

بررسی حذف درجای MTBE و بنزن از آب‌های زیرزمینی جنوب تهران در مقیاس پیلوت آزمایشگاهی از طریق اکسیداسیون شیمیایی با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده

علی بریانی*^۱، علیرضا پرداختی^۲، مجتبی اردستانی^۳، سیما امینی^۴

۱. کارشناس ارشد مهندسی محیط‌زیست - منابع آب، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران
۲. استادیار گروه مهندسی محیط‌زیست و رئیس آزمایشگاه دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران
aparda@yahoo.com
۳. دانشیار گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران
ardestan@ut.ac.ir
۴. کارشناس ارشد شیمی تجزیه و کارشناس مسئول آزمایشگاه دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران
simaamini@ut.ac.ir

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۲/۱۲/۱۱

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۲/۲/۱۶

چکیده

در این تحقیق، برای بررسی حذف درجای MTBE و بنزن از آب زیرزمینی، آزمایش‌هایی در ستون خاک یک‌بُعدی با شرایط فیزیکی و شیمیایی مشابه منطقه مطالعاتی ترتیب داده شد. با توجه به شرایط طبیعی محدودکننده محیط، یعنی ریزدانه‌بودن آبخوان، نفوذپذیری پایین، محدوده pH خنثی و بالابودن عوامل مزاحم مثل یون‌ها و سایر مواد آلی، برای حذف آلاینده‌های مورد هدف به روش اکسیداسیون شیمیایی، از واکنش فنتون (H_2O_2/Fe) و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده (S-NZVI) به‌منزله کاتالیزور استفاده شد. طبق نتایج این تحقیق، برای حذف غلظت‌های حدود 2 mg/L MTBE و 1 mg/L بنزن در آب زیرزمینی، غلظت‌های بهینه S-NZVI و هیدروژن پراکسید در شرایط محیطی شبیه‌سازی شده در پیلوت به ترتیب برابر 300 mg/L و 1500 mg/L به دست آمد که به حذف ۷۸ درصد MTBE و ۸۷ درصد بنزن منجر شد. غلظت محصولات جانبی خطرناک تولید شده یعنی استون و TBA، پس از اتمام زمان واکنش (به طور میانگین کمتر از $0/1\text{ ppm}$) نشان داد که عملیات پالایش از این لحاظ با مشکلی روبه‌رو نیست. برای کم کردن اثر عملیات در کاهش نفوذپذیری، همچنین افزایش بازدهی سیستم یا کاهش مصرف نانوذرات آهن به اسیدی کردن محیط واکنش اقدام شد تا جایی که با ایجاد شرایط $pH=3/2$ ، بازده حذف ۹۰ درصد برای MTBE و ۹۶ درصد برای بنزن محاسبه شد. علاوه بر این، میزان تأثیر یون‌های مزاحم در کاهش کارایی سیستم حذف، حداکثر حدود ۱۵ درصد به دست آمد.

کلیدواژه

آب زیرزمینی، بنزن، جنوب تهران، فنتون، متیل ترشیو بوتیل اتر (MTBE)، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده.

۱. سرآغاز

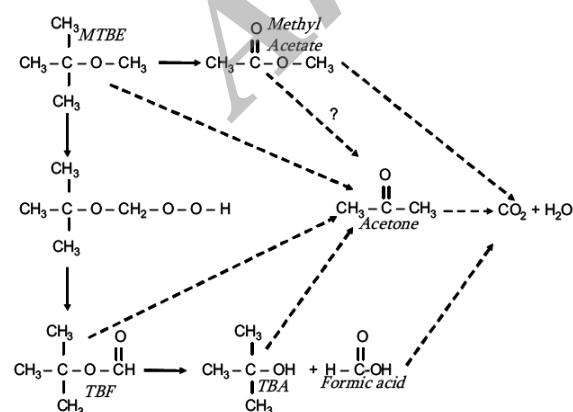
شاخه‌ای، ۲۰ درصد سیکلوآلکان‌ها و ۲۵ درصد ترکیبات آروماتیک‌اند (BTEX: بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، زایلن‌ها) و درصد باقی‌مانده شامل افزودنی‌هایی برای افزایش عدد اکتان بنزین است (Energy Information Administration, Petroleum, 1999).

مواد اکسیژن‌زا که در فرمول شیمیایی خود حاوی اکسیژن‌اند، معمولاً برای بالابردن عدد اکتان بنزین، سوختن

به طور کلی، مشتقات نفتی در سه گروه دسته‌بندی می‌شوند: ۱. سوخت‌ها؛ ۲. حلال‌ها و روغن‌ها و ۳. مواد اولیه صنایع پتروشیمی. سوخت‌ها به ویژه بنزین بیش از ۴۰ درصد از این محصولات را به خود اختصاص داده است. بنزین مخلوطی از هیدروکربن‌هایی با تعداد اتم کربن بین ۵ تا ۱۲ است که تقریباً ۴۰ درصد از آن‌ها آلکان‌های خطی و

را از نظر ریسک سرطانی و خطرهای غیرسرطانی بر سلامت (جزو مواد کلاس A: سرطان‌زا برای انسان) موجب خواهند شد. آثار بلندمدت سمیت این ترکیبات به اثبات رسیده است. بنزن بر سیستم اعصاب مرکزی اثر سوء شدیدی می‌گذارد و در انسان به سرطان خون منجر می‌شود. و نیز به علت حلالیت زیاد در آب (اما کمتر از MTBE) قادر به راه‌یابی و انتقال به منابع آب زیرزمینی است.

به علت محدودیت‌های روش‌های مرسوم پالایش آب‌های زیرزمینی (از قبیل سیستم پمپ و تصفیه، هواافشانی و کار گذاشتن صفحات متخلخل واکنش‌گر)، در سال‌های اخیر روش اکسیداسیون شیمیایی درجا (ISCO) به صورت تزریق مستقیم عوامل واکنش به پلوم آلودگی آب زیرزمینی، به یکی از روش‌های جذاب برای حذف آلاینده‌های آلی از آبخوان مبدل شده است (Liang, et al., 2011). از میان روش‌های اکسیداسیون شیمیایی درجا با استفاده از اکسیدان‌هایی مثل هیدروژن پراکسید (H_2O_2)، پرمنگنات (MnO_4^-)، پرسولفات ($S_2O_8^{2-}$) و ازن (O_3)، واکنش‌گر فنتون (H_2O_2/Fe^{2+}) به صورت مخلوطی از هیدروژن پراکسید و یون آهن به‌منزله کاتالیست، از کارآمدترین روش‌هاست (Wibowo, et al., 2007) که در این تحقیق استفاده شده است.



شکل ۱. مسیر پیشنهادی تخریب MTBE طی فرایند اکسیداسیون شیمیایی (فلش‌های تو پُر، نشان‌دهنده مسیرهای غالب و فلش‌های بریده بریده نشان‌دهنده مسیرهای غیرمستقیم است)

(Burbano, et al., 2002; Huang, et al., 2002)

بهتر و در نتیجه تولید مونواکسید کربن کمتر، به بنزن افزوده می‌شوند. در بسیاری کشورها از جمله ایران، برای این منظور و به علت ارزان‌بودن، تولید و حمل و نقل آسوده، واکنش‌پذیری کم در شرایط استاندارد و سایر ویژگی‌های مطلوب آن اغلب از متیل ترشیو بوتیل اتر (MTBE) (۸۰ درصد) استفاده می‌شود (Squillace, et al., 1995). MTBE دارای حلالیت بالا در آب (mg/L ۵۱۰۰۰)، مقدار پایین ثابت قانون هنری ($۰/۱۲ - ۰/۰۲۴$ در ۲۵ درجه سانتی‌گراد)، ضریب جذب کم به ذرات خاک ($K_{ow}=1/2$ در ۲۵ درجه سانتی‌گراد) و زیست تخریب‌پذیری کمتر نسبت به سایر ترکیبات بنزین است (ITRC, 2005). بنابراین، به راحتی می‌تواند از خاک عبور کند، در آب‌های زیرزمینی تجمع یابد یا همراه جریان‌های زیرزمینی در محیط‌زیست پخش شود. تا به حال گزارش‌های متعددی از وجود MTBE در آبخوان مناطقی که این ماده به صورت گسترده به کار می‌رود، منتشر شده است. در بسیاری از کشورها ریخت و پاش‌های غیرعمدی محصولات حاوی MTBE و BTEX از خطوط لوله انتقال و تانک‌های ذخیره روزمینی و زیرزمینی دلایل عمده آلوده‌شدن آب‌های زیرزمینی به این مواد است. MTBE به علت ایجاد مشکلات طعم و بو در آب، احتمال ایجاد ریسک سرطان و خطرهای غیرسرطانی بر سلامتی (جز مواد کلاس C: احتمالاً سرطان‌زا برای انسان) (U.S. EPA, 1994 & 1997)، مورد توجه بسیاری از کشورها قرار گرفته است به طوری که با تدوین استانداردهایی، کاربرد این ماده را بسیار محدود یا به کلی ممنوع کرده‌اند. سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (U.S. EPA) آستانه این ماده در آب را برابر $۴۰ - ۲۰ \mu g/L$ و ایالت کالیفرنیا $۱۳ \mu g/L$ اعلام کرده‌اند.

بنزن به‌منزله یکی از مواد سمی، خطرناک و سرطان‌زا شناخته شده است. سازمان بهداشت جهانی (WHO) برای بنزن آستانه $۱۰ \mu g/L$ را در آب آشامیدنی در نظر گرفته است. ترکیبات آروماتیک نفتی شامل بنزن، مشکلات زیادی

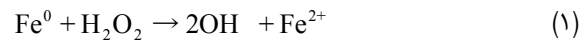
در سیستم پالایش درجا با فرایند فنتون، آهن می‌تواند به‌مثابه یک کاتالیست از منابع گوناگونی تأمین شود که این منابع عبارت‌اند از: آهن بومی (آهن طبیعی محلول در آب زیرزمینی)، نمک‌های آهن دوظرفیتی (Fe^{2+}) مثل سولفات آهن ($FeSO_4$) و آهن صفرظرفیتی که خود شامل پودر آهن صفرظرفیتی (micro-ZVI) و نانوذرات آهن صفرظرفیتی (NZVI) است.

با آنکه آهن چهارمین عنصر فراوان در پوسته زمین است، آهن بومی در اکثر مناطق به شکل نهشته‌های کریستالی و آمورف اکسید آهن است که به علت غیرمحلول بودن، برای واکنش با H_2O_2 در دسترس نیست؛ مگر در آب زیرزمینی منطقه خاصی که حاوی آهن محلول بسیاری باشد.

تزریق نمک‌های آهن دوظرفیتی از رایج‌ترین روش‌ها برای تأمین آهن است، اما این یون‌ها در محیط زیