

# بررسی عملکرد فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری با پامیس در حذف اسید هیومیک از محلول‌های آبی

قربان عسگری<sup>۱</sup>، عبدالمطلب صیدمحمدی<sup>۲</sup>، افشین ابراهیمی<sup>۳</sup>

## چکیده

**مقدمه:** در سال‌های اخیر استفاده از گندزداهای مختلف و کنترل ترکیبات آلی طبیعی، دو روشی هستند که عموماً در تصفیه آب برای کاهش تشکیل محصولات جانبی کلرزنی به کار برده می‌شوند. ازن‌زنی کاتالیزوری، یک روش جدید برای افزایش راندمان فرایند ازن‌زنی متداول می‌باشد. این مطالعه با هدف بررسی امکان‌سنجی استفاده از پامیس به عنوان کاتالیزور در فرایند ازن‌زنی جهت حذف اسید هیومیک از محلول‌های آبی، صورت گرفت.

**روش‌ها:** این مطالعه یک مطالعه تجربی می‌باشد که در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. جهت تعیین ساختار ملکولی و ترکیب شیمیایی پامیس، از تکنیک پراکنش پرتو ایکس (XRF) و XRD استفاده شد. آزمایش‌های ازن‌زنی کاتالیزوری در راکتور نیمه منقطع انجام شد و غلظت ازن به روش یدومتری تعیین گردید. تغییرات غلظت اسید هیومیک در نمونه‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۴ نانومتر تعیین شد. تأثیر پارامترهای مختلف از قبیل pH، زمان تماس، دوز پامیس و ترتیب الکل در فرایند حذف اسید هیومیک بررسی شد و نتایج به دست آمده با نرم‌افزار اکسل مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

**یافته‌ها:** نتایج ازن‌زنی کاتالیزوری نشان می‌دهند که استفاده از پامیس به عنوان کاتالیزور، سرعت تجزیه اسید هیومیک را تا ۸ برابر افزایش می‌دهد و با افزایش pH از ۴ تا ۱۲ و دوز کاتالیزور از ۰/۲۵ تا ۱۰ گرم، راندمان حذف افزایش می‌یابد. فرایند کاتالیزوری در مقایسه با فرایند ازن‌زنی متداول، اسید هیومیک را در زمان کمتری (۱۰ دقیقه) با راندمان قابل توجهی (۹۰ درصد) حذف می‌کند. علاوه بر آن، نتایج به دست آمده نشان می‌دهند تأثیر عوامل مداخله‌کننده در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری در مقایسه با فرایند ازن‌زنی متداول قابل توجه نیست.

**نتیجه‌گیری:** در نتیجه به دلیل هزینه کم، دسترسی آسان به مواد اولیه و عملکرد قابل توجه پامیس به عنوان کاتالیزور، این سنگ می‌تواند به عنوان کاتالیزور در فرایند ازن‌زنی متداول برای حذف آلاینده‌های آلی به کار برده شود.

**واژه‌های کلیدی:** ازن‌زنی کاتالیزوری، اسید هیومیک، پامیس، ازن‌زنی متداول.

## نوع مقاله: تحقیقی

دریافت مقاله: ۱۹/۱/۲۲

پذیرش مقاله: ۱۹/۳/۱

## مقدمه

به برخی از معایب آن نظیر حلالیت پایین و ناپایدار بودن، هزینه بالای تولید و تجزیه جزیی ترکیبات آلی کاربرد آن در تصفیه آب محدود شده است (۳، ۴). واکنش ازن با ترکیبات آلی منجر به تشکیل آلدئیدها و اسیدهای کربوکسیلیک می‌شود. این ترکیبات با ازن واکنش نمی‌دهند و این یکی از مهم‌ترین محدودیت‌های استفاده از ازن‌زنی متداول است.

ازن به خاطر قدرت اکسیداسیون و خاصیت گندزدایی بالا، در تکنولوژی آب و فاضلاب به عنوان یک اکسیدکننده برای حذف ترکیبات آلی طبیعی و پیش‌ساز تری هالومتان‌ها مورد توجه خاص قرار گرفته است (۱، ۲). هر چند ازن به عنوان یک اکسیدکننده شیمیایی دارای مزایای متعددی است اما با توجه

۱- عضو هیأت علمی، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

Email: sidmohammadi@umsha.ac.ir

۲- عضو هیأت علمی، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران (نویسنده مسؤول)

۳- استادیار، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران.

است. علاوه بر مناطق فوق، این کانی در منطقه کوه‌های تفتان در جنوب ایران، در منطقه ابلعی در شمال ایران، در اطراف شهر قزوین و در غرب شهر همدان و در منطقه تیکمه‌دش نیز قابل مشاهده است. کشور ایتالیا با تولید حدود ۴۰ درصد از کل تولیدات سنگ پامیس در مقام اول و بعد از آن کشور ترکیه در تولید فراورده‌های پامیس مقام دوم را دارند. این سنگ با توجه به فراوانی در کشور و قیمت بسیار مناسب آن به سهولت قابل دسترسی است (۹). از این سنگ در صنعت آب و فاضلاب نیز استفاده می‌شود. یکی از موارد کاربرد این ماده به عنوان بستر نگهداری لجن می‌باشد، بررسی‌های انجام شده نشان دادند که قیمت هر متر مکعب پامیس به منظور استفاده به عنوان بستر حدود ۲ درصد قیمت هر متر مکعب بسترهای تجاری می‌باشد (۸، ۹). کلرزی، متداول‌ترین روش گندزدایی در تصفیه‌خانه‌های آب در تمام کشورها می‌باشد. مطالعات صورت گرفته بر روی آب‌هایی که به وسیله ترکیبات کلر، گندزدایی می‌شوند، مشخص ساختند که در اثر واکنش کلر با ترکیبات آلی طبیعی موجود در آب، گروهی از ترکیبات آلی کلره به وجود می‌آیند که تحت عنوان محصولات جانبی ناشی از گندزدایی، نامیده می‌شوند. عمده‌ترین ترکیبات جانبی گندزدایی با کلر، تری هالومتان‌ها و هالواستیک اسیدها هستند. این ترکیبات سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا می‌باشند. تری هالومتان‌ها باعث ایجاد سرطان‌های مثانه، کلیه، کولون و روده می‌شوند (۱۲-۱۰). وجود مواد آلی در منابع آب در تصفیه آب مشکلات زیادی به ویژه در تصفیه متداول آب ایجاد می‌کند. مواد آلی طبیعی از جنبه‌های مختلفی در تصفیه آب مؤثر هستند از جمله تأثیر در عملکرد فرایندهای اکسیداسیون، انعقاد و جذب و مهم‌ترین اثر این ترکیبات، واکنش کلر با این ترکیبات و ایجاد محصولات جانبی کلرزی می‌باشد. ثابت شده است تشکیل محصولات جانبی کلرزی به غلظت ترکیبات آلی طبیعی به عنوان عامل اصلی در تشکیل این ترکیبات، بستگی دارد. فرایندهای متداول تصفیه آب شامل آشغال‌گیری، انعقاد و لخته‌سازی، ته‌نشینی، صاف‌سازی و گندزدایی تنها ۳۰ درصد از

