دانشگاه علوم پزشکی اردبیل

دانشکده بهداشت

پایان‌نامه جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد در رشته مهندسی بهداشت محیط

عنوان:

مقایسه کارایی فرآیندهای سونوفنتون و سونوپرسولفات در حذف اسیدهیومیک از محلول-های آبی به روش سطح‌پاسخ (RSM) با طرح آزمایشBBD

نگارنده:

سمیه علی‌زاده

استادراهنما:

دکتر سید احمد مختاری

اساتید مشاور:

دکتر هادی صادقی

دکتر مهدی وثوقی

تابستان ۱۳۹۹

بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه علوم پزشکی اردبیل

دانشکده بهداشت

پایان‌نامه جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد در رشته مهندسی بهداشت محیط

عنوان: مقایسه کارایی فرآیندهای سونوفنتون و سونوپرسولفات در حذف اسیدهیومیک از محلول‌های آبی به روش سطح‌پاسخ (RSM) با طرح آزمایش BBD

محل انجام پژوهش: آزمایشگاه شیمی و میکروبیولوژی محیط

نگارنده :

سمیه علی زاده

استاد راهنما :

دکتر سید احمد مختاری

استادان مشاور :

دکتر هادی صادقی، دکتر مهدی وثوقی

شماره پایان‌نامه: ۲۲

تاریخ تصویب پایان‌نامه : ۱۳۹۸/۷/۱۷

تاریخ دفاع پایان‌نامه : ۱۳۹۹/۶/۲۷

هزینه این پایان‌نامه از محل اعتبار طرح تحقیقاتی مصوب شماره تأمین‌شده است و کلیه حقوق این پایان‌نامه برای معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی اردبیل محفوظ است .

اظهار نامه اصالت پایان نامه

اینجانب **سمیه علی زاده** دانشجوی کارشناسی ارشد رشته **مهندسی بهداشت محیط** دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اردبیل نویسنده پایان نامه **مقایسه کارایی فرآیندهای سونوفنتون و سونوپرسولفات در حذف اسیدهیومیک از محلول‌های آبی به روش سطح‌پاسخ (RSM) با طرح آزمایش BBD** راهنمایی **دکتر سید احمد مختاری** متعهد می‌شوم:

تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده و از صحت و اصالت برخوردار است .

در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد کرده ام .

مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی ارائه نگردیده است .

در تمامی مراحل انجام این پایان نامه اصل رازداری و اصول اخلاق پژوهشی را رعایت نموده ام.

تاریخ امضای دانشجو

اظهار نامه مربوط به انتشار مقاله

کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه علوم پزشکی اردبیل است. مقالات مستخرج با نام دانشگاه علوم پزشکی اردبیل و یا Ardabil University of Medical Science به چاپ خواهد رسید.

متعهد می‌گردم حقوق معنوی تمام افرادی که در بدست آوردن نتایج اصلی پایان نامه تاثیر گذار بوده-اند را در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت نمایم و در تمامی آن‌ها نام استاد راهنما به عنوان نویسنده مسئول و نیز نام استاد(ان) مشاور و نشانی الکترونیکی دانشگاهی آنان را قید نمایم.

تاریخ امضای دانشجو

تقدیر و تشکر

تقدیم به پدر و مادر عزیز و مهربانم که درسختی‌ها و دشواری-های زندگی همواره یاوری دلسوز و فداکار و پشتیبانی محکم و مطمئن برایم هستند.

تقدیم به برادر عزیزم محمد علیزاده که همواره در طول تحصیل متحمل زحماتم بود و در مواجهه با مشکلات، وجودش مایه دلگرمی من می‌باشد.

از استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر سید احمد مختاری برای تمام حمایت‌ها و زحمات بی دریغشان وهمچنین از استاتید مشاور محترم، جناب آقای دکتر مهدی وثوقی و جناب آقای دکتر هادی صادقی سپاسگزاری می‌کنم.

از جناب آقای دکترعالیقدری و همچنین آقای دکتر نظری که زحمت داوری این رساله را به عهده داشتند سپاس فراوان دارم .

از آقای مهندس رشتبری و خانم مهندس حیدری برای تمامی کمک‌هایشان نهایت سپاس را دارم.

مقایسه کارایی فرآیندهای سونوفنتون و سونوپرسولفات در حذف اسیدهیومیک از محلول‌های آبی به روش سطح‌پاسخ (RSM) با طرح آزمایش BBD

چکیده

مقدمه و هدف: امروزه تامین آب سالم و بهداشتی به علت افزایش تقاضای مصرف آب ناشی از رشد فزاینده جمعیت و ورود آلاینده‌های متعدد به آن با چالش‌های فراوانی مواجه شده است. در این میان ترکیبات آلی طبیعی یکی از مهم‌ترین عوامل تاثیرگذار در کاهش کیفیت آب‌های سطحی می‌باشند. مواد آلی طبیعی نه تنها باعث تاثیر بر روی رنگ، بو و مزه آب شده بلکه باعث مشکلات وسیعی نظیر افزایش نیاز به عوامل گندزدا، خورندگی و رشد باکتریایی در سیستم توزیع و فرآیندهای تصفیه آب آشامیدنی می‌شوند. مواد هیومیکی (اسیدهیومیک و اسیدفولیک) مهم‌ترین بخش از مواد آلی طبیعی را در آب تشکیل می‌دهند وجود ترکیبات هیومیکی در آب علاوه بر افزایش میزان مصرف مواد گندزداها، موجب تشکیل فرآورده‌های جانبی گندزدایی از قبیل تری‌هالومتان‌ها و هالواستیک‌اسیدها که عمدتا سمی و سرطان‌زا می‌باشند. لذا این مطالعه جهت بهینه‌سازی حذف اسیدهیومیک در فرآیندهای سونوپرسولفات و سونوفنتون با استفاده از روش سطح-پاسخ بر مبنای مدل باکس‌بنکن انجام گرفت.

مواد و روش‌ها: این مطالعه به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی جهت حذف هیومیک‌اسید توسط فرآیندهای سونوپرسولفات و سونوفنتون صورت گرفت و تاثیر پارامترهای عملیاتی مهم از جمله pH محلول، غلظت پرسولفات، غلظت یون فرو، غلظت پراکسیدهیدروژن و زمان واکنش در سه سطح (۱+، ۰ و ۱-) و با شدت ثابت امواج فراصوت به میزان ۳۷ کیلوهرتز و نیز غلظت اولیه اسیدهیومیک به مقدار ۲۵ میلی‌گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. بهینه‌سازی و آنالیز نتایج توسط نرم افزارهای Design expert ۱۰ و Statgraphics ۱۸ انجام و باقی‌مانده اسیدهیومیک با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مورد اندازه‌گیری قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که در فرآیند سونوپرسولفات، مدل درجه دوم برای داده‌ها مناسب بوده (P_{value} < ۰.۰۰۰۱) و مدل پیشنهادی (Quadratic) با میزان بالای ضریب همبستگی ((R^2 = ۰.۹۹۶۶) و (R^2_{Adj} = ۰.۹۹۳۲)) تایید شد. در شرایط بهینه حاصل برای فرایند سونوپرسولفات (pH = ۳، غلظت بهینه پرسولفات ۰.۵۱۴ میلی‌گرم در لیتر و زمان واکنش ۳۲.۲۹ دقیقه) کارایی حذف مشاهده شده در حدود ۸۷.۵۹ درصد به‌دست آمد. برای فرآیند US/PS هم‌افزایی تجزیه در شرایط بهینه در حدود ۴۲.۶۳ درصد بود. حذف COD در شرایط بهینه برای فرآیند مذکور برابر ۸۱.۲ درصد به‌دست

آمد. همچنین در فرآیند سونوفنتون به مانند روش سونوپرسولفات مدل پیشنهادی (Quadratic) با میزان ضریب همبستگی ((R^2 = ۰.۹۸۵۶) و (R^2_{Adj} = ۰.۹۷۲۹)) تایید شد. در شرایط بهینه حاصل برای فرایند سونوفنتون (pH = ۳، غلظت بهینه پراکسیدهیدروژن ۴۹.۵ میلی‌گرم در لیتر، غلظت یون فرو ۹.۶۳ میلی‌گرم در لیتر و زمان واکنش ۶۰ دقیقه) کارایی حذف مشاهده شده در حدود ۱۰۰ درصد و COD حذف برابر ۸۹.۶۵ درصد به‌دست آمد

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج حاصل از ، این مطالعه کارایی قابل قبول فرآیندهای سونوپرسولفات و سونوفنتون در تجزیه اسیدهیومیک تایید شد و نتایج نشان داد کارایی فرآیند سونوفنتون در حذف هیومیک‌اسید از فرآیند سونوپرسولفات بالاتر بوده و همچنین مشخص گردید طرح باکس‌بنکن نیز به عنوان یک ابزار مناسب برای بهینه‌سازی شرایط فرآیند در حذف اسیدهیومیک قابل استفاده می‌باشد.

کلید واژه‌ها: فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، اولتراسونیک - پرسولفات، فنتون، اسیدهیومیک، سطح - پاسخ

فهرست مطالب

فصل اول

۱-۱. مقدمه ۱
۱-۲. بیان مسئله ۱
۱-۳.تعریف واژه‌ها ۳
۱-۴. منابع، ترکیب و ساختار ترکیبات آلی طبیعی ۳
۱-۴-۱. مواد آلی طبیعی اتوچتونوس ۴
۱-۴-۲. مواد آلی طبیعی آلوچتونوس ۴
۱-۵. مشخصات هیومیکاسید ۵
۱-۶. ویژگیهای هیومیکاسید ۶
۱-۶-۱. حلالیت و وابستگی به pH ۶
۱-۶-۲. ویژگیهای آمفیفیلیک ۷
۱-۶-۳. ترکیب با کاتیونهای فلزی ۸
۱-۷. روشهای حذف ترکیبات آلی طبیعی از آب ۹
۱-۷-۱. حذف ترکیبات آلی طبیعی توسط انعقاد شیمیایی و ته‌نشینی ۹
۱-۷-۲. حذف ترکیبات آلی طبیعی توسط جذب سطحی ۱۰
۱-۷-۳. حذف ترکیبات آلی طبیعی توسط تبادل یون ۱۰
۱-۷-۴. حذف ترکیبات آلی طبیعی توسط غشاء ۱۰
۱-۷-۵. فتولیز ۱۰
۱-۷-۶. تجزیه بیولوژیکی ۱۱
۱-۷-۷. تابش فرابنفش ۱۱
۱-۷-۸. ازناسیون ۱۱
۱-۸. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته ۱۲
۱-۸-۱. ویژگیهای پرسولفات ۱۲
۱-۸-۲. فعال‌سازی پرسولفات ۱۳
۱-۸-۳. امواج فراصوت ۱۳

۱-۸-۳-۱. مکانسیم فراصوت ۱۳
۱-۸-۳-۲. معایب فراصوت ۱۴
۱-۸-۴. فنتون ۱۴
۱-۸-۴-۱. مزایای و معایب روش فنتون ۱۵
۱-۹ . نرم‌افزار ۱۵
۱-۱۰. تجزیه واریانس و ارائه مدل ریاضی ۱۶
۱-۱۱. اهداف و فرضیات ۱۷
۱-۱۱-۱. هدف کلی: ۱۷
۱-۱۱-۲. اهداف اختصاصی: ۱۷
۱-۱۱-۳. اهداف کاربردی ۱۸
۱-۱۲. بررسی متون ۱۸
۱-۱۲-۱. مطالعات انجام گرفته در ایران ۱۸
۱-۱۲-۲. مطالعات انجام گرفته در جهان ۲۰

فصل دوم

۲-۱. مقدمه ۲۱
۲-۲. طرح کلی تحقیق ۲۱
۲-۲-۱. بررسی منابع علمی و تدوین متغیرها ۲۱
۲-۲-۲ جامعه مورد مطالعه، نمونهگیری و حجم نمونه ۲۲
۲-۲- ۳ روش گردآوری اطلاعات ۲۲
۲-۳. تجهیزات و مواد شیمیایی مورد استفاده ۲۳
۲-۴ روش انجام آزمایشات ۲۴
۲-۴-۱ روش تهیه نمونههای حاوی اسیدهیومیک ۲۴
۲-۴-۲. روش انجام فرآیند سونوپرسولفات و سونوفنتون ۲۵
۲-۵. متغیرهای مورد مطالعه در حذف هیومیکاسید توسط روشهای سونوپرسولفات و سونوفنتون ۲۵
۲-۶ . طراحی آزمایشات: ۲۷
۲-۷. روش اندازهگیری غلظت باقیمانده هیومیک‌اسید ۲۸
۲-۷-۱ رسم منحنی کالیبراسیون ۲۹

فصل سوم

۳-۱. مقدمه ۳۰

۳-۲. نتایج مربوط به فرآیند سونوپرسولفات ۳۰
۳-۲-۱. نتایج مربوط به تجریه و تحلیل آماری روش سونوپرسولفات ۳۰
۳-۲-۲. تعیین نوع مدل متناسب با فرآیند حذف هیومیک‌اسید ۳۱
۳-۲-۳. تعیین ضرایب همبستگی برای مدل پیشنهادی درجه دوم ۳۱
۳-۲-۴. تعیین دقت و اعتبار مدل پیشنهادی ۳۲
۳-۲-۵. تاثیر پارامترهای مختلف بر روی حذف هیومیک‌اسید ۳۵
۳-۲-۶. مدل چند جملهای درجه دوم و آنالیزANOVA ۳۶
۳-۳. نتایج حاصل از فرآیند ۳۸
۳-۳-۱. تاثیر pH و زمان تماس ۳۸
۳-۳-۲.تاثیرغلظت پرسولفات و زمان تماس ۳۸
۳-۳-۳. تاثیر pH و غلظت پرسولفات ۳۹
۳-۳-۴. تعیین شرایط بهینه برای حذف اسیدهیومیک ۴۰
۳-۴. نتایج مربوط به فرآیند سونوفنتون ۴۱
۳-۴-۱. نتایج مربوط به تجریه و تحلیل آماری روش سونوفنتون ۴۱
۳-۴-۲. تعیین نوع مدل متناسب با فرآیند حذف هیومیک‌اسید ۴۲
۳-۴-۳. تعیین ضرایب همبستگی برای مدل پیشنهادی درجه دوم ۴۳
۳-۴-۴. تعیین دقت و اعتبار مدل پیشنهادی ۴۳
۳-۴-۵. تاثیر پارامترهای مختلف بر روی حذف هیومیک‌اسید ۴۶
۳-۴-۶. مدل چند جمله ای درجه دوم و آنالیزANOVA ۴۷
۳-۵. نتایج حاصل از فرایند ۴۹
۳-۵-۱. تاثیر pH ۴۹
۳-۵-۲.تاثیرغلظت پراکسیدهیدروژن ۴۹
۳-۵-۳. تاثیر غلظت یون فرو ۵۰
۳-۵-۵. تعیین شرایط بهینه برای حذف اسیدهیومیک ۵۱
۴-۱. مباحث مربوط به روش سونوپرسولفات در حذف هیومیکاسید ۵۲

فصل چهارم

۴-۱-۱. تجزیه و تحلیل آماری ۵۲
۴-۱-۲. تعیین نوع مدل متناسب با فرآیند حذف هیومیک‌اسید ۵۲
۴-۱-۳. بررسی دقت و اعتبار مدل پیشنهادی ۵۳

۴-۱-۴. تاثیرpH و زمان تماس ۵۴
۴-۱-۵. تاثیرغلظت پرسولفات و زمان تماس ۵۵
۴-۱-۶. تاثیرpH و غلظت پرسولفات ۵۶
۴-۲. مباحث مربوط به روش سونوفنتون در حذف هیومیک‌اسید ۵۷
۴-۲-۱. تجزیه و تحلیل آماری ۵۷
۴-۲-۲. تعیین نوع مدل متناسب با فرآیند حذف هیومیک‌اسید ۵۷
۴-۲-۳. بررسی دقت و اعتبار مدل پیشنهادی ۵۷
۴-۲-۴. تاثیرpH ۵۸
۴-۲-۵. تاثیرغلظت پراکسیدهیدروژن ۵۹
۴-۲-۶. تاثیر غلظت یون فرو ۶۰
۴-۳-۱. مقایسه کارایی فرآیند و سونو پرسولفات سونوفنتون در شرایط بهینه ۶۱
۴-۴. پیشنهادات ۶۲
Abstract ۶۹

لیست علائم اختصاری

ردیف	علامت اختصاری	توضیحات
۱	**NOMs**	Natural Organic Matters
۲	**THMs**	Trihalomethanes
۳	**HAAs**	Haloacetic Acids
۴	**HA**	Humic Acid
۵	**OH^-**	Hydroxyl ions
۶	**AOP_S**	Advanced Oxidation Processes
۷	**H_2SO_4**	Sulfuric Acid
۸	**PH**	potential of Hydrogen
۹	**C_o**	Initial Concentration of HA
۱۰	**C_t**	Concentration of HA at reaction time
۱۱	**PS**	Persulfat
۱۲	**DBPs**	Disinfection By-Products
۱۳	**UV**	Ultaviolet
۱۴	**US**	Ultrasound
۱۵	**RSM**	Response Surface Methodology
۱۶	**BBD**	Box-Behnken design
۱۷	**PAHs**	Polycyclic aromatic hydrocarbons

فهرست جداول

جدول۱- ۱. عناصر وترکیب شیمیایی تشکیل دهنده هیومیک‌اسید با منشاهای متفاوت..... ۶

جدول ۲-۱. تجهیزات مورد استفاده در این مطالعه..... ۲۳

جدول ۲-۲. مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه..... ۲۴

جدول ۲-۳. جدول متغیرهای مورد مطالعه..... ۲۶

جدول۲-۴. محدوده متغیرهای مستقل با طراحی BBD برای افرآیند سونوپرسولفات..... ۲۷

جدول۲- ۵. محدوده متغیرهای مستقل با طراحی BBD برای فرآیند سونوفنتون..... ۲۸

جدول ۳-۱ طراحی آزمایشات سطح پاسخ حذف اسیدهیومیک از محلول‌های آبی با فرآیند سونوپرسولفات..... ۳۰

جدول۳-۲آنالیز مدل ضعف برازش برای انتخاب مدل متناسب با فرآیند حذف..... ۳۱

جدول۳-۳ضرایب همبستگی برای مدل پیشنهادی درجه دوم..... ۳۱

جدول ۳-۴ آنالیز واریانس پارامترهای عملیاتی در حذف اسیدهیومیک ازمحلول‌های آبی با فرایند سونوپرسولفات..... ۳۷

جدول۳-۵. مقادیر بهینه پارامترهای موثر در فرآیند حذف اسیدهیومیک..... ۴۱

جدول ۳-۶ طراحی آزمایشات سطح پاسخ حذف اسیدهیومیک از محلول‌هایآبی با فرایند سونوفنتون..... ۴۱

جدول۳-۷آنالیز مدل ضعف برازش برای انتخاب مدل متناسب با فرایند حذف..... ۴۲

جدول۳-۸ضرایب همبستگی برای مدل پیشنهادی درجه دوم..... ۴۳

جدول ۳-۹ آنالیز واریانس پارامترهای عملیاتی درحذف اسیدهیومیک از محلول‌های آبی با فرآیندسونوفنتون..... ۴۸

جدول۳-۱۰. مقادیر بهینه پارامترهای موثر در فرآیند حذف اسیدهیومیک..... ۵۱

فهرست اشکال

شکل۱-۱. ساختار هیومیک‌اسید..... ۶

شکل۱-۲. نحوه تشکیل کمپلکس با فلزات توسط مولکول هیومیک‌اسید..... ۹

شکل ۲-۱ دستگاه اسپکتروفتومتری..... ۲۸

شکل ۲-۲. منحنی کالیبراسیون دستگاه اسپکتروفتومتر جهت سنجش هیومیک‌اسید..... ۲۹

شکل ۳-۱. نمودار نرمال باقی‌مانده..... ۳۲

شکل ۳-۲. نمودار پیش‌بینی شده در مقابل واقعی..... ۳۳

شکل۳-۳. نمودار مقدار باقی‌مانده‌ها در برابر مقادیر پیش‌بینی شده..... ۳۳

شکل ۳-۴. باقی‌مانده‌ها در مقابل شماره آزمایش..... ۳۴

شکل ۳-۵. نمودار باکس‌کاکس..... ۳۴

شکل ۳-۶. نمودار پارتو برای حذف هیومیک‌اسید..... ۳۵

شکل ۳-۷.تاثیر پارامترهای مختلف بر روی راندمان حذف..... ۳۶

شکل ۳-۸. کارایی حذف اسیدهیومیک به عنوان تابعی از pH و زمان واکنش..... ۳۸

شکل ۳-۹.کارایی حذف اسیدهیومیک به عنوان تابعی از پرسولفات و زمان واکنش..... ۳۹

شکل ۳-۱۰. کارایی حذف اسیدهیومیک به عنوان تابعی از pH و غلظت پرسولفات..... ۴۰

شکل ۳-۱۱. نمودار نرمال باقی‌مانده‌ها..... ۴۴

شکل ۳-۱۲. نمودار پیش‌بینی شده در مقابل واقعی..... ۴۴

شکل۳-۱۳. نمودار مقدار باقی‌مانده‌ها د ربرابر مقادیر پیش‌بینی شده..... ۴۵

شکل ۳-۱۴. باقی‌مانده‌ها در مقابل شماره آزمایش..... ۴۵

شکل ۳-۱۵. نمودار باکس‌کاکس..... ۴۶

شکل ۳-۱۶. نمودار پارتو برای حذف هیومیک‌اسید..... ۴۶

شکل ۳-۱۷.تاثیر پارامترهای مختلف بر روی راندمان حذف..... ۴۷

شکل ۳-۱۸. اثر pH و زمان واکنش بر حذف هیومیک‌اسید..... ۴۹

شکل ۳-۱۹.اثر غلظت پراکسیدهیدروژن بر حذف هیومیک‌اسید..... ۵۰

شکل ۳-۲۰. اثر غلظت یون فرو بر حذف هیومیک‌اسید..... ۵۰