

## Optimizing Removal Condition of CBP Precursors in Water Resources by Activated Nano-Carbon and Nano Zeolite Using Taguchi Method

Ebrahimi A<sup>1</sup>, Nemati S<sup>2</sup>, Abdolahnejad A<sup>3</sup>, Faraji M<sup>4</sup>, Mohammadi A\*<sup>5</sup>

1. Department of environmental health engineering, Environmental research center, Isfahan university of medical sciences, Isfahan, Iran

2. Department of environmental health engineering, School of health, Center of student research, Tabriz university of medical sciences, Tabriz, Iran

3. Environmental science and technology research center, Department of environmental health engineering, Shahid Sadoughi university of medical sciences, Yazd, Iran

4. Department of environmental health engineering, School of public health, Tehran university of medical sciences, Tehran, Iran

5. Young Researchers and Elite Club, Urmia branch, Islamic Azad University of Urmia, Urmia, Iran

\* *Corresponding author.* Tel: +989141860599, Fax: +983136682509, E-mail: mohammadiurm@gmail.com

Received: Feb 6, 2016 Accepted: Feb 10, 2017

### ABSTRACT

**Background & objectives:** Humic acid plays a main role in formation of carcinogenic chlorinated by-products (CBPs). The aim of this study was determination of optimum conditions for removal of humic acid by using nano activated carbon and surfactant modified natural nano zeolite (SMNZ) in Isfahan Babasheikhali water treatment plant.

**Methods:** This experimental study was performed on a laboratory scale in batch reactors. Water samples were taken from Isfahan Babasheikhali water treatment plant. Design of the experiments was set using Taguchi method implemented by Minitab 15 software to reduce costs. In order to determine optimum conditions for removal of humic acid, activated nano carbon and surfactant modified Nano clinoptilolite zeolite (SMNZ) of smaller than 100 nm were used.

**Results:** XRD images confirmed changes in surface charge distribution of nano zeolite. Based on the signal to noise ratio, the optimal conditions obtained to remove >99% of humic acid were: pH=5, contact time=2 hours, stirring speed = 250 rpm, pollutant concentration= 50 ppm and adsorbent dosage=0.2 g/l. ANOVA statistical test showed a significant difference between the contaminant removal efficiency of SMNZ and activated nano carbon ( $p<0.05$ ).

**Conclusions:** This study showed that SMNZ could have better potential than active nano carbon for removing humic acid. SMNZ has ability to minimize CBPs through removing humic acid and reducing SUVA index.

**Keywords:** Humic Acid; Water; Activated Nano Carbon; Nano Zeolite.

## تعیین شرایط بهینه حذف پیش‌سازهای محصولات ثانویه کلرینه از منابع آبی توسط نانوکربن فعال و نانوزئولیت با روش تاگوچی

افشین ابراهیمی<sup>۱</sup>، سپیده نعمتی<sup>۲</sup>، علی عبدالله نژاد<sup>۳</sup>، مریم فرجی<sup>۴</sup>، امیر محمدی<sup>۵\*</sup>

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت مرکز تحقیقات محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران ۲. گروه بهداشت محیط دانشکده بهداشت مرکز تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران ۳. گروه بهداشت محیط دانشکده بهداشت مرکز تحقیقات علوم و فنون محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی، یزد، ایران ۴. گروه بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران ۵. باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد ارومیه، دانشگاه آزاد اسلامی، ارومیه، ایران  
\* نویسنده مسئول. تلفن ۰۹۱۴۱۸۶۰۵۹۹ فکس: ۰۳۱۳۶۶۸۲۵۰۹ ایمیل: mohammadiurm@gmail.com

### چکیده

**زمینه و هدف:** اسید هیومیک عامل اصلی تولید محصولات ثانویه کلرینه (CBPs) آب می‌باشد که سرطان زا هستند. هدف این مطالعه تعیین شرایط بهینه حذف اسید هیومیک توسط نانوکربن فعال و نانوزئولیت کلینوپتیلولایت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی (SMNZ) از آب ورودی تصفیه خانه باباشیخلی اصفهان بود.

**روش کار:** این مطالعه بصورت تجربی در مقیاس آزمایشگاهی در راکتور ناپیوسته انجام شد. نمونه های آب مورد نیاز از ورودی تصفیه خانه باباشیخلی اصفهان تهیه گردید. به منظور کاهش هزینه ها طراحی آزمایشات به روش تاگوچی توسط نرم افزار Mini Tab-15 برای تعیین شرایط بهینه برای حذف اسید هیومیک توسط نانوکربن فعال و SMNZ در ابعاد کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر استفاده شد.

**یافته ها:** در این مطالعه تصاویر XRD تهیه شده تغییرات ایجاد شده در بار سطحی نانوزئولیت را تایید نمود. بر اساس نسبت S/N (سیگنال به نویز) سرعت هم زنی ۲۵۰ دور در دقیقه، زمان تماس ۲ ساعت، کدورت ۱۰ NTU، pH برابر ۵، SMNZ با دوز ۰/۲ g/l به عنوان شرایط بهینه برای حذف اسید هیومیک با غلظت اولیه ۵۰ mg/l به دست آمد که در شرایط بهینه راندمان حذف بالای ۹۹ درصد بوده است. آزمون آماری ANOVA نیز وجود اختلاف معنادار بین راندمان حذف آلاینده، SMNZ و نانو کربن فعال را نشان داد ( $p < 0/05$ ).

**نتیجه گیری:** این مطالعه نشان داد pH کمتر از خنثی SMNZ در مقایسه با نانو کربن فعال پتانسیل خوبی در حذف اسید هیومیک می‌تواند داشته باشد. همچنین SMNZ با حذف اسید هیومیک و کاهش شاخص SUVA قادر است تولید CBPs را به حداقل برساند.

**واژه‌های کلیدی:** اسید هیومیک، آب، نانو کربن فعال، نانو زئولیت

دریافت: ۹۴/۱۱/۱۷ پذیرش: ۹۵/۱۱/۲۲

### مقدمه

مواد آلی طبیعی و سنتتیکی موجود در آب شامل مواد هیومیک، بقایای میکروارگانیزمها و متابولیت‌های آنها، هیدروکربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک و با وزن مولکولی بالا می‌باشد. اسید هیومیک عامل اصلی تولید محصولات ثانویه کلرینه<sup>۱</sup> (CBPs) آب می‌باشد که

غیربهداشتی بوده و اثرات سوء و سرطانزایی آنها روی سلامتی انسان به ثبت رسیده است در تصفیه متداول آب در اکثر کشورهای در حال توسعه از کلر برای زدودن این آلودگی‌ها استفاده می‌شود (۱). تری‌هالومتان‌ها<sup>۲</sup> (THMs) از شایع‌ترین محصولات ثانویه ناشی از واکنش مواد آلی طبیعی با کلر هستند