همین محدودیت‌های ازن باعث شده است که در سال‌های اخیر فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری، به ویژه ازن‌زنی کاتالیزوری غیر همگن به عنوان یک تکنولوژی جدید مورد بررسی قرار گیرد. این روش به علت بهره‌برداری ساده، هزینه پایین، افزایش حلالیت ازن، قابلیت جداسازی کاتالیزور از محیط و استفاده مجدد از آن در سال‌های اخیر مورد توجه محققین قرار گرفته است (۵-۳). فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری یک فرایند کنترل‌شده در تبدیل ازن به رادیکال‌های فعال است و محققین این فرایند را علیرغم داشتن تفاوت‌هایی، یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته AOPs: Advanced oxidation processes می‌دانند. در مطالعات صورت گرفته، مواد جامد و عوامل جذب‌کننده نظیر زئولیت، ماسه و آلومینای فعال به عنوان کاتالیزور در ترکیب با ازن به کار رفته است (۴).

حذف آلاینده‌ها در فرایندهای AOPs بر پایه تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل با قدرت اکسیداسیون بالا می‌باشد که بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کند. این رادیکال‌ها ناپایدار هستند و به شدت فعال و از طریق واکنش‌های شیمیایی یا فتوشیمیایی در محل تولید می‌شوند (۲). تأثیر عوامل رابینده و بازدارنده رادیکال، مانع از به کارگیری این فرایند در مقیاس کامل می‌شود. ازن‌زنی کاتالیزوری، رویکرد جدیدی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است که جهت افزایش راندمان فرایند ازن‌زنی، کاهش زمان تماس مورد نیاز و کاهش میزان ازن مورد نیاز مورد توجه قرار گرفته است و حالت‌های مختلفی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از این عامل توسعه یافته است. هدف این فرایندها، افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، سوپراکسید و هیدروپروکسیل است که دارای پتانسیل اکسیداسیون بالاتری نسبت به ازن می‌باشند (۷، ۶).

سنگ پامیس در واقع نوعی شیشه سیلیسی با رنگ روشن است (۸، ۹) که در نواحی کوهستانی ایران نظیر شمال غرب، غرب، مرکز و جنوب کم و بیش یافت می‌شود که توسط سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی ایران به ثبت رسیده

## روش‌ها

این مطالعه یک مطالعه تجربی می‌باشد که به صورت سیستم ناپیوسته انجام گردید. در این مطالعه، اسید هیومیک محصول شرکت سیگما آلدریج برای تهیه نمونه‌ها استفاده شد. بقیه مواد استفاده شده در این مطالعه از شرکت مرک آلمان تهیه شد. جهت انجام مطالعه ابتدا محلول ذخیره ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر اسید هیومیک تهیه گردید و سپس برای تهیه نمونه‌های آب با غلظت مشخص اسید هیومیک مورد استفاده قرار گرفت. جذب پرتو فرابنفش در طول موج ۲۵۳/۷، به عنوان شاخصی از غلظت مجموع اجزای آلی جاذب پرتو فرابنفش از قبیل مواد هیومیکی و ترکیبات آروماتیکی می‌باشد. اندازه‌گیری محتوای یک نمونه آب با UV یک فرایند سریع و ارزان می‌باشد. قبل از جذب پرتو UV در طول موج ۲۵۳/۷ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر، باید نمونه‌ها از فیلترهای غشایی عبور نمایند. مانند اندازه‌گیری کل کربن آلی، جذب ۲۵۴ UV یک پارامتر جانشین برای اندازه‌گیری ترکیبات آلی است. ساختارهای مولکولی ویژه درون مولکول ترکیبات آلی طبیعی، پرتو UV را جذب می‌کنند. در این مطالعه جذب UV در طول موج ۲۵۳/۷ نانومتر (۲۵۴)، با استفاده از یک اسپکتروفتومتر UV/Visible مدل Philips ۸۷۰۰ PU مطابق روش B ۵۹۱۰ کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب اندازه‌گیری شد (۱۷). در این مطالعه، پامیس از معادن تیکمه‌داس بوستان آباد تهیه شد. پس از تهیه سنگ پامیس مورد مطالعه، ابتدا نمونه جمع‌آوری شده، خرد شد و با استفاده از الک‌های استاندارد ASTM با اندازه مش ۲۰ (۰/۸۵ میلی‌متر) دانه‌بندی گردید (۱۸). جهت تعیین ترکیب پامیس از تکنیک پراکنش پرتو ایکس (XRD) و X-ray (XRF) fluorescence (مدل X Pert MPD کشور هلند) استفاده شد (جدول ۱). یکی از ویژگی‌های پامیس، pH<sub>pzc</sub> Point of zero charge (PZC) است که در این مطالعه تعیین شد (۱۹). برای تعیین pH<sub>pzc</sub> از محلول نمک طعام ۰/۰۱ مولار به عنوان الکترولیت و از محلول‌های سود و اسید کلریدریک ۰/۱

پیش‌سازهای تری هالومتان‌ها را حذف می‌کنند. متداول‌ترین مواد آلی طبیعی در آب‌های سطحی، اسیدهای هیومیک و فولویک می‌باشند (۱۴، ۱۳). اسید هیومیک ۶۰ تا ۹۰ درصد ترکیبات آلی طبیعی را تشکیل می‌دهند. وجود ترکیبات آلی در آب تصفیه‌شده باعث رشد مجدد میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا در شبکه توزیع آب می‌شوند و از طرفی این ترکیبات باعث گرفتگی ممبران‌ها، رزین‌های آنیونی و جلوگیری از اکسیداسیون آهن و منگنز می‌شوند (۱۱). استفاده از فرایند جدیدی مانند فرایند کاتالیزوری به عنوان یک فرایند اضطراری جهت غلبه بر محدودیت‌های فرایندهای متداول تصفیه آب توصیه می‌شود (۲).

بر اساس بررسی‌های به عمل آمده، تحقیقات مختلفی درباره استفاده از این سنگ طبیعی انجام گردیدند که از آن جمله می‌توان به تحقیقات Kitis و همکاران با عنوان تجزیه هتروژنوس کاتالیتیکی سیانید با استفاده از پامیس لقاح‌یافته با مس و پراکسید هیدروژن، اشاره نمود. نتایج این تحقیق نشان دادند که کاربرد این مواد به صورت توأم، میزان حذف اولیه و نهایی سیانید را افزایش می‌دهد (۱۵). اقبال نیز با انجام تحقیقی تحت عنوان جذب فنل و ۴ کلروفنل روی پامیس تصفیه‌شده با سورفکتانت‌های کاتیونی، نشان داد که این نوع پامیس اصلاح‌شده توانایی حذف دو ترکیب گفته شده از محلول‌های مایی را دارا می‌باشد. همچنین تأثیر غلظت و دوزهای اولیه جاذب نیز مورد مطالعه قرار گرفتند و مشخص شد که با افزایش و کاهش دوز اولیه جاذب، میزان جذب این دو ترکیب افزایش و کاهش می‌یابد (۱۶). با توجه به این که سنگ پامیس ارزان و به راحتی قابل تهیه می‌باشد؛ در این مطالعه به عنوان کاتالیزور در فرایند ازن‌زنی استفاده شد. در این مطالعه، تأثیر پارامترهای مختلف از قبیل زمان تماس ازن‌زنی، pH، دوز کاتالیزور، تأثیر عوامل مداخله‌گر در تولید رادیکال هیدروکسیل در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفت.

B: میلی لیتر تیوسولفات سدیم مصرفی برای ظرف دوم

T: زمان ازن‌زنی برحسب دقیقه

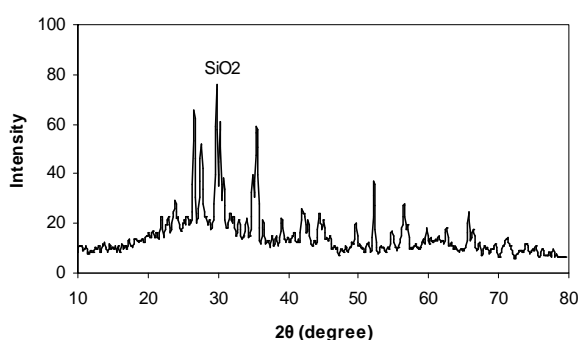
N: نرمالیه تیوسولفات سدیم

در این مطالعه، تأثیر پارامترهای مختلف از قبیل زمان تماس ازن‌زنی، pH، دوز کاتالیزور، تأثیر عوامل مداخله‌گر در تولید رادیکال هیدروکسیل (۰/۲ مول تری بوتیل الکل) در فرایند ازن‌زنی مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه سینتیک تجزیه اسید هیومیک در فرایند ازن‌زنی متداول و ازن‌زنی کاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفت. هر آزمایش سه بار تکرار و میانگین نتایج ارائه شد.

### یافته‌ها

- در مشخصات کاتالیزور

همان طوری که در نمودار ۱ نشان داده شده است، قسمت عمده ساختار پامیس از کوارتز با فرمول شیمیایی  $\text{SiO}_2$  تشکیل شده است که این ساختار بر مبنای آزمایش و مقایسه پیک موجود در منحنی با استفاده از کارتهای استاندارد تعیین گردید. نتایج حاصل از XRF نمونه (جدول ۱) نیز ترکیب شیمیایی پامیس را سیلیکا، آلومینا، اکسیدهای پتاسیم، سدیم و غیره نشان می‌دهند. با توجه به نمودار ۲،  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  پامیس اصلاح‌شده برابر با ۷/۷ تعیین گردید.



نمودار ۱: XRD نمونه پامیس مورد استفاده در این تحقیق

مولار به عنوان عوامل کنترل‌کننده استفاده گردید. مقدار ۳۰ میلی لیتر (در هر ارلن) از محلول الکترولیت را در ۸ عدد ارلن ۵۰ میلی لیتری ریخته شد و pH محلول‌ها در محدوده ۲ تا ۱۲ با استفاده از اسید و سود ذکر شده تنظیم گردید. میزان جرمی ۰/۵ گرم از پامیس در هر کدام از ارلن‌ها اضافه گردید. ارلن‌ها را به مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرارداده شد و بعد از سپری شدن زمان فوق، pH نهایی محتویات ارلن‌ها پس از صاف‌سازی با استفاده از دستگاه pH متر (مدل ۳۷۵ Sense Ion) قرائت گردید. بعد از رسم منحنی تغییرات pH در مقابل pH اولیه،  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  تعیین گردید. برای ازن‌زنی نمونه‌ها از دستگاه مولد ازن محصول شرکت آردا فرانسه در یک راکتور با ظرفیت ۱ لیتری استفاده شد. برای تولید ازن از یک دستگاه تولید اکسیژن (با ظرفیت تولید حداکثر ۵ لیتر اکسیژن در دقیقه) شرکت شکوفان توسعه (نماینده محصولات آردا فرانسه) استفاده شد. گاز ازن خروجی از مولد، از دو ظرف (گاز شوی) محتوی محلول ۲ درصد یدید پتاسیم به مدت ۱۰ دقیقه عبور داده شد. به منظور دستیابی به نتایج بهتر، جریان عبوری گاز اکسیژن در مقادیر کمتر از یک لیتر در دقیقه تنظیم گردید. هر کدام از راکتورهای جذب‌کننده ازن، حاوی حداقل ۲۵۰ میلی لیتر محلول یدید پتاسیم بودند. پس از ۱۰ دقیقه ازن‌زنی ۲۰۰ سی سی از محلول یدید پتاسیم به داخل بشر ریخته شد و ۱۰ میلی لیتر اسید سولفوریک ۲ نرمال به آن‌ها اضافه شد و در ادامه با استفاده از تیوسولفات سدیم ۰/۰۰۵ نرمال تا ناپدید شدن رنگ ید، تیترا شدند. سپس ۱ تا ۲ قطره چسب نشاسته اضافه شد و تیتراسیون تا ناپدید شدن رنگ آبی ادامه یافت. در پایان حجم تیوسولفات سدیم مصرفی یادداشت و میزان ازن تولیدی از رابطه زیر تعیین شد (۱۷).

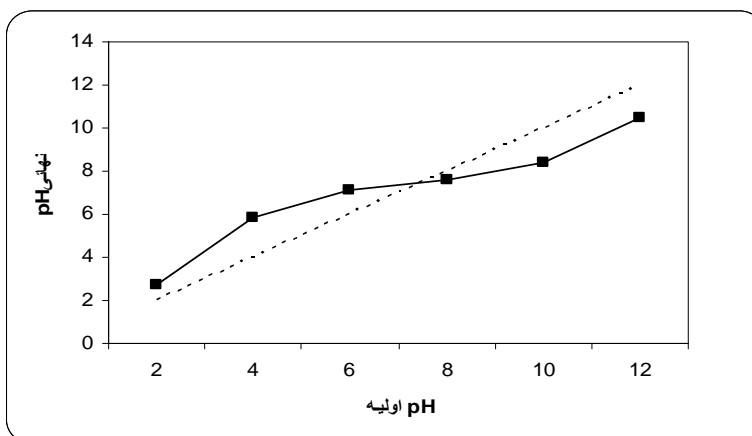
$$\frac{\text{mgo}_3}{\text{min}} = \left( \frac{A + B}{T(\text{min})} \right) \times N \times 24 \quad (1)$$

در این رابطه،

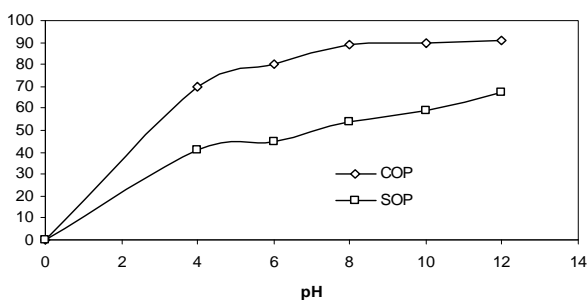
A: میلی لیتر تیوسولفات سدیم مصرفی برای ظرف اول

جدول ۱: نتایج حاصل از آزمایش XRF (درصد)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	LOI	others	Total
۷۳/۹۸	۱۴/۱۲	۴/۲	۳/۱۵	۱/۴	۱/۱۴	۰/۳۷	۱/۰۶	۱/۲	۱۰۰



نمودار ۲: تعیین  $pH_{zpc}$  پامیس



نمودار ۳: تأثیر pH در حذف اسید هیومیک در فرایند ازن زنی کاتالیزوری و ازن زنی متداول (غلظت اولیه اسید هیومیک ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، دوز ازن ورودی ۰/۴۵ میلی‌گرم در دقیقه، دوز کاتالیزور ۲ گرم و زمان تماس ۳۰ دقیقه).

#### تأثیر ترت بوتیل الکل بروی حذف اسید هیومیک

جهت بررسی تأثیر ترت بوتیل الکل، ۰/۲ مول از این الکل به نمونه‌های اسید هیومیک اضافه شد. این ترکیب توانایی واکنش با ازن با سرعت  $3 \times 10^{-5}$  مول بر ثانیه و با رادیکال هیدروکسیل  $8 \times 10^{-8}$  مول بر ثانیه را دارد (۲۰). نتایج حاصل از تأثیر ترت بوتیل الکل در فرایند ازن زنی به تنهایی و ازن زنی کاتالیزوری در نمودار ۵ ارایه شده است. نتایج این بخش از مطالعه نشان می‌دهند که راندمان حذف اسید هیومیک در فرایند ازن زنی کاتالیزوری، ۵

#### تأثیر pH بر روی حذف اسید هیومیک

نتایج حاصل از تأثیر pH در فرایند ازن زنی متداول و کاتالیزوری در نمودار ۳ ارایه شده است (۱۲، ۱۰، ۸، ۶، ۴). همان طوری که در نمودار ۳ مشاهده می‌شود، در فرایند ازن زنی متداول با افزایش pH، راندمان حذف اسید هیومیک از ۴۰ درصد به ۶۰ درصد بعد از ۳۰ دقیقه ازن زنی افزایش می‌یابد. نتایج در این مرحله نشان می‌دهند که با افزایش pH در فرایند ازن زنی کاتالیزوری، راندمان حذف اسید هیومیک از ۷۰ درصد به ۹۰ درصد افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان می‌دهند که در کلیه pHها فرایند ازن زنی کاتالیزوری، عملکرد بهتری در مقایسه با فرایند ازن زنی به تنهایی دارد. با توجه مسایل اقتصادی ناشی از افزایش و کاهش pH، ادامه آزمایش‌ها در  $pH = 8$  انجام شد.

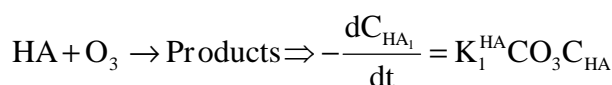
#### تأثیر دوز کاتالیزور بر روی حذف اسید هیومیک

جهت بررسی تأثیر دوز کاتالیزور در فرایند حذف اسید هیومیک، دوز کاتالیزور از ۰/۲۵ تا ۱۰ گرم تغییر داده شد. بررسی تأثیر دوز کاتالیزور در فرایند کاتالیزوری نشان می‌دهد که با افزایش دوز کربن فعال، درصد حذف اسید هیومیک از ۵۰ درصد به ۹۹ درصد افزایش می‌یابد (نمودار ۴).

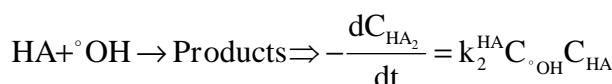
هیومیک در حجم مایع در اثر واکنش‌های مستقیم با ملکول ازن و غیر مستقیم با رادیکال‌های تولیدی تجزیه می‌شود (۲۰). هر دو این واکنش‌ها، در حجم مایع و در سطح پامیس صورت می‌گیرند. این واکنش‌ها را می‌توان با معادلات ساده زیر نشان داد.

واکنش‌های هموژنی:

(۲)

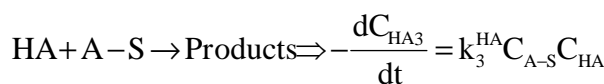


(۳)

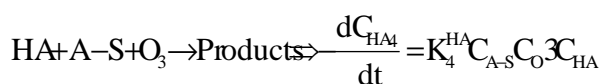


واکنش‌های هتروژنی:

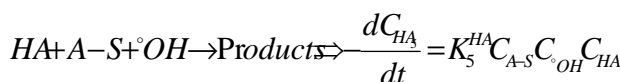
(۴)



(۵)

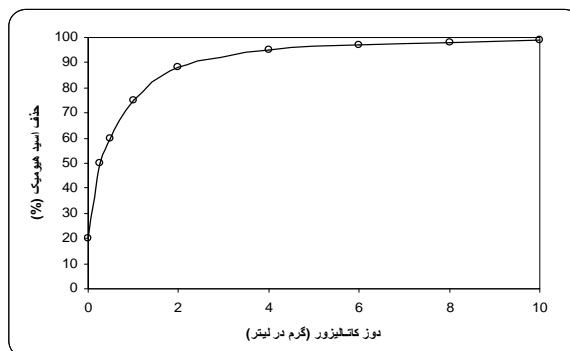


(۶)

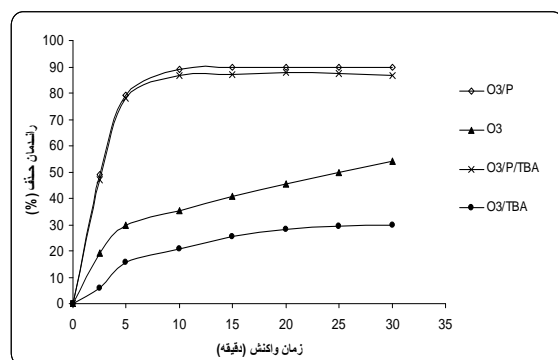


A-S نشان دهنده سایت‌های فعال، گروه‌های عاملی و سایت‌های فعال فلزی در سطح پامیس می‌باشند. بنابراین سرعت کلی تجزیه اسید هیومیک را می‌توان به شکل زیر نوشت.

درصد کاهش می‌یابد. در حالی که در فرایند ازن‌زنی به تنهایی راندمان حذف ۵۰ درصد کاهش می‌یابد.



نمودار ۴: تأثیر دوز کاتالیزور در حذف اسید هیومیک در فرایند ازن‌زنی کاتالیزور (غلظت اسید هیومیک ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر ۸، زمان واکنش ۳۰ دقیقه و ازن ورودی با غلظت ۰/۴۵ میلی‌گرم در دقیقه).



نمودار ۵: تأثیر ترت بوتیل الکل در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری و ازن‌زنی متداول (غلظت اسید هیومیک ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۸ و دوز کاتالیزور ۲ گرم در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری با دوز ازن ورودی ۰/۴۵ میلی‌گرم در دقیقه).

- سینتیک تجزیه اسید هیومیک

در این تحقیق سرعت تجزیه اسید هیومیک در فرایند ازن‌زنی متداول و ازن‌زنی کاتالیزوری تعیین شد. نتایج این بخش از مطالعه نشان می‌دهند که تجزیه اسید هیومیک در فرایندهای ازن‌زنی متداول و ازن‌زنی کاتالیزوری از واکنش درجه یک تبعیت می‌کند. تجزیه اسید هیومیک در حضور پامیس در نتیجه واکنش‌های هموژنی و هتروژنی می‌باشد. اسید

$$-\frac{d[HA]}{dt} = K_O [HA][O_3] + K_{OH} [HA][OH] \quad (7)$$

(۱۲)

$$-\frac{d[HA]}{dt} = (K_O + K_{OH}[OH])[HA]$$

(۱۳)

$$-\frac{d[HA]}{dt} = K_{Overall} [HA]$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$$

از رسم نمودار  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$  در مقابل زمان،  $KHA_{Overall}$  به دست می‌آید. نتایج این بخش از مطالعه نشان می‌دهند که  $KHA_{Overall}$  در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری با افزایش pH از ۴ تا ۱۲، از ۰/۲۵ به ۰/۸۳ در دقیقه و در فرایند ازن‌زنی متداول از ۰/۰۵ به ۰/۱۱ در دقیقه افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهند که افزودن پامیس در فرایند SOP باعث افزایش سرعت تجزیه اسید هیومیک تا ۵ برابر در شرایط اسیدی و تا ۸ برابر در شرایط قلیایی می‌شود.

### بحث

راندمان فرایند SOP به پارامترهای مختلفی بستگی دارد. نوع کاتالیزور استفاده شده، خصوصیات سطحی آن و pH محلول از مهم‌ترین پارامترهایی هستند که در فرایند ازن‌زنی هتروژنی تأثیر دارند. ویژگی‌های سطحی و ترکیبات شیمیایی یک کاتالیزور از مهم‌ترین خصوصیات آن است که در تبدیل ازن به رادیکال‌های فعال نقش دارند (۲۲، ۴، ۳). با توجه به نتایج XRF، ترکیب شیمیایی پامیس از اکسیدهای فلزی مختلف تشکیل شده است. این فلزات در نقش سایت‌های فعال در تجزیه ازن و همچنین در تشکیل گروه‌های عاملی در سطح پامیس نقش دارند. وقتی که پامیس در آب قرار گیرد، این فلزات با ملکول‌های آب که به حالت تجزیه شده وجود دارند، پوشیده می‌شوند و تشکیل گروه‌های عاملی متالیکی در سطح پامیس را می‌دهند (۲۳، ۲۰). وجود همین گروه‌های عاملی

$$-\frac{d[C_{HA_{overall}}]}{dt} = r_{homo}^{HA} + r_{hetero}^{HA} = (k_{homo}^{HA} + k_{hetero}^{HA} C_{A-S}) C_{HA}$$

در این معادله  $KHA_{homo}$  ثابت سرعت واکنش در حجم مایع یا شرایط هموزن و برابر است با:

(۸)

$$k_{homo}^{HA} = k_1^{HA} C_{O_3} + K_2^{HA} C_{OH}$$

همچنین  $KHA_{hetero}$  ثابت سرعت واکنش در سطح کاتالیزور یا شرایط هتروژن و برابر است با:

(۸)

$$k_{hetero}^{HA} = K_3^{HA} C_{O_3} + K_4^{HA} + K_5^{HA} C_{OH}$$

با فرض  $C_{HA} = C_{HA0}$  معادله ۷ را می‌توان به شکل زیر نوشت.

(۹)

$$\ln \frac{C_{HA}}{C_{HA0}} = -(k_{homo}^{HA} + k_{hetero}^{HA} C_{A-S})t = -K_{Overall}^{HA} t$$

در این معادله k برابر با:

(۱۰)

$$k_{overall}^{HA} = k_{homo}^{HA} + k_{hetero}^{HA} C_{A-S}$$

$$\frac{d[C_{HA_{overall}}]}{dt}$$

تغییرات غلظت اسید هیومیک در واحد زمان و  $C_{HA}$  غلظت اسید هیومیک بر حسب میلی‌گرم در لیتر است و  $KHA_{Overall}$  ثابت سرعت واکنش درجه یک در واحد زمان می‌باشد. در فرایند ازن‌زنی متداول، اسید هیومیک با دو واکنش (واکنش‌های مستقیم و غیر مستقیم) تجزیه می‌شود (۲۱). این واکنش‌های مستقیم و غیر مستقیم را می‌توان با معادله زیر نشان داد:

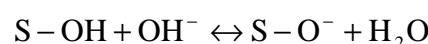
(۱۱)

فرایند ازن‌زنی متداول بیشتر است و با افزایش pH روند حذف اسید هیومیک افزایش می‌یابد. در شرایط اسیدی در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری، سه فرایند جذب، اکسیداسیون مستقیم و غیر مستقیم در حذف اسید هیومیک دخالت دارند. ممکن است ازن در شرایط اسیدی جذب سطح پامیس شود. جذب شیمیایی ازن در سطح کاتالیزور که منجر به تشکیل رادیکال‌های فعال می‌شود که با اسید هیومیک جذب نشده واکنش می‌دهند. جذب شیمیایی اسید هیومیک در سطح کاتالیزور و واکنش آن با ازن ملکولی و رادیکال‌های فعال در حجم مایع و همچنین جذب هم‌زمان ازن و ملکول اسید هیومیک و واکنش آن‌ها در سطح کاتالیزور، باعث می‌شود راندمان حذف اسید هیومیک در شرایط اسیدی در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری در مقایسه با فرایند ازن‌زنی متداول افزایش یابد. همچنین بخشی از اسید هیومیک با واکنش مستقیم ملکول ازن حذف می‌شود. Valdes و همکار در بررسی عملکرد ژئولیت به عنوان کاتالیزور در حذف بنزوتیازول گزارش کردند که در pH اسیدی، ازن جذب سطح کربن می‌شود و در نتیجه واکنش با گروه‌های عاملی و اکسیدهای فلزی در سطح، به رادیکال تبدیل می‌شود و همچنین بخشی از بنزوتیازول جذب شده در سطح به وسیله واکنش سطحی تجزیه می‌شود. مجموع این شرایط باعث افزایش راندمان حذف می‌شود (۲۰).

در شرایط قلیایی در pH‌های بالا به ویژه بالاتر از  $pH_{PZC}$ ، مکانیزم غالب در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری، از نوع رادیکالی (واکنش غیر مستقیم) می‌باشد. علت این پدیده (افزایش راندمان حذف در شرایط قلیایی) به ساختار اسید هیومیک، ساختار پامیس و  $pH_{PZC}$  پامیس استفاده شده مربوط می‌گردد.  $pH_{PZC}$  کربن فعال استفاده شده ۷/۷۸ می‌باشد (نمودار ۲). این مشخصه یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های سطحی کاتالیزورها است. در حالت طبیعی، بار الکتریکی سطحی غالب در سطح انواع مختلف کاتالیزورها ممکن است به صورت مثبت یا منفی باشد که به خصوصیات

باعث می‌شود که کربن فعال با توجه به pH محیط به عنوان گیرنده و دهنده الکترون عمل کند و در نقش اسید و باز لوئیس در تبدیل ازن به رادیکال‌های فعال، عمل کند (۴، ۳). در pH بالاتر از  $pH_{PZC}$ ، گروه‌های عاملی سطحی بدون پروتون یا دی پروتون (Deprotonated) می‌شوند (معادله ۱۴) و در pH پایین‌تر از  $pH_{PZC}$ ، این گروه‌های عاملی سطحی پروتون‌دار (Protonated) می‌شوند (معادله ۱۵).

(۱۴)



(۱۵)



بدون پروتون و پروتون‌دار شدن گروه‌های عاملی سطحی سبب می‌شود که پامیس به عنوان باز و اسید لوئیس عمل کند که این پدیده یکی از مهم‌ترین پدیده‌هایی است که در عملکرد پامیس به عنوان کاتالیزور نقش دارد (۲۴، ۲۰). بنابراین بر اساس نتایج این مطالعه و مطالعات متعدد دیگر می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که با توجه به اهمیت خصوصیات شیمیایی در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری هتروژنی، این خصوصیات بایستی به طور اختصاصی مورد بررسی قرار گیرد. pH یکی از فاکتورهای مهمی است که از طریق تأثیر بر ساختار اسید هیومیک، بار سطحی کاتالیزور و تشکیل و عملکرد گروه‌های عاملی بر فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری تأثیر می‌گذارد (۲۳). همان طوری که نتایج نشان می‌دهند (نمودار ۳)، با افزایش pH، میزان حذف اسید هیومیک افزایش می‌یابد. افزایش راندمان حذف اسید هیومیک با افزایش pH ممکن است در نتیجه تسریع انتقال جرم ازن و میزان تجزیه ازن با pH باشد که منجر به تشکیل رادیکال‌های بسیار فعال به ویژه رادیکال هیدروکسیل می‌گردد. هرچه pH افزایش یابد، مقدار رادیکال تولید شده افزایش می‌یابد (۳، ۲). بنابراین راندمان حذف بیشتر خواهد شد. در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری در کلیه pHها راندمان حذف اسید هیومیک در مقایسه با



فرایند ازن‌زنی متداول افزایش قابل توجه‌ای دارد. این نتایج غالب بودن واکنش‌های غیر مستقیم را تأیید می‌کند. همان طوری که اشاره شد با افزایش دوز کاتالیزور راندمان حذف افزایش می‌یابد (نمودار ۴). این افزایش تجزیه اسید هیومیک در فرایند کاتالیزوری در نتیجه افزایش تجزیه ازن که در سطح پامیس رخ می‌دهد، می‌شود که منجر به افزایش غلظت رادیکال‌ها در سطح و در حجم مایع می‌شود (۲۶). افزایش دوز کاتالیزور باعث افزایش مساحت سطحی و سایت‌های فعال که منجر به افزایش جذب ازن در سطح می‌شود. این افزایش جذب، واکنش‌های سطحی و تولید رادیکال را در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری افزایش می‌دهد (۲۷). (۲۶)

یکی از مشکلات فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، وجود عوامل مداخله‌گر در واکنش است. این عوامل مداخله‌گر یا عوامل مصرف‌کننده رادیکال از قبیل سولفات، کربنات، کلراید و نیترات که در آب‌های طبیعی وجود دارند و باعث کاهش شدید راندمان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌شوند (۲۸)، (۲۶). همان طوری که نتایج نشان می‌دهند (نمودار ۵)، راندمان فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری ۵ درصد کاهش می‌یابد و این کاهش راندمان در فرایند ازن‌زنی متداول ۵۰ درصد می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهند فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری در مقایسه با فرایند ازن‌زنی متداول، کمتر تحت تأثیر عوامل مداخله‌گر قرار می‌گیرد. عوامل مداخله‌گر در نقش باز لوئیس عمل می‌کنند و در واکنش با گروه‌های عاملی سطحی که نقش اسید لوئیس دارند، با ازن رقابت می‌کنند. با توجه به ساختار رزونانسی ازن و بالا بودن دانسیته الکترون در یکی از ملکول‌های ازن، منجر به تمایل شدید ازن در واکنش با اسید لوئیس می‌شود و در نتیجه فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری کمتر تحت تأثیر این عوامل قرار می‌گیرد. همچنین رادیکال‌هایی غیر از رادیکال هیدروکسیل در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری تولید می‌شوند که با تری بوتانل واکنش نمی‌دهند و همچنین ممکن است این واکنش‌ها در سطح کاتالیزور رخ دهند که تحت تأثیر عوامل مصرف‌کننده رادیکال قرار نمی‌گیرند (۲۰).

سطحی به ویژه گروه‌های عامل سطحی و اجزای تشکیل‌دهنده کاتالیزور بستگی دارد. نقطه‌ای از pH که در آن بارهای الکتریکی مثبت و منفی موجود در سطح کاتالیزور به تعادل می‌رسند،  $pH_{PZC}$  می‌باشد. با تغییر pH بار الکتریکی غالب موجود در سطح کاتالیزور به طور معکوس نسبت به  $pH_{PZC}$  تغییر می‌کند. با افزایش pH به بالاتر از  $pH_{PZC}$ ، بار الکتریکی غالب در سطح کاتالیزور منفی می‌شود و با کاهش pH به پایین‌تر از  $pH_{PZC}$  بار الکتریکی غالب در سطح کاتالیزور مثبت می‌شود (۲۳، ۲۴، ۲۰، ۳).

بررسی‌ها نشان می‌دهند، در pH بالاتر از  $pH_{PZC}$ ، گروه‌های عاملی در سطح پامیس تجزیه می‌شوند و خاصیت هسته‌دوستی این گروه‌های عاملی افزایش می‌یابد، تحت این شرایط، گروه‌های عاملی تجزیه شده در پامیس باعث افزایش سرعت واکنش ازن می‌شوند. از دست دادن الکترون در این گروه‌های عاملی اسیدی باعث انتقال الکترون به ملکول ازن می‌شود و باعث پیشرفت واکنش و تبدیل ازن به رادیکال‌های بسیار فعال در سطح پامیس می‌شود. این انتقال الکترون در نهایت باعث تشکیل آنیون ازناید می‌شود و این چرخه رادیکال ادامه می‌یابد (۲۶، ۲۵). بنابراین در این شرایط، بخشی از اسید هیومیک با واکنش غیر مستقیم در حجم مایع و بخشی با واکنش با رادیکال‌های سطحی حذف می‌شوند. بنابراین افزایش pH و از طرفی واکنش ازن با گروه‌های عاملی سطحی سبب می‌شود رادیکال‌های فعال با غلظت بیشتر از آنچه که با ازن‌زنی متداول در pH بالا در فرایند SOP رخ می‌دهد، تولید شوند. در واقع افزایش pH و واکنش‌های سطحی، اثر هم‌افزایی در حذف اسید هیومیک دارند. همچنین با افزایش pH، غلظت یون هیدروکسیل در حجم مایع افزایش می‌یابد. این یون یکی از آغازگرهای واکنش تجزیه ازن و تبدیل آن به رادیکال است و از طرفی با افزایش pH انتقال جرم ازن نیز تسریع می‌شود و میزان تجزیه آن افزایش می‌یابد. بنابراین راندمان حذف اسید هیومیک در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری در مقایسه با

مختلف به ویژه اسید هیومیک که یکی از عوامل اصلی پیش‌ساز تری هالومتان‌ها می‌باشد، مورد بررسی و استفاده قرار گیرد. نتایج این مطالعه نشان می‌دهند که با افزایش دوز کاتالیزور سرعت تجزیه اسید هیومیک افزایش می‌یابد و سرعت واکنش تجزیه اسید هیومیک در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری از واکنش درجه یک تبعیت می‌کند. از آن جایی که استفاده از یک کاتالیزور منوط به تعیین تأثیر کلیه فاکتورها نظیر درجه حرارت، اثر متقابل سایر آنیون‌ها و کاتیون‌ها است؛ لازم است مطالعات تکمیلی جهت توسعه استفاده از این کاتالیزور توسط سایر محققین انجام شود.

### تشکر و قدردانی

بدین وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به خاطر حمایت مالی این تحقیق تقدیر و تشکر می‌گردد.

برخی از محققین در مطالعات خود نشان دادند تولید رادیکال در فرایند ازن‌زنی متداول در حضور عوامل مداخله‌گر از قبیل تری بوتانول و اسید استیک متوقف می‌شود و راندمان حذف به شدت کاهش می‌یابد (۲۷، ۳). اگرچه شرایط آزمایش در این مطالعات متفاوت است اما نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که روند مطالعه با مطالعات دیگران مطابقت دارد. بنابراین با توجه به نتایج، از آن جایی که فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری هتروژنی کمتر تحت تأثیر عوامل مداخله‌گر قرار می‌گیرد؛ این فرایند را می‌توان به عنوان یک فرایند جایگزین برای فرایندهای متداول مورد استفاده قرار داد.

