



بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون کاتالیتیکی پرتوهای پرنرژئی الکترونی توأم با پرسولفات پتاسیم در حذف اسید هیومیک از محلولهای آبی

نویسندگان: محمد تقی قانعیان^۱، محمد حسن احرامپوش^۲، محبوبه دهواری^۳، منیره خیرخواه^۴، فاطمه انوری^۵، محسن عسکری شاهی^۶، بهزاد جمشیدی^۶

۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد
۲. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد
۳. نویسنده مسئول: دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد
تلفن تماس: ۰۹۳۸۱۱۴۹۶۵۱ Email: mahboobehdehvari@yahoo.com
۴. کارشناس ارشد شیمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده کاربرد پرتوها، سازمان انرژی اتمی، یزد
۵. استادیار گروه آمار حیاتی، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد
۶. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد

چکیده

مقدمه: مهمترین اثر مواد آلی طبیعی موجود در آب، واکنش با گندزداها و ایجاد محصولات جانبی گندزدایی بوده که اکثراً سرطان‌زا هستند. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) روشهای متداولی برای حذف مواد آلی از محلول‌های آبی می‌باشند. کاربرد تابش پرتوهای پرنرژئی الکترونی یکی از انواع روش‌های اکسیداسیون پیشرفته است. لذا در این مطالعه، کارایی فرآیند اکسیداسیون کاتالیتیکی تابش پرتوهای پرنرژئی الکترونی توأم با پرسولفات پتاسیم در حذف اسید هیومیک از محلولهای آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

روش بررسی: این تحقیق یک مطالعه تجربی است که در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. در این تحقیق، اثر pH (۱۰-۴)، غلظت اولیه پرسولفات پتاسیم (۵-۰/۱ mmol/100cc)، دوزهای جذبی متفاوت پرتوهای پرنرژئی الکترونی (۱۵-۱ kGy) و غلظت اولیه اسید هیومیک (۵۰-۱۰ mg/l) مورد بررسی قرار گرفت. پرتوهای الکترونی با استفاده از شتاب دهنده الکترون مدل TT200 انجام گرفت و غلظت باقیمانده اسید هیومیک در نمونه‌ها توسط اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۴ نانومتر تعیین گردید.

یافته‌ها: براساس نتایج، تغییر pH دارای تأثیر جزئی بر روی کارایی حذف اسید هیومیک است. بطور میانگین با افزایش pH از ۴ به ۱۰، راندمان حذف اسید هیومیک از ۷۲/۵۹٪ به ۷۳/۳۶٪ رسیده بود. نتایج نشان داد که با افزایش دوز جذبی از ۱ به ۱۵ کیلوگری، کارایی حذف اسید هیومیک افزایش می‌یابد. براساس نتایج با افزایش غلظت پرسولفات، راندمان حذف اسید هیومیک افزایش یافته است بطوری که برای دوز جذبی ۳ کیلوگری با افزایش غلظت پرسولفات پتاسیم از ۰/۱ mmol/100cc به ۰/۵ mmol/100cc، راندمان حذف از ۶۹/۴۳ به ۸۳/۸۲ افزایش یافته بود. آزمایشات سینتیک نشان داد که تجزیه اسید هیومیک با استفاده از تابش پرتوهای پرنرژئی الکترونی از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند.

نتیجه‌گیری: داده‌های حاصل از این تحقیق نشان داد که محلول آبی حاوی اسید هیومیک بطور مؤثری توسط پرتوهای پرنرژئی الکترونی تجزیه می‌شود. افزودن پتاسیم پرسولفات قادر به بهبود قابل توجهی در کارایی فرآیند حذف هیومیک اسید در حضور پرتوهای پرنرژئی الکترونی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: تصفیه آب، اسید هیومیک، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، پرتوهای پرنرژئی الکترونی، پرسولفات پتاسیم

این مقاله حاصل از پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد می‌باشد.

طلوع بهداشت

دو ماهنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال چهاردهم

شماره: اول

فروردین و اردیبهشت

۱۳۹۴

شماره مسلسل: ۴۹

تاریخ وصول: ۱۳۹۱/۱۱/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۴/۲۳

**مقدمه**

مواد آلی طبیعی (NOM: Natural Organic Matters) نه تنها باعث تأثیر بر روی بو، رنگ و مزه آب شده (۱، ۲)، بلکه باعث مشکلات وسیعی نظیر افزایش نیاز به عوامل گندزدا، خوردگی و رشد باکتریایی در سیستم های توزیع و در فرآیندهای تصفیه آب آشامیدنی می شوند (۲، ۳). مواد هیومیکی از محصولات پیچیده فرآیندهای شیمیایی و میکروبی تخریب و سنتز ثانویه مواد گیاهی و حیوانی در خاک و آب هستند (۴، ۵). مواد هیومیکی نقش اصلی را در انتقال فلزات سنگین داشته و قابلیت حل آنها را افزایش می دهند (۶). آنها در واکنش با گندزداها بالاخص کلر باعث ایجاد محصولات جانبی گندزدایی (DBPs: Disinfection by-product) شده که جهشزا و سرطانزا هستند (۷، ۸). مواد هیومیکی بر اساس قابلیت انحلال در محلول های آبی به سه گروه عمده اسید هیومیک (HA)، اسید فولویک (FA) و هیومین تقسیم می شوند (۱، ۲، ۹، ۱۰). اسید هیومیک از مهمترین ترکیبات مواد هیومیکی است که از تجزیه باقیمانده های گیاهی و حیوانی تولید می شود و ۶۰ تا ۹۰ درصد ترکیبات آلی طبیعی را تشکیل می دهد (۱۱). اسیدهای هیومیک، پلی الکترولیت های با وزن مولکولی بالا (۲۰۰۰۰۰ g/mol) هستند و در شرایط طبیعی به صورت ماکرومولکول هایی با بار منفی بوده که این بار ناشی از حضور گروه های عاملی شامل کربوکسیل و فنلیک است (۱۲). HA در سیستم آب طبیعی در غلظت های متفاوتی در رنج ۰/۱-۲ mg/l وجود دارد (۱۳). برای حذف اسید هیومیک از آب روش هایی مانند انعقاد پیشرفته،

اکسیداسیون پیشرفته، فرآیندهای غشایی، اکسیداسیون فتوکاتالستی، ازن زنی و جذب مورد استفاده قرار گرفته است (۱۴، ۱۵). در تصفیه خانه های آب، مواد هیومیکی بین ۵۰-۲۰٪ با فرآیندهای متداول تصفیه آب آشامیدنی، حذف می شوند (۱). از میان روش های حذف اسید هیومیک، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برای اکسیداسیون NOM به محصولات نهایی بی ضرر نظیر آب و دی اکسید کربن، مورد تأیید قرار گرفته است (۱۴). فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، شامل تولید و استفاده از رادیکال های هیدروکسیل (OH[•])، به عنوان اکسیدانت بسیار قوی است (۱۳، ۱۵). رایج ترین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل تکنولوژی های H₂O₂/UV، H₂O₂/Fe⁺، H₂O₂/O₃، TiO₂/UV، امواج ماوراء صوت و تابش الکترونیهای پرنانرژی است (۱۳، ۱۶، ۱۷). از میان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، کاربرد تابش پرتوهای پرنانرژی الکترونی برای تصفیه آب و فاضلاب به ویژه در حضور اکسیدانت ها یا کاتالست ها در طی سال های گذشته توسعه یافته است (۱۸، ۲). این فرآیند در حذف آلاینده های آلی غیر قابل تجزیه بیولوژیکی کاربرد دارد (۱۹، ۲۰). تجزیه آلاینده های آلی، تحت تأثیر گونه های فعال (OH[•]، e_{aq}⁻، O₂⁻ و H[•]) تولید شده در فاز آبی اتفاق می افتد (۲۱، ۲۲). برای بهبود کارایی حذف آلاینده، افزودن کاتالست ها یا اکسیدانت های واکنش پذیر قبل از تصفیه با پرتوهای پرنانرژی الکترونی پیشنهاد شده است (۱۶). ویژگیهایی همچون قابلیت حل بالا در آب، هزینه نسبتاً پایین و محصولات نهایی بدست آمده از اکسیداسیون پرسولفات، باعث



کامل اسید هیومیک از روش اولتراسونیک (مدل Elema، آلمان) استفاده گردید (۶، ۲۳). پرتو دهی نمونه ها بوسیله ی الکترون های ۱۰ MeV ناشی از شتاب دهنده الکترون Rhodotron مدل TT200 ساخت شرکت IBA بلژیکی صورت گرفت. نمونه های تهیه شده به ظروفی از جنس پلی استایرن منتقل شده و در معرض تابش پرتوهای پرنانرژی الکترونی قرار گرفتند.

حجم نمونه مورد استفاده ۵۰ cc بود. در این مطالعه اثر پارامترهای مختلفی از قبیل pH (۱، ۳، ۶، ۹، ۱۰، ۷، ۶، ۴)، غلظت های متفاوتی از پرسولفات پتاسیم (۰/۵، ۰/۲۵، ۰/۱ mmol/100cc) و دوزهای جذبی متفاوت (۱، ۳، ۶، ۹، ۱۵ kGy) بررسی شده است.

در این تحقیق، مقادیر دوز جذبی و غلظت پرسولفات بر اساس مطالعات مشابه و نتایج پیش آزمون های انجام شده قبل از شروع تحقیق اصلی، انتخاب گردیده است. جهت تنظیم pH از محلول های اسید فسفریک و هیدروکسید سدیم استفاده گردید. سنجش غلظت اسید هیومیک باقیمانده در نمونه ها توسط اسپکتروفتومتر UV-Visible مدل (SP3000-plus optima, Japan) در طول موج ۲۵۴ نانومتر انجام شد (۱۴، ۸). جهت محاسبه میزان راندمان حذف از فرمول زیر استفاده گردید (۲۴):

$$\%R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

R: راندمان حذف (درصد)

C₀: غلظت اسید هیومیک قبل از تابش

C: غلظت اسید هیومیک باقیمانده بعد از تابش

شده تا از این ماده به عنوان کاتالیست جهت افزایش کارایی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در حذف ترکیبات آلی استفاده گردد. نمک های پرسولفات در آب به آنیون پرسولفات (S₂O₈²⁻) تجزیه می شود، که پتانسیل اکسیداسیون قوی (E° = ۲/۰۱ v) دارد. در فرآیند تابش پرتوهای پرنانرژی الکترونی، یون های پرسولفات در حضور تابش الکترون های پرنانرژی می تواند حذف آلاینده های موجود در محلول های آبی را در نتیجه تولید رادیکال های آزاد SO₄⁻ بهبود بخشد. رادیکال های سولفات همانند رادیکال های هیدروکسیل، اکسیدانت های قوی هستند و آلاینده های آلی را از طریق مکانیسم های تجزیه هیدروژن، افزودن و جایگزینی واکنش ها با ترکیبات آروماتیک و قلیایی و انتقال الکترون از گروه های کربوکسیلات اکسید نمایند (۳). با توجه به اینکه مطالعات بسیار محدودی در زمینه تابش پرتوهای پرنانرژی الکترونی در حذف آلاینده های آب انجام شده است، این مطالعه با هدف بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون کاتالیتیکی تابش پرتوهای پرنانرژی الکترونی توأم با پرسولفات پتاسیم در حذف اسید هیومیک از محلول های آبی انجام گردیده است.

روش بررسی

این تحقیق یک مطالعه تجربی است که در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. اسید هیومیک مورد استفاده در این مطالعه محصول شرکت آلد ریچ و سایر مواد مصرفی، محصول شرکت مرک بوده است. محلول اسید هیومیک (۲۵ میلی گرم در لیتر) از طریق انحلال پودر اسید هیومیک در آب مقطر تحت شرایط قلیایی (سود ۰/۱ نرمال) تهیه گردید (۱۴). به منظور حل شدن

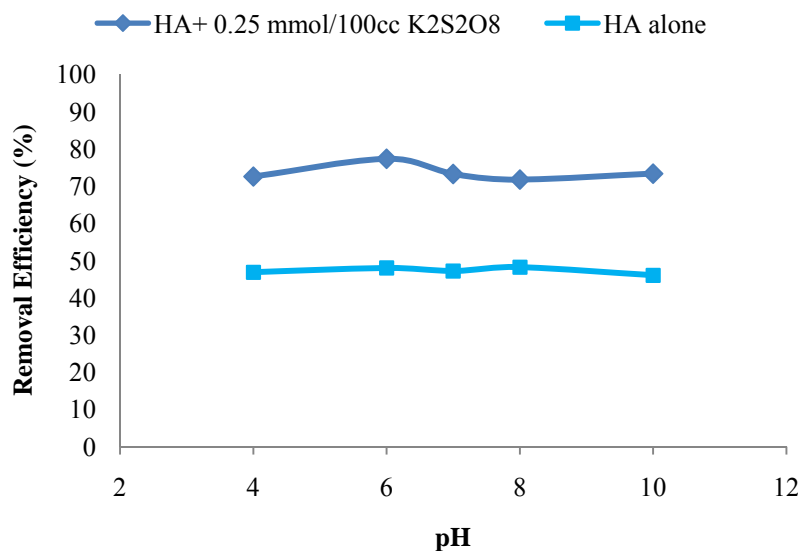


مجزا و توأم با پرسولفات بوده است. بر این اساس، بالاترین کارایی حذف در $\text{pH}=6$ مشاهده شده است. بطوریکه کارایی حذف در حضور پرسولفات پتاسیم با افزایش pH از ۴ به ۶، از ۷۲/۵۹٪ به ۷۷/۳۵٪ رسیده و در pH بالاتر از ۶، راندمان کاهش یافته است. بطوریکه در $\text{pH}=10$ راندمان حذف در حضور پرتوهای پرنرژی الکترونی بصورت مجزا و توأم با پرسولفات به ترتیب برابر با ۴۶/۰۵٪ و ۷۳/۳۶٪ بوده است. بررسی داده های حاصل از این مرحله نشان دهنده تغییرات جزئی در کارایی حذف در pH های متفاوت است. به علاوه میزان pH آب در منابع سطحی و زیرزمینی در اکثر موارد در محدوده ۷/۵ تا ۸ می باشد. لذا میزان $\text{pH}=8$ به عنوان مبنا در ادامه مطالعه در نظر گرفته شد.

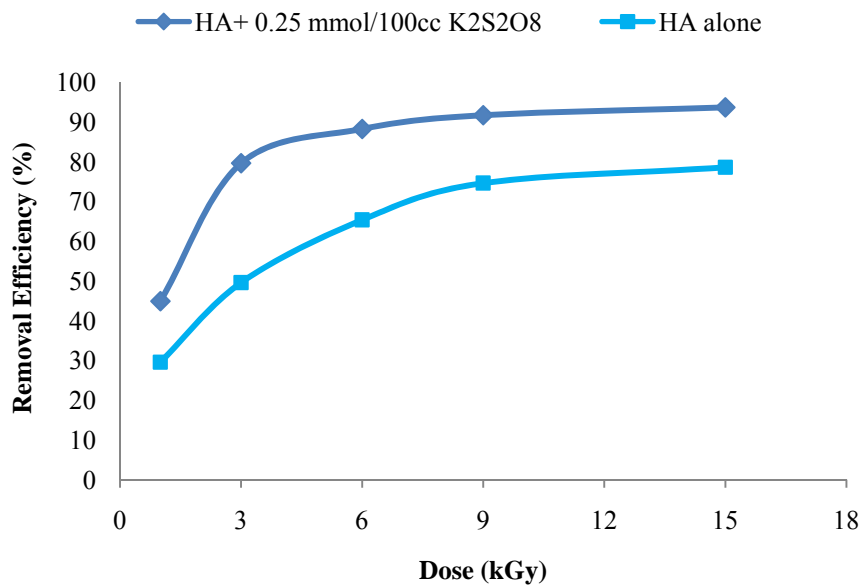
در این مطالعه، نمونه های انتخاب شده جهت آنالیز اسید هیومیک و بررسی تأثیر سایر فاکتورهای مورد نظر با سه بار تکرار آزمون شده و نتایج بر اساس میانگین داده ها ارائه شده است. برای رسم نمودارهای مربوطه از برنامه Excel و جهت مقایسه میانگین ها از آزمون ANOVA و جهت تأثیر متغیرهای مستقل روی کارایی فرایند از رگرسیون خطی استفاده گردید.

یافته ها

نتایج بررسی اثر pH بر روی کارایی حذف اسید هیومیک توسط فرآیند اکسیداسیون کاتالیتیکی پرتوهای پرنرژی الکترونی توأم با پرسولفات پتاسیم در شکل ۱ ارائه شده است. بر اساس نتایج، تغییر pH دارای تأثیر جزئی بر کارایی حذف اسید هیومیک در حضور پرتوهای پرنرژی الکترونی بصورت



شکل ۱: اثر pH در حذف اسید هیومیک (غلظت اولیه اسید هیومیک: 25 mg/l ، غلظت اولیه پرسولفات پتاسیم: 0.25 mmol/100cc ، دوز جذبی اشعه: 3 kGy)



شکل ۲: اثر دوز جذبی در راندمان حذف اسید هیومیک (غلظت اولیه اسید هیومیک: ۲۵ mg/l، غلظت اولیه پرسولفات پتاسیم: ۰/۲۵ mmol/100cc و pH: ۸)

پرسولفات پتاسیم، کارایی حذف اسید هیومیک، افزایش یافته، بطوریکه راندمان حذف برای غلظت های mmol/100cc ۰/۱، ۰/۲۵ و ۰/۵ به ترتیب برابر با ۶۴/۷۹٪، ۴۳/۶۹٪ و ۸۲/۸۳٪ بوده است.

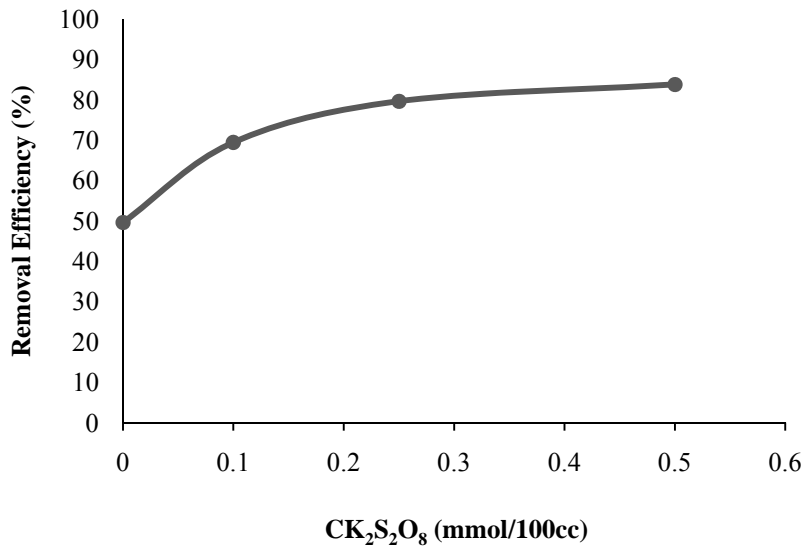
نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت اولیه اسید هیومیک بر کارایی پرتوهای پرتوهای پرتوهای الکترونی بصورت مجزا و توأم با پرسولفات پتاسیم در حذف اسید هیومیک در جدول ۱ ارائه شده است. این مرحله بیانگر افزایش کارایی فرآیند تابش پرتوهای پرتوهای الکترونی بصورت مجزا و توأم با پرسولفات پتاسیم در مقایسه با کاربرد پرتوهای پرتوهای الکترونی بصورت مجزا است. مطابق با نتایج بدست آمده با افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک از ۱۰ به ۵۰ میلی گرم در لیتر در کاربرد این پرتوها بصورت مجزا، راندمان حذف از ۶۲٪ به ۴۸/۳۵٪ کاهش یافته است در حالی که این اعداد در حضور پرسولفات پتاسیم راندمان به ترتیب برابر

نتایج بدست آمده از اثر دوز جذبی پرتوهای پرتوهای الکترونی (۱، ۳، ۶، ۹، ۱۵ کیلوگری) بر راندمان حذف اسید هیومیک در شکل ۲ ارائه شده است. بر اساس نتایج بدست آمده با افزایش دوز جذبی، راندمان حذف اسید هیومیک افزایش یافته است. بطوریکه با افزایش دوز اشعه از ۱ به ۱۵ کیلوگری، راندمان حذف در حضور پرتوهای پرتوهای الکترونی بصورت مجزا از ۵۸/۲۹٪ به ۶۱/۷۸٪ و در حضور پرتوهای پرتوهای الکترونی توأم با پرسولفات پتاسیم از ۹۳/۴۴٪ به ۶۸/۹۳٪ افزایش یافته است.

اثر غلظت پرسولفات پتاسیم بر حذف اسید هیومیک در حضور پرتوهای پرتوهای الکترونی توأم با غلظت های متفاوت پرسولفات پتاسیم (۰/۱، ۰/۲۵ و ۰/۵) در دوز جذبی ۳ کیلوگری مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۳ ارائه شده است. مطابق با نتایج، با افزایش غلظت



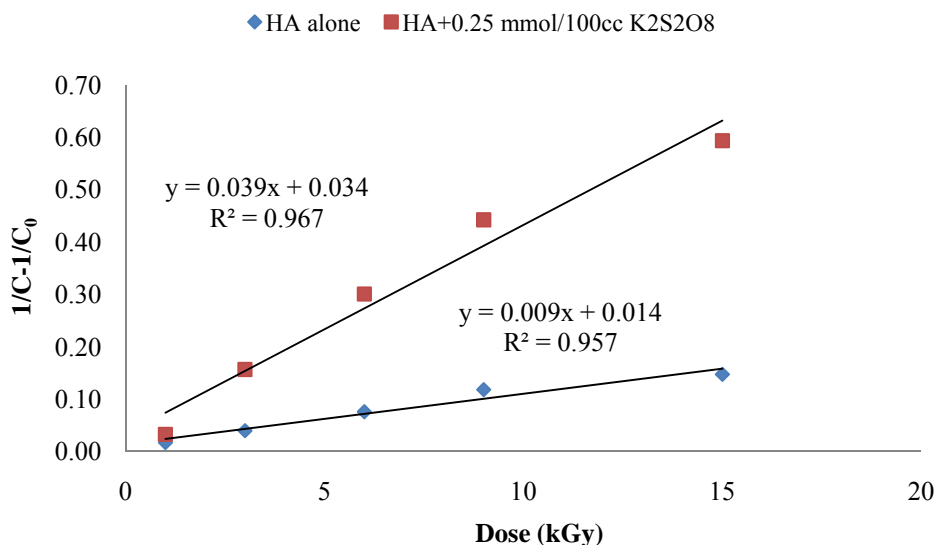
با ۸۴/۸۵٪ و ۶۷/۸۵٪ بوده است. بر اساس نتایج این تحقیق، فرآیند پرتوهای پرنانرژی الکترونی توأم با پرسولفات پتاسیم به غلظت باقیمانده اسید هیومیک در بهترین شرایط (حداکثر ترتیب ۳/۸ mg/l و ۱/۴۱۶ mg/l و برای غلظت اولیه اسید راندمان حذف) برای غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم در لیتر اسید هیومیک طی فرآیند پرتوهای پرنانرژی الکترونی بصورت مجزا و بوده است.



شکل ۳: اثر غلظت پرسولفات پتاسیم در راندمان حذف اسید هیومیک (غلظت اولیه اسید هیومیک: ۲۵ mg/l، دوز جذبی: ۳ kGy و ۸ pH)

جدول ۱: اثر غلظت اولیه اسید هیومیک در راندمان حذف اسید هیومیک در حضور پرتوهای پرنانرژی الکترونی بصورت مجزا و توأم با پرسولفات پتاسیم (غلظت اولیه پرسولفات پتاسیم: ۰/۲۵ mmol/100cc، دوز جذبی: ۳ kGy و ۸ pH)

راندمان (%)		
غلظت اولیه اسید هیومیک (mg/l)	فرآیند تابش پرتوهای پرنانرژی الکترونی	فرآیند تابش پرتوهای پرنانرژی الکترونی توأم با پرسولفات پتاسیم
۱۰	۶۲	۸۵/۸۴
۲۵	۴۹/۶۱	۷۹/۶۴
۵۰	۳۵/۴۸	۶۷/۸۵



شکل ۴: سینتیک درجه دوم حذف اسید هیومیک توسط تابش پرتوهای پرانرژی الکترونی بصورت مجزا و توأم با پرسولفات پتاسیم (غلظت اولیه اسید هیومیک: ۲۵ mg/l، غلظت اولیه پرسولفات پتاسیم: ۰/۲۵ mmol/100cc و pH: ۸)

بصورت مجزا و توأم با پرسولفات پتاسیم به ترتیب برابر با $۰/۰۰۹$ و $۰/۰۳۹$ kGy^{-1} بوده است.

بحث و نتیجه گیری

نتایج بدست آمده حاکی از تأثیر جزئی pH در حذف اسید هیومیک طی فرآیند تابش پرتوهای پرانرژی الکترونی بصورت مجزا و توأم با پرسولفات پتاسیم است. مقایسه مقادیر میانگین راندمان حذف در pHهای مختلف با استفاده از آزمون ANOVA بیانگر عدم اختلاف آماری بین مقادیر راندمان در pHهای مختلف بوده است ($P > ۰/۰۵$). با توجه به عدم وجود اختلاف معنادار آماری بین مقادیر راندمان در pHهای مختلف و نظر به اینکه بطور معمول pH آبهای سطحی در محدوده ۷/۵-۸ می باشد، لذا pH محلول برای بررسی سایر فاکتورهای مورد مطالعه در ادامه تحقیق ۸ در نظر گرفته شد. کریکویت و

به منظور بررسی سینتیک حذف اسید هیومیک در حضور پرتوهای پرانرژی الکترونی بصورت مجزا و توأم با پرسولفات پتاسیم، نمودارهای مرتبط با سینتیک شبه درجه اول (تغییرات $\ln \frac{C}{C_0}$ در مقابل دوز جذبی) و سینتیک درجه دوم (تغییرات $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$ در مقابل دوز جذبی) ترسیم گردید (۲۵، ۲۶). مقایسه خط برازش و ضریب همبستگی R^2 خطوط نشان داد که داده های حاصل از واکنش ها از سینتیک درجه دوم تبعیت می نماید که نمودار تغییرات آن در شکل ۴ ارائه شده است.

با توجه به شکل ۴، میزان ضریب همبستگی R^2 مربوط به سینتیک درجه دوم داده های واکنش پرتوهای پرانرژی الکترونی در حضور پرسولفات پتاسیم برابر با ۰/۹۶۷ و در غیاب پرسولفات پتاسیم برابر با ۰/۹۵۷ بوده و مقدار ثابت سرعت واکنش (k) برای فرآیند تابش پرتوهای پرانرژی الکترونی



دوز جذبی پرتو از ۱ به ۲۵ کیلوگری، راندمان حذف افزایش می یابد (۲۶). تینگ و همکاران (۲۰۰۸) و پائول و همکاران (۲۰۱۱) نیز طی مطالعات خود بر روی رنگزدایی توسط تکنولوژی پرتوهای پرنانرژی الکترونی به همین نتیجه دست یافتند (۲۸، ۲۷).

داده های حاصل از بررسی اثر غلظت های متفاوت پرسولفات پتاسیم بر راندمان حذف اسید هیومیک در مطالعه حاضر نشان-دهنده افزایش کارایی حذف اسید هیومیک با افزایش غلظت پرسولفات پتاسیم است. بطور کلی عوامل احیاء کننده تولیدشده در اثر تابش پرتوهای پرنانرژی الکترونی به آب نظیر الکترون های حل شده (e_{aq}^-) با پرسولفات واکنش داده و منجر به تشکیل گونه های رادیکال فعال مخصوصاً رادیکال سولفات ($SO_4^{\cdot -}$) می شود. حضور یون های $S_2O_8^{2-}$ در محلول های آبی تحت تابش این پرتوها علاوه بر تولید رادیکال های سولفات باعث تولید رادیکال های آزاد هیدروکسیل با پتانسیل اکسیداسیون بالا می گردد (۱۶، ۳). بنابراین، غلظت های بالاتر پرسولفات منجر به تشکیل رادیکال های هیدروکسیل و سولفات بیشتری شده و این امر افزایش راندمان تجزیه اسید هیومیک را در بردارد (۲۴). چنین نتایجی توسط بوکاری و همکاران (۲۰۱۱) طی فرآیند تابش پرتوهای پرنانرژی الکترونی در حذف فنل از محلول های آبی مشاهده شده است (۱۶). نتایج مطالعه سلیمانی و همکاران (۲۰۱۱) در رابطه با حذف رنگ DR16 طی فرآیند UV/K₂S₂O₈ نیز نشان داد که با افزایش غلظت پرسولفات، راندمان حذف رنگ افزایش می یابد (۲۴).

همکاران (۲۰۱۲)، تابش پرتوهای پرنانرژی الکترونی را در تجزیه محلول های اسید سیتریک حاوی پرسولفات سدیم مورد بررسی قرار دادند.

نتایج مطالعه آنها نشان داد که با افزایش pH از ۴ تا ۱۱، میزان تجزیه اسید سیتریک کاهش می یابد. در واقع رادیکال سولفات تشکیل شده از پرسولفات می تواند با کربن غیر آلی واکنش داده و منجر به تجزیه پایین تر اسید سیتریک در pH خنثی در مقایسه با pH اسیدی گردد.

به علاوه با افزایش pH از ۴ به ۱۰، بازده تشکیل رادیکال های فعال طی فرآیند رادیولیز آب به pH بستگی نداشته و در pH بالاتر از ۱۰، تشکیل رادیکال های آزاد هیدروکسیل نسبتاً کمتر است (۲۵). در مطالعه حاضر نیز راندمان حذف اسید هیومیک در pH=۶ به میزان جزئی از راندمان حذف در سایر مقادیر pH بیشتر بوده است. با این حال اختلاف معنادار آماری بین این داده ها مشاهده نشده است.

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که راندمان حذف اسید هیومیک با افزایش دوز جذبی، افزایش می یابد. مقایسه راندمان حذف اسید هیومیک در مقادیر دوز جذبی ۱ تا ۱۵ کیلوگری نشان داده است که با افزایش دوز جذبی از ۱ تا ۶ کیلوگری، راندمان حذف به شدت افزایش یافته و افزایش راندمان طی افزایش دوز جذبی از ۶ تا ۱۵ کیلوگری دارای روند افزایشی ملایم تری بوده است. کوئن و همکاران (۲۰۱۲) در مطالعه ای حذف و تجزیه آیوپروماید در حضور تابش پرتوهای پرنانرژی الکترونی را بررسی نمودند. بر اساس نتایج مطالعه این محققین، با افزایش



الکترون های موجود در محلول بر روی پرسولفات، رادیکال سولفات تشکیل می شود. رادیکال سولفات یک اکسیدانت قوی بوده و واکنش پذیری بالایی در ارتباط با ترکیبات آلی دارد. این رادیکال ها دارای پتانسیل اکسیداسیون و احیاء بالایی ($E=2/43$) بوده و در مقایسه با رادیکال های آزاد هیدروکسیل ($E=2/80V$) دارای پتانسیل اکسیداسیون کمتری هستند (۱۹، ۳). مطالعه انجام شده توسط نتا و همکاران (۱۹۷۷) نشان داد که SO_4^- به عنوان اکسیدانته مؤثرتر از OH^- با بعضی از ترکیبات آلی واکنش می دهد که ناشی از اثر اکسیداسیون انتخابی بیشتر رادیکال سولفات در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل است (۳۱). کریکوئیت و همکاران (۲۰۱۲)، بوکاری و همکاران (۲۰۱۱) و روشنی و همکاران (۲۰۱۱)، کارایی فرآیند پرتوهای پرانرژی الکترونی توأم با پرسولفات بر روی تجزیه اسید سیتریک، فنل و بنزوتریازول و اسید هیومیک را مورد بررسی قرار دادند. نتایج مطالعات آنها حاکی از افزایش سرعت تجزیه آلاینده ها در حضور پرسولفات بوده است (۲۵، ۱۶، ۳).

بررسی روند حذف آلاینده ها توسط تابش پرتوهای پرانرژی الکترونی مبین این است که در اغلب موارد، حذف آلاینده ها از سینتیک درجه اول تبعیت می کند. مطالعه کریکوئیت و همکاران (۲۰۱۲) نیز نشان داد که حذف اسید سیتریک و اسید استیک در حضور پرسولفات توسط تابش پرتوهای پرانرژی الکترونی از سینتیک درجه اول پیروی می کند (۲۵، ۳۲). علیرغم دستاوردهای بعضی از محققین، داده های بدست آمده از مطالعه

مطابق با نتایج حاصل از تحقیق حاضر، با افزایش غلظت اسید هیومیک در حضور پرتوهای پرانرژی الکترونی بصورت مجزا و توأم با پرسولفات پتاسیم، راندمان حذف اسید هیومیک کاهش می یابد. در واقع با افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک در محلول، ترکیب مجدد گونه های اکسیدکننده فعال کاهش می یابد. داده های بدست آمده از مطالعه کریکوئیت و همکاران (۲۰۱۲) در مورد حذف اسید سیتریک در حضور پرسولفات توسط تابش پرتوهای پرانرژی الکترونی نشان دهنده کارایی بالاتر تجزیه اسید سیتریک در غلظت های پایین تر این ماده در حضور و غیاب پرسولفات بود (۲۵).

بر اساس نتایج، فرآیند پرتوهای پرانرژی الکترونی توأم با پرسولفات پتاسیم (راندمان ۸۵٪ در غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر اسید هیومیک) در مقایسه با فرآیند پرتوهای پرانرژی الکترونی بصورت مجزا (راندمان ۶۲٪ در غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر اسید هیومیک) کارایی بالاتری داشته است. تجزیه آلاینده های آلی تحت تأثیر گونه های فعال (H^+ ، e_{aq}^- ، OH^+) قرار می گیرد. بنابراین افزودن یک عامل کاتالیست در حضور پرتوهای پرانرژی الکترونی جهت بهبود کارایی حذف آلاینده ها پیشنهاد شده است (۱۶). در طی سال های گذشته، مطالعاتی در زمینه بررسی تأثیر اکسیدانته هایی همچون ازن، پراکسید هیدروژن و پرسولفات در حذف آلاینده های آلی انجام شده است (۳۰، ۲۹، ۲۶، ۲۵، ۳). در مطالعه حاضر نیز اثر افزایش پرسولفات پتاسیم جهت حذف اسید هیومیک در فرآیند پرتوهای پرانرژی الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. در نتیجه تأثیر مستقیم



اسیدها تبدیل شود. یکی از روش های کارآمد در حذف اسید هیومیک از محلول های آبی، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته نظیر پرتودهی با پرتوهای پرنانرژی الکترونی توأم با پرسولفات پتاسیم است. بر اساس نتایج مطالعه حاضر، افزودن پرسولفات قادر به بهبود قابل توجه ای در کارایی فرآیند حذف اسید هیومیک در حضور پرتوهای پرنانرژی الکترونی بوده و نتایج آن می تواند در اختیار شرکت آب و فاضلاب و آب منطقه ای استان قرار گیرد.

تشکر و قدرانی

این مقاله حاصل از پایان نامه دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط می باشد و با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد انجام شده است.

حاضر حاکی از تطابق بیشتر تجزیه اسید هیومیک با سینتیک درجه دوم بوده است. نتایج کوئن و همکاران (۲۰۱۲) نیز طی مطالعه بررسی حذف و تجزیه آیوپروماید (IPM) توسط فرآیند تابش پرتوهای پرنانرژی الکترونی بیانگر تبعیت داده ها از سینتیک درجه دوم بوده است. میزان ضریب همبستگی (R^2) بدست آمده در مطالعه آنها برای سینتیک درجه دوم برابر با ۰/۹۸ بود. با توجه به اظهارات این محققین، ترکیب آیوپروماید واکنش پذیری بالایی نسبت به گونه های فعال تولید شده توسط تابش پرتوهای پرنانرژی الکترونی به محلول داشته است (۲۶).

با توجه به نیاز روز افزون جوامع به آب سالم جهت استحصال و مصارف روزمره، توجه به سالم سازی و تأمین آب با کیفیت مطلوب مورد توجه شرکت های آب و فاضلاب است. اسید هیومیک از جمله مهمترین ترکیبات آلی طبیعی بوده که طی فرآیند کلرزنی می تواند به تری هالومتان ها و هالواستیک

References

- 1- Mahvi AH, Maleki A, Rezaee R, et al. Reduction of Humic substances in water by application of ultrasound waves and ultraviolet irradiation. Iranian Journal of Environmental Health Science Engineering 2009; 6(4): 233-40.
- 2- Matilainen A, Sillanpää M. Review: Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. Chemosphere 2010; 80(4):351-65.
- 3- Roshani B, Karpel Vel Leitner N. Effect of persulfate on the oxidation of benzotriazole and humic acid by e-beam irradiation. Journal of Hazardous Materials 2011; 190(1-3):403-8.
- 4- Goraczko W, Slawinski J. Luminescence from γ -irradiated humic acid. Journal of Luminescence 2008; 128(7):1155-61.



- 5-Liu S, Lima M, Fabris R, Chow Ch, Chiang K, Drikas M, et al. Removal of humic acid using TiO₂ photocatalytic process–Fractionation and molecular weight characterisation studies. *Chemosphere* 2008; 72(2): 263–71.
- 6-Qi BC, Aldrich C, Lorenzen L. Effect of ultrasonication on the humic acids extracted from lignocellulose substrate decomposed by anaerobic digestion. *Chemical Engineering Journal* 2004; 98(1-2): 153–63.
- 7- Naffrechoux E, Combet E, Fanget B, et al. Reduction of chloroform formation potential of humic acid by sonolysis and ultraviolet irradiation. *Water Research* 2003; 37(8):1948–52.
- 8- Li XZ, Li FB, Fanc CM, Sunc YP. Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO₂ mesh photoelectrode. *Water Research* 2002; 36(9): 2215–24.
- 9- Uyguner CS, Bekbolet M. A comparative study on the photocatalytic degradation of humic substances of various origins. *Desalination* 2005; 176(1-3):167–76.
- 10- Wua Y, Zhoua Sh, Qina F, et al. Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 179(1-3):533–9.
- 11- Yigit Z, Inan H. A study of the photocatalytic oxidation of Humic Acid on anatase and mixed-phase anatase–rutile TiO₂ nanoparticles. *Water, Air and Soil Pollution: Focus* 2009; 9: 237-43.
- 12- Amin MM, Safari M, Maleki A, et al. Feasibility of humic substances removal by enhanced coagulation process in surface water. *International Journal of Environmental Health Engineering* 2012; 1(3): 2-9.
- 13-Yung JK, Lee SM. Removal of Cr (VI) and humic acid by using TiO₂ photocatalysis. *Chemosphere* 2006; 63:1677-84.
- 14- Liao CH, Lu Mch, Su ShH. Role of cupric ions in the H₂O₂/UV oxidation of humic acids. *Chemosphere* 2001; 44(5):913-9.
- 15- Jo CH, M.Dietrich A, M.Tanko J. Simultaneous degradation of disinfection byproducts and earthy-musty odorants by the UV/H₂O₂ advanced oxidation process. *Water research* 2011; 45(8): 2507- 16.
- 16- Boukari Sob, Pellizzari F, Karpel Vel Leitner N. Influence of persulfate ions on the removal of phenol in aqueous solution using electron beam irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 2011; 185(2-3):844-51.
- 17- A.Alsheyab M, H. Muñoz A. Reducing the formation of trihalomethanes (THMs) by ozone combined with hydrogen peroxide (H₂O₂/O₃). *Desalination* 2006; 194(1-3):121–6.



- 18- Sampa MHO., Borrely SI, Silva BL, et al. "The use of electron beam accelerator for the treatment of drinking water and wastewater in Brazil." *Radiation Physics and Chemistry* 1995; 46(4-6):1143-6.
- 19- Wu MH, Liu N, Xu G, et al. *Application of Radiation in Environmental Protection. Progress in Chemistry* 2011; 23:1547-57.
- 20- Zhang J, Zheng Z, Luana J, et al. Degradation of hexachlorobenzene by electron beam irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 142(1-2): 431– 6.
- 21- Aguer JP, Richard C. Reactive species produced on irradiation at 365 nm of aqueous solutions of humic acids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1996; 93(2-3):193-8.
- 22- Gun Kwon B, Kim E, Lee JH. Pentachlorophenol decomposition by electron beam process enhanced in the presence of Fe (III)-EDTA. *Chemosphere* 2009; 74(10):1335–9.
- 23- Lowe J, Hossain MdM. Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water. *Desalination* 2008; 218(1-3): 343–54.
- 24- Soleymani AR, Saien J, Bayat H. Artificial neural networks developed for prediction of dye decolorization efficiency with UV/K₂S₂O₈ process. *Chemical Engineering Journal* 2011; 170 (1): 29–35.
- 25- Criquet J, Karpel Vel Leitner N. Electron beam irradiation of citric acid aqueous solutions containing persulfate. *Separation and Purification Technology* 2012; 88:168–73.
- 26- Kwon M, Yoon Y, Cho E, et al. Removal of iopromide and degradation characteristics in electron beam irradiation process. *Journal of Hazardous Materials* 2012; 227–228:126 –34.
- 27- Ting TM, Jamaludin N. Decolorization and decomposition of organic pollutants for reactive and disperse dyes using electron beam technology: Effect of the concentrations of pollutants and irradiation dose. *Chemosphere* 2008; 73(1): 76-80.
- 28- Paul J, Rawat KP, Sarma KSS, et al. Decoloration and degradation of Reactive Red-120 dye by electron beam irradiation in aqueous solution. *Applied Radiation and Isotopes* 2011; 69(7): 982-7.
- 29- Gehringer P, Eschweiler H, Fiedler H. Ozon-electron Beam Treatment for Groundwater Remediation. Austrian Research Centre Seibersdorf, A-2444 Seibersdorf Austria 1995; 46 (4-6):1075-8.
- 30- Parsaeian MR, Anvari F, Kheirkhah M, et al. Electron Beam Process for Decoloration of Reactive and Acid Dyes in Aqueous Solution in Presence of H₂O₂. *Journal of Nuclear Science and Technology* 2010; 50: 68-73. [Persian]



-
- 31- Neta P, Madhavan V, Zemel H, et al. Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. *Journal American Chemical Society* 1977; 99 (1):163-4.
- 32- Criquet J, Karpel Vel Leitner N. Radiolysis of acetic acid aqueous solutions—Effect of pH and persulfate addition. *Chemical Engineering Journal* 2011; 174(2-3):504–9.



The Investigation of Electron Beam Catalytical Oxidation Process Efficiency with Potassium Persulfate in Removal Humic Acid from Aqueous Solutions

Ghaneian MT (Ph.D)¹, Ehrampoush MH (Ph.D)², Dehvari M (M.Sc)³, Kheirkhah M (MS)⁴, Anvari F(MS)⁴, Askarshahi M(Ph.D)⁵, Jamshidi B(M.Sc)⁶

1. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran.

2. Professor, Department of Environmental Health Engineering, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran.

3. Corresponding Author: M.Sc Student, Department of Environmental Health Engineering, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran.

4. Lab. Instructor, Radiation Application Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute

5. Assistant Professor, Department of Biostatistics, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran.

6. M.Sc, Department of Environmental Health Engineering, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran.

Abstract

Introduction: The most important affect of natural organic matters in water is their reaction with chlorine and producing of disinfection byproducts that are carcinogenic. Humic acid is most common natural organic materials of surface water. Advanced oxidation processes (AOPs) are methods for the removal of organics from aqueous solutions. Application of electron beam radiation is one of these methods for water treatment. The aim of this study was to evaluate the efficiency of catalytic oxidation process of electron beam radiation with potassium persulfate in removal of humic acid from aqueous solutions.

Methods: This experimental study was performed in laboratory scale. In this study, effect of pH (4-10), initial concentration of potassium persulfate (0.1- 0.5 mmol/100cc), different radiation doses of electron beam (1-15 kGy) and the initial concentration of Humic acid (10-50 mg/l) in removal of humic acid were studied. Electron irradiation performed using an electron accelerator model TT200. Residual concentrations of humic acid in the samples determined by spectrophotometer UV/Vis at a wavelength of 254 nm.

Results: Based on the results, changes in pH had little effect on the Humic acid removal efficiency. The average, with increasing of pH from 4 to 10, the removal efficiency of humic acid from 72.59% to 73.36% increased, respectively. The results showed that increasing of the dose from 1 to 15 kGy, humic acid removal efficiency increases. Based on results by increasing of persulfate concentration, the removal efficiency increased so that with increasing of concentration of potassium persulfate from 0.1 to 0.5 mmol/100cc, removal efficiency from 69.43% to 83.82% was increased. Kinetic experiments showed that the decomposition of humic acid by electron beam radiation followed the second-order kinetic.

Conclusion: The data from this study showed that the aqueous solution containing acid Humic is decomposed effectively by electron beams irradiation. Addition of potassium persulfate can be have significant improvements in removal efficiency of humic acid in the presence of electron beam.

Keywords: water treatment, humic acid, advanced oxidation processes, electron beam irradiation, potassium persulfate