

حذف هم‌زمان نیترات و سولفات از آب آلوده به وسیله تلفیق فرایند الکتروکینتیک با PRB حاوی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

مریم السادات رکن الدینی^۱، نادر مختارانی^{۲*} و محمد مهدی رجبی^۳

۱. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۲. دانشیار، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۳. دانشیار، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۴. استادیار، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

Email: * Mokhtarani@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۲/۰۹/۱۲]

تاریخ دریافت: [۱۴۰۲/۰۹/۰۴]

چکیده

هدف از این پژوهش بررسی کارایی تلفیق موانع واکنش دهنده نفوذپذیر (PRB) با بستر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با فرایند الکتروکینتیک در حذف هم‌زمان نیترات و سولفات از آب آلوده و مقایسه آن با بستر حاوی کربن فعال دانه‌ای بوده است. در این تحقیق که در مقیاس آزمایشگاهی انجام پذیرفته، با استفاده از سیستم موانع واکنش دهنده نفوذپذیر میزان نیترات و سولفات موجود در آب آلوده حذف و به صورت هم‌زمان به کمک فرایند الکتروکینتیک (EK) از اشباع زود هنگام بستر جلوگیری و مدت زمان عملکرد سیستم افزایش یافته است. به منظور بررسی کارایی سیستم مذکور، پارامترهای مختلف بر عملکرد سیستم مورد بررسی قرار گرفته و شرایط بهینه برای افزایش زمان عملکرد سیستم تعیین شد. در ادامه نیز آزمایش‌ها با استفاده از PRB حاوی کربن فعال دانه‌ای تکرار و نتایج با یکدیگر مقایسه شد. با بررسی نتایج به دست آمده، در سیستم تلفیقی PRB-EK بستر حاوی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی عملکرد بهتری در مقایسه با بستر حاوی کربن فعال در حذف نیترات و سولفات از آب آلوده از خود نشان داد. مطابق نتایج بهترین عملکرد سیستم در pH برابر با ۷، غلظت اولیه نیترات ۲۰۰ mg/L، غلظت اولیه سولفات ۴۵۰ mg/L، غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی برابر با ۲/۱۴ گرم به ازای هر کیلوگرم ماسه و اختلاف پتانسیل ۲۰ ولت حاصل شد. در این شرایط استفاده از بستر حاوی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی نه تنها منجر به افزایش مدت زمان عملکرد سیستم به میزان ۳۵ ساعت برای حذف سولفات و ۳۰ ساعت برای حذف نیترات شد، بلکه راندمان حذف پس از ۸۰ ساعت استفاده متوالی از سیستم به میزان ۱۳ درصد برای سولفات و ۱۰ درصد برای نیترات بالاتر از بستر حاوی کربن فعال اصلاح شده بود.

واژگان کلیدی: موانع واکنش دهنده نفوذپذیر، الکتروکینتیک، کربن فعال، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، نیترات، سولفات.

۱- مقدمه

در قسمت‌های مختلف جهان، آب‌های زیرزمینی تنها منبع آب آشامیدنی در جوامع روستایی و نواحی شهری می‌باشند. اما در سال‌های اخیر، فعالیت‌های رو به افزایش صنعتی و کشاورزی منجر به تولید آلاینده‌های سمی مانند آنیون‌های معدنی، یون‌های فلزی و مواد آلی سنتزی شده که این امر نیز نگرانی عمومی در مورد کیفیت آب‌های زیرزمینی را افزایش داده است. آنیون‌های معدنی به علت سمیت و مضر بودن برای انسان‌ها و حیوانات، حتی در غلظت‌های بسیار کم (ppb)، از اهمیت بالایی برخوردارند. از آنجایی که حضور مقادیر کم آنیون‌های معدنی سمی، تغییرات محسوسی در آب ایجاد نمی‌کند، بنابراین ممکن است که حضور برخی از آن‌ها در آب تشخیص داده نشود و از اینرو احتمال خطر آن‌ها برای سلامتی افزایش می‌یابد [1]. نیترات معمولاً در بیشتر آب‌های طبیعی وجود داشته اما گاهی فعالیت‌های بشر مانند استفاده بی‌رویه از کودهای شیمیایی و عدم کنترل مناسب آن روی منابع آب و تصفیه نامناسب فاضلاب‌های صنعتی موجب افزایش غلظت آن در آب‌های زیرزمینی و آب‌های سطحی شده است [2]. نیترات به علت حلالیت بالا در آب، عمده‌ترین آلاینده آب‌های سطحی و زیرزمینی به شمار رفته و تهدیدی جدی برای منابع آب آشامیدنی می‌باشد. غلظت نیترات به طور طبیعی در منابع آب زیرزمینی در حد چند میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد (براساس گزارش‌های موجود در کشور آمریکا غلظت نیترات در حالت طبیعی بین ۴ تا ۹ میلی‌گرم بر لیتر است). براساس استاندارد ملی ۱۰۵۳ مؤسسه استاندارد و تحقیقات ایران مقدار مجاز نیترات در آب آشامیدنی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است [3].

از طرف دیگر یکی از مهمترین مسائل دنیای امروز، آلودگی محیط زیست به وسیله تخلیه فاضلاب‌های صنعتی و زهاب ناشی از فعالیت‌های معدنی است که می‌تواند ترکیبات شیمیایی سمی و نامطلوبی را به محیط‌های آبی و خاکی وارد کند. از جمله این ترکیبات نامطلوب می‌توان به سولفات اشاره نمود که یکی از آنیون‌های اصلی موجود در آب‌های طبیعی و

فاضلاب‌ها است [4]. وجود سولفات در آب باعث ایجاد طعم نامطلوب و تلخ‌مزه شدن آن می‌شود. مصرف آب دارای غلظت‌های بالای سولفات (بیش از ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) باعث ایجاد بیماری اسهال و ناراحتی‌های گوارشی در انسان می‌شود. حدود آستانه طعم از ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر برای سولفات سدیم تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر برای سولفات کلسیم متغیر است. در مقادیر زیر ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر، بیشتر آثار نامطلوب سولفات به حداقل می‌رسد. حداکثر مطلوب سولفات در آب آشامیدنی ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر و بیشترین حد مجاز آن ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد [3].

تلاش‌های اولیه در پاکسازی آب زیرزمینی با مقیاس بزرگ در اوایل دهه‌ی ۱۹۸۰ شروع شد. نتایج حاصل از این تلاش‌ها، به ندرت کاهش مورد انتظار در مقادیر آلودگی را نشان می‌دادند. مطالعات انجام شده توسط آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده نشان داد که تکنولوژی پمپاژ و تصفیه متداول (پمپاژ آب و تصفیه آن روی سطح)، به ندرت سبب بازگرداندن محل‌های حاوی آب زیرزمینی آلوده به شرایط اولیه شده است [5]. به همین دلیل امروزه نیاز به راه‌حل‌های مبتکرانه برای رفع آلودگی آب‌های زیرزمینی بیش از پیش احساس می‌شود.

در دهه‌های اخیر تکنولوژی موانع واکنش‌دهنده نفوذپذیر^۱ (PRB) به عنوان جایگزین مناسبی برای روش‌های قدیمی پمپاژ و تصفیه، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [6]. به طور کلی ساختار یک PRB شامل یک مانع متخلخل است که در مسیر جریان آب قرار داده می‌شود. مانع متخلخل بستری است که حین عبور جریان آب از آن، از طریق سازوکار جذب سطحی یا واکنش شیمیایی با آلاینده، آلاینده مورد نظر را حذف یا به اجزای مورد قبول از جنبه محیط زیستی و بهداشتی تبدیل می‌نماید [7]. با استفاده از دیواره واکنش‌دهنده نفوذپذیر حاوی کامپوزیت کربن فعال در مقیاس آزمایشگاهی حذف بیش از ۹۶٪ یون روی از محلول آبی حاصل شده است [8]. Zhang و همکاران، امکان حذف هم‌زمان سرب و MTBE

توسط PRB پر شده با ژئولیت‌های مخلوط (کلینوپتیلولیت و ZSM-5) را گزارش کرده‌اند [9]. در استفاده از برخی ضایعات (لجن آلوم آبگیری شده، گرد و غبار شسته شده معدن، زغال چوب و ماسه دریا) به عنوان بستر PRB در مقیاس آزمایشگاهی برای تصفیه آب‌های زیرزمینی آلوده به شیرابه مرکز دفن راندمان حذف کامل کادمیوم و راندمان حذف BOD5 به میزان بیش از ۹۰٪ گزارش شده است [10].

اگرچه در سه دهه گذشته، بسیاری از PRB ها عملکرد بسیار خوبی از خود نشان داده و به اهداف پاکسازی مورد انتظار در مکان‌های آلوده دست یافته‌اند، اما همچنان نیاز به ارزیابی پیامدهای عملکرد این سیستم و مواد واکنش‌دهنده آن در سراسر جهان وجود دارد [11].

اصولا اثربخشی PRB به ماده واکنش‌دهنده مورد استفاده در بستر وابسته است. از طرفی انتخاب و استفاده از مواد واکنش‌دهنده نیز با نوع آلاینده و سازوکار حاکم بر فرایند مرتبط است. در این راستا عواملی چون pH و نفوذپذیری بستر نیز از عوامل محدود کننده برای استفاده از مواد واکنش‌دهنده هستند [12].

با وجود اینکه استفاده از موانع واکنش‌دهنده نفوذپذیر به عنوان یک فرایند موثر در تصفیه آب‌های زیر زمینی محسوب می‌شود، اما اشباع تدریجی بستر واکنش‌دهنده در طول زمان، یکی از مشکلات اصلی استفاده از این فرایند است [13]. به همین دلیل، در سال‌های اخیر، احیاء درجا بستر واکنش‌دهنده که هزینه‌های مربوط به تعویض بستر را کاهش می‌دهد به عنوان یک رویکرد امیدوارکننده مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [14].

یکی از فرایندهای موثر به منظور احیا درجای بستر PRB استفاده از فرایند الکتروکیتیک (EK) بوده که در آن یک میدان الکتریکی با اعمال جریان مستقیم توسط الکترودها در ماتریس خاک شکل می‌گیرد. در اثر اعمال این گرادیان الکتریکی، ذرات باردار و سایر آلاینده‌های موجود در محیط ممکن است از طریق سازوکار مختلف شامل الکترولیز، الکترواسمز، مهاجرت الکتریکی و الکتروفوسیز، به سمت آند یا کاتد مهاجرت نموده و بدین ترتیب از بافت خاک جدا شوند.

تاکنون تحقیقات فراوانی در زمینه حذف آلاینده با استفاده از تلفیق دیواره واکنش‌دهنده نفوذپذیر و فرایند الکتروکیتیک (PRB-EK) از محیط خاک و یا آب‌های زیر زمینی انجام پذیرفته است. در تحقیقی تلفیق فرایند الکتروکیتیک با PRB حاوی آلومینای فعال شده در جذب فلئوئور از خاک آلوده موثر گزارش شده است [15]. در تحقیقی دیگر با تلفیق فرایند الکتروکیتیک با PRB حاوی زائادات هیدروکسید آهن سه ظرفیتی افزایش راندمان حذف کادمیوم از خاک آلوده در مقایسه با استفاده از فرایند الکتروکیتیک تنها حاصل شده است [16]. با یک‌پارچه کردن فرایند الکتروکیتیک با دیواره واکنش‌دهنده نفوذپذیر حاوی بستر کربن فعال دانه‌ای اصلاح شده به منظور حذف نیترات از آب زیرزمینی عملکرد سیستم از ۵۹ ساعت (در سیستم PRB تنها) به ۱۱۱ ساعت (در سیستم تلفیقی) افزایش یافته است [13]. در پژوهشی دیگر تلفیق فرایند الکتروکیتیک با راکتور PRB پر شده با کامپوزیت ZVI/Fe₃O₄/AC به عنوان بستر برای پاکسازی آب زیرزمینی آلوده به کروم (VI) موثر گزارش شده است [17]. Ribeiro و همکاران از تلفیق فرایند الکتروکیتیک با پودر معدنی پوسته تخم مرغ (EGGIF) به عنوان ماده واکنش‌دهنده PRB برای پاکسازی خاک‌های آلوده به سرب (II) استفاده کرده‌اند. در این تحقیق، بیشترین راندمان حذف سرب به میزان ۶۸٪، ۷۸٪ و ۸۳٪ درصد به ترتیب برای غلظت‌های اولیه سرب ۵۰۰، ۲۰۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر حاصل شده است. همچنین با توجه به نتایج، اثبات شده که پودر معدنی پوسته تخم مرغ به دلیل قابلیت جذب نسبتاً بالا می‌تواند به عنوان بستری مناسب در دیواره‌های واکنش‌دهنده نفوذپذیر مورد استفاده قرار گیرد [18]. وزیری و همکاران ترکیب فرایند الکتروکیتیک با دیواره نفوذپذیر فعال متشکل از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی را به عنوان یک روش موثر در پاکسازی درجای خاک‌های زیرسطحی آلوده به نیترات معرفی نموده‌اند [19].

اگر چه در دهه‌های اخیر، از فرایند PRB-EK به طور وسیعی در حذف آلودگی از محیط‌های خاکی استفاده شده اما کاربرد آن در تصفیه آب‌های آلوده محدود بوده است. با توجه به مطالب فوق در این پژوهش برای اولین بار کارایی بستر

قبل و بعد از موقعیت PRB برابر ۱۸ cm و ضخامت محل قرارگیری بستر واکنش‌دهنده برابر ۴ cm در نظر گرفته شد. همچنین تعدادی فضای خالی در طول راکتور برای نمونه برداری پیش‌بینی شد. دو مخزن یکی در ابتدا و دیگری در انتهای راکتور نیز به ترتیب به عنوان مخزن اصلی آب نفوذی (حاوی غلظت مشخصی از نیترات و سولفات) و مخزن نمونه‌برداری در نظر گرفته شد.

همچنین دو الکترود گرافیتی به ابعاد ۱۵×۴×۱ سانتی‌متر به منظور ایجاد جریان الکتریکی و تأمین شرایط مهاجرت، در بالای لایه خاک و زیر بستر واکنش‌دهنده قرار گرفت. برای تأمین جریان الکتریکی نیز از یک منبع تغذیه با امکان تغییر ولتاژ استفاده شد.

لازم به توضیح است قبل از جایگذاری بستر در راکتور، الکترود کاتد در زیر بستر واکنش‌دهنده جاسازی شد. همچنین به منظور جلوگیری از اکسیداسیون نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، ابتدا بستر با ماسه پر شده، در ادامه راکتور آبیگری و در نهایت مقدار مشخصی از نانو ذرات به درون بستر تزریق شد. به منظور جلوگیری از خروج نانو ذرات نیز یک لایه کاغذ صافی با ابعاد مناسب در طرفین بستر قرار گرفت.

حاوی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در حذف هم‌زمان دو آلاینده نیترات و سولفات از آب آلوده با استفاده از فرایند تلفیقی PRB-EK مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت نیز آزمایش‌ها با استفاده از PRB حاوی کربن فعال دانه‌ای تکرار و نتایج با یکدیگر مقایسه شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- پایلوت آزمایشگاهی

این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی و با استفاده از آبی که به صورت مصنوعی به مقدار مشخصی از سولفات و نیترات آلوده شده بود انجام پذیرفت. راکتور مورد استفاده در این تحقیق که شماتیک آن در شکل (۱) نشان داده شده از جنس شیشه و به شکل مکعب مستطیل با ابعاد ۱۵×۴۰×۱۰۰ سانتی‌متر بود.

در این سیستم از شن و ماسه پاک با دانه‌بندی غیریکنواخت ($d_{50}=0.65\pm0.2$ mm)، به عنوان بستر متخلخل (برای شبیه‌سازی رفتار بستر خاک) و از ماسه و نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی یا کربن فعال دانه‌ای (GAC) اصلاح شده، به عنوان بستر واکنش‌دهنده (مخلوط ماسه و کربن فعال با نسبت ۲ به ۱ یا مخلوط ماسه و نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با نسبت-های مختلف) استفاده شد. طول بستر متخلخل (حاوی ماسه)

شکل ۱. شماتیک پایلوت آزمایشگاهی مورد استفاده

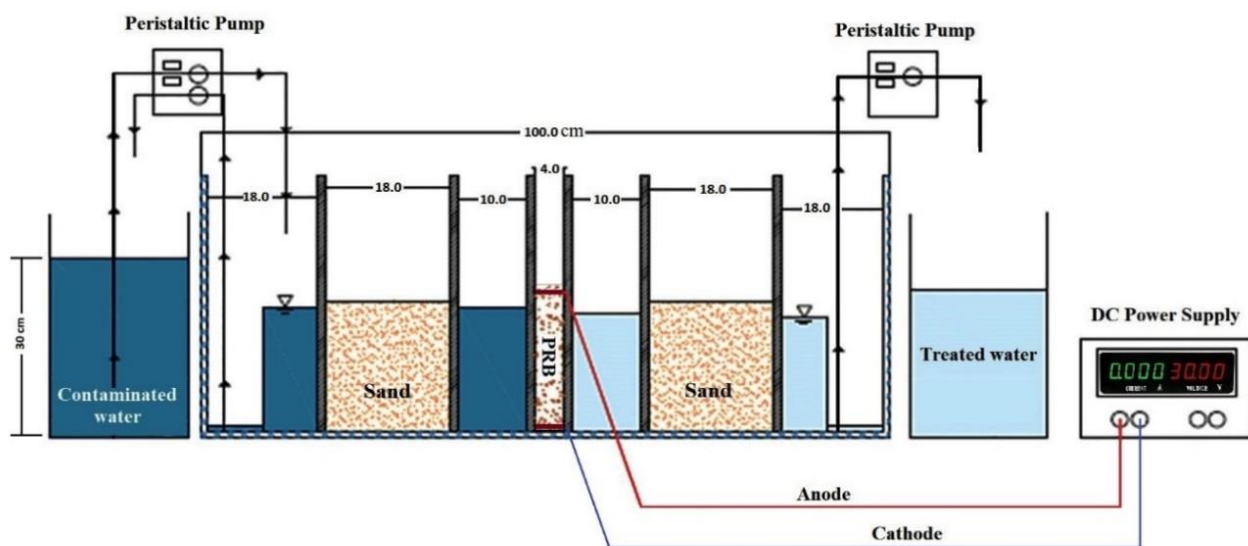


Fig. 1. Schematic of the used laboratory pilot

۲-۲- روش کار

همان‌گونه که اشاره شد، در این پژوهش به منظور بررسی عملکرد فرایند Ek-PRB برای حذف نیترات و سولفات از آب آلوده از یک راکتور در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شد. برای انجام آزمایش‌های اصلی ابتدا نمونه آب آلوده با حل کردن مقداری پتاسیم نیترات و سدیم سولفات با رتبه آزمایشگاهی در آب شهری تهیه شد. سپس این محلول توسط پمپ پریستالتیک با دبی ثابت وارد سلول ابتدایی راکتور شده تا پس از عبور از لایه‌های ماسه و PRB در شرایط آزمایشگاهی در نهایت در سلول انتهایی جمع‌آوری شود. از آنجاییکه pH آب‌های زیرزمینی معمولاً در محدوده خنثی است و از طرفی تغییر pH آب‌های زیر زمینی عملاً غیر ممکن است، بنابراین کلیه آزمایش‌ها در pH اولیه برابر ۷ انجام پذیرفت. همچنین بر اساس نتایج پژوهش‌های مشابه در تمامی آزمایش‌ها غلظت اولیه نیترات و سولفات به ترتیب ۲۰۰ و ۴۵۰ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شد.

بطورکلی آزمایش‌های مربوط به این تحقیق به روش OFAT^۲ کلاسیک در سه بخش انجام پذیرفت. ابتدا با انجام یک آزمایش شاهد و بدون حضور نانوذرات آهن صفر ظرفیتی درون راکتور، میزان حذف نیترات و سولفات توسط بستر ماسه‌ای به عنوان بستر متخلخل اندازه‌گیری شد. در این مرحله تغییرات معنی‌داری در غلظت نیترات و سولفات در طول آزمایش‌ها مشاهده نشد (جزئیات در این مقاله ارائه نشده است). در نتیجه در طول آزمایش‌های بعدی تمامی حذف نیترات و سولفات به مواد افزودنی به بستر ماسه‌ای نسبت داده شد. در مرحله دوم عملکرد احیاء نیترات و سولفات توسط غلظت‌های مختلف نانوذرات آهن صفر ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفته و مقدار بهینه آن تعیین شد. در این مرحله همچنین با ثابت نگه داشتن مقدار نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، تأثیر تغییر اختلاف پتانسیل اعمالی بر عملکرد سیستم مورد ارزیابی قرار گرفت. در بخش سوم نیز آزمایش‌ها با استفاده از PRB

حاوی کربن فعال دانه‌ای اصلاح شده تکرار و نتایج با یکدیگر مقایسه شد.

در این پژوهش نمونه‌برداری‌ها در فاصله زمانی ۱۰ ساعت و از سلول تعبیه شده بعد از PRB انجام پذیرفت. لازم به ذکر است در کلیه آزمایش‌ها بعد از رسیدن غلظت نیترات به ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت سولفات به ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در جریان خروجی (میزان مجاز به ترتیب نیترات و سولفات در آب آشامیدنی مطابق استاندارد ملی شماره ۱۰۵۳) آزمایش‌ها متوقف شد [3]. کارایی سیستم و درصد حذف آلاینده از محیط آبی نیز با استفاده از رابطه (۱) تعیین شد.

$$\% \text{ راندمان حذف} = \left(\frac{C_0 - C_i}{C_0} \right) * 100 \quad (1)$$

در این رابطه، C_0 و C_i به ترتیب غلظت‌های اولیه و نهایی آلاینده در مدت زمان مشخص بر حسب mg/L هستند.

۲-۳- آماده‌سازی ماسه

ماسه مورد استفاده در این پژوهش طبق استاندارد (ASTM D-422) کاملاً دانه‌بندی شده، دارای دانسیته توده‌ای 1.6 g/cm^3 ، دانسیته ذره‌ای 2.65 g/cm^3 ، تخلخل متوسط (n) ۰.۳۹ و ضریب هیدرولیکی 0.52 cm/s بود. لازم به توضیح است قبل از استفاده، ماسه به مدت ۲۴ ساعت در آب قرار گرفته تا توده‌های خاک احتمالی همراه آن حل شوند. سپس به منظور حذف انواع آلودگی از جمله ذرات رس و سیلت ماسه بوسیله آب شهری تحت فشار شستشو داده شد. قبل از استفاده نیز نمونه شسته شده در آون قرار گرفته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سلیسیوس خشک شد [20].

۲-۴- مواد و تجهیزات

در این تحقیق مواد شیمیایی استاندارد و ساخته شده توسط شرکت‌های معتبر مورد استفاده قرار گرفت. غلظت نیترات و سولفات با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر DR4000 شرکت HACH (روش‌های شماره ۱۰۰۲۰ و ۸۰۵۱) اندازه‌گیری شد. برای تأمین هد هیدرولیکی در مخزن ورودی و همچنین تخلیه از مخزن خروجی پمپ‌های پریستالتیک مدل Hei-Flow

کربن فعال افزایش یابد. در این روش با افزایش غلظت یون هیدرونیوم در محیط، بیشتر سطح جاذب را گروه‌های عاملی با بار مثبت پر می‌کنند که همین موضوع باعث افزایش قابلیت جذب آنیون‌ها می‌شود [13].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین غلظت بهینه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

به منظور تعیین تاثیر غلظت نانوذرات بر راندمان حذف نیترات و سولفات آزمایش‌ها در اختلاف پتانسیل برابر با ۳۰۷ دبی جریان ۳/۳ میلی‌لیتر بر دقیقه، pH برابر با ۷، غلظت اولیه سولفات و نیترات به ترتیب برابر ۴۵۰ mg/L و ۲۰۰ mg/L و با استفاده از مقادیر مختلف نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (اختلاط ۱/۵، ۳/۰ و ۵/۰ گرم از نانوذرات با یک لیتر ماسه، به ترتیب معادل با ۱/۰۷، ۲/۱۴ و ۳/۵۷ گرم بر هر کیلو گرم ماسه) انجام پذیرفت که نتایج مربوطه در شکل‌های (۲ و ۳) ارائه شده است.

شکل ۲. تاثیر غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر راندمان حذف نیترات

($C_{NO_3^-}=200$ mg/L, $C_{SO_4^{2-}}=450$ mg/L, $Q=3.3$ mL/min, $V=30$ volt, $pH=7$)

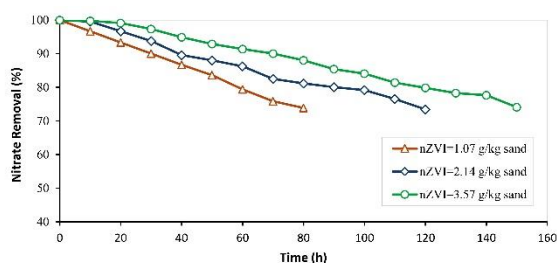


Fig. 2. Effect of nZVI concentration on nitrate removal

($C_{NO_3^-}=200$ mg/L, $C_{SO_4^{2-}}=450$ mg/L, $Q=3.3$ mL/min, $V=30$ volt, $pH=7$)

شکل ۳. تاثیر غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر راندمان حذف سولفات

($C_{NO_3^-}=200$ mg/L, $C_{SO_4^{2-}}=450$ mg/L, $Q=3.3$ mL/min, $V=30$ volt, $pH=7$)

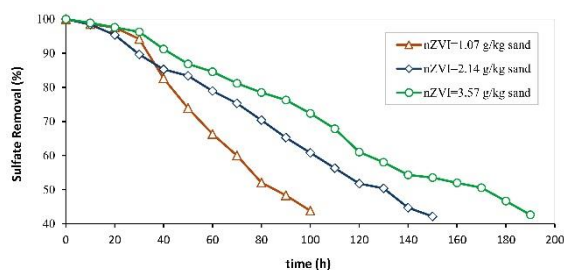


Fig. 3. Effect of nZVI concentration on sulfate removal

($C_{NO_3^-}=200$ mg/L, $C_{SO_4^{2-}}=450$ mg/L, $Q=3.3$ mL/min, $V=30$ volt, $pH=7$)

Value 01 شرکت Heidolph مورد استفاده قرار گرفت. آن ۵۵ لیتری دیجیتالی ساخت شرکت آرا طب فن برای خشک کردن مواد استفاده شد. همچنین منبع تغذیه مدل MP-3005D با جریان الکتریکی مستقیم ساخت شرکت MEGATEK با قابلیت تنظیم اختلاف پتانسیل برای برقراری جریان بین آند و کاتد در فرایند الکتروکینتیک مورد استفاده قرار گرفت.

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی مورد استفاده نیز با متوسط اندازه ذرات ۳۴-۴۵ نانومتر که مشخصات کامل آن در جدول (۱) ارائه شده، از شرکت نانو مواد ایرانیان تهیه شد. لازم به توضیح است که تمامی آزمایش‌ها در دمای محیط (۲۵-۳۰ درجه سلسیوس) انجام پذیرفت.

جدول ۱. مشخصات نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

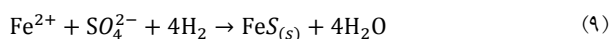
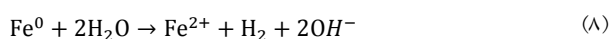
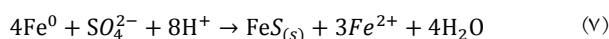
specifications	Quantity
APS	35-45 nm
SSA	8-14 m ² /g
Bulk density	0.45 g/cm ³
True density	7.9 g/cm ³
Fe	≥ 99.5
Cu	≤ 0.005
Zn	≤ 0.004
Al	≤ 0.091
Cr	≤ 0.015
Mg	≤ 0.004
Pb	≤ 0.004
Mn	≤ 0.13

Table 1. Characteristics of zero-valent iron nanoparticles

در این پژوهش همچنین کربن فعال دانه‌ای (GAC) با متوسط اندازه ذرات ۱/۵ میلی متر، دانسیته ۱/۴ گرم بر سانتی متر مکعب، pH_{PZC} برابر ۷/۱ و تخلخل ۰/۵ که توسط اسید کلریدریک اصلاح شده بود مورد استفاده قرار گرفت.

اگرچه کربن فعال عموماً به عنوان یک جاذب برای حذف آلودگی‌های فاز آبی و به خصوص آلاینده‌های آلی کاربرد دارد اما در برابر آلاینده‌های آنیونی میزان جذب کمی از خود نشان می‌دهد. در این تحقیق با اصلاح کربن فعال توسط اسید کلریدریک ۰/۱ مولار سعی شد تا میزان جذب آنیون‌ها توسط

FeS تولید می‌شود [23]. لازم به توضیح است تغییر رنگ محلول پس از عبور از بستر PRB در طول آزمایش‌ها حاکی از تشکیل این ترکیب بود.



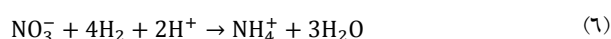
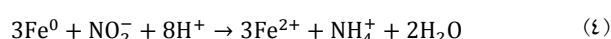
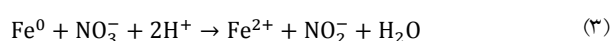
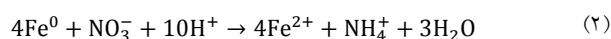
دلیل اصلی بهبود راندمان حذف آلاینده در اثر افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی را می‌توان به افزایش مکان‌های فعال در سطح نانوذرات برای واکنش با نیترات و سولفات در نظر گرفت. به عبارت دیگر با افزایش نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در محیط و ثابت بودن مقدار آلاینده (نیترات و سولفات) سرعت احیاء افزایش می‌یابد. در تحقیقی مشابه نیز افزایش سایت‌های فعال در اثر افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی عامل اصلی بهبود راندمان حذف نیترات از آب آشامیدنی گزارش شده است [21].

در شکل‌های (۴ و ۵) نیز مدت‌زمان عملکرد بستر حاوی غلظت‌های مختلف نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در فرآیند PRB-EK برای حذف نیترات و سولفات با یکدیگر قیاس شده‌اند. با توجه به نمودارها مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، عملکرد زمانی بستر بهبود یافته و PRB مدت زمان بیشتری توانایی کنترل غلظت نیترات و سولفات را در میزانی پایین‌تر از حد مبنا دارد.

همانطور که مشاهده می‌شود مدت زمان عملکرد بستر برای دستیابی به غلظت زیر ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات در هنگام استفاده از غلظت‌های ۳، ۶ و ۱۰ گرم نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به ترتیب تقریباً برابر با ۷۰، ۱۱۰ و ۱۵۰ ساعت بوده است. همچنین مدت زمان عملکرد بستر برای دستیابی به غلظت زیر ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر سولفات با استفاده از غلظت‌های ۳، ۶ و ۱۰ گرم نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به ترتیب برابر با ۱۰۰، ۱۴۰ و ۱۸۰ ساعت می‌باشد. لازم به توضیح است اگر حذف هم‌زمان نیترات و سولفات از آب مد نظر باشد باید مدت زمان کمتر یعنی زمانی که غلظت نیترات از حد مجاز عبور می‌کند به عنوان مدت زمان عملکرد سیستم در

همانطور که مشاهده می‌شود در لحظه صفر از آنجایی که بستر بالاترین ظرفیت را دارد کل آلاینده موجود در آب را حذف می‌کند و راندمان حذف تقریباً کامل است. اما به مرور زمان از ظرفیت آن کاسته شده و راندمان حذف کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، مدت زمان عملکرد سیستم در حذف نیترات و سولفات افزایش یافته است. با توجه به مطالعات انجام شده تخریب نیترات توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از طریق دو فرایند جذب و احیاء انجام می‌شود [21]. در واکنش احیاء نیترات، مطابق با واکنش‌های (۲ و ۳)، یون نیترات با نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی واکنش داده و به یون نیتريت (به عنوان یک فراورده میانی) و یون آمونیوم تبدیل می‌شود. در ادامه نیز یون نیتريت مطابق واکنش (۴) دوباره احیاء شده و به یون آمونیوم به عنوان محصول نهایی تبدیل می‌شود [22].

یون نیترات ممکن است به صورت غیر مستقیم نیز با نانو ذرات آهن واکنش داده و احیاء شود. در این فرایند، ابتدا Fe^0 مطابق واکنش (۵) با از دست دادن الکترون به Fe^{2+} تبدیل می‌شود. در ادامه نیترات به وسیله هیدروژن حاصل از اکسیداسیون نانو ذرات آهن احیاء شده و مطابق واکنش (۶) به آمونیوم تبدیل می‌شود [22].



نانوذرات آهن صفر ظرفیتی همچنین می‌تواند به دو صورت مستقیم و غیر مستقیم موجب کاهش غلظت یون‌های سولفات شود. در حالت اول، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی مطابق با واکنش (۷) به طور مستقیم با یون سولفات واکنش داده و رسوب زرد مایل به قهوه‌ای FeS تولید می‌شود. در حالت دوم، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی ابتدا مطابق با واکنش (۸) با آب واکنش می‌دهد و یون Fe^{2+} را تولید می‌کند. این یون در ادامه مطابق با واکنش (۹) با یون سولفات واکنش داده و رسوب

نظر گرفته شود.

برای تعیین غلظت بهینه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، میزان مصرف انرژی به ازای هر کیلوگرم آلایندة حذف شده (تا قبل از عبور غلظت نیترات از حد مجاز) در شرایط ذکر شده با استفاده از رابطه (۱۰) مورد محاسبه قرار گرفت که نتایج حاصل در شکل (۶) ارائه شده است.

$$E = \frac{U \cdot I \cdot t}{V \cdot (C_0 - C)} \quad (10)$$

در این رابطه، E مقدار مصرف انرژی بر حسب کیلووات ساعت بر کیلوگرم آلایندة حذف شده (kwh/kg)، U اختلاف پتانسیل بر حسب ولت (V)، I شدت جریان بر حسب آمپر (A)، t زمان بر حسب ساعت (h)، V حجم فاضلاب بر حسب لیتر (L)، C غلظت آلایندة در هر زمان بر حسب گرم بر لیتر (gr/L) و C_0 غلظت اولیه آلایندة بر حسب گرم بر لیتر (gr/L) است.

شکل ۴. تاثیر غلظت nZVI بر مدت زمان عملکرد بستر در حذف نیترات

($C_{NO_3^-} = 200 \text{ mg/L}$, $C_{SO_4^{2-}} = 450 \text{ mg/L}$, $Q = 3.3 \text{ mL/min}$, $V = 30 \text{ volt}$, $pH = 7$)

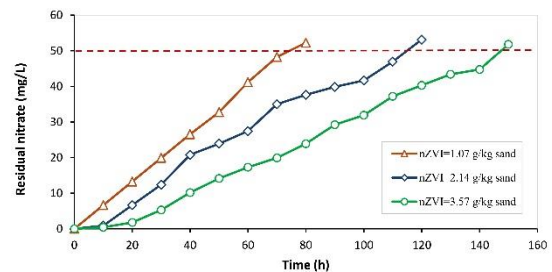


Fig. 4. Effect of nZVI concentration on the longevity of the system in nitrate removal

($C_{NO_3^-} = 200 \text{ mg/L}$, $C_{SO_4^{2-}} = 450 \text{ mg/L}$, $Q = 3.3 \text{ mL/min}$, $V = 30 \text{ volt}$, $pH = 7$)

شکل ۵. تاثیر غلظت nZVI بر مدت زمان عملکرد بستر در حذف سولفات

($C_{NO_3^-} = 200 \text{ mg/L}$, $C_{SO_4^{2-}} = 450 \text{ mg/L}$, $Q = 3.3 \text{ mL/min}$, $V = 30 \text{ volt}$, $pH = 7$)

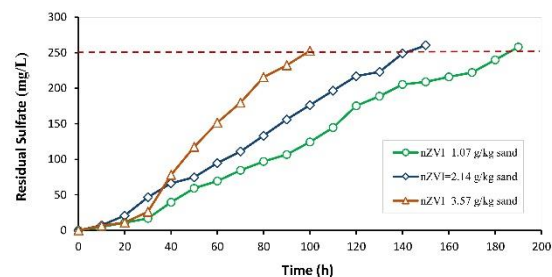


Fig. 5. Effect of nZVI concentration on the longevity of the system in sulfate removal

($C_{NO_3^-} = 200 \text{ mg/L}$, $C_{SO_4^{2-}} = 450 \text{ mg/L}$, $Q = 3.3 \text{ mL/min}$, $V = 30 \text{ volt}$, $pH = 7$)

همان گونه که در شکل (۶) مشاهده می شود با افزایش نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از ۱/۰۷ تا ۳/۵۷ گرم به ازای هر کیلوگرم ماسه در داخل بستر، مقدار انرژی مصرفی افزایش قابل توجهی ندارد (مقدار انرژی مصرفی در هنگام استفاده از نانو ذرات به میزان ۱/۰۷، ۲/۱۴ و ۳/۵۷ گرم بر هر کیلو گرم ماسه در بستر به ترتیب برابر با ۲۱/۸، ۲۲/۷ و ۲۳/۴ کیلووات ساعت بر کیلوگرم برای حذف مجموع سولفات و نیترات می باشد). بنابراین با در نظر گرفتن مدت زمان عملکرد قابل قبول سیستم، مقدار ۲/۱۴ گرم نانو ذرات به ازای هر کیلوگرم ماسه به عنوان مبنا برای انجام آزمایش های بعدی انتخاب شد.

شکل ۶. تاثیر غلظت nZVI بر انرژی مخصوص مصرفی

($C_{NO_3^-} = 200 \text{ mg/L}$, $C_{SO_4^{2-}} = 450 \text{ mg/L}$, $Q = 3.3 \text{ mL/min}$, $V = 30 \text{ volt}$, $I = 0.06 \text{ A}$, $pH = 7$)

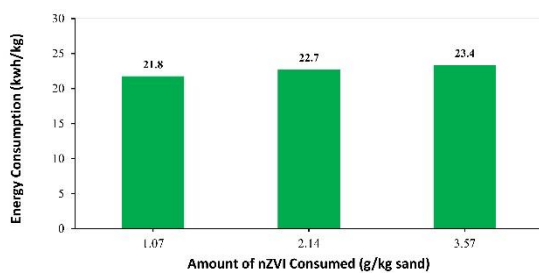


Fig. 6. Effect of nZVI concentration on the specific energy consumption

($C_{NO_3^-} = 200 \text{ mg/L}$, $C_{SO_4^{2-}} = 450 \text{ mg/L}$, $Q = 3.3 \text{ mL/min}$, $V = 30 \text{ volt}$, $I = 0.06 \text{ A}$, $pH = 7$)

۳-۲ تعیین اختلاف پتانسیل بهینه

به منظور بررسی تاثیر اختلاف پتانسیل بر عملکرد سیستم، آزمایش ها با اعمال اختلاف پتانسیل های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ولت (معادل شدت جریان های ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی آمپر) و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها تکرار شد که نتایج مربوطه به ترتیب در شکل های (۷ و ۸) برای نیترات و سولفات ارائه شده است.

لازم به توضیح است که در هنگام انجام هر آزمایش دمای سیال درون PRB نیز اندازه گیری شد (در شرایطی که دمای آب در مخزن ورودی برابر ۲۰ درجه سانتی گراد بود به دلیل اعمال جریان الکتریکی در بستر، دمای سیال درون PRB با اعمال اختلاف پتانسیل های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ به ترتیب تا ۲۴، ۲۷، ۳۵ و ۳۹ درجه سانتی گراد افزایش یافت).

با اعمال گرادیان الکتریکی در حد فاصل بین الکترودها، انتقال یون‌ها توسط سه سازوکار مهاجرت یونی، الکترواسمز و الکتروفورسیز رخ می‌دهد. با توجه به شرایط بستر (درشت‌دانه بودن آن) مهاجرت یونی سازوکار غالب بر انتقال نیترات و سولفات درون سیستم می‌باشد. در واقع با اعمال گرادیان الکتریکی در حد فاصل بین الکترودها، یون‌های مثبت به سمت قطب منفی (کاتد) و یون‌های منفی به سمت قطب مثبت (آند) حرکت می‌کنند. در این حالت در اطراف الکترود آند جبهه اسیدی و در اطراف الکترود کاتد یک جبهه بازی تشکیل می‌شود. جبهه‌های ایجاد شده در راکتور تمایل دارند به سمت قطب‌های مخالف حرکت کنند و در نتیجه pH بستر را تحت تأثیر قرار می‌دهند. لازم به توضیح است با افزایش اختلاف پتانسیل میزان تجزیه آب در آند افزایش یافته که منجر به اسیدی شدن بیشتر محیط و در نتیجه افزایش راندمان حذف می‌شود. همانطور که در شکل (۹) مشاهده می‌شود pH محیط بعد از ۶۰ ساعت کارکرد سیستم با اختلاف پتانسیل ۱۰ ولت به ۸ رسیده در صورتی که در هنگام استفاده از اختلاف پتانسیل ۴۰ ولت در همان مدت زمان pH محیط در حدود ۷/۲ بوده است. اگرچه افزایش اختلاف پتانسیل و به تبع آن کاهش pH محیط در ناحیه آند باعث مهاجرت یون‌های نیترات به سمت آند می‌شود اما از طرف دیگر زمان تماس آنها با نانو ذرات آهن موجود در بستر کاهش یافته که خود می‌تواند اثر منفی بر عملکرد سیستم داشته باشد.

شکل ۹. تأثیر تغییر اختلاف پتانسیل بر pH آب تصفیه شده

($C_{NO_3^-}=200 \text{ mg/L}$, $C_{SO_4^{2-}}=450 \text{ mg/L}$, $Q=3.3 \text{ mL/min}$, $[nZVI]=6 \text{ g}$)

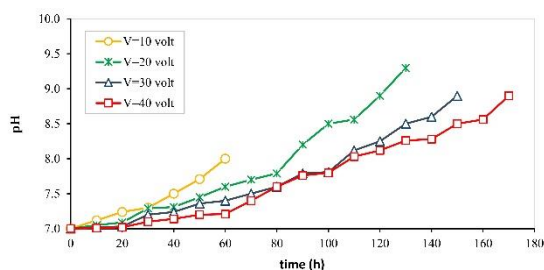


Fig. 9. Effect of potential difference change on effluent pH

($C_{NO_3^-}=200 \text{ mg/L}$, $C_{SO_4^{2-}}=450 \text{ mg/L}$, $Q=3.3 \text{ mL/min}$, $[nZVI]=6 \text{ g}$)

در تحقیقی مشابه (حذف نیترات از محیط خاک با استفاده

همان‌گونه که در شکل‌های (۷ و ۸) مشاهده می‌شود با افزایش اختلاف پتانسیل و به طبع آن افزایش شدت جریان، سرعت احیا بستر افزایش یافته و PRB مدت زمان بیشتری توانایی کنترل غلظت نیترات و سولفات را در میزانی پایین‌تر از حد مبنا داشت. در این آزمایش‌ها در هنگام استفاده از اختلاف پتانسیل‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ولت، مدت زمان عملکرد بستر در حذف نیترات به ترتیب حدود ۶۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۳۰ ساعت و در حذف سولفات به ترتیب حدود ۷۰، ۱۱۰، ۱۵۰ و ۱۷۰ ساعت می‌باشد.

مطابق نتایج ملاحظه می‌شود که افزایش اختلاف پتانسیل از ۱۰ به ۲۰ ولت باعث افزایش معنی‌دار مدت زمان عملکرد سیستم شده اما با افزایش بیشتر اختلاف پتانسیل تغییرات عملکرد سیستم قابل توجه نبوده است. دلیل این موضوع را می‌توان به افزایش دمای درون بستر و همچنین کاهش زمان تماس بین آلاینده‌ها و نانو ذرات مرتبط دانست [24].

شکل ۷. تأثیر تغییر اختلاف پتانسیل بر روند حذف نیترات

($C_{NO_3^-}=200 \text{ mg/L}$, $C_{SO_4^{2-}}=450 \text{ mg/L}$, $Q=3.3 \text{ mL/min}$, $[nZVI]=6 \text{ g}$, $\text{pH}=7$)

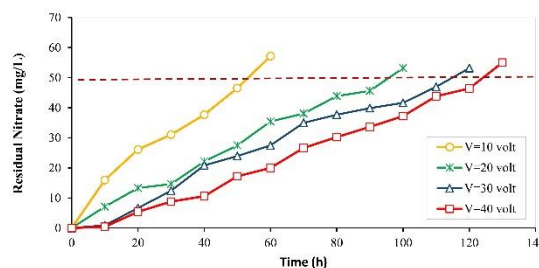


Fig. 7. Effect of potential difference change on nitrate removal

($C_{NO_3^-}=200 \text{ mg/L}$, $C_{SO_4^{2-}}=450 \text{ mg/L}$, $Q=3.3 \text{ mL/min}$, $[nZVI]=6 \text{ g}$, $\text{pH}=7$)

شکل ۸. تأثیر تغییر اختلاف پتانسیل بر روند حذف سولفات

($C_{NO_3^-}=200 \text{ mg/L}$, $C_{SO_4^{2-}}=450 \text{ mg/L}$, $Q=3.3 \text{ mL/min}$, $[nZVI]=6 \text{ g}$, $\text{pH}=7$)

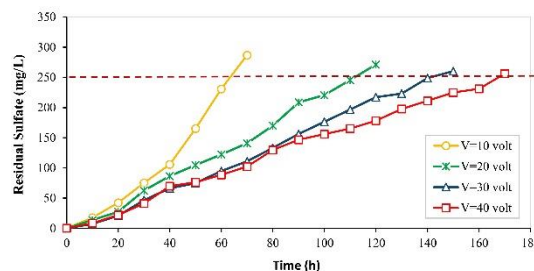


Fig. 8. Effect of potential difference change on sulfate removal

($C_{NO_3^-}=200 \text{ mg/L}$, $C_{SO_4^{2-}}=450 \text{ mg/L}$, $Q=3.3 \text{ mL/min}$, $[nZVI]=6 \text{ g}$, $\text{pH}=7$)

با توجه به نتایج به دست آمده از شکل‌های (۷، ۸، ۹ و ۱۰)، با افزایش اختلاف پتانسیل مدت زمان عملکرد بستر و همچنین مقدار انرژی مصرفی افزایش داشته است. اما از آنجایی که افزایش مدت زمان عملکرد بستر با افزایش اختلاف پتانسیل از ۱۰ به ۲۰ ولت بسیار بیشتر از اختلاف پتانسیل‌های بالاتر از ۲۰ ولت بوده است و همچنین با در نظر گرفتن افزایش قابل توجه مقدار انرژی مصرفی در هنگام اعمال اختلاف پتانسیل‌های بیش از ۲۰ ولت، اختلاف پتانسیل ۲۰ ولت به عنوان میزان بهینه انتخاب شد. اگر چه با کاهش اختلاف پتانسیل اعمالی از ۳۰ به ۲۰ ولت دوره عملکرد سیستم برای حذف نیترات از ۱۲۰ به ۱۰۰ ساعت و برای سولفات به تنهایی از ۱۴۰ به ۱۱۰ ساعت کاهش یافته اما در مقابل میزان مصرف انرژی به حدود ۵۶٪ تقلیل یافته که قابل توجه می‌باشد.

۳-۳ مقایسه عملکرد بستر حاوی کربن فعال با nZVI

به منظور امکان مقایسه تاثیر نوع بستر بر عملکرد سیستم آزمایش‌ها با استفاده از بستر حاوی مخلوط ماسه و کربن فعال با نسبت ۲ به ۱ و در شرایط بهینه بدست آمده از مراحل قبل تکرار شد. روند حذف نیترات و سولفات در بسترهای حاوی کربن فعال و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در شرایط یکسان در شکل‌های (۱۱ و ۱۲) با یکدیگر مقایسه شده است.

شکل ۱۱. تغییر غلظت نیترات نسبت به زمان

($C_{NO_3^-}=200\text{ mg/L}$, $C_{SO_4^{2-}}=450\text{ mg/L}$, $Q=3.3\text{ mL/min}$, $V=20\text{ volt}$, $pH=7$)

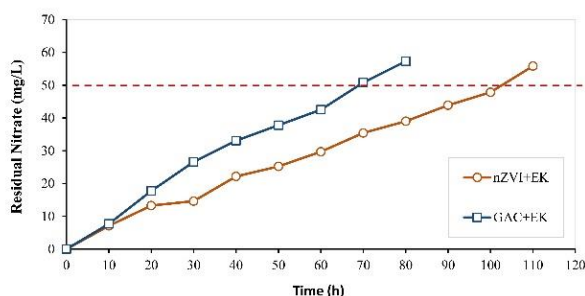


Fig. 11. Change in nitrate concentration over time
($C_{NO_3^-}=200\text{ mg/L}$, $C_{SO_4^{2-}}=450\text{ mg/L}$, $Q=3.3\text{ mL/min}$, $V=20\text{ volt}$, $pH=7$)

از تلفیق فرایند الکتروکیتیک و PRB با بستر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی) افزایش راندمان حذف نیترات از محیط خاک با کاهش pH در اطراف آند گزارش شده است. در این پژوهش همچنین کاهش راندمان حذف نیترات با افزایش ولتاژ اعمال شده به دلیل زمان ناکافی واکنش در طول مهاجرت نیترات از طریق بستر حاوی نانوذرات آهن نیز مشاهده شده است. این موضوع نشان می‌دهد که زمان تماس تأثیر بیشتری در مقایسه با آثار اسیدی شدن محیط بر راندمان حذف آلاینده دارد [24].

همان‌گونه که قبلاً هم به آن اشاره شد، راندمان حذف و احیای آلاینده در آزمایش‌های الکتروکیتیک، باید در کنار میزان مصرف انرژی مورد بررسی قرار گیرد. چرا که در مقیاس بزرگ، هزینه‌های اقتصادی ناشی از مصرف جریان الکتریکی از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار خواهد بود. در شکل (۱۰) مقدار انرژی مخصوص مصرفی در حذف هم‌زمان نیترات و سولفات در اختلاف پتانسیل‌های مختلف (تا قبل از عبور غلظت نیترات از میزان مجاز: به ترتیب ۶۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۳۰ ساعت برای اختلاف پتانسیل‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ولت) با یکدیگر مقایسه شده است.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش اختلاف پتانسیل مقدار انرژی مصرفی افزایش یافته به گونه‌ای که مقدار انرژی مصرفی در هنگام استفاده از اختلاف پتانسیل‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ولت به ترتیب به میزان ۹/۹، ۳۸/۲، ۸۵/۸ و ۱۵۲/۲ کیلو وات ساعت به ازای حذف هر کیلوگرم آلاینده (مجموع نیترات و سولفات) برآورد شده است.

شکل ۱۰. تاثیر اختلاف پتانسیل بر مصرف انرژی مخصوص

($C_{NO_3^-}=200\text{ mg/L}$, $C_{SO_4^{2-}}=450\text{ mg/L}$, $Q=3.3\text{ mL/min}$, $pH=7$)

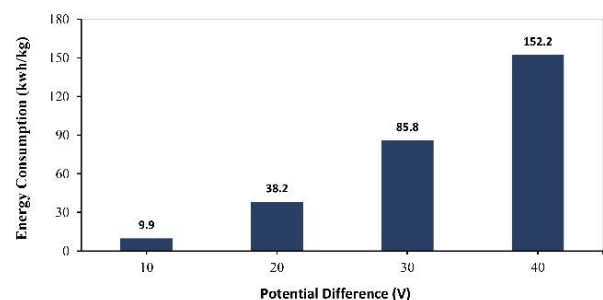


Fig. 10. Effect of potential difference change on specific energy consumption

($C_{NO_3^-}=200\text{ mg/L}$, $C_{SO_4^{2-}}=450\text{ mg/L}$, $Q=3.3\text{ mL/min}$, $pH=7$)

همانگونه که مشاهده می‌شود مدت‌زمان عملکرد بستر در هنگام استفاده از نانوذرات آهن صفرظرفیتی به میزان ۳۵ ساعت برای سولفات و ۳۰ ساعت برای نیترات بیشتر از بستر حاوی کربن فعال بوده است. همچنین مطابق اطلاعات ارائه شده در جدول (۲) در هنگام استفاده از نانوذرات آهن صفرظرفیتی در بستر PRB راندمان حذف حدوداً ۳۰ درصد برای سولفات و ۲۰ درصد برای نیترات افزایش یافته است. بطور کلی مطابق نتایج حاصل، سیستم PRB-EK حاوی نانوذرات آهن صفرظرفیتی نسبت به سیستم حاوی کربن فعال عملکرد بهتری را در حذف نیترات و سولفات از آب‌های زیرزمینی نشان داد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش تلفیق فرایند الکتروکیتیک و PRB در حذف هم‌زمان نیترات و سولفات از آب‌های زیرزمینی آلوده با مقایسه دو بستر نانوذرات آهن صفرظرفیتی و کربن فعال مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج حاصل راندمان حذف با استفاده از بستر نانوذرات آهن صفرظرفیتی، بهبود یافته و پس از ۸۰ ساعت از مقدار ۷۱٪ و ۵۲٪ به ترتیب برای نیترات و سولفات (در هنگام استفاده از کربن فعال اصلاح شده در بستر) به مقدار ۸۱٪ و ۶۵٪ افزایش یافت. همچنین بیشترین زمان عملکرد بستر برای حذف نیترات و سولفات به ترتیب از ۷۰ و ۹۰ ساعت در بستر کربن فعال به ۱۰۰ و ۱۲۵ ساعت در بستر حاوی نانوذرات آهن صفرظرفیتی رسید. این مقادیر در pH برابر با ۷، غلظت اولیه نیترات ۲۰۰ mg/L، غلظت اولیه سولفات ۴۵۰ mg/L، اختلاف پتانسیل ۲۰ ولت و با استفاده از ۲/۱۴ گرم نانوذرات آهن صفرظرفیتی به ازای هر کیلوگرم ماسه حاصل شد. مقایسه این دو بستر نشان داد که سیستم تلفیقی نانوذرات آهن صفرظرفیتی با الکتروکیتیک نسبت به کربن فعال با فرایند الکتروکیتیک عملکرد بهتری در حذف نیترات و سولفات از آب‌های زیرزمینی آلوده را دارد.

مراجع

[1] UNEP, (2003). Groundwater and its susceptibility to degradation: a global assessment of the problem and

شکل ۱۲. تغییر غلظت سولفات نسبت به زمان

($C_{NO_3^-}=200\text{ mg/L}$, $C_{SO_4^{2-}}=450\text{ mg/L}$, $Q=3.3\text{ mL/min}$, $V=20\text{ volt}$, $pH=7$)

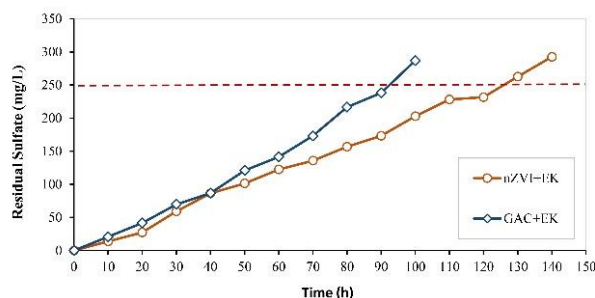


Fig. 12. Change in sulfate concentration over time

($C_{NO_3^-}=200\text{ mg/L}$, $C_{SO_4^{2-}}=450\text{ mg/L}$, $Q=3.3\text{ mL/min}$, $V=20\text{ volt}$, $pH=7$)

لازم به توضیح است بر اساس نتایج آزمایش‌های شاهد جزئیات در این مقاله ارائه نشده) استفاده از ماسه تنها در بستر تاثیر معناداری در حذف آلاینده از آب نداشته است. همان‌طور که پیشتر نیز اشاره شد کلیه آزمایش‌ها پس از افزایش غلظت یون‌های سولفات و نیترات در خروجی از سیستم به بیش از میزان استاندارد (۵۰ میلی‌گرم بر لیتر برای نیترات و ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر برای سولفات) متوقف شد.

جدول ۲. مقایسه عملکرد سیستم تلفیقی PRB-EK با بسترهای مختلف

Parameter	Quantity	
PRB substrate compositions	GAC+ Silt	nZVI+ Silt
pH	7	7
Initial nitrate concentration (mg/L)	200	200
Initial sulfate concentration (mg/L)	450	450
Applied potential difference (V)	20	20
Carbon to sand ratio (g/g)	0.5	-
nZVI to sand ratio (g/kg)	-	2.14
Nitrate removal efficiency after 80 hrs (%)	71	81
Sulfate removal efficiency after 80 hrs (%)	52	65
System operation for nitrate removal (hr)	70	100
System operation for sulfate removal (hr)	90	125

Table 2- Performance comparison of PRB-EK integrated system with different reactive media

- [14] Falciglia, P. P., Gagliano, E., Brancato, V., Malandrino, G., Finocchiaro, G., Catalfo, A., ... & Vagliasindi, F. G. (2020). Microwave based regenerating permeable reactive barriers (MW-PRBs): Proof of concept and application for Cs removal. *Chemosphere*, 251, 126582.
- [15] Zhou, M., Zhu, S., Yi, Y., & Zhang, T. (2016). An electrokinetic/activated alumina permeable reactive barrier-system for the treatment of fluorine-contaminated soil. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 18, 2691-2699.
- [16] Fan, Y.; Tu, L.; Liao, C.; Li, Q.; Lu, D. (2022). An Enhanced Electrokinetic/Waste Fe(OH)₃ Permeable Reactive Barrier System for Soil Remediation in Sulfide Mine Areas. *Sustainability*, 14, 15342.
- [17] Cao R., Liu S., Yang X., Wang C., Wang Y., Wang W., Pi Y., (2022). Enhanced remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater by coupling electrokinetic with ZVI/Fe₃O₄/AC-based permeable reactive barrier. *Journal of Environmental Sciences*, 112, 280-290.
- [18] Ribeiro, A., Mota, A., Soares, M., Castro, C., Araújo, J. and Carvalho, J., (2018). Lead (II) Removal from Contaminated Soils by Electrokinetic Remediation Coupled with Modified Eggshell Waste. In *Key Engineering Materials* (Vol. 777, pp. 256-261). Trans Tech Publications.
- [19] Vaziri K., Ebadi T., & Eyvaz zadeh E., (2013). Subsurface soil denitrification using a combination of electrokinetic processes and PRB consisting of nZVI. The first national conference and specialized exhibition of environment, energy and clean industry, University of Tehran, 02 December 2013, Tehran, Iran. [In Persian]
- [20] Behzadian, A., Norouz Olyaei, M., (2015). The effect of overhead pressure on the resistance to pulling out the finite element method. the second national conference on civil engineering, architecture and urban development, Babol, <https://civilica.com/doc/511992>, [In Persian]
- [21] Li, P., Lin, K., Fang, Z. and Zhang, W., (2018). Degradation of nitrate and secondary pollution in drinking water by S-NZVI prepared from steel pickling waste liquor. *Journal of Hydro-environment Research*.
- [22] Zhang J., Haoa Z., Zhang Z., Yang Y. and Xu X. (2010). Kinetics of nitrate reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Process Safety and Environmental Protection*, 88(6): 439-445.
- [23] Burghardt, D., Simon, E., Knöller, K., Kassahun, A., (2007). Immobilization of uranium and arsenic by injectible iron and hydrogen stimulated autotrophic sulphate reduction. *Journal of Contaminant Hydrology* 94 (2007) 305-314.
- [24] Suzuki, T., Oyama, Y., Moribe, M. and Niinae, M., (2012). An electrokinetic/Fe₀ permeable reactive barrier system for the treatment of nitrate-contaminated subsurface soils. *Water research*, 46(3), pp.772-778.
- options for management, early warning and assessment report series. UNEP/DEWA/RS, 03-3, joint publication from United Nations Environment Program, Department for International Development and the Natural Environment Research Council (NERC),
- [2] Criss, E., Davisson, M., (2004). Fertilizers, water quality, and human health. *Environmental Health Perspective*. 112: 536-546.
- [3] ISIRI, (2010). Institute of Standards and Industrial Research of Iran, 5th Edition, Drinking Water: Physical and Chemical Specification, Islamic Republic of Iran, Jan. 2010.
- [4] Silva, A.J., Varesche, M.B., Foresti, E. and Zaiat, M., (2002). Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. *Process Biochemistry*, 37(9), pp.927-935.
- [5] USEPA (1998). Permeable reactive barrier technology for contaminant remediation, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- [6] Baciocchi, R., Boni, M. R., & D'aprile, L. (2003). Characterization and performance of granular iron as reactive media for TCE degradation by permeable reactive barriers. *Water, Air, and Soil Pollution*, 149(1-4), 211-226.
- [7] Lee, J., Graettinger, A. J., Moylan, J., & Reeves, H. W. (2009). Directed site exploration for permeable reactive barrier design. *Journal of hazardous materials*, 162(1), 222-229.
- [8] Ale Ebrahim, M.A. and Ebadi, T., (2018). Zinc and nickel removal from aqueous solution by activated carbon in batch and permeable reactive barrier (PRB) systems. *Desalination and Water Treatment*, 118, pp.181-194.
- [9] Zhang, Y., Wang, F., Cao, B., Yin, H., & Al-Tabbaa, A. (2022). Simultaneous removal of Pb and MTBE by mixed zeolites in fixed-bed column tests. *Journal of Environmental Sciences*, 122, 41-49.
- [10] Dayanthi, W. K. C. N., Nagasinghe, I. U., Shanthapriya, H. R. D. G., & Danushka, W. G. G. (2022). Low-Cost Sequential Permeable Reactive Barrier (PRB) to Treat Groundwater Contaminated by Landfill-Leachate. *ENGINEER*, 55(02), 31-40.
- [11] Singh, R., Chakma, S., & Birke, V. (2022). Performance of field-scale permeable reactive barriers: An overview on potentials and possible implications for in-situ groundwater remediation applications. *Science of The Total Environment*, 158838.
- [12] Song, J., Huang, G., Han, D., Hou, Q., Gan, L., & Zhang, M. (2021). A review of reactive media within permeable reactive barriers for the removal of heavy metal (loid) s in groundwater: Current status and future prospects. *Journal of Cleaner Production*, 319, 128644.
- [13] Ghaeminia, M. and Mokhtarani, N., (2018). Remediation of nitrate-contaminated groundwater by PRB-Electrokinetic integrated process. *Journal of Environmental Management*, 222, pp.234-241.

Simultaneous Removal of Nitrate and Sulfate from Polluted Water by Combining Electrokinetic Process With PRB Containing Zero-Valent Iron Nanoparticles

M.S. Rokneddini¹, N. Mokhtarani^{2,3,*}, M. M. Rajabi⁴

1- M.Sc. in Environmental Eng., Civil and Environmental Eng. Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2- Associate Professor, Civil and Environmental Eng. Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

3- Associate Professor, Modares Environmental Research Institute, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

4- Assistant Professor, Civil and Environmental Eng. Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Email: Mokhtarani@modares.ac.ir*

Abstract

Nitrates and sulfates are commonly present as common pollutants in most natural waters. Sometimes, human activities such as excessive use of chemical fertilizers, lack of proper control over water sources, and improper treatment of industrial wastewater cause an increase in the concentration of these types of pollutants in surface and groundwater. This study focuses on the efficient removal of nitrates and sulfates from contaminated water using a combination of permeable reactive barriers (PRB) containing zero-valent iron nanoparticles (nZVI) and an electrokinetic (EK) process. In this research, which was carried out on a laboratory scale, by using the PRB system, the nitrate, and sulfate in the polluted groundwater were removed, and simultaneously, with the help of the EK process, the early saturation of the bed was prevented and system performance time is increased. To check the system efficiency, various parameters on the system performance were investigated, and the optimal conditions were determined to grow the system performance time. Additionally, the experiments were repeated using PRB containing granular activated carbon for comparison. The results reveal that the substrate containing nZVI exhibited superior performance in removing nitrates and sulfates from groundwater compared to the modified activated carbon. According to the results, the best system performance was obtained at pH 7, initial nitrate concentration of 200 mg/L, initial sulfate concentration of 450 mg/L, 2.14 gr of nZVI per Kg of sand, and a potential difference of 20 volts. Under these conditions, the use of the PRB containing nZVI not only extended the system operation time by 35 hours for sulfate removal and 30 hours for nitrate removal but also increased the system's removal efficiency by 13% for sulfate and 10% for nitrate after 80 consecutive hours of use, compared to the PRB containing modified activated carbon. Overall, this research contributes to the development of more effective strategies for the simultaneous removal of nitrate and sulfate from contaminated groundwater, using a combination of PRB with nZVI and the EK process.

Keywords: permeable reactive barriers, electrokinetic, activated carbon, nZVI, nitrate, sulfate,