مجله علمی – پژوهشی مهندسی عمران مدرس دوره ۲۴، شماره ۳، سال ۱۴۰۳ صفحات ۱۵ تا ۲۷



حذف همزمان نیترات و سولفات از آبآلوده به وسیله تلفیق فرایند الکتروکینتیک با PRB حاوی نانوذرات آهن صفرظرفیتی

مريم السادات ركن الديني'، نادر مختاراني *^{۲ و٣} و محمد مهدى رجبي²

۱. دانش آموخته 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
 ۶. استادیار، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

Email: * Mokhtarani@modares.ac.ir

تاريخ دريافت: [١٤٠٢/٠٩/١٤] تاريخ پذيرش: [١٤٠٢/٠٩/١٢]

چکیدہ

هدف از این پژوهش بررسی کارایی تلفیق موانع واکنش دهنده نفوذپذیر (PRB) با بستر نانوذرات آهن صفرظرفیتی با فرایند الکتروکیتیک در حذف همزمان نیترات و سولفات از آبآلوده 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 الکتروکیتیک (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 آزمایش ها با استفاده از هراح حاوی کربن فعال دانهای تکرار و نتایج با یکدیگر مقایسه شد. با بررسی نتایج بهدست آمده، در سیستم تلفیقی آزمایش ها با استفاده از مولات آهن صفرظرفیتی عملکرد بهتری در مقایسه با بستر حاوی کربن فعال در حذف نیترات و سولفات از آب آلوده از نود نشان داد. مطابق نتایج بهترین عملکرد سیستم در PH برابر با ۷، غلظت اولیه نیترات لی ۲۰۰۰ غلظت اولیه سولفات از آب آلوده از نانوذرات آهن صفرظرفیتی برابر با ۲/۱۶ گرم به ازای هر کیلوگرم ماسه و اختلاف پتانسیل ۲۰ ولت حاصل شد. در این شرایط استفاده از بستر حود نشان داد. مطابق نتایج بهترین عملکرد سیستم در PH برابر با ۷، غلظت اولیه نیترات لی ۲۰۰۰ غلظت اولیه سولفات از آب آلوده از نانوذرات آهن صفرظرفیتی برابر با ۲/۱۶ گرم به ازای هر کیلوگرم ماسه و اختلاف پتانسیل ۲۰ ولت حاصل شد. در این شرایط استفاده از بستر حاوی نانوذرات آهن صفرظرفیتی نه تنها منجر به ازای هر کیلوگرم ماسه و اختلاف پتانسیل ۲۰ ولت حاصل شد. در این شرایط استفاده از بستر حذف نیترات شد، بلکه راندمان حذف پس از ۸۰ ساعت استفاده متوالی از سیستم به میزان ۳۵ درصل برای سولفات و ۲۰ ساعت برای حذف نیترات شد، بلکه راندمان حذف پس از ۸۰ ساعت استفاده متوالی از سیستم به میزان ۳۵ درصل برای سولفات و ۲۰ ساعت برای

واژگان کلیدی: موانع واکنشدهنده نفوذپذیر، الکتروکینتیک، کربن فعال، نانوذرات آهن صفرظرفیتی، نیترات، سولفات.

۱- مقدمه

در قسمتهای مختلف جهان، آبهای زیرزمینی تنها منبع آب آشامیدنی در جوامع روستایی و نواحی شهری میباشند. اما در سال.های اخیر، فعالیت.های رو به افزایش صنعتی و کشاورزی منجر به تولید آلایندههای سمیمانند آنیونهای معدنی، یون،های 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 نمی-کند، بنابراین ممکن است که حضور برخی از آنها در آب تشخيص داده نشود و از اينرو احتمال خطر آنها براي سلامتي 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 تصفيه نامناسب فاضلابهاي صنعتى موجب افزايش غلظت آن در آبهای زیرزمینی و آبهای سطحی شده است[2]. نیترات به علت حلالیت بالا در آب، عمده ترین 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 میلی گرم بر لیتر میباشد (براساس گزارش های موجود در کشور آمریکا غلظت نیترات در حالت طبیعی بین ٤ تا ٩ میلی گرم بر لیتر است). براساس استاندارد ملی ۱۰۵۳ مؤسسه استاندارد و تحقیقات ایران مقدار مجاز نیترات در آب آشامیدنی ۵۰ میلیگرم بر لیتر تعیین شدەاست[3].

