

## Selection of the Most Optimal Oxygen Capturing Compound in the Nitrate Removal Process for use in Permeable Reactive Bio Barriers

Mohammad Ali Hosseiniān<sup>1</sup>, Nader Mokhtarani<sup>2\*</sup>, Hossein Ganjidoust<sup>3</sup>

1. Civil and Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
2. Associate Professor, Civil and Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
3. Full Professor, Civil and Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

### Abstract

Mineral anions are one of the most important toxic substances harmful to humans and animals even in low concentrations. Nitrate ions are considered important surface and groundwater pollutants for their high solubility in water. Nitrate is converted to nitrite and N-nitroso in the human body through certain reactions. N-nitroso combinations are considered carcinogenic and the primary cause of methemoglobinemia diseases. The existing nitrate in water resources is not easily separated for it is highly soluble and therefore the methods usually used for this purpose are very costly. Various methods can be used to remove or reduce the concentration of nitrate. Reverse osmosis, electrodialysis, electrocoagulation, ion exchange and membrane processes are among the physico-chemical methods of nitrate purification. Among the types of nitrate purification methods, biological processes with relatively high efficiency, the possibility of complete removal of the pollutant and less harmful effects on the environment, are one of the most suitable options for the decomposition and removal of nitrate from water and groundwater. In a situation where the contaminated area is wide and it is not possible to pump water due to economic reasons or the large volume, treatment using in-situ methods will be a more suitable option. One of the types of in-situ biological treatment processes is the use of the permeable reactive bio-barrier (PRBB) method. PRBB is one of the novel and reliable methods used for in-situ groundwater remediation. A PRBB is an emplacement of reactive media in the sub-surface designed to intercept a contaminated plume, provide a flow path through the reactive media and transform the contaminant(s) into environmentally acceptable forms to attain remediation concentration goals down gradient of the barrier. PRBB can degrade nitrate at a high rate under anaerobic conditions. In this research, different concentrations of four chemical substances including ZVI, nZVI, NaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were used as Oxygen Capturing Compounds (OCC) in the removal of nitrate from polluted water in the PRBB process on a laboratory scale. Based on the obtained results, these substances affect the parameters of DO, pH, MLSS, turbidity, nitrate concentration, durability of DO, and ORP. After laboratory tests and taking into the opinion of experts, the qualitative effect of each parameter was calculated quantitatively and through the analytical hierarchy process (AHP), the best oxygen-capturing compound was selected. The results obtained from AHP (with an inconsistency ratio of 0.063), revealed that the priority of choosing OCC from three technical, economic, and environmental aspects is related to the concentrations of 750 mg/l ZVI, 240 mg/l Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 85 mg/l Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 550 mg/l nZVI respectively. The concentration of 750 mg/l ZVI (the best OCC) during the experiments was able to reduce the DO from 7 to 0.05 mg/l in approximately 500 minutes and within the ideal range of the denitrification process (DO<0.05 mg/l). In addition, after the durability of DO tests, it was found that this substance has maintained its deoxygenation properties for a longer period than other used compounds. Also, based on the results, the concentration of 750 mg/l ZVI had a positive effect on the increase of MLSS and removal of nitrate.

### Review History

Received: Jul 26, 2024

Revised: Oct 05, 2024

Accepted: Nov 20, 2024

### Keywords

Analytical Hierarchy

Process

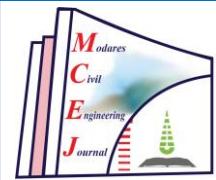
Oxygen Capturing  
Compound, Nitrate

Permeable Reactive Bio  
Barrier

\* Corresponding Author Email: mokhtarani@modares.ac.ir - ORCID: 0000-0001-6121-019X



Copyright © 2025, TMU Press. This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits Share (copy and redistribute the material in any medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution-NonCommercial terms.



## انتخاب بهترین عامل گیرنده اکسیژن در فرآیند حذف نیترات به منظور استفاده در دیوارهای بیولوژیکی فعال نفوذپذیر

محمد علی حسینیان سراجه لو<sup>۱</sup>, نادر مختارانی<sup>۲\*</sup>, حسین گنجی دوست<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.
۲. دانشیار، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.
۳. استاد، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

### تاریخچه داوری

### چکیده

یکی از روش‌های حذف اکسیژن محلول از محیط آب به منظور انجام واکنش‌های دنیتریفیکاسیون استفاده از ترکیبات گیرنده اکسیژن (OCC) است. در این تحقیق تاثیر مقادیر مختلف چهار ماده  $n\text{ZVI}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  و  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  به عنوان OCC به منظور استفاده در حذف نیترات از آب آلوده در فرآیند PRBB در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج بدست آمده، این مواد علاوه بر کاهش اکسیژن محلول، بر پارامترهایی چون pH محیط، جمعیت میکروبی، کدورت، ماندگاری DO, ORP و حتی حذف نیترات تاثیرگذار بوده و آثار مثبت و منفی از خود بر جای می‌گذارند. در این پژوهش پس از انجام آزمایش‌ها و با در نظر گرفتن نظر متخصصین، میزان اثرگذاری کیفی هر یک از پارامترها به صورت کمی احصا و بهترین ماده OCC از طریق فرآیند تحلیل سلسله مراتبی (AHP) انتخاب شد. نتایج به دست آمده از آزمایش‌های پیمانه‌ای نشان داد که اولویت انتخاب OCC از سه جنبه فنی، اقتصادی و زیستمحیطی به ترتیب مربوط به  $n\text{ZVI}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  و  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  می‌باشد. بر اساس نتایج حاصل با استفاده از ZVI (بهترین OCC) به میزان mg ۷۵۰ به ازای هر لیتر آب مورد آزمایش در مدت زمان تقریبی ۵۰۰ دقیقه میزان DO آب از ۷ به ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافته و در محدوده ایده‌آل برای فرآیند دنیتریفیکاسیون قرار گرفت. پس از انجام واکنش‌های ماندگاری نیز مشخص شد، این ماده خاصیت اکسیژن زدایی خود را در مدت زمان طولانی‌تری در مقایسه با سایر ترکیبات مورد استفاده حفظ نموده است. همچنین در طی آزمایش‌ها pH محیط در محدوده مناسب برای انجام واکنش‌های دنیتریفیکاسیون ( $8.5 < \text{pH} < 7$ ) قرار داشت. براساس نتایج به دست آمده میزان ZVI مورد استفاده در افزایش جمعیت میکروبی و راندمان حذف نیترات نیز دارای تاثیر مثبت بود.

### ۱- مقدمه

#### مهم‌ترین آلاینده‌های منابع آب سطحی و زیرزمینی به شمار

می‌رود [1, 2]. نیترات در غلاظت‌های غیرمجاز باعث به وجود آمدن بیماری‌های مختلفی از جمله سرطان، ستلروم آبی و بیماری متهموگلوبینمیا و اثر سوء آن بر جنین خواهد شد که ضرورت

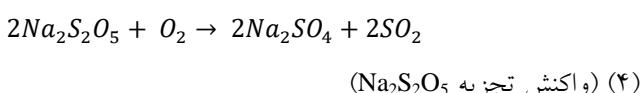
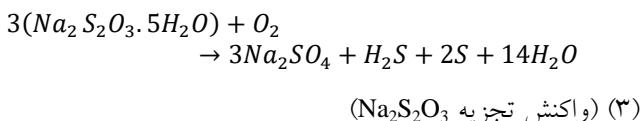
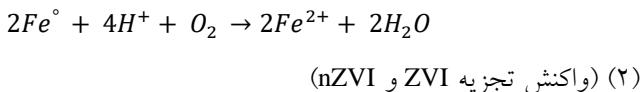
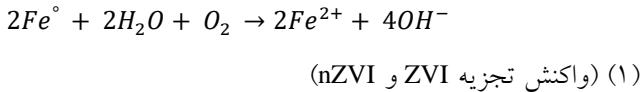
آنیون‌های معدنی از مهم‌ترین مواد سمی هستند که در غلاظت‌های کم نیز برای انسان و حیوانات مضر می‌باشند [1]. از میان این آنیون‌ها، یون نیترات به علت حلایت بالا در آب از

\* ریانه نویسنده مسئول: ORCID - mokhtarani@modares.ac.ir

Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License. این مقاله به صورت دستگاه تربیت مدرس (TMU Press) انتشارات دانشگاه تربیت مدرس (TMU Press) کپی‌رایت © ۱۴۰۴. مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، بازنشر و بازآفرینی کنید و با آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیرتجاری استفاده کنید.



فعال و غیرفعال انجام می‌پذیرد. روش‌های فعال به روش‌های اطلاق می‌شود که گاز نیتروژن در محیط تزریق می‌شوند و معمولاً با دوره پایداری کوتاه مدت همراه می‌باشند. در روش‌های غیرفعال نیز با استفاده از ترکیبات گیرنده اکسیژن<sup>۱</sup> (OCC)، میزان اکسیژن موجود در محیط را کاهش می‌دهند [14]. مواد مختلفی پتانسیل قرارگیری در دسته OCC ها را دارند. آهن صفر ظرفیتی (nZVI)، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (nZVI)، سدیم تیوسولفات (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) و سدیم متابی‌سولفیت (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) از پرکاربردترین مواد در حذف اکسیژن محلول در تحقیقات مختلف بوده‌اند [14]. این ترکیبات به ترتیب مطابق واکنش‌های (۱) تا (۴) در محیط آب باعث حذف اکسیژن محلول و کاهش DO می‌شوند [16-20]:



در تحقیقات بسیاری، چگونگی حذف اکسیژن محلول از محیط آب زیرزمینی مورد بررسی قرار است [14, 21, 22]. در این میان OCC ها علاوه بر کاهش DO بر پارامترهایی همچون ORP، کدورت، جمعیت میکروبی، pH [23, 24] و در نهایت حذف نیترات [25, 26] نیز تأثیر گذار می‌باشند. همچنین حفظ خاصیت این مواد در طول زمان و ماندگاری آن، تأثیر جدی در فرآیند و راندمان حذف دارد. در کنار مجموع عوامل ذکر شده همواره بحث هزینه- فایده<sup>۲</sup> در کنار مسائل زیست محیطی و فنی مورد توجه بوده است [27].

روش‌های مختلفی برای انتخاب بهترین OCC از بین مواد ذکر شده وجود دارد که از جمله آنها می‌توان به روش‌های تصمیم گیری چندمعیاره (VIKOR, ANP, DEMATEL)، تکنیک

تصفیه آن را می‌طلبند. از روش‌های مختلفی، می‌توان برای حذف یا کاهش میزان نیترات بهره برد. اسمز معکوس، الکترودیالیز، انقاد الکتریکی، تبادل یونی و فرآیندهای غشایی از جمله روش‌های فیزیکی- شیمیابی تصفیه نیترات می‌باشند. در میان انواع روش‌های تصفیه نیترات، فرآیندهای بیولوژیکی با راندمان نسبتاً بالا، امکان حذف کامل آلاینده و آثار سوء کمتر بر محیط، یکی از مناسب‌ترین گزینه‌های تجزیه و حذف نیترات از بسترها آبی می‌باشد [3-5].

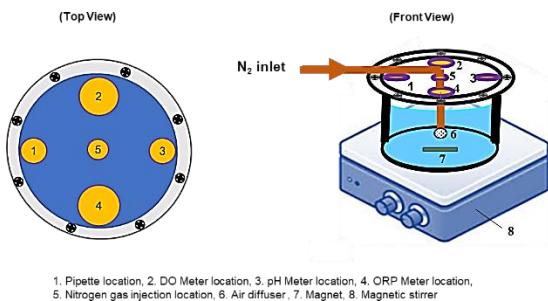
در شرایطی که منطقه آلوده شده گسترشده باشد و امکان پمپاژ آب به دلایل اقتصادی یا زیاد بودن حجم وجود نداشته باشد، تصفیه به کمک روش‌های درجا گرینه مناسب‌تری خواهد بود. یکی از انواع فرآیندهای تصفیه بیولوژیکی درجا، استفاده از روش دیواره فعال نفوذپذیر است. در این روش، بستر نفوذپذیر از حرکت آلاینده‌ها و ورود آنها به پایین دست بستر جلوگیری می‌کند. در روش‌های زیست پالایی درجا ماده شیمیابی جدیدی وارد محیط نمی‌شود و از آنجایی که تصفیه به کمک تجزیه بیولوژیکی رخ می‌دهد سمیت محیط کاهش یافته و عمدتاً آلاینده جدیدی تولید نمی‌شود. به علاوه این روش‌ها صرفه اقتصادی داشته و در صورت استفاده از آن آلودگی در مناطق مجاور نشر نخواهد یافت [2, 6, 7].

دیواره بیولوژیکی بی‌هوایی به منظور کلرزدایی از ترکیبات آلی، رسوب دهی فلزات و حذف نیترات مورد استفاده قرار می‌گیرند [8-11]. نیترات برای تجزیه پذیری بیولوژیکی بهتر و انجام واکنش‌های دنیتریفیکاسیون، به شرایط بی‌هوایی (انوکسیک) نیاز داشته و در شرایط هوایی به خوبی تجزیه نمی‌شود [12]. در مراجع گوناگون غلظت اکسیژن محلول برای انجام یک فرآیند بی‌هوایی (انوکسیک) کمتر از ۰/۱ mg/L ذکر شده است. این در حالی است که به منظور دستیابی به راندمان بالای تصفیه، غلظت‌های کمتر از ۰/۰۵ mg/L پیشنهاد شده و هر چه این میزان به صفر نزدیک باشد مناسب‌تر نیز خواهد شد [13-15].

به منظور حذف نیترات از آب زیرزمینی با استفاده از روش دیواره فعال نفوذ پذیر بیولوژیکی در مرحله اول باید میزان DO در آب به حد بسیار پایینی رسیده تا شرایط برای مرحله دوم که فرآیند دنیتریفیکاسیون در آن انجام خواهد شد، آماده شود [16]. حذف اکسیژن محلول از محیط آب به دو شیوه روش‌های

<sup>1</sup> Oxygen Capturing Compound

<sup>2</sup> Cost- Benefit



شکل ۱. شماتیک راکتور ناپیوسته مورد استفاده

Fig. 1. Schematic of used batch reactor

## ۲-۲- مواد و روش‌ها

### ۱-۲- روش کار

به منظور انجام این تحقیق از یک راکتور ساخته شده از جنس پلکسی گلاس و با حجم موثر  $500\text{ mL}$  مطابق شکل (۱) استفاده شد. برای جلوگیری از ورود هوا به داخل سیستم در بالای آن صفحه‌ای از همان جنس به گونه‌ای که امکان باز و بسته شدن را دارد تعییه شد. همچنین روی این صفحه چهار محل برای قرارگیری دستگاه‌های اندازه‌گیری و نمونه‌برداری و یک محل برای تزریق گاز نیتروژن به سیستم در موقع مورد نیاز پیش‌بینی شد. در طول آزمایش‌ها پارامترهای pH، DO، ORP، MLSS، کدورت و غلظت نیترات مورد ارزیابی قرار گرفت.

برای انجام آزمایش‌ها، ابتدا  $500\text{ mL}$  آب شهری به داخل راکتور منتقل و با تزریق گاز نیتروژن، اکسیژن محلول در آن به  $7\text{ mg/l}$  کاهش یافت. پس از آن میزان مواد گیرنده اکسیژن مورد نیاز بر اساس محاسبات استوکیومتری و همچنین آزمایش‌های اولیه تعیین شد. در ادامه در هر آزمایش مقادیر مختلف OCC به راکتور اضافه شده و در مدت زمان مشخص عملکرد سیستم مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور برای ZVI و nZVI مقادیر  $150$ ،  $350$  و  $550$ ، برای  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  مقادیر  $80$ ،  $30$  و  $160$  و  $240$  و برای  $\text{NaS}_2\text{O}_5$  مقادیر  $45$ ،  $55$  و  $85$  و  $110$  (همگی به ازای هر لیتر آب در داخل راکتور) مورد آزمایش قرار گرفت.

تمامی آزمایش‌ها در دمای  $25^\circ\text{C}$  و با سرعت اختلاط  $150\text{ rpm}$  انجام شد. در حین انجام واکنش‌ها در فواصل زمانی مشخص پارامترهای pH، DO، غلظت نیترات و ORP اندازه‌گیری شد. در پایان هر آزمایش نیز کدورت آب با مقدار اولیه آن مورد مقایسه قرار گرفت.

شباهت به حل ایده آل<sup>۳</sup> (TOPSIS) و فرآیند تحلیل سلسله مرتبی<sup>۴</sup> (AHP) اشاره نمود [27]. AHP روشی منعطف، قوی و ساده است که برای تصمیم‌گیری در شرایطی که معیارهای تصمیم‌گیری متضاد، انتخاب بین گزینه‌ها را با مشکل مواجه می‌سازد، مورد استفاده قرار می‌گیرد [28]. مدل AHP شامل هدف، معیارها، زیرمعیارها و گزینه‌ها است. سطح اول هر درخت بیان کننده هدف تصمیم‌گیری و سطح آخر هر درخت نیز بیان کننده گزینه‌هایی است که با هم‌دیگر مقایسه می‌شوند و برای انتخاب در رقابت با هم‌دیگر هستند. سطوح میانی نیز نشان دهنده فاکتورهایی است که ملاک مقایسه گزینه‌ها هستند. مرحله اساسی در این تصمیم تعیین فاکتورهایی است که بر اساس آنها، گزینه‌های رقیب با هم‌دیگر مقایسه می‌شوند. بنابراین منطق AHP به گونه‌ای ماتریس‌های حاصل از مقایسات زوجی را با هم‌دیگر تلفیق می‌سازد تا تصمیم بهینه براساس نظر متخصصین حاصل شود [29].

هدف اصلی از انجام این تحقیق، انتخاب بهترین OCC در فرآیند حذف نیترات از آب آلوده با استفاده از AHP به منظور استفاده در دیواره‌های بیولوژیکی فعال نفوذپذیر بوده است. بدین منظور چند ماده مختلف گیرنده اکسیژن انتخاب و اثر آنها بر کاهش میزان DO آب مورد بررسی قرار گرفت. پس از تحلیل میزان اکسیژن محلول، آثار این مواد از سه جنبه زیست محیطی، فنی و اقتصادی شامل پارامترهای pH، جمعیت میکروبی، کدورت، میزان غلظت نیترات، ماندگاری، ORP و همچنین قیمت مورد تحلیل قرار گرفت. در نهایت نیز با استفاده از روش تحلیل سلسله مرتبی، بهترین ماده گیرنده اکسیژن و مقدار بهینه آن انتخاب شد. لازم به توضیح است در سایر پژوهش‌های انجام شده در مورد عملکرد OCC‌ها، صرفا میزان کارایی آنها در حذف اکسیژن محلول، مورد توجه قرار گرفته، اما در این پژوهش، مواد یادشده از سایر جنبه‌ها و آثار منفی و مثبت هر یک نیز مورد بررسی و ارزیابی دقیق قرار گرفت. در نهایت نیز با بکارگیری روش AHP، بهترین ماده گیرنده اکسیژن با در نظر گرفتن همه پارامترهای موثر انتخاب شد.

<sup>3</sup> Technique for Order Preference by Similarity Ideal Solution

<sup>4</sup> Analytical Hierarchy process

مواد شیمیایی نیز شامل  $\text{KNO}_3$  محصول شرکت Merck آلمان؛ OCC ها شامل ZVI، nZVI ساخت شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان مشهد،  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  و  $\text{Na}_2\text{O}_5$  ساخت شرکت SRL کره جنوبی، در طول آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

### ۳-۲- روش انتخاب بهترین OCC

در این پژوهش به منظور انتخاب بهترین OCC از فرایند تحلیل سلسله مراتبی استفاده شد. در این فرآیند، ساخت سلسله مراتبی، مقایسه‌های زوجی و محاسبه وزن نسبی و ناسازگاری به ترتیب مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور در ابتدا نمودار سلسله مراتبی در چهار سطح: هدف، معیارها، زیرمعیارها و گزینه‌ها تشکیل شد. سپس مقایسه‌های زوجی بین آنها براساس ماتریس رابطه (۵) انجام و امتیاز مربوطه نسبت به یکدیگر تعیین شد. لازم به توضیح است در این رابطه  $a_{ij}$  ترجیح عنصر  $\text{Zn}$  نسبت به عنصر  $\text{Fe}$  می‌باشد. حال با مشخص بودن  $a_{ij}$ ‌ها، وزن عناصر ( $w_i$ ) بدست می‌آید. در ادامه برای محاسبه وزن نسبی از روش میانگین هندسی استفاده شد. نرخ ناسازگاری (I.R.) نیز با استفاده از نرمافزار Expert Choice v 11.0 امتیازدهی‌ها و مقایسه‌های زوجی براساس تکمیل پرسشنامه توسط متخصصین حوزه محیط‌زیست انجام پذیرفت.

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} = [a_{ij}], i, j = 1, 2, \dots, n \quad (5)$$

شکل (۲-a) مشاهده می‌شود، حضور مقادیر مختلف ZVI داخل راکتور باعث کاهش میزان DO آب شده اما در غلظت‌های ۱۵۰ و ۳۵۰ mg/l میزان کاهش به گونه‌ای نیست که بتوان از آن، در شرایط بی‌هوایی (انوکسیک) بهره برد و انجام واکنش‌های دنیتریفیکاسیون با اختلال مواجه خواهد شد. این در حالیست که در هنگام استفاده از غلظت ۵۵۰ mg/l میزان DO نسبت به دو غلظت قبلی سریع‌تر کاهش یافته و در مقادیر نزدیک به شرایط ایده‌آل برای واکنش‌های دنیتریفیکاسیون قرار گرفته است. همچنین غلظت ZVI ۷۵۰ mg/l توانسته است در مدت زمان تقریبی ۵۰۰ دقیقه میزان DO آب را از ۷ به ۰.۵ mg/l کاهش دهد. لذا از بین غلظت‌های آزمایش شده برای ZVI غلظت ۷۵۰ mg/l

برای بررسی پایداری میزان اکسیژن محلول در طول زمان، تاثیر میزان این مواد در مدت زمان ۸ روز و در بازه‌های زمانی ۲۴ ساعت مورد ارزیابی قرار گرفت. لازم به توضیح است که در این مرحله، لحظه شروع آزمایش‌ها، انتهای زمان بکار رفته برای آزمایش‌های مربوط به حذف DO در مراحل قبلی بوده است.

همچنین به منظور بررسی تاثیر این مواد بر جمعیت میکروبی، ۵۰۰ میلی‌لیتر از سوسپانسیون سازگار شده (لجن تصفیه‌خانه فاضلاب شهری سازگار شده برای فرآیند دنیتریفیکاسیون) به همراه مواد گیرنده اکسیژن در غلظت‌های بیان شده در راکتور قرار گرفته و پس از ۲۴ ساعت اختلاط با دور ۱۵۰ rpm، میزان افزایش MLSS اندازه‌گیری شد.

### ۲-۲- اندازه‌گیری پارامترها، مواد و تجهیزات مورد استفاده

برای اندازه‌گیری غلظت نیترات از روش ۸۰۳۹ دستگاه اسپکتروفوتومتر DR/4000-HACH، جمعیت میکروبی به روش شمارش سلول زنده (Viable Cell Count) و پارامتر MLSS نیز مطابق روش (۲۵۴۰D) ذکر شده در کتاب استاندارد متد انجام پذیرفت (۲۰۱۲، APHA). به منظور اندازه‌گیری اکسیژن محلول و پتانسیل اکسایش و کاهش از DO/ORP متر مدل HQ30d شرکت Hach و از دستگاه کدورت سنج مدل 2100P شرکت Hach برای سنجش کدورت استفاده شد. همچنین pH محلول‌ها به وسیله الکترود شیشه‌ای pH متر 691 Metrohm اندازه‌گیری شد. برای هم زدن محلول داخل راکتور نیز از هیتر استیرر آنالوگ آلفا مدل HS860 شرکت PKP استفاده شد.

### ۴-۲- آنالیز قیمت

بر مبنای استعلام انجام شده (سال ۲۰۲۱) قیمت مواد مورد استفاده در آزمایشات برای ZVI، nZVI،  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  و  $\text{Na}_2\text{O}_5$  به ترتیب برابر با ۷۴/۳، ۳۳۳/۳، ۲۱ و ۳۶ دلار آمریکا به ازای هر کیلوگرم در نظر گرفته شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- اثر مواد گیرنده اکسیژن بر اکسیژن محلول

نتایج حاصل از اثر OCC ها بر DO در طی زمان برای هر چهار ماده تحت آزمایش شامل ZVI، nZVI،  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  و  $\text{Na}_2\text{O}_5$  در مقادیر مختلف در شکل (۲) نشان داده شده است. همان‌طور که در

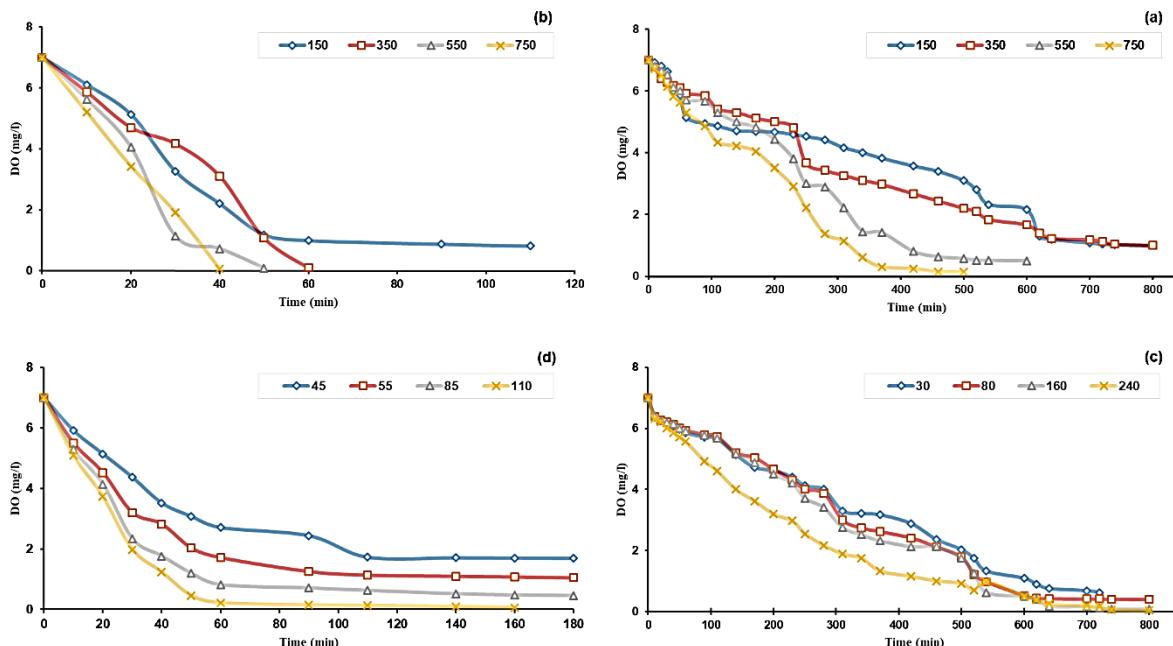
برای انجام واکنش‌های دنیتریفیکاسیون را فراهم نمایند. اما برای دو مقدار بعدی و بعد از گذشت زمان تقریبی ۱۵۰ دقیقه، میزان DO در محدوده مناسب قرار گرفته است. با توجه به نتایج حاصل، غلاظت‌های ۵۵۰ و ۳۵۰ mg/l ZVI mg/l ۷۵۰ و ۵۵۰ و ۳۵۰ mg/l ۷۵۰ غلاظت‌های ۱۶۰ و ۸۰ و ۲۴۰ mg/l Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mg/l ۱۱۰ و ۸۵ و ۱۱۰ mg/l Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> قادر به فراهم آوردن شرایط بی‌هوایی (انوکسیک) برای انجام فرایند دنیتریفیکاسیون بوده‌اند. نتایج DO<0.05 mg/l میزان DO موجود در محیط آب زیرزمینی در حاصل از تحلیل میزان DO حذف آلینده‌هایی همچون نیترات، تری‌کلرواتیلن (TCE) و پرکلرواتیلن (PCE) از آب هر چه اکسیژن محلول به سمت بی‌هوایی (انوکسیک) شدن پیش برود، فعالیت میکروارگانیسم‌ها و راندمان حذف بیشتر خواهد شد.

### ۲-۳ اثر مواد گیرنده اکسیژن بر pH

pH مورد نیاز برای عملکرد مناسب باکتری‌های حذف کننده نیترات در محدوده ۷ الی ۸/۵ قرار دارد [16]. نتایج حاصل از استفاده از مواد مختلف گیرنده اکسیژن بر pH محیط در شکل (۳) آورده شده است. همانطور که در شکل (a-۳) مشاهده می‌شود،

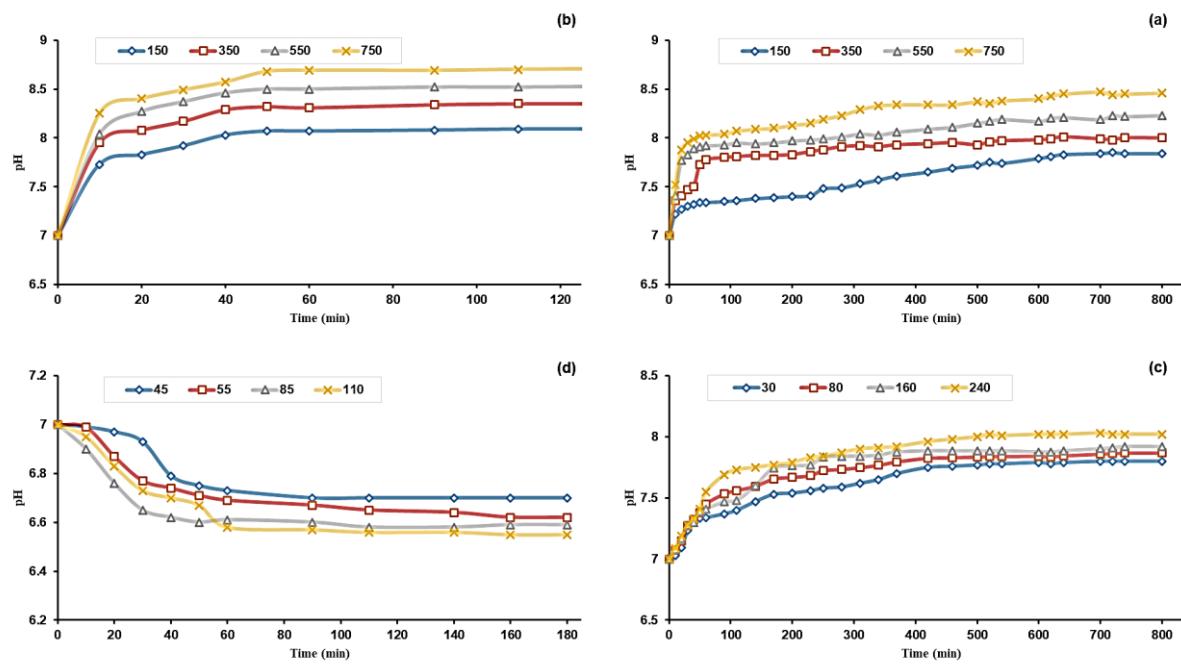
عملکرد بهتری را از خود به نمایش گذاشته است. براساس شکل (b-۲) غلاظت nZVI ۷۵۰ mg/l نیز در حذف اکسیژن محلول موفق‌تر عمل نموده و با سرعت بیشتری نسبت به سایر مقادیر، اکسیژن محلول را کاهش داده است. با مقایسه نتایج آزمایش‌ها، مشخص است که تمامی غلاظت‌های nZVI نسبت به غلاظت‌های مشابه ZVI، عملکرد بهتری دارند. دلیل این امر زیادتر بودن سطح ویژه ذرات nZVI در مقایسه با ZVI می‌باشد. بطوریکه در یک جرم مشخص، سطح تماس ذرات nZVI نسبت به ZVI بسیار بیشتر بوده و با سرعت بیشتری نیز نسبت به حذف اکسیژن محلول اقدام نموده است. همچنین در بین مقادیر مختلف nZVI نیز به ترتیب غلاظت ۳۵۰، ۷۵۰ و ۵۵۰ mg/l ۳۵۰ عملکرد مناسب‌تری داشته‌اند. کاهش میزان DO برای هر دو ماده ZVI و nZVI مطابق باکنش‌های (۱ و ۲) قابل تفسیر است.

حذف اکسیژن محلول توسط Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با استفاده از واکنش (۳) قابل بیان می‌باشد. بر این اساس و با توجه به شکل (c-۲)، میزان نهایی DO در هنگام استفاده از غلاظت‌های ۱۶۰ و ۲۴۰ mg/l ۱۶۰ mg/l ۰/۰۵ (mg/l ۰/۱) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> زیر نیز بوده که شرایط ایده‌آل برای فرآیند دنیتریفیکاسیون را مهیا نموده است. همچنین با توجه به شکل (d-۲) دو غلاظت ابتدایی Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> نتوانسته‌اند شرایط لازم



شکل ۲. اثر مواد گیرنده اکسیژن بر اکسیژن محلول: (a) ZVI (b) nZVI (c) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و (d) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> بر حسب mg/l

Fig. 2. The effect of OCC on DO: a) ZVI, b) nZVI, c) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and d) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in mg/l



شکل ۳. اثر مواد گیرنده اکسیژن بر pH برحسب mg/l  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (d)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (c) nZVI (b) ZVI (a)

Fig. 3. The effect of OCC on pH: a) ZVI, b) nZVI, c)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  and d)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  in mg/l

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  نه تنها باعث افزایش pH محیط نشده بلکه با گذشت زمان، به دلیل تولید یون‌های  $\text{H}^+$  مطابق واکنش (۴)، اسیدیته محلول را نیز افزایش داده است. بنابراین در صورت الزام به استفاده از این ترکیب به عنوان عامل گیرنده اکسیژن، تنظیم pH محیط به منظور حفظ عملکرد مناسب سیستم نیز باید مورد توجه قرار گیرد. با توجه به نتایج حاصل از این بخش، در هنگام استفاده از مقادیر ۳۵۰ و ۵۵۰ mg/l ZVI و ۱۵۰ mg/l  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  در محدوده هر چهار غلاظت  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  پارامتر pH در محدوده مناسب ( $5 < \text{pH} < 8.5$ ) برای انجام واکنش‌های دنیتریفیکاسیون قرار داشت. در حذف غلاظت‌های بالای نیترات از آب، با استفاده از nZVI اصلاح شده با ذرات آهن و مس در یک سیستم PRBB و در مقیاس آزمایشگاهی، بهترین عملکرد سیستم، در pH محدوده خنثی گزارش شده است [25].

### ۳-۳-۳- اثر مواد گیرنده اکسیژن بر میزان جمعیت میکروبی

میزان اثرگذاری هر یک از OCC‌های مورد استفاده بر جمعیت میکروبی در شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌گونه که از نتایج مشخص است، ZVI و nZVI در میزان افزایش جمعیت میکروبی تاثیر مثبت داشته که این امر به دلیل وجود آهن و رشد میکروارگانیسم‌ها در طول آزمایش بوده است. همچنین  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

برای هر چهار مقدار ZVI مورد آزمایش، میزان pH محیط در ابتدا با شبیه زیادی افزایش یافته و سپس ثابت شده است. افزایش pH در ساعات اولیه فرایند را می‌توان به تولید یون‌های  $\text{OH}^-$  در طول واکنش‌ها (با توجه به روابط (۱) و (۲) مرتبط دانست. در این فرآیند در ابتدا، ذرات ZVI با مولکول‌های آب واکنش داده و یون‌های  $\text{OH}^-$  تولید می‌شود. پس از گذشت مدت زمان تقریبی ۶۵۰ دقیقه از خواهد ماند. در خصوص استفاده از nZVI نیز مانند آزمایش‌های مربوط به ZVI در تمامی مقادیر با گذشت زمان، pH با افزایش همراه بوده و پس از مدت زمان ۵۰ دقیقه تقریباً ثابت باقی مانده است. نتیجه حاصل از تأثیر مقادیر مختلف  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  بر pH محلول در طی زمان در شکل (۳-۳) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، pH در کلیه آزمایش‌ها پس از یک افزایش جزئی در مدت زمان ۵۲۰ دقیقه، در محدوده مناسب برای انجام واکنش‌های دنیتریفیکاسیون قرار دارد. دلیل تغییر pH محلول در اثر افزودن  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  در آزمایشات مختلف با استفاده از واکنش (۳) قابل توجیه است.

تأثیر استفاده از  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  به عنوان عامل حذف اکسیژن بر pH محلول نیز در شکل (۳-۳) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود برخلاف سایر مواد گیرنده اکسیژن مورد استفاده،

#### ۴-۳-اثر مواد گیرنده اکسیژن بر ایجاد کدورت

کدورت نیز به عنوان آلاینده ثانویه در فرآیند حذف نیترات با استفاده از روش PRBB ممکن است عوارض نامطلوبی بر عملکرد سیستم بیولوژیکی دیواره داشته و رنگ، بو و طعم آب زیرزمینی را تحت تاثیر قرار دهد [33]. نتایج حاصل از اثر مواد گیرنده اکسیژن مورد استفاده بر ایجاد کدورت در هر یک از آزمایش‌ها در شکل (۵) آورده شده است. همچنانکه از نتایج بر می‌آید، برای هیچ کدام از غلظت‌های دو ماده ZVI و nZVI، کدورت در محدوده مجاز قرار نداشته اما برای دو ماده  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  و  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  در همه مقادیر، میزان کدورت در محدوده مجاز قرار داشته است. دلیل افزایش کدورت در هنگام استفاده از غلظت‌های مختلف دو ماده ZVI و nZVI آزادسازی یون‌های  $\text{Fe}^{2+}$  در حین فرآیند براساس واکنش‌های شماره (۱) و (۲) می‌باشد. بر این اساس هر چه غلظت این دو ماده بیشتر شود، میزان آزادسازی یون‌های  $\text{Fe}^{2+}$  نیز بیشتر شده که کدورت بیشتری ایجاد خواهد کرد. در فرآیند حذف نیترات از آب آشامیدنی توسط انعقاد الکتریکی با استفاده از الکترودهای آهنی، افزایش کدورت ناشی از آزادسازی یون‌های  $\text{Fe}^{2+}$  گزارش شده است [34, 35].

#### ۵-۳-ماندگاری اکسیژن محلول

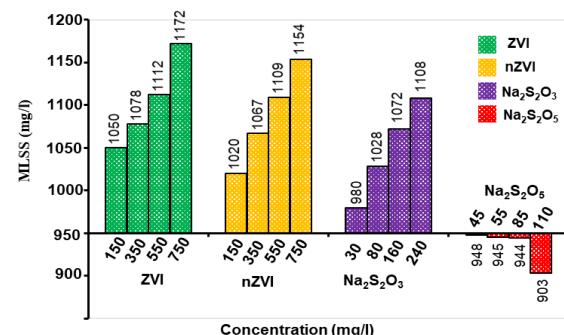
با توجه به اینکه زمان مورد نیاز برای تجزیه نیترات در دیواره‌های بیولوژیکی ۸ روز گزارش شده [16]، در تحقیق حاضر نیز به منظور ارزیابی میزان ماندگاری اثر مواد OCC در تداوم کاهش اکسیژن محلول، میزان DO در یک بازه زمانی ۸ روز مورد ارزیابی قرار گرفت. از نتایج بدست آمده (نمودارها نمایش داده نشده است). در این بخش می‌توان نتیجه گرفت با وجود اینکه تمامی مواد مورد استفاده قادر به حذف اکسیژن محلول و ثابت آن در بازه زمانی انجام آزمایش‌ها بوده‌اند، اما تنها در هنگام استفاده از غلظت‌های بالای آنها شرایط ایده‌آل برای حذف بیولوژیکی نیترات فراهم شده است.

#### ۶-۳-اثر مواد گیرنده اکسیژن بر پتانسیل اکسیداسیون و احیاء

میکروارگانیسم‌ها، نسبت به میزان پتانسیل اکسیداسیون و احیاء در محیط‌های مختلف، عکس العمل‌های متفاوتی از خود نشان خواهند داد. هر چه میزان ORP کاهش یابد، محیط از حالت هوایی به سمت بی‌هوایی (انوکسیک) شدن پیش خواهد رفت. در

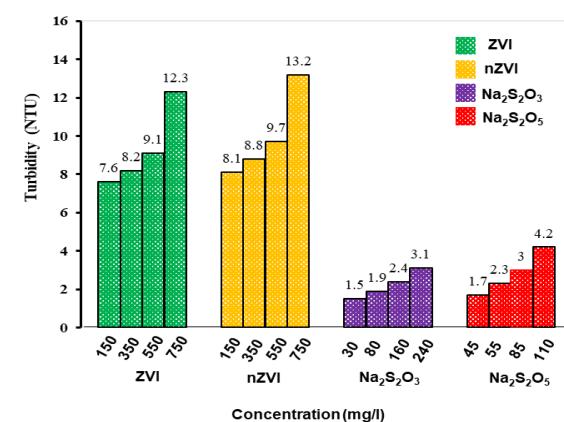
به دلیل تولید ترکیبات اسیدی باعث کاهش جمعیت میکروبی شده است. میزان MLSS شروع آزمایش‌ها برابر با  $950 \text{ mg/l}$  بود که به عنوان نمونه شاهد در آزمایش‌ها بکار رفت و سنجش تغییرات نمونه‌های آزمایش شده و تغییرات آنها براساس نمونه شاهد سنجش شد.

با توجه به نتایج این بخش از آزمایش‌ها، به ترتیب مقادیر  $750 \text{ mg/l}$ ,  $n\text{ZVI}$   $mg/l$   $750$ ,  $ZVI$   $mg/l$   $550$  و  $500$  در افزایش جمعیت میکروبی موفق‌تر عمل نموده‌اند. لازم به توضیح است افزایش جمعیت میکروبی سازگار شده، رابطه مستقیمی با افزایش راندمان حذف آلاینده در PRBB‌ها دارد [13]. پس در تحقیقات بسیاری، اثر افزایش مواد مختلف بر تغییرات جمعیت میکروبی بررسی شده است. در حذف PCE در یک ستون بی‌هوایی در حضور ZVI افزایش حدود دو برابری (بیش از ۹۹ درصد) جمعیت میکروبی گزارش شده است [32].



شکل ۴. اثر مواد گیرنده اکسیژن بر میزان جمعیت میکروبی

Fig. 4. The effect of OCC on MLSS

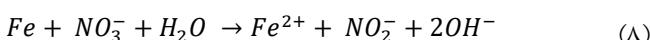
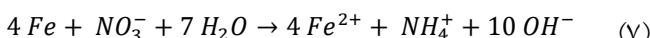
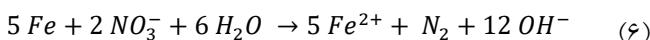


شکل ۵. اثر مواد گیرنده اکسیژن بر میزان کدورت

Fig. 5. The effect of OCC on Turbidity

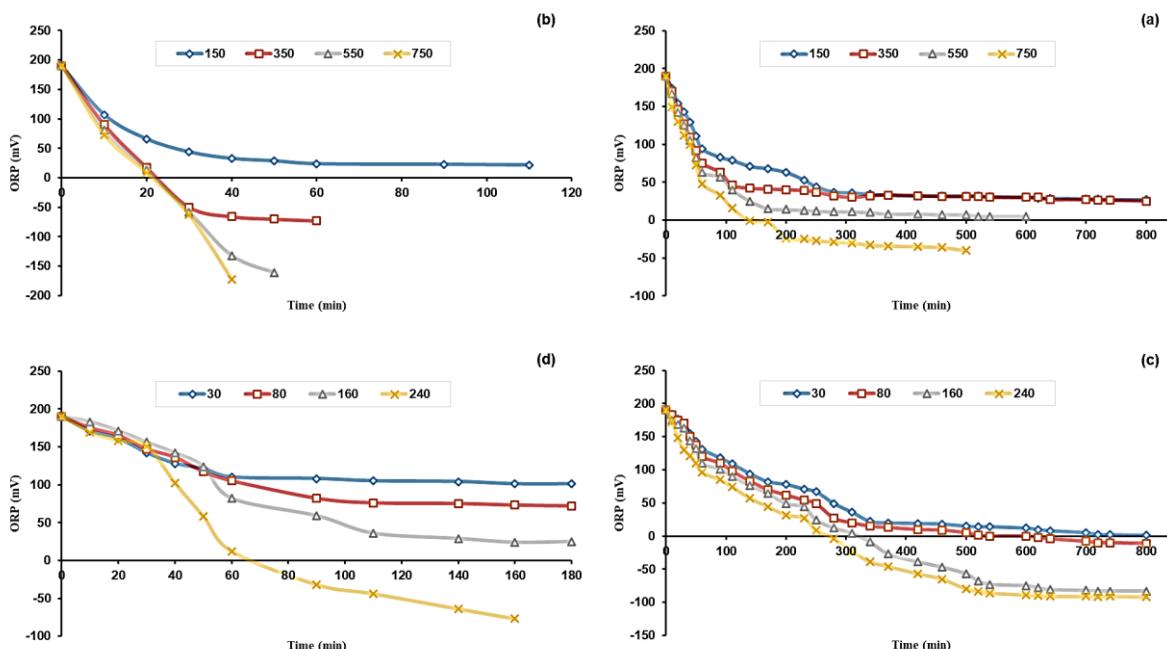
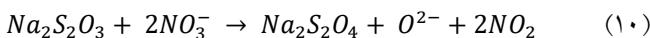
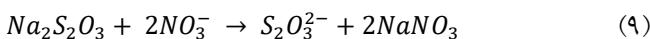
### ۷-۳- اثر مواد گیرنده اکسیژن بر حذف نیترات

نتایج حاصل از حذف نیترات توسط OCC های مورد استفاده در شکل (۷) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، بیشترین درصد حذف مربوط به nZVI و کمترین آن مربوط به  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  بوده است. روابط (۶ تا ۸) واکنش‌های احتمالی نیترات با ZVI و nZVI را تشریح می‌کند [38-41]:



مطابق روابط (۶ تا ۸) در اثر افزودن آهن صفر ظرفیتی به محیط، نیترات به ترتیب به گاز نیتروژن، یون آمونیوم و یون نیتریت تبدیل و از محیط خارج می‌شود. در واقع در واکنش‌های فوق، احیای نیترات اتفاق افتاده است.

معادله (۹) و (۱۰) نیز واکنش‌های احتمالی نیترات با  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  را نشان می‌دهد [42, 43]:



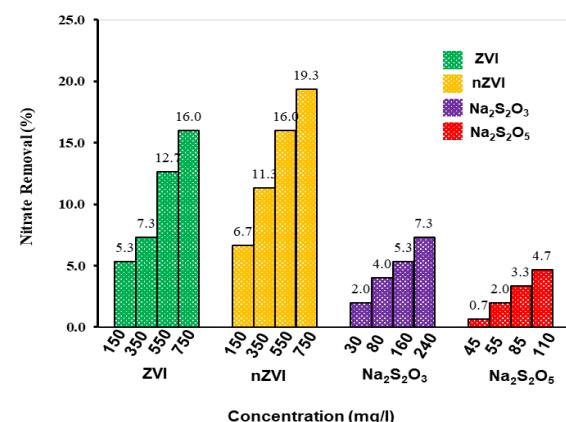
شکل ۶. اثر مواد گیرنده اکسیژن بر  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  و  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (c) nZVI (b) ZVI (a):ORP

Fig. 6. The effect of OCC on ORP: a) ZVI, b) nZVI, c)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  and d)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  in mg/l

های بالای صفر میلی ولت، محیط در حالت هوایی و در بازه بین صفر تا ۵۰ میلی ولت شرایط آنوسیک و در بازه ۵۰-۵۰۰ میلی ولت به پایین شرایط بی هوایی حاکم خواهد شد. بر اساس نتایج تحقیقات مشابه برای رشد میکرووارگانیسم‌ها و انجام عمل دنیتریفیکاسیون، پتانسیل اکسیداسیون و احیا در محدوده ۵۰-۵۰۰ میلی ولت تا ۲۵۰ میلی ولت، مورد نیاز می‌باشد [36]. بررسی نتایج حاصل از نمودارهای شکل (۶) برای هر چهار OCC مورد استفاده نشان می‌دهد که غلظت‌های  $\text{ZVI}$  mg/l ۳۵۰ و  $\text{nZVI}$  mg/l ۷۵۰ و غلظت‌های  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  mg/l ۱۱۰ و  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  mg/l ۵۵۰ تمامی غلظت‌های  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  و  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  توانایی کاهش ORP به محدوده ایده‌آل برای انجام واکنش‌های بی هوایی (آنوسیک) حذف نیترات را دارند. لازم به توضیح است با کاهش DO (مطابق آنچه در بنده قبل بدان اشاره شد) به مرور میزان پتانسیل اکسیداسیون و احیا کاهش یافته و در نهایت شرایط بی هوایی (آنوسیک) بر سیستم حاکم می‌شود. ارتباط میزان ORP با مقادیر pH و DO و همچنین شرایط ایده‌آل فرآیند دنیتریفیکاسیون توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است [37].

بهترین ماده گیرنده اکسیژن در شرایط انجام این تحقیق می‌باشد. همان‌گونه مشاهده می‌شود، به منظور انتخاب بهترین ماده گیرنده اکسیژن، ۴ سطح شامل هدف، معیارها، زیرمعیارها و گرینه‌ها تعریف شده است. در سطح تعیین هدف، انتخاب بهترین ماده گیرنده اکسیژن و در سطح معیارها سه معیار فنی، اقتصادی و زیست محیطی قرار گرفته است. با توجه به معیارها، زیرمعیارهای شامل میزان DO، pH، میزان کدورت، میزان پتانسیل اکسایش و کاهش، غلظت نیترات، قیمت مواد و میزان ماندگاری اکسیژن محلول قرار دارد. همچنین مقادیر مختلف ZVI و  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  و  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  در سطح ۴ قرار گرفته که از بین آنها بهترین ماده گیرنده اکسیژن انتخاب می‌شود. محدودیت اصلی در انتخاب گرینه‌ها، توانایی آنها در حذف DO و قرار گیری در ناحیه ایده‌آل واکنش‌های دنیتریفیکاسیون می‌باشد. در ادامه ماتریس ارجحیت نسبی معیارهای کلی شامل معیارهای زیست محیطی، اقتصادی و فنی و زیرمعیارهای هر کدام از آنها تشکیل و وزن نسبی هر یک محاسبه شد که نتایج مربوطه بر روی شکل (۸) نشان داده شده است.

پس از تشکیل ماتریس‌های ارجحیت نسبی هر یک از گرینه‌ها نسبت به زیرمعیارها، محاسبات مربوط به وزن نسبی هر یک از گرینه‌ها توسط نرم‌افزار Expert Choice v 11.0 انجام شد. رابطه (۱۱)، ماتریس وزن نسبی محاسبه شده هر یک از گرینه‌ها نسبت به زیرمعیارها را نشان می‌دهد. پس از محاسبه وزن نسبی هر یک از گرینه‌ها نسبت به زیرمعیارها و همچنین مشخص شدن میزان اهمیت نسبی هر یک از زیرمعیارها نسبت به پارامترها، وزن کلی گرینه‌ها با توجه به اوزان نسبی به دست آمده برای معیارهای سه‌گانه محاسبه و نتایج حاصل در ماتریس (۱۲) ارائه شده است.



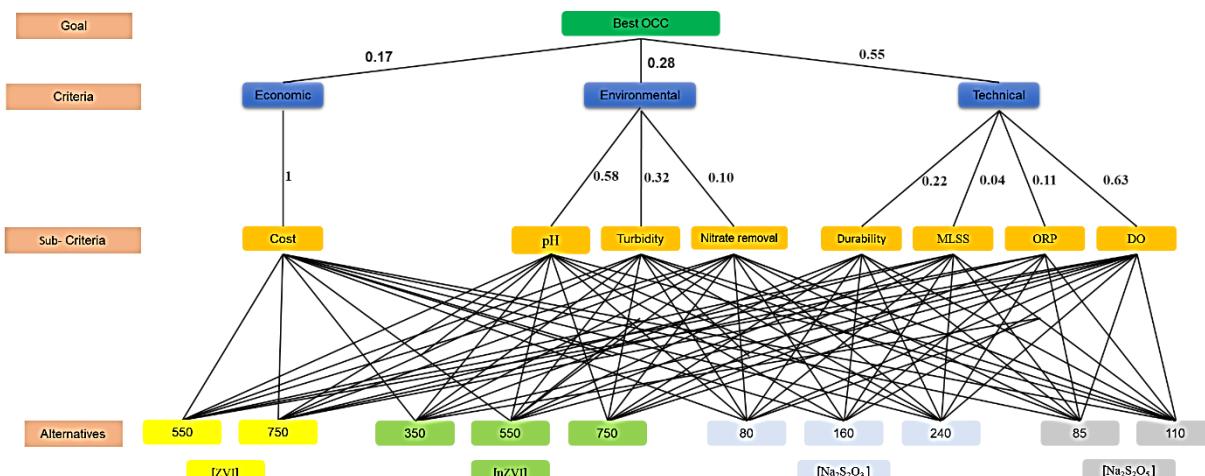
شکل ۷. اثر مواد گیرنده اکسیژن بر میزان غلظت نیترات