<sup>2</sup> Trihalomethane Synthetic

<sup>1</sup> Chlorinated By Product Synthetic

درصد به دست آوردند (۱۰). لین و همکاران در تحقیقی مشترک بین دانشگاه مری لند و دانشگاه ملی تایوان برای حذف مواد هیومیکی آب از غشای UF<sup>۳</sup> و ترکیبی از UF و PAC<sup>۴</sup> استفاده کردند و نتایج نشان داد که غشای UF راندمان کمی داشته و ترکیب UF و PAC برای حذف این ترکیبات با وزن مولکولی کمتر از ۳۰۰ دالتون و بیشتر از ۱۷۰۰ دالتون موثر نمی‌باشد (۱۱). وانگ و همکاران از ژئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت کاتیونی در یک راکتور با بستر ثابت برای حذف اسید فولویک استفاده نمودند، و نشان دادند که مقادیر بهینه حذف اسید فولویک در شرایط بار سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA-Br) به میزان ۱۲۰ درصد ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی و با میزان جریان عبوری از بستر ۵ BV/h (حجم بستر در ساعت) می‌باشد، ضمن اینکه در این تحقیق، جذب اسید فولویک به ژئولیت اصلاح‌شده به علت خاصیت هیدروفوبیک و باند شدن هیدروژن قابل توجه بود (۱۲). مطالعه حاضر بر روی آب ورودی بر تصفیه‌خانه آب باباشیخعلی اصفهان انجام شد که بزرگترین تصفیه‌خانه آب کشور با ظرفیت ۱۲/۵ مترمکعب آب در ثانیه می‌باشد. آب خام ورودی این تصفیه‌خانه از سد چم آسمان تأمین می‌شود که در فاصله ۸ کیلومتری تصفیه‌خانه بر روی رودخانه زاینده رود قرار گرفته است آب خام پس از طی مراحل آشغال گیری، ماسه گیری، ته نشینی مقدماتی و کلرزنی در سد چم آسمان توسط تونلی به طول ۷ کیلومتر از ضلع شمال غربی با روش ثقلی وارد تصفیه‌خانه می‌گردد. فرآیند تصفیه آب در این تصفیه‌خانه شامل مراحل آشغال گیری، تهیه و تزریق مواد شیمیایی، اختلاط سریع، کلرزنی مقدماتی، ازن زنی، زلال سازی، صاف‌سازی، کلرزنی نهایی و ذخیره سازی می‌باشد (۱۳). هدف این مطالعه تعیین شرایط بهینه حذف

که سمی و سرطانزا می‌باشند (۲). مهمترین فاکتور پتانسیل تشکیل تری‌هالومتان‌ها<sup>۱</sup> (THMFP) وجود پیش سازهای آن در آب می‌باشد که اسیدهای هیومیک عمده ترین آنها به شمار می‌رود. این ترکیبات علاوه بر تولید DBPs<sup>۲</sup> از قبیل تری‌هالومتان‌ها و هالواسیتیک اسیدها باعث ایجاد مشکلاتی از قبیل بو، مزه، رنگ و افزایش رشد بیولوژیکی در شبکه‌های توزیع و واحدهای تصفیه‌خانه آب، افزایش مصرف کلر مورد نیاز گندزدایی و گرفتگی غشاهای می‌شوند (۳). هیومیک‌ها ترکیباتی بسیار پیچیده و ناهمگون از مواد آلی با وزن مولکولی بالا، با گروه‌های فعال مختلف (کربوکسیل و فنل) و هسته آروماتیک هستند که از تجزیه شیمیایی و بیولوژیکی بافت‌های گیاهان و حیوانات از قبیل لیگنین به وجود می‌آیند (۴). برای حذف این مواد از آب، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، الکترو میکروفیلتراسیون، رزین‌های تعویض یونی، فرایند غشایی و انعقاد تشدید یافته می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد (۵-۷). فرایند انعقاد پیشرفته با استفاده نمک‌های آهن و آلومینیوم به تنهایی قادر به حذف **مواد آلی آب** بوده ولی مشکلات تولید لجن اضافی، کاهش شدید سختی و pH را به دنبال دارد. اکسیداسیون هم گزینه خوب دیگری است که توسط ازن، اشعه UV و ترکیبی از گندزداها مثل O<sub>3</sub>/UV، TiO<sub>2</sub>/UV می‌تواند به کار گرفته شود ولی تولید و راهبری آنها مشکل است. جذب سطحی توسط کربن فعال پودری یا گرانوله بیشتر برای حذف مواد آلی سنتتیک مثل آفت کش‌ها و نیز مواد آلی مولد طعم و بو در آب استفاده می‌شود و به تنهایی راندمان خوبی برای حذف پیش سازهای تری‌هالومتان ندارد (۸، ۹). مطالعه ای که فیرینگ و همکاران برای حذف اسید هیومیک از آب با استفاده از ترکیب رزین، اشعه UV و فرایند انعقاد انجام دادند، راندمان حذف را ۷۵ تا ۹۰

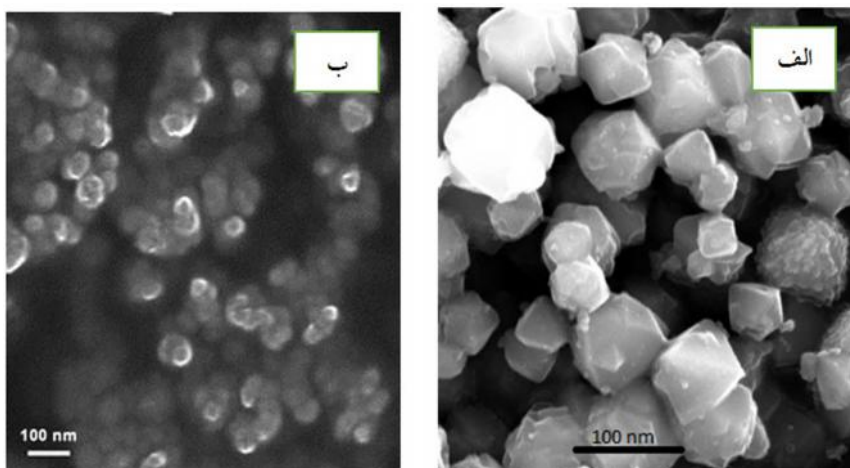
<sup>3</sup> Ultra Filtration<sup>4</sup> Powder Activated Carbon<sup>1</sup> Trihalomethane Formation Potential<sup>2</sup> Disinfection By Product Synthetic

کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر (تصویر ۱) بود، درصد خلوص نانو کربن ۹۸ درصد و درصد وزنی اجزای اصلی متشکله شیمیایی نانوژئولیت ۷۰ درصد از  $\text{SiO}_2$ ، ۱۲ درصد از  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ، ۳ درصد از  $\text{CaO}$  و ۱۵ درصد از  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{K}_2\text{O}$ ،  $\text{Na}_2\text{O}$  و  $\text{MgO}$  بود، همچنین بر اساس نتایج قبلی مطالعه محدوده pH نانوژئولیت ۸ تا ۹ و نانو کربن ۶ تا ۷/۵ و pHzpc نانوژئولیت ۸/۷ به دست آمد (۱۴). نمونه‌های آب مورد نیاز از ورودی تصفیه‌خانه باباشیخعلی اصفهان تهیه شد که غلظت اسیدهیومیک آن  $0.2 \text{ mg/l}$ ، DOC<sup>۱</sup> در حدود  $\text{mg/l}$  ۲، کدورت ۱ NTU و pH در حدود ۸ بود.

اسیدهیومیک توسط نانو کربن فعال و نانوژئولیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی از ورودی تصفیه‌خانه باباشیخعلی اصفهان بود که عامل اصلی تولید محصولات ثانویه کلرینه در آب می‌باشد.

## روش کار

این مطالعه بصورت تجربی در مقیاس آزمایشگاهی در راکتور ناپیوسته انجام شد. برای حذف اسیدهیومیک، دو ماده نانو کربن فعال و نانوژئولیت کلینوپتیلولایت (با فرمول شیمیایی  $(\text{NaK}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_4\text{O}_{30})24\text{H}_2\text{O}$ ) از شرکت نانوشل خریداری شد که سطح ویژه نانو کربن فعال و نانوژئولیت به ترتیب ۴۰ و  $160 \text{ m}^2/\text{g}$  و ابعاد آنها



شکل ۱. تصویر الکترونی TEM از نانوژئولیت (الف) و نانو کربن فعال (ب)

اصلاح نانوژئولیت مطابق مطالعه قبلی توسط سورفکتانت کاتیونی  $\text{HDTMA-Br}^2$  انجام گرفت. بدین منظور ۱۰ گرم نانو ژئولیت با  $7 \text{ g/L}$  سورفکتانت کاتیونی جهت اصلاح تماس داده شد. به این ترتیب که نانوژئولیت مذکور ابتدا با محلول مولار کلرید سدیم به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن با سرعت  $150 \text{ rpm}$  پیش تصفیه شد. سپس مخلوط حاصله با یک دستگاه سانتریفوژ Sigma 3k30 با سرعت  $1600 \text{ rpm}$  جداسازی شده و تا منفی شدن

## آماده سازی مواد مورد نیاز

در شروع کار کلیه ظروف مورد استفاده با آب و اسید شستشو داده شده محلول استوک اسیدهیومیک با غلظت  $1000 \text{ ppm}$  تهیه گردید. برای تهیه محلول‌های سینتتیک مورد نیاز ابتدا محلول استوک  $1000 \text{ mg/L}$  اسیدهیومیک با استفاده از محصول پودر خشک شرکت سیگما آلدریج با خلوص ۸۰ درصد تهیه شد.

<sup>1</sup> Dissolved Organic Carbon

<sup>2</sup> Hexa Decyl Tri Methyl Ammonium-Bromide

## طراحی روش آزمایش

در این مطالعه با توجه به تعداد فاکتورهای مورد نظر و سطوح مختلف آنها انجام آزمایشات در کلیه حالات به لحاظ صرف هزینه بالا و زمان بر بودن پروسه امکان پذیر نبود ولیکن از روش آماری تاگوچی با کمک نرم افزار MiniTab-15 برای تعیین تعداد آزمایشات با حالات خاص و کنترل کیفیت استفاده گردید. بر این اساس، در این طرح شش فاکتور سه سطحی و یک فاکتور دو سطحی مطابق جدول ۱ به ترتیب شامل کدورت، زمان تماس، pH، غلظت اسیدهیومیک، مقدار مصرف ماده جاذب، نوع ماده جاذب (نانو کربن فعال پودری ANC، نانو ژئولیت NZ و نانوزئولیت اصلاح شده (SMNZ) و سرعت بهمزنی نمونه‌ها وجود داشت که طبق روش تاگوچی به تعداد ۱۸ آزمایش انجام شد که به منظور تکرارپذیری و کنترل کیفیت آزمایشات با سه بار تکرار انجام گرفت.

نتیجه آزمایش نیترات نقره، با آب مقطر دوبار تقطیر شستشو داده شد. در ادامه نانوزئولیت جداسازی شده به مدت ۲۴ ساعت در فور آزمایشگاهی با درجه حرارت  $105^{\circ}\text{C}$  خشک گردید. به منظور اصلاح نهایی نانو ژئولیت، از سورفکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید با غلظت  $7\text{ g/L}$  با قراردادن روی همزن به مدت ۲۴ ساعت و با سرعت  $150\text{ rpm}$  و جداسازی توسط سانتریفوژ استفاده گردید. در نهایت جاذب تهیه شده به این روش، پس از شستشو با آب مقطر دوبار تقطیر، در فور با درجه حرارت  $105^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید و تا زمان استفاده، در زیر دسیکاتور محافظت شد (۱۴). همچنین به منظور تایید اصلاح بار سطحی نانوزئولیت، قبل و بعد از اصلاح با سورفکتانت در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان عکس برداری XRD از آن به عمل آمد.

جدول ۱. تعداد آزمایشات طراحی شده توسط نرم افزار Mini Tap با فاکتورها و سطوح مورد نظر

شماره آزمایش	دوز جاذب (g/l)	غلظت اسیدهیومیک (ppm)	pH	کدورت (NTU)	زمان (ساعت)	سرعت بهم زن (rpm)	نوع جاذب
۱	۰/۲	۲۵	۵	۲	۱	۱۰۰	ANC
۲	۰/۵	۵۰	۷	۵	۱	۱۰۰	NZ
۳	۰/۸	۱۰۰	۹	۱۰	۱	۱۰۰	SMNZ
۴	۰/۵	۵۰	۵	۵	۲	۱۰۰	SMNZ
۵	۰/۸	۱۰۰	۷	۱۰	۲	۱۰۰	ANC
۶	۰/۲	۲۵	۹	۲	۲	۱۰۰	NZ
۷	۰/۸	۲۵	۷	۲	۳	۱۰۰	NZ
۸	۰/۲	۵۰	۹	۵	۳	۱۰۰	SMNZ
۹	۰/۵	۱۰۰	۵	۱۰	۳	۲۵۰	ANC
۱۰	۰/۵	۱۰۰	۹	۱۰	۱	۲۵۰	NZ
۱۱	۰/۸	۲۵	۵	۲	۱	۲۵۰	SMNZ
۱۲	۰/۲	۵۰	۷	۵	۱	۲۵۰	ANC
۱۳	۰/۲	۱۰۰	۷	۱۰	۲	۲۵۰	SMNZ
۱۴	۰/۵	۲۵	۹	۲	۲	۲۵۰	ANC
۱۵	۰/۸	۵۰	۵	۵	۲	۲۵۰	NZ
۱۶	۰/۸	۵۰	۹	۵	۳	۲۵۰	ANC
۱۷	۰/۲	۱۰۰	۵	۱۰	۳	۲۵۰	NZ
۱۸	۰/۵	۲۵	۹	۲	۳	۲۵۰	SMNZ

برای تجزیه و تحلیل نتایج یعنی تعیین میزان تاثیر متغیرهای مستقل، تعیین شرایط بهینه و رتبه بندی اهمیت پارامترها در حذف اسیدهیومیک از نسبت سطح به پاسخ<sup>۱</sup> مطابق رابطه زیر استفاده شد.

$$SNL = -10 \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n 1/y_i^2 \right)$$

که در این رابطه n تعداد آزمایشات و yi مقدار پاسخ اندازه گیری شده برای هر آزمایش است هرچه مقدار S/N بزرگتر باشد گزینه بهتری برای شرایط بهینه خواهد بود. بعد از انجام آزمایشات مورد نظر، شرایط بهینه هر پارامتر از طریق تجزیه و تحلیل نرم افزار Mini Tab تعیین شد و یک آزمایش حذف نهایی با سه بار تکرار برای تعیین کارایی شرایط بهینه به دست آمده انجام گرفت.

#### آزمایشات

پارامترهای DOC و UV<sub>254</sub> به عنوان شاخص اسیدهیومیک در ابتدا و انتهای راه اندازی سیستم ناپیوسته طبق روش های گفته شده در مرجع استاندارد متد ۲۰۰۵ اندازه گیری شد. سنجش غلظت اسیدهیومیک به عنوان عامل اصلی پیش ساز محصولات ثانوی گندزدایی کلر در سل کوارتزی ۱۰mm و توسط دستگاه اسپکتروفتومتر DR-5000، در محدوده طول موج UV<sub>254</sub> انجام شده و طبق

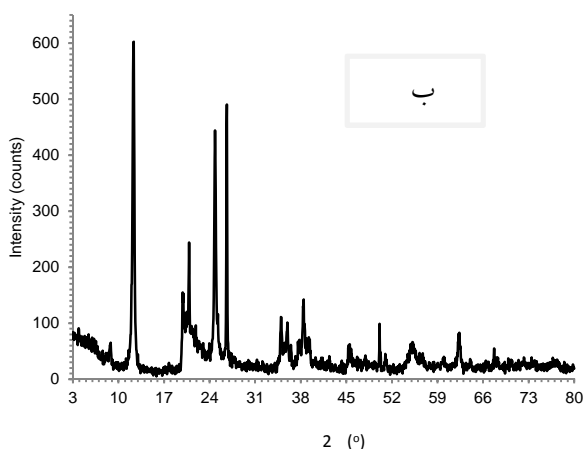
<sup>1</sup> Signal to Noise Ratio

منحنی استاندارد، درصد حذف بدست آمده است (۱۵).

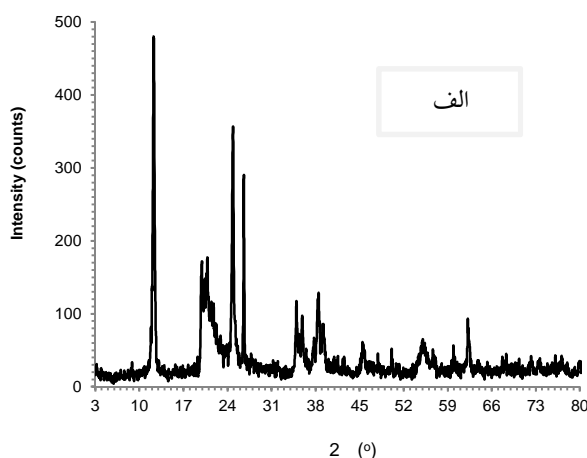
#### یافته ها

اصلاح نانوذولیت برای تغییرات بار سطحی توسط سورفکتانت کاتیونی منجر به تغییراتی در سطح آن می گردد تصاویر الف و ب شکل (۲) که توسط دستگاه پراکنش اشعه ایکس (XRD) تهیه شده است تغییرات بار سطحی نانوذولیت را قبل و بعد از اصلاح با سورفکتانت نشان می دهد.

آزمایشات طراحی شده توسط نرم افزار Mini Tab با سه بار تکرار انجام گرفت مطابق نتایج حاصله در جدول ۲ بیشترین راندمان حذف اسیدهیومیک توسط نانوذولیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی به دست آمده که در شرایط بهینه ۹۹/۹۹ درصد بوده است و نانوکربن فعال در بهترین شرایط ۶۶ درصد اسیدهیومیک را حذف نمود ولی نانوذولیت اصلاح نشده کارایی چندانی در حذف آلاینده مورد نظر نداشت. همچنین آزمون آماری ANOVA نیز وجود اختلاف معنادار بین راندمان حذف آلاینده و نوع ماده حذف کننده (نانوذولیت و نانوکربن فعال) را نشان داد ( $p < 0.05$ ).



شکل ۲. ب: تصویر XRD بعد از اصلاح نانوذولیت



شکل ۲. الف: تصویر XRD قبل از اصلاح نانوذولیت

جدول ۲. مقادیر DOC، UV<sub>254</sub> و SUVA قبل و بعد از حذف اسید هیومیک توسط نانوزئولیت و نانوکربن فعال

نوع ماده	مقادیر بعد از فرایند حذف			مقادیر قبل از فرایند حذف			راندمان حذف اسید هیومیک
	UV <sub>254</sub> (1/cm)	DOC (mg/l)	SUVA (L/mg m)	UV <sub>254 0</sub> (1/cm)	DOC <sub>0</sub> (mg/l)	SUVA <sub>0</sub> (L/mg m)	
ANC	۰/۰۸۷	۱/۳۸	۶/۳	۰/۲۵۵	۳/۷۶	۶/۸	۶۶
NZ	۰/۵۵۷	۶	۹/۳	۰/۵۵	۶/۵	۸/۵	۰
SMNZ	۰/۳۲۳	۶/۳۰	۵/۱	۱/۰۵۵	۱۳/۸	۷/۶	۶۹
SMNZ	۰/۰۲۳	۹/۱۰	۰/۳	۰/۵۵	۶/۵	۸/۵	۹۶
ANC	۰/۸۴۸	۹/۶۰	۸/۸	۱/۰۵۵	۱۳/۸	۷/۶	۲۰
NZ	۰/۲۴	۳/۵	۶/۹	۰/۲۵۵	۳/۷۶	۶/۸	۶
NZ	۰/۲۸۶	۳/۶	۷/۹	۰/۲۵۵	۳/۷۶	۶/۸	۰
SMNZ	۰/۳۴۷	۷/۶۱	۴/۶	۰/۵۵	۶/۵	۸/۵	۳۷
ANC	۰/۵۵۳	۵/۶۶	۹/۸	۱/۰۵۵	۱۳/۸	۷/۶	۴۸
NZ	۱/۰۱۳	۱۲/۳۸	۸/۶	۱/۰۵۵	۱۳/۸	۷/۶	۴
SMNZ	۰/۰۰۵	۲۰/۹۷	۰/۰۲۴	۰/۲۵۵	۳/۷۶	۶/۸	۹۸
ANC	۰/۳۳۳	۳/۹۹	۸/۳	۰/۵۵	۶/۵	۸/۵	۳۹
SMNZ	۰/۵۲۲	۸	۶/۵	۱/۰۵۵	۱۳/۸	۷/۶	۵۱
ANC	۰/۱۹۲	۵/۵	۳/۵	۰/۲۵۵	۳/۷۶	۶/۸	۲۵
NZ	۰/۳۰۶	۴/۴	۷	۰/۵۵	۶/۵	۸/۵	۴۴
ANC	۰/۲۲۴	۹/۸	۲/۳	۰/۵۵	۶/۵	۸/۵	۵۹
NZ	۰/۸۳۸	۹/۶	۸/۷	۱/۰۵۵	۱۳/۸	۷/۶	۲۱
SMNZ	۰	۹/۷	۰	۰/۲۵۵	۳/۷۶	۶/۸	۱۰۰

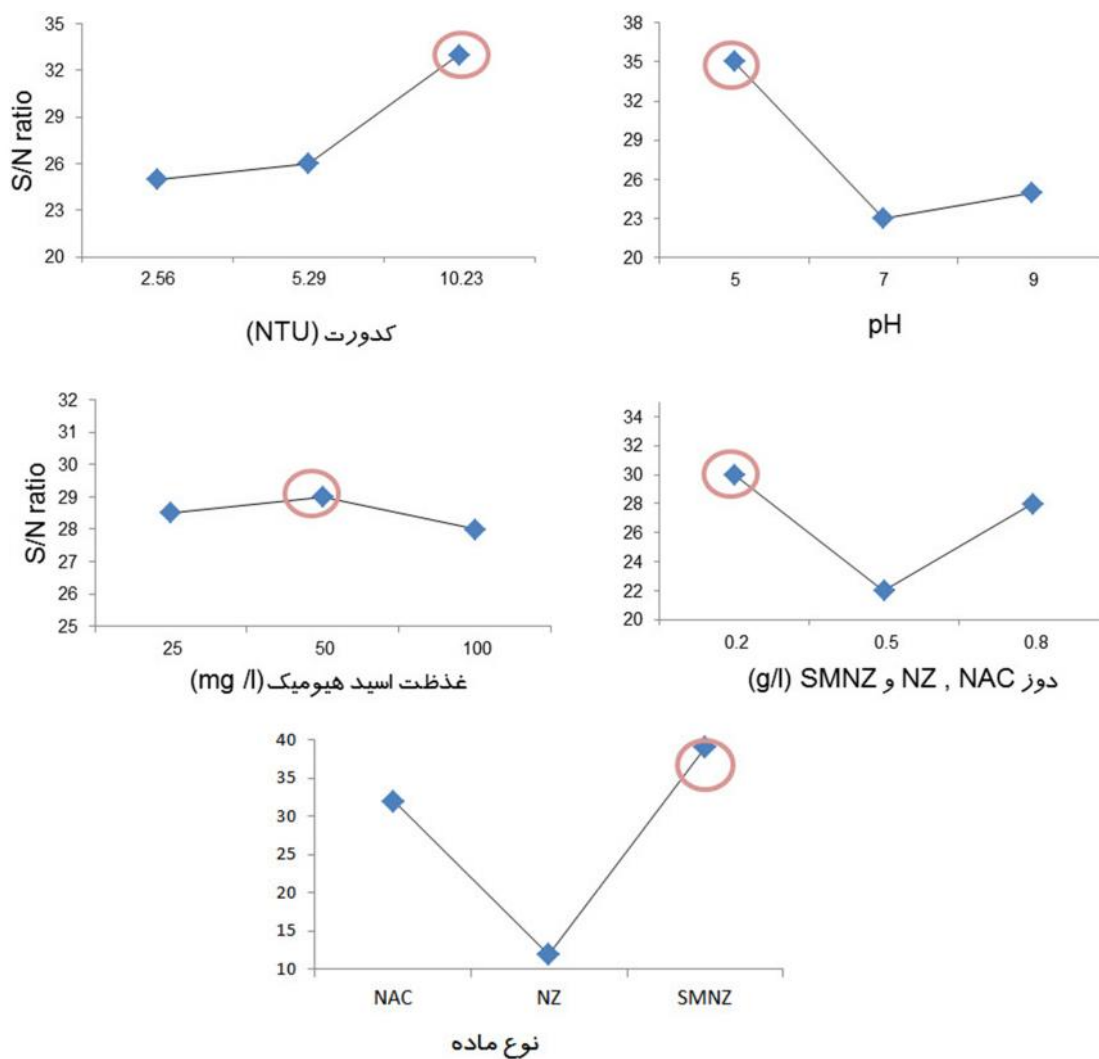
(S/N) ارائه شده است. در این جدول دلتا از اختلاف بیشترین و کمترین مقدار S/N حاصل شده است و پارامتر با بیشترین مقدار دلتا اهمیت بیشتری در حذف اسید هیومیک داشته است. که نوع ماده حذف کننده و pH به عنوان پارامترهای با اهمیت اول و دوم بوده است.

جذب ویژه اشعه ماورای بنفش<sup>۱</sup> (SUVA) با واحد (L/mg m)، شاخصی از مقدار مواد هیومیکی آب می باشد. که از طریق محاسبه طبق رابطه  $SUVA = [UV_{254}/DOC]$  به دست می آید (۱۴). این شاخص برای تعیین پتانسیل تشکیل محصولات ثانوی کلرینه آب اهمیت زیادی دارد. در جدول ۲ مقادیر UV<sub>254</sub> و DOC قبل و بعد از واکنش جذب توسط سه نوع جاذب، همچنین مقادیر اولیه و نهایی SUVA در نمونه های مورد آزمایش داده شده است.

<sup>1</sup> Specific Ultraviolet Absorbance

### شرایط بهینه حذف اسید هیومیک توسط نانوزئولیت اصلاح شده

نتایج تحلیل آزمایشات توسط نرم افزار Mini Tab مطابق شکل ۳ بر اساس نسبت S/N (سیگنال به نویز) شرایط بهینه حذف اسید هیومیک را نشان می دهد. بیشترین مقدار S/N برای هر پارامتر بیانگر شرایط بهینه آن می باشد. بر این اساس Mini Tab سرعت هم زنی ۲۵۰ دور در دقیقه، زمان تماس ۲ ساعت، کدورت ۱۰ NTU، pH برابر ۵، نانوزئولیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی با دوز ۰/۲ g/l به عنوان شرایط بهینه برای حذف اسید هیومیک با غلظت اولیه ۵۰ mg/l به دست آمد. در شکل ۴ کیفیت ظاهری آب قبل و بعد از آزمایشات نشان داده شده است که در شرایط بهینه حذف اسید هیومیک کیفیت چشمی بسیار مناسبی داشته است. در جدول ۳ ترتیب اهمیت پارامترهای موثر در حذف آلاینده بر اساس نتایج حاصل از تحلیل به روش تاگوچی (پاسخ به نسبت

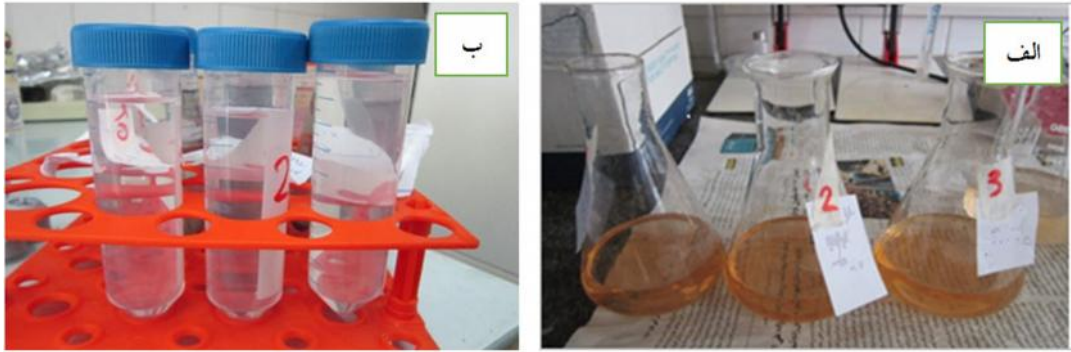


شکل ۳. نتایج تحلیل آزمایشات توسط نرم افزار Mini Tab بر اساس نسبت S/N (سیگنال به نویز)

جدول ۳. ترتیب اهمیت فاکتورهای موثر در حذف آلاینده بر اساس نسبت S/N

رتبه	دلتا	زمان تماس	سرعت بهم زنی	دوز نانوژنولیت و نانوکربن فعال	S/N		
					کدورت	pH	NAC, NZ, MSNZ
۱	۲۴	۲۴	۲۴	۲۹	۲۴	۳۲	
۲	۲۹	۲۹	۳۰	۲۴	۲۲	۱۲	
۳	۲۸	۲۸	-	۲۸	۲۴	۳۷	
۴	۵	۵	۵	۶	۸	۲۵	
۵	۶	۶	۵	۴	۳	۱	





شکل ۴. الف: نمونه‌های آب خام حاوی اسیدهیومیک ، ب: نمونه‌های آب بعد از حذف اسیدهیومیک در شرایط بهینه تعیین شده با نرم افزار Mini Tab به روش تاگوجی

### بحث

#### اثر اصلاح نانوزئولیت بر بار سطحی

برای حذف آلاینده‌های آنیونی توسط زئولیت بایستی سطح زئولیت با یک عامل کاتیونی اصلاح گردد. ثابت شده که سورفاکتانت‌های کاتیونی تمایل زیادی برای تبادلات منفی دارند که این ویژگی برای اصلاح سطح خارجی زئولیت بوسیله جذب عامل سورفاکتانت کاتیونی برای بالابردن ظرفیت تبادل یونی منفی بکار می‌رود (۱۶). جذب سورفاکتانت‌های کاتیونی، بر روی سطح خارجی زئولیت بوسیله تبادلات کاتیونی و برهم کنش هیدروفوبیک کنترل می‌شود (۱۷، ۱۸). اصلاح نانوزئولیت توسط سورفاکتانت کاتیونی به منظور غالب شدن بار سطحی به یون‌های کاتیونی بر اساس یافته‌های مطالعه قبلی انجام گرفت (۱۴). بر اساس شکل ۲ که مربوط به تصاویر XRD می‌باشد تعداد پیک‌های انکسار (2) قبل و بعد از اصلاح نانوزئولیت ثابت بوده است که این مبین عدم تغییرات ساختاری در ترکیب آن حین اصلاح بار سطحی می‌باشد، اما افزایش و کاهش مقادیر شدت پیک‌های انکسار نمایانگر تغییرات بار سطحی نانوزئولیت توسط سورفاکتانت کاتیونی HDTMA بوده که در نتایج مطالعات مربوط به اصلاح ماکروزئولیت با سورفاکتانت کاتیونی توسط دیگر محققین هم دیده می‌شود (۱۹، ۲۰).

#### اثر دوز بهینه نانوزئولیت بر حذف اسیدهیومیک

دوز بهینه نانوزئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی در این تحقیق  $0.2 \text{ g/l}$  تعیین شد (شکل ۳). با توجه به مطالعه چوتیا و همکاران در ژاپن که برای حذف آرسنیک آب از زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت استفاده کرده بودند که دوز بهینه زئولیت با ابعاد ماکرو را  $0.5$  تا  $1 \text{ g/l}$  به دست آوردند (۲۱). لین و همکاران دوز موثر زئولیت برای حذف هیومین را  $4 \text{ g/L}$  گزارش نمود که بیشتر از دوز جاذب در این مطالعه می‌باشد (۲۲). زیرا ابعاد جاذب در مقیاس نانو بوده و سطح جذب بیشتری نسبت به مقیاس ماکرو دارد (۲۰). همچنین بر اساس جدول ۳ دوز جاذب در بین فاکتورهای مورد بررسی به لحاظ اهمیت چهارمین فاکتور اثرگذار در حذف آلاینده مورد نظر بوده است.

#### اثر pH بر حذف اسیدهیومیک

یکی از فاکتورهای مهم pH می‌باشد که در این مطالعه مقادیر بهینه آن ۵ تعیین شد. با توجه به نیاز افزایش بار کاتیونی در محیط‌های آبی و افزایش قدرت جاذبه الکترواستاتیکی ایجاد شرایط اسیدی ضروری است، زیرا در pH نزدیک خنثی و  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  در حذف آلاینده‌های آلی با جاذب‌های اصلاح شده نیروی غالب واندروالس خواهد بود که وابسته به حضور دو گروه از ترکیبات آلی یعنی آلاینده‌ها و سورفاکتانت است، لذا نیاز است که pH به کمتر از  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  کاهش یابد (۲۳). مطالعه بارون و همکاران نیز موبد این نکته مهم

### اثر زمان تماس و سرعت هم زنی بر حذف اسیدهیومیک

زمان تماس و سرعت هم‌زنی در شرایط بهینه ۲ ساعت و ۲۵۰ دور در دقیقه به دست آمد که با نتایج مطالعات دیگر محققین همخوانی دارد. در مطالعه اردیم و همکاران که از ماکروزئولیت اصلاح‌شده و غشای مستغرق برای حذف اسیدهیومیک استفاده شد، زمان تماس بهینه بالای ۲ ساعت گزارش گردید (۲۶). زمان تماس در مطالعات زان و لین برای حذف اسیدهیومیک توسط ماکروزئولیت اصلاح‌شده بالای ۲ ساعت به دست آمد. دلیل بالابودن آن، حلالیت بالای مواد هیومیکی می‌تواند باشد که فرایند جذب را با کندی مواجه می‌سازد (۲۷،۲۲). در مطالعه لین و همکاران که از ترکیب زئولیت/کیتوزان اصلاح‌شده با سورفکتانت برای حذف اسیدهیومیک استفاده گردید، در زمان تماس ۲۴ ساعت راندمان حذف ۹۸ درصد به دست آمد و تشکیل لایه‌های دو گانه جذب و اثرات متقابل الکترواستاتیکی بین بارهای منفی اسیدهیومیک و بارهای مثبت زئولیت/کیتوزان اصلاح‌شده با سورفکتانت دلیل راندمان و زمان تماس بالا ذکر شده است (۲۲). با توجه به جدول ۳ این دو پارامتر طبق تجزیه و تحلیل نرم افزار Mini Tab از لحاظ الویت تاثیر در حذف اسیدهیومیک در رتبه‌های آخر قرار گرفته اند. ولی این به مفهوم بی تاثیر بودن زمان سرعت هم‌زنی نخواهد بود، زیرا که برای انجام واکنش حذف وجود این پارامترها با شرایط بهینه ضروری بوده است.

### اثر حذف اسیدهیومیک بر جذب ویژه اشعه ماورای بنفش (SUVA)

نانوزئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت کاتیونی در شرایط بهینه به نحو موثری  $UV_{254}$  را به عنوان شاخص اسیدهیومیک حذف می‌نماید و SUVA را به عنوان شاخص پتانسیل تشکیل محصولات ثانوی کلرینه گندزدایی (CBPs) به محدوده کمتر از استاندارد توصیه شده سوق می‌دهد که طبق استانداردهای

می‌باشد که بیشترین راندمان حذف آلاینده‌های آنیونی توسط زئولیت اصلاح‌شده با دوز مناسب دترجنت کاتیونی در  $pH_{zpc}$  به دست آمد، زیرا اندازه یون آلاینده برای جذب بر روی سطح زئولیت در این  $pH$  مناسب بوده و دارای بالاترین  $pK_a$  می‌باشد. بنابراین تغییرات اولیه و نهایی  $pH$  ناچیز و درصد حذف آلاینده موردنظر حداکثر مقدار ممکن بوده است ولی برای آلاینده‌های آلی ضرورت دارد که  $pH$  کاهش یابد. از معایب تغییر  $pH$  احتمال افزایش ناخالصی‌های آب می‌باشد (۲۴). بر اساس جدول ۳ مهمترین فاکتورهای اثرگذار بر حذف اسیدهیومیک نوع ماده، یعنی نانوزئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت با S/N بالا و  $pH$  به دست آمد.

مقادیر  $pH$  آب برای حذف بهینه اسیدهیومیک نیاز بود که در سه محدوده اسیدی، خنثی و قلیایی تنظیم گردد، با عنایت به ایجاد شرایط بهینه در  $pH$  اسیدی، که تحلیل به روش تاگوچی و نتایج تحقیقات دیگر محققین نیز لزوم آن را تایید نمود (۲۵)، بنابراین تغییرات  $pH$  ضروری بوده و اجتناب ناپذیر خواهد بود. در ابعاد ماکرو نیز کاربرد زئولیت اصلاح‌شده برای حذف آلاینده‌ها مشکل خاصی به لحاظ تغییر در مقادیر این فاکتورها ایجاد نمی‌نماید که در نتایج تحقیقات سویر و همکاران نیز بدان اشاره شده است (۲۶).

### اثر کدورت بر حذف اسیدهیومیک

در این مطالعه کدورت به عنوان پارامتر مستقل در طراحی آزمایش استفاده گردید مطابق شکل ۳ کدورت ۱۰ NTU اثر مهمتری در حذف اسیدهیومیک داشته و از لحاظ اهمیت طبق جدول ۲ در رتبه سوم بین هفت پارامتر انتخابی قرار دارد. در مطالعات دیگر کدورت به عنوان عامل اثرگذار در حذف اسیدهیومیک با زئولیت ذکر نشده است، اما در فرایند جذب وجود کدورت نسبتاً بالا می‌تواند باعث گرفتگی جاذب و کاهش کارایی آن گردد (۲۶،۲۲).

همچنین محققان کارایی کربن فعال و نانوتیوب‌های کربن را در حذف اسیدهیومیک ۸۵ درصد گزارش کرده‌اند، لذا نانوزئولیت اصلاح‌شده دارای ظرفیت جذب مناسبی بوده و باقیمانده ناچیزی بر جای می‌گذارد (۳۰،۲۹). همچنین نوع ماده موثر در حذف اسیدهیومیک بر اساس نسبت S/N طبق جدول ۳ با داشتن رتبه اول به عنوان مهمترین فاکتور به دست آمد.

### نتیجه گیری

این مطالعه نشان داد نانوزئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت کاتیونی در مقایسه با نانوکربن فعال و نانوزئولیت معمولی، می‌تواند پتانسیل خوبی در حذف اسیدهیومیک داشته باشد و حتی تحت شرایطی قادر است بالای ۹۹ درصد اسیدهیومیک را حذف نماید و نانوزئولیت اصلاح نشده به علت داشتن بار الکتریکی منفی در سطح خود نمی‌تواند آلاینده‌های دارای بار آنیونی را حذف نماید. نانوکربن فعال نیز به علت سبکی و ریز بودن توان جداسازی اسیدهیومیک را با راندمان بالا ندارد. همچنین نانوزئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت کاتیونی با داشتن توانایی بالا در حذف اسیدهیومیک قادر است شاخص SUVA را به مقادیر مجاز توصیه شده EPA برساند و از تولید CBPs پیشگیری نماید.

EPA ایالات متحده آمریکا کمتر از  $2\text{L/mg m}$  می‌باشد (۲۸). در کاربرد ماکروزئولیت اصلاح‌شده برای حذف اسیدهیومیک، مواد آلی محلول آب به علت آلی بودن سورفکتانت مورد استفاده جهت اصلاح زئولیت و افزایش نسبی DOC، تغییراتی دارد، یعنی علیرغم حذف اسیدهیومیک، مواد آلی محلول افزایش یافته و SUVA به مقادیر مجاز کاهش نیافته است که در مطالعات سویر و ونگ هم این مشکل دیده می‌شود و ناگزیر در کنار فرایند جذب توسط ماکروزئولیت از بسترهای غشایی یا فرایند انعقاد و لخته سازی نیز بهره گرفته اند که کارایی حذف بالایی داشته است، ولی خوشبختانه نانوزئولیت اصلاح‌شده با داشتن سطح ویژه بالا قادر به کاهش SUVA مطابق استاندارد EPA بوده و نیازی به کاربرد روش مکمل حذف مواد آلی محلول ندارد (۲۶،۱۲).

### اثر نانوکربن و نانوزئولیت بر حذف اسیدهیومیک

در این مطالعه برای غلظت‌های کمتر از  $50\text{ mg/L}$  پیش سازهای محصولات ثانویه کلرینه، بیشترین راندمان حذف اسیدهیومیک توسط نانوزئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت کاتیونی بالای ۹۹ درصد حاصل شد. ولی نانوزئولیت اصلاح نشده و نانوکربن فعال کارایی چندانی در حذف آلاینده مورد نظر نداشت. تحقیقات انجام شده با ماکروزئولیت اصلاح‌شده بیانگر کارایی حذف کمتر از ۸۰ درصد آنها در حذف اسیدهیومیک می‌باشد که DOC باقیمانده آنها نیز از مشکلات ثانویه ذکر شده است (۲۷،۲۶،۱۲).

### References

- 1- Nikolaou AD, Lekkas TD. The Role of Natural Organic Matter during Formation of Chlorination By products: A Review. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*. 2001;29(2-3):63-77.
- 2- Mohammadi A, Miri M, Ebrahimi A, Khorsandi H, Nemati S. Monitoring of THMs Concentration in Isfahan Water Distribution System and Zoning by GIS, a Case Study in the Center of Iran. *Iranian Journal of Health, Safety and Environment*. 2016;3(1):421-7.
- 3- Aghapour AA, Nemati S, Mohammadi A, Jahani H, Karimzadeh S. Removal of humic acid from water resources using Al and Fe salts during conventional coagulation. *Urmia medical journal*. 2016;27(3):240-7.
- 4- Calace N, Palmieri N, Mirante S, Petronio BM, Pietroletti M. Dissolved and particulate humic substances in water channels in the historic centre of Venice. *Water Research*. 2006;40(6):1109-18.

- 5- Chin A, Bérubé PR. Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process. *Water Research*. 2005;39(10):2136-44.
- 6- Dong Y, Wu D, Chen X, Lin Y. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010;348(2):585-90.
- 7- Weng Y-H, Li K-C, Chung-Hsieh LH, Huang CP. Removal of humic substances (HS) from water by electro-microfiltration (EMF). *Water Research*. 2006;40(9):1783-94.
- 8- Murray CA, Goslan EH, Parsons SA. TiO<sub>2</sub>/UV: Single stage drinking water treatment for NOM removal? *Journal of Environmental Engineering and Science*. 2007;6(3):311-7.
- 9- Singer PC, Bilyk K. Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin. *Water Research*. 2002;36(16):4009-22.
- 10- Fearing DA, Banks J, Guyetand S, Monfort Eroles C, Jefferson B, Wilson D, et al. Combination of ferric and MIEX® for the treatment of a humic rich water. *Water Research*. 2004;38(10):2551-8.
- 11- Lin C-F, Huang Y-J, Hao OJ. Ultrafiltration processes for removing humic substances: effect of molecular weight fractions and PAC treatment. *Water Research*. 1999;33(5):1252-64.
- 12- Wang S, Gong W, Liu X, Gao B, Yue Q. Removal of fulvic acids using the surfactant modified zeolite in a fixed-bed reactor. *Separation and Purification Technology*. 2006;51(3):367-73.
- 13- Water and wastewater company of Isfahan province. <http://www.abfaesfahan.ir/> [Internet]. 2016.
- 14- Mohammadi A, Bina B, Ebrahimi A, Hajizadeh Y, Amin MM, Pourzamani H. Effectiveness of nanozeolite modified by cationic surfactant in the removal of disinfection by-product precursors from water solution. *International Journal of Environmental Health Engineering*. 2012;1(1):9-14.
- 15- Eaton AD, Franson MA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, DC: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation. 2005.
- 16- Faraji M, Mehrizi EA, Sadani M, Karimaei M, Ghahramani E, Ghadiri K, et al. Isotherms and kinetics of lead and cadmium uptake from the waste leachate by natural and modified clinoptilolite. *International Journal of Environmental Health Engineering*. 2012;1(1):1-7.
- 17- Kesraoui Ouki S, Cheeseman CR, Perry R. Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 1994;59(2):121-6.
- 18- Ling L, Haiqing L, Xilin L, Xue Z. Experimental Study on Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal of the Eutrophic Water for Compound Modification Zeolite. *Non-Metallic Mines*. 2014;3:12-25.
- 19- Shih K. X-Ray Diffraction: Structure, Principles and Applications: Nova Science Publishers, Inc.; 2013.
- 20- Waghmare S, Arfin T, Rayalu S, Lataye D, Dubey S, Tiwari S. Adsorption behavior of modified zeolite as novel adsorbents for fluoride removal from drinking water: surface phenomena, kinetics and thermodynamics studies. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research*. 2015;4(12):4114-24.
- 21- Chutia P, Kato S, Kojima T, Satokawa S. Adsorption of As (V) on surfactant-modified natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;162(1):204-11.
- 22- Lin J, Zhan Y. Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites. *Chemical engineering journal*. 2012;200:202-13.
- 23- Kummert R, Stumm W. The surface complexation of organic acids on hydrous -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1980;75(2):373-85.
- 24- Mendoza-Barrón J, Jacobo-Azuara A, Leyva-Ramos R, Berber-Mendoza M, Guerrero-Coronado R, Fuentes-Rubio L, et al. Adsorption of arsenic (V) from a water solution onto a surfactant-modified zeolite. *Adsorption*. 2011;17(3):489-96.
- 25- Ding C, Yang X, Liu W, Chang Y, Shang C. Removal of natural organic matter using surfactant-modified iron oxide-coated sand. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;174(1-3):567-72.
- 26- Soyer E, Erdim E, Tasiyici S, Koyuncu I. Natural and modified zeolite utilization in submerged membrane reactor for potable water treatment. *Desalin Water Treat*. 2009;9(1-3):201-10.
- 27- Zhan Y, Zhu Z, Lin J, Qiu Y, Zhao J. Removal of humic acid from aqueous solution by cetylpyridinium bromide modified zeolite. *Journal of Environmental Sciences*. 2010;22(9):1327-34.

- 
- 28- Roccaro P, Korshin GV, Cook D, Chow CW, Drikas M. Effects of pH on the speciation coefficients in models of bromide influence on the formation of trihalomethanes and haloacetic acids. *water research*. 2014;62:117-26.
- 29- Chen JP, Wu S. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. *Journal of colloid and interface science*. 2004;280(2):334-42.
- 30- Yang S, Hu J, Chen C, Shao D, Wang X. Mutual effects of Pb (II) and humic acid adsorption on multiwalled carbon nanotubes/polyacrylamide composites from aqueous solutions. *Environmental science & technology*. 2011;45(8):3621-7.