از طرف دیگر یکی از مهمترین مسائل دنیای امروز، آلودگی محیط زیست بهوسیله 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 می شود. مصرف آب دارای غلظتهای بالای سولفات (بیش از ۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) باعث ایجاد بیماری اسهال و ناراحتی های گوارشی در انسان می شود. حدود آستانه طعم از ۲۰۰ میلی گرم در لیتر برای سولفات سدیم تا ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر برای سولفات کلسیم متغیر است. در مقادیر زیر ۲۵۰ میلی گرم در لیتر، بیشتر آثار نامطلوب سولفات به حداقل می رسد. حداکثر مطلوب سولفات در آب آشامیدنی د۰ میلی گرم در لیتر و بیشترین حد مجاز آن ۲۰۰ میلی گرم در لیتر می باشد[3].

تلاش های اولیه در پاکسازی آب زیرزمینی با مقیاس بزرگ در اوایل دههی ۱۹۸۰ شروع شد. نتایج حاصل از این تلاش ها، 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 محل های حاوی آبزیرزمینی آلوده به شرایط اولیه شده است[5]. به همین دلیل امروزه نیاز به راه حل های مبتکرانه برای رفع آلودگی آب های زیرزمینی بیش از پیش احساس میشود.

در دهههای اخیر تکنولوژی موانع واکنش دهنده 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 می شود. 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 می نماید[7]. با استفاده از دیواره واکنش دهنده نفوذپذیر حاوی کامپوزیت کربن فعال در مقیاس آزمایشگاهی حذف بیش از ۹۲٪ یون روی از محلول آبی حاصل شده است[8]. MTBE و همکاران، امکان حذف همزمان سرب و Zhang

DOI: 10.22034/24.3.15]

حذف همزمان نيترات و سولفات از آبآلوده به وسيله تلفيق ...

مريم السادات ركن الديني و همكاران

توسط PRB پر شده با زئولیتهای مخلوط (کلینوپتیلولیت و SSM-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 واکنش دهنده مورد استفاده در بستر وابسته است. از طرفی انتخاب و استفاده از مواد واکنش دهنده 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 واکنش دهنده هستند[12].

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

PRB یکی از فرایندهای موثر به منظور احیا درجای بستر PRB استفاده از فرایند الکتروکینتیک (EK) بوده که در آن یک میدان الکتریکی با اعمال جریان مستقیم توسط الکترودها در ماتریس خاک شکل می گیرد. در اثر اعمال این گرادیان الکتریکی، ذرات باردار و سایرآلایندههای 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 تلفيق ديواره واكنش دهنده نفوذيذير و فرايند الكتروكينتيك (PRB-EK) از محیط خاک و یا آبهای زیر زمینی انجام یذیرفته است. در تحقیقی تلفیق فرایتد الکتروکینتیک با PRB حاوی آلومینای فعال شده در جذب فلوئور از خاک آلوده موثر گزارش شده است[15]. در تحقیقی دیگر با تلفیق فرایند الكتروكينتيك با PRB حاوى زائدات هيدروكسيد آهن سه ظرفیتی افزایش راندمان حذف کادمیوم از خاک آلوده در مقايسه با استفاده از فرايند الكتروكينتيك تنها حاصل شده است[16]. با یکپارچه کردن فرایند الکتروکینتیک با دیواره واكنش دهنده نفوذپذير حاوى بستر كربن فعال دانهاى 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 الکتروکینتیک 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 همكاران از تلفيق فرآيند الكتروكينتيك با پودر معدني پوسته تخم مرغ (EGGIF) به عنوان ماده واکنش دهنده PRB برای پاکسازی خاکهای آلوده به سرب (II) استفاده کردهاند. در این تحقيق، بيشترين راندمان حذف سرب به ميزان ٦٨٪، ٧٨٪ و ۸۳٪ درصد به ترتیب برای غلظتهای اولیه سرب ۵۰۰ ، ۲۰۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر حاصل شده است. همچنین با توجه به نتايج، اثبات شده كه پودر معدني پوسته تخم مرغ به دليل قابلیت جذب نسبتا بالا می تواند به عنوان بستری مناسب در ديوارههاي واكنش دهنده نفوذپذير مورد استفاده قرار گيرد[18]. وزیری و همکاران ترکیب فرایند الکتروکینتیک با دیواره نفوذپذیر فعال متشکل از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی را به عنوان یک روش موثر در پاکسازی درجای خاکهای زيرسطحي ألوده به نيترات معرفي 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

