

مطالعه آزمایشگاهی کاهش نیترات از آب شرب با استفاده از نانو ذرات دو فلزی آهن/مس

سید موسی حسینی^{۱*} - مجید خلقی^۲ - بهزاد عطایی آشتیانی^۳ - محمد مهدی باقری محقق^۴

تاریخ دریافت: ۸۸/۱۰/۲۹

تاریخ پذیرش: ۸۹/۸/۲

چکیده

هدف از انجام این پژوهش، مطالعه کاهش غلظت نیترات از آب شرب با استفاده از نانو ذرات آهن/مس (Fe/Cu) در مقیاس آزمایشگاهی پیمانه‌ای می‌باشد. برای این منظور، نانو ذرات آهن و سپس آهن/مس با قطر متوسط به ترتیب برابر با 54 ± 4 nm و 75 ± 3 nm در محیط آزمایشگاه تهیه و مرفولوژی آنها توسط طیف پراش پرتو ایکس (XRD) و عکس‌های الکترونی عبوری (TEM) و روبشی (SEM) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. به منظور مطالعه تأثیر میزان پوشش‌دهی نانو ذرات آهن توسط مس بر میزان احیاء نیترات، درصدهای وزنی مختلف مس (درصدهای وزنی صفر، ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد) در حین تهیه نانو ذرات دو فلزی استفاده و تأثیر هر یک در روند احیاء نیترات در آب شرب در حضور یون‌های دیگر مورد آزمایش قرار گرفت. علاوه بر این، تأثیر میزان اسیدیته محیط واکنش (pH = 3, 4, 5) در روند احیاء محلول نیتراته با غلظت $200 \text{ mg I}^{-1}\text{-N}$ بررسی و مدل واکنش‌های شیمیایی مربوطه تخمین زده شد. نتایج این آزمایش نشان داد که اولاً پوشش‌دهی نانو ذرات آهن توسط مس تنها به میزان ۵ درصد وزنی، نسبت به زمانی که پوشش‌دهی انجام نشود و یا درصدهای وزنی بیشتری از مس مورد استفاده قرار گیرد، کارایی بالاتری در حذف درازمدت نیترات دارد. همچنین نرخ احیاء نیترات توسط نانو ذرات آهن/مس در محیط اسیدی تر (pH=3) بالاتر می‌باشد. علاوه بر این، واکنش شیمیایی احیاء نیترات توسط نانو ذرات آهن/مس از معادله مرتبه یک پیروی نمی‌کند.

واژه‌های کلیدی: احیاء نیترات، نانو ذرات دو فلزی، آب شرب، نانو ذرات آهن/مس، واکنش شیمیایی

مقدمه

نموده است (۱۱). بعضی از ترکیبات نیتروژن به فرم نیترات وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی شده و موجبات آلودگی منابع آب شرب را فراهم می‌آورند (۲۴). آبیاری و رواناب سطحی جاری شده در مزارع کشاورزی سطوح زیادی از نیترات را که در نهایت به آب‌های زیرزمینی می‌پیوندد را حمل می‌نمایند (۶).

نیترات به خودی خود بی‌ضرر است اما زمانی که به نیتريت احیاء شود، سلامت عمومی بشر را از حیث مبتلا نمودن افراد به سرطان‌های گوارشی و کبدی در مخاطره قرار می‌دهد. در نوزادان زیر شش ماهه، نیترات NO_3^- به نیتريت NO_2^- احیاء می‌شود که قادر است با هموگلوبین (hemoglobin) خون ترکیب و تولید متاموگلوبین (methemoglobin) کند که دیگر قادر به انتقال اکسیژن به بافت‌ها نمی‌باشد و موجب کبود رنگ شدن خون می‌شود. در طی این فرآیند، نیتريت سبب می‌شود که آهن موجود در هموگلوبین خون Fe^{2+} به Fe^{3+} اکسید شود. این بیماری به سندرم blue baby معروف است (۱۰). همچنین احیاء نیترات به نیتريت در مری، سبب تولید ماده مولد سرطان، carcinogenic، می‌شود. در پژوهشی که توسط مرکز Mayo Clinics در Minnesota انجام گرفت، نشان داد که آب

حدود ۰/۰۳۳ درصد از آب شیرین موجود در کره زمین، آب زیرزمینی می‌باشد که منبع مهمی برای تأمین آب شرب در سرتاسر دنیا محسوب می‌شود (۱). به گونه‌ای که زندگی ۵۰ درصد جمعیت جهان از نظر تأمین آب شرب به آب زیرزمینی وابسته است (۴). استفاده بی‌رویه از کودهای شیمیایی نیتروژن‌دار در بخش کشاورزی، برداشت بیش از حد از سفره‌های آب زیرزمینی، رشد صنایع، رشد جمعیت و به دنبال آن افزایش شوینده‌های خانگی و زباله‌های گندیده و کودهای حیوانی موجبات افزایش غلظت نیترات در آب‌های زیرزمینی و در نتیجه پیامدهای ناشی از افزایش سرطان را تشدید

۱ و ۲- دانشجوی دکتری و دانشیار گروه مهندسی آبیاری و آبادانی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، دانشگاه تهران، کرج

*- نویسنده مسئول: (Email: smhosseini@ut.ac.ir)

۳- استاد دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۴- استادیار گروه فیزیک، دانشگاه علوم پایه دامغان

که با اسیدی نمودن محیط واکنش، نرخ احیاء نیترات نیز افزایش می‌یابد و همچنین محصولات واکنش احیاء نیترات، NH_3 و NH_4^+ می‌باشد. علاوه بر این نشان داده شده که کارایی محیط اسیدی شده توسط HCl نسبت به اسیدهای دیگر در احیاء نیترات بالاتر است.