بر اساس یافته‌های این مطالعه می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که پامیس یک ماده ارزان و در دسترس است که پتانسیل مناسبی به عنوان کاتالیزور دارد. این سنگ می‌تواند در فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب در حذف آلاینده‌های

### References

1. Summerfelt ST, Hochheimer JN. Review of ozone processes and applications as an oxidizing agent in aquaculture. *Progressive Fish-Culturist*. 1997; 59(2): 94–105.
2. Crittenden J, Rhodes R, Hand D, Tchobanoglous G. *Water treatment: Principles and design*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; 2005.
3. Kasprzyk-Hordern B, Ziólek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003; 46(4): 639-69.
4. Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010; 99(1-2): 27-42.
5. Juhna T, Melin E. Ozonation and Biofiltration in Water Treatment: Operational Status and Optimization Issues. *TECHNEAU WA5*; 2006 [cited 2011 Feb 3]; Available from: <http://tki.techneau.org/knowledge-packages/ozonation-and-biofiltration-in-water-treatment-operational-status-and-optimization-issues-1/2007-09-27.7060819685/download>.
6. Metcalf, Eddy. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4th ed. New York: McGraw-Hill; 2003.
7. Qu X, Zheng J, Zhang Y. Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor. *J Colloid Interface Sci*. 2007; 309(2): 429-34.
8. National Geoscience Database of IRAN. Mavade Maadanie Iran. [Cited 2011 Mar 10]; Available from: <http://www.ngdir.ir/mineminerale/PMineMineral.asp>. [In Persian].
9. Sharbat Maleki MA, Borgei M. Performance of Pumice Stone as a Packing in Fixed-bed Aerobic Bioreactor. *Water & Wastewater (Isfahan)*. 2006(56): 62-71. [In Persian].
10. Capar G, Yetis U. Removal of THM precursors by GAC: Ankara case study. *Water Res*. 2002; 36(5): 1379-84.
11. Lu C, Chung Y-L, Chang K-F. Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes. *Water Res*. 2005; 39(6): 1183-9.
12. Ke-xin Z, Hong-wei R, Shu-guang X. Performance of combined pre-ozonation and biofiltration for the purification of water from ching yellow river. *J Environ Sci*. 2007; 1: 52-61.
13. Odom R, Regli S, Messner M, Cromwell J, Javdan, M. Benefit-cost analysis of the Stage 1 D/DBP Rule. *J Am Water Works Assoc*. 1999; 91: 137-147.

14. Bull RJ, Kopfler FC. Health effects of disinfectants and disinfection by-products. Denver, Colo: AWWA Research Foundation and American Water Works Association; 1991.
15. Kitis M, Karakaya E, Yigit NO, Civelekoglu G, Akcil A. Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide. *Water Res.* 2005; 39(8): 1652-62.
16. Akbal F. Sorption of phenol and 4-chlorophenol onto pumice treated with cationic surfactant. *J Environ Manag.* 2005; 74(3): 239-44.
17. Clescerl LS, Greenberg AE, Eaton AD, editors. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* 21th ed. Washington, D.C: American Public Health Association; 2005.
18. ASTM D2972 - 88. Standard test method for GAC. Designation. 2003; 11(1): 396-405.
19. Ghanizadeh G, Asgari G. Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* 2011; 102(1): 127-42.
20. Valdes H, Zaror CA. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: kinetic approach. *Chemosphere.* 2006; 65(7): 1131-6.
21. Imai D, Dabwan AHA, Kaneco S, Katsumata H, Suzuki T, Kato T, et al. Degradation of marine humic acids by ozone-initiated radical reactions. *Chem Eng J.* 2009; 148(2-3): 336-41.
22. Legube B, Karpel Vel Leitner N. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catal Today.* 1999; 53(1): 61-72.
23. Valdes H, Farfan VJ, Manoli JA, Zaror CA. Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand. *J Hazard Mater.* 2009; 165(1-3): 915-22.
24. Zhao L, Sun Z, Ma J, Liu H. Enhancement mechanism of heterogeneous catalytic ozonation by cordierite-supported copper for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution. *Environ Sci Technol.* 2009; 43(6): 2047-53.
25. Faria PCC, Órfão JJM, Pereira MFR. Ozone Decomposition in Water Catalyzed by Activated Carbon: Influence of Chemical and Textural Properties. *Ind Eng Chem Res.* 2006; 45(8): 2715-21.
26. Mortazavi S, Asgari G, Hashemian S, Moussavi G. Degradation of humic acids through heterogeneous catalytic ozonation with bone charcoal. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* 2010; 100(2): 471-85.
27. Valdes H, Murillo FA, Manoli JA, Zaror CA. Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand. *J Hazard Mater.* 2008; 153(3): 1036-42.
28. Alvarez PM, Garcia-Araya JF, Beltran FJ, Giraldez I, Jaramillo J, Gomez-serrano V. The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach. *Carbon.* 2006; 44(14): 3102-13.

## Performance evaluation of catalytic ozonation process with pumice in removal of humic acids from aqueous solutions

**Ghorban Asgari<sup>1</sup>, Abdolmotaleb Sidmohammadi<sup>2</sup>, Afshin Ebrahimi<sup>3</sup>**

### Abstract

**Background:** The use of alternative disinfectants and the control of natural organic material are two approaches that are typically applied in water treatment utilities to reduce the formation of chlorinated disinfection by-products in recent years. Catalytic ozonation as a new technology is used to promote the efficiency of the single ozonation processes. The purpose of this study was to investigate the feasibility application of Pumice as a catalyst in ozonation process in removal of humic acids from aqueous solution.

**Methods:** This study as an experimental study was carried out at the chemistry laboratory of water and wastewater in Hamadan University. The solid structure and chemical composition of activated carbon was determined by X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD). Ozonation and catalytic ozonation experiments were performed in semi-batch reactor and the mass of ozone produced was measured by iodo-metric titration methods. Concentration changes of humic Acid were determined using spectrophotometer at an absorbance wavelength of 254 nm. To evaluate the performance of catalytic ozonation in humic Acid removal, the effects of different parameters included pH, initial concentration of phenol contact, the amount pumice and Tert-butanol alcohol (TBA) were examined and the results were analyzed by Excel software.

**Findings:** The results of the Catalytic ozonation indicated that using Pumice as a catalyst increased the humic acid's decomposition by 8 times and the removal efficiency was increased by increasing pH (4-12) and catalyst dosage (0.25-10 g). The experimental results showed that catalytic ozonation was the most effective in less time (10 min) with considerable efficiency (90%) compared to the sole ozonation process (SOP). The results indicated that the catalytic ozonation process, compared to SOP, was affected less by radical scavenger.

**Conclusion:** Because of the low cost of Pumice, easy access to required raw materials and its remarkable performance as catalyst, it can be used as catalyst in sole ozonation processes to remove the organic material.

**Keywords:** Catalytic Ozonation, Humic Acids, Pumice, Sole or Single Ozonation

1- Faculty Member, Department of Environmental Health, School of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

2- Faculty Member, Department of Environmental Health, School of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran (Corresponding Author)

Email: sidmohammadi@umsha.ac.ir

3- Assistant Professor, Environment Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran.