



Improvement in Groundwater Resources Contaminated with Nitrate using Nano Zero Valent Iron/Nickel Particles

MR Fadaee Tehrani¹, M. Vosoughi², A. Shamsaei³
and M. Noori⁴

Abstract

In this study, the in-situ application of nano zero valent Iron/Nickel particles for Nitrate removal in groundwater resources was investigated. First, nano-particles were produced and stabilized with starch. Second, it was employed in batch and continuous experiments, using transparent column and bench-scale models. Based on batch experiments, the reaction kinetics was consistent with the adsorption model by the order of 1 to 1.3. The variation of the kinetics order depends on pH and Nickel content. So that highest reactivity was observed for Iron nano particles with 3% of Nickel. Based on continuous experiments, a seepage velocity of 10 m/d yielded the maximum removal efficiency. Furthermore, Nitrate remediation in a continuous system was mostly influenced by seepage velocity, quantity and freshness of nano particles, and grain size of porous media. In the batch mode, the maximum Nitrate removal was 99% while in the continuous mode it did not exceed 70%.

Keywords: nZVI/Ni, Nitrate, In-situ remediation, Groundwater.

Received: May 26, 2013

Accepted: July 1, 2014

بهبود کیفیت منابع آب زیرزمینی آلوده به نیترات به کمک نانوذرات آهن/نیکل

محمدرضا فدائی تهرانی^{۱*}، منوچهر وثوقی^۲،
ابوالفضل شمسائی^۳ و میترا نوری^۴

چکیده

در این پژوهش نانوذرات دوفلزی آهن/نیکل جهت بهبود کیفیت منابع آب زیرزمینی آلوده به نیترات بصورت درجا مورد استفاده قرار گرفته است. در مرحله اول پس از سنتز نانوذرات آهن/نیکل جهت افزایش تحرک پذیری، سطح آن به کمک بیوپلیمر نشاسته اصلاح گردید. در مرحله بعد آزمایش‌های ارزیابی واکنش‌پذیری نانوذرات تولیدی، در دو گروه منقطع و جریان پیوسته صورت گرفت. آزمایش‌های پیوسته هم در ستون متخلخل شفاف در شرایط آزمایشگاهی و هم در مدل نیمه‌صنعتی در شرایط واقعی آب زیرزمینی انجام شدند. براساس آزمایش‌های منقطع مرتبه واکنش حذف نیترات بین ۱/۰ تا ۱/۳ متغیر است و با کاهش pH و افزایش نسبت استکیومتری آهن/نیترات، مرتبه و سرعت واکنش بیشتر می‌شود. همچنین در حالتی که نسبت وزنی بین آهن/نیکل در ترکیب نانوذرات معادل ۳ درصد باشد، حداکثر واکنش‌پذیری نانوذرات در حذف نیترات رخ می‌دهد. براساس نتایج آزمایش‌های جریان پیوسته، در سرعت تراوش برابر ۱۰ m/d بالاترین راندمان حذف نیترات فراهم می‌گردد. همچنین مقدار و تازگی نانوذرات آهن/نیکل تزریقی و اندازه دانه‌های محیط متخلخل پارامترهای اصلی تأثیرگذار در حذف درجای نیترات می‌باشند. راندمان حذف نیترات در شرایط کنترل شده آزمایشگاهی به بالاتر از ۹۹ درصد نیز می‌رسد لیکن در شرایط واقعی حداکثر راندمان حذف ۷۰ درصد مشاهده شده است.

کلمات کلیدی: نانوذرات آهن/نیکل، نیترات، حذف درجا، آب زیرزمینی

تاریخ دریافت مقاله: ۵ خرداد ۱۳۹۲

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۰ تیر ۱۳۹۳

1- PhD Student, Civil Engineering Faculty, Sharif University of Technology, Tehran, Iran, Email: fadaei@mehr.sharif.edu

2 - Professor, Chemical Engineering Faculty and Biotechnology Center (IBT), Sharif University of Technology, Tehran, Iran, Email: vosoughi@sharif.edu

3- Professor, Civil Engineering Faculty, Sharif University of Technology, Tehran, Iran, Email: shamsai@sharif.edu

4- MSc Graduate, The Science and Research Branch, Azad University, Tehran, Iran. Email: mitra_noorizehab@yahoo.com

*- Corresponding Author

۱- دانشجوی دوره دکتری، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

۲- استاد و عضو هیئت علمی، دانشکده مهندسی شیمی و مرکز بیوتکنولوژی و زیست فن آوری (IBT)، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

۳- استاد و عضو هیئت علمی، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

۴- کارشناس ارشد در رشته مهندسی عمران گرایش آب، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.

*- نویسنده مسئول

۱- مقدمه

نیترات (NO_3^-) از رایج‌ترین آلاینده‌های منابع آب زیرزمینی در محدوده مناطق شهری یا زمین‌های کشاورزی به شمار می‌رود. منبع آلودگی نیترات در محیط‌زیست ناشی از کودهای نیتروژنه، فاضلاب‌های صنعتی، فساد بدن حیوانات، فاضلاب‌های بهداشتی، زباله‌های گندیده، مصرف بی‌رویه انواع شوینده‌ها و اکسایش نیتروژن در اتمسفر می‌باشد. یون نیترات پایدار و دارای انحلال‌پذیری بالا می‌باشد به طوری که جذب خاک نمی‌شود و قابلیت بالایی جهت انتقال همراه با آب زیرزمینی دارد. استفاده از آب آلوده به نیترات برای مصارف شرب به لحاظ بهداشتی خطرناک است و در کشورهای مختلف ضوابط سختگیرانه‌ای جهت کنترل آن در منابع آب وضع شده است. سازمان بهداشت جهانی مقدار مجاز نیترات در آب آشامیدنی را ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و این مقدار را برای اطفال حدود ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر اعلام نموده است. در استاندارد کیفیت آب آشامیدنی ایران، نشریه شماره ۱۰۵۳ موسسه استاندارد، حد مجاز نیترات معادل ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است. متداول‌ترین روش‌های حذف نیترات از آب تبادل یونی و اسمز معکوس است که بصورت "غیردرجا" قابل انجام است. کاربرد عملی این روش‌ها در بهبود کیفیت آب زیرزمینی به علت هزینه‌های بالای پمپاژ و تصفیه، اقتصادی نیست (Cundy et al. 2008).

در سالهای اخیر کاربرد نانو مواد در حوزه‌های مرتبط با محیط‌زیست به ویژه صنعت تصفیه آب و پساب و بهبود کیفیت خاک و آب زیرزمینی رو به افزایش بوده است (Hashim et al. 2011). از این بین نانوذرات آهن صفر ظرفیتی^۲ (nZVI) بیشترین توجه را به خود معطوف ساخته به نحوی که طیف وسیعی از کاربردهای زیست‌محیطی را در حوزه فن‌آوری نانو تحت تاثیر خود قرار داده است. واکنش‌پذیری بالای nZVI منتج از بالا بودن سطح تماس آن نسبت به آهن دانه‌ای و در نتیجه بیشتر بودن تراکم مکان‌های قابل واکنش روی سطح آن است. همچنین این سطوح توانایی بالاتری در واکنش با مواد گوناگون از خود نشان داده و محصولات ساده‌تری ایجاد می‌نماید (Cundy et al. 2008). با توجه به این واکنش‌پذیری بالا، توانایی نانوذرات آهن جهت حذف انواع آلاینده‌ها از منابع آبی نظیر فلزات سنگین (Rangisivek et al. 2008)، نیترات (Yang and Lee (2005)، سرب (Xi et al. (2008)، تتراکلریدکربن و بنزن (Zhang et al. (2008)، آرسنیک (Kim et al. (2008) و ترکیبات سمی ارگانیک (Fagerlund et al. (2008) بصورت گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است. وسترحوف و جیم اثرات pH، اکسیژن محلول و غلظت اولیه نیترات را بر عملکرد nZVI

در احیاء نیترات مورد بررسی قرار داده و نتیجه گرفتند pH پایین‌تر نرخ فرایند حذف نیترات را افزایش می‌دهد (Westerhoff and James 2003). یانگ و لی فرایند احیاء شیمیایی نیترات توسط nZVI را برای نسبت‌های مختلف nZVI به نیترات مورد بررسی قرار دادند و نتیجه گرفتند که این نسبت به منظور فراهم نمودن یک فرایند کارآمد در احیاء نیترات اهمیت فراوان دارد. بطوری که مقدار بیشتر نسبت nZVI به نیترات کارآمدی واکنش را افزایش می‌دهد (Yang and Lee 2005).

یکی از مشکلات در ارتباط با نانوذرات آهن این است که نانوذرات بلافاصله بعد از ورود به محیط متخلخل دچار توده‌شدن^۳ و نشست^۴ شده و در نتیجه غیرمتحرک می‌گردند. در نتیجه پخش مناسب آن در محیط و کارابودن آن جهت حذف آلاینده‌ها صورت نمی‌گیرد. برای رفع این مشکل روش‌های مختلفی وجود دارد که پایدارسازی نانوذرات با سورفکتانت^۵ یکی از مؤثرترین این روش‌ها می‌باشد. نانوذرات آهن با سطح اصلاح شده، پایداری بیشتری داشته و از قابلیت لازم جهت پخش در محیط برخوردار هستند (He and Zhao 2005).

یکی دیگر از راهکارهای بهبود خواص نانوذرات آهن، پوشش دادن آن با سایر فلزات است. در این راستا از فلزاتی که از پتانسیل کاهش- اکسیداسیون مثبت و بیشتری برخوردارند، مانند پالادیوم، نقره، مس و نیکل استفاده می‌شود. براساس یافته‌های اخیر، نانوذرات آهن دوفلزی توانایی بیشتری در حذف انواع آلاینده دارا می‌باشند. حسینی و همکاران در سال ۲۰۱۱ حذف نیترات توسط نانوذرات دو فلزی آهن/ مس را مورد بررسی قرار دادند. براساس نتایج این پژوهش اضافه شدن فلز دوم تا حدود زیادی واکنش‌پذیری nZVI را افزایش می‌دهد (Hosseini et al. 2011).

امروزه کاربرد روش‌های "درجا"^۶ نظیر سدهای نفوذپذیر واکنشی^۷ (PRB) جهت بهبود کیفیت منابع آب زیرزمینی به عنوان یک جایگزین ارزان‌تر مورد توجه قرار گرفته است (Li et al. 2006). یکی از مناسب‌ترین مواد شیمیایی برای سدهای نفوذپذیر واکنشی نانوذرات آهن می‌باشد لیکن نیازهای پژوهشی فراوانی در زمینه استفاده عملی از آن وجود دارد. اکثر مطالعات این حوزه بصورت جریان منقطع^۸ و تحت شرایط آزمایشگاهی بوده و به ویژه در شرایط جریان پیوسته در محیط متخلخل متناسب با شرایط واقعی جریان آب زیرزمینی مطالعه چندانی صورت نپذیرفته است.

۲-۲- روش‌ها

در تمامی آزمایش‌ها از انحلال نیترات پتاسیم (KNO_3) به عنوان منبع یون نیترات استفاده گردیده و برای اندازه‌گیری غلظت آلاینده نیترات از دستگاه اسپکتوفتومتر UV-VIS مدل DR-5000 ساخت کمپانی HACH واقع در مرکز بیوشیمی پژوهشکده زیست‌فناوری، دانشگاه شریف استفاده شده است. آزمایش‌های جریان منقطع در ارلن‌های با گنجایش ۲۰۰ میلی‌لیتر و برای جریان پیوسته دو مدل با مشخصات زیر بکار گرفته شده است:

۱- ستون شفاف از جنس پلکسی‌گلاس به قطر داخلی ۵۵ و طول ۶۵۰ میلی‌متر با محیط متخلخل شفاف دانه‌های شیشه‌ای (شکل ۲)
۲- مدل نیمه‌صنعتی شامل دو ستون از جنس PVC به قطر ۳۰۰ و طول ۱۲۵۰ میلی‌متر با محیط متخلخل از ماسه تمیز (شکل ۳).

شرایط و مشخصات آزمایش‌های صورت گرفته جهت دستیابی به اهداف این پژوهش در جدول ۱ ارائه شده است. بدلیل تاثیر pH، آزمایش‌های جریان منقطع در محیط بافر titrosil، آزمایش‌های جریان پیوسته در ستون متخلخل با آب دوبار تقطیر و در مدل نیمه‌صنعتی از آب لوله‌کشی شهری استفاده شده است که در آن pH جریان به کمک محلول اسید کلریدریک ۰/۱ نرمال در حدود ۴ و دما نیز ۱۵ الی ۲۰ درجه سانتیگراد تنظیم شده است. قبل از هر آزمایش در مدل ستون متخلخل شفاف، دانه‌های شیشه‌ای به مدت ۱۰ ساعت در محلول پراکسید هیدروژن (H_2O_2) مستغرق، سپس با آب دی‌یونیزه شستشو و در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد برای ۲۴ ساعت خشک شدند. برای مدل نیمه‌صنعتی نیز محیط متخلخل از جنس ماسه برای ۲۴ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفته تا مواد ارگانیک پیرامون ماسه بطور کامل حذف شود (Kanel et al, 2003).

جهت محاسبه راندمان حذف از رابطه زیر استفاده شده است:

$$\frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 = \text{درصد راندمان حذف} \quad (۳)$$

C_0 و C به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در طول آزمایش می‌باشند. به منظور بررسی سینتیک واکنش احیاء نیترات توسط نانوذرات مختلف، مدل سینتیک مرتبه n ام که فرم ریاضی آن بصورت زیر است، به داده‌های ثبت شده در آزمایش‌ها برازش داده شده است (Ryu et al, 2011):

$$r = -\frac{d[NO_3^-]}{dt} = k_{obs}[NO_3^-]^n \quad (۴)$$

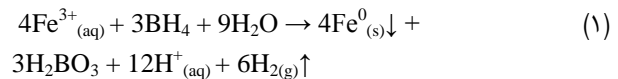
که در آن $[NO_3^-]$ غلظت نیترات (mg/L) در زمان t (min)، k_{obs} ثابت نرخ واکنش (L/min) و n مرتبه سینتیک واکنش می‌باشد. علاوه بر برازش مدل واکنش سینتیک مرتبه n ام، به منظور بررسی میزان تاثیر پارامترهای مختلف، مدل سینتیک مرتبه اول

اهداف اصلی این پژوهش شامل (۱) تولید نانوذرات دوفلزی آهن/نیکل پایدارشده با نشاسته^۹، S-nZVI/Ni، به نحوی که پایداری لازم جهت تحرک‌پذیری و پخش در محیط‌های متخلخل را داشته باشد، (۲) بررسی سینتیک واکنش حذف نیترات توسط نانوذرات آهن و ارزیابی فاکتورهای اصلی مؤثر بر آن، (۳) مطالعه تاثیر مشخصه‌های جریان در محیط متخلخل بر راندمان حذف درجای نیترات و (۴) مدل‌سازی نیمه‌صنعتی جهت ارزیابی میزان بهبود کیفیت آب آلوده به نیترات در شرایط واقعی آب زیرزمینی می‌باشد.

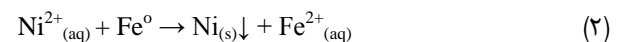
۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- آماده سازی سوسپانسیون نانوذرات آهن

به منظور جلوگیری از اکسایش بیش از حد، نانوذرات آهن/نیکل در زمان و محل انجام آزمایش‌ها ساخته شده است. برای آماده‌سازی nZVI، محلول ۰/۱۵ مولار سدیم‌بروهیدراید ($NaBH_4$) به آهستگی با سرعت ۱ تا ۲ میلی‌لیتر در دقیقه به محلول ۰/۱ مولار کلرید آهن ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) در دمای ثابت و اختلاط سریع (400 rpm) افزوده شد. طی این واکنش یون فریک تحت تاثیر سدیم‌بروهیدراید به ذرات سیاه رنگ آهن صفر ظرفیتی (Fe^0) احیا می‌شود. مسیر این واکنش عبارتست از (Lee et al, 2008):



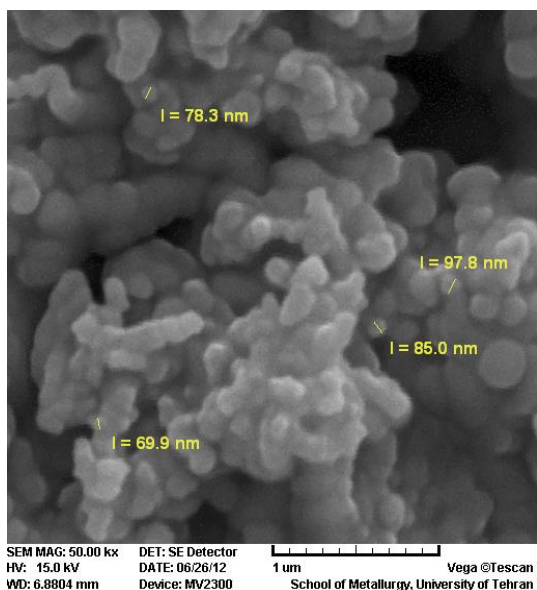
جهت افزودن فلز دوم، نیکل (Ni)، به نانوذرات آهن تشکیل شده در مرحله قبل از محلول کلرید نیکل ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) استفاده شد. این فرایند در شرایط اختلاط بسیار سریع صورت گرفته و در آن فلز نیکل روی سطح nZVI قرار می‌گیرد. این جای گذاری از مسیر زیر پیروی می‌نماید (Lien and Zhang, 2007):



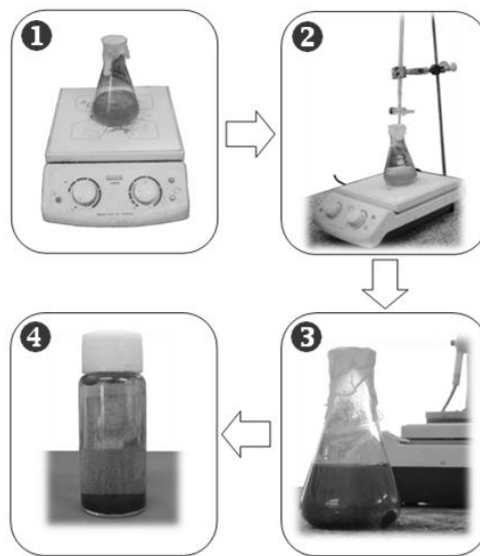
پس از تکمیل شدن واکنش‌ها نانوذرات که بصورت هسته آهن و روکش نیکل تشکیل شده‌اند، به کمک کاغذ صافی جداسازی و با آب دی‌یونیزه و اتانول سه مرتبه شستشو داده شدند. جهت تعیین خصوصیات نانوذرات از روش‌های XRD، SEM،^{۱۱} و DLS^{۱۲} استفاده گردید که نتایج آن در شکل ۱ آمده است. از این نتایج مشخص است سطح نانوذرات آهن تولیدی با لایه‌ای از نیکل پوشانده شده و محدوده اندازه ذرات بین ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر متغیر است.

$$\ln\left(\frac{[NO_3^-]}{[NO_3^-]_0}\right) = -(k_{obs})_{1st}t$$

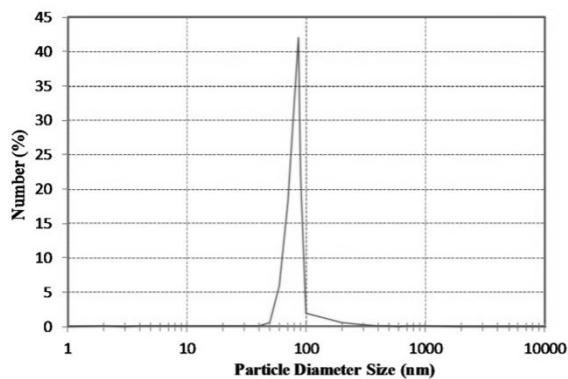
(۵) نیز به داده‌های بدست آمده از آزمایش، برازش داده شده است (Yang and Lee, 2005):



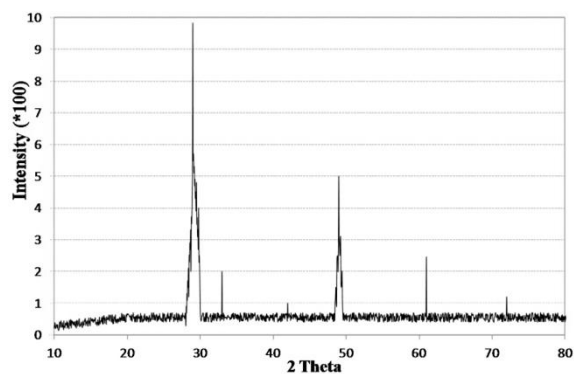
(ب): تصویر SEM



(الف): مراحل سنتز نانومواد



(د): نتایج DLS

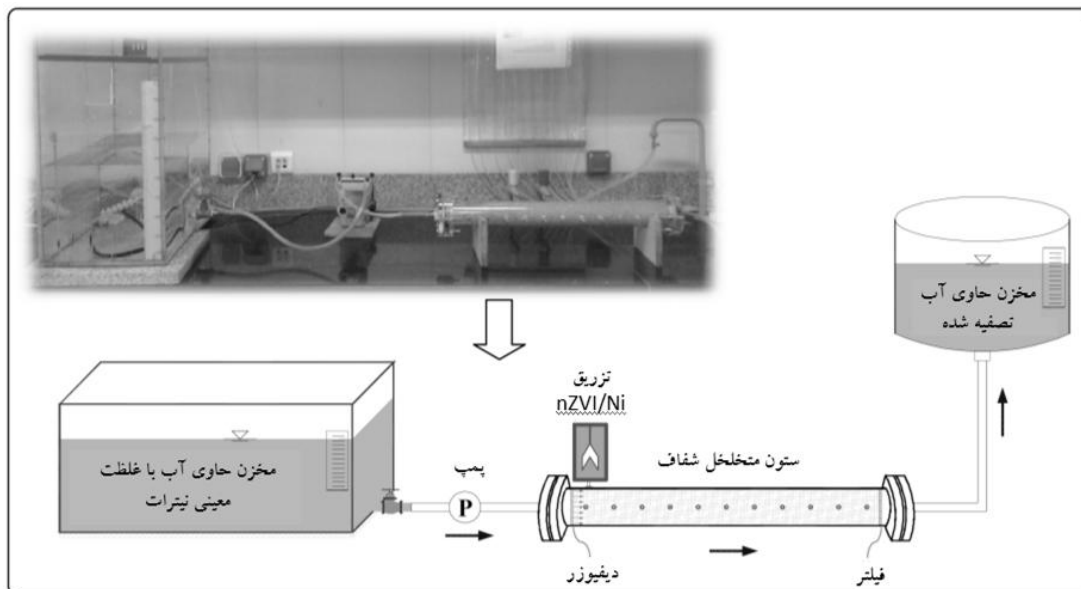


(ج): نمودار XRD

شکل ۱- مشخصات نانوذرات آهن/نیکل ساخته شده با نسبت $W_{Ni}/W_{Fe} = 3\%$

جدول ۱- مشخصات و شرایط انجام آزمایش‌ها

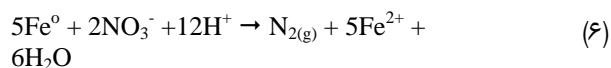
شرایط و مقدار سایر متغیرها	مقادیر					متغیر مورد بررسی	مدل
	۷	۵	۴	۳	۲		
S-nZVI/Ni=0.4g/L, $C_o=100\text{mg/L}$, 20°C , 3%Ni	۷	۵	۴	۳	۲	محلول pH	پایه تجزیه مقیاس
20°C , $C_o=100\text{mg/L}$, 3%Ni, pH 4	۲/۰	۱/۰	۰/۶	۰/۴	۰/۲	غلظت nZVI (g/L)	
20°C , $C_o=100\text{mg/L}$, pH 4, S-nZVI/Ni=0.4 g/L	۱۰	۵	۴	۳	۲	درصد محتوای نیکل	
20°C , pH 4, S-nZVI/Ni=0.4 g/L, 3%Ni	۳۰۰	۲۰۰	۱۵۰	۱۰۰	۵۰	غلظت اولیه نیترات	
$C_o=100\text{mg/L}$, 3%Ni, V= 10 m/d, nZVI/Ni 5g, 3%Ni, $C_o=100\text{mg/L}$,	۱۰	۵	۲	۱	۱	(g) مقدار تزریق nZVI	ستون شفاف
	۸۰	۴۰	۲۰	۱۰	۵	سرعت تراوش (m/d)	
nZVI/Ni 15g, 3%Ni, $C_o=100\text{mg/L}$,	۸۰	۴۰	۲۰	۱۰	۵	سرعت تراوش (m/d)	نیمه صنعتی



شکل ۲- تصویر واقعی و شماتیک از مدل ستون متخلخل شفاف



شکل ۳- تصویر مدل نیمه صنعتی مورد استفاده در این پژوهش



مسیرهای پیشنهادی متعددی توسط محققان مختلف برای واکنش عمومی فوق ارائه شده است. در ادامه این قسمت نتایج بدست آمده از آزمایش‌ها جهت بررسی تاثیر هر یک از متغیرهای دخیل در واکنش عمومی فوق ارائه گردیده است.

۳- نتایج و بحث

شیمی نیتروژن به واسطه اینکه می‌تواند در فرم‌های مختلفی مانند نیترات (NO_3^-)، نیتريت (NO_2^-) و آمونیوم (NH_4^+) در آب‌های طبیعی وجود داشته باشد، پیچیده است. واکنش بین نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با نیترات یک واکنش اکسیداسیون و احیاء است، که با واکنش عمومی زیر قابل بیان است (Choe et al, 2000):

۱-۳- آزمایش‌های جریان منقطع

۱-۱-۳- تاثیر میزان غلظت S-nZVI/Ni

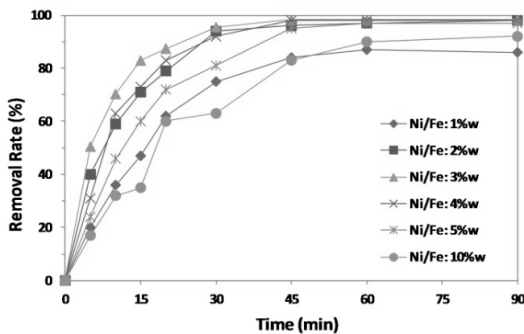
هدف از بررسی تاثیر غلظت نانوذرات آهن/نیکل بر واکنش حذف نیترات تعیین کمترین نسبت استکیومتری جهت کاهش نیترات بصورت مؤثر و با سرعت مناسب می‌باشد. برای این منظور حذف نیترات در غلظت‌های مختلف S-nZVI/Ni با یکسان بودن کلیه شرایط دیگر (غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ mg/L، درصد وزنی نیکل/آهن نانوذرات معادل ۳٪، pH محلول برابر ۴/۰) مورد سنجش قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۴-الف ارائه شده است. واضح است که با افزایش غلظت S-nZVI/Ni، درصد حذف نیز افزایش می‌یابد.

با توجه به غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ mg/L، نسبت استکیومتری بین آهن و نیتروژن نیترات برای غلظت S-nZVI/Ni در غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۱ و ۲ گرم بر لیتر به ترتیب ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۰/۱۶، ۰/۲۴، ۰/۴۱ و ۸۲ بدست می‌آید. با توجه به این نتایج، در شرایط غلظت ۰/۴ g/L که تقریباً معادل نسبت استکیومتری ۱۶ بین آهن/نیتروژن می‌باشد، با کمترین مقدار تزریق آهن حذف کامل نیترات از محلول بعد از ۶۰ دقیقه حاصل گردیده است. لذا این نسبت به عنوان کمترین دوز تزریق مؤثر برای حذف کامل نیترات پیشنهاد می‌گردد.

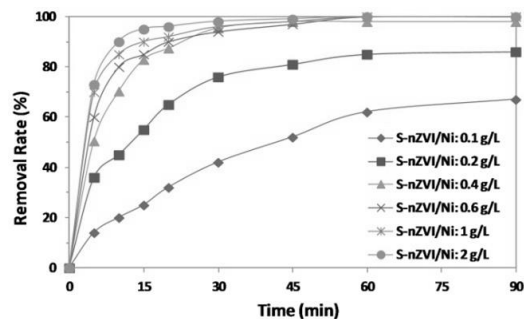
۲-۱-۳- تاثیر درصد محتوای نیکل روی راندمان حذف نیترات

برای بررسی تاثیر روکش نیکل روی فرایند حذف، محلول ۱۰۰ mg/L نیترات با pH معادل ۴ حاوی ۰/۴ g/L نانوآهن با درصد‌های متفاوت نیکل مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج بدست آمده از این آزمایش‌ها، شکل ۴-ب، نشان می‌دهد که درصد محتوای نیکل تاثیر قابل توجهی روی قدرت کاهندگی نانوذرات آهن دارد به طوری که در شرایطی که نسبت وزنی بین آهن/نیکل برابر ۳ درصد باشد، بالاترین واکنش‌پذیری مشاهده می‌شود. افزایش یا کاهش محتوای نیکل از این حد بهینه، هر دو منجر به کاهش سرعت واکنش احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن می‌گردد. لذا بهترین درصد وزنی بین آهن/نیکل جهت دستیابی به حداکثر واکنش‌پذیری در حذف نیترات برابر ۳ درصد پیشنهاد می‌گردد. افزایش قدرت واکنش‌پذیری نانوذرات آهن با افزوده شدن نیکل، به اثرات کاتالیستی فلز دوم نسبت داده می‌شود. در این مکانیزم نیترات محلول ($\text{NO}_3^-_{\text{aq}}$) پس از انتقال به لایه مرزی در مجاورت لایه اکسیدشده جذب و به حالت نیترات جذبی ($\text{NO}_3^-_{\text{ads}}$) تبدیل می‌گردد.

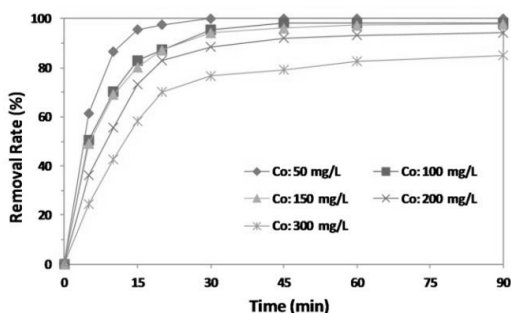
سپس روی سطح با دریافت الکترون جذب‌شده از هسته آهن،



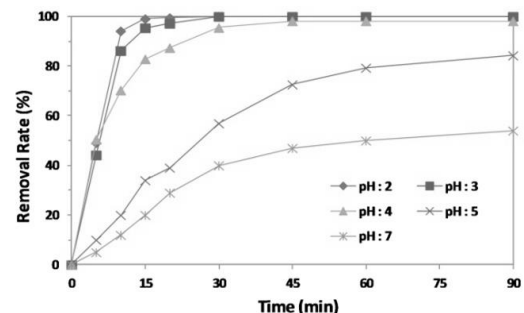
(ب): تاثیر درصد وزنی نیکل به آهن در نانوذرات



(الف): تاثیر میزان تزریق S-nZVI/Ni



(د): تاثیر غلظت اولیه نیترات



(ج): تاثیر pH محلول

شکل ۴- نتایج آزمایش‌های جریان منقطع حذف نیترات توسط نانوذرات آهن/نیکل

سپس روی سطح با دریافت الکترون جذب شده از هسته آهن، کامپلکس‌های $\text{NO}_2^-_{\text{ads}}$ ، $\text{NH}_4^+_{\text{ads}}$ و $\text{NH}_3^+_{\text{ads}}$ تشکیل می‌شود. H^+ مورد نیاز هم از کاهش مولکول‌های H_2O فراهم می‌گردد. در نهایت محصولات تشکیل شده از روی سطح نانوذرات جدا و در محیط محلول پراکنده می‌شوند (Hosseini et al, 2011).

۳-۱-۳- تاثیر pH محلول روی راندمان حذف نیترات

شرایط قلبایی برای حذف نیترات توسط نانوذرات آهن مطلوب نیست. دلیل این امر به تشکیل رسوب هیدرواکسید آهن روی سطح خارجی nZVI در pH های بالا نسبت داده می‌شود (Huang and Zhang, 2004). برعکس به دلیل وجود H^+ در سمت چپ واکنش احیاء نیترات توسط نانوذرات آهن، رابطه pH شرایط اسیدی برای حذف نیترات مناسب می‌باشد. یون نیترات در pH های ۲ تا ۴/۵ در مجاورت آهن به یون آمونیوم و گاز نیتروژن احیاء می‌شود. در حین واکنش یک پوشش سیاه رنگ روی ذرات آهن تشکیل می‌شود که مانع از پیشرفت سریع واکنش می‌گردد. این پوشش در pH کمتر از ۳ پایدار نیست و به فرم‌های دیگر تبدیل می‌شود. علاوه بر این در pH های پائین وجود یون هیدروژن آزاد، H^+ یا بطور مستقیم در واکنش احیاء وارد یا با اثر کاتالیستی خود روی سایت‌های واکنش‌دهنده راندمان حذف را بالا می‌برد (Huang and Zhang, 2004).

برای بررسی تاثیر pH آزمایش‌های با شرایط یکسان (غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ mg/L، درصد وزنی نیکل/آهن نانوذرات معادل ۳٪، غلظت S-nZVI برابر ۰/۴g/L) و pH های ۲، ۳، ۴، ۵ و ۷ انجام گرفت که نتایج آن در شکل ۴-ج نشان داده شده است. از این نتایج مشخص است که pH محلول از تاثیر قابل ملاحظه‌ای در فرایند حذف نیترات توسط nZVI/Ni برخوردار می‌باشد. در آزمایش با محیط‌های بافر pH معادل ۷، ۵ و ۴، پس از گذشت ۶۰ دقیقه، راندمان حذف نیترات به ترتیب برابر ۴۰، ۶۸ و ۹۴ درصد مشاهده می‌گردد. لذا می‌توان نتیجه گرفت هرچه pH محلول پایین‌تر باشد، درصد حذف بالاتری حاصل می‌گردد. واکنش کاهش نیترات در pH های ۵ یا بیشتر عملاً قابل توجه نبوده و برای دستیابی به راندمان‌های حذف مناسب، تنظیم pH محیط در محدوده ۴ یا کمتر مورد توصیه است.

۳-۱-۴- بررسی تاثیر غلظت اولیه نیترات

برای بررسی تاثیر غلظت اولیه نیترات در شرایط مشابه (pH محلول برابر ۴، درصد وزنی نیکل/آهن نانوذرات معادل ۳٪، غلظت S-nZVI

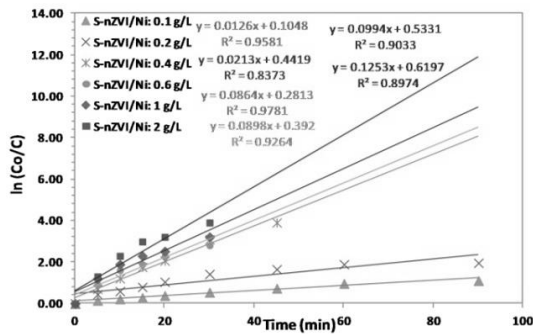
برابر ۰/۴g/L)، محلول‌های با غلظت اولیه متفاوت نیترات شامل ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد آزمایش قرار گرفته است که نتایج آن در شکل‌های ۴-د ارائه گردیده است. بنابراین نتایج با افزایش غلظت نیترات، راندمان حذف کاهش پیدا می‌کند. مشابه تاثیر غلظت نانوذرات آهن، دلیل این مسئله به کاهش نسبت استکیومتری بین آهن/نیتروژن با افزایش غلظت اولیه نیترات نسبت داده می‌شود. مقایسه و تحلیل این نتایج نشان می‌دهد چنانچه متناظر با افزایش غلظت نیترات، غلظت نانوذرات آهن نیز به شکلی که نسبت استکیومتری ثابت بماند، افزایش یابد، میزان حذف نیترات ثابت خواهد ماند.

۳-۱-۵- سینتیک واکنش حذف نیترات توسط نانوذرات آهن/نیکل

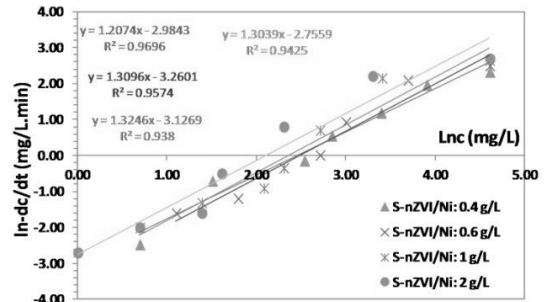
جهت بررسی سینتیک واکنش کاهش نیترات توسط نانوذرات آهن/نیکل نتایج بدست آمده از آزمایش‌ها، بر مدل مرتبه n ام و مدل مرتبه اول برازش داده شده است (شکل ۵). باتوجه به تحلیل صورت گرفته فرض سینتیک مرتبه اول برای واکنش حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صحیح نبوده و مرتبه واکنش حذف نیترات، بصورت تابعی از غلظت و نوع نانوذرات آهن و همچنین pH محلول، بین ۱/۰ تا ۱/۳ متغیر است. جهت امکان بررسی تاثیر عوامل مختلف بر سرعت واکنش، ثابت نرخ واکنش مرتبه اول، K_{obs} ، از نمودارهای شکل ۵ استخراج و در شکل ۶ بصورت تابعی از عوامل مختلف ترسیم شده است. همان طور که مشخص است ثابت سرعت واکنش تابعی از غلظت نانوذرات آهن می‌باشد بطوری که برای غلظت ۰/۲g/L تا ۲g/L در محدوده ۰/۱ تا ۰/۱ تغییرات دارد.

برای غلظت‌های S-nZVI پایین‌تر از ۰/۴g/L، سرعت و مرتبه واکنش پایین است و همبستگی بین نتایج آزمایش‌ها نیز کمتر مشاهده می‌شود. همچنین با افزایش درصد محتوای نیکل، بر سرعت واکنش احیاء نیز افزوده می‌شود. برای شرایطی که درصد وزنی آهن/نیکل از یک به سه درصد افزایش یافته، سرعت واکنش از 0.06 min^{-1} به 0.13 min^{-1} افزایش پیدا می‌کند. این افزایش سرعت نشان‌دهنده تاثیر قابل توجه محتوای نیکل بر قدرت واکنش‌پذیری نانوذرات آهن در احیاء نیترات می‌باشد که بیشتر به اثر کاتالیستی نیکل در واکنش احیاء نیترات نسبت داده می‌شود. چنانچه محتوای نیکل به بیش از سه درصد افزایش داده شود، از سرعت واکنش کاسته می‌گردد.

در نهایت با توجه به شکل ۶، می‌توان pH محلول را مهمترین پارامتر

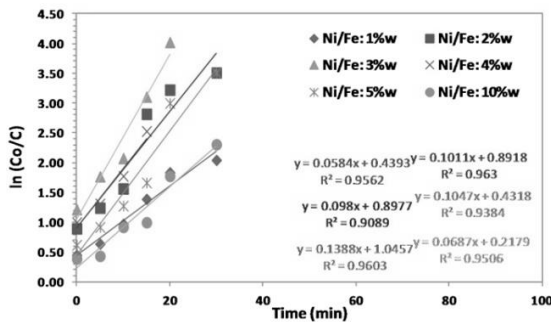


مدل سینتیک مرتبه اول

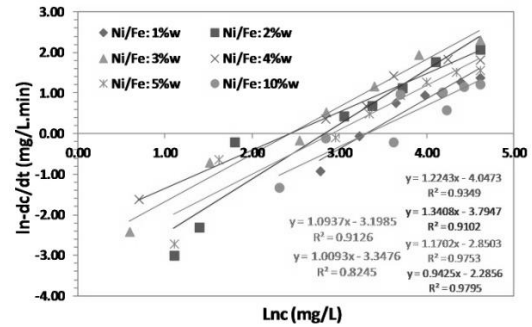


مدل سینتیک مرتبه 0

بررسی تاثیر میزان تزریق S-nZVI/Ni بر راندمان حذف

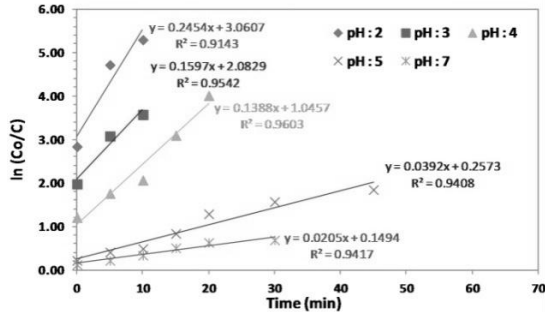


مدل سینتیک مرتبه اول

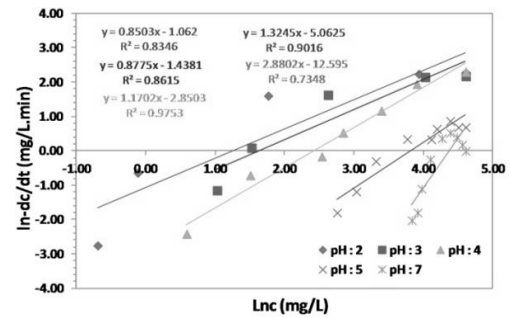


مدل سینتیک مرتبه 0

بررسی تاثیر میزان محتوای نیکل بر راندمان حذف

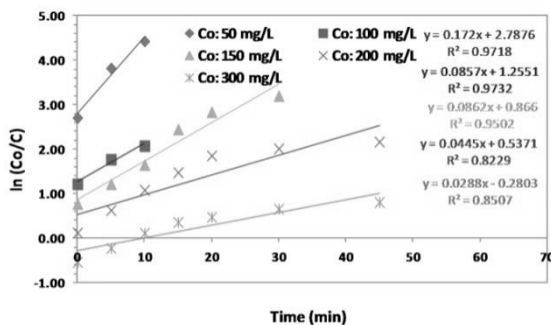


مدل سینتیک مرتبه اول

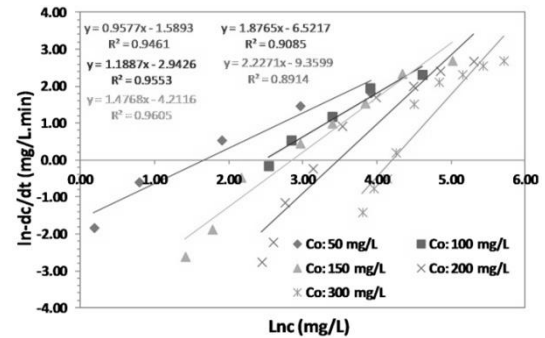


مدل سینتیک مرتبه 0

بررسی تاثیر pH محلول بر راندمان حذف



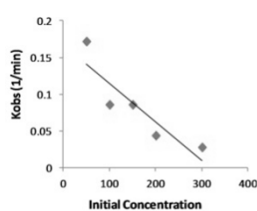
مدل سینتیک مرتبه اول



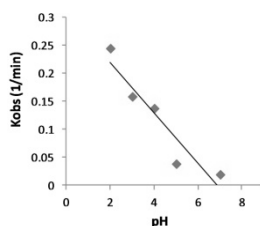
مدل سینتیک مرتبه 0

بررسی تاثیر غلظت اولیه نیترات بر راندمان حذف

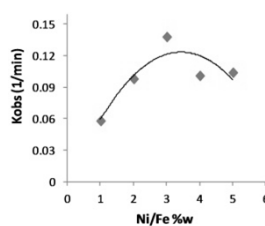
شکل ۵- تحلیل سینتیکی داده‌های آزمایش‌های منقطع حذف نیترات توسط نانوذرات آهن/نیکل



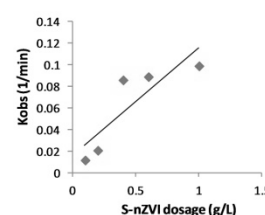
غلظت اولیه نیترات



pH محلول



محتوای نیکل



غلظت S-nZVI

شکل ۶- تاثیر عوامل مختلف بر ثابت سرعت واکنش حذف نیترات توسط S-nZVI

آب آلوده به نیترات، ایده آل می باشد.

