

بررسی آثار ازون‌زنی در کاهش میزان ترکیبات آلی آب: مطالعه موردی تصفیه خانه آب

بیژن مدی^{۱*}، علیرضا بهرامیان^۲، سعید دهستانی اطهر^۳

۱- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی همدان

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی همدان

۳- استادیار مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۳/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۹/۱۳

پیام‌نگار: medi@hut.ac.ir

چکیده

در این پژوهش تأثیر ازون‌زنی بر حذف ترکیبات آلی طبیعی بخصوص کربن آلی کل آب طی یک دوره یک ساله فعالیت تصفیه خانه آب شهید بهشتی همدان بررسی شد. ازون‌زنی که مرحله اول گندزدایی در این تصفیه خانه است، نقش مؤثری بر حذف کربن آلی آب دارد، به طوری که می‌تواند در حدود ۶۰ درصد از کل کربن آلی آب را به مواد فرار تبدیل کند که مستقیماً از محیط آبی خارج می‌شوند. نتایج این تحقیق با اندازه‌گیری شاخص‌های کربن، ازون باقیمانده و سایر شاخص‌های عملیاتی از جمله آهنگ حجمی جریان آب، pH و قلیانیت، نشان داد که توانایی این واحد در حذف مواد کربنی آلی حتی بیشتر از توان واحد فلوکولاسیون (ضربان ساز) است. در مجموع، بر اساس نتایج به دست آمده مشخص شد که میزان حذف کربن آلی در این تصفیه خانه در حد استاندارد است.

کلیدواژه‌ها: تصفیه آب، ازون‌زنی، کربن آلی کل، گندزدایی، حذف کربن.

۱. مقدمه

توجه به شیوع بیماری‌های ناشی از عوامل بیماری‌زا مقاوم، اعمال مقررات سختگیرانه‌تری را بر کل فرایند تصفیه و بخصوص گندزدایی ایجاب کرده است [۲]. از سوی دیگر، خطر ایجاد محصولات جانبی گندزدایی^۱ (DBPs) همچون تری‌هالومتان‌ها^۲ (THMs) و هالو استیک اسیدها^۳ (HAAs)، که ممکن است برای سلامتی زیانبار و بخصوص سرطانزا باشند، مسئولان را بر آن داشته تا حد بالایی برای مصرف گندزداها بخصوص کلر در مقررات جدید تصفیه آب در نظر بگیرند [۳ و ۴].

تأمین آب سالم شرط بقا و تداوم تمدن بشری است و تصفیه آب در اغلب موارد ضروری است تا کیفیت آب در حد مطلوب حفظ شود. هدف از تصفیه آب شرب حذف عوامل بیماری‌زا و املاح زیانبار و بعضاً از بین بردن رنگ و بوی نامطلوب از آب است [۱]. در واحدهای تصفیه آب، امکانات متنوعی با درجه‌های مختلف کارایی برای رسیدن به کیفیت مطلوب آب در دسترس است. انواع روش‌های صافش، ته‌نشینی، گندزدایی و گستره گندزداها از این جمله به‌شمار می‌آیند.

* همدان، دانشگاه صنعتی همدان، گروه مهندسی شیمی

1. Disinfection Byproducts
2. Trihalomethanes
3. Haloacetic Acids

مشابه یا حتی بیشتر از خود ازون، همچون پروکسید و رادیکال هیدروکسیل نیز تشکیل می‌شوند که با وجود نیمه عمر کوتاه می‌توانند در توالی واکنش‌های انجام شده و فرایند گندزدایی نقش مهمی بازی کنند [۹].

شناسایی دقیق تمامی محصولات جانبی تشکیل شده در فرآیند ازون‌زنی امکان پذیر نیست. انتظار می‌رود برخی ترکیبات آلدئیدی چون فرمالدئید، استالدئید، گلی اکسال و متیل گلی اکسال از ازون‌سازی ترکیبات هیومیک به‌دست آیند [۱۰-۱۳]، که به طور کلی تولیدشان به بهبود حذف زیستی مواد آلی در مراحل پایین دستی تصفیه می‌انجامد، اما مشکلاتی چون رشد مجدد میکروبی در آب تصفیه شده را نیز به بار می‌آورد.

در زمینه تصفیه آب، اهداف اصلی از کاربرد ازون در حذف مواد آلی عبارتند از [۱۴]:

- حذف رنگ و جذب پرتوهای فرابنفش (UV)
 - افزایش کربن قابل تجزیه زیستی قبل از مراحل تجزیه زیستی
 - کاهش پتانسیل تشکیل محصولات جانبی گندزدایی از جمله تری هالو متانها
 - کاهش مستقیم کربن آلی از طریق معدنی‌سازی
- معدنی‌سازی مستقیم ترکیبات آلی، یعنی تبدیل آنها به کربن دی اکسید و آب به ندرت گزارش شده است، و به نظر نمی‌آید که روشی اقتصادی در حذف مواد آلی از آب باشد زیرا معمولاً به دوز بالای ازون احتیاج است. اما میزان پیشرفت واکنش‌های مرتبط با معدنی‌سازی مستقیم، تابع نوع مواد آلی موجود در آب نیز هست [۷]، و این مسئله‌ای است که در این مطالعه درباره آن تحقیق شده است.

به منظور جلوگیری از تشکیل ترکیبات آلی هالوژنه در حد خطرناک، میزان لازم حذف TOC از آب خام مصرفی، با توجه به قلیائیت آب (برحسب CaCO_3) مشخص شده است [۱۵]. در جدول (۱)، براساس میزان "تصفیه پذیری" آب‌های مختلف، به نقل از مقررات ایالت تگزاس این مقادیر فهرست شده‌اند. حذف TOC عموماً با افزایش قلیائیت آب دشوارتر می‌شود. در آب‌هایی با قلیائیت بالاتر حذف TOC تنها با افزودن منعقدکننده ممکن نیست. به علاوه، حذف TOC با کاهش میزان TOC دشوارتر می‌شود، زیرا احتمال پیوستن ذرات به یکدیگر و تشکیل لخته کمتر است. در صورتی که در یک واحد

با توجه به مشکلات اخیر، گزینه‌های جدیدی نیز، به عنوان راه‌حل، به جای کلر برای گندزدایی مطرح شده‌اند که ازون یکی از بهترین گزینه‌ها به‌شمار می‌آید [۵]. ازون اکسنده‌ای قوی به‌شمار می‌آید که با هزینه‌ای معقول قابل تهیه است و می‌توان آن را مستقل یا در ترکیب با سایر روش‌های گندزدایی به‌کار گرفت. افزون بر این، کاربرد ازون محدود به تصفیه آب شرب نیست و در تصفیه فاضلاب شهری و پساب‌های صنعتی نیز بسیار مؤثر است.

یکی از دلایل توجه به ازون از این قرار است که غیر از یون‌های بُرمات، تاکنون غلظت هیچ ماده زیانبار دیگری در ارتباط با گندزدایی با ازون محدود نشده است [۶]. البته در مورد آلدئیدها و بخصوص فرمالدئید باید گفت که بعید به نظر می‌رسد طی واکنش‌های ازون‌سازی غلظت این ماده به حدی برسد که برای سلامتی زیانبار باشد [۷].