حاوی نانوذرات آهن صفرظرفیتی 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 روش ها ۱-۲- 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 ۱۰×۰٤×۰۰ سانتیمتر بود.

در این سیستم از شن و ماسه پاک با دانهبندی غیریکنواخت (d₅₀=0.65±0.2 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 واکنش دهنده (مخلوط ماسه و کربن فعال با نسبت ۲ به ۱ یا مخلوط ماسه و نانوذرات آهن صفرظرفیتی با نسبت-های مختلف) استفاده شد. طول بستر متخلخل (حاوی ماسه)

قبل و بعد از موقعیت PRB برابر ۲۸ cm و ضخامت محل قرارگیری بستر واکنشدهنده برابر ۲ 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 ۱×٤×۱۵ 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 واکنش دهنده جاسازی شد. همچنین به منظور جلوگیری از اکسیداسیون نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، ابتدا بستر با ماسه پر شده، در ادامه راکتور آبگیری 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.



شکل ۱. شماتیک پایلوت آزمایشگاهی مورد استفاده

Fig. 1. Schematic of the used laboratory pilot

Downloaded from mcej.modares.ac.ir on 2025-07-18

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 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 BRP در شرایط آزمایشگاهی در نهایت در سلول انتهایی جمعآوری شود. از آنجاییکه HP آبهای زیرزمینی معمولا در محدوده خنثی است و از طرفی تغییر HP آزمایشها در HP اولیه برابر ۷ انجام پذیرفت. همچنین بر اساس نتایج پژوهشهای مشابه در تمامی آزمایشها غلظت اولیه نیترات و سولفات به ترتیب ۲۰۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد.

بطورکلی آزمایش های مربوط به این تحقیق به روش ۲۰ OFAT کلاسیک در سه بخش انجام پذیرفت. ابتدا با انجام یک آزمایش شاهد و بدون حضور نانوذرات آهن صفرظرفیتی درون راکتور، میزان حذف نیترات و سولفات توسط بستر ماسهای به عنوان بستر متخلخل اندازه گیری شد. در این مرحله تغییرات معنیداری در غلظت نیترات و سولفات در طول آزمایش ها مشاهده نشد (جزئیات در این مقاله ارائه نشده ازمایش ها مشاهده نشد (جزئیات در این مقاله ارائه نشده نیترات و سولفات به مواد افزودنی به بسترماسهای نسبت داده شد. در مرحله دوم عملکرد احیاء نیترات و سولفات توسط غلظت های مختلف نانوذرات آهن صفرظرفیتی مورد بررسی قرار گرفته و مقدار بهینه آن تعیین شد. در این مرحله همچنین با ثابت نگه داشتن مقدار نانوذرات آهن صفرظرفیتی، تأثیر اب ثابت نگه داشتن مقدار نانوذرات آهن صفرظرفیتی، تأثیر مقرار گرفته و مقدار بهینه آن تعیین شد. در این مرحله همچنین قرار گرفته و مقدار بهینه آن تعیین شد. در این مرحله همچنین قرار گرفته و مقدار بهینه آن تعیین شد. در این مرحله همچنین قرار گرفته و مقدار بهینه آن تعیین شد. در این مرحله همچنین قرار گرفته داشتن مقدار نانوذرات آهن صفرظرفیتی، تأثیر مقرار گرفته داشتن مقدار نانوذرات آهن صفرظرفیتی، تأثیر مقرار گرفت. در بخش سوم نیز آزمایشها با استفاده از BRB

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 ۰۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت سولفات به ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر در جریان خروجی (میزان مجاز به ترتیب نیترات و سولفات در آب آشامیدنی مطابق استاندارد ملی شماره ۱۰۰۳) آزمایشها متوقف شد[3]. کارایی سیستم و درصد حذف آلاینده از محیط آبی نیز با استفاده از رابطه (۱) تعیین شد. (۱)

در این رابطه، C₀ و C₁ به ترتیب غلظتهای اولیه و نهایی آلاینده در مدت زمان مشخص بر حسب mg/L هستند.

۳-۲- آمادهسازی ماسه

ماسه مورد استفاده در این پژوهش طبق استاندارد (ASTM g/cm³ کاملاً دانهبندی شده، دارای دانسیته تودهای g/cm³ (D-422 ۲۰۱، دانسیته ذرهای ۲۲٫۵۵ ۲۲٬۵۰ بخلخل متوسط (n) ۲۹٬۰ و ضریب هیدرولیکی ۲۵/۵۰ بود. لازم به توضیح است قبل از استفاده، ماسه به مدت ۲۶ ساعت در آب قرار گرفته تا توده-های 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 ۲۶ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سیلیسیوس خشک شد[20].

٤-٢ مواد و تجهيزات

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 ۸۰۰۱) اندازهگیری شد. برای تأمین هد هیدرولیکی در مخزن ورودی و همچنین تخلیه Hei-FLOW (مخزن خروجی پمپهای پریستالتیک مدل

² One Factor at a time

10 Value شرکت Heidolph مورد استفاده قرار گرفت. آون 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 الکتروکینیتک مورد استفاده قرار گرفت.

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی مورد استفاده نیز با متوسط اندازه ذرات ٤٥-٣٤ 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 (۳۰-۲۵ درجه سلسیوس) انجام پذیرفت.

جدول ۱. مشخصات نانوذرات آهن صفرظرفيتي

specifications	Quantity
APS	35-45 nm
SSA	8-14 m ² /g
Bulk density	0.45g/cm^3
True density	7.9 g/cm 3
Fe	≥ 99.5
Cu	≤ 0.005
Zn	≤ 0.004
Al	≤ 0.091
Cr	\leq 0.015
Mg	≤ 0.004
Pb	\leq 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 ۱/٤ گرم بر سانتیمتر مکعب، pH_{PZC} برابر ۷/۱ و تخلخل ۰/۰ 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

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 می شود[13].

۳- نتايج و بحث

1-3- تعیین غلظت بهینه نانوذرات آهن صفرظرفیتی

به منظور تعیین تاثیر غلظت نانوذرات بر راندمان حذف نیترات و سولفات آزمایشها در اختلاف پتانسیل برابر با ۳۰۷ دبی جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه، pH برابر با ۷، غلظت اولیه سولفات و نیترات به ترتیب برابر ۲۰۰mg/L و با استفاده از مقادیر مختلف نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (اختلاط ۱۸/۵، ۰/۳ و ۰/۵ گرم از نانوذرات با یک لیتر ماسه، به ترتیب معادل با ۱/۰۷، ۲/۱۶ و ۳/۵۷ گرم بر هر کیلو گرم ماسه) انجام پذیرفت که نتایج مربوطه در شکل های (۲ و ۳) ارائه شده است.

شکل ۲. تأثیر غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر راندمان حذف نیترات (C_{NO3}⁻=200 mg/L, C_{SO4}²= 450 mg/L, Q=3.3 mL/min, V=30 volt, pH=7)



Fig. 2. Effect of nZVI concentration on nitrate removal (C_{NO5}=200 mg/L, C_{SO4}²⁻= 450 mg/L, Q=3.3 mL/min, V=30 volt, pH=7)



(C_{NO3}⁻=200 mg/L, C_{SO4}²⁻=450 mg/L, Q=3.3 mL/min, V=30 volt, pH=7)



Fig. 3. Effect of nZVI concentration on sulfate removal (C_{NO3}⁻=200 mg/L, C_{SO4}⁻²=450 mg/L, Q=3.3 mL/min, V=30 volt, pH=7)

همانطور که مشاهده می شود در لحظه صفر از آنجایی که بستر بالاترین ظرفیت را دارد کل آلاینده موجود در آب را حذف می کند و راندمان حذف تقریبا کامل است. اما به مرور زمان از ظرفیت آن کاسته شده و راندمان حذف کاهش می یابد. همچنین با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفرظرفیتی، مدت زمان عملکرد سیستم در حذف نیترات و سولفات افزایش یافته است. باتوجه به مطالعات انجام شده تخریب نیترات توسط نانوذرات آهن صفرظرفیتی از طریق دو فرایند جذب و احیاء انجام می شود[21]. در واکنش احیاء نیترات، مطابق با واکنش-واکنش داده و به یون نیتریت (به عنوان یک فراورده میانی) و یون آمونیوم تبدیل می شود. در ادامه نیز یون نیتریت مطابق واکنش (٤) دوباره احیاء شده و به یون آمونیوم به عنوان محصول نهایی تبدیل می شود[22].

یون نیترات ممکن است به صورت غیر مستقیم نیز با نانو ذرات آهن واکنش داده و احیاء شود. در این فرایند، ابتدا Fe⁰ مطابق واکنش (۵) با از دست دادن الکترون به ⁺²Fe تبدیل میشود. در ادامه نیترات به وسیله هیدروژن حاصل از اکسیداسیون نانو ذرات آهن احیاء شده و مطابق واکنش (٦) به آمونیوم تبدیل میشود[22].

$4Fe^{0} + NO_{3}^{-} + 10H^{+} \rightarrow 4Fe^{2+} + NH_{4}^{+} + 3H_{2}O$	
$Fe^{0} + NO_{3}^{-} + 2H^{+} \rightarrow Fe^{2+} + NO_{2}^{-} + H_{2}O$	(٣)
$3Fe^{0} + NO_{2}^{-} + 8H^{+} \rightarrow 3Fe^{2+} + NH_{4}^{+} + 2H_{2}O$	(٤)
$\mathrm{Fe}^{0} + 2\mathrm{H}^{+} \rightarrow \mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{H}_{2}$	
$NO_2^- + 4H_2 + 2H^+ \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O_2^-$	(٦)

نانوذرات آهن صفرظرفیتی همچنین می تواند به دو صورت مستقیم و غیر مستقیم موجب کاهش غلظت یونهای سولفات شود. در حالت اول، نانوذرات آهن صفرظرفیتی مطابق با واکنش (۷) به طور مستقیم با یون سولفات واکنش داده و رسوب زرد مایل به قهوهای FeS تولید می شود. در حالت دوم، نانوذرات آهن صفرظرفیتی ابتدا مطابق با واکنش (۸) با آب واکنش می دهد و یون ⁺²Fe را تولید می کند. این یون در ادامه مطابق با واکنش (۹) با یون سولفات واکنش داده و رسوب

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

$4\text{Fe}^{0} + SO_{4}^{2-} + 8\text{H}^{+} \rightarrow \text{Fe}S_{(s)} + 3Fe^{2+} + 4\text{H}_{2}\text{O}$	(V)
$Fe^0 + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2OH^-$	(A)

 $Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 4H_2 \rightarrow FeS_{(s)} + 4H_2O$ (9)

دلیل اصلی بهبود راندمان حذف آلاینده در اثر افزایش غلظت نانوذرات آهن صفرظرفیتی 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 صفرظرفیتی 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 نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی عامل اصلی بهبود راندمان حذف نیترات از آب آشامیدنی گزارش شده است[21].

در شکلهای (٤ و ٥) نیز مدتزمان عملکرد بستر حاوی غلظتهای مختلف نانوذرات آهن صفرظرفیتی در فرآیند PRB-EK برای حذف نیترات و سولفات با یکدیگر قیاس شدهاند. با توجه به نمودارها مشاهده می شود که با افزایش مقدار نانوذرات آهن صفرظرفیتی، عملکرد زمانی بستر بهبود یافته و PRB مدت زمان بیشتری توانایی کنترل غلظت نیترات و سولفات را در میزانی پایین تر از حد مبنا دارد.

همانطور که مشاهده می شود مدت زمان عملکرد بستر برای دستیابی به غلظت زیر ۵۰ میلی گرم بر لیتر نیترات در هنگام استفاده از غلظتهای ۳، ۲ و ۱۰ گرم نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به ترتیب تقریبا برابر با ۷۰، ۱۱۰ و ۱۰۰ ساعت بوده است. همچنین مدت زمان عملکرد بستر برای دستیابی به غلظت زیر ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر سولفات با استفاده از غلظتهای ۳، ۲ و ۱۰ گرم نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به ترتیب برابر با ۱۰۰، ۱۶۰ و ۱۸۰ ساعت می باشد. لازم به توضیح است اگر حذف هم زمان نیترات و سولفات از آب مد نظر باشد باید مدت زمان کمتر یعنی زمانی که غلظت نیترات از حد مجاز عبور می کند به عنوان مدت زمان عملکرد سیستم در

نظر گرفته شود.

برای تعیین غلظت بهینه نانوذرات آهن صفرظرفیتی، میزان مصرف انرژی به ازای هر کیلوگرم آلاینده 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 (٦) ارائه شده است.

$$E = \frac{U*I*t}{V*(C_0-C)}$$
 (۱۰)
در این رابطه، E مقدار مصرف انرژی بر حسب کیلووات
ساعت بر کیلوگرم آلاینده 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 آلاینده در هر زمان بر حسب گرم بر لیتر
(gr/L) و C غلظت اولیه آلاینده بر حسب گرم بر لیتر (gr/L).

شکل ٤. تاثير غلظت nZVI بر مدت زمان عملکرد بستر در حذف نيترات (C_{N03}=200 mg/L, C_{S04}⁻² = 450 mg/L, Q=3.3 mL/min, V=30 volt, pH=7)



Fig. 4. Effect of nZVI concentration on the longevity of the system in nitrate removal $(C_{NO3}=200 \text{ mg/L}, C_{SO4}^2=450 \text{ mg/L}, Q=3.3 \text{ mL/min}, V=30 \text{ volt}, pH=7)$

شکل ٥. تاثير غلظت nZVI بر مدت زمان عملکرد بستر در حذف سولفات (C_{NO3}⁼=200 mg/L, C_{SO4}² = 450 mg/L, Q=3.3 mL/min, V=30 volt, pH=7)



Fig. 5. Effect of nZVI concentration on the longevity of the system in sulfate removal (C_{NO3}⁻=200 mg/L, C_{SO4}²⁻= 450 mg/L, Q=3.3 mL/min, V=30 volt, pH=7)

همان گونه که در شکل (٦) 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، ۲۱۲۶ و ۳/۵۷ گرم بر هر کیلو گرم ماسه در بستر به ترتیب برابر با ۲۱/۸، ۲۲/۲ و ۲۳/۶ کیلووات ساعت بر کیلوگرم برای حذف مجموع سولفات و نیترات می-باشد). بنابراین با در نظر گرفتن مدت زمان عملکرد قابل قبول سیستم، مقدار ۲/۱۶ گرم نانو ذرات به ازای هر کیلوگرم ماسه به عنوان مبنا برای انجام آزمایش های بعدی انتخاب شد.





(C_{N03} = 200 mg/L, C_{S04} = 450 mg/L, Q=3.3 mL/min, V=30 volt, I=0.06 A, pH=7)

۲-۳ تعیین اختلاف پتانسیل بهینه

به منظور بررسی تاثیر اختلاف پتانسیل بر عملکرد سیستم، آزمایش ها با اعمال اختلاف پتانسیل های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ٤٠ ولت (معادل شدت جریان های ۲۰، ٤٠، ۲۰ و ۸۰ میلی آمپر) و ثابت نگهداشتن 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 ٤٠ به ترتیب تا ۲۶، ۲۷، ۳۵ و ۳۹ درجه سانتی گراد افزایش یافت).

Downloaded from mcej.modares.ac.ir on 2025-07-18

حذف همزمان نيترات و سولفات از آبآلوده به وسيله تلفيق ...

