

Evaluation of nitrate removal from water by Fe/H₂O₂ and adsorption on activated carbon

Karimi B(M.Sc)¹, Rajaei MS(M.Sc)^{1*}, Ganadzadeh MJ(M.Sc)¹, Mashayekhi M(B.Sc)²,
Jahanbakhsh M(B.Sc)²

1- Department of Environmental Health Engineering, Arak University of Medical Sciences, Arak, Iran

2- Department of Environmental Health, Arak University of Medical Sciences, Arak, Iran

Received: 30 Jul 2012, Accepted: 19 Sep 2012

Abstract

Background: The presence of nitrate in drinking water causes various health and environmental problems. The aim of this study was to evaluate the efficacy of nitrate reduction by Fe/H₂O₂ process and adsorption on activated carbon.

Materials and Methods: This experimental study investigated nitrate oxidation by advanced oxidation process of Fe⁰/Fe^{II}/Fe^{III}/H₂O₂ at pH 2-10, nitrate concentrations of 50-300 mg/L. After adjusting the pH, 0.5, 1, 2, 5, and 10 g/L values of GAC, PAC, H₂O₂/GAC, and Fe/H₂O₂/GAC together with H₂O₂ at retention times of 15, 30, 45, 60, and 90 minutes, respectively, were added and mixed.

Results: At retention time of 10 minutes and 0.5 mL H₂O₂ and 1 g/L from Fe⁰, FeII, and FeIII, the removal efficacy was 88.5, 84 and 78%, respectively. At 50 mg/L nitrate and 0.5, 1, and 10 mg/L GAC concentrations, the removal efficacy was 56.5, 93.6, and 82.6%, respectively. The nitrate removal efficiency at pH=4 was approximately 50%, whereas at pH=3 with 30% efficacy, it increased to 80%.

Conclusion: Modified Fe/H₂O₂ process with iron nano-particles and activated carbon adsorption can effectively reduce nitrate under optimal conditions. The use of activated carbon at a concentration of 1 g/L increased the removal efficiency of nitrate to 90%.

Keywords: Advanced oxidation process, aqueous system, iron compound, nitrate absorption

*Corresponding author:

Address: Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Arak University of Medical Sciences, Arak, Iran

Email: rajaei @arakmu.ac.ir

بررسی راندمان حذف نیترات از آب توسط فرآیند Fe/H_2O_2 و جذب روی کربن فعال

بهروز کریمی¹، محمد صادق رجایی^{1*}، محمد جواد قنادزاده¹، معصومه مشایخی²، مصطفی جهانبخش²

1- مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی اراک، اراک، ایران

2- کارشناس آزمایشگاه شیمی محیط زیست، گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی اراک، اراک، ایران

تاریخ دریافت: 91/5/9 تاریخ پذیرش: 91/6/29

چکیده

زمینه و هدف: وجود نیترات در آب آشامیدنی موجب مشکلات بهداشتی و محیط زیستی فراوانی می‌گردد. این پژوهش با هدف بررسی کارایی روش احیاء نیترات توسط فرآیند Fe/H_2O_2 و جذب روی کربن فعال صورت پذیرفت.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی، اکسیداسیون نیترات توسط فرآیند اکسیداسیون پیشرفته $Fe^0/Fe^{II}/Fe^{III}/H_2O_2$ در pH 2-10، غلظت نیترات 50 تا 300 میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. پس از تنظیم pH، مقادیر 0/5، 1، 2، 5 و 10 گرم در لیتر از GAC، PAC، H_2O_2/GAC و $Fe/H_2O_2/GAC$ همراه با H_2O_2 در فاصله زمانی 15، 30، 45، 60 و 90 دقیقه به محیط واکنش اضافه و مخلوط گردید.

یافته‌ها: در زمان ماند 10 دقیقه و 0/5 میلی‌لیتر H_2O_2 و 1 گرم در لیتر Fe^{II} و Fe^{III} راندمان حذف به ترتیب 88/5، 84 و 78 درصد به دست آمد. در غلظت نیترات 50 میلی‌گرم در لیتر و غلظت‌های 0/5، 1 و 10 میلی‌گرم در لیتر GAC نیز راندمان حذف 86/5، 93/6 و 82/6 درصد به دست آمد. راندمان حذف نیترات در pH=4 حدود 50 درصد می‌باشد در حالی که در pH=3 راندمان حذف به 80 درصد می‌رسد.

نتیجه‌گیری: فرآیند فنتون اصلاحی با نانو ذرات آهن و جذب با کربن فعال قادر به کاهش موثر نیترات تحت شرایط بهینه بوده و استفاده از کربن فعال در غلظت 1 گرم در لیتر راندمان حذف نیترات را می‌تواند تا 90 درصد افزایش دهد.