کلر به عنوان یک گندزدای ارزان و قابل دسترس هنوز در سطح جهان از بیشترین کاربرد برای تصفیه آب برخوردار است. این ماده می‌تواند در غلظت‌های کم آلودگی، کاملاً مؤثر عمل کند. هر چند باقی‌گذاشتن محصولات جانبی گندزدایی از مضرات مصرف این ماده به‌شمار می‌آید [۸]. توجه به ازون به عنوان یک جایگزین مناسب، بخصوص با دو هدف کاهش تولید محصولات جانبی گندزدایی و مهار عوامل بیماری‌زای مقاوم همچون ویروس‌ها، ژیاودیال^۱ و کریپتوسپوریدیوم پارووم^۲ همچنان بیشتر می‌شود. رویه‌مرفته، اهداف مصرف ازون به جای کلر و مواد مشابه و یا به همراه آنها عبارتند از:

- نافع‌السازی موجودات مزاحم (مثل جلبکها) یا ریزاندامگانه‌های بیماری‌زای مقاوم
- کاهش پتانسیل تشکیل ترکیبات آلی هالوژنه
- حذف مواد عامل بو، طعم و رنگ
- بهبود انعقاد/تشکیل لخته (و سپس صافش)

ازون اکسنده‌ای بسیار قوی است، به طوری که می‌تواند بسیاری از مواد آلی و معدنی را به حالات اکسایش بالاتر تبدیل کند. بر اثر واکنش ازون با مواد آلی طبیعی^۳ (NOM) مولکولهای بزرگ شکسته و طیف وسیعی از مولکولهای کوچکتر اکسیژن‌دار تشکیل می‌شوند. باید گفت که در نتیجه واکنش ازون ترکیباتی با قدرت گندزدایی

1. *Giardia*
2. *Cryptosporidium Parvum*
3. Natural Organic Matter

تصفیه نتوان به میزان مورد نظر از حذف TOC رسید، استانداردها شرایط دیگری جز مندرجات جدول (۱) را نیز پیشنهاد کرده‌اند [۱۶].

جدول ۱. درصد حذف TOC لازم براساس استاندارد EPA با اقتباس از مقررات ایالت تگزاس [۱۶].

قلیائیت آب خام (بر حسب CaCO ₃ mg/L)			TOC در آب خام (mg/L)
>۱۲۰	۶۰-۱۲۰	۰-۶۰	
٪۱۵/۰۰	٪۲۵/۰۰	٪۳۵/۰۰	۲,۰ ≤ TOC ≤ ۴,۰
٪۲۵/۰۰	٪۳۵/۰۰	٪۴۵/۰۰	۴,۰ ≤ TOC ≤ ۸,۰
٪۳۰/۰۰	٪۴۰/۰۰	٪۵۰/۰۰	TOC ≥ ۸,۰

کلیه فرمولها به صورت تابعی از دما ارائه شده‌اند [۱۷]. در این تحقیق مطالعه‌ای میدانی بر آثار ازون بر حذف مواد کربنی آب در تصفیه خانه آب شهید بهشتی همدان انجام شده است؛ به این ترتیب که طی یک سال آبی، میزان ازون باقیمانده^۱ و معیارهای کربنی کل کربن آلی^۲ (TOC)، کربن غیرآلی^۳ (IC) و کل کربن^۴ (TC) مورد سنجش و ارزیابی قرار گرفته‌اند. در مطالعات گذشته میزان معدنی سازی ترکیبات مختلف از جمله هیومیک اسید، آیلین، کلروفیل، اگزالیک اسید و حذف TOC توسط ازون‌زنی در شرایط مختلف بهره‌برداری بررسی شده‌اند [۱۹ و ۲۰].

۲. شرح مواد، تجهیزات و آزمایشها

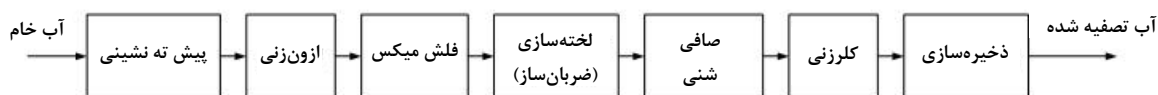
۲-۱ مکان اندازه‌گیری

تصفیه خانه آب شهید بهشتی در ۵ کیلومتری مرکز شهر همدان واقع است. عمده آب ورودی این تصفیه خانه از سد اکباتان و سد آبشینه تأمین می‌شود، هرچند که در برخی فصل‌ها از رودخانه‌های فصلی نیز برای تغذیه تصفیه خانه استفاده می‌شود. حداکثر ظرفیت تصفیه‌خانه ۳۶۰۰ متر مکعب بر ساعت، و ظرفیت متوسط آن در سالهای ۹۲ و ۹۳ که این مطالعه انجام شد، ۱۹۰۰ متر مکعب بر ساعت بوده است. مراحل اصلی فرایند تصفیه آب در این واحد را در شکل (۱) مشاهده می‌کنید.

در ایران برای اولین بار در سال ۱۳۷۷، به دلیل افزایش روز افزون آلودگی‌های رودخانه کارون در استان خوزستان که سبب ایجاد بوی نامطبوع آب رودخانه شده بود، تصمیم گرفته شد تجهیزات ازون‌زنی در تصفیه خانه شماره یک شهر اهواز نصب و بهره‌برداری شود، که چندان موفقیت‌آمیز نبود. پس از آن تصفیه‌خانه باباشیخ علی اصفهان و شهید بهشتی همدان از ازون به منظور تصفیه آب شهری بهره بردند. پروژه ساخت تصفیه‌خانه شهید بهشتی از سال ۱۳۸۲ آغاز شد و در سال ۱۳۸۴ بهره‌برداری اولیه از آن تحقق یافت.

علاوه بر قلیائیت، سایر پارامترهای کیفی آب چون دما، pH و املاح معدنی بر ازون‌زنی تأثیر می‌گذارند. مانند واکنش همه‌گندزداها، سرعت واکنشهای اکسایش با افزایش دما افزایش می‌یابد و از این‌رو در دماهای بالاتر به میزان کمتری از دوز ماده اکسنده برای گندزدایی و یا برای واکنش با مواد آلی نیاز است. بخصوص، در استاندارد EPA کلیه مقادیر لازم گندزدایی بر حسب دما (به عنوان پارامتر کیفی آب) و هیدوردینامیک مخزن تماس دهنده (حاصلضرب غلظت در زمان تماس (CT)) ارائه شده‌اند [۱۷]، اما همانطور که در بالا یاد کردیم، تابعی برای حذف TOC نسبت به دما داده نشده است.

از سوی دیگر، برای اثر pH تعابیر و فرض‌های مختلف و بعضاً متناقضی حتی در استانداردها ارائه شده‌اند. در پاره‌ای مدارک EPA برای سطوح مختلف pH، به‌طور کیفی دوزهای مختلفی از ازون برای گندزدایی مطرح شده است. pH های بالاتر تجزیه‌ی ازون را تسهیل می‌کنند که این امر ناشی از افزایش تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل است؛ در حالی که pH های پایین‌تر (کمتر از ۷) آهنگ تجزیه ازون را کند می‌کنند که این امر به افزایش غلظت ازون مولکولی می‌انجامد [۱۸]. اما در استاندارد EPA برای گندزدایی در محدوده pH دقیقاً ۶ تا ۹ تابعیت مشخص از pH مطرح نشده و



شکل ۱. نمودار مراحل تصفیه آب در تصفیه خانه شهید بهشتی.

1. Residual Ozone

2. Total Organic Carbon

3. Inorganic Carbon

4. Total Carbon

تصفیه‌خانه شهید بهشتی همدان جمع آوری شد. با توجه به اهمیت میزان کربن در واکنش با ازون و کلر که به تشکیل محصولات جانبی گندزدایی می‌انجامد، اولین نقطه نمونه‌گیری ورودی به مخزن تماسگر اختیار شد. بنابراین، در اولین ماه بررسی میزان کربن (آبان ماه ۹۲) نقاط نمونه‌گیری عبارت بودند از ورودی مخزن تماسگر، خروجی مخزن تماس دهنده، خروجی فلش میکسر و خروجی ضربان‌ساز.

با بررسی نتایج مشخص شد که همه انواع شاخص‌های کربن تغییرات ناچیزی در دو مرحله نهایی یعنی فلش میکسر و ضربان‌ساز دارند، بنابراین با توجه به محدودیت تعداد نمونه‌گیری‌ها، تصمیم گرفته شد فلش میکسر از مجموعه نقاط نمونه‌گیری حذف و صافی شنی اضافه شود. بنابراین از آذر ۹۲ تا تیر ۹۳ نقاط نمونه‌گیری عبارت بودند از قبل از مخزن تماسگر، بعد از مخزن تماس‌دهنده، خروجی ضربان‌ساز و خروجی صافی شنی. به علاوه، در ماه‌های مرداد و شهریور ۹۳ علاوه بر نقاط یادشده در بالا، از نقطه ورود آب خام نیز نمونه برداری شد.

۴. مواد و روش‌های اندازه‌گیری

عمده روش‌های اندازه‌گیری ازون محلول در آب برحسب سنجش خواص نوری نمونه در حضور معرف است که همه باید بلافاصله و در محل انجام شود. اما برای اندازه‌گیری کربن آلی با توجه به نافرار بودن بخش عمده این مواد، امکان انجام آزمایشها در زمان و مکان دیگر وجود دارد؛ البته به شرط آنکه نمونه در شرایط مناسب (دمای پایین، دور از نور و مواد مزاحم) نگهداشته شود.

۴-۱ اندازه‌گیری ازون باقیمانده

ازون باقیمانده پارامتر تأثیرگذاری در انجام این تحقیق است. بنابراین، این پارامتر با دقت زیادی اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری میزان ازون باقیمانده باید در محل انجام شود، زیرا امکان حفظ نمونه برای انجام آزمایش در زمان یا محیط دیگر وجود ندارد. به منظور اندازه‌گیری ازون باقیمانده، از دستگاه ازون‌سنج قابل حمل پالین تست 043 PTS استفاده شد. محدوده اندازه‌گیری دستگاه ازون‌سنج ۰/۱ تا ۳ mg/L است. اصول کار دستگاه برپایه سنجش شدت رنگ نمونه در حضور معرف ازون، یعنی DPD4، استوار است

در واحد ازون‌زنی تصفیه‌خانه شهید بهشتی از روش تولید ازون از طریق جرقه الکتریکی در ولتاژ بالا استفاده می‌شود. این واحد دارای سه دستگاه مولد ازون ساخت شرکت ازنیا^۱ است که هر یک توان تولید ۴/۹ کیلوگرم بر ساعت ازون با استفاده از هوا به عنوان خوراک ورودی را دارد. بنابراین، در شرایط عادی به ازای هر متر مکعب آب ورودی در حدود ۸ گرم ازون تزریق می‌شود که البته با توجه به محدودیت انتقال جرم، حد انحلال ازون در آب و تجزیه آن، مقدار اندازه‌گیری شده به عنوان ازون باقیمانده به مراتب کمتر از این مقدار است. در واقع مقدار مورد نیاز ازون را پارامتر CT تعیین می‌کند که به طور نمونه مقدار ۰/۴ mg/L به ازای زمان تماس ۵ دقیقه توصیه شده است [۲۱].

۳. روش مطالعه

نمونه‌برداری‌ها با توجه به زمان تأمین تجهیزات آغاز شد، اگرچه به دلیل طول مدت نمونه‌گیری‌ها یک سال آبی کامل، یعنی ابتدای بارش‌های پاییزی سال ۹۲ تا انتهای شهریور ۹۳ (شامل فصول سرد و گرم سال) در تحقیق آمده‌اند. آنالیز ازون و نمونه‌گیری‌های کربن به طور متوسط یک بار در هر ماه و منحصرأ توسط مجریان تحقیق انجام شده است.

آنالیز نمونه‌های کربن آب در مهرماه و دی‌ماه ۹۲ مقدور نشد. بنابراین، اطلاعات مربوط به این دو ماه، به ترتیب، از طریق برون‌یابی خطی ماه‌های آبان و آذر و میان‌یابی خطی دو ماه آذر و بهمن تکمیل شد. باید گفت که خوشبختانه این دو ماه در محدوده زمانی تغییرات شدید کیفیت آب قرار ندارند.

۳-۱ نمونه‌برداری برای ازون باقیمانده

با توجه به اثر ازون بر عملکرد مراحل تصفیه پایین دستی، آنالیز ازون در خروجی مخزن تماس دهنده، خروجی فلش میکسر و خروجی زلال‌ساز ضربان‌ساز انجام شد. بعد از نقطه سوم غلظت ازون در اغلب موارد پایین‌تر از مقدار قابل تشخیص توسط دستگاه ازون‌سنج قابل حمل بود.

۳-۲ نمونه برداری برای سنجش شاخصهای کربن

برای اندازه‌گیری میزان کربن، نمونه‌های آب از نقاط مختلف

1. Ozonia

چارچوب دو روش استاندارد ۵۳۱۰B و ۵۹۱۰ برای آنالیز میزان کربن موجود در آب انجام شد. همانطور که در بالا شرح داده شد، روش ۵۳۱۰B همان روش به کار رفته در دستگاه Skalars است. در روش ۵۹۱۰ آنالیز محتوای کربن با بهره‌گیری از دستگاه طیف-نورسنج Hach DR5000 بر اساس روش رنگ سنجی انجام شد. به منظور مقایسه دقت نتایج در یک محدوده اطمینان بخش مناسب، هر دو روش آزموده شد، که جزئیات آن در بخش نتایج ارائه شده است.

۴-۳ ثبت سایر پارامترها

اطلاعات کمکی، مانند آهنگ حجمی آب، دمای آب، کدورت، قلیائیت و pH از دفاتر یادداشت‌های روزانه تصفیه‌خانه و داده‌های آزمایشگاه اداره آب و فاضلاب گزارش شده است. در صورتی که پارامترها طی ساعتهای نمونه‌گیری تغییرات پر دامنه‌ای داشته‌اند. از متوسط دست کم سه داده استفاده شده است. باید گفت که هر مرتبه نمونه‌گیری حدود ۲ ساعت طول می‌کشد.

۵. نتایج

در این بخش نتایج حاصل از اندازه‌گیری ازون باقیمانده، آنالیز شاخصهای کربن و سایر پارامترهای مهم و مرتبط در تصفیه‌خانه شهید بهشتی، از مهرماه ۱۳۹۲ تا شهریور ۱۳۹۳ ارائه شده است. مقایسه‌ای کمی نیز بین دو روش استاندارد ۵۳۱۰B و ۵۹۱۰ به عمل آمد تا دقت دو روش بررسی شود.

۵-۱ ازون باقیمانده

در شکل (۲) تغییرات غلظت ازون باقیمانده در طول مراحل تصفیه طی ماه‌های نمونه‌گیری را مشاهده می‌کنید. با توجه به این شکل، می‌توان پی برد که ازون در طول فرایندهای تصفیه در محیط آبی به سرعت ناپدید می‌شود. هرچند شواهد نشان می‌دهند که حتی در غلظت کم، وجود ازون در فرایندهای پایین دستی به نحو مشهودی بر کنترل رشد جلبک‌ها اثر می‌گذارد. دلیل این استدلال رشد شدید جلبک در ماه‌های پایانی این تحقیق است که طی آن دوره دوز ازون به شدت کاهش یافته است.

باید گفت که مقدار ازون باقیمانده طی دوره اندازه‌گیری تقریباً به طور مرتب در حال کاهش بوده است، اگرچه غلظت ازون در گاز

که به صورت قرص است و در هنگام اندازه‌گیری به نمونه اضافه می‌شود، رنگ نمونه باید با یک نمونه شاهد مقایسه شود. نمونه شاهد، نمونه‌ای از همان آب مورد مطالعه است که معرف به آن اضافه نشده است. از این نمونه برای مدرج کردن دستگاه استفاده می‌شود.

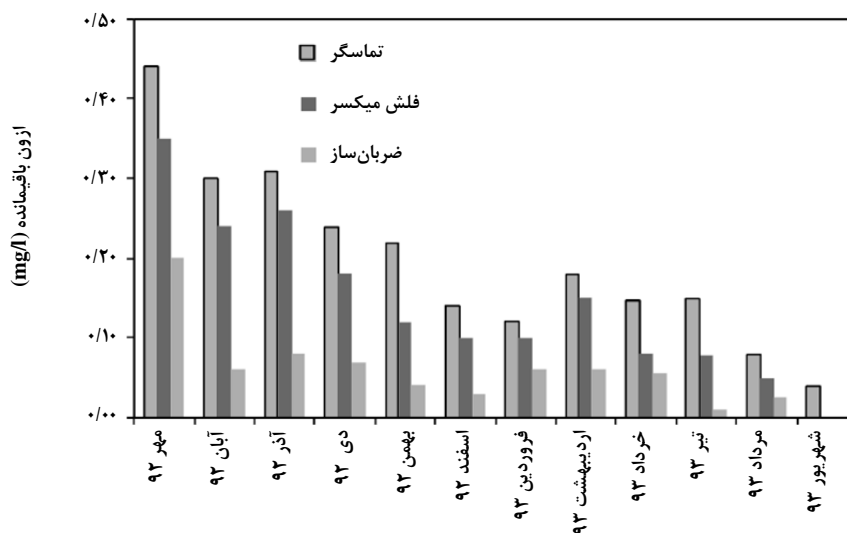
۴-۲ اندازه‌گیری شاخصهای کربن

برای نمونه برداری آب، از ظروف شیشه‌ای نمونه‌گیری تصفیه‌خانه بهره گرفته شد. تمام نمونه‌ها از عمقی در حدود ۳۰ سانتیمتری آب جمع‌آوری شدند. نقطه نمونه‌گیری در محلی اختیار شد که جریان به میزان کافی وجود داشته باشد. در عین حال، از نقاط شدیداً آشفته نمونه‌گیری صورت نگرفت. برای نگهداری و جابجایی نمونه‌ها، از ظروف شیشه‌ای تیره با در پلاستیکی کاملاً آببندی شده در حجم‌های مختلف (۲۵ mL تا ۵۰ mL) استفاده شد. قبل از نمونه‌گیری، ظروف نگهداری نمونه دست کم دو مرتبه با نمونه آبکشی شدند. ظروف به طور کامل از نمونه پر شدند تا فضایی برای هوا باقی نماند. باید گفت که برای بررسی صحت اندازه‌گیریها، تعدادی نمونه شاهد از آب بدون یون (هدایت کمتر از $1 \mu\text{S/cm}$) بدون نشانه متمایز ساز به آزمایشگاه تحویل داده و مشخص شد که میزان شاخص‌های کربن آن بسیار ناچیز است.

نمونه‌ها پس از جمع‌آوری در یخچال، در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شدند. به دلیل بعد مسافت، زمان انجام آنالیز معمولاً بین ۲ تا ۳ هفته پس از نمونه‌گیری بود. با مطالعه منابع مشخص شد که دما و زمان نگهداری نمونه در حد یادشده، و نیز تکانهای ناشی از حمل و نقل، بر آنالیز TOC تأثیری ندارد [۲۲].

آنالیز نمونه آبان در مرکز تحقیقات بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کردستان در دستگاه Skalars TOC/TN Analyzer انجام شد. روش به کار رفته در این دستگاه، با دو استاندارد EPA ۴۱۵/۱ و روش استاندارد ۵۳۱۰B و تعداد دیگری استانداردهای معروف برای آنالیز TOC سازوکار و منطبق است. اصول کار این دستگاه بر پایه احتراق کلیه مواد آلی در دمای زیاد در حضور کاتالیست، و تبدیل آنها به کربن دی‌اکسید استوار است. باید گفت که کلیه مواد شیمیایی به کار رفته ساخت کارخانه مرک و از درجه آنالیز بوده‌اند.

آنالیز سایر نمونه‌ها در پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای و در



شکل ۲. تغییرات میزان ازون باقیمانده در طول واحدهای تصفیه‌خانه در طی ماه‌های اندازه‌گیری.

تغییر در میزان کربن آب، پس از فرایند ازون‌زنی اتفاق می‌افتد، اگرچه این تغییر در کل کربن (TC) و کربن آلی (TOC) مشهود است. یکی از نکات مهم از این قرار است که در ماه‌های آبان تا اسفند، میزان کربن غیر آلی (IC) پس از مرحله ازون‌زنی اندکی افزایش یافته و سپس با شیب کم در طول تصفیه‌خانه کاهش می‌یابد. این مشاهدات نشان می‌دهند که در مرحله ازون‌زنی احتمالاً بخشی از کربن به صورت مستقیم معدنی‌سازی شده است (به کربن دی‌اکسید و یا به ترکیباتی چون نمک‌های کربنیک اسید تبدیل شده است). البته کاهش شدید کل کربن (TC) بعد از مرحله ازون‌زنی نشان‌دهنده آن است که ظاهراً بخشی از کربن به‌طور کلی از محیط آب خارج شده و این عمل نه از طریق صافش یا جذب، بلکه به صورت خروج گاز از آب محتمل است.

از سوی دیگر، میزان TOC پس از یک کاهش شدید در مرحله ازون‌زنی روندی نوسانی دارد. در مرحله فلش میکسر، احتمالاً به دلیل رشد جلبکها، سطح TOC در آب اندکی افزایش می‌یابد. چون این روند در بسیاری از ماه‌های نمونه‌گیری مشاهده شده است، احتمال مشاهده این پدیده بر اثر خطای اندازه‌گیری پایین است.

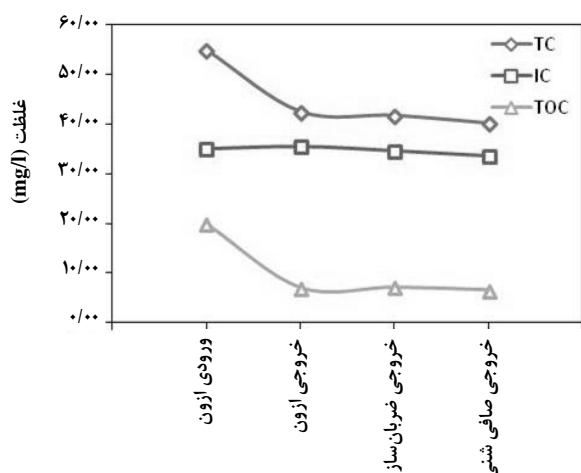
عدم کاهش چشمگیر TOC در مراحل فلش میکسر تا انتهای صافش شنی، نشان می‌دهد که این مراحل کارایی چندانی در حذف مواد آلی ندارند، اگرچه در بعضی منابع نقش انعقاد و لخته‌سازی در حذف مواد آلی تصریح شده، اما از سوی دیگر نقش پیش ازون‌زنی در حذف یا کاهش چنین موادی ناچیز شمرده شده است که این امر با

غنی تزریق شده، آهنگ حجمی ورودی تصفیه‌خانه، کدورت و سایر عوامل مشهود، جملگی رفتاری نوسانی دارند و هیچ‌یک از عوامل یا ترکیب آنها نمایانگر منطقی دلیل این کاهش نیست. البته، بنابر تصمیم مدیریت تصفیه‌خانه، آهنگ حجمی تنظیمی ژنراتور از اواسط مرداد ماه به دلیل مشکلات انتقال گرما کاهش یافت تا از آسیب رسیدن به تجهیزات جلوگیری شود. بنابراین، خود این عامل می‌تواند نشانگر اشکال فنی در تجهیزات تولید ازون باشد که به کاهش میزان ازون باقیمانده انجامیده است.

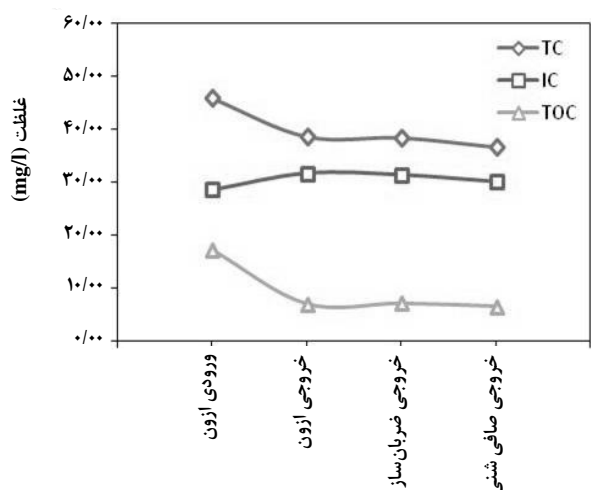
۵-۲ شاخصهای کربن

نتایج اندازه‌گیری شاخصهای کربن در آبان ۹۲ را در شکل (۳) مشاهده می‌کنید. مطابق این شکل، همه انواع شاخص‌های کربن در دو مرحله انتهایی، یعنی فلش میکسر و ضربان‌ساز، از تغییرات ناچیزی برخوردارند، بنابراین همانطور که قبلاً اشاره شد، فلش میکسر از مجموعه نقاط نمونه‌گیری حذف، و در ماه‌های بعدی خروجی صافی شنی به نقاط نمونه‌گیری اضافه شد. البته، در ماه‌های مرداد و شهریور ۹۳، علاوه بر ورودی مخزن تماسگر، خروجی مخزن تماسگر، خروجی ضربان‌ساز و خروجی صافی شنی، از نقطه ورود آب خام نیز نمونه برداری شد.

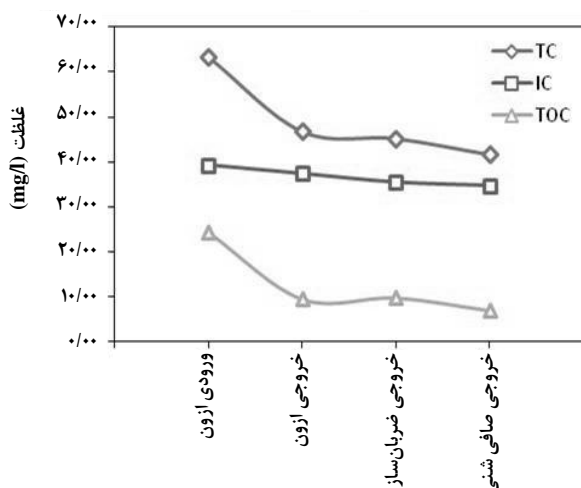
به دلیل تعدد شکلها، تنها تغییرات شاخص‌های کربن در ماه‌های مهم در شکل‌های (۳) تا (۸) نشان داده شده‌اند، اما جدول کاملتری از نتایج در پیوست الف آمده است. در کلیه این نمودارها، بیشترین



شکل ۴. تغییرات شاخص‌های کربن در مکانهای نمونه‌گیری در آذرماه ۹۲.



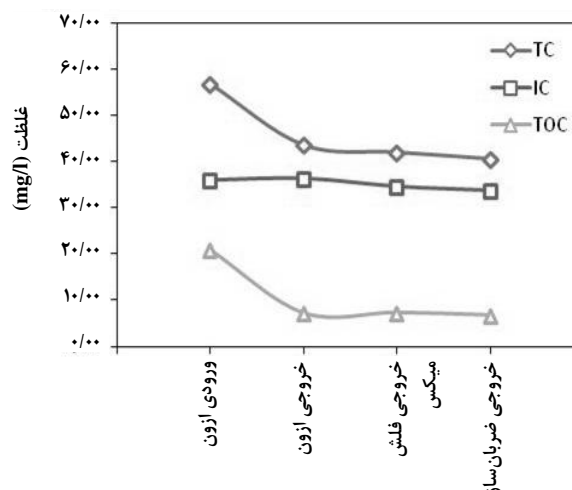
شکل ۵. تغییرات شاخص‌های کربن در مکانهای نمونه‌گیری در اسفند ماه ۹۲.



شکل ۶. تغییرات شاخص‌های کربن در مکانهای نمونه‌گیری در فروردین ماه ۹۳.

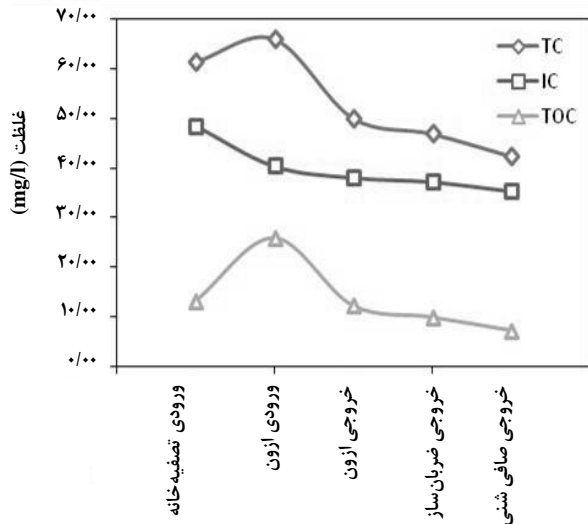
مشاهدات ما تناقض دارد [۲۳]. توجیه چنین تفاوتی می‌تواند اختلاف ترکیب مواد آلی موجود در آب تصفیه‌خانه با موارد گزارش شده باشد. مثلاً، ترکیبات آلی غیرهومیومیک که وزن مولکولی کمی دارند ممکن است از طریق آزون به طور مستقیم تجزیه شوند. از سوی دیگر، آبی که عمده ترکیبات آلی آن اسید هومیومیک باشد، در فرایند انعقاد قابلیت تصفیهٔ بهتری دارد (تا ۷۰٪ کاهش مواد DOC) [۲۴]. باید گفت که اگر در مرحله انعقاد، نمک‌های آلومینیم در مقدار کم افزوده شوند، به انعقاد منجر نمی‌شوند. تنها زمانی که این نمک‌ها در مقدار زیاد افزوده شوند، با یونهای OH⁻ یا بی‌کربنات‌ها و کربنات‌ها واکنش می‌دهند و هیدروکسیدهای نامحلول (Al(OH)₃) تولید می‌کنند [۲۵]. بی‌کربنات‌ها و کربنات‌ها بخشی از کربن غیرآلی آب (IC) هستند. همانطور که قبلاً اشاره شد، کربن غیرآلی طی مراحل تصفیه تغییرات چندانی نمی‌کند. بنابراین، به نظر می‌آید مقدار مواد منعقدکننده اضافه شده در فلش میکسر به میزانی نیست که به حذف کربن غیر آلی آب انجامد.

نکته مشهود در نتایج تیرماه تا شهریورماه ۹۳، افزایش شدید TOC بعد از پیش‌ته‌نشینی است. این موضوع می‌تواند به علت رشد جلبک و نیز افزودن جریان شستشوی معکوس صافی‌ها به ورودی این مرحله باشد. مشاهدات محلی عامل دوم را مهمتر می‌داند، زیرا کدورت جریان برگشتی یادشده بسیار بالاست. به هر شکل، با حذف جریان یادشده می‌توان به اثر هریک از عوامل یادشده در بالا در افزایش TOC پی برد.

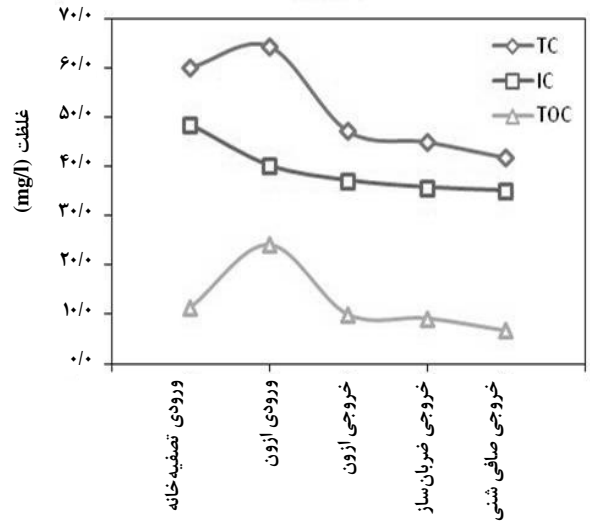


شکل ۳. تغییرات شاخص‌های کربن در مکانهای نمونه‌گیری در آبان‌ماه ۹۲.

1. Dissolved Organic Carbon



شکل ۸. تغییرات شاخص‌های کربن در مکان‌های نمونه‌گیری در شهریورماه ۹۳.



شکل ۷. تغییرات شاخص‌های کربن در مکان‌های نمونه‌گیری در مرداد ماه ۹۳.

جدول ۲. خلاصه نتایج و محاسبه درصد لازم و حقیقی حذف TOC.

درصد حقیقی حذف	درصد لازم حذف***	TOC خروجی از صافی شنی (mg/L)	TOC ورودی به مخزن تماسگر (mg/L)	قلیائیت* (CaCO ₃ mg/L)		ماه
				خروجی	ورودی	
۶۸/۰	۳۰	۶/۹۳	۲۲/۰۱	-	-	مهر ۹۲
۶۷/۸	۳۰	۶/۷۴**	۲۰/۹۲	۱۳۶	-	آبان ۹۲
۶۷/۰	۳۰	۶/۵۵	۱۹/۸۳	۱۳۲	۱۴۰	آذر ۹۲
۶۵/۲	۳۰	۶/۵۲	۱۸/۷۶	۱۳۶	-	دی ۹۲
۶۳/۳	۳۰	۶/۴۹	۱۷/۶۸	۱۴۰	-	بهمن ۹۲
۶۲/۱	۳۰	۶/۵۵	۱۷/۳	۱۳۶	-	اسفند ۹۲
۷۱/۵	۳۰	۶/۹۱	۲۴/۲۱	۱۳۲	-	فروردین ۹۳
۶۸/۸	۴۰	۶/۷۵	۲۱/۶۴	-	-	اردیبهشت ۹۳
۶۶/۴	۴۰	۶/۶۸	۱۹/۹۱	۹۶	۹۶	خرداد ۹۳
۷۱/۰	۴۰	۶/۸	۲۳/۴۷	۱۰۰	-	تیر ۹۳
۷۱/۸	۴۰	۶/۸۳	۲۴/۲	۹۶	-	مرداد ۹۳
۷۲/۴	۴۰	۷/۱۲	۲۵/۷۶	۱۰۰	-	شهریور ۹۳

* با استفاده از اطلاعات آزمایشگاه اداره آب و فاضلاب، مینا خروجی یا متوسط دو ماه در صورت نبودن ورودی.

** براساس خروجی ضربان‌ساز به دلیل نبود داده در خروجی صافی شنی

*** محاسبه بر اساس جدول ۱ انجام شده است.

۳-۵ بررسی میزان حذف TOC

با توجه به مطالب ذکر شده در مقدمه، میزان لازم حذف TOC به صورت نسبی و برحسب اختلاف بین نقطه ورودی و نقطه خروجی بیان می‌شود. نقطه ورود باید هر نقطه‌ای قبل از اضافه شدن مواد شیمیایی باشد. از سوی دیگر، نقطه خروج باید هر نقطه‌ای بعد از ته‌نشینی (بعد از انعقاد) باشد. این نقطه می‌تواند بعد از صافی شنی هم در نظر گرفته شود [۱۶]. با توجه به اندازه‌گیری TOC در ورودی به مخزن تماسگر ازون در اغلب ماه‌های مورد بررسی، این نقطه مبنای محاسبه مقدار ورودی TOC قرار گرفت. از سوی دیگر، نقطه نمونه‌گیری بعد از صافی شنی به عنوان نقطه خروج در نظر گرفته شد. بر اساس اندازه‌گیری در این دو نقطه درصد حذف TOC در ماه‌های مختلف محاسبه و در جدول درج شده است. با توجه به این جدول، معلوم است که هرچند وضعیت حذف کلیات آب مطلوب نیست (خود کلیات کمتر از حد مطلوب یعنی ۲۰۰ واحد است)، اما کارایی تصفیه‌خانه از نظر حذف TOC بهتر از شرایط مورد نظر استاندارد است.

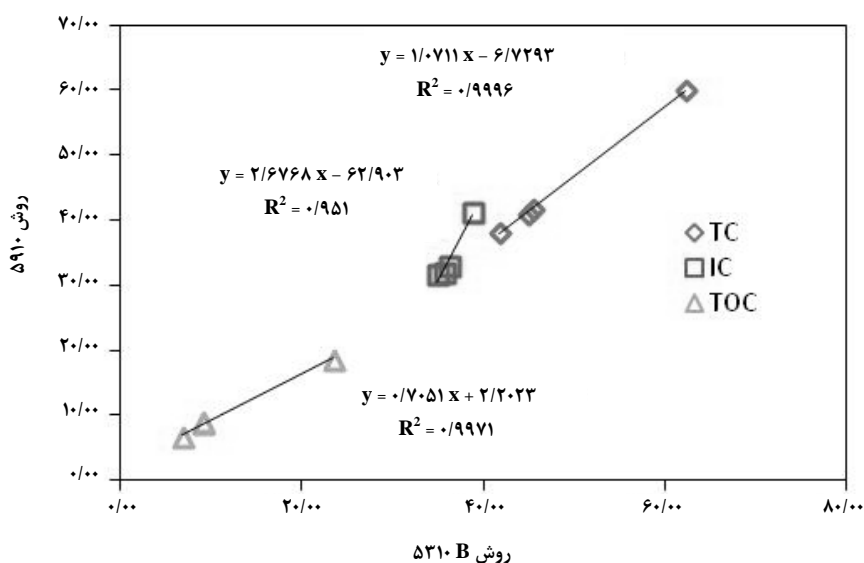
۴-۵ مقایسه روشهای آنالیز شاخصهای کربن

به منظور بررسی دقت نتایج حاصل از دو روش مختلف آنالیز شاخصهای کربن آب، داده‌های تیرماه توسط دو روش استاندارد ۵۳۱۰B و ۵۹۱۰ تحلیل شد. مطابق شکل (۹)، برای TOC و TC

رابطه‌ای خطی بین نتایج دو روش برقرار است که این خاصیت امکان پیش‌بینی نتایج یک روش را با داشتن نتایج روش دیگر مقدور می‌سازد. از سوی دیگر، وجود این رابطه خطی صحت نتایج را تأیید می‌کند.

۶. نتیجه‌گیری کلی

در این پژوهش مطالعه‌ای بر آثار ازون در حذف کربن آب، بخصوص کربن آلی کل (TOC) در واحد ازون زنی تصفیه‌خانه شهید بهشتی آب طی مدت یک سال آبی انجام شد. با وجود آن‌که هدف اولیه استفاده از ازون معدنی سازی مواد آلی نیست، در این پژوهش مشخص شد که به علت ترکیب ویژه مواد آلی که در آب خام ورودی این تصفیه‌خانه وجود دارد، ازون قادر است در حدود ۶۰ تا ۷۵ درصد از TOC را کاهش دهد که البته این میزان تابع شرایط محیطی و عملیاتی است. لگوب و همکاران مقدار حذف اسیدهای هیومیک را منحصراً توسط ازون در حدود ۱۵ درصد گزارش کرده‌اند [۲۶]. همچنین، در تحقیقی مشابه در تصفیه‌خانه اصفهان، میزان حذف TOC در دو مرحله ازون‌زنی، به ترتیب، ۲۰٫۴ و ۲۸ درصد گزارش شده است [۲۷]. بدیهی است آنالیز دقیق ترکیبات آلی در آب خام ورودی به تصفیه‌خانه می‌تواند به تفسیر شرایط موجود کمک کند.



شکل ۹. مقایسه نتایج روشهای آنالیز کربن آب: محور افقی روش استاندارد ۵۳۱۰B، محور عمودی روش استاندارد ۵۹۱۰. مقایسه بر اساس داده‌های تیرماه ۹۳ انجام شده است.

- J., Tchobanglous, G., "Water Treatment: Principles and Design", Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 3rd ed.: 459, (2005).
- [10] Nawrocki, J., Świetlik, J., Raczek-Stanisławiak, U., Dąbrowska, A., Biłozor, S., Ilecki, W., "Influence of Ozonation Conditions on Aldehyde and Carboxylic Acid Formation". *Ozone: Science & Engineering*. 25(1): 53-62, (2003).
- [11] Hammes, F., Salhi, E., Köster, O., Kaiser, H.-P., Egli, T., Von Gunten, U., "Mechanistic and kinetic evaluation of organic disinfection by-product and assimilable organic carbon (AOC) formation during the ozonation of drinking water". *Water Research*. 40(12): 2275-2286, (2006).
- [12] Schechter, D. S., Singer, P. C., "Formation of aldehydes during ozonation". *Ozone Sci. Eng.* 17(1): 53-69, (1995).
- [13] Gagnon, G. A., Booth, S. D. J., Feldszus, S., Mutti, D., Smith, F., Huck, P. M., "Carboxylic acids: formation and removal in full-scale plants". *Journal AWWA*. 89(8): 88-97, (1997).
- [14] Gottschalk, C., Libra, J. A., Saupe, A., "Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications". Weinheim: Wiley, VCH-Verl, 2 ed.: 24, (2010).
- [15] Qasim, S. R., Motley, E. M., Zhu, G., "Water works engineering: planning, design, and operation", New Delhi: Prentice Hall PTR, 1st ed.: 488, (2006).
- [16] TCEQ, "Total Organic Carbon (TOC) Guidance Manual", Water Supply Division. The Texas Commission on Environmental Quality: 9, (2002).
- [17] USEPA, "Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule Toolbox Guidance Manual", Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency: 11-7, (2003).
- [18] USEPA. "Drinking Water Treatability Database: Ozone". 2016 [cited 11.17.2016]; Available from: <https://iaspub.epa.gov/tdb/pages/treatment/treatmentOverview.do?processId=-1467636837>.
- [19] Betancur-Corredor, B., Soltan, J., Peñuela, G. A., "Mineralization of Ibuprofen and Humic Acid through Catalytic Ozonation". *Ozone: Science & Engineering*. 38(3): 203-210, (2016).
- [20] Orge, C. A., Faria, J. L., Pereira, M. F. R., "Removal of oxalic acid, oxamic acid and aniline by a combined photolysis and ozonation process". *Environmental Technology*. 36(9): 1075-1083, (2015).
- [21] Twort, A. C., Ratnayaka, D. D., Brandt, M. J., "Water Supply", London, IWA Publishing, 7th ed.: 475, (2000).
- [22] Otson, R., Williams, D., Bothwell, P., McCullough, R., Tate, R., "Effects of sampling, shipping, and storage on total organic carbon levels in water samples". *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 23(1): 311-318, (1979).
- [23] Mallevialle, J., Suffet, I. H., Chan, U. S., "Influence and removal of organics in drinking water", Boca Raton: Lewis Publishers, 1st ed.: 346, (1992).
- [24] Bose, P., Reckhow, D. A., "The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation". *Water Research*. 41(7): 1516-1524, (2007).
- [25] Xiao, F., Zhang, B., Lee, C., "Effects of low temperature on aluminum(III) hydrolysis: Theoretical and experimental studies". *Journal of Environmental Sciences*. 20(8): 907-914, (2008).

بنابر نتایج این تحقیق، از نظر حذف TOC در این واحد مشکل چندانی وجود ندارد. اما مشاهده کاهش ازون باقیمانده هشدار دهنده بروز سایر مشکلات است، زیرا با کاهش محسوس دوز ازون تزریقی احتمال گندزادایی نشدن عوامل بیماری‌زای مقاوم به کلر همچون ژیا‌ردیا و کریپتوسپوریدیوم پارووم و رشد جلبکها افزایش می‌یابد. همچنین، کاهش دوز ازون موجب افزایش کربن آلی باقیمانده در آب است که خود می‌تواند به تولید ترکیبات هالوژنه خطرناک در مراحل کلرنزی در محدوده غلظت زیانبار برای سلامتی انجامد.

۷. سپاسگزاری

از شرکت آب و فاضلاب (آبفا) استان همدان بابت پشتیبانی مالی پروژه طبق قرار داد شماره ۹۲/۱۳۰ و نیز از کارکنان تصفیه‌خانه آب شهید بهشتی همدان به خاطر همکاری با مجریان پروژه سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

- [1] Makungo, R., Odiyo, J. O., Tshidzumba, N., "Performance of small water treatment plants: The case study of Mutshedzi Water Treatment Plant". *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. 36(14-15): 1151-1158, (2011).
- [2] Betancourt, W. Q., Rose, J. B., "Drinking water treatment processes for removal of Cryptosporidium and Giardia". *Veterinary Parasitology*. 126(1-2): 219-234, (2004).
- [3] Mamba, B., Krause, R., Matsebula, B., Haarhoff, J., "Monitoring natural organic matter and disinfection by-products at different stages in two South African water treatment plants". *Water SA*. 35: 121-127, (2009).
- [4] Nishijima, W., Kim, W. H., Shoto, E., Okada, M., "The performance of an ozonation-biological activated carbon process under long term operation". *Water Science and Technology*. 38(6): 163-169, (1998).
- [5] Marhaba, T. F., Van, D., Lippincott, R. L., "Changes in NOM Fractionation through Treatment: A Comparison of Ozonation and Chlorination". *Ozone: Science & Engineering*. 22(3): 249-266, (2000).
- [6] Jung, Y., Hong, E., Yoon, Y., Kwon, M., Kang, J. W., "Formation of Bromate and Chlorate during Ozonation and Electrolysis in Seawater for Ballast Water Treatment". *Ozone: Science & Engineering*. 36(6): 515-525, (2014).
- [7] Dabrowska, A., Kasprzyk Hordern, B., Nawrocki, J., "Aldehydes Formation During Water Disinfection By Ozonation And Chlorination Process". *Global NEST Journal*. 7(1): 61-71, (2005).
- [8] Hrudey, S. E., "Chlorination disinfection by-products, public health risk tradeoffs and me". *Water Research*. 43(8): 2057-2092, (2009).
- [9] Crittenden, J. C., Trussel, R. R., Hand, D. W., Howe, K.

[26] Legube, B., Karpel Vel Leitner, N., "Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment". *Catalysis Today*. 53(1): 61-72, (1999).

[27] شاهمنصوری، محمدرضا، مهدی کارگر، "بررسی کارایی ازناسیون در کاهش کل کربن آلی و باکتری-های کلیفرم در تصفیه خانه آب اصفهان در سال ۱۳۸۳"، آب و فاضلاب، ۱۶(۲): ۴۳-۴۶، (۱۳۸۴).

پیوست الف

جدول الف-۱. مجموعه کامل شاخصهای کربن اندازه گیری شده.

صافی شنی			ضربان ساز			ورودی ازون			ورودی تصفیه خانه			ماه	نمونه
TC (mg/l)	IC (mg/l)	TOC (mg/l)	TC (mg/l)	IC (mg/l)	TOC (mg/l)	TC (mg/l)	IC (mg/l)	TOC (mg/l)	TC (mg/l)	IC (mg/l)	TOC (mg/l)		
۴۱/۰۵	۳۴/۱۲	۶/۹۳	۳۹/۴۸	۳۳/۱	۶/۳۸	۵۹/۱۶	۳۷/۱۵	۲۲/۰۱	-	-	-	مهر ۹۲	۱
۴۰/۵۸	۳۳/۸۴	۶/۷۴	۴۰/۵۸	۳۳/۸۴	۶/۷۴	۵۶/۹۸	۳۶/۰۶	۲۰/۹۲	-	-	-	آبان ۹۲	۲
۴۰/۱۱	۳۳/۵۶	۶/۵۵	۴۱/۶۸	۳۴/۵۸	۷/۱	۵۴/۸	۳۴/۹۷	۱۹/۸۳	-	-	-	آذر ۹۲	۳
۳۸/۴۲	۳۱/۹	۶/۵۲	۴۰/۱۴	۳۳/۰۹	۷/۰۵	۵۱/۱۵	۳۲/۳۹۵	۱۸/۷۵۵	-	-	-	دی ۹۲	۴
۳۶/۷۳	۳۰/۲۴	۶/۴۹	۳۸/۶	۳۱/۶	۷	۴۷/۵	۲۹/۸۲	۱۷/۶۸	-	-	-	بهمن ۹۲	۵
۳۶/۷۴	۳۰/۱۹	۶/۵۵	۳۸/۵۱	۳۱/۴۳	۷/۰۸	۴۵/۹۵	۲۸/۶۵	۱۷/۳	-	-	-	اسفند ۹۲	۶
۴۱/۶۳	۳۴/۷۲	۶/۹۱	۴۵/۲	۳۵/۴۷	۹/۷۳	۶۳/۴۱	۳۹/۲	۲۴/۲۱	-	-	-	فروردین ۹۳	۷
۴۰/۹۱	۳۴/۱۶	۶/۷۵	۴۳/۷	۳۴/۹۵	۸/۷۵	۵۹/۱	۳۷/۴۶	۲۱/۶۴	-	-	-	اردیبهشت ۹۳	۸
۳۹/۶۷	۳۲/۹۹	۶/۶۸	۴۱/۷۵	۳۳/۱۵	۸/۶	۵۷/۱	۳۷/۱۹	۱۹/۹۱	-	-	-	خرداد ۹۳	۹
۴۱/۷۳	۳۴/۹۳	۶/۸	۴۴/۸۱	۳۵/۶۴	۹/۱۷	۶۲/۱۹	۳۸/۷۲	۲۳/۴۷	-	-	-	تیر ۹۳	۱۰
۴۱/۹۴	۳۵/۱۱	۶/۸۳	۴۵/۱۲	۳۵/۷۸	۹/۳۴	۶۴/۵۱	۴۰/۳۱	۲۴/۲	۶۰/۱۶	۴۵/۷۱	۱۱/۴۵	مرداد ۹۳	۱۱
۴۲/۴۴	۳۵/۳۲	۷/۱۲	۴۶/۹۷	۳۷/۱۹	۹/۷۸	۶۶/۱۲	۴۰/۳۶	۲۵/۷۶	۶۱/۴۳	۴۸/۵۰	۱۲/۹۳	شهریور ۹۳	۱۲