مريم السادات ركن الديني و همكاران

همانگونه که در شکلهای (۷ و ۸) مشاهده می شود 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 پایین تر از حد مبنا داشت. در این آزمایش ها در هنگام استفاده از اختلاف پتانسیل های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ٤۰ ولت، مدت زمان عملکرد بستر در حذف نیترات به ترتیب حدود ۲۰، ۱۰۰، ۱۰۰ و ۱۰۰ ساعت و در حذف سولفات به ترتیب حدود ۷۰، ۱۰۰، ۱۰۰ و ۱۷۰

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

شکل ۷. تاثیر تغییر اختلاف پتانسیل بر روند حذف نیترات (C_{NO3}⁻=200 mg/L, C_{SO4}²=450 mg/L, Q=3.3 mL/min, [nZVI]=6 g, pH=7)



Fig. 7. Effect of potential difference change on nitrate removal $(C_{NO3}=200 \text{ mg/L}, C_{SO4}^2=450 \text{ mg/L}, Q=3.3 \text{ mL/min}, [nZVI]=6 \text{ g}, pH=7)$

شكل ٨ تاثير تغيير اختلاف پتانسيل بر روند حذف سولفات (C_{NO3}⁻=200 mg/L, C_{SO4}²⁻= 450 mg/L, Q=3.3 mL/min, [nZVI]=6 g, pH=7)



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

 $(C_{NO3} = 200 \text{ mg/L}, C_{SO4}^{-2} = 450 \text{ mg/L}, Q=3.3 \text{ mL/min}, [nZVI]=6 \text{ g}, pH=7)$

با اعمال گرادیان الکتریکی در حد فاصل بین الکترودها، انتقال يونها توسط سه سازوكار مهاجرت يوني، الكترواسمز و الكتروفورسيز رخ مىدهد. با توجه به شرايط 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، یون های مثبت به سمت قطب منفی (کاتد) و یون های 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 می-شود. جبهههای ایجاد شده در راکتور تمایل دارند به سمت قطبهای مخالف حرکت کنند و در نتیجه pH بستر را تحت تأثير قرار مىدهند. لازم به توضيح است با افزايش اختلاف پتانسیل میزان تجزیه آب در آند افزایش یافته که منجر به اسیدی شدن بیشتر محیط و در نتیجه افزایش راندمان حذف می شود. همانطور که در شکل (۹) مشاهده می شود pH محیط بعد از ٦٠ ساعت کارکرد سیستم با اختلاف پتانسیل ١٠ ولت به ۸ رسیده در صورتی که در هنگام استفاده از اختلاف پتانسیل ٤٠ 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 یون های نیترات به سمت آند می شود اما از طرف دیگر زمان تماس آنها با نانو ذرات آهن موجود در بستر کاهش یافته که خود می تواند اثر منفی بر عملكرد سيستم داشته باشد.

10.0 9.5 9.0 ₹ 8.5 8.0

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

(C_{NO3}⁻=200 mg/L, C_{SO4}²⁻=450 mg/L, Q=3.3 mL/min, [nZVI]=6 g)

7.5 7.0 0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 time (h)

Fig. 9. Effect of potential difference change on effluent pH $(C_{NO3}^{-}=200 \text{ mg/L}, C_{SO4}^{-2}=450 \text{ mg/L}, Q=3.3 \text{ mL/min}, [nZVI]=6 \text{ g})$

در تحقیقی مشابه (حذف نیترات از محیط خاک با استفاده

از تلفیق فرایند الکتروکینتیک و PRB با بستر نانوذرات آهن صفرظرفیتی) 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 رانمان حذف آلاینده دارد[24].

همان گونه که قبلا هم به آن اشاره شد، راندمان حذف و احیای آلاینده در آزمایش های الکتروکینتیک، باید در کنار میزان مصرف انرژی مورد بررسی قرار گیرد. چرا که در مقیاس بزرگ، هزینههای اقتصادی ناشی از مصرف جریان الکتریکی از اهمیت فوق العاده ای برخوردار خواهد بود. در شکل (۱۰) مقدار انرژی مخصوص مصرفی در حذف همزمان نیترات و سولفات در اختلاف پتانسیل های مختلف (تا قبل از عبور غلظت نیترات از میزان مجاز: به ترتیب ۲۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۳۰ ساعت برای اختلاف پتانسیل های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ٤۰ ولت) با یکدیگر مقایسه شده است.

