

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

Mohammad Ali Zazouli<sup>1</sup>,  
Yousef Dadban Shahamat<sup>2</sup>,  
Jamshid Yazdani Charati<sup>3</sup>,  
Mitra Roohafzaee<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Professor, Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

<sup>2</sup> Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Environmental Health Research Center, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran

<sup>3</sup> Associate Professor, Department of Biostatistics, Health Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

<sup>4</sup> 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  $15.22 \pm 5.39$  and  $18.62 \pm 6.16$  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

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

محمدعلی ززولی<sup>۱</sup>یوسف دادبان شهامت<sup>۲</sup>جمشید یزدانی چراتی<sup>۳</sup>میترا روح افزایی<sup>۴</sup>

## چکیده

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

**مواد و روش ها:** ابتدا غلظت مواد هیومیکی در آب تصفیه خانه شهرهای گرگان و ساری سنجش شد؛ سپس نمونه ها در راکتور استوانه ای با جریان نیمه پیوسته از ناسیون کاتالیزوری (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 قرار گرفتند. پس از تعیین سینتیک فرآیندها، راندمان آن با فرآیند از ناسیون تنها (SOP) مقایسه گردید.

**یافته ها:** غلظت مواد هیومیکی آب شهرهای ساری و گرگان به ترتیب  $15/22 \pm 5/39$  و  $18/62 \pm 6/16$  میلی گرم در لیتر سنجش شد. راندمان حذف اسید هیومیک و معدنی سازی آن در فرآیند COP در شرایط بهینه برای تصفیه خانه های آب ناهارخوران، سلیم بهرام ساری و النگدره به ترتیب ۱۰۰، ۸۴/۲۱ و ۸۸/۱۸ درصد و ۱۰۰، ۸۳/۰۴ و ۷۸/۰۳ درصد سنجش شد. سینتیک واکنش ها بر اساس درجه اول بوده و میزان آن در فرآیند COP به ترتیب  $2/9$ ،  $3/7$  و برابر نسبت به SOP افزایش یافته است.

**استنتاج:** کاربرد کاتالیست کربن فعال مغناطیسی همراه با فرآیند از ناسیون، نسبت به فرآیند از ناسیون تنها، بیشتر از ۴۰ درصد جهت حذف مواد هیومیکی کارایی دارد و به نظر می رسد، بواسطه کاهش زمان از ناسیون و بازیافت آسان کاتالیست و اثر بخشی بهتر فرایند، سبب کاهش هزینه ها خواهد شد.

**واژه های کلیدی:** اسید هیومیک، از ناسیون کاتالیزوری، کاتالیست، کربن فعال مغناطیسی

## مقدمه

یافت می شود، مخلوط پیچیده ای از ترکیبات آلی موجود در تمام آب های شیرین، به ویژه آب های سطحی است. اسیدهای آب گریز که بخش عمده ای از مواد آلی طبیعی آبی را تشکیل می دهد، ممکن است به

ترکیبات آلی طبیعی (NOM)<sup>۱</sup> به ویژه ترکیبات آب گریز از مهم ترین پیش سازهای تشکیل ترکیبات جانبی در فرایندهای گندزدایی آب با کلر می باشد. این ترکیبات که در تمام آب های سطحی، زمین و خاک

1. Natural Organic Matter

Email: roohafzae.mitra65@gmail.com

مؤلف مسئول: میترا روح افزایی - دانشگاه علوم پزشکی مازندران، دانشکده بهداشت

۱. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات 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

موجود در آب خام را حذف نمی کند (۵،۷)؛ به علاوه این که حضور مواد هیومیک 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 رادیکال های فعال هیدروکسیل در آب می باشد 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 کارخانه های کاغذسازی، نساجی، تخریب رنگ ها، فنل ها، ارگانوکلر ها و ترکیبات آمونوم مورد استفاده قرار گرفته است (۱۱). برای افزایش کارایی از ناسیون تحقیقات زیادی صورت گرفته است که از بین آنها می توان به ساخت دیفیوزرهای مختلف برای افزایش ضریب انتقال جرم (۱۲)، کاربرد کاتالیزورهای نظیر  $Pt/CNT^2$ ،  $AC^1$ ،  $TiO_2$ ،  $CO_3O_4/CeO_2$ ، پرتوهای UV و رسوبات دریایی، که سبب افزایش میزان تجزیه ازن به رادیکال های هیدروکسیل و نیز کاهش مصرف ازن و افزایش راندمان حذف آلاینده گردیده است اشاره کرد که به این فرایندها، ازن زنی کاتالیزوری یا  $COP^3$  می گویند (۱۳، ۱۱). از معایب بزرگ کاربرد این کاتالیست ها مصرف بالای آنها در هنگام فرایند و خروج آنها از سیستم به هنگام خروج پساب که خود می تواند به عنوان آلاینده ای در خروجی محسوب گردد و در نهایت هزینه بالای آنها می باشد. برای رفع این مشکل روش های گوناگونی از قبیل نشان دادن کاتالیست بر روی 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

عنوان مواد هیومیک توصیف شوند. دستیابی به آب آشامیدنی مطلوب و با کیفیت نیاز به حذف این مواد آلی دارد. میزان NOM موجود در آب های طبیعی ۰/۳-۳ میلی گرم بر لیتر است که به عنوان مخلوطی از اسیدهای هیومیک و فالویک مطرح می باشد (۱، ۲). گزارش ها 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 می تواند باعث ایجاد مشکلات جدی برای کیفیت آب آشامیدنی و مراحل تصفیه آن شود. این ترکیبات نه تنها تولید بو، رنگ و مزه می کنند بلکه می توانند باعث رشد مجدد میکرو ارگانیسم های بیماری زا در شبکه توزیع آب شوند و از طرفی باعث جلوگیری از اکسیداسیون آهن و منگنز شوند (۳). هم چنین این مواد می توانند با ایجاد ترکیبات جانبی گندزدایی از جمله تری هالو متان ها و هالواستیک اسیدها باعث ایجاد سرطان های مثانه، کلیه و روده کوچک و بزرگ شوند (۴). مقادیر غلظت NOM در آب 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) اندازه گیری شده است. به طور کلی تکنولوژی های مختلف با کارایی های 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 الکترواکسیداسیون (EO) و هم چنین فرآیندهای ترکیبی مانند اولترا سونیک و هیدروژن پراکسید که کارایی خود را در حذف اسید هیومیک (HA) به اثبات رسانده اند، می باشند. البته هیچ یک از این روش های تصفیه به طور کامل همه ی اجزای NOM

<sup>1</sup> Activated carbon

<sup>2</sup> Carbon Nanotube

<sup>3</sup> Catalytic Ozonation Processes

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 از ناسیون کاتالیزوری در حذف و معدنی سازی آن پرداخته شده است.

## مواد و روش‌ها

برای این منظور از اسید هیومیک (خلوص ۹۹/۵ درصد، ۶-۹۳-۱۴۱۵ CAS NO) ساخت شرکت سیگما آلد ریچ، 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 CAS ۱/۰۲۱۸۳ NO، 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 هم‌سویی انتخاب گردید (۱۸).

### روش سنتز کاتالیست:

این کاتالیست دارای خاصیت سوپراپارامگنتیک 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

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 نور UV، 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 می‌تواند 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 افزایی تولید رادیکال هیدروکسیل شده و در بررسی حذف آلانیدهای مختلف از قبیل فتالات هیدروژن مشخص شده است که فرایند تلفیقی باعث افزایش راندمان حذف این آلانیده می‌شود. کربن فعال باعث تجزیه ازن به گونه‌های بسیار فعال می‌شود (۱۶). در فرایند COP، شدت اثر کربن فعال را می‌توان با اصلاح نمودن با کاتالیست‌های دیگر تقویت نمود. تا کنون کاتالیست‌های مختلفی از قبیل Ni، Cu، Mn، Co و Ti بر روی بستر کربن فعال تثبیت شده است که مشکل فرار کاتالیست در این موارد هم مشکل‌زا می‌باشد (۱۷). از طرفی کاربرد آهن که خود به عنوان کاتالیست در فرایند ازن‌زنی مطرح می‌باشد، با نشان دادن 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 از ناسیون استفاده نشده است، کاربرد آن می‌تواند سبب افزایش انتقال گاز ازن به فاز مائی و نیز سبب افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و هم‌باز یافت کاتالیست و در نهایت کاهش هزینه‌ها گردد که می‌تواند به عنوان یکی از نوآوری‌های این مطالعه مطرح باشد. از طرف دیگر یکی از مهم‌ترین منابع آب شرب

ازن ژنراتور و هم چنین مقدار ازن وارد شده به سیستم تصفیه، گاز ازن تولید شده توسط ازن ژنراتور با استفاده از روش E ۲۳۵۰ (دید 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 از ازن 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. هم چنین کلیه آزمایش ها در دمای اتاق ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 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 هیومیک و TOC منابع 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 از ناسیون کاتالیزوری در حذف و معدنی سازی اسید هیومیک توسط از ناسیون کاتالیزوری از کپسول اکسیژن ۴۰ کیلویی خلوص بالا (۹۹/۹۶ درصد) بعنوان منبع اکسیژن و دستگاه ازن ژنراتور شرکت آردا ساخت

گرانوله که در هاون کوبیده شده و از الک با اندازه مش ۳۰ گذراننده شده است؛ سپس در محلول اسید نیتریک (۳۶ درصد) به همراه مگنت و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد با هم زن مغناطیسی به مدت ۳ ساعت قرار گرفت تا خاصیت هیدروفیلیک پیدا کند. سپس با آب مقطر شسته و در دمای  $105^\circ\text{C}$  در طول شب خشک گردید. ۲۵ گرم از کربن اصلاح شده در ۲۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۱۰۰ گرم نیترات آهن ۹ آب (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) 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  $750^\circ\text{C}$  و جریان گاز نیتروژن خلوص بالا قرار گرفت تا نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> روی بستر کربنی تشکیل شوند (۱۹). مشخصات وضعیت پراکندگی بار الکتریکی در سطح کاتالیست با استفاده از پارامتر pH<sub>pzc</sub> مطابق روش ارائه شده در کتاب ASTM سنجش گردید. برای تعیین pH<sub>pzc</sub> 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 pH<sub>pzc</sub> محاسبه گردید (۲۰). برای تعیین ظرفیت ازن زنی دستگاه

تواند سبب افزایش چشم‌گیر راندمان حذف آلاینده گردد.

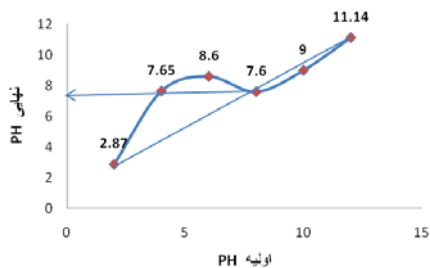
## یافته‌ها

غلظت مواد هیومیک و TOC در منابع آب ساری و گرگان

مطابق نتایج، میانگین و انحراف معیار غلظت اسید هیومیک در تصفیه‌خانه‌های آب سلیم بهرام ساری، ناهارخوران و النگدره گرگان به ترتیب  $15/22 \pm 5/39$ ،  $16/44 \pm 5/55$  و  $20/8 \pm 6/77$  میلی‌گرم در لیتر سنجش شد. هم‌چنین میانگین و انحراف معیار غلظت TOC در شهرهای تصفیه‌خانه‌های آب سلیم بهرام ساری، ناهارخوران و النگدره گرگان به ترتیب  $16/66 \pm 4/12$ ،  $17/17 \pm 6/65$  و  $22/68 \pm 7/26$  میلی‌گرم در لیتر سنجش شد.

### تعیین $pH_{zpc}$

نتایج تیتراسیون جرمی اسید و باز کاتالیست در نمودار فوق مقدار  $pH_{zpc}$  را معادل ۷/۶ نشان می‌دهد.



شکل ۱: نمودار تغییرات pH برای تعیین  $pH_{zpc}$  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 (۹۹/۹۶ درصد) بر حسب لیتر در دقیقه و میزان

کشور فرانسه مدل GOC-OM و با ظرفیت اسمی ۱ گرم در ساعت استفاده شد. راکتور مورد استفاده در این تحقیق، از جنس شیشه‌ای استوانه‌ای شکل و به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر 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 می‌باشد استفاده گردید.

### تعیین سینتیک فرآیند

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 در آن:

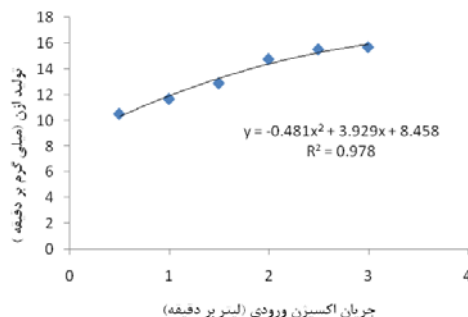
k: ثابت سرعت واکنش درجه اول

$C_0$  و C: غلظت اسید هیومیک در زمان صفر و t می‌باشد

### تجزیه آلاینده در ازن زنی کاتالیزوری:

در دو فاز هموزن (در مایع) و هتروژنی (سطح کاتالیست) انجام می‌شود. فاز هتروژن شامل جذب در سطح کاتالیست، از ناسیون مستقیم آلاینده در سطح کاتالیست و از ناسیون غیر مستقیم آن می‌باشد. فاز هموزن بصورت از ناسیون مستقیم و غیر مستقیم انجام می‌شود. در ازن زنی غیر مستقیم تجزیه ازن به رادیکال‌های هیدروکسیل می‌

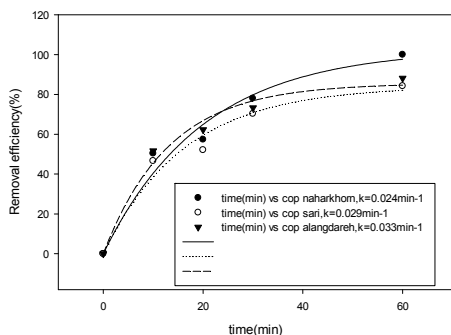
ازن تولیدی بر حسب میلی گرم در دقیقه همبستگی وجود دارد ( $R^2 = 0.978$ ).



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

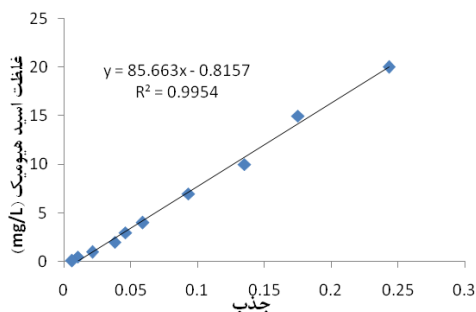
نتایج نشان داد که میانگین غلظت مواد هیومیکی ورودی به تصفیه خانه های ناهارخوران، سلیم بهرام ساری و النگدره گرگان، بترتیب ۱۲/۹، ۹/۵، ۱۶/۵ میلی گرم در لیتر بوده است که در انتهای فرآیند ازن زنی تنها (SOP) در پایلوت تحقیقاتی با راندمان های ۴۷/۶۷، ۴۹/۰۵ و ۵۰/۷۳، به مقادیر ۶/۷۵، ۴/۸۴ و ۸/۱۳ میلی گرم در لیتر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

2D Graph 1



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.

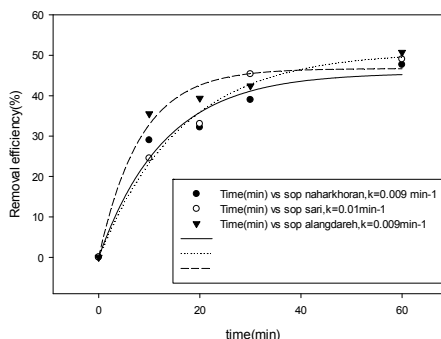
در این قسمت تاثیر استفاده از کاتالیست در حذف هیومیک اسید آب خام ورودی سه تصفیه خانه سلیم بهرام ساری و ناهارخوران و النگدره گرگان مورد ارزیابی قرار گرفته است. مقدار کاتالیست بکار رفته ۳g/L و زمان تماس ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شده است. در فرآیند COP مقدار مواد هیومیکی باقی مانده در انتهای فرآیند ازن زنی کاتالیزوری 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، ۸۴/۱۰ و ۸۸/۱۸ درصد سنجش گردید. این در حالی است که سینتیک حذف آلاینده نیز از معادلات درجه اول پیروی



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

2D Graph 1



شکل ۴: راندمان حذف اسید هیومیک در آب منابع مختلف توسط فرآیند ازناسیون تنها، PH خنثی و زمان ۶۰ دقیقه.

شکل ۷: راندمان معدنی سازی اسید هیومیک در آب منابع مختلف توسط فرآیند ازناسیون کاتالیزوری، کاتالیست=۳ میلی گرم در لیتر، PH خنثی و زمان ۶۰ دقیقه.

در این قسمت تاثیر استفاده از کاتالیست بر معدنی سازی 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  $g/L3$  و زمان تماس ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شده است. راندمان معدنی سازی اسید هیومیک به ترتیب  $۷۸/۰۳$  و  $۰۴/۱۰۰/۸۳$  درصد بوده است. این در حالی است که سینتیک حذف آلاینده نیز از معادلات درجه اول پیروی نموده و به ترتیب  $۰/۰۳۰$ ،  $۰/۰۲۷$  و  $۰/۰۲۳$  بر دقیقه باشد.

خلاصه ای از نتایج در جدول ۱ آمده است:

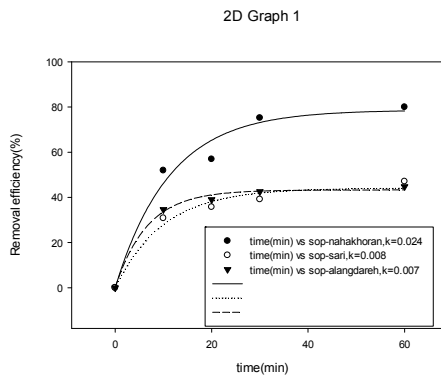
	ساری	النگدره	ناهار خوران	
میانگین مقادیر اولیه و انحراف معیار آن	۱۵/۲۲±۵/۳۹	۲۰/۸±۶/۷۷	۱۶/۴۴±۵/۵۵	HA
راندمان حذف اسید هیومیک (%)	۴۹/۰۵	۵۰/۷۳	۱۷/۱۷±۶/۶۵	TOC
راندمان معدنی سازی اسید هیومیک (%)	۸۴/۲۱	۸۸/۱۸	۱۰۰	COP
راندمان معدنی سازی اسید هیومیک (TOC) (%)	۴۷/۰۶	۴۴/۷۹	۷۹/۹۵	SOP
	۸۳/۰۴	۷۸/۰۳	۱۰۰	COP

## بحث

غلظت مواد هیومیکی و TOC در منابع آب غلظت مواد هیومیکی در نمونه های آب خام تصفیه خانه های ناهارخوران، سلیم بهرام ساری و النگدره به ترتیب  $۱۲/۹$ ،  $۹/۵$  و  $۱۶/۵$  میلی گرم در لیتر و غلظت کل کربن آلی اندازه گیری شده نیز به ترتیب  $۱۷/۲۱$ ،  $۱۴/۴۵$  و  $۲۲/۱۷$  میلی گرم در لیتر بوده است. در مطالعه ززولی و همکاران غلظت ترکیبات آلی طبیعی در تصفیه خانه های جلالیه و تهران پارس تهران به ترتیب  $۱/۶۳$  و  $۲/۴۷$  میلی گرم در لیتر بیان شده است (۲۲). در مطالعه Krasner و همکاران بر رودخانه Han در کره، غلظت مواد آلی طبیعی میزان  $۳/۱۲$  میلی گرم در لیتر بوده است (۲۳). Fearing و همکاران در تصفیه

نموده و به ترتیب  $۰/۰۲۴$ ،  $۰/۰۲۹$  و  $۰/۰۲۳$  بر دقیقه می باشد.

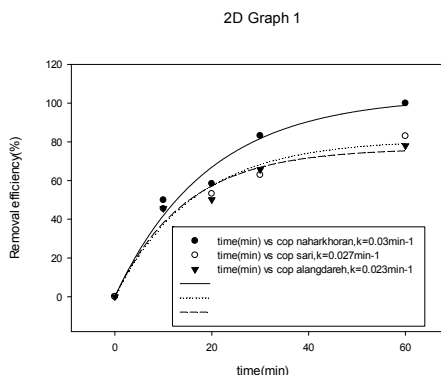
راندمان معدنی سازی اسید هیومیک در شرایط ازناسیون تنها و کاتالیزوری



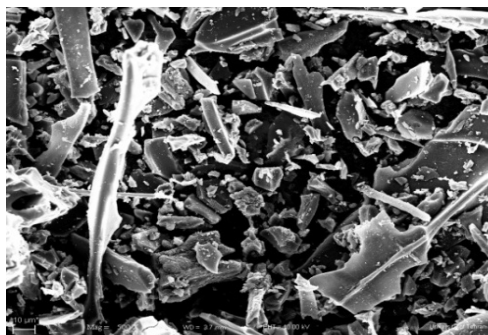
شکل ۶: راندمان معدنی سازی اسید هیومیک در آب منابع مختلف توسط فرآیند ازناسیون تنها، PH خنثی و زمان ۶۰ دقیقه.

مقدار TOC اولیه به ترتیب برای تصفیه خانه های

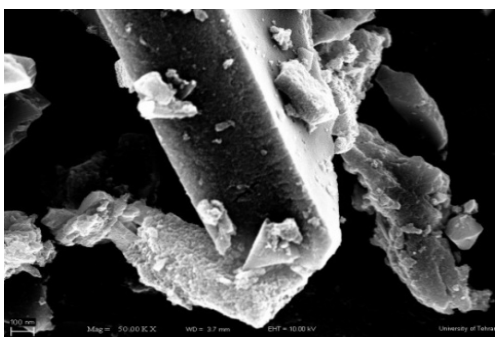
ناهارخوران، سلیم بهرام ساری و النگدره  $۱۷/۲۱$ ،  $۱۴/۴۵$ ،  $۲۲/۱۷$  میلی گرم در لیتر که در انتهای فرآیند ازن زنی کاتالیزوری به ترتیب به مقادیر صفر،  $۲/۴۵$  و  $۴/۸۷$  میلی گرم در لیتر رسیده است. سینتیک معدنی سازی اسید هیومیک در فرآیند ازناسیون از معادلات درجه اول پیروی نموده و در فرآیند SOP بترتیب برای تصفیه خانه های ناهار خوران، سلیم بهرام ساری و النگدره  $۰/۰۲۴$ ،  $۰/۰۰۸$  و  $۰/۰۰۷$  بر دقیقه با راندمان به ترتیب  $۷۹/۹۵$ ،  $۴۷/۰۶$  و  $۴۴/۷۹$  درصد سنجش شد.







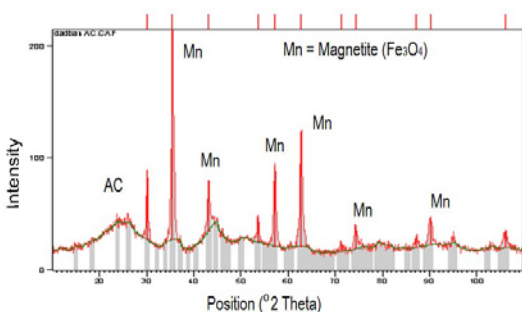
الف



ب

تصویر ۲: عکس های SEM سطح کاتالیست با بزرگنمایی به ترتیب: (الف) ۵۰۰ برابر و (ب) ۵۰۰۰ برابر

طیف های XRD مطابق تصاویر ۳ و ۴، نوع ترکیب آهن دار موجود در کاتالیست پایه کربنی را ذرات  $Fe_3O_4$  شناسایی نموده اند که دارای خاصیت سوپر پارامگنتیک می باشد. به این معنی که جذب آهنربا می گردد؛ ولی خاصیت پایدار مغناطیسی در آن به وجود نمی آید. پیک های گراف در زاویه  $2\theta = 24^\circ$  نشان می دهد که ساختار شیمیایی کاتالیست بعد از کلسینه کردن تخریب نشده است و شامل ذرات خالص سوپر پارامگنتیک  $Fe_3O_4$  و کربن می باشد.



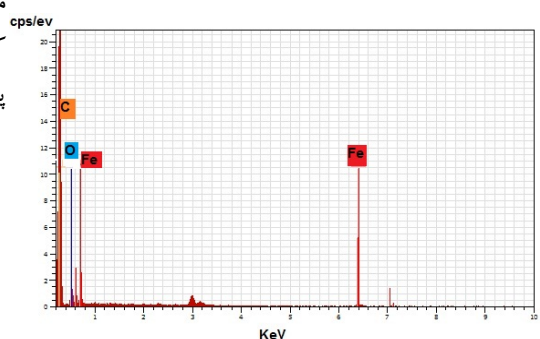
تصویر ۳: الگوی طیف XRD کاتالیست

خانه آب واقع در شمال انگلستان مقادیر کربن آلی محلول را بین ۷/۸ تا ۱۱/۲ میلی گرم در لیتر گزارش کرده اند (۲۴). Matilainen و همکاران در تصفیه خانه 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 شاخص هایی برای تعیین و تفسیر مکانیسم فرایند ازن زنی کاتالیزوری می باشد. در این میان ویژگی های سطحی و ترکیبات شیمیایی کاتالیست از مهمترین خصوصیات آن است که در تبدیل ازن به رادیکال های 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 عکس های SEM نیز در تصویر شماره ۲ آمده است.

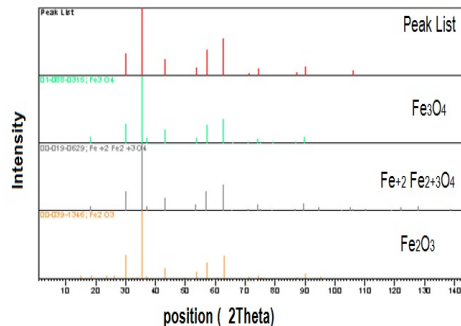
۲



تصویر ۱: اسپکتروم آزمایش EDS

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 گروه‌های عاملی سطحی و ترکیبات تشکیل دهنده 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 هیومیک ۳/۹۴ بوده (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



تصویر ۴: 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  $907 \text{ m}^2/\text{g}$  سنجش گردید که با توجه به سطح ویژه کاتالیست که معادل  $814 \text{ m}^2/\text{g}$  اندازه‌گیری شد، به اندازه ۱۰ درصد کاهش سطح به علت پر شدن حفره‌های کربن توسط نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  می‌باشد که تقریباً ناچیز می‌باشد. 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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

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 نیترو فنل از محلول‌های آبی بوسیله از ناسیون کاتالیزوری، دریافتند که با افزایش میزان کاتالیست از مقدار صفر گرم 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 3 g/L 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 از ناسیون 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 سایت‌های فعال جذب ازن می‌باشد که خود منجر به افزایش جذب تجزیه ی بیشتر ازن و آزاد شدن رادیکال‌های 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

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 رادیکال‌های 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 و TOC در فرایند COP در pH معادل 7 می‌باشد در فرایند COP، تغییرات pH می‌تواند 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 از ناسیون تنها و از ناسیون کاتالیزوری، بیش‌ترین مقدار آن مربوط به فرآیند از ناسیون کاتالیزوری بوده است. کاتالیست کربن فعال مغناطیسی بیش‌ترین اثر کاتالیتیکی در فرآیند از ناسیون را دارد؛ به گونه‌ای که سرعت حذف مواد هیومیکی در فرآیند از ناسیون کاتالیزوری به ترتیب برای تصفیه خانه‌های آب ناهار خوران، سلیم بهرام ساری و النگدره بترتیب ۲/۶، ۲/۹ و ۳/۷ برابر از ناسیون تنها می‌باشد که، مطابق تحلیل سایر محققین، می‌تواند به دلیل افزودن ترکیبات آهن دار 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 محققین تجزیه اسید هیومیک تابع غلظت کاتالیست می‌باشد و با

