

بررسی حذف مواد هیومیکی آب از طریق فرایند اکسیداسیون پیشرفته با فناوری فوتوکاتالیتیکی UV/TiO₂

حسن خرسندی^۱ بیژن بینا^۲ محمد مهدی امین^۳

(دریافت ۸۶/۱۰/۳۶ پذیرش ۸۷/۵/۲۸)

چکیده

ترکیبات هیومیکی به عنوان یکی از پیش‌سازهای اصلی محصولات جانبی گندزدایی شناخته شده‌اند، که با عنایت به عدم حصول استانداردهای محصولات جانبی گندزدایی با فرایندهای متداول تصفیه آب، استفاده از روشهای نوین از جمله فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته برای حذف پیش‌سازهای آنها، بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته اند. فرایند UV/TiO₂ به عنوان یکی از روشهای اکسیداسیون پیشرفته با فناوری فوتوکاتالیتیکی است که پایداری و راندمان بالا از امتیازات مهم این فرایند محسوب می‌شود. از اینرو در این مطالعه، راندمان حذف مواد هیومیکی با این فرایند مورد ارزیابی قرار گرفته است. این تحقیق به صورت تجربی- مداخله‌ای با استفاده از یک راکتور در مقیاس آزمایشگاهی با شرایط ناپیوسته انجام شد. راکتور فوتوکاتالیتیکی مورد استفاده، به شکل استوانه‌ای از جنس استیل بسیار صاف به حجم مفید ۲/۸ لیتر ساخته شده بود و پرتو UVC توسط یک لامپ جیوه‌ای کم فشار ۵۵ واتی حاوی پوشش کوارتز در امتداد مرکزی کل طول راکتور تأمین می‌شد و شرایط لازم جهت اختلاط کامل و عمل هوادهی محتویات راکتور نیز فراهم شده بود. برای هر یک از نمونه‌های برداشتی در طی فرایند UV/TiO₂ و سایر فرایندهای ارزیابی شده، پارامترهای کربن آلی محلول، جذب و جذب مخصوص اشعه ماوراء بنفش در طول موج ۲۵۴ نانومتر مورد اندازه‌گیری قرار گرفتند. طبق نتایج حاصله، فرایند فوتوکاتالیتیکی UV/TiO₂ در شرایط TiO₂ برابر با ۱/۱ گرم بر لیتر و pH برابر با ۵، از بیشترین کارایی در حذف ترکیبات هیومیکی منابع آبی برخوردار بوده و قادر است کربن آلی محلول اولیه ۵ میلی‌گرم بر لیتر را بعد از ۱/۵ ساعت واکنش فوتوکاتالیتیکی درجه اول با ضریب سرعت 0.267 min^{-1} به 0.394 میلی‌گرم بر لیتر کاهش دهد و به جذب مخصوص اشعه ماوراء بنفش در طول موج ۲۵۴ نانومتر برابر با 2.79 L/mg.m نائل گردد. بنابراین فرایند UV/TiO₂ قادر است کیفیت مطلوب آب آشامیدنی را از لحاظ ترکیبات هیومیکی تأمین کند.

واژه‌های کلیدی: مواد هیومیکی، آب آشامیدنی، اکسیداسیون پیشرفته، فرایند فوتوکاتالیتیکی، اشعه ماوراء بنفش.

Removal of Humic Substances from Water by Advanced Oxidation Process Using UV/TiO₂ Photo Catalytic Technology

Hassan Khorsandi¹ Bijan Bina² Mohammad mehdi Amin³

(Received Jan. 15, 2007 Accepted Aug. 18, 2008)

Abstract

Humic substances have been known as precursors to disinfection by-products. Because conventional treatment processes cannot meet disinfection by-product standards, novel methods have been increasingly applied for the removal of disinfection by-products precursors. The UV/TiO₂ process is one of the advanced oxidation processes using the photocatalytic technology. The most important advantages of this process are its stability and high efficiency removal. The present study aims to investigate the effect of UV/TiO₂ photo-catalytic technology on removal of humic substances. The study was conducted in a lab-scale batch photo-catalytic reactor using the interval experimental method. The UV irradiation source was a low pressure mercury vapor lamp 55w that was

1. Faculty Member of Environmental Health Dept., Urmia University of Medical Sciences, (Corresponding Author) (+98 311) 7922722 hassankhorsandi@yahoo.com
2. Prof. of Environmental Health, Isfahan University of Medical Sciences
3. Assist. Prof. of Environmental Health, Isfahan University of Medical Sciences

۱- عضو هیئت علمی گروه بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی ارومیه (نویسنده مسئول)
hassankhorsandi@yahoo.com (۰۳۱۱) ۷۹۲۲۷۲۲

۲- استاد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان

۳- استادیار مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان

axially centered and was immersed in a humic acids solution within a stainless steel tubular 2.8 L reaction volume. Each of the samples taken from the UV/TiO₂ process and other processes studied were analyzed for their dissolved organic carbon, UV absorbance at 254nm, and specific UV₂₅₄ absorbance. The results indicated the high efficiency of the UV/TiO₂ photo-catalytic process (TiO₂=0.1 g/L and pH=5), compared to other processes, for humic substances removal from water sources. The process was also found to be capable of decreasing the initial dissolved organic carbon from 5 to 0.394 mg/L. The Specific UV₂₅₄ Absorbance of 2.79 L/mg.m was attained after 1.5 hr. under photo-catalytic first order reaction ($k=0.0267 \text{ min}^{-1}$). It may be concluded that the UV/TiO₂ process can provide desirable drinking water quality in terms of humic substance content.

Keywords: Humic Substances, Drinking Water, Advanced Oxidation, Photo Catalytic Process, Ultraviolet Light.

۱- مقدمه

مواد هیومیک به گروهی از ماکرومولکول‌های آلی ناهمگن^۱ با وزن مولکولی زیاد اطلاق می‌شود که ترکیبات اصلی تشکیل دهنده آنها معمولاً به صورت کربوهیدرات، پروتئین و لیگنین بوده و درصد قابل توجهی از وزن مولکولی‌شان به گروههای عامل اکسیژن‌دار مربوط می‌شود. این گروههای عامل، واکنش‌های مختلف مواد هیومیکی را با عناصر معدنی و مولکول‌های آلی موجود در محیط‌های آبی امکان‌پذیر می‌سازند. مواد هیومیکی، بر اساس حالیت به سه دسته اسیدهای هیومیک^۲، اسیدهای فولویک^۳ و هیومین^۴ تقسیم‌بندی می‌شوند که اسیدهای هیومیک و فولویک حدود ۵۰ درصد کربن آلی محلول^۵ را در آبهای سطحی تشکیل می‌دهند [۱، ۲ و ۳].

ترکیبات هیومیکی از مهم‌ترین مواد آلی طبیعی^۶ موجود در منابع آبی و به عنوان یکی از پیش‌سازهای اصلی محصولات جانبی گندزایی^۷ خصوصاً تری‌هالومتان‌ها^۸ و هالواستیک اسیدها^۹ شناخته شده‌اند که احتمال سرطان‌زایی و تأثیر نامطلوب بر بافتهای کلیوی، کبدی، عصبی و تناسلی از جمله عوارض بهداشتی آنها محسوب می‌شود. عمل به اصلاحات سال ۱۹۸۶ قانون آب آشامیدنی سالم^{۱۰} در آمریکا و نگرانی‌هایی که دربارهٔ پتانسیل اثرات بهداشتی DBPs، وجود داشت منجر به تصویب مرحلهٔ اول قانون DBPs در سال ۱۹۹۸ توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا گردید. این قانون که با ایجاد موازنه میان مخاطرات میکروبیولوژیکی و شیمیایی ارائه شده است، حداکثر غلظت^{۱۱} را برای کل تری هالومتان‌ها، ۸۰ ppb و برای مجموع پنج هالواستیک اسید، ۶۰ ppb

اعلام نموده و در مرحله دوم قانون مذکور^{۱۲}، عدم لزوم ارزیابی اولیه سیستم توزیع آب منوط به این است که در هر یک از نمونه‌های برداشته شده از نقاط مختلف سیستم، این مقادیر به ترتیب کمتر از ۴۰ ppb و ۳۰ ppb باشند. با این وجود استاندارد انگلستان برای کل تری هالومتان‌ها ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر بوده و این در حالی است که پتانسیل تشکیل تری هالومتان‌ها توسط مواد آلی طبیعی، بیش از ۱۰۰ میکروگرم به ازای هر میلی‌گرم DOC می‌باشد، به طوری که حدود ۱ میلی‌گرم بر لیتر از DOC باقی‌مانده، می‌تواند برای شکستن استاندارد مذکور کفایت کند [۴، ۵ و ۶].

نظر به اینکه بیشتر فرایندهای متداول تصفیهٔ آب، قادر به تأمین حداقل DOC باقی‌مانده به منظور حصول استاندارد محصولات جانبی گندزایی از جمله THMs نمی‌باشند، لذا در سالهای اخیر در راستای افزایش آلودگی منابع آبی، استفاده از روشهای جدید برای حذف مواد آلی طبیعی بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته‌اند که از جمله روشهای نوین برای حذف پیش‌سازهای DBPs می‌توان به فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^{۱۳} اشاره نمود.

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به طور معمول در برگیرندهٔ تولید و استفاده از رادیکال هیدروکسیل (OH*) به عنوان یک اکسیدکنندهٔ قوی برای تجزیه و تخریب مواد آلاینده می‌باشند [۷].

در اکسیداسیون پیشرفته با فناوری فوتوکاتالیتیکی، از یک نیمه هادی نظیر TiO₂ برای برانگیختگی نوری الکترون‌های باند ظرفیت به باند هدایتی (e⁻_{CB})^{۱۴}، تحت تابش UV با انرژی بیش از ۳/۲ الکترون ولت (اشعهٔ ماورای بنفش با طول موج کوتاه‌تر از ۳۸۷/۵ نانومتر) استفاده می‌شود. این الکترون‌های برانگیخته منتقل شده به باند هدایتی به همراه حفره‌های^{۱۵} مثبت ایجاد شده در باند ظرفیت کاتالیز (h⁺_{VB})، طی واکنش‌های مختلفی به منظور تولید رادیکال هیدروکسیل مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این فناوری، نیمه هادی‌ها به عنوان کاتالیزور عمل نموده و وضعیت شیمیایی آنها بعد از هر چرخه واکنش‌های کاتالیتیکی، مشابه حالت اولیهٔ آنها خواهد

- ¹ Heterogeneous
- ² Humic Acids (HAs)
- ³ Fulvic Acids (FAs)
- ⁴ Humin
- ⁵ Dissolved Organic Carbon (DOC)
- ⁶ Natural Organic Matter (NOM)
- ⁷ Disinfection By-products (DBPs)
- ⁸ Trihalomethanes (THMs)
- ⁹ Haloacetic Acids (HAAs)
- ¹⁰ Safe Drinking Water Act (SDWA)
- ¹¹ Maximum Contaminant Level (MCL)

¹² Stage 2 DBPR, 2002

¹³ Advanced Oxidation Processes

¹⁴ Conduction Band

¹⁵ Holes

بود. به این ترتیب، در حالت عادی در این مدل از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته نیازی به افزودن ماده اکسیدکننده شیمیایی به سیستم نخواهد بود [۸]. پایین بودن هزینه‌ها، پایداری و راندمان بالا از امتیازات مهم این فرایند محسوب می‌شود [۷ و ۸].

مورای^۱ و پارسونز^۲ در سال ۲۰۰۴ فرایندهای انعقاد متداول، فنتون، فوتوفنتون و UV/TiO₂ را برای حذف مواد آلی طبیعی آب خام تصفیه‌خانه آلبرت هالیفاکس^۳ انگلستان با DOC برابر با ۹/۶۴ میلی‌گرم بر لیتر و جذب UV₂₅₄ برابر ۳۸ m⁻¹ مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه UV/TiO₂ با ۹۶ درصد حذف جذب UV₂₅₄ بیشترین راندمان را دارا بوده در حالی که هدف از به کارگیری روشهای اختصاصی تصفیه، رسیدن به UV₂₅₄ ≤ ۳ می‌باشد. غلظت TiO₂ در این مطالعه برای شرایط مناسب تصفیه، ۵ گرم بر لیتر و pH راکتور برابر ۵ انتخاب شده بود. نتایج این طرح نشان داد که راندمان انعقاد متداول برای حذف UV₂₅₄ Abs. و DOC به ترتیب ۷۵ و ۷۰ درصد می‌باشد [۹].

مورای و پارسونز در سال ۲۰۰۶ فرایند UV/TiO₂ به جای سوسپانسیون TiO₂ از پوشش ثابت آن در قالب اسلاید برای حذف NOM آب خام تصفیه‌خانه مورد مطالعه در سال ۲۰۰۴ استفاده کردند. در این تحقیق، راندمان حذف جذب UV₂₅₄ برابر ۸۹ درصد و میزان DOC حذف شده به ازای هر مترمربع از اسلاید پوشش داده شده با کاتالیزت، ۱/۳۳۶ گرم تعیین شد. نتیجه اصلی این مطالعه، پیشنهاد به کارگیری روش ثابت، برای بی‌نیاز شدن از فیلتراسیون اضافی برای حذف کاتالیزت‌های معلق می‌باشد [۴].

پی‌یر لی کلچ^۵ و همکارانش در سال ۲۰۰۶ از فرایند UV/TiO₂ و تصفیه غشایی به صورت هیبرید برای حذف مواد آلی طبیعی با غلظت ۲/۳ ppm استفاده نمودند. در این بررسی، راندمان حذف NOM در شرایط مطلوب (با TiO₂ برابر ۰/۱ گرم بر لیتر، pH بهینه ۴/۵ تا ۶/۵، UV با طول موج ۲۵۴ نانومتر) بین ۸۷ تا ۹۰ درصد بود [۸].

سنلی ام. لیم^۶ و همکارانش در سال ۲۰۰۶، راندمان فرایندهای فوتوفنتون و UV/TiO₂ را از نظر حذف DOC و جذب UV₂₅₄ و پتانسیل تشکیل تری هالومتان مورد مقایسه قرار دادند. در فرایند فوتوفنتون با شرایط بهینه بعد از ۲/۵ ساعت، میزان حذف DOC بیش از ۸۰ درصد و حذف جذب UV₂₅₄ حدود ۹۰ درصد حاصل شد. در این مطالعه در سیستم فوتوکاتالیتیکی UV/TiO₂ توسط

TiO₂ برابر ۰/۱ گرم بر لیتر بعد از ۲/۵ ساعت، راندمان حذف DOC و جذب UV₂₅₄ به ترتیب بیش از ۹۰ و ۹۵ درصد به دست آمد. ضمن اینکه افزودن ۱ میلی مول H₂O₂ در pH برابر ۷، موجب حصول راندمان‌های مذکور در مدت یک ساعت می‌شود [۱۰].

هدف این مقاله بررسی حذف مواد هیومیکی آب از طریق اکسیداسیون پیشرفته با فناوری فوتوکاتالیتیکی UV/TiO₂ به عنوان اولین کار داخلی می‌باشد.

۲- مواد و روشها

به منظور تأمین اهداف کلی و جزئی تعیین شده، مطالعات لازم به صورت تجربی- مداخله‌ای انجام گردید. بر این اساس، تأثیر پذیری غلظت باقی‌مانده اسید هیومیک به عنوان متغیر وابسته در مقابل پارامترهای راهبری و عملیاتی مانند غلظت اولیه اسید هیومیک، غلظتهای مختلف دی اکسید تیتانیم، pH، زمان تابش UV و افزایش H₂O₂ به عنوان متغیرهای مستقل مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی به صورت ناپیوسته انجام شد، که راکتور مورد استفاده به شکل استوانه‌ای از جنس استیل بسیار صاف و صیقلی ساخته شده بود تا حداکثر انعکاس پرتو در درون راکتور فراهم گردد. پرتو UVC در ناحیه طول موج ۲۵۳/۷ نانومتر توسط یک لامپ جیوه‌ای کم فشار UV با قدرت ۵۵ وات تأمین می‌شد که لامپ مذکور در درون پوشش کوارتز بسیار شفاف به قطر ۳ سانتی‌متر در امتداد کل طول راکتور و به صورت مرکزی قرار گرفته بود. محل انجام واکنش بر روی نمونه‌های آب، فضای بین پوشش کوارتزی لامپ UV و پوشش استیلی محفظه استوانه‌ای با حجم کل ۲/۸ لیتر بود که فوتوراکتور مذکور به منظور بارگذاری نمونه اولیه، عملیات نمونه‌برداری و تزریق هوا، به یک مخزن ۵ لیتری متصل شده بود. به منظور اختلاط کامل و گردش پیوسته محتویات راکتور، یک پمپ آکواریوم (فیلکوی^۷ ایتالیا) در مسیر بین مخزن ۵ لیتری و محفظه اصلی فوتوراکتور قرار داده شده بود و هوادهی نمونه‌های تحت واکنش نیز توسط یک پمپ هوا (رنای فرانسه) تأمین می‌گردید. شمای کلی پیلوت در شکل ۱ و مشخصات فیزیکی فوتوراکتور در جدول ۱ ارائه شده است.

نمونه‌های اولیه برای مطالعه حذف مواد هیومیکی آب از طریق اکسیداسیون فوتوکاتالیتیکی UV/TiO₂ با حل کردن حجم مشخصی از محلول ذخیره^۸ ۱۰۰۰ ppm اسید هیومیک در ۴/۵ لیتر از آب مقطر دی یونیزه به منظور حصول غلظت مورد نظر DOC اولیه تهیه می‌شدند. ۱۵۰ سی سی از نمونه تهیه شده برای کنترل غلظت اولیه

¹ C. A. Murray

² S. A. Parsons

³ Halisax

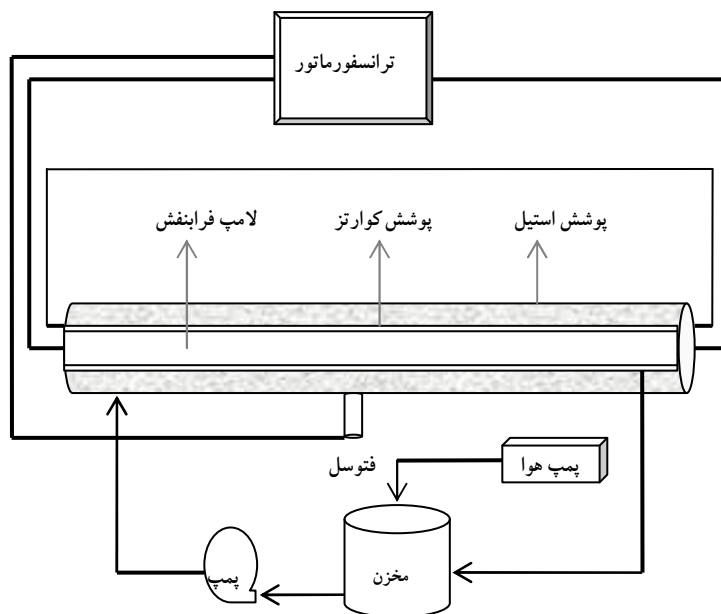
⁴ UV₂₅₄ Absorbance

⁵ Pierre Le- clech

⁶ Sanly M. Lim

⁷ Filco

⁸ Stock



شکل ۱- شمای کلی فوتوراکتور و تجهیزات به کار رفته در آن

ماوراء بنفش در طول موج ۲۵۴ نانومتر و جذب مخصوص UV_{254} مورد اندازه‌گیری قرار گرفتند. به منظور تعیین DOC، بعد از صاف‌سازی نمونه‌ها توسط فیلتر میلی پور^۳ ۰/۴۵ میکرومتری از روش احتراق در حرارت زیاد^۴، بر اساس بخش B 5310 کتاب روشهای استاندارد در سال ۱۹۹۹، آنالیز کننده TOC ساخت شرکت شیمادزو^۵ با مدل TOC-V_{CSH} استفاده شد. $UV_{254}Abs$ نمونه‌ها به استاندارد قسمت ۵۹۱۰ این کتاب توسط دستگاه اسپکتروفتومتر DR 5000^۶ تعیین گردید و سپس از تقسیم $UV_{254}Abs$ هر نمونه به DOC آن مقدار SUVA استخراج شد [۱۱].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر غلظت اولیه TiO_2 بر کارایی سیستم UV/TiO_2 در حذف اسید هیومیک

برای مشخص کردن غلظت بهینه TiO_2 در حذف اسید هیومیک با فرایند فوتوکاتالیتیکی UV/TiO_2 در pH برابر ۶/۵، DOC_0 برابر ۵ میلی گرم بر لیتر و DO_0 برابر ۵/۶ میلی گرم بر لیتر، غلظتهای ۰، ۰/۰۵ و ۰/۱ گرم بر لیتر از TiO_2 مورد ارزیابی قرار گرفت که یافته‌های حاصله، در شکل ۲ ارائه شده است. به استناد این یافته‌ها، دی اکسید تیتانیوم در غلظت ۰/۱ گرم بر لیتر بعد از دو ساعت و نیم، با ۹۵/۶ درصد حذف DOC و ۹۸/۶ درصد حذف $UV_{254}Abs$ از بیشترین راندمان برخوردار می‌باشد.

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی فوتوراکتور

پارامتر	مقدار / نوع
طول راکتور استیل (سانتی‌متر)	۹۲
قطر راکتور استیل (سانتی‌متر)	۷/۶
حداکثر فشار قابل تحمل (بار)	۵
طول پوشش کوارتز (سانتی‌متر)	۹۲
قطر محفظه کوارتز (سانتی‌متر)	۳
حجم مفید راکتور استیل (لیتر)	۲/۸
منبع تغذیه	ترانسفورماتور ۲۲۰ تا ۲۴۰ ولت
عمر لامپ (ساعت)	۵۰۰۰
دز تابش ($\mu W.s/cm^2$)	۵۰۰۰۰

DOC و جذب UV در طول موج ۲۵۴ نانومتر ($UV_{254}Abs$) جدا گردید و بقیه آن (۴/۳۵ لیتر) بعد از افزودن مقدار تعیین شده پودر دی اکسید تیتانیوم، به مخزن ۵ لیتری راکتور منتقل می‌شد. بعد از هر نیم ساعت تابش خالص UV به محتویات راکتور، در پنج مرحله، دو نمونه جداگانه جمعاً به حجم ۱۵۰ میلی لیتر پس از صاف‌سازی با فیلتر واتمن ۰/۴۵ میکرون، به منظور تعیین DOC و $UV_{254}Abs$ برداشت می‌گردید.

۱ میلی مول آب اکسیژنه ساخت شرکت مرک^۱ به منظور بررسی تأثیر افزایش H_2O_2 بر سیستم UV/TiO_2 ، در شرایط $DOC_{t=0}$ برابر ۵ میلی گرم بر لیتر، TiO_2 برابر ۰/۱ گرم بر لیتر، pH برابر ۵ و DO برابر ۵/۶ ppm، به سیستم اضافه گردید.

برای هر یک از نمونه‌های خام حاوی اسید هیومیک و نمونه‌های برداشتی در طی فرایند فوتوکاتالیتیکی UV/TiO_2 و سایر فرایندهای ارزیابی شده، پارامترهای کربن آلی محلول، جذب اشعه

^۱ Merck

^۲ Specific UV_{254} Absorbance (SUVA)

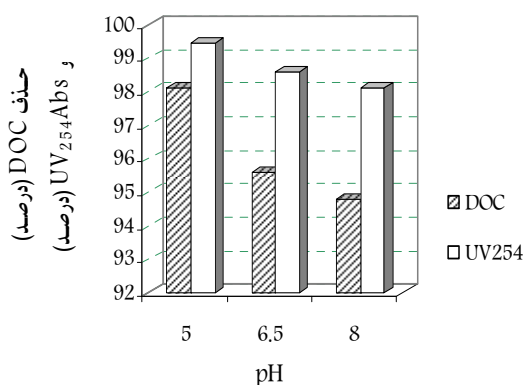
^۳ Millipore

^۴ High Temperature Combustion

^۵ SHIMADZU

^۶ DR 5000 UV-VIS Spectrophotometer

مورد مقایسه قرار گرفتند. یافته‌های حاصله در شکل ۴ ارائه گردیده است. به استناد این یافته‌ها، فرایند UV/TiO₂ در pH برابر ۵ با ۹۸/۱ درصد حذف DOC و ۹۹/۴۴ درصد حذف UV₂₅₄ Abs. بیشترین راندمان برخوردار می‌باشد. فرایند مذکور در pH برابر ۵ بعد از ۱/۵ ساعت واکنش فوتوکاتالیتیکی، DOC باقی‌مانده و میزان UV₂₅₄ Abs. را به ترتیب به ۰/۳۹۴ میلی‌گرم بر لیتر و ۱/۱ m⁻¹ کاهش داده و با دارا بودن SUVA برابر ۲/۷۹ L/mg.m از مقبولیت کافی در حذف اسید هیومیک به عنوان پیش‌ساز DBPs برخوردار است. در تأیید نتایج حاصله لازم است بدانیم که TiO₂ در pH برابر ۶/۵، حالت بی‌بار داشته و این pH برای TiO₂ به عنوان PZC^۱ شناخته شده است اما در pH < PZC، TiO₂ بار مثبت داشته و اسید هیومیک را به دلیل دارا بودن بار منفی، تحت تأثیر نیروهای الکترواستاتیکی، به خوبی جذب می‌نماید. علاوه بر این، TiO₂ در حالت بار مثبت، پتانسیل بیشتری در تولید رادیکال هیدروکسیل داشته و در تجزیه اسید هیومیک از راندمان بیشتری برخوردار است [۸، ۱۰، ۱۲].

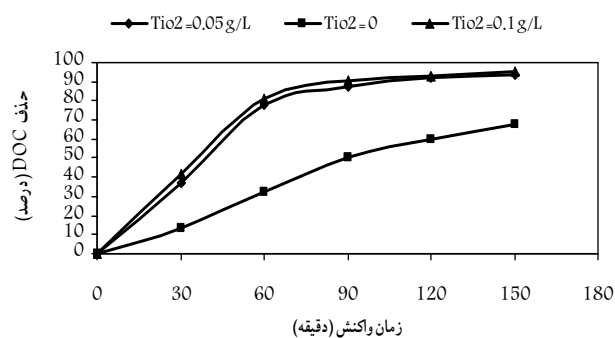


شکل ۴- مقایسه راندمان فرایند فوتوکاتالیتیکی UV/TiO₂ برای اکسیداسیون اسید هیومیک در pH های مختلف (TiO₂ = 0.1 g/L, DOC_{t=0} = 5 ppm, DO = 5.6 ppm, Re. Time = 2.5 hr.)

طبق شکل ۵، سینتیک اکسیداسیون فوتوکاتالیتیکی UV/TiO₂ در حذف اسید هیومیک در pH اسیدی، خنثی و بازی از واکنش‌های درجه اول تبعیت نموده و ثابت سرعت واکنش در حذف DOC در pH برابر ۵، pH برابر ۶/۵ و pH برابر ۸ به ترتیب ۰/۰۲۶۷، ۰/۰۲۲۷ و ۰/۰۲۱۲ بر دقیقه می‌باشد.

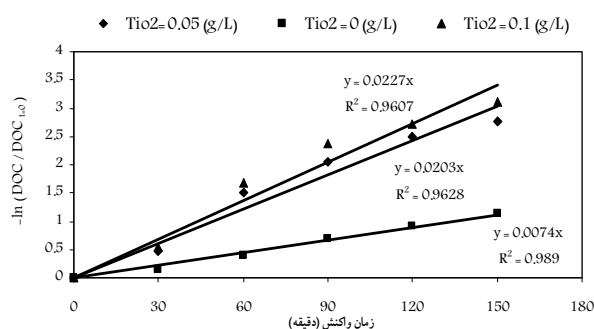
بنا به دلایل فوق، pH برابر ۵ به عنوان شرایط بهینه برای فرایند فوتوکاتالیتیکی UV/TiO₂ در حذف اسید هیومیک انتخاب گردید، هر چند که pH برابر ۶/۵ نیز از کارایی کافی به منظور تأمین استاندارد DOC باقی‌مانده برخوردار بود.

¹ Point of Zero Charge (PZC)



شکل ۲- مقایسه تأثیر غلظت TiO₂ بر درصد حذف DOC در اکسیداسیون فوتوکاتالیتیکی اسید هیومیک با فرایند UV/TiO₂ (pH=6.5, DOC_{t=0} = 5 ppm, D.O = 5.6 ppm)

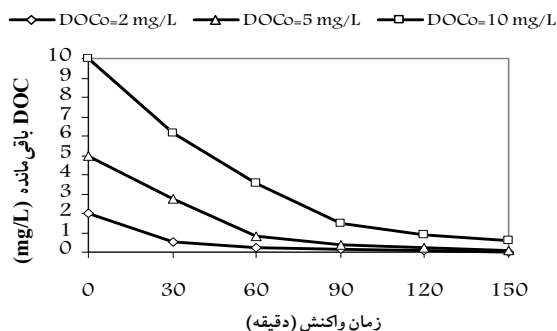
مطابق شکل ۳، اکسیداسیون اسید هیومیک با فرایند فوتوکاتالیتیکی UV/TiO₂ از سینتیک واکنش‌های درجه اول تبعیت می‌کند و ثابت سرعت واکنش در غلظتهای ۰/۰۵ و ۰/۱ گرم بر لیتر از TiO₂ در حذف DOC به ترتیب برابر ۰/۰۰۷۴ و ۰/۰۲۲ بر دقیقه می‌باشد. نظر به اینکه سینتیک واکنش‌های فوتوکاتالیتیکی UV/TiO₂ در غلظتهای ۰/۰۵ گرم بر لیتر و ۰/۱ گرم بر لیتر تفاوت قابل توجهی نداشته و از طرف دیگر افزایش بیشتر TiO₂ بر میزان نفوذ UV به عنوان منبع فوتون اثر منفی خواهد داشت، مقدار ۰/۱ گرم بر لیتر از TiO₂ به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید [۳].



شکل ۳- مقایسه تأثیر غلظت TiO₂ بر سرعت کاهش DOC در اکسیداسیون فوتوکاتالیتیکی اسید هیومیک با فرایند UV/TiO₂ (pH=6.5, DOC_{t=0} = 5 ppm, DO = 5.6 ppm)

۲-۳- اثر pH محیط واکنش بر کارایی فرایند UV/TiO₂ در حذف اسید هیومیک

به منظور بررسی تأثیر pH بر کارایی فرایند فوتوکاتالیتیکی UV/TiO₂، در شرایط TiO₂ برابر ۰/۱ گرم، DOC_{t=0} برابر ۵ میلی‌گرم و DO برابر ۵/۶ میلی‌گرم بر لیتر، روند تغییرات DOC و UV₂₅₄ Abs. نسبت به زمان واکنش در pH های ۵، ۶/۵ و ۸

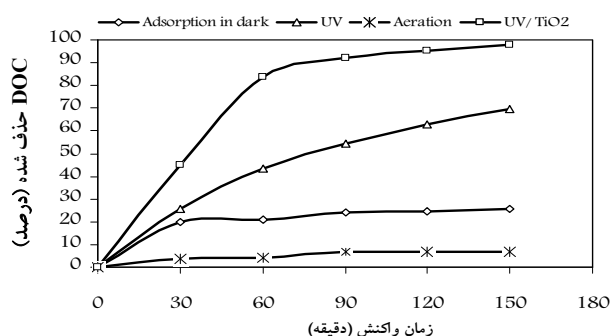


شکل ۷- مقایسه DOC باقی مانده به ازای غلظت‌های اولیه مختلف اسید هیومیک در فرایند فوتوکاتالیتیکی ($\text{TiO}_2 = 0.1 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 5$, UV/TiO_2 , $\text{DO} = 5.6 \text{ ppm}$)

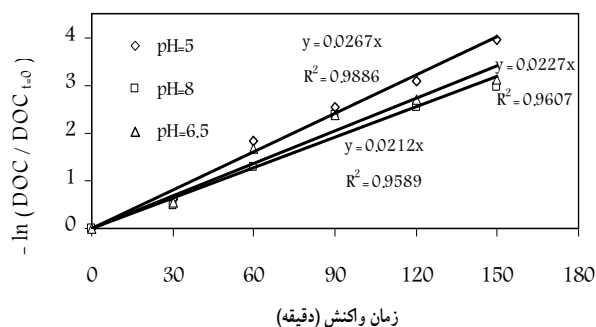
۳-۴- مقایسه فرایندهای جذب توسط TiO_2 ، اکسیداسیون با UV و هوادهی در حذف اسید هیومیک

با توجه به شکل ۸، در شرایط DOC_0 برابر ۵ میلی گرم بر لیتر و pH برابر ۵، راندمان حذف اسید هیومیک با فرایندهای جذب در تاریکی توسط ۰/۱ گرم بر لیتر از TiO_2 ، اکسیداسیون با UV و هوادهی با DO_0 برابر ۵ میلی گرم بر لیتر بعد از دو ساعت و نیم به ترتیب برابر ۲۵/۸ درصد، ۶۹/۶ درصد و ۶/۶ درصد می باشد و هیچ کدام از این فرایندها به تنهایی قادر به تأمین استاندارد DOC باقی مانده نمی باشند. البته عمل هوادهی در فرایند UV/TiO_2 صرفاً به منظور افزایش اکسیژن در سیستم، به عنوان گیرنده الکترون‌های برانگیخته TiO_2 و نهایتاً تولید رادیکال هیدروکسیل (OH^*) برای اکسیداسیون اسید هیومیک انجام می گیرد [۷].

عمل جذب مواد آلی توسط TiO_2 به طور مؤثری بر سرعت اکسیداسیون آنها توسط رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده در فرایند فوتوکاتالیتیکی تأثیر می گذارد. ولی طبق یافته‌های حاصله و مطالعات مشابه، واکنش جذب الکترواستاتیکی بین اسید هیومیک و TiO_2 در شرایط اسیدی، بسیار سریع اتفاق می افتد [۱۰].



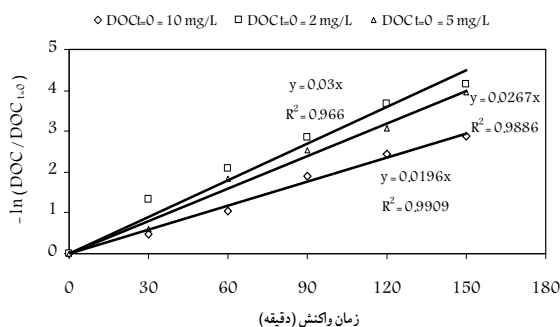
شکل ۸- مقایسه درصد حذف DOC با فرایندهای جذب توسط TiO_2 ، هوادهی، UV و اکسیداسیون فوتوکاتالیتیکی اسید هیومیک با فرایند UV/TiO_2 ($\text{TiO}_2 = 0.1 \text{ g/L}$, $\text{DOC}_{t=0} = 5 \text{ ppm}$, $\text{DO} = 5.6 \text{ ppm}$)



شکل ۵- مقایسه تأثیر pH بر سرعت کاهش DOC در اکسیداسیون فوتوکاتالیتیکی اسید هیومیک با فرایند UV/TiO_2 ($\text{TiO}_2 = 0.1 \text{ g/L}$, $\text{DOC}_{t=0} = 5 \text{ ppm}$, $\text{DO} = 5.6 \text{ ppm}$)

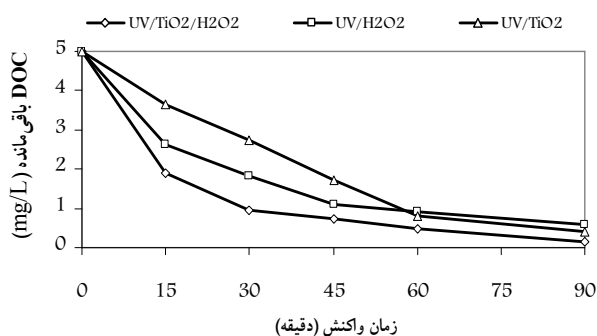
۳-۳- اثر غلظت اولیه اسید هیومیک ($\text{DOC}_{t=0}$) بر کارایی فرایند UV/TiO_2

به منظور بررسی تأثیر غلظت اولیه اسید هیومیک بر کارایی فرایند UV/TiO_2 در شرایط pH برابر ۵، TiO_2 برابر ۰/۱ گرم بر لیتر و DO برابر ۵/۶ میلی گرم بر لیتر روند اکسیداسیون اسید هیومیک با غلظت‌های اولیه ۲ میلی گرم بر لیتر، ۵ میلی گرم بر لیتر و ۱۰ میلی گرم بر لیتر بر حسب DOC مورد مقایسه قرار گرفت که نتایج حاصله در شکل‌های ۶ و ۷ ارائه گردیده است.



شکل ۶- مقایسه سرعت واکنش حذف DOC بر حسب غلظت‌های اولیه مختلف DOC، توسط اکسیداسیون فوتوکاتالیتیکی اسید هیومیک با فرایند UV/TiO_2 ($\text{pH} = 5$, $\text{DO} = 5.6 \text{ ppm}$)

به استناد یافته‌های مذکور، اکسیداسیون فوتوکاتالیتیکی اسید هیومیک در غلظت‌های اولیه مختلف، از سینتیک واکنش‌های درجه اول تبعیت نموده و ثابت سرعت واکنش با افزایش غلظت اولیه کاهش می یابد، به طوری که ضریب سرعت بر حسب غلظت‌های اولیه ۵، ۲ و ۱۰ میلی گرم در لیتر به ترتیب ۰/۰۳، ۰/۰۲۶۷ و ۰/۰۱۹۶ بر دقیقه بوده و زمان لازم برای فرایند فوتوکاتالیتیکی UV/TiO_2 به منظور رسیدن به کاهش مطلوب DOC به ازای غلظت‌های اولیه مذکور به ترتیب ۳۰، ۹۰ و ۱۵۰ دقیقه می باشد.



شکل ۹- DOC باقی مانده در فرایندهای UV/H₂O₂، UV/TiO₂ و UV/TiO₂/H₂O₂ (pH=5, DO= 5.6 ppm, H₂O₂=1 mM, TiO₂=0.1 g/L)

۴- نتیجه گیری

نتایج این تحقیق مشخص نمود که فرایند UV/TiO₂ قادر است ۲ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر DOC ناشی از اسید هیومیک را در مدت ۳۰ تا ۱۵۰ دقیقه به طور مؤثری کاهش دهد و بر اساس DOC، UV₂₅₄ و Abs. و SUVA باقی مانده در آب تصفیه شده، کیفیت مطلوب آب آشامیدنی را از لحاظ ترکیبات هیومیکی تأمین کند.

لازم به ذکر است که فرایند فوتوکاتالیتیکی UV/TiO₂ در حالت دوغاب^۲ جزء گروه BAT^۳ نیست، لکن در صورت ترکیب با سامانه غشایی NF^۴ و یا با به کارگیری فاز ثابت TiO₂ و اصلاح سطوح نیمه هادی TiO₂ با هدف جایگزینی نور مرئی به جای UV، می تواند به عنوان یکی از روشهای مؤثر در حذف ترکیبات هیومیکی منابع آبی مطرح گردد.

۵- قدردانی

این تحقیق در قالب طرح تحقیقاتی مصوب معاونت پژوهشی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اصفهان انجام شده است که به این وسیله از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی اصفهان تشکر می گردد.

ضمناً از مساعدت معاونت محترم بهره برداری شرکت آب و فاضلاب استان اصفهان، جناب آقای مهندس مرتضوی و آزمایشگاه آب و فاضلاب آن شرکت، به ویژه جناب آقای مهندس عظیمی بابت همکاری در آزمایش های DOC سپاسگزاری می نماید.

۳-۵- مقایسه فرایندهای UV/H₂O₂، UV/TiO₂/H₂O₂ با UV/TiO₂ در اکسیداسیون اسید هیومیک

به منظور بررسی تأثیر افزایش H₂O₂ بر سیستم UV/TiO₂، در شرایط DOC₀ برابر ۵ میلی گرم بر لیتر، TiO₂ برابر ۰/۱ گرم بر لیتر، pH برابر ۵ و DO برابر ۵/۶ ppm، مقدار ۱ میلی مول از آب اکسیژنه (Merck) به سیستم اضافه گردید که مطابق یافته های حاصله، کارایی فرایند UV/TiO₂/H₂O₂ در حذف DOC و UV₂₅₄ Abs. بعد از یک ساعت اکسیداسیون فوتوکاتالیتیکی به ترتیب ۹۰/۴ و ۹۹/۷۳ درصد بوده که با حصول DOC باقی مانده برابر با ۰/۴۸ میلی گرم بر لیتر، UV₂₅₄ Abs. برابر با ۰/۱ m⁻¹ و SUVA برابر ۰/۲ L/mg.m در پایان یک ساعت واکنش فوتوکاتالیتیکی، نتایج قابل قبولی از نظر تأمین استاندارد DOC حاصل می گردد. این در حالی است که در فرایند UV/TiO₂ بعد از یک ساعت، مقادیر باقی مانده DOC، UV₂₅₄ Abs. و SUVA به ترتیب برابر ۰/۸ میلی گرم بر لیتر، ۱/۹ m⁻¹ و ۲/۳۷۵ L/mg.m می باشد.

مطابق نتایج حاصله، نقش H₂O₂ به عنوان یک الکترون پذیرنده غیر قابل برگشت^۱ در ارتقاء راندمان فرایند UV/TiO₂ مورد تأیید قرار می گیرد، به طوری که ترکیب UV/TiO₂/H₂O₂ به دلیل تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل از کارایی بیشتری در اکسیداسیون اسید هیومیک برخوردار است [۷].

هر چند راندمان حذف اسید هیومیک در فرایند UV/H₂O₂ قبل از یک ساعت، از سرعت حذف بالاتری نسبت به فرایند UV/TiO₂ برخوردار است، لکن بعد از یک ساعت، این شرایط طبق شکل ۹ تغییر می نماید، به طوری که راندمان فرایند UV/H₂O₂ بعد از یک ساعت واکنش در حذف DOC و UV₂₅₄ Abs. به ترتیب ۸۲ و ۹۴/۶۲ درصد بوده در حالی که پارامترهای مذکور، در فرایند UV/TiO₂ بعد از یک ساعت به ترتیب ۸۴ و ۹۴/۶۸ درصد می باشند.

عدم نیاز مستمر به مواد شیمیایی اکسیدان و پتانسیل پایین تشکیل تری هالومتان در خروجی فرایند UV/TiO₂ از امتیازات مهم آن نسبت به فرایند UV/H₂O₂ بوده و در شرایط مورد مطالعه در این طرح، راندمان کلی سیستم UV/TiO₂ نسبت به UV/H₂O₂ مطلوب تر است [۱۰].

۶- مراجع

1- Valoon, G. W., and Duffy, S. J. (2005). *Environmental chemistry*, 1st Ed., Oxford Uni. Press/UK, 258-259.

² Slurry

³ Best Available Technology (BAT)

⁴ Nonofiltration

¹ Irreversible Electron Acceptor (IEA)

- 2- EPA. (1999). "Alternative disinfectants and oxidants guidance manuals." Office of Water (4607), EPA 815-R-99-014.
- 3- Weber, W. J. (2007). "Properties of humic substances." <http://www.ar.wroc.pl/~weber/kwasy2.htm> (Nov. 15, 2007).
- 4- Christine, A., Murray, C. A., and Parson, S. A. (2006). "Preliminary laboratory investigation of disinfection by-product precursor removal using an advanced oxidation process." *J. Water and Environmental*, 20(3), 123-129.
- 5- USEPA. (1999). *Enhanced coagulation and enhanced precipitative softening guidance manual*, EPA 815-R99-012, Office of Water, Washington DC.
- 6- USEPA. (2006). *Initial distribution system evaluation guidance manual for the final stage disinfectants and disinfection by products rule*, EPA-Office of Water, Washington DC.
- 7- USEPA. (1998). *Handbook advanced photochemical oxidation processes*, EPA/625/R-98/004, Office of Research and Development, Washington DC.
- 8- Le-Clech, P. Lee, E. K., and Chen, V. (2006). "Hybrid photocatalysis/membrane treatment for surface waters containing low concentration of natural organic matters." *Water Research*, 40 (2), 323-330.
- 9- Murray, C. A., and Parsons, S. A. (2004). "Advanced oxidation processes: flosheet options for bulk natural organic matter removal. Water science and Technology ." *Water Supply*, 4(4), 113-119.
- 10- Sanly, L., Chiang, K., and Amal, R. (2005). "Advanced oxidation processes for the removal of humic substances." *Proc., 1st Australian Young Water Professionals Conference*, The Seientia, UNSW, Sydney, 2006.
- 11- APHA, AWWA, WEF. (1999). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st Ed., New York.
- 12- Doll, T. E., and Frimmel, F. H. (2005). "Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and imeprol with P25 and hombikat UV100 in the presence of NOM and other organic water constituents." *J. Water Research*, 39 (2-3), 403-411.