علیرغم واکنش‌پذیری بالای NZVI، تمایل و گرایش این مواد به سمت توده‌ای شدن^۴ بواسطه خواص مغناطیسی آنها سبب می‌شود که سطوح خارجی و در نتیجه واکنش‌پذیری آنها در محلول کاهش و همچنین سرعت ترسیب آنها افزایش یابد (۱۴ و ۱۵). مشکل دیگری که در ارتباط با نانو ذرات آهن می‌توان به آن اشاره کرد، این است که افزایش واکنش‌پذیری نانو ذرات معمولاً همراه با کاهش انتخاب‌پذیری حذف آلاینده از آب است که موجب واکنش NZVI با مواد غیرهدف (یون‌های مزاحم) شده و در نتیجه سبب پایین آمدن راندمان حذف آلاینده هدف در آب توسط NZVI می‌شود.

به منظور حل مشکلات توده‌ای شدن NZVI، پژوهشگران راهکارهای مختلفی از جمله استفاده از نانو ذرات ساخته شده از دو فلز به جای یک فلز (Fe^0) با نام نانو ذرات دو فلزی^۵ را پیشنهاد کردند. در این راستا از فلزاتی که از پتانسیل کاهش-اکسیداسیون^۶ (E_0) مثبت و بیشتری برخوردارند، مانند پالادیم، $E_0 = 0.987$ ، نقره، $E_0 = 0.80$ و مس $E_0 = 0.340$ استفاده می‌شود (۱۹ و ۲۵).

کانل و همکاران (۹) نانو ذرات آهن با سطح بهبود یافته^۷ توسط اسید پلی اکریلیک، PAA، با نام S-INP را مورد ستنز قرار دادند و به منظور حذف آرسنیک (AR III) که به عنوان آلاینده سمی آب شناخته شده است، بکار گرفتند. نتیجه پژوهش ایشان نشان داد که بهبود سطوح نانو ذرات راه‌حل بسیار مناسبی برای فایق آمدن بر مشکلات همراه با NZVI می‌باشد.

لوی و همکاران (۱۳) پژوهشی در زمینه استفاده از نانو ذرات آهن، میکرو ذرات آهن و نانو ذرات آهن پوشش داده شده با فلز مس (Fe/Cu) در احیاء محلول حاوی نیترات غیر بافاری انجام دادند. نتیجه پژوهش ایشان نشان داد که استفاده از نانو ذرات دو فلزی نسبت به نانو ذرات آهن و هر دوی آنها نسبت به میکرو ذرات آهن، در تبدیل نیترات به نیتريد و یا آمونیوم دارای قابلیت و پتانسیل بیشتری است.

فنالی و ربرتر (۷) نشان دادند که نانو ذرات دو فلزی Fe/Cu، نرخ احیاء آلاینده 1,1,1-TCA را در مقایسه با نانو ذرات دو فلزی Fe/Ni و NZVI افزایش می‌دهد.

در این پژوهش، پس از تهیه نانو ذرات آهن و دو فلزی آهن/مس (Fe/Cu)، تأثیر درصد‌های مختلف میزان پوشش‌دهی نانو ذرات آهن

شرب با غلظت بالای نیترات، ریسک مبتلا به سرطان دستگاه گوارشی، بیماری‌های کبدی را افزایش می‌دهد (۱۷).

بر این اساس، بسیاری از کشورها غلظت نیترات در آب شرب را به شدت کنترل می‌نمایند. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) حداکثر حد مجاز غلظت^۱ (MCL) نیترات در آب شرب را $10 \text{ mg/L } NO_3^- - N$ و برای نیتريت $NO_2^- - N$ معادل 1 mg/l در نظر گرفته است. کشور تایوان مقدار MCL برای $NO_3^- - N$ و $NO_2^- - N$ در آب شرب را به ترتیب برابر با 10 و 0.1 میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته است. در کشور ایران حد استاندارد برای نیترات در آب شرب، 10 mg/l می‌باشد. شیمی نیتروژن به واسطه اینکه می‌تواند در فرم‌های مختلف مانند: نیترات NO_3^- ، نیتريت NO_2^- و آمونیوم NH_4^+ در آبهای طبیعی وجود داشته باشد، پیچیده است. کاربرد فناوری‌های تصفیه آب‌های زیرزمینی بویژه زمانی که گزینه دیگری به منظور تأمین آب مورد نیاز نباشد، اهمیت فراوان پیدا می‌کند (۳).

روش‌های شیمیایی موجود احیاء نیترات از آب شامل تبادل یونی، اسمزی معکوس، الکترودیالیز، نیتروژن‌زدایی بیولوژیکی و استفاده از آهن با ظرفیت صفر (Fe^0) می‌باشند (۲). ذرات Fe^0 دانه‌ای^۲، در حذف آلاینده‌های مختلف از آب از سال ۱۹۹۰ مورد توجه بوده است. استفاده از ذرات آهن Fe^0 در مقیاس نانو (نانو ذرات آهن یا NZVI)^۳ به دلیل داشتن سطوح خارجی بالاتر، واکنش‌پذیری بیشتر، هزینه کمتر و کارایی بالاتر نسبت به روش‌های دیگر حذف نیترات از آب دارای ارجحیت می‌باشد (۸).

وسترهوف و جیمز (۲۲) در یک پژوهش اثرات PH، اکسیژن محلول، DO، و غلظت اولیه نیترات را بر عملکرد NZVI در احیاء نیترات مورد بررسی قرار داده و نتیجه گرفتند که غلظت بالای DO در سیستم واکنش، موجب می‌شود که در شرایط PH و غلظت اولیه نیترات ثابت، درصد بالاتری از نیترات حذف شود، و همچنین PH پایین‌تر نرخ فرآیند حذف نیترات را افزایش می‌دهد.

یانگ و لی (۲۴) فرآیند احیاء شیمیایی نیترات را توسط NZVI تحت نسبت‌های مختلف NZVI به نیترات مورد بررسی قرار دادند و نتیجه گرفتند که نسبت NZVI به نیترات به منظور فراهم نمودن یک فرآیند کارآمد در احیاء نیترات اهمیت فراوان دارد، مقدار بیشتر این نسبت کارآمدی واکنش را افزایش می‌دهد.

چو و همکاران (۵) تأثیر اسیدهای مختلف نظیر HCl، H_2SO_4 و CH_3COOH را بر روند واکنش احیاء نیترات توسط NZVI مورد بررسی قرار دادند. توسط این اسیدها، مقدار PH محیط واکنش در ابتدای واکنش برابر با ۲، ۳ و ۴ تنظیم شدند. پژوهش ایشان نشان داد

4 - Aggregation

5 - Bimetal

6 - Redox Potential

7 - Modified Surface

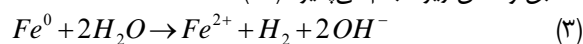
1 - Maximum Concentration Level

2 - Granular

3 - Nano-Zero Valent Iron (NZVI)

عبوری (TEM) و طیف پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. طیف XRD و تصاویر SEM و TEM مربوط به نانو ذرات آهن و دو فلزی آهن/مس تهیه شده، در شکل (۱) نشان داده شده است.

نانو ذرات آهن بصورت کروی بوده و در کنار یکدیگر بفرم زنجیره‌ای قرار می‌گیرند (شکل ۱-۵). بر اساس تصویر SEM، نانو ذرات دو فلزی Fe/Cu فرم ورقه‌ای دارند. همچنین در تصویر TEM، لایه‌ای نازک به قطر چند نانومتر در اطراف نانو ذرات دیده می‌شود که می‌تواند دال بر تشکیل لایه اکسید آهن باشد. وجود قله در زاویه $2\theta = 45^\circ$ در طیف XRD نیز گواه بر وجود Fe^0 در محصول نهایی است. اما قله‌های ضعیفی نیز در زاویه‌های ۲۵، ۳۵، ۵۷، ۶۵ 2θ نیز دیده می‌شود که دلالت بر وجود اکسید آهن در محصول نهایی را نیز دارد. اکسید شدن نانو ذرات حتی با نگهداری آنها در آب مقطر دی‌یونیزه شده فاقد اکسیژن، به دلیل واکنش دادن آنها با ملکول‌های آب مطابق واکنش زیر انجام می‌پذیرد (۱۸):



آزاد شدن هیدروکسید موجب می‌شود تا محیط نگهداری نانو ذرات به سمت قلیایی شدن تمایل داشته باشد. بنابراین اکسید شدن نانو ذرات آهن و همچنین نوع دو فلزی آن سبب می‌شود تا محیط واکنش به سمت افزایش pH و در نتیجه قلیایی شدن پیش رود.

در شکل (۱) همچنین مدت زمان ترسیب نانو ذرات آهن و آهن/مس نیز ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، نانو ذرات آهن خاصیت مغناطیسی بالایی دارند و این مسئله سبب می‌شود تا تمایل این ذرات به توده‌ای شدن بیشتر شود، به طوری که بعد از گذشت ۱۵ min ترسیب می‌نمایند. اما نانو ذرات دو فلزی آهن/مس حتی بعد از دو روز نیز بصورت معلق باقی می‌مانند. نمودار ستونی توزیع اندازه نانو ذرات آهن و آهن/مس که بر اساس اندازه‌گیری قطر ۲۰۰ ذره بر اساس تصاویر TEM بدست آمده است، در شکل (۲) نشان داده شده است. مطابق با شکل (۲) متوسط قطر نانو ذرات آهن و دو فلزی آهن/مس تهیه شده به ترتیب برابر با 54 ± 4 nm و 75 ± 3 nm می‌باشد.

طراحی آزمایشات

در این مقاله، تأثیر وجود یون‌های دیگر در محلول (علاوه بر نیترات)، در فرآیند احیاء نیترات توسط نانو ذرات Fe/Cu مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور، از آب شرب شهر کرج با پارامترهای کیفی متوسط که در جدول (۱) ارائه شده است، استفاده شد.

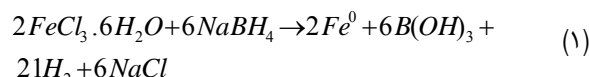
از آنجا که هدف حذف نیترات در غلظت‌های بالاتر از حد استاندارد می‌باشد (غلظت nitrate-N در آب شرب برابر با 12.54 $mg\ l^{-1}$ می‌باشد)، لذا به منظور تهیه محلول آب با غلظت نیترات

توسط مس بر روند احیاء نیترات در آب شرب در حضور یون‌های مزاحم دیگر مورد بررسی قرار گرفته است. علاوه بر این، تأثیر میزان اسیدیته محیط واکنش در روند احیاء محلول نیتراته با غلظت 200 $mg\ l^{-1}$ -N بررسی و مدل واکنش شیمیایی مربوطه بدست آمد.

مواد و روش‌ها

تهیه نانو ذرات آهن و آهن/مس

در این کار پژوهشی، مطابق با روش (۲۱)، نانو ذرات آهن با استفاده از بروهیدرات سدیم به عنوان کاهنده اصلی فرس آهن، تهیه گردید. محلول ۰/۲ مولار بروهیدرات سدیم (0.2 M) $NaBH_4$ به میزان ۱:۱ به محلول کلرید آهن آبدار (0.05 M) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ که بر روی دستگاه همزن مغناطیسی به میزان ۴۰۰-۵۰۰ دور بر دقیقه در حال چرخش است، با نرخ ۴۰-۵۰ قطره در دقیقه اضافه شد. فریک آهن با بروهیدرات بر اساس واکنش زیر کاهیده می‌شود، علاوه بر این نمک، گاز هیدروژن و نانو ذرات آهن با ظرفیت صفر از دیگر محصولات این واکنش خواهد بود:



پس از فیلتر کردن محلول حاصل با استفاده از کاغذ فیلتر با اندازه $0.2\ \mu$ ، نانو ذرات آهن بر روی کاغذ باقی می‌مانند. سپس با آب مقطر دوبار یونیزه شده سه مرتبه نانو ذرات شسته شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد در آون خلأ خشک شدند. تمامی موارد فوق بایستی در محیط خلأ و یا در حضور گازهای نیتروژن یا آرگون به منظور عدم دسترسی اکسیژن به نانو ذرات و در نتیجه جلوگیری از اکسید شدن آنها انجام پذیرد.

سپس به منظور پوشش دهی، نانو ذرات آهن خشک شده را به آرامی به محلول 1 g-Cu/L $CuCl_2$ که بر روی دستگاه همزن مغناطیسی با چرخش آرام ۲۰۰-۳۰۰ دور بر دقیقه قرار دارد، اضافه می‌شود. بعد از چند دقیقه مطابق با واکنش زیر نانو ذرات دو فلزی Fe/Cu بدست می‌آید:



شایان ذکر است غلظت محلول 1 g-Cu/L به منظور پوشش دهی کامل نانو ذرات آهن توسط Cu مورد نیاز می‌باشد. همانند نانو ذرات Fe^0 ، توسط کاغذ صافی نانو ذرات دو فلزی از محلول نهایی جدا شده و توسط آب مقطر دی‌یونیزه شده سه مرتبه شسته شده و بصورت امولسیون در آب مقطر فاقد اکسیژن و دی‌یونیزه شده به منظور استفاده نگهداری شد. تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در تهیه نانو ذرات، مربوط به شرکت Merk آلمان می‌باشند.

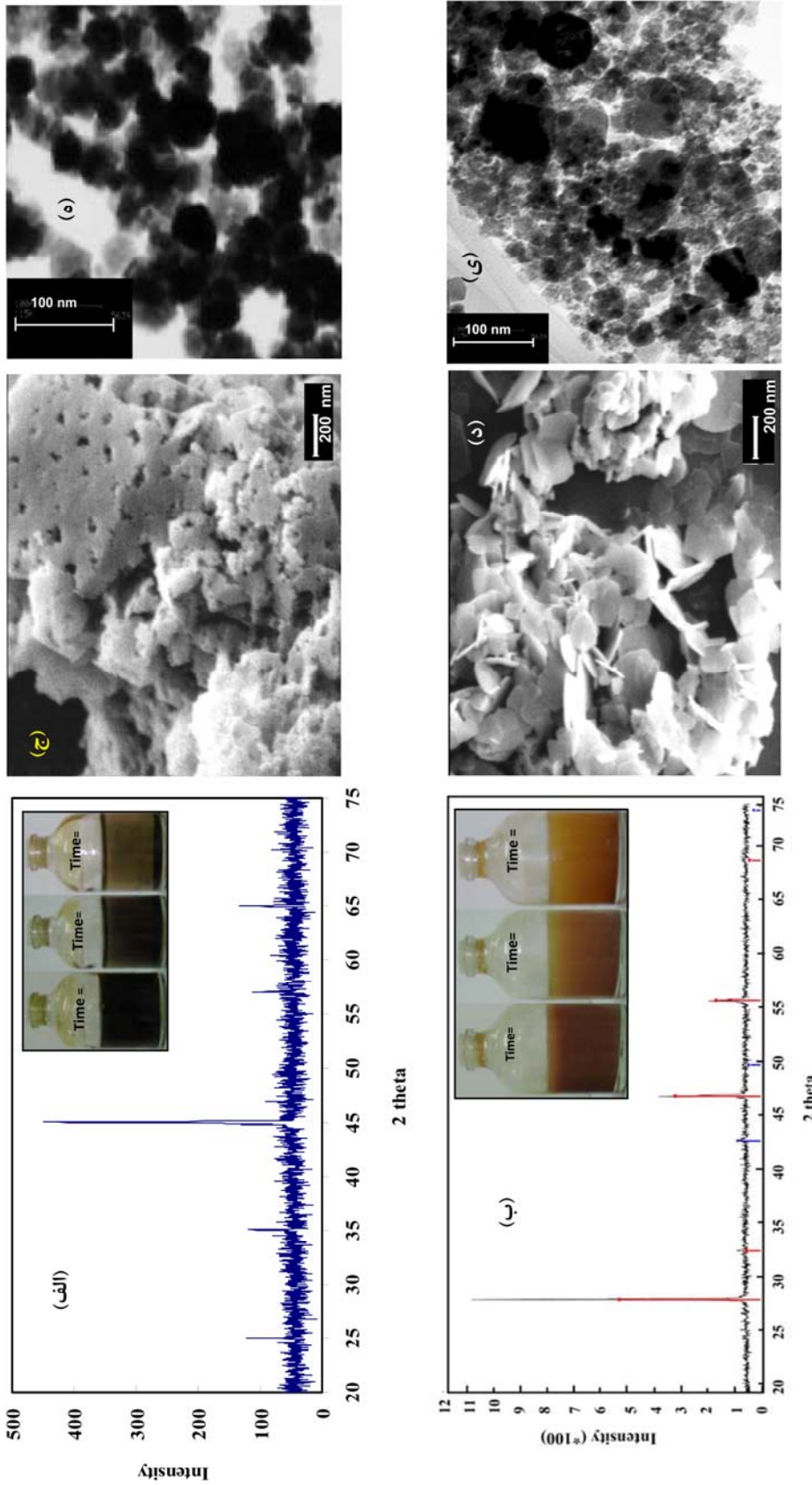
مورفولوژی نانو ذرات تهیه شده توسط عکس‌های بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی

2 - Transmission Electron Microscopy

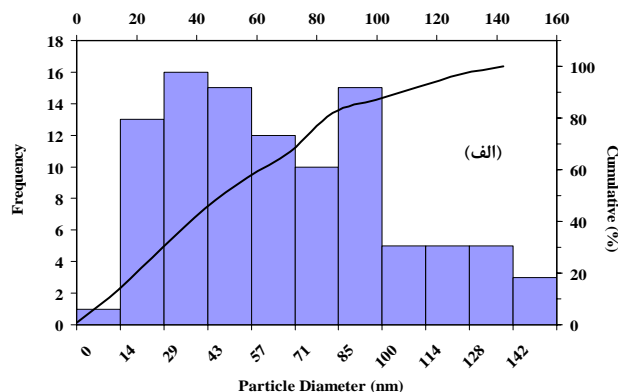
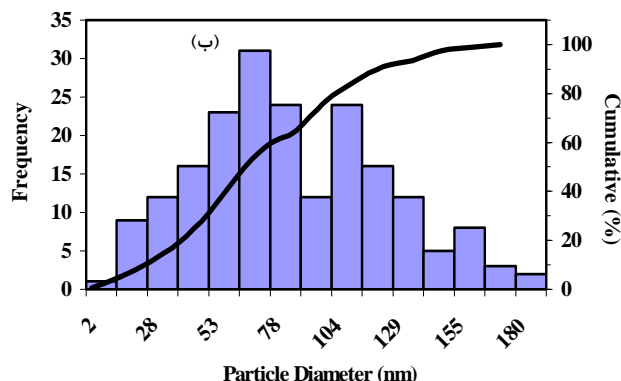
3 - X-Ray Diffraction

1 - Scanning Electron Microscopy

معین، از منبع معدنی آن، نیترات پتاسیم، KNO_3 ، استفاده گردید.



شکل ۱ - مشخصات نانو ذرات آهن و آهن/مس بر اساس (الف و ب): طیف XRD، (ج و د): تصویر SEM، (ه و ی): تصویر TEM و (د): توزیع فراوانی اندازه نانو ذرات بدست آمده بر اساس اندازه‌گیری قطر ۲۰۰ نانوذره



شکل ۲- توزیع فراوانی اندازه نانو ذرات (الف): آهن و (ب): آهن/مس بدست آمده بر اساس اندازه‌گیری قطر ۲۰۰ نانو ذره

تأثیر میزان پوشش‌دهی نانو ذرات Fe⁰ توسط Cu

سری اول آزمایشات مربوط به بررسی تأثیر میزان پوشش‌دهی نانو ذرات Fe⁰ توسط Cu در فرآیند احیاء نیترات در آب است. در این راستا، تأثیر درصد‌های وزنی (Cu/Fe⁰)، ۰، ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد (w/w) در مرحله پوشش‌دهی مورد توجه قرار گرفتند. به منظور تهیه نانو ذرات دو فلزی Fe/Cu با درصد‌های پوششی مختلف، تنها کافی است در مرحله دوم (مرحله پوشش‌دهی)، غلظت محلول حاوی Cu تغییر یابد. برای این منظور به ترتیب غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ mg Cu/L تهیه شدند و نانو ذرات بدست آمده از مرحله اول به این غلظت‌های افزوده شدند. منظور از صفر درصد پوشش‌دهی، استفاده از نانو ذرات Fe⁰ می‌باشد.

پس از تهیه نانو ذرات با درصد‌های پوششی مختلف، مقدار ۵۰ cc آب شرب با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول (۱) به درون چهار بطری ۱۰۰ cc ریخته و با افزودن KNO₃ غلظت نیترات در آب به ۲۰۰ mg I⁻¹ N رسانده شد. سپس مقدار ۵۰۰ mg از هر نانو ذره Fe/Cu به درون بطری‌ها اضافه شدند. با استفاده از پارافیلیم درب بطری‌ها مسدود و سپس بطری‌ها روی شیکر قرار داده شده و در زمان‌های مختلف حجم ۳ cc توسط سرنگ نمونه‌گیری و مطابق با آنچه که در بخش قبلی ارائه شد، غلظت نیترات نمونه‌ها بدست آمد. لازم به ذکر می‌باشد که pH محلول برابر با pH آب و تقریباً خنثی (6.9) می‌باشد. مدت زمان کل انجام آزمایش ۵۵۰ min بوده است. نتایج بدست آمده از این سری آزمایشات در شکل (۲) توسط نقاط ارائه شده است.

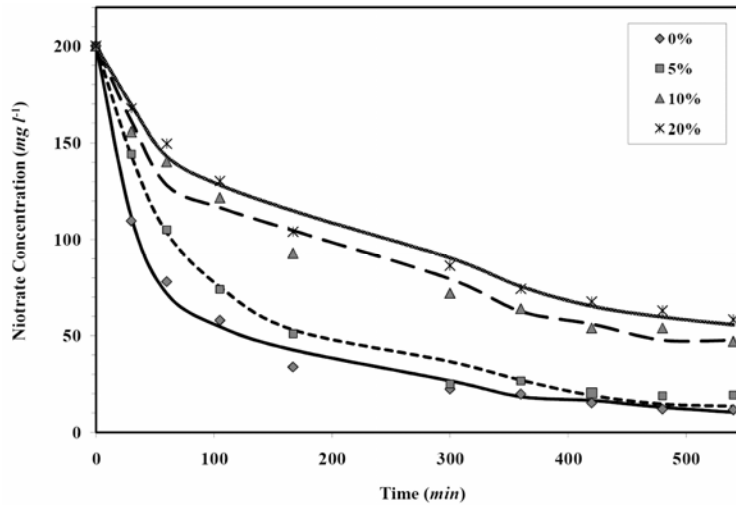
همانطور که مشاهده می‌شود، تغییرات حذف نیترات در طول زمان بصورت تقریباً نمایی کاهش پیدا می‌کند و در انتهای مدت زمان آزمایش به مقادیر تقریباً ثابتی می‌رسند. نکته قابل توجه اینکه نرخ احیاء نیترات توسط نانو ذراتی که درصد پوشش‌دهی آنها صفر و یا ۵

برای انجام آزمایشات، از بطری‌های پلاستیکی ۱۰۰ cc حاوی ۵۰ cc آب آلوده به نیترات مورد استفاده قرار گرفت. پس از تزریق مقدار معینی نانو ذرات دو فلزی (مقدار نانو ذرات مصرفی در بخش‌های بعد ارائه شده است) به آب آلوده، بطری‌ها بر روی دستگاه شیکر قرار داده شده و در فواصل زمانی معین، توسط سرنگ ۵ cc از بطری‌ها نمونه‌گیری انجام و سپس برای جداسازی ذرات جامد از نمونه، محلول نمونه‌گیری شده از کاغذ صافی عبور داده شده و توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مقدار جذب نمونه‌ها در طول موج ۴۱۰ nm اندازه‌گیری شدند. سپس با استفاده از منحنی کالیبراسیون دستگاه و با داشتن مقادیر جذب، غلظت‌های مربوطه محاسبه شدند. لازم به ذکر می‌باشد که یک سری آزمایش نیز در شرایط عدم حضور نانو ذرات، به منظور بررسی اثر جذب نیترات به دیواره پلاستیکی بطری‌ها انجام گرفت و اندازه‌گیری غلظت نیترات پس در پایان آزمایش، حاکی از عدم جذب نیترات به دیواره بطری‌ها می‌باشد.

جدول ۱- مقدار متوسط پارامترها کیفی آب شرب مورد استفاده در انجام آزمایشات

پارامتر کیفی	مقدار پارامتر
Total dissolved solids (mg/L)	563.00
Calcium (mg/L)	208.42
Magnesium (mg/L)	68.04
Potassium (mg/L)	74.30
Chloride (mg/L)	78.00
Carbonate (mg/L)	0.0
Bicarbonate (mg/L)	163.72
Sodium (mg/L)	25.87
PH	6.90
Nitrate (mg/L as N)	12.54

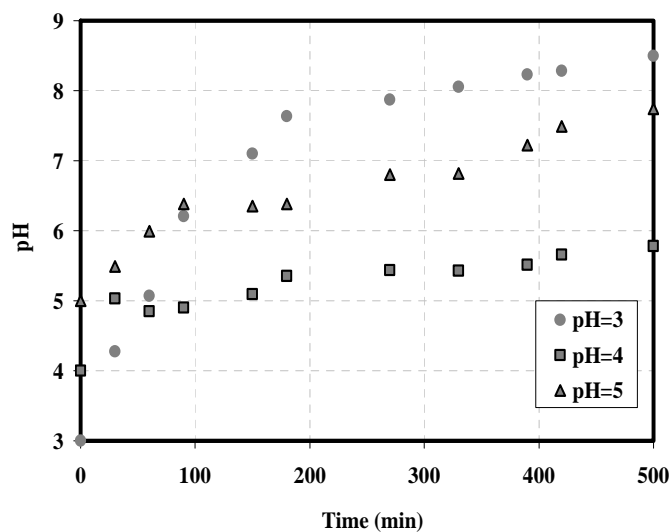
توجه اینکه مدل واکنش جنبشی احیاء نیترات توسط نانو ذرات در pH های مختلف اسیدی، نمی تواند توسط مدل مرتبه یک توصیف شود.



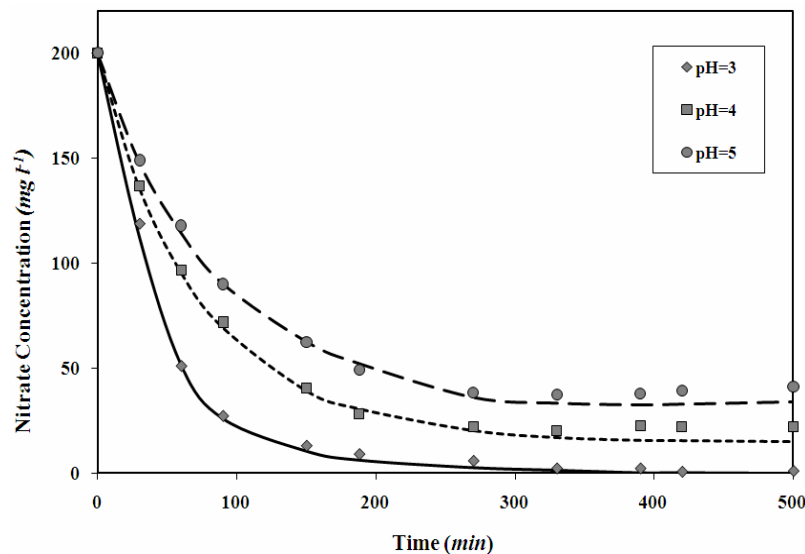
شکل ۳- نتایج حاصل از تأثیر میزان پوشش دهی نانو ذرات Fe⁰ توسط Cu (نقاط) و نتیجه مدل واکنش جنبشی برازش داده شده (خطوط)

جدول ۲- نتایج مدلسازی واکنش شیمیایی احیاء نیترات در درصدهای مختلف پوشش دهی Fe⁰ توسط Cu

معادله واکنش	R ²	مرتبه واکنش (n)	k _{obs}	درصد وزنی پوشش دهی (w/w)
$-\frac{d[NO_3^-]}{dt} = 0.0017 [NO_3^-]^{1.411}$	0.995	1.411	0.0017	0
$-\frac{d[NO_3^-]}{dt} = 0.0094 [NO_3^-]^{1.001}$	0.993	1.001	0.0094	5
$-\frac{d[NO_3^-]}{dt} = 0.0008 [NO_3^-]^{1.390}$	0.984	1.390	0.0008	10
$-\frac{d[NO_3^-]}{dt} = 0.0014 [NO_3^-]^{1.244}$	0.992	1.244	0.0014	15



شکل ۴- روند تغییرات pH محیط واکنش نسبت به pH اولیه محلول، طی فرآیند احیاء نیترات توسط نانو ذرات Fe/Cu



شکل ۴- نتایج حاصل از تأثیر اسیدپتیه محیط واکنش بر احیاء نیترات توسط ذرات Fe/Cu (نقاط) و مدل واکنش جنبشی برازش داده شده (خطوط)

دیگر) با غلظت 200 mg l^{-1} بررسی گردید. نتایج حاصل از انجام آزمایشات بصورت خلاصه در زیر ارائه شده است:

- از بین درصدهای وزنی صفر، ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد (Cu/Fe) که به منظور پوشش‌دهی بر روی نانو ذرات Fe^0 در نظر گرفته شده‌اند، پوشش‌دهی کمتر بنظر می‌رسد کارایی بالاتری در حذف نیترات داشته باشد. اما پژوهش‌های قبلی نشان دهنده جایجایی محدود (در حد چند سانتیمتر) نانو ذرات آهن فاقد پوشش در محیط متخلخل، می‌باشد که بایستی این نکته مهم را در کاربرد عملی (استفاده در فیلتر) این ذرات در نظر گرفت.

- میزان اسیدپتیه محیط واکنش نقش مهمی را در فرآیند حذف نیترات در آب بازی می‌کند به گونه‌ای که روند حذف نیترات زمانی که pH اولیه محلول برابر ۳ باشد، بیشتر از ۴ و ۵ می‌باشد.

- طی فرآیند احیاء نیترات توسط نانو ذرات Fe/Cu پیوسته H^+ مصرف و OH^- تولید می‌شود، لذا در طول انجام آزمایش pH دائماً افزایش می‌یابد.

- مدل واکنش جنبشی مرتبه یک نمی‌تواند فرآیند احیاء نیترات توسط نانو ذرات Fe/Cu را توصیف نماید.

جدول ۳- نتایج مدلسازی واکنش شیمیایی احیاء نیترات در pH مختلف

معادله واکنش	R^2	مرتبه واکنش (n)	k_{obs}	pH
$-\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = 0.0317 [\text{NO}_3^-]^{0.853}$	0.995	0.853	0.0317	3
$-\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = 0.0044 [\text{NO}_3^-]^{1.166}$	0.993	1.166	0.0044	4
$-\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = 0.0012 [\text{NO}_3^-]^{1.377}$	0.991	1.377	0.0012	5

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ابتدا نانو ذرات دو فلزی Fe/Cu با قطر متوسط 75 nm تهیه گردید و مشخصات مربوط به مرفولوژی نانو ذرات در قالب تصاویر SEM، TEM و طیف XRD ارائه گردید. دو سری آزمایشات در پژوهش حاضر انجام گرفت. در سری اول، اثر میزان پوشش‌دهی نانو ذرات Fe₀ توسط Cu و در سری دوم اثر pH محیط واکنش در فرآیند حذف نیترات در آب شرب (در حضور یون‌های

منابع

- Bachmat Y. 1994. Groundwater as part of the water system, In Ground Water Contamination and Control, ed. U. Zoller. Marcel Dekker, Inc, New York, 1438 p.
- Batchelor B., and Lawrence A.W. 1978. Autotrophic denitrification using elemental sulphur, J. Water Pollut. Control Fed. 50, pp. 1986–2001.
- Bouwer H. 1989. Agricultural contamination: problems and solutions. Water Environment and Technology, 10:

- 292-297.
- 4- Canter L.W., Knox R.C. 1986. Ground Water Pollution Control, Lewis Publishers, Chelsea, MI, p. 349.
 - 5- Choe S., Liljestrand H.M., and Khim J. 2004. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes, Applied Geochemistry, 19: 335-342.
 - 6- Clifford D., and Liu X. 1993. Ion exchange for nitrate removal, J. Am Water Works Assoc, 85: 135-142.
 - 7- Fennelly J.P., and Roberts A.L. 1998. Reaction of 1,1,1-trichloroethane with zero-valent metals and bimetallic reductants, Environ. Sci. Technol. 32, pp. 1980-1988.
 - 8- Huber D.L. 2005. Synthesis, properties and applications of iron nanoparticles, Small. 1(5):482-501. Review.
 - 9- Kanel S.R., Manning B., Charlet L., Choi H. 2007. Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. Environ. Sci. Technol., 39: 1291-1298.
 - 10- Kapoor A., and Viraraghavan T. 1997. Nitrate removal from drinking water-Review. J. Environ. Eng.-ASCE, 123(4), 371-380.
 - 11- Keeney D.R., and Follet R.F. 1991. Managing nitrogen for groundwater quality and farm profitability: overview and introduction. In: R.F. Follet, D.R. Keeney and R.M. Cruse, Editors, Managing Nitrogen for Groundwater Quality and Farm Profitability, ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI, pp. 1-7.
 - 12- Kielemoes J., de Boever P., Verstraete W. 2000. Influence of denitrification on the corrosion of iron and stainless steel powder. Environ. Sci. Technol. 34, 663-671.
 - 13- Liou Y.H., Lo S.L., Lin Ch.J., Kuan W.H., and Weng Sh.Ch. 2005. Chemical reduction of an unbuffered nitrate solution using catalyzed and uncatalyzed nanoscale iron particles, Journal of Hazardous Materials, 127: 102-110.
 - 14- Nurmi J.T., Tratnyek P.G., Sarathy V., and Baer D.R., Amonette J.E., Pecher K., Wang C., Linehan J.C., Matson D.W., Penn R.L., Driessen M.D. 2005. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. Environ. Sci. Technol., 39: 1221-1230.
 - 15- Phenrat T., Saleh N., Sirk K., Tilton R.D., and Lowry G.V. 2007. Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. Environ. Sci. Technol., 41: 284-290.
 - 16- Choe S., Y.Y. Chang K.Y., and Hwang J.Kh. 2000. Kinetic of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron, Chemosphere 41: 1307-1311.
 - 17- Taipei Veterans General Hospital, http://www.vghtpe.gov.tw/_tcfund/information/200106017.htm
 - 18- Tratnyek P.G., Scherer M.M., Johnson T.J., and Matheson L.J. 2003. Permeable reactive barriers of iron and other zero-valent metals. In: Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications; Tarr, M. A., Ed.; Marcel Dekker: New York; 371-421.
 - 19- Vance D. 2005. Nanotechnology for Hazardous Waste Site Remediation, Technical Workshop Washington DC October 20-21.
 - 20- Wang W., Zhang J., Li T., Zhang H., and Gao S. 2006. Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol-water solution for nitrate removal, Chemosphere 65: 1396-1404.
 - 21- Wang C.B., and Zhang W.X. 1997. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, Environ. Sci. Technol. 31: 2154-2156.
 - 22- Westerhoff P., and James J. 2003. Nitrate removal in zero-valent iron packed columns, Water Research, 37: 1818-1830.
 - 23- Huang Y.H., and Zhang T.C. 2002. Kinetics of nitrate reduction by iron at near neutral pH, J. Environ. Eng. 128: 604-611.
 - 24- Yang G.C.C., and Lee H.L. 2005. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways. Water Research, 39: 884-894.
 - 25- Zhang, W.X. 2003. Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. J. Nanopart. Res., 5: 323-332.



Laboratory Investigation of Nitrate Reduction In Water Using Fe/Cu Nano Particles

S.M. Hosseini^{1*} - M. Kolghi² - B. Ataie Ashtiani³ - M.M. Bagheri Mohagheghi⁴

Received: 19-1-2010

Accepted: 24-10-2010

Abstract

The aim of this study is laboratory investigation of nitrate reduction in water using *Fe/Cu* nano particles. In this regards, nano Fe^0 (54 ± 4 nm) and *Fe/Cu* particles (75 ± 3 nm) was synthesized and characterized by X-ray diffraction pattern (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) photographs. The effects of coating load of nano- Fe^0 by *Cu* (0, 5, 10, 15 and 20 % Cu/Fe^0 w/w) in nitrate reduction process and chemical reaction modeling of nitrate degradation were carried out in batch experiments. In addition, the effect of initial acidity of solvent ($pH= 3, 4, \text{ and } 5$) were investigated on the rate of nitrate reduction in which the initial nitrate-N concentration of solution was 200 mg l^{-1} . All experiments have been carried out in presence of different ions in water. Results indicated that applying only 5% w/w of *Cu* has higher efficiency in the long-term degradation of nitrate-N. Also, less initial pH of solvent results more removal rate of nitrate. Chemical reaction modeling indicated that process of nitrate-N reduction by bimetallic *Fe/Cu* nano particles didn't follow by first order reaction model.

Keywords: Nitrate Reduction, Bimetallic Nano Particles, Domestic Water, Fe/Cu Particles, Chemical Reactions

1,2- PhD Student and Associated Professor, Department of Irrigation and Reclamation Engineering, Agriculture Faculty, University of Tehran

(*-Corresponding Author Email: smhosseini@ut.ac.ir)

3- Professor, Department of Civil Engineering, Sharif University of Technology, Tehran

4- Assistant Professor, Department of Physics, University of Basic Sciences, Damghan