آب به ترتیب، ۲/۳۷ و ۱/۴۴ میلی گرم در لیتر بوده است (۴۱). همچنین TOC آب خروجی تصفیه خانه سلیم بهرام ساری و النگدره با مقادیر به ترتیب ۲/۴۵ 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 بیش تر از معدنی سازی آن بوده است؛ که علت این اختلاف راندمان حذف را می توان به تغییر سریع تر ساختار ملکولی اسید هیومیک نسبت به معدنی سازی کامل آن نسبت داد.

Pansamut و همکاران در مطالعه خود دریافتند که حذف اسید هیومیک در ۳۰ دقیقه اول بعد از تابش UV صورت می گیرد 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؛ در حالی که راندمان حذف اسید هیومیک نزدیک به ۹۵ درصد گزارش شد (۴۲).

در پایان می توان نتیجه گرفت که همان طور 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 خانه های 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 COP برای تصفیه آب حاوی مواد هیومیکی، روشی کارآمد و موثر نسبت به سایر روش های 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 بیش تر می باشد. اما پیشنهاد می شود، به دلیل کاربرد ازن در فرآیند تصفیه و تشکیل محصولات جانبی خطرناک مانند برومات، قبل از استفاده از این

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

راندمان معدنی سازی اسید هیومیک در شرایط ازن

زنی تنها و ازناسیون کاتالیزوری

نتایج نشان می دهد که میزان معدنی سازی پس از طی زمان ۱۰ دقیقه از شروع واکنش در ازن زنی تنها بترتیب برای تصفیه خانه های ناهار خوران، سلیم بهرام ساری و النگدره بترتیب ۵۱/۹۶، ۳۰/۸۰ و ۳۴/۶۰ درصد می باشد که این مقدار در حضور ۳ g/L کاتالیست در زمان مشابه به ۴۵/۴۷، ۴۵/۶ و ۴۹/۹۴ 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 آن ها 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 گونه های فعال اکسیژن دار که باعث بهبود معدنی سازی ترکیبات هستند می شود 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 EPA برای آب شرب حداکثر ۱/۵ میلی گرم در لیتر می باشد (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 TOC در منابع تامین آب و شبکه توزیع

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.

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

## References

- 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 O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>-based advanced oxidation processes. *J Colloid Interface Sci.* 2008; 325(2):432-439.
- Chiang PC, Chang EE, Liang CH. characteristics and treatabilities of ozonation processes. *Chemosphere.* 2002;46(6):929-936.
- Sillanpää M. *Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods*: Butterworth-Heinemann; 2014.
- 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)
- 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.
- 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.
- 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.
- Zazouli MA, Nasser S, Ulbricht M. Fouling effects of humic and alginate acids in nanofiltration and influence of solution composition. *Desalination.* 2010; 250(2):688-692.
- Zazouli M, Ulbricht M, Nasser S, Susanto H. Effect of hydrophilic and hydrophobic organic matter on amoxicillin and cephalixin residuals rejection from water by nanofiltration. *Iran J Environ Health Sci Eng.* 2010;7(1):15-24.(persian)
- Rezaei Kalantary R, Dadban Shahmat Y, Farzadkia M, Esrafil A, Asgharnia H. Photocatalytic degradation and mineralization of diazinon in aqueous solution using nano-TiO<sub>2</sub>(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, Esrafil 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, Nasser S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafil 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 Carbonaceous 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, Nasser S, Mahvi A, Mesdaghinia A, Younejian 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, Ziólek 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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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, Esrafilizadeh A. Rapid removal of phenol from aqueous solutions by AC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: 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, Suriyawongl A. Removal of Humic Acid by Photocatalytic Process: Effect of Light Intensity. *Eng J Canada*. 2013;17(3):25-32.

Archive of SID