic-UB1۰ ساخت آمریکا) و همچنین هدایت های الکتریکی (EC) ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ میکرو زیمنس در سانتی متر حاصل از افزودن محلول ۰/۵ نرمال کلرید پتاسیم (KCl) (سنجش توسط هدایت سنج مدل TWT-Cond ۱۳۱۰ ساخت آلمان)، تهیه و به درون ظرف بوکال تزریق شدند و با روشن نمودن منبع تغذیه مجموعه آزمایشات آغاز و دنبال گردید. پس از گذشت زمان های انجام واکنش تعیین شده (۱۵ - ۳۰ - ۴۵ - ۶۰ - ۸۰ دقیقه) برداشت نمونه با حجمی متناسب با نوع آزمایش مورد نظر، از میانه ظرف بوکال انجام گردید. در ادامه پس از انجام فرآوری های لازم بر روی نمونه ها، میزان جذب نور فرابنفش و کل ماده آلی (TOC) در نمونه های آب بترتیب توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV visible T۸۰ مطابق با معادله ذیل (۲۸)

$$[HS] = 30.48 \times ABS - 2.0549, r = 0.9918$$

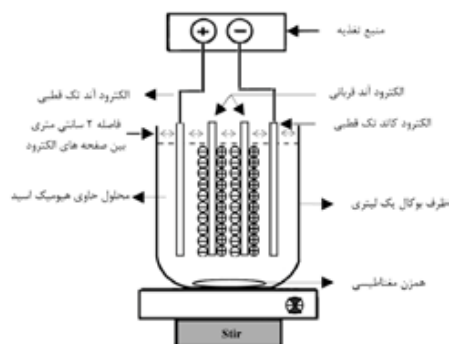
و دستگاه TOC آنالایزور مدل ANA TOC series n مورد آنالیز فوری قرار گرفت. پس از فرارسیدن زمان ختم واکنش (۸۰ دقیقه) اسیدیته و دمای نهایی محیط آب نیز ثبت و گزارش شد. همچنین الکترودها نیز در پایان هر دوره از آزمایشات پس از قرار گرفتن به مدت ۳۰ دقیقه در اسید پرکلریک ۰/۱ نرمال، شستشو و در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد در دستگاه فور خشک، پس از توزین تغییرات وزنی آنها ثبت و گزارش شد. در پایان با توجه به نتایج حاصله از انجام آزمایشات، منحنی های مرتبط با هر یک از پارامترهای pH، زمان واکنش، اختلاف پتانسیل و هدایت الکتریکی ترسیم و ضمن

Fe(H₂O)₄(OH)₂+۲، Fe(H₂O)₈(OH)₂+4، Fe₂(H₂O)₆(OH)₄+2 در محیط های آب وجود داشته باشند که همگی در نهایت به فرم Fe(OH)₃ تبدیل خواهند شد (۲۱). اگر چه تاکنون مطالعاتی در زمینه کارایی فرآیند انعقاد شیمیایی در حذف مواد آلی طبیعی و هیومیک اسید از محیط های آبی صورت گرفته است (۲۲، ۲۳، ۲۴، ۲۵، ۲۶) اما از آنجایی که اطلاعات موجود در بررسی عملکرد فرآیند الکتروکواگولاسیون در حذف ماده آلی هیومیک اسید ضمن استفاده از الکترودها بسیار کم و ناقص می باشد این مطالعه به منظور رفع شبهات و حدود نا مشخص آن و همچنین جهت ارائه دامنه و امکان استفاده از این روش در امور تصفیه آب انجام گرفته است.

مواد و روش ها

مطالعه حاضر که یک مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی می باشد در سال ۱۳۸۹ در محل آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان انجام پذیرفت. نمونه های مورد استفاده در این مطالعه از دو نوع نمونه آب سنتتیک و نمونه آب خام تهیه شده از منبع آب سطحی چاه نیمه شهرستان زابل در ورودی به تصفیه خانه آب شهر زاهدان تهیه گردید. تمامی ترکیبات شیمیایی از جمله هیومیک اسید، هیدروکسید سدیم، اسید پرکلریک و کلرید پتاسیم از نوع مواد ساخت شرکت مرک آلمان مورد استفاده قرار گرفتند. تجهیزات مربوط به واحد انعقاد الکتریکی (الکتروکواگولاسیون) شامل یک ظرف بوکال ۱ با حجم مؤثر ۱ لیتر، تجهیز شده توسط چهار الکترودها آهنی صفحه ای مستغرق در محیط ظرف با ابعاد ۱۱×۱۱ سانتیمتر و با فاصله ۲ سانتی متر بین صفحات الکترودها و کف ظرف بوکال مطابق با شکل (۲) بوده است. این تجهیزات به روش اتصال دو قطبی به دستگاه ترانسفورماتور (منبع تغذیه) بمنظور تأمین اختلاف پتانسیل ۵۰ ولت متصل شد (انتخاب فواصل بین الکترودها و ولتاژ بر اساس تجربیات محقق در مطالعات قبلی صورت پذیرفت). همچنین بمنظور همگن سازی محیط آبی تحت فرآیند توسط همزن مغناطیسی با دور ثابت (۷۰rpm) در نمونه ها عمل اختلاط انجام شد. محلول سنتتیک هیومیک اسید از طریق انحلال مقدار معین پودر هیومیک اسید تجاری با درجه خلوص ۹۹/۹۵ درصد در

Plexiglass . 1

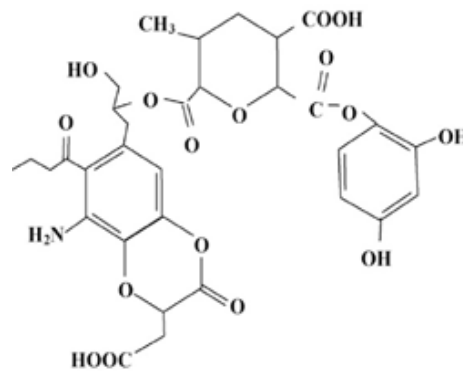


شکل (۲): پایلوت الکتروکواگولاسیون با روش دو قطبی مورد استفاده.

یافته‌ها

در مطالعه حاضر کارایی فرآیند انعقاد الکتریکی با استفاده از الکترودهای آهنی به عنوان یکی از انواع فرآیند تصفیه پیشرفته مورد استفاده در امور تصفیه آب به جهت حذف بسیاری از آلاینده‌ها از محیط آب، در حذف ترکیب آلی هیومیک اسید از دو نمونه آب سنتتیک و طبیعی در حالات متفاوتی از هدایت الکتریکی، زمان واکنش و pH بررسی شده است. ویژگی‌های نمونه آب طبیعی مورد بررسی در جدول (۱) آورده شده است.

مقایسه این منحنی‌ها با یکدیگر بهترین، بهینه‌ترین و بالاترین درصد حذف هیومیک اسید صورت گرفته در مجموعه آزمایشات این مطالعه گزارش شد. تمامی آزمایشات در این مطالعه به صورت دو بار تکرار و مطابق با روش‌های استاندارد ذکر شده در کتاب مرجع آزمایش‌های آب و فاضلاب انجام پذیرفت (۲۸).

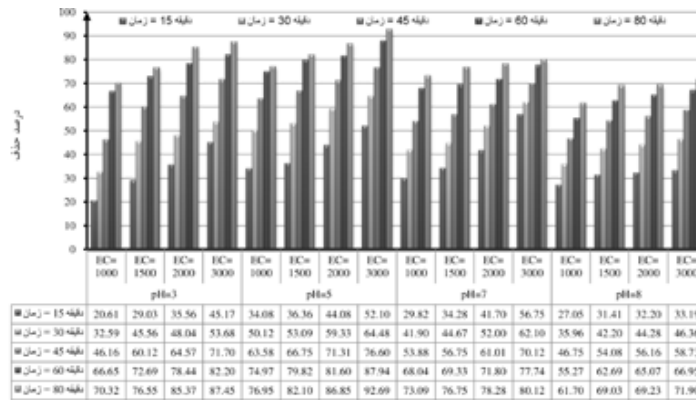


شکل (۱): ساختار مرسوم ماده آلی هیومیک اسید (۲۹).

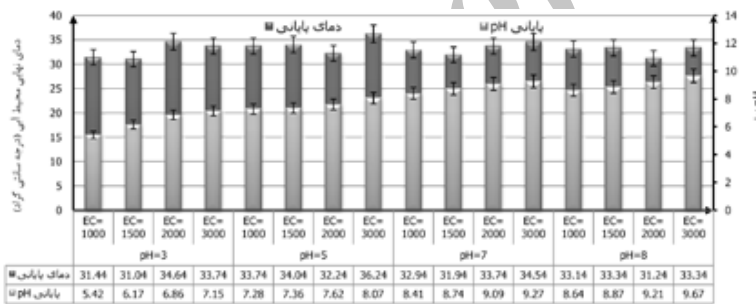
جدول ۱: کیفیت نمونه آب خام تهیه شده از منبع آب چاه نیمه در شهر زاهدان، فصل پائیز سال ۱۳۸۹

پارامتر	مقدار (mg/l)	پارامتر	مقدار (mg/l)	پارامتر	مقدار (mg/l)
NO ₃ ⁻	۱۱/۸۱	pH	۷/۷۸	TH	۵۸/۱۲
HCO ₃ ⁻	۱۸۸/۰۱	UV ₂₅₄ nm, cm-1	۰/۱۸۹	PO ₄ ⁻	۰/۰۹۲
CO ₃ ⁻	۶/۶۷	TOC	۷/۱۲	C ^۱ دما	۱۸
Ca ⁺⁺	۴۵/۲۸	NO ₂ ⁻	۰/۰۰۸	قلیائیت کل (CaCO ₃)	۱۹۴/۶۸
Mg ⁺⁺	۳۲/۵۰	SO ₄ ⁻	۱۵۵	سختی موقت (CaCO ₃)	۱۹۴/۳۵
Na ⁺	۱۰۶/۹۴	Cl ⁻	۱۰۶/۰۵	سختی کل (CaCO ₃)	۲۴۶/۹۴
K ⁺	۴/۹۴	F ⁻	۰/۴۸	کدورت	۶/۰۹
EC (µs/cm)	۹۰۶/۴۴	TDS	۵۸۰/۱۲	هیومیک اسید	۲/۴۸

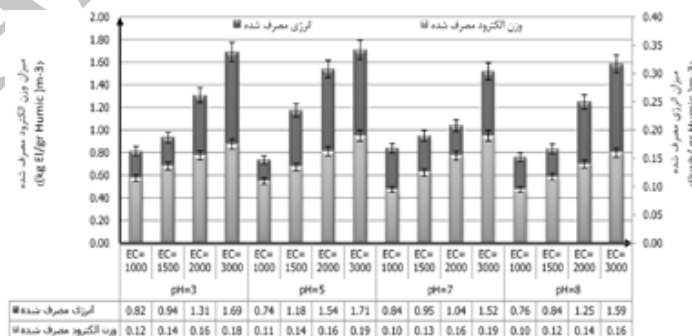
یافته های حاصل از انجام آزمایشات در این پژوهش در اشکال (۵-۳) نشان داده شده است. در شکل (۳) راندمان حذف هیومیک اسید با گذشت زمان واکنش و اثر تغییرات pH و هدایت الکتریکی بر راندمان حذف نشان داده شده است. شکل (۴) تغییرات pH و دمای محیط آب نهایی نسبت به مقادیر اولیه خود ناشی از اثر گذشت مدت زمان واکنش ۸۰ دقیقه در pH و هدایت های الکتریکی متفاوت نشان داده شده است. شکل (۵) نیز میزان انرژی و وزن الکترو مصرفی ناشی از اثر pH و هدایت های الکتریکی متفاوت را نشان می دهد.



شکل ۳: میزان کاهش ماده آلی هیومیک اسید بر حسب درصد در واحدهای مختلف pH، هدایت الکتریکی ($\mu\text{s}/\text{cm}$)، زمان واکنش در اختلاف پتانسیل ۵۰ ولت و غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید.



شکل ۴: مقدار pH و دمای نهایی محیط آب در مقادیر مختلف pH، هدایت الکتریکی ($\mu\text{s}/\text{cm}$)، زمان واکنش ۸۰ دقیقه، اختلاف پتانسیل ۵۰ ولت و غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید.



شکل ۵: میزان انرژی و وزن الکترو مصرفی در مقادیر متفاوت pH و هدایت الکتریکی ($\mu\text{s}/\text{cm}$)، زمان واکنش ۸۰ دقیقه، اختلاف پتانسیل ۵۰ ولت و غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید (با احتساب درصد های حذف نسبت به کاهش وزن کلی الکتروادهای آهنی در شرایط فوق).

بحث و نتیجه گیری

اثر زمان مانند: نتایج مطالعه حاضر نشان داد که با افزایش زمان واکنش بازده حذف نیز افزایش می یابد بطوری که مطابق با شکل (۳) بیشترین بازده به میزان ۹۲/۶۹ درصد در زمان واکنش ۸۰ دقیقه (هدایت الکتریکی $3000 \mu\text{s/cm}$ و $\text{pH}=5$) رخ داده است. سریع ترین و بیشترین درصد حذف هیومیک اسید در زمان واکنش ۱۵ دقیقه به میزان ۵۶/۷۵ درصد در pH معادل ۷ و کمترین بازده به میزان ۲۰/۶۱ درصد در شرایط pH برابر ۳ (هدایت الکتریکی $1000 \mu\text{s/cm}$) مشاهده شد. همچنین مشاهده شد که در تمامی حالات بیشترین اختلاف بازده حذف حاصله در ابتدای آغاز فرآیند بوده است و بازده حاصله با گذشت زمان کاهش یافته است و این مطالب با یافته های حاصل از بسیاری از مطالعات از جمله مطالعه احمدی مقدم و امیری در بررسی کارائی فرآیند الکتروکواگولاسیون در حذف کربن آلی کل از فاضلاب های صنعتی، مطالعه Matilainena و همکارانش در بررسی حذف ترکیب هیومیک اسید توسط عمل انعقاد در طی تصفیه آب آشامیدنی، مطالعه Feng و همکارانش در ارتباط با بررسی حذف هیومیک اسید از منابع آب زیر زمینی توسط فرآیند الکتروکواگولاسیون و مطالعه Koparal و همکارانش در رابطه با بررسی اثر pH آغازین بر میزان حذف ماده هیومیک اسید در فرآیند الکتروکواگولاسیون، همخوانی دارد (۲۹، ۲۶، ۲۲، ۱۲). در بسیاری از مطالعات به اثر محسوس پارامتر pH بر بازده حذف آلاینده ها در فرآیند انعقاد الکتریکی اشاره شده است (۳۷، ۳۵-۳۱، ۲۹، ۲۶، ۲۲-۱۹). به همین منظور در این مطالعه نیز تأثیر pH های ۳، ۵، ۷ و ۸ در کنار سایر متغیرها مورد بررسی قرار گرفته است. همانگونه که شکل (۴) نشان می دهد در هنگام استفاده از الکتروود با جنس آهن، مقادیر نهایی pH افزایش داشته و همواره بیشتر از مقادیر pH اولیه می باشد. این نتیجه با یافته های مطالعه Chen و همکارانش در ارتباط با بررسی کارایی فرآیند الکتروکواگولاسیون و شناور سازی بر فاضلاب رستوران ها، مطالعه Nouri و همکارانش در ارتباط با بررسی کارائی فرآیند الکتروکواگولاسیون در حذف فلزات سنگین مس و روی از محیط های آبی ضمن استفاده از الکتروود آلومینیومی، مطالعه Matilainena و همکارانش در بررسی حذف ترکیب هیومیک اسید توسط عمل انعقاد در طی تصفیه آب آشامیدنی و مطالعه Koparal

و همکارانش در بررسی اثر pH اولیه بر میزان حذف ماده هیومیک اسید در فرآیند الکتروکواگولاسیون، همخوانی دارد (۳۳، ۳۱، ۲۹، ۱۲). برخی از محققین تغییرات pH را در فرآیند الکتروکواگولاسیون ناشی از افزایش هیدروژن تولیدی از الکتروود کاتد و خروج آن به صورت گاز و برخی دیگر این تغییرات را با توجه به اینکه اسیدیته در بسیاری از محیط های آبی، تابع وجود ترکیباتی همچون دی اکسید کربن محلول و یا اسیدهای آلی مشتق شده از ترکیبات هوموس خاک ۱ می باشد را به خروج گاز دی اکسید کربن (CO_2) از محیط آبی تحت فرآیند و بر اثر اختلاط حاصل از حبابهای گاز هیدروژن تولید شده می دانند (۳۶). در این مطالعه بیشترین بازده حذف ماده آلی هیومیک اسید ضمن کاربرد الکتروود با جنس آهن هنگامی که pH محیط آبی تحت فرآیند در گستره ۴/۵ الی ۷ قرار داشت، حاصل گردید که با مطالعه Matilainena و همکارانش در بررسی حذف ترکیب هیومیک اسید توسط عمل انعقاد در طی تصفیه آب آشامیدنی و مطالعه Koparal و همکارانش در بررسی اثر pH اولیه بر میزان حذف ماده هیومیک اسید در فرآیند الکتروکواگولاسیون، مطابقت دارد (۲۹ و ۱۲). بیشترین مقادیر حذف در pH اولیه ۵ به میزان ۹۲/۶۹ درصد و سپس در pH اولیه ۳ به میزان ۸۷/۴۵ حاصل شد. با توجه به اینکه pH نهایی محیط آبی در این فرآیند در زمانی که pH اولیه برابر ۳ و ۵ بود تا مقدار ۷/۱۵ و ۸/۰۷ افزایش داشته است و از آنجایی که می توان این آب را بدون نیاز به انجام اعمال ثانویه تنظیم pH ، در دیگر مراحل تصفیه بکار برد، استفاده از این دو pH به عنوان مناسب ترین گزینه برای شروع فرآیند معقول به نظر می رسد. همچنین در شکل (۳) مشاهده می شود که بازده حذف هیومیک اسید با تغییرات اسیدیته از pH برابر ۳ به سمت pH برابر ۵ پیوسته و به میزان ۵/۲۴ درصد افزایش (زمان ۸۰ دقیقه، اختلاف پتانسیل ۵۰ ولت و هدایت الکتریکی $3000 \mu\text{s/cm}$) و سپس از pH برابر ۵ به سمت ۸ نرخ رشد راندمان به میزان ۲۰/۷۹ درصد (زمان ۸۰ دقیقه، اختلاف پتانسیل ۵۰ ولت و هدایت الکتریکی $3000 \mu\text{s/cm}$) کاهش داشته است، این یافته با یافته های مطالعه Koparal و همکارانش در رابطه با بررسی اثر pH آغازین بر میزان حذف ماده هیومیک اسید در فرآیند الکتروکواگولاسیون، مطالعه Matilainena و همکارانش در رابطه با بررسی حذف مواد آلی طبیعی در فرآیند تصفیه - Soil Humus . 1

حباب های حاصل از متصاعد شدن گاز هیدروژن، افزایش اندازه و رشد لخته های (folc) تولیدی موجب افزایش بازده در فرآیند انعقاد الکتریکی شده است و این یافته با یافته های حاصل از مطالعات دیگر مطابقت دارد (۴۰، ۳۸، ۳۷، ۳۵، ۲۲). همچنین شکل (۵) نشان می دهد علی رغم اینکه میزان انرژی و وزن الکتروود مصرف شده در pH های ۷ و ۸ با میزان انرژی و وزن الکتروود مصرف شده در pH های ۳ و ۵ تقریباً یکسان می باشند، اما با این وجود بازده حذف هیومیک اسید در موقعیت pH های ۷ و ۸ نسبت به pH های ۳ و ۵ کاهش یافته است. علت این امر را می توان به خصوصیت ماده هیومیک اسید نسبت داد از آنجائیکه حلالیت ماده هیومیک اسید در محیط های آبی با افزایش میزان pH افزایش می یابد. این مطلب با یافته های مطالعه Feng و همکارانش در ارتباط با بررسی حذف هیومیک اسید از منابع آب زیر زمینی توسط فرآیند الکتروکواگولاسیون و مطالعه Kopalal و همکارانش در رابطه با اثر pH اولیه بر میزان حذف ماده هیومیک اسید در فرآیند الکتروکواگولاسیون مطابقت دارد (۲۹، ۲۲). یافته های حاصل از انجام آزمایشات فوق بر روی نمونه آب آشامیدنی طبیعی با تنظیم pH محیط آبی در مقدار ۵، هدایت الکتریکی به مقدار $3000 \mu\text{s/cm}$ ، طول مدت زمان واکنش ۸۰ دقیقه با اختلاف پتانسیل ۵۰ ولت نشان داد که بازده حذف ماده هیومیک اسید در نمونه آب آشامیدنی طبیعی نسبت به نمونه آب سنتتیک کاهش داشته که معادل $68/79$ درصد بود. در این بین نیز بازده حذف سولفات $56/71$ درصد، کاهش سختی $46/17$ درصد، کاهش فلوراید $18/48$ درصد و کاهش نیترات $25/87$ درصد بوده است. این یافته ها با یافته های حاصل از مطالعه Feng و همکارانش در ارتباط با بررسی حذف هیومیک اسید از منابع آب زیر زمینی توسط فرآیند الکتروکواگولاسیون، مطالعه محسوی و همکارانش در خصوص حذف سولفات از محیط های آبی توسط فرآیند الکتروکواگولاسیون، مطالعه Emamjomeh در بررسی حذف فلوراید در راکتور الکتروکواگولاسیون با جریان پیوسته و مطالعه Kopalal و Ogutveren در ارتباط با حذف نیترات از آب با استفاده از فرآیند الکتروکواگولاسیون، مطابقت دارد (۴۳، ۴۲، ۴۱، ۴۰، ۲۲).

نتایج آزمایشات نشان داد که متغیرهای pH، هدایت الکتریکی و مدت زمان واکنش اثر محسوسی بر نرخ بازده حذف ماده هیومیک اسید داشته و در صورتی که میزان هدایت الکتریکی

آب آشامیدنی توسط مواد منعقد کننده، مطالعه Adhoum و Monser در بررسی رنگ زدایی و حذف ترکیبات فنلی از فاضلاب صنایع روغن گیری زیتون، مطالعه احمدی مقدم و امیری در بررسی کارائی فرآیند الکتروکواگولاسیون در حذف کربن آلی کل از فاضلاب های صنعتی، مطالعه Abdelwahab و همکارانش در بررسی الکترو شیمیایی حذف فنل از فاضلاب پالایشگاه های نفت و مطالعه Feng و همکارانش در ارتباط با بررسی حذف هیومیک اسید از منابع آب زیر زمینی توسط فرآیند الکتروکواگولاسیون، مطابقت دارد (۳۸، ۳۶، ۲۹، ۲۶، ۲۲، ۱۲). کمترین و بیشترین دمای اولیه محیط آبی قبل از انجام فرآیند ثبت شده در این مطالعه بترتیب $14/90$ و $19/30$ درجه سانتی گراد، میانگین و انحراف معیار نیز بترتیب $1/26$ و $17/24$ درجه سانتی گراد بوده است. دما های ارائه شده در شکل (۴) حاصل از جمع اختلاف بین دمای اولیه و نهایی در هر یک از شرایط آزمایشات با میانگین فوق بوده است لذا دمای اولیه کلیه نمونه ها در این مطالعه معادل $17/24$ درجه سانتی گراد در نظر گرفته شده است. بیشترین تغییر درجه حرارت به میزان $36/24$ درجه سانتی گراد در اختلاف پتانسیل 50 ولت با هدایت الکتریکی $3000 \text{ s/cm}\mu$ ، زمان واکنش 80 دقیقه و در pH برابر ۵ می باشد که در این بین نسبت به pH برابر ۳ با مقدار $28/74$ درجه سانتی گراد دارای تفاوت $2/5$ درجه سانتی گراد می باشد. در شکل (۳) و (۴) مشاهده می شود که بیشترین مقادیر راندمان در شرایطی که بالاترین مقادیر دما به ثبت رسیده حاصل شده است. بدون شک می توان یکی از علل بیشتر بودن بازده را در نقاط با دمای بالا تر به اثر دما بر بهبود راندمان نسبت داد. شکل (۵) ارتباط مقادیر هدایت الکتریکی، pH اولیه و مدت زمان واکنش را بر میزان انرژی الکتریکی و وزن الکتروود مصرف شده نشان می دهد. متوسط مصرف انرژی در pH برابر ۳ و ۵ با هدایت الکتریکی $3000 \text{ s/cm}\mu$ در هر دو تقریباً یکسان و به ترتیب برابر $1/69$ و $1/71$ کیلو وات ساعت به ازاء گرم ماده آلی هیومیک اسید حذف شده در هر متر مکعب می باشد. در این شکل مشاهده می شود که پیوسته با افزایش هدایت الکتریکی در اختلاف پتانسیل 50 ولت میزان مصرف انرژی نیز افزایش می یابد. بیشترین مصرف انرژی در دو شرایطی که بیشترین بازده حذف هیومیک اسید حاصل شده است مشاهده می شود، در واقع مصرف انرژی بیشتر با اختلاف پتانسیل ثابت در این دو نقطه علاوه بر افزایش تولید مواد منعقد کننده، با افزایش تولید

منابع

- (1) Thurman E M. In Organic geochemistry of natural waters. Martinus Nijhof/ Dr. W. Junk Publishers: Dordrecht, the Netherlands 1985: 273-361.
- (2) Coutinho B M, Farias O J. Removal of humic acid from water by precipitate flotation using cationic surfactants. Minerals Engineering 2007 20: 945– 949.
- (3) Fearing DA, Wilson D, Hillis PH. Combination of Ferric and MIEX for the treatment of a Humic Rich Water. Water Res 2004 May; 38(10): 2551-8.
- (4) Xiaohui L. Removal of Humic Substances from Water Using Solar Irradiation and Granular Activated Carbon Adsorption. Doctoral thesis March 2010.
- (5) Yoon Y, Lueptow, R.M., Removal of organic contaminations by RO and NF membranes. Journal of Membrane Science, 2005 September; 261: 76-86.
- (6) Jacangelo J G, demarco J, Owen D M, Randtke S J, sleet processes for Removing NOM: an overview: an overview. J. Am. Water Works Assoc 1995; 87(1): 64–77.
- (7) Morran J Y, Bursill D B, Drikas M, Nguyen H A. New Technique Water Works. American Water Works Association 1996; 88(4): 129-142.
- (8) Fan S C, Wang Y C, Li C L, Lee K R, Lai D J, Huang H P, Lai Y Y. Effect of coagulation media on membrane formation and vapor permeation performance of novel aromatic polyamide membrane. Membrane Science 2002; 188: 49-60.
- (9) Huang W J, Chen L Y, Peng H S. Effect of NOM characteristic on brominates organics formation by Ozonation., Environmental 2004; 29: 1049-1055.
- (10) Eikbrokk B, Gjessing E, Qdegaard H, Why NOMs Removal is Important. Utilization of NOMs Characteristics to Improve Process Selection and Performance Participants, Workshop. IWA World Water Congress, Berlin, 15-19 October 2001.
- (11) Panyapinyopol B, Marhaba T F,