همانگونه که مشاهده می شود، با افزایش اختلاف پتانسیل مقدار انرژی مصرفی افزایش یافته به گونهای که مقدار انرژی مصرفی در هنگام استفاده ازاختلاف پتانسیل های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ٤٠ 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) بر آورد شده است.





با توجه به نتایج به دست آمده از شکلهای (۸، 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 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 میستم برای حذف نیترات از ۱۲۰ به ۱۰۰ ساعت و برای سولفات به تنهایی از ۱۱۰ به ۱۱۰ ساعت کاهش یافته اما در مقابل میزان مصرف انرژی به حدود ۲۰٪ تقلیل یافته که قابل توجه میباشد.

mZVI مقایسه عملکرد بستر حاوی کربن فعال با

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 صفرظرفیتی در شرایط یکسان در شکلهای(۱۱ و ۱۲) با یکدیگر مقایسه شده است.

شکل ۱۱. تغییر غلظت نیترات نسبت به زمان (C_{NO3}⁻=200 mg/L, C_{SO4}²⁻=450 mg/L, Q=3.3 mL/min, V= 20 volt, pH=7)

Fig. 11. Change in nitrate concentration over time $(C_{NO3} = 200 \text{ mg/L}, C_{SO4} = 450 \text{ mg/L}, Q=3.3 \text{ mL/min}, V= 20 \text{ volt}, pH=7)$

شكل ١٢. تغيير غلظت سولفات نسبت به زمان (C_{NO3}-=200 mg/L, C_{SO4}²⁻=450 mg/L, Q=3.3 mL/min, V= 20 volt, pH=7)



Fig. 12. Change in sulfate concentration over time $(C_{NO3}=200 \text{ mg/L}, C_{SO4}^{-2}=450 \text{ mg/L}, Q=3.3 \text{ mL/min}, V=20 \text{ volt}, pH=7)$

لازم به توضیح است بر اساس نتایج آزمایش های شاهد (جزئیات در این مقاله ارائه نشده) استفاده از ماسه تنها در بستر تاثیر معناداری در حذف آلاینده از آب نداشته است. همان طور که پیشتر نیز اشاره شد کلیه آزمایش ها پس از افزایش غلظت یون های سولفات و نیترات در خروجی از سیستم به بیش از میزان استاندارد (۰۰ میلی گرم بر لیتر برای نیترات و ۲۵۰ میلی-گرم 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
pН	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

همانگونه که مشاهده می شود مدتزمان عملکرد بستر در هنگام استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی 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 صفر ظرفیتی در بستر PRB راندمان حذف حدوداً ۳۰ درصد برای سولفات و ۲۰ درصد برای نیترات افزایش یافته است. بطور کلی مطابق نتایج حاصل، سیستم AB-PR حاوی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی نسبت به سیستم حاوی کربن فعال عملکرد بهتری را در حذف نیترات و سولفات از آبهای زیرزمینی نشان داد.

٤- نتیجه گیری

در این پژوهش تلفیق فرایند الکتروکینتیک 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 صفر ظرفیتی، 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 ۲۵٪ 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 اوليه نيترات mg/L، غلظت اوليه سولفات ٤٥٠mg/L، اختلاف يتانسيل ٢٠ ولت و با استفاده از ۲/۱٤ گرم نانوذرات آهن صفرظرفیتی به ازای هر کیلوگرم ماسه حاصل شد. مقایسه این دو بستر نشان داد که سیستم تلفيقي نانوذرات آهن صفرظرفيتي با الكتروكينتيك نسبت به کربن فعال با فرایند الکتروکینتیک عملکرد بهتری در حذف نيترات و سولفات از آبهاي زيرزميني آلوده را دارد.

مراجع

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

[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 fluorinecontaminated 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. Volume 24, Issue 3, 2024

Modares Civil Engineering Journal

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,