واژگان کلیدی: فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، محیط آبی، ترکیبات آهن، جذب نیترات

*نویسنده مسئول: اراک، کوی گلستان، دانشگاه علوم پزشکی، ساختمان شماره 2، دانشکده بهداشت

Email: rajaei@arakmu.ac.ir

مقدمه

منبع نیترات در آب‌های زیر زمینی رواناب‌های کشاورزی، کودهای دامی، سپتیک تانک‌ها، فاضلاب خانگی و صنعتی می‌باشد، که مشکلات فراوان زیست محیطی و سلامتی را به وجود می‌آورد. اگر چه NO_3^- خود غیر سمی است اما NO_2^- که شکل احیاء شده آن است موجب مشکلات بهداشتی (همانند مت هموگلوبینما)، آسیب به کبد و تشکیل نیتروز آمین‌های سرطان‌زا در بدن می‌گردد. بنابراین وجود آن در آب آشامیدنی نگران کننده بوده و بایستی حذف گردد (1). نتایج برخی مطالعات نشان می‌دهد که مادرائی که در دوران بارداری از آب آشامیدنی با غلظت زیاد نیترات استفاده نموده‌اند، احتمال سقط جنین و بروز نقص عضو در نوزادان آنها بالا بوده و کاهش انتقال اکسیژن به نوزاد از طریق خون مادر نیز مؤثر بوده است و در صورتی که استفاده از آب با نیترات بالای حدود 29 میلی‌گرم در لیتر باشد، احتمال سقط جنین خانم‌های باردار تا 75 درصد افزایش می‌یابد و باعث بالا رفتن خطر ابتلا به سرطان مثانه در خانم‌ها می‌گردد (2، 3). از سوی دیگر، غلظت یون نیترات در بعضی از شهرهای ایران بسیار بالاست، به عنوان مثال در شهر مشهد به حدود 8 برابر و در اراک به 6 برابر غلظت حداکثر مجاز (45 میلی‌گرم بر لیتر) در برخی چاه‌های آب آشامیدنی رسیده است. لذا نیاز به تصفیه آب‌های آلوده به نیترات وجود دارد. فرآیندهای مختلفی برای حذف نیترات از آب گزارش شده است از جمله استفاده از جذب، روش الکترودیالیز، تبادل یونی، روش اسمز معکوس، که همگی روش‌های فیزیکی و شیمیایی هستند و کاربرد آنها در مقیاس بزرگ از منظر اقتصادی بسیار پرهزینه است (4-7). هم‌چنین در دهه اخیر استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به همراه جذب سطحی به منظور کاهش آلودگی ناشی از نیترات در آب و فاضلاب مورد توجه قرار گرفته است (8). اساس روش‌های فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل فعال (OH°) است که با ترکیبات آلی واکنش داده و موجب تخریب آنها می‌شوند. راندمان فرآیند فنتون در حذف مواد

آلی به اثبات رسیده است برای مثال در یک مطالعه که توسط لی و همکاران انجام گرفت از فرآیند فنتون با اتانول برای تجزیه آنتراسین در خاک استفاده شد. در این مطالعه یک گرم خاک آلوده به آنتراسین توسط فرآیند فنتون به علاوه اتانول مورد تصفیه قرار گرفت که کارایی حذف 97 درصد گزارش شد (9). در مطالعه دیگری که در تایوان توسط وانگ انجام گرفت، از فرآیند فنتون به علاوه پلی آلومینیوم کلرید برای حذف دترجنت‌های آنیونی در غلظت‌های موجود در فاضلاب شهری استفاده شد. میزان حذف آنیون‌های ذکر شده توسط فرآیند فنتون 95 درصد بود. در مرحله بعد از پلی آلومینیوم کلرید با زمان ماند 10 دقیقه برای کاهش کدورت استفاده شد که میزان کدورت را از 5 واحد کدورت به کمتر 2 واحد کدورت کاهش داد (10). در مطالعه‌ای برسان و همکاران، از فرآیند فنتون برای تصفیه پساب روغن زیتون که در مرحله اول تصفیه بیولوژیکی شده استفاده شد. به دلیل این که این پساب حاوی ترکیبات فنلی بود، مقادیری زیادی از این ترکیبات در پساب باقی ماند و در مرحله دوم از فنتون برای تصفیه پساب آن استفاده شد که باعث کاهش سطح این ترکیبات تا سطح تخلیه مجاز آن به محیط زیست شد (11). مطالعه دیگری که لهستان انجام گرفت تاثیر محلول فنتون در افزایش کارایی هضم هوازی لجن مورد بررسی قرار گرفت که نتایج این بررسی نشان داد که استفاده از هضم هوازی لجن در حضور محلول فنتون باعث افزایش خواص ته نشینی و آب‌گیری لجن شده و هم‌چنین پسابی با کیفیت و میزان زلالیت بالا ایجاد می‌کند (12). فرایند جذب سطحی با کربن فعال در حذف نیترات کاربرد فراوانی دارد. در این روش آلاینده تخریب نمی‌شود، بلکه از فاز مایع به فاز جامد منتقل می‌گردد. ترکیباتی نظیر کربن فعال، زئولیت‌های طبیعی، سرباره معدن، بنتونیت، کیتوزان، چوب ذرت، پوست برنج، سبوس جو و لجن فعال خشک شده به عنوان جاذب جهت حذف رنگ استفاده شده‌اند (13). هدف از انجام این مطالعه حذف نیترات از آب‌های آلوده توسط فرآیند $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ و جذب سطحی نیترات روی کربن فعال می‌باشد.

مواد و روش‌ها

این تحقیق یک مطالعه تجربی - آزمایشگاهی است. مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل کلرید آهن ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، آهن صفر (Fe^0)، سولفات آهن ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) پراکسید هیدروژن (H_2O_2) 30 درصد وزنی، سود، اسید سولفوریک (H_2SO_4)، نیترات پتاسیم (KNO_3)، استیک اسید (CH_3COOH)، اتانول 30 درصد که همگی از شرکت وک آلمانی خریداری گردید. به منظور اندازه گیری نیترات نمونه‌های ورودی و خروجی با دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل DR5000) در طول موج 220 نانومتر مشاهده گردید. دستگاه pH متر (مدل HQ 40d HACH) برای تنظیم pH محیط واکنش مورد استفاده قرار گرفت. برای تنظیم pH از اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم 1 مولار استفاده گردید.

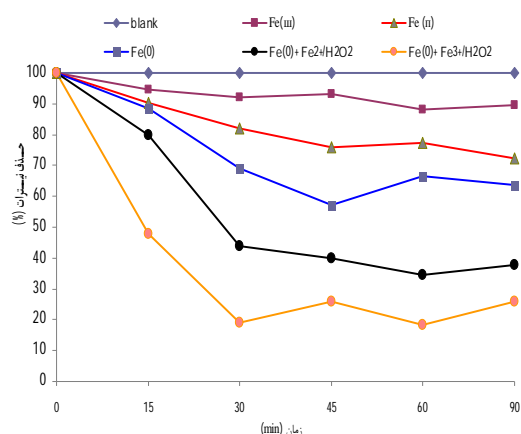
مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام گرفت. آزمایش‌های مربوط به فرآیند اکسیداسیون پیشرفته در ظرف واکنش 1000 میلی‌لیتر حاوی 500 میلی‌لیتر محلول واکنش و مجهز به هم‌زن انجام شد. برای این کار ابتدا فاضلاب سنتتیک حاوی غلظت‌های 20، 50، 100، 150، 200 و 300 میلی‌گرم بر لیتر نیترات از محلول استوک نیترات پتاسیم ساخته شد و پس از انتقال به ظرف واکنش و تنظیم pH، مقادیر مورد نظر (0/5، 1، 2، 5 و 10 گرم در لیتر) از GAC، PAC، GAC، $\text{H}_2\text{O}_2/\text{GAC}$ و $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{GAC}$ همراه با H_2O_2 در فاصله زمانی 15، 30، 45 و 60 دقیقه به منظور انجام فرآیند جذب توسط کربن فعال به محیط واکنش اضافه و مخلوط گردید. در تمامی موارد از آب اکسیژن 30 درصد (w/v) در حجم‌های 1، 3، 5 میلی‌لیتر استفاده گردید. پس از قرار دادن نمونه در رآکتور و هم‌زدن با سرعت در 100 دور در دقیقه و به طور دوره‌ای نمونه‌هایی بعد از گذشت 15، 30، 45، 60 و 90 دقیقه گرفته شد و مقدار نیترات خروجی بررسی گردید. جهت حذف رسوبات از محلول، نمونه خروجی با صافی 0/45 میکرون صاف شد. به طور کلی در این مطالعه تاثیر $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ ، pH، زمان ماند و تاثیر غلظت‌های کربن فعال

بررسی گردیده و در نهایت ایزوترم‌های جذب کربن نیز محاسبه شده است.

مقادیر در سه نوبت توسط روش‌های آزمایشگاهی ثبت گردیده و برای تجزیه و تحلیل از نرم افزار SPSS و آزمون ANOVA استفاده گردید.

یافته‌ها

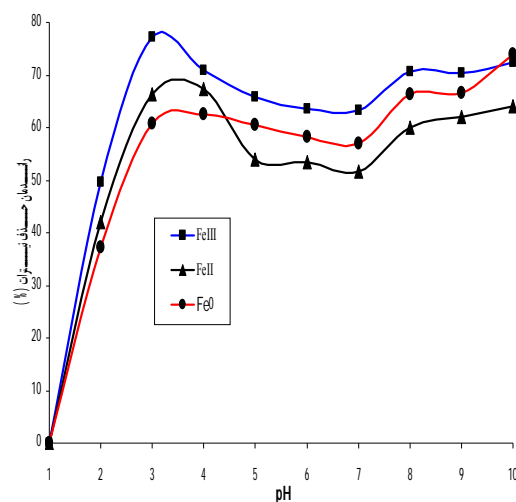
در نمودار 1 تاثیر ترکیبات آهن در حضور H_2O_2 جهت حذف نیترات در زمان‌های ماند مختلف در pH=4 آمده است. همان طور که دیده می‌شود، در زمان ماند 15 دقیقه و غلظت اولیه نیترات 100 میلی‌گرم بر لیتر و pH=14 راندمان حذف نیترات برای Fe^0 ، Fe^{II} ، Fe^{III} به ترتیب برابر با 10/5، 27/6، 36/5، 62/3، 74 درصد می‌باشد.



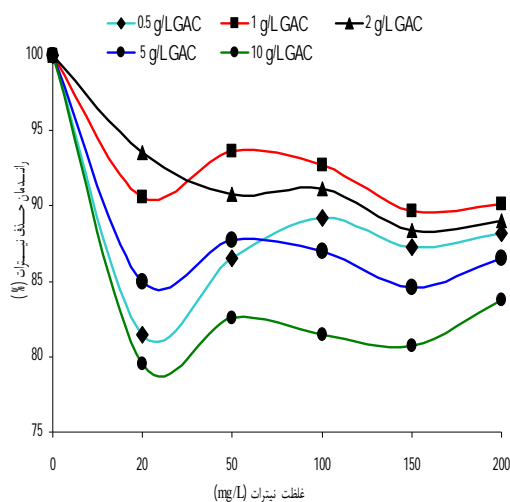
نمودار 1. تاثیر ترکیبات آهن (Fe^0 ، Fe^{II} ، Fe^{III}) در حضور پراکسید هیدروژن جهت حذف نیترات در زمان‌های ماند 0-90 دقیقه و pH=4

از پارامترهای دیگر موثر بر فرآیند، pH می‌باشد. نمودار 2 به بررسی تاثیر pH بر راندمان حذف نیترات (درصد) در حضور Fe^0 ، Fe^{II} ، Fe^{III} می‌پردازد. راندمان حذف Fe^0 در pH های 2، 3، 4، 5، 6، 7، 8، 9 و 10 به ترتیب برابر با 37/1، 60/7، 62/6، 60/5، 58/2، 57، 66/4، 66/5 و 74 درصد می‌باشد. در این pH ها راندمان حذف نیترات توسط Fe^{III} نیز به ترتیب برابر با 70/8، 77/3، 49/7، 70/5، 70/7، 63/4، 63/5، 65/7، 72/5 درصد می‌باشد.

نیترات بود، به طوری که در غلظت 100 میلی گرم در لیتر نیترات راندمان حذف نیترات در غلظت‌های کربن فعال 0/5، 1، 2، 5 و 10 میلی گرم در لیتر کربن فعال دانه‌ای به ترتیب برابر با 89/2، 92/71، 91، 87، 81/5 درصد بود در سایر غلظت‌های تقریباً نتایج مشابهی به دست آمد. با افزایش و کاهش غلظت کربن فعال راندمان حذف نیترات کاهش یافت به طوری که در غلظت نیترات 50 میلی گرم در لیتر و غلظت‌های 0/5، 1 و 10 میلی گرم در لیتر کربن فعال دانه ای راندمان حذف 86/5، 93/6 و 82/6 درصد به دست آمد (جدول 2 و 3).



نمودار 2. تاثیر pH بر راندمان حذف نیترات (%) در حضور Fe^0 ، $Fe^{(II)}$ ، $Fe^{(III)}$



نمودار 3. تاثیر غلظت‌های مختلف کربن فعال دانه‌ای بر راندمان حذف نیترات در $pH=4$

جدول 2. تاثیر غلظت‌های مختلف کربن فعال دانه‌ای بر تغییرات غلظت نیترات

غلظت نیترات گرم در لیتر	غلظت کربن (گرم در لیتر)			
	0/5	1	2	5
20	3/7	1/89	1/3	4/1
50	6/71	3/5	4/6	8/7
100	10	7/8	8/9	12/4
150	18	15/9	17/5	20/6
200	23/1	20/715	21/9	2/5

جهت بررسی تاثیر زمان‌های ماند غلظت نیترات 100 میلی گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. در زمان ماند 10 دقیقه 0/5 میلی لیتر پراکسید هیدروژن و 1 گرم در لیتر Fe^0 بیشترین راندمان (88/5 درصد) به دست آمد. در همین شرایط Fe^{III} و Fe^{II} دارای راندمان حذف 84 و 78 درصد بودند (جدول 1).

جدول 1. تغییرات غلظت نیترات (میلی گرم بر لیتر) در زمان‌های ماند مختلف با روش‌های مختلف

زمان (دقیقه)	شاهد	0/5 میلی لیتر $H_2O_2/1Fe^{(m)}$	0/5 میلی لیتر $H_2O_2/1Fe^{(n)}$	0/5 میلی لیتر $H_2O_2/1Fe^{(m)}$
10	100	2/2±78/6	4±84	1/5±88/5
15	100	4±45/6	2/01±54/8	2/7±70/8
30	100	1/8±37/4	3/5±48/9	4/6±64
45	100	1/7±29/9	2/5±44/5	3/3±57
60	100	5/1±21/6	1/4±37/2	3/4±50/3
90	100	1/2±18/3	1/1±33/8	1/8±47/3

مطالعه در 6 غلظت مختلف 20، 50، 100، 150، 200 و 300 میلی گرم در لیتر نیترات انجام شد. در نمودار 3 تاثیر غلظت‌های مختلف کربن فعال دانه‌ای بر راندمان حذف نیترات آمده است. همان طور که دیده می‌شود غلظت 1 گرم در لیتر کربن فعال دانه‌ای دارای بیشترین راندمان حذف

جدول 3. تاثیر غلظت های مختلف پراکسید هیدروژن در غلظت های مختلف کربن فعال دانه ای بر تغییرات غلظت نیترات

	غلظت کربن (گرم در لیتر)						(میلی لیتر) H ₂ O ₂
	15	10	5	1	0/6	0/4	
33/52467	36/59	18/43	6/12	5/87	4/37	2/73	20
33/52467	36/59	18/43	6/12	5/87	4/37	2/73	50
33/52467	36/59	18/43	6/12	5/87	4/37	2/73	100
33/52467	36/59	18/43	6/12	5/87	4/37	2/73	150
33/52467	36/59	18/43	6/12	5/87	4/37	2/73	200

مطالعه 1 لیتر بود و m گرم کربن فعال یا جاذب می باشد. اغلب از ایزوترم های فرنللیخ و لانگمیر برای جذب استفاده می گردد.

$$x/m = q_e = K_f C_e^{1/n}$$

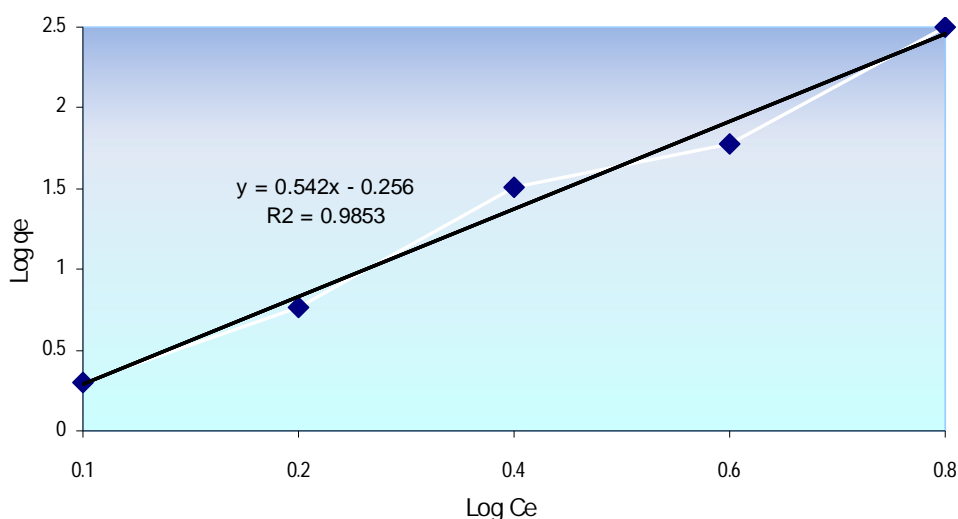
که x/m جرم ماده جذب شده روی جاذب پس از ایجاد تعادل (میلی گرم ماده جذب شده به گرم کربن فعال)، K_f ضریب فرنللیخ (میلی گرم ماده جذب شده بر گرم کربن فعال) × (لیتر آب بر میلی گرم ماده جذب شده) 1/n. که اگر از طرفین تساوی لگاریتم بگیریم خواهیم داشت:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + 1/n \text{ Log } C_e$$

مقدار مواد جذب شده تحت تاثیر خصوصیات و غلظت ماده جذب شونده و دما قرار می گیرد. از مهم ترین خصوصیات ماده جذب شونده که در عمل جذب موثر است، میزان حلالیت، ساختار ملکولی، وزن ملکولی، قطبیت و میزان اشباع هیدروکربن های آن است. به طور کلی مقدار ماده جذب شده تابعی است از غلظت در دمای ثابت که با عنوان ایزوترم جذب شناخته می شود که با سنجش مقدار ماده جذب شده در حجم ثابتی از کربن فعال تعیین می شود:

$$q_e = ((C_o - C_e) V)/m$$

که q_e مقدار ماده جذب شده میلی گرم ماده جذب شونده به میلی گرم جاذب و C_o غلظت اولیه و C_e غلظت بعد از جذب، V حجم مایع در رآکتور که در این



نمودار 4. ایزوترم فرنللیخ برای جذب نیترات توسط کربن فعال دانه ای

هم چنین براساس مقدار 1/n برابر با 0/54، معادله به صورت $X/M = 1/995 C_e^{0/54}$ خواهد بود.

با توجه به نمودار 4 و جدول 4 ایزوترم لانگمیر برای کربن فعال دانه ای ضریب K_f برابر 1/995 است و

جدول 4. ضرایب جذب برای کربن فعال دانه ای و کربن فعال

بودری		
پارامتر	مقدار برای کربن فعال دانه های	مقدار برای کربن فعال بودری
K_f	1/995	0/841
1/n	0/54	1/63
R	0/985	0/96

بحث

Fe° در غلظت 10 میلی گرم در لیتر به تنهایی دارای تاثیر بیشتری در حذف نیترات نسبت به Fe^{II} و Fe^{III} (10 میلی گرم در لیتر) است با افزودن پراکسید هیدروژن به محیط روند تغییر می نماید. به طوری که افزودن هم زمان $Fe^{III}/Fe^{\circ}/H_2O_2$ موجب حذف بیشتر نیترات می گردد.

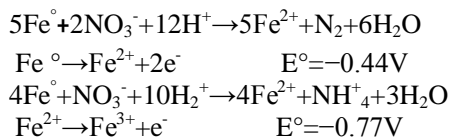
طبق مطالعه ای که توسط زو و همکاران صورت گرفت، در دوز 50 میلی گرم در لیتر Fe^{2+} راندمان حذف نیترات به 93 درصد رسید آهن صفر ظرفیتی هم دارای راندمان حذف 30 درصد بود. هر چه بر غلظت ترکیبات آهن افزوده می شد بر راندمان حذف نیترات هم افزوده گردید (14). در مطالعه انجام شده توسط لیائو و یکارین، برای اکسیداسیون نیترات توسط فرآیند احیاء با نانو دوز آهن صفر 3-1 گرم در لیتر بود با افزایش دوز آهن 2 میلی گرم در لیتر راندمان حذف نیترات افزایش می یافت، افزودن پروپانول، نقش بازدارنده و حذف کننده رادیکال OH داشت (15). نتایج حاصله مطالعه را تائید می نماید. در این مطالعه تنها تاثیر غلظت 10 میلی گرم در لیتر ترکیبات آهن با توجه به مطالعه رود ریگوتز و همکاران انتخاب و مطالعه گردید (16).

از پارامتر های تاثیر گذار بر حذف نیترات، pH است. کنترل pH در محدوده 2-4 می تواند راندمان فرآیند را افزایش دهد. اما این کار در مورد آب های زیر زمینی با pH خنثی و قلیایی ناممکن است، ولی در برخی از آب های زیر زمینی به دلیل داشتن شرایط احیاء کننده به دلیل غلبه شرایط بی هوازی و فقدان اکسیژن، امکان استفاده از nZVI آهن فراهم است. برای این گونه آب ها پیشنهاد شده است که مقدار 10 تا 20 گرم در لیتر نانو آهن صفر استفاده گردد.

به طور کلی pH اسیدی منجر به احیاء سریع تر نیترات توسط nZVI می گردد. بنابراین آب های زیر زمینی احیاء نیترات مناسب نمی باشند (17).

نتایج آزمایش نشان داد که در pH بیش از 4 و کمتر از 3 راندمان حذف نیترات کاهش می یابد. راندمان حذف نیترات در pH=4 حدود 50 درصد می باشد در حالی که در pH=3 راندمان حذف به 80 درصد می رسد. در pH<3 یون های $H_3O_2^+$ تولید می گردد که موجب غیر فعال شدن پراکسید هیدروژن می گردد. در pH>4 اکسیداسیون سریعاً افزایش می یابد، این امر می تواند به دلیل تجزیه پراکسید هیدروژن باشد (18). لذا محدوده بهینه pH در این مطالعه محدوده 3-4 می باشد. مطابق با نتایج به دست آمده در این محدوده از pH تولید OH رادیکالی بیشترین مقدار است. هم چنین استفاده از ترکیبات بافر نظیر KH_2PO_4 می تواند موجب تنظیم بهتر pH و نیز رسوب دهی بیشتر ترکیبات آهن گردد و لذا مقادیر جذب کاهش یابد (19). از سوی دیگر با ایجاد شرایط اسیدی، باعث حذف مداوم رسوبات از سطح Fe° شده و لذا راندمان حذف نسبت به شرایط قلیایی بهبود می یابد. در pH=3 لایه اکسید یا هیدروکسید آهن روی سطح آهن منو (Fe°) به حداقل ممکن می رسد. با افزایش pH بر ضخامت لایه اکسید شده افزوده شده و لذا راندمان کاهش می یابد (20). در این مطالعه راندمان حذف نیترات در pH=4 حدود 50 درصد می باشد در حالی که در pH=3 راندمان با 30 درصد افزایش به حدود 80 درصد رسید. در pH>4 اکسیداسیون سریعاً افزایش می یابد، این امر می تواند به دلیل تجزیه پراکسید هیدروژن باشد. بنابراین تغییر pH به کمتر از 3 و یا بیشتر از 6 تاثیر نامطلوبی بر راندمان حذف فرآیند خواهد گذاشت. با افزایش pH بر غلظت خروجی افزوده می گردد. کمترین مقدار نیترات خروجی در pH اولیه 3 می باشد در pH کمتر از 3 مجدداً از راندمان کاسته می گردد که به دلیل تولید یون های $H_3O_2^+$ در pH می باشد. زمان ماند بیش از 15 دقیقه تاثیر چندانی بر راندمان حذف نیترات ندارد، این امر به دلیل اکسیداسیون Fe° توسط پراکسید هیدروژن پس از 15

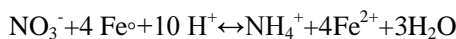
دقیقه زمان تماس می‌باشد. مطابق واکنش‌های زیر در نتیجه اکسیداسیون نیترات ممکن است گاز نیتروژن یا آمونیاک تولید گردد:



با توجه به این که این واکنش‌ها در محیط آبی صورت می‌گردد، لذا تولید آمونیاک بر گاز نیتروژن غالب خواهد بود. آهن صفر با گرفتن اکسیژن از نیترات به ظرفیت‌های بالاتر می‌رسد و در نهایت به آهن رسوب دهنده و گاز ازت و یا آمونیاک تبدیل می‌گردد (21). خلاصه‌ای از نتایج آنالیز آماری وان - وی آنووا در جدول 4 آمده است.

به طور کلی pH اسیدی منجر به احیاء سریع‌تر نیترات توسط nZVI می‌گردد. بنابراین آب‌های زیر زمینی با pH خنثی و قلیایی برای احیاء نیترات مناسب نمی‌باشند (22). از سوی دیگر pH کم موجب حذف آهن اکسیده شده از روی سطح در طی اکسیداسیون nZVI می‌گردد و همواره سطح تازه در مجاورت محلول قرار می‌گیرد (23).

افزایش زمان ماند موجب افزایش راندمان فرآیند می‌گردد. زمان ماند 90 دقیقه و کاتالیزور $\text{Fe}^{(III)}$ دارای بیشترین راندمان بودند. در غلظت 100 میلی‌گرم در لیتر نیترات و زمان ماند 90 دقیقه راندمان حذف فرآیند $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{(III)}$ حدود 80 درصد می‌باشد. در حالی که در زمان ماند 10 دقیقه راندمان 21/5 درصد به دست آمد که بیان‌گر بهبود راندمان حذف نیترات با زمان ماند است. افزایش زمان ماند از 60 به 90 دقیقه راندمان حذف چندان تغییر نمی‌نماید. مشابه نتایج فوق توسط هانگ و همکاران به دست آمد (23). واکنش احیاء نیترات بوسیله nZVI مطابق واکنش زیر است.



لذا افزایش زمان ماند و کاهش pH موجب احیاء مطلوب نیترات خواهد شد (24).

غلظت 1 گرم در لیتر کربن فعال دانه‌ای دارای بیشترین راندمان حذف نیترات بود به طوری که در غلظت 100 میلی‌گرم در لیتر، راندمان حذف نیترات در غلظت‌های کربن فعال دانه‌ای 0/5، 1، 2، 5 و 10 گرم در لیتر به ترتیب برابر با 89/2، 92/71، 91، 87، 81/5 درصد بود.

از مزایای این روش نیاز به مصرف انرژی کم، تاثیر بالا، عدم آلودگی محیط و عدم نیاز به تجهیزات با پیچیدگی بالا می‌توان اشاره کرد. استفاده از ترکیبات آهن جهت تصفیه آب‌های آلوده به نیترات می‌تواند اقتصادی‌ترین فرایند قابل دسترس برای حذف نیترات از آب زیرزمینی است. از محدودیت‌های این روش ضرورت تنظیم pH در محدوده اسیدی، شناسایی سایر عوامل اثر گذار بر راندمان حذف و ترکیبات حاصله در طی فرآیند و وجود سایر آنیون‌های مداخله‌گر می‌باشد. در این مطالعه شرایط مختلف واکنش فنتون به منظور دستیابی به راندمان موثر حذف نیترات و دوز اقتصادی مواد شیمیایی از آب زیر زمینی مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتیجه‌گیری

ترکیبات آهن می‌تواند نیترات را سریعاً در pH پائین حذف نماید. راندمان حذف نیترات توسط ترکیبات آهن در این مطالعه به صورت $\text{Fe}^{II}/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{Fe}^{III}/\text{H}_2\text{O}_2$ بود، که بیان‌گر تولید بیشتر رادیکال OH در $\text{Fe}^{\circ}/\text{H}_2\text{O}_2$ فرآیند $\text{Fe}^{III}/\text{H}_2\text{O}_2$ نسبت به فرآیند $\text{Fe}^{\circ}/\text{H}_2\text{O}_2$ می‌باشد. راندمان فرآیند $\text{Fe}^{III}/\text{H}_2\text{O}_2$ در حذف نیترات بین 89-30 درصد می‌باشد. راندمان حذف نیترات در زمان ماند بین 90-10 دقیقه بین 80-21 درصد به دست آمد. بر اساس نتایج آزمایشگاهی به دست آمده مشخص گردید که فرآیند فنتون قادر به کاهش موثر نیترات تحت شرایط بهینه بوده و این روش می‌تواند برای حذف ترکیبات مشابه مورد استفاده قرار گیرد.

Sulphate [J]. *Water Purification Technology*. 2009; 6:018.

9. Lee BD, Hosomi M. A hybrid Fenton oxidation-microbial treatment for soil highly contaminated with benz (a) anthracene. *Chemosphere*. 2001; 43(8):1127-32.

10. Wang XJ, Song Y, Mai JS. Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate. *Journal of hazardous materials*. 2008; 160(2):344-8.

11. Bressan M, Liberatore L, d'Alessandro N, Tonucci L, Belli C, Ranalli G. Improved combined chemical and biological treatments of olive oil mill wastewaters. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2004; 52(5): 1228-33.

12. Valo A, Carrere H, Delgenes JP. Thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2004;79(11):1197-203.

13. Shemer H, Narkis N. Trihalomethanes aqueous solutions sono-oxidation. *Water research*. 2005;39(12):2704-10.

14. Xu J, Hao Z, Xie C, Lv X, Yang Y, Xu X. Promotion effect of Fe^{2+} and Fe_3O_4 on nitrate reduction using zero-valent iron. *Desalination*. 2011.

15. Liao CH, Kang SF, Hsu YW. Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide. *Water research*. 2003;37(17):4109-18.

16. Rodríguez-Maroto J, García-Herruzo F, García-Rubio A, Gómez-Lahoz C, Vereda-Alonso C. Kinetics of the chemical reduction of nitrate by zero-valent iron. *Chemosphere*. 2009; 74(6):804-9.

17. Chen YM, Li CW, Chen SS. Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal. *Chemosphere*. 2005; 59(6):753-9.

18. Alowitz MJ, Scherer MM. Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr (VI) reduction by iron metal. *Environmental Science & Technology*. 2002; 36(3):299-306.

19. Choe S, Liljestrang HM, Khim J. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. *Applied Geochemistry*. 2004; 19(3):335-42.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان بررسی استفاده از فرایند فنتون اصلاحی با نانو آهن صفر در حذف نیترات از آب مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی علوم پزشکی اراک در سال 1390 با کد 573 است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی اراک اجرا شده است. بدین وسیله از تمامی کسانی که بدون همکاری ایشان انجام این تحقیق میسر نبود تشکر و قدردانی می‌گردد.

منابع

1. Weyer PJ, Cerhan JR, Kross BC, Hallberg GR, Kantamneni J, Breuer G, et al. Municipal drinking water nitrate level and cancer risk in older women: the Iowa Women's Health Study. *Epidemiology*. 2001;12(3):327-38.
2. El-Sofany E. Removal of lanthanum and gadolinium from nitrate medium using Aliquat-336 impregnated onto Amberlite XAD-4. *Journal of hazardous materials*. 2008; 153(3): 948-54.
3. Salvato SA. *Environmental Engineering and sanitation*. 4th ed. JOHN Wiley and Sons. Inc. New York. 2004.
4. Mizuta K, Matsumoto T, Hatate Y, Nishihara K, Nakanishi T. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. *Bioresource Technology*. 2004; 95(3): 255-7.
5. Kesore K, Janowski F, Shaposhnik V. Highly effective electro dialysis for selective elimination of nitrates from drinking water. *Journal of membrane science*. 1997;127(1):17-24.
6. Pintar A, Batista J, Levec J. Integrated ion exchange/catalytic process for efficient removal of nitrates from drinking water. *Chemical engineering science*. 2001;56(4):1551-9.
7. Schoeman J, Steyn A. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. *Desalination*. 2003;155(1):15-26.
8. LI D, XU B, XIA S, YAN L, TIAN F. Orthogonal Experiment Designed for the Removal of Nitrate Nitrogen by Nanoscale Zero-Valent Iron in Addition of Aluminium

20. Mielczarski JA, Atenas GM, Mielczarski E. Role of iron surface oxidation layers in decomposition of azo-dye water pollutants in weak acidic solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005;56(4):289-303.
21. Mielczarski JA, Atenas GM, Mielczarski E. Role of iron surface oxidation layers in decomposition of azo-dye water pollutants in weak acidic solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005;56(4):289-303.
22. Sohn K, Kang SW, Ahn S, Woo M, Yang SK. Fe (0) nanoparticles for nitrate reduction: stability, reactivity, and transformation. *Environmental Science & Technology*. 2006; 40(17): 5514-9.
23. Huang YH, Zhang TC. Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe²⁺. *Water research*. 2005; 39(9):1751-60.
24. Su C, Puls RW. Nitrate reduction by zerovalent iron: Effects of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate. *Environmental Science & Technology*. 2004; 38(9): 2715-20.