Fig. 7. The effect of OCC on Nitrate Removal

مطابق این روابط در ابتدا  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  با نیترات واکنش داده و سدیم نیترات و یون تیوسولفات تشکیل می‌شود. در ادامه نیز نیترات به نیتریت تبدیل شده و از محیط حذف می‌شود. از آنجایی که شرایط خاصی برای حاکم شدن هر یک از این دو واکنش مورد نیاز است پس حذف نیترات نسبت به زمانی که از nZVI و ZVI به عنوان عامل گیرنده اکسیژن استفاده شده (روابط ۶ تا ۸) کمتر خواهد بود. برای  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  با نیترات نیز واکنش خاصی در محلول وجود نداشته و حذف نیترات در این خصوص را می‌توان به جذب جزئی آن توسط بستر و یا خطاهای ناشی از آزمایش‌ها مرتبط دانست. در حذف نیترات از آب زیرزمینی در یک سیستم PRBB دو لایه، کاهش ۱۵ درصدی نیترات در لایه اول گزارش شده که با نتایج بدست آمده در تحقیق حاضر هماهنگی دارد [۱۶].

### ۸-۳-۸- انتخاب ماده گیرنده اکسیژن با استفاده از AHP

شکل (۸) نشان دهنده ساختار سلسله مرتبی برای انتخاب



شکل ۸ ساخت سلسله مرتبی تعیین بهترین ماده گیرنده اکسیژن

Fig. 8. Hierarchical structure to determine the best OCC

$$W_4 = \begin{bmatrix} 0.01 & 0.02 & 0.13 & 0.12 & 0.11 & 0.03 & 0.10 & 0.06 \\ 0.06 & 0.07 & 0.13 & 0.11 & 0.16 & 0.11 & 0.10 & 0.04 \\ 0.08 & 0.08 & 0.11 & 0.02 & 0.11 & 0.03 & 0.10 & 0.04 \\ 0.09 & 0.26 & 0.12 & 0.05 & 0.17 & 0.03 & 0.06 & 0.02 \\ 0.15 & 0.26 & 0.12 & 0.02 & 0.29 & 0.01 & 0.04 & 0.01 \\ 0.02 & 0.03 & 0.11 & 0.27 & 0.03 & 0.24 & 0.20 & 0.29 \\ 0.14 & 0.08 & 0.11 & 0.04 & 0.03 & 0.18 & 0.18 & 0.14 \\ 0.20 & 0.10 & 0.11 & 0.04 & 0.05 & 0.14 & 0.18 & 0.10 \\ 0.05 & 0.02 & 0.03 & 0.29 & 0.03 & 0.13 & 0.02 & 0.18 \\ 0.20 & 0.08 & 0.03 & 0.04 & 0.02 & 0.10 & 0.02 & 0.13 \end{bmatrix} \quad (11)$$

$$W_5 = [0.0591180 \quad 0.1576430 \quad 0.100889 \quad 0.109989 \quad 0.077892 \quad 0.078739 \quad 0.097421 \quad 0.130081 \quad 0.1144991 \quad 0.0737] \quad (12)$$

پارامترها به صورت کمی احصا و از طریق AHP، بهترین ماده OCC به منظور استفاده در فرآیند حذف نیترات در دیوارهای بیولوژیکی فعال نفوذپذیر انتخاب شد. بر این اساس، غلظت mg/l ۷۵۰ عنوان بهترین OCC و سپس مقادیر ۲۴۰ میلی گرم بر لیتر Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ۸۵ میلی گرم بر لیتر Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و درنهایت ۵۵۰ میلی گرم بر لیتر nZVI که به ترتیب بهترین عملکرد را از سه جنبه فنی، اقتصادی و زیست محیطی داشتند به عنوان اولویت‌های بعدی انتخاب شدند.

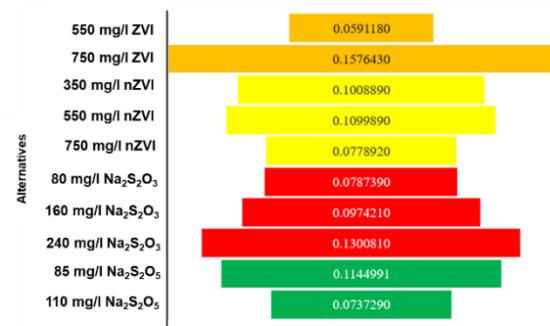
غلظت ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر ZVI (بهترین OCC) در طی آزمایش‌ها توانست، در مدت زمان تقریبی ۵۰۰ دقیقه میزان DO آب را از ۷ به ۰/۰۵ mg/l کاهش داده و در محدوده ایده‌آل برای انجام فرآیند دنیتریفیکاسیون (DO<0.05 mg/l) قرار دهد. پس از انجام آزمایش‌های تکمیلی نیز مشخص شد این ماده ضمن حفظ خاصیت اکسیژن زدایی در مدت زمان طولانی‌تر، قادر به تامین pH مناسب برای انجام واکنش‌های دنیتریفیکاسیون در محدوده ۷<pH<8.5 می‌باشد. براساس نتایج به دست آمده اگرچه غلظت ۷۵۰ mg/l ZVI می‌باشد. براساس نتایج باعث افزایش کدورت محیط می‌شود اما در افزایش جمعیت میکروبی و حذف نیترات دارای تاثیر مثبت است.

### قدرتانی نویسنده‌گان

این تحقیق با حمایت مالی دانشگاه تربیت مدرس و در آزمایشگاه محیط زیست دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست این دانشگاه انجام پذیرفته است. بدینوسیله از دانشگاه تربیت مدرس به جهت در اختیار قرار دادن امکانات اجرای این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

### تعارض منافع

برای نویسنده‌گان این پژوهش تعارض منافع وجود ندارد.



شکل ۹. وزن نهایی گزینه‌های پیشنهادی برای انتخاب گزینه

Fig. 9. Final weight of the alternatives for choosing the best OCC

در ادامه نتایج به دست آمده از محاسبات (توسط نرم افزار Expert Choice v 11.0)، از لحاظ ناسازگاری مورد ارزیابی قرار گرفته که همه مقادیر در محدوده مجاز و زیر عدد ۰/۱ (۰/۰۶۳) قرار داشتند. در نهایت نیز وزن نهایی گزینه‌ها برای انتخاب بهترین ماده گیرنده اکسیژن محاسبه شد که نتایج مربوطه در شکل (۹) ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود ZVI با غلظت ۷۵۰ mg/l به عنوان بهترین OCC از سه جنبه فنی، اقتصادی و زیست محیطی در اولویت می‌باشد. پس از آن نیز به ترتیب مقادیر ۲۴۰ mg/l Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و ۵۵۰ mg/l Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> در اولویت‌های بعدی قرار دارند.

### ۴- نتیجه‌گیری

براساس نتایج حاصل چهار ماده ZVI، nZVI و Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> که به عنوان OCC مورد آزمایش قرار گرفتند، بر پارامترهای pH، DO، جمعیت میکروبی، کدورت، میزان حذف نیترات، ماندگاری اکسیژن محلول و ORP تاثیرگذار بوده و آثار مثبت و منفی از خود بر جای می‌گذارند. پس از انجام آزمایش‌ها و با در نظر گرفتن نظر متخصصین، میزان اثرگذاری کیفی هر یک از

## سهم نویسنده‌گان

سهم هر یک از نویسنده‌گان برابر است..

## منابع مالی

در انجام این پژوهش از حمایتهای مالی خارج از دانشگاه استفاده نشده است.

## References

- Ganesan, P., Kamaraj, R. and Vasudevan, S., 2013. Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(5), pp.808-814.
- Kassaee, M.Z., Motamed, E., Mikhak, A. and Rahnemaie, R., 2011. Nitrate removal from water using iron nanoparticles produced by arc discharge vs. reduction. *Chemical Engineering Journal*, 166(2), pp.490-495.
- Zendebad, M., et al., Nitrate in groundwater and agricultural products: intake and risk assessment in northeastern Iran. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022. 29(52): p. 78603-78619.
- Darvishmotevalli, M., Moradnia, M., Noorisepehr, M., Fatehizadeh, A., Fadaei, S., Mohammadi, H., Salari, M., Jamali, H.A. and Daniali, S.S., 2019. Evaluation of carcinogenic risks related to nitrate exposure in drinking water in Iran. *MethodsX*, 6, pp.1716-1727.
- World Health Organization, 2003. Nitrate and nitrite in drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. In *Nitrate and nitrite in drinking-water: background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality*.
- Girma, G., 2015. Microbial bioremediation of some heavy metals in soils: an updated review. *Egyptian Academic Journal of Biological Sciences, G. Microbiology*, 7(1), pp.29-45.
- Asha, L.P. and Sandeep, R.S., 2013. Review on bioremediation-potential tool for removing environmental pollution. *International Journal of Basic and Applied Chemical Sciences*, 3(3), pp.21-33.
- Aquarehab, 2013. Biobarrier: Generic guideline.
- Nitrate, D.E.S., 2006. *Nitrite: Health Information Summary; Environmental Fact Sheet*. New Hampshire Department of Environmental Services (Vol. 468). ARD-EHP-16.
- Scherer, M.M., Richter, S. and Valentine, R.L., 2000. Chemistry and Microbiology of. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(3), pp.363-411.
- Wilson, R.D., Mackay, D.M. and Scow, K.M., 2002. In situ MTBE biodegradation supported by diffusive oxygen release. *Environmental Science & Technology*, 36(2), pp.190-199.
- Careghini, A., Saponaro, S. and Sezenna, E., 2013. Biobarriers for groundwater treatment: a review. *Water science and technology*, 67(3), pp.453-468.
- Freidman, B.L., Speirs, L.B., Churchill, J., Gras, S.L., Tucci, J., Snape, I., Stevens, G.W. and Mumford, K.A., 2017. Biofilm communities and biodegradation within permeable reactive barriers at fuel spill sites in Antarctica. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 125, pp.45-53.
- Kwon, K., Shim, H., Bae, W., Oh, J. and Bae, J., 2016. Simultaneous biodegradation of carbon tetrachloride and trichloroethylene in a coupled anaerobic/aerobic biobarrier. *Journal of hazardous materials*, 313, pp.60-67.
- Lee, T.H., Cao, W.Z., Tsang, D.C., Sheu, Y.T., Shia, K.F. and Kao, C.M., 2019. Emulsified polycolloid substrate biobarrier for benzene and petroleum-hydrocarbon plume containment and migration control—A field-scale study. *Science of the Total Environment*, 666, pp.839-848.
- Liu, S.J., Zhao, Z.Y., Li, J., Wang, J. and Qi, Y., 2013. An anaerobic two-layer permeable reactive biobarrier for the remediation of nitrate-contaminated groundwater. *Water research*, 47(16), pp.5977-5985.
- Cauvain, S.P., 2020. Chapter 13 - The use of redox agents in breadmaking, in *Breadmaking* (Third Edition), S.P. Cauvain, Editor. Woodhead Publishing. pp. 391-413.
- Wieser, H., 2012. 18 - The use of redox agents in breadmaking, in *Breadmaking* (Second Edition), S.P. Cauvain, Editor. Woodhead Publishing. pp. 447-469.
- Setiawan, W.A., Astika, H., Astuti, T., Putra, A.K., Ayuningtyas, A. and Bahti, H.H., 2018, December. Assessing effectiveness of sodium metabisulfite for treatment of coal tar wastewater. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 212, No. 1, p. 012010). IOP Publishing.
- Alama, A.E., 2019. Effective Sodium Metabisulfite ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), HCl, Sulfur and Distilled Water for the Removal of Pb, Zn and Cr Contaminated Soil in the Columns Method. *Agricultural Sciences*, 10(07), pp.882-892.
- Choi, J.H., Kim, Y.H. and Choi, S.J., 2007. Reductive dechlorination and biodegradation of 2, 4, 6-trichlorophenol using sequential permeable reactive barriers: laboratory studies. *Chemosphere*, 67(8), pp.1551-1557.
- Lee, T.H., Tsang, D.C., Chen, W.H., Verpoort, F., Sheu, Y.T. and Kao, C.M., 2019. Application of an emulsified polycolloid substrate biobarrier to remediate petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater. *Chemosphere*, 219, pp.444-455.
- Folch, A., Vilaplana, M., Amado, L., Vicent, T. and Caminal, G., 2013. Fungal permeable reactive barrier to remediate groundwater in an artificial aquifer. *Journal of hazardous materials*, 262, pp.554-560.

24. Silva, B., Rocha, V., Lago, A., Costa, F. and Tavares, T., 2021. Rehabilitation of a complex industrial wastewater containing heavy metals and organic solvents using low cost permeable bio-barriers—from lab-scale to pilot-scale. *Separation and Purification Technology*, 263, p.118381.
25. Hosseini, S.M., Ataie-Ashtiani, B. and Kholghi, M., 2011. Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column. *Desalination*, 276(1-3), pp.214-221.
26. Rao, S.M. and Malini, R., 2015. Use of permeable reactive barrier to mitigate groundwater nitrate contamination from on-site sanitation. *Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development*, 5(2), pp.336-340.
27. Liu, G. and Wang, J., 2015. Modeling effects of DO and SRT on activated sludge decay and production. *water research*, 80, pp.169-178.
28. Yu, D. and Hong, X., 2022. A theme evolution and knowledge trajectory study in AHP using science mapping and main path analysis. *Expert Systems with Applications*, 205, p.117675.
29. Sreenivasan, A., Suresh, M. and Nedungadi, P., 2023. Mapping analytical hierarchy process research to sustainable development goals: Bibliometric and social network analysis. *Heliyon*, 9(8).
30. Crampon, M., Hellal, J., Mouvet, C. and Ollivier, P., 2021. Degradation of tetrachloroethylene by zero valent iron nanoparticles in the presence of a natural groundwater bacterial biofilm in a sandy porous media. *Heliyon*, 7(1).
31. Liu, H.Y., Yang, G.F., Cheng, Z.W., Chu, Q.Y., Xu, Y.F., Zhang, W.X., Ye, J.X., Chen, J.M., Wang, L.N., Yang, Z.Y. and Tang, Z.Q., 2022. Interaction of tetrahydrofuran and methyl tert-butyl ether in waste gas treatment by a biotrickling filter bioaugmented with *Piscinibacter caeni* MQ-18 and *Pseudomonas oleovorans* DT4. *Chemosphere*, 286, p.131552.
32. Liu, S., Yang, Q., Yang, Y., Ding, H. and Qi, Y., 2017. In situ remediation of tetrachloroethylene and its intermediates in groundwater using an anaerobic/aerobic permeable reactive barrier. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, pp.26615-26622.
33. Zolla, V., Freyria, F.S., Sethi, R. and Di Molfetta, A., 2009. Hydrogeochemical and Biological Processes Affecting the Long-term Performance of an Iron-Based Permeable Reactive Barrier. *Journal of Environmental Quality*, 38(3), pp.897-908.
34. Gizaw, A., Zewge, F., Kumar, A., Mekonnen, A. and Tesfaye, M., 2021. A comprehensive review on nitrate and phosphate removal and recovery from aqueous solutions by adsorption. *AQUA—Water Infrastructure, Ecosystems and Society*, 70(7), pp.921-947.
35. Kumar, N.S. and Goel, S., 2010. Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process. *Journal of hazardous materials*, 173(1-3), pp.528-533.
36. GES. 2000. Lecture supplement 4: oxidation and reduction (redox) reactions. soil chemistry.
37. Luccarini, L., Pulcini, D., Sottara, D., Di Cosmo, R. and Canziani, R., 2017. Monitoring denitrification by means of pH and ORP in continuous-flow conventional activated sludge processes. *Desalination and Water Treatment*, 61, pp.319-325.
38. Flury, B., Frommer, J., Eggenberger, U., Mader, U.R.S., Nachtegaal, M. and Kretzschmar, R., 2009. Assessment of long-term performance and chromate reduction mechanisms in a field scale permeable reactive barrier. *Environmental science & technology*, 43(17), pp.6786-6792.
39. Hwang, Y.H., Kim, D.G. and Shin, H.S., 2011. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), pp.1513-1521.
40. Ludwig, R.D., Smyth, D.J., Blowes, D.W., Spink, L.E., Wilkin, R.T., Jewett, D.G. and Weisener, C.J., 2009. Treatment of arsenic, heavy metals, and acidity using a mixed ZVI-compost PRB. *Environmental Science & Technology*, 43(6), pp.1970-1976.
41. Phillips, D.H., Nooten, T.V., Bastiaens, L., Russell, M.I., Dickson, K., Plant, S., Ahad, J.M.E., Newton, T., Elliot, T. and Kalin, R.M., 2010. Ten year performance evaluation of a field-scale zero-valent iron permeable reactive barrier installed to remediate trichloroethene contaminated groundwater. *Environmental Science & Technology*, 44(10), pp.3861-3869.
42. Chirila, N., 2014. Remarks on recent developments in the chemical oxido-reduction reaction used to treat the wastewater. *Procedia Technology*, 12, pp.621-627.
43. Liu, Y., Zhang, X. and Wang, J., 2022. A critical review of various adsorbents for selective removal of nitrate from water: Structure, performance and mechanism. *Chemosphere*, 291, p.132728.

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم؟

Hosseini, M.A., Mokhtarani, N. and Ganjidoust, H., 2025. Selection of the Most Optimal Oxygen Capturing Compound in the Nitrate Removal Process Using Permeable Reactive Bio Barriers. *Modares Civil Engineering journal*, 25(3), pp.73-85.

DOI: 10.22034/25.3.2