بیشتر و pH محیط آبی در محدوده اسیدی متمایل به خنثی تنظیم شود، بازده حذف نسبت به سایر حالات بیشتر و بهتر خواهد بود. بیشترین بازده حذف در نمونه سنتتیک و در زمانی که هدایت الکتریکی برابر ۳۰۰۰ میکروزیمنس بر سانتی متر، pH برابر ۵، طول زمان واکنش برابر ۸۰ دقیقه و اختلاف پتانسیل معادل ۵۰ ولت مهیا بود، حاصل گردید، به طوری که مقدار اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید با مصرف انرژی و وزن الکتروود به ترتیب معادل با ۱/۷۱ کیلو وات ساعت به از هر گرم هیومیک اسید حذف شده در هر متر مکعب و ۰/۱۹ کیلو گرم به ازاء هر گرم هیومیک اسید در هر متر مکعب با ۹۲/۶۹ درصد کاهش به میزان ۱/۴۶ میلی گرم بر لیتر در قسمت خروجی رسید. بطور کلی این نتایج نشان می دهند که فرآیند الکتروکواگولاسیون تجهیز شده با الکتروود های آهنی در حذف ماده هیومیک اسید به صورت محسوسی مؤثر بوده و می تواند به عنوان روشی مناسب و اقتصادی در حذف هیومیک اسید از محیط های آبی مورد توجه و استفاده قرار گیرد. در عین حال خاطر نشان می شود استفاده از الکتروود های آهنی اگر چه سبب تولید مقادیری رنگ متمایل به قهوه ای در نمونه می شود (هر چند که مقدار آهن باقی مانده در نمونه سنجش نشد) اما رنگ تولیدی به راحتی با انجام عمل هوادهی قابل حذف بوده که در برابر کارایی این روش در حذف ماده اسید هیومیک به عنوان یک محدودیت مطرح نمی باشد.

تقدیر و تشکر: بدینوسیله از همکاران محترم آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان که در انجام این مطالعه همکاری نمودند تشکر و قدردانی می شود.

- Kanokkantapong V, Pavasant P. Characterization of precursors to Trihalomethanes formation in Bangkok source water. *Journal of Hazardous Material* 2005; 120(1-3), 229-236.
- (12) Anu M, Mikko V, Mika S. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 2010; 159: 1873- 3727.
- (13) Zhang X, Minear R A. Formation, adsorption and separation of high molecular weight disinfection byproducts resulting from chlorination of aquatic Humic substances. *Water Research* 2006; 40(5): 1043-1051.
- (14) Crittenden JC, Rhodes TR, Hand DW, Howe KJ, Tchobanoglous G. *Water Treatment: Principles and design*. 2nd ed. John Wiley & Sons Inc; 2005: 342 -343.
- (15) Institute of Standards and Industrial Research of Iran. *Drinking water Physical and chemical specifications*, ISIRI 1053, 5th.revision.
- (16) Skjelkvale B L, Stoddard J L, Jeffries D S, Tørseth K, Høgåsen T, Bowman J, Mannio J, Monteith D T, Mosello R, Rogora M, Rzychon D, Vesely J, Wieting J, Wilander A, Worsztynowicz A. Regional scale evidence for improvements in surface water chemistry 1990-2001. *Environmental Pollution* 2005; 137(1): 165-176.
- (17) Vuorenmaa J, Forisius M, Mannio J. Increasing trends of total organic carbon concentrations in small forest lakes in Finland from 1987 to 2003. *Science of the Total Environment* 2006; 365(1-3): 47-65.
- (18) Malgorzata K K. Effect of Al coagulant type on natural organic matter removal efficiency in coagulation/ ultrafiltration process. *Desalination* 2005 february; 185: 327- 333.
- (19) Beagles A. *Electrocoagulation (EC) – Science and Applications* 2004.
- (20) Moh F, Ni Am, Fadil O, Johan S, Zulfa F. Removal of COD and Turbidity to improve wastewater quality using electrocoagulation technique. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences* 2007; 11 (1): 198 – 205.
- (21) Lin S H, Shyu C T, Sun M C. Saline wastewater treatment by electrochemical method. *Water Research* 1998; 32: 1059-1066.
- (22) Qi-yan F, Xiang d L, Yu jie Ch, Lei M, Qing jun M. Removal of Humic Acid from Groundwater by Electrocoagulation. *Journal of China University of Mining and Technology* 2007 December; 17(4): 513- 520.
- (23) Christopher W, Chow K, John A, Leeuwen V, Fabris Ro, Drikas M. Optimized coagulation using aluminum sulfate for the removal of dissolved organic carbon. *Desalination* 2009, 245: 120-134.
- (24) Yang Zh, Gao B, Wang Y, Wang Q, Yue Q. Aluminum fractions in surface water from reservoirs by coagulation treatment with polyaluminum chloride (PAC): Influence of initial pH and OH⁻/Al³⁺ ratio. 2011 May; 170, 1: 107-113.
- (25) Mesdaghinia A, Tayefeh- Rafeii MT, Mahvi A, Vaezi F. Using Coagulation Process in Optimizing Natural Organic Matter Removal from Low Turbidity Waters. *Journal of Water & Wastewater* 2006; 57.
- (26) Ahmadi Moghadam M, Amiri H. Investigation of TOC Removal from Industrial Wastewaters using Electrocoagulation Process. *Iran. J. Health & Environ.* 2010, 3(2): 185- 194. (In Persian)
- (27) M. Klavins, L. Eglite, Immobilization of humic substances, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.* 203 (2002) 47-57.
- (28) American Public Health association. American water works association & Water environment federation, Standard method for examination of water and wastewater, 20th Edition, 1998, sections 5310B and 5910B
- (29) Savas A, Yalcin K, Yildiz S, Keskinler B, Demircioglu N. Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology* 2008; 59: 175-182.
- (30) Yanyu Wu, Shaoqi Zh, Fanghui Q, Huaping P, Yanglan L, Yiming L. Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation. *Process Safety and Environmental Protection* 2010; 88: 276-284.

- (31) Chen G, Chen X, Yue P.L. Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. *J Environ Eng* 2000 September; 126(9): 858–863.
- (32) Chen X, Chen G, Yue P.L. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Se. J Purif Technol* 2000; 19(1-12): 65–76.
- (33) Nouri J, Mahvi A. H and Bazrafshan E. Application of Electrocoagulation Process in Removal of Zinc and Copper from Aqueous Solutions by Aluminum Electrodes. *J Environ Res* 2010 spring; 4(2):201-208.
- (34) Bazrafshan E, Mahvi A. H. Performance Evaluation of Electrocoagulation Process for Removal of Chromium (VI) from Synthetic Chromium Solutions Using Iron and Aluminum Electrodes. *Turkish J. Eng Env Sci* 2008; 32: 59 – 66.
- (35) Bazrafshan E, Mahvi AH, Nasser S, Shaighi M. Performance evaluation of electrocoagulation process for diazinon removal from aqueous environment by using iron electrodes. *Iran J Environ Health Sci Eng* 2007; 2(4): 127-132.
- (36) Twort A, Don D. *Water supply*, 5th edition, Elsevier, Ratnayaka and Malcolm J. Brandt 2000, 197.
- (37) Nafaa Adhoum, Lotfi Monser. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing* 2004; 43: 1281–1287.
- (38) Abdelwahab O, Amin NK, El-Ashtouky ESZ. Electrochemical removal of Phenol from oil refinery wastewater. *J Hazardous Mater* 2009; 163(2-3): 400- 412.
- (39) Lin, S H, Shyu C T, Sun M C. Saline wastewater treatment by electrochemical method. *Water Research* 1998; 32: 1059–1066.
- (40) Emamjomeh MM, Sivakumar M. Fluoride Removal by a Continuous Flow Electrocoagulation Reactor. *Journal of Environmental Management* 2009; 90: 1204-1212.
- (41) Malekutian M, Usefi N. Application of Electrocoagulation Process in Removal of hardness from Aqueous Solutions by Aluminum

- Electrodes. 11 congress environmental health. Zahedan university 2008. (in persian)
- (42) Mahvi AH, Jafari Mansoorian H, Rajabizade A. Performance evaluation of electrocoagulation process for sulfate removal from aqueous environment. *Iran J Ghom medical of since* 2010; 4(3): 21- 28. (In Persian)
- (43) Sava KA, Bakir O U. Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* 2002; 89: 83–94.

Humic acid removal from aqueous environments by electrocoagulation process using iron electrodes

Bazrafshan E¹, *Biglari H², Kord Mostafapour F¹

Abstract:

Backgrounds and Objectives: Presence of humic acids in water resources is important because it is a precursor to disinfection by-products (DBPs) and affects human health and many treatment processes. At present study the performance of electrocoagulation process using iron sacrificial anode has been investigated for removal of humic acid from artificial aqueous solution.

Materials and Methods The experiments were performed in a bipolar batch reactor with four iron electrode connected in parallel (bipolar mode). Several working parameters, such as initial pH (3, 5, 7 and 8), electrical conductivity (50 V) and reaction time were studied in an attempt to achieve the highest removal capacity. Solutions of humic acid with concentration equal 20 mg/l were prepared. To follow the progress of the treatment, samples of 10 ml were taken at 15, 30, 45, 60 and

1. Assistant Professor of Environmental Health , Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

2. MSC student of the Department of environmental Health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

Corresponding Author: Hamed.biglari@gmail.com

80 min interval. The pH of the initial solution was also varied to study their effects on the humic acid removal efficiency. Finally humic acid concentration was measured by UV absorbance at 254 nm (UV254), and TOC concentration was measured by TOC analyser. Finally removal efficiency of humic acid for natural water samples at the optimum condition was studied.

Results: Results obtained with synthetic solutions revealed that the most effective removal capacities of humic acid (92.69%) could be achieved when

the pH was kept equal 5, electrical conductivity equal 3000 $\mu\text{s}/\text{Cm}$, electrical potential = 50 volt and reaction time equal 80 min. But for natural water samples at the same optimum condition removal efficiency was low (68.8 %).

Conclusion: It can be concluded that the electrocoagulation process has the potential to be utilized for cost-effective removal of humic acid from aqueous environments.

Key words: Humic acid, Electrocoagulation, Iron Electrodes, Aqueous environments

Archive of SID