۳-۲-۱-۲- تاثیر میزان تزریق S-nZVI/Ni بر راندمان حذف نیترات

برای بررسی تاثیرگذاری میزان تزریق S-nZVI بر راندمان حذف نیترات، در ستون متخلخل شفاف تزریق مقادیر متفاوت S-nZVI (۱، ۲، ۵ و ۱۰ گرم) در شرایط یکسان (سرعت تراوش ۱۰ متر بر روز، pH برابر ۴ و غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ mg/L) تکرار شده است. همانطور که از نتایج ارائه شده در شکل ۷-ب مشخص است، در شرایط تزریق ۱ گرم S-nZVI حداکثر راندمان حذف ۵۵ درصد بوده که بلافاصله تنزل می یابد لیکن برای تزریق ۲، ۵ و ۱۰ گرم، حداکثر راندمان حذف به ترتیب تا ۶۵، ۸۰ و ۹۰ درصد افزایش و دوام راندمان بالا نیز بیشتر است.

۳-۲-۲- مدل نیمه صنعتی

ارزیابی کارایی نانوذرات آهن/نیکل برای حذف نیترات در شرایط واقعی محیط آب زیرزمینی از اهداف این پژوهش می باشد. لذا اقدام به ساخت مدل نیمه صنعتی با بستر متخلخل از جنس ماسه گردیده است. شرایط اولیه به صورت غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ mg/L، pH محلول معادل ۴، دمای محیط ۱۵ تا ۲۰ درجه سانتیگراد تنظیم و ۱۵ گرم S-nZVI به ابتدای ستون تزریق شده است. نتایج بدست آمده از اندازه گیری غلظت نیترات در انتهای ستون در شکل ۸ نشان داده شده است که روند کلی آن مشابه نتایج ستون شفاف می باشد لیکن راندمان حذف کمتر و پراکندگی نتایج بیشتر است. این نتایج دلالت بر آن دارد که راندمان حذف نیترات در بستر ماسه و تحت جریان آب خام کمتر از مقادیر مورد انتظار از شرایط آزمایشگاهی است.

دلیل این امر تحرک پذیری کمتر نانوذرات در بستر ماسه ای و همچنین به مقاومت یونی جریان آب زیرزمینی و اختصاص قسمتی

تاثیرگذار در فرایند کاهش نیترات توسط نانوذرات آهن/نیکل معرفی نمود. ثابت سرعت واکنش برای شرایطی که pH محلول از ۲ به ۷ افزایش می یابد از 0.25 min^{-1} به 0.02 min^{-1} تنزل می یابد. همچنین با افزایش غلظت اولیه نیترات، با ثابت بودن سایر شرایط از جمله غلظت نانوذرات آهن، سرعت واکنش احیاء نیترات کاهش پیدا می کند. این تنزل سرعت واکنش برای افزایش غلظت اولیه نیترات از ۵۰ mg/L به ۳۰۰ mg/L در محدوده 0.17 min^{-1} تا 0.02 min^{-1} مشاهده می شود.

۳-۲-۳- آزمایش ها با جریان پیوسته

۳-۲-۱- مدل ستون متخلخل شفاف

۳-۲-۱-۱- تاثیر سرعت تراوش بر راندمان حذف نیترات

برای بررسی تاثیر سرعت تراوش جریان بر راندمان حذف نیترات از مدل ستون متخلخل شفاف در شرایط آزمایشگاهی (آب دی یونیزه با pH معادل ۴، دمای ۲۰ درجه و تزریق ۵ گرم S-nZVI/Ni به ابتدای ستون) با سرعت های ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۸۰ متر در روز استفاده شده است. سرعت های انتخابی در محدوده سرعت جریان واقعی آب زیرزمینی می باشد. از نتایج بدست آمده، شکل ۷-الف، مشاهده می شود بین سرعت تراوش و راندمان حذف ارتباط معناداری وجود دارد. مناسب ترین شرایط حذف نیترات در سرعت ۱۰ متر در روز رخ داده و در سرعت های کمتر یا بیشتر راندمان حذف کمتری رخ می دهد. بنابراین می توان نتیجه گرفت این سرعت علاوه بر اینکه منجر به پخش مناسب نانوذرات در کل ستون متخلخل شده، زمان ماند کافی را برای انجام کامل واکنش حذف فراهم آورده است. در سرعت های کمتر پخش مناسب نانوذرات در بستر متخلخل روی نمی دهد و در سرعت های بالا نیز زمان تماس کافی برای تکمیل شدن واکنش احیاء نیترات وجود نخواهد داشت. در سرعت تراوش معادل ۱۰ متر بر روز راندمان حذف به ۸۰ درصد نیز می رسد که در مقایسه با سایر مطالعات بالا بوده و در صورت امکان تحقق آن در شرایط جریان واقعی آب زیرزمینی در پروژه های بهبود کیفیت منابع

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش مطالعات آزمایشگاهی گسترده‌ای جهت بررسی کارایی نانوذرات آهن/نیکل در حذف نیترات و استفاده جهت بهبود کیفیت منابع آب زیرزمینی آلوده صورت پذیرفته است. نتایج بدست آمده نشان‌دهنده توانایی بالای S-nZVI/Ni در حذف آلاینده نیترات می‌باشد. براساس نتایج آزمایش‌های منقطع، pH محلول، درصد نیکل، غلظت اولیه نیترات و دوز تزریق S-nZVI/Ni به عنوان عوامل اصلی تاثیرگذار در فرایند حذف بوده و مرتبه واکنش حذف نیترات توسط نانوذرات آهن/نیکل در بازه ۱/۰ تا ۱/۳ قرار دارد. هرچه pH محلول پایین‌تر و نسبت استکیومتری بین آهن و نیتروژن نیترات بزرگتر باشد، مرتبه و ثابت سرعت واکنش افزایش می‌یابد. همچنین افزودن نیکل به ترکیب نانوذرات آهن منجر به افزایش چشمگیر قدرت واکنش‌پذیری آن در حذف نیترات می‌گردد. نتایج آزمایش‌های جریان پیوسته در ستون متخلخل شفاف نشان می‌دهد با کاهش سرعت تراوش در بستر متخلخل راندمان حذف افزایش می‌یابد لیکن اگر سرعت از حد ۱۰ متر بر روز کمتر شود به دلیل عدم امکان پخش نانوذرات در محیط، راندمان حذف کاهش خواهد یافت. براساس نتایج آزمایش‌ها در شرایط واقعی آب زیرزمینی در مدل نیمه‌صنعتی، عوامل محیطی شامل وجود سایر یون‌های رقیب در آب، جنس و دانه‌بندی محیط متخلخل نیز روی فرایند حذف نیترات از آب زیرزمینی تاثیرگذار می‌باشد. در نهایت از تزریق ۱۵ گرم S-nZVI تولید شده در این پژوهش در مدل نیمه‌صنعتی، ۳۲ لیتر آب با نیترات اولیه ۱۰۰ mg/L مورد تصفیه به میزان ۵۰ درصد قرار گرفته است.

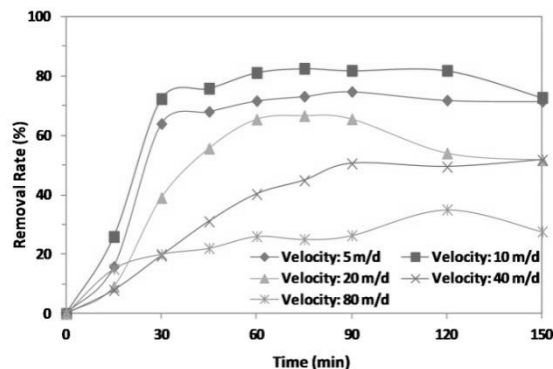
۵- تقدیر و تشکر

این تحقیق تحت حمایت مالی دفتر پژوهش‌های کاربردی شرکت مادر تخصصی مدیریت منابع آب ایران انجام گرفته است.

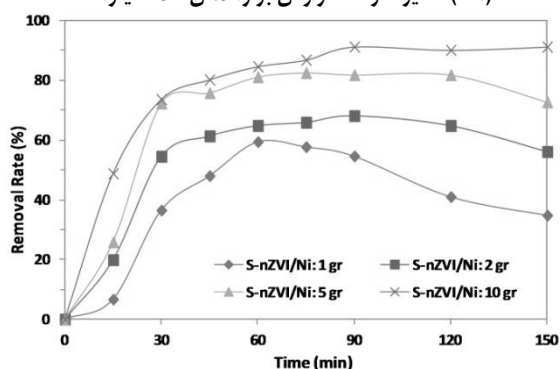
پی نوشت‌ها

- 1-Ex-situ techniques
- 2-Nano-particles of Zero Valent Iron
- 3-Aggregation
- 4-Deposition
- ۵- اصطلاح سورفکتانت (Surfactant) از Surface Active Agent می‌باشد که برای بهبود خواص نانوذرات روی آنها روکش داده می‌شود.
- 6-In-situ technologies
- 7-Permeable reactive barriers
- 8-Batch
- 9-Starched nZVI
- 10-X-ray powder diffraction (XRD) of nano Fe/Ni by a D8 Advanced Bruker diffractometer

از ظرفیت واکنشی نانواهن به سایر مواد موجود در آب نسبت داده



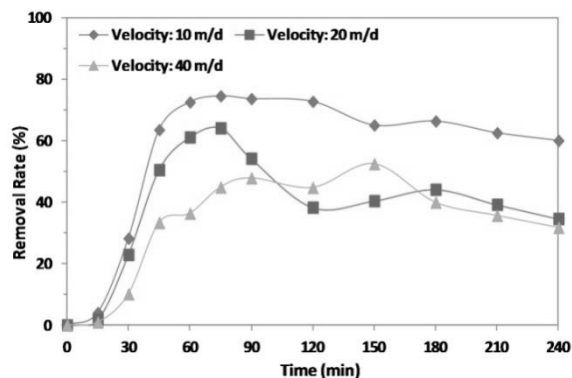
(الف): تاثیر سرعت تراوش بر راندمان حذف نیترات



(ب): تاثیر دوز تزریق نانوذرات بر راندمان حذف نیترات

شکل ۷- نتایج بدست آمده از مدل ستون متخلخل شفاف

می‌شود. هرچند راندمان حذف در شرایط ناپیوسته به بالاتر از ۹۹ درصد و در شرایط مدل ستون متخلخل تحت شرایط آزمایشگاهی به ۸۵ درصد می‌رسد، لیکن حداکثر راندمان حذف نیترات در مدل نیمه‌صنعتی کمتر از ۷۰ درصد مشاهده شده است.



شکل ۸- تاثیر سرعت تراوش در مدل نیمه‌صنعتی بر راندمان حذف نیترات

- mechanism, and implication. *Soil and Sediment Contamination* 12: 101-117.
- Kim KR, Lee BT, Kim KW (2012) Arsenic stabilization in mine tailings using nano sized magnetite and zero valent iron with the enhancement of mobility by surface coating. *Journal of Geochemical Exploration* 113: 124-129.
- Lee C, Jee YK, Won IL, Nelson KL, Yoon J, Sedlak DL (2008) Bactericidal effect of zero-valent iron nano particles on *Escherichia coli*. *Environmental Science and Technology* 42: 4927-4933.
- Li L, Benson CH, Lawson EM (2006) Modeling porosity reductions caused by mineral fouling in continuous-wall permeable reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology* 83: 89-121.
- Lien HL, Zhang WX (2007) Nano scale Pd/Fe bimetallic particles: Catalytic effects of palladium on hydro-dechlorination. *Applied Catalysis B: Environmental* 77: 110-116.
- Peng S, Wang C, Xie J, Sun S (2006) Synthesis and stabilization of non disperse Fe nano particles. *Journal of the American Chemical Society* 128: 10676-10677.
- Rangsviek R, Jekel MR (2005) Removal of dissolved metals by zero-valent iron (ZVI): Kinetics, equilibrium, processes and implications for storm water runoff treatment. *Water Research* 39: 4153-4163.
- Ryu A, Jeong SW, Jang A, Choi H (2011) Reduction of highly concentrated nitrate using nano scale zero-valent iron: Effects of aggregation and catalyst on reactivity. *Applied Catalysis B: Environmental* 105: 128-135.
- Yang GCC, Lee HL (2005) Chemical reduction of nitrate by nano sized iron: kinetics and pathways. *Water Research* 39: 884-894.
- 11-Scanning electron microscopes (SEM) of nano Fe/Ni by a S4160 FE-SEM
- 12-Dynamic light scattering (DLS) of nano Fe/Ni by a NanoS(red Badge) model ZEN1600

۶- مراجع

موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، نشریه ۱۰۵۳، آب آشامیدنی، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی. تجدید نظر پنجم، ۱۵ صفحه.

Choe S, Chang YY, Hwang KY, Khim J (2000) Kinetics of reductive denitrification by nano scale zero-valent iron. *Chemosphere* 41: 1307-1311.

Cundy AB, Hopkinson L, Whitby RLD (2008) Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Science of the Total Environment* 400: 42-51.

Hashim MA, Mukhopadhyay S, Sahu JN, Sengupta B (2011) Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management* 92: 2355-2388.

He F, Zhao D (2005) Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nano particles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environ Sci Technol* 39: 3314-3320.

Hosseini SM, Ataie B, Kholghi M (2011) Nitrate reduction by nano/Fe/Cu particles in packed column. *Desalination* 276: 214-226.

Huang YH, Zhang TC (2004) Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder. *Water Research* 38: 2631-2642.

Kanel SR, Neppolian B, Choi H, Yang JW (2003) Heterogeneous catalytic oxidation of phenanthrene by hydrogen peroxide in soil slurry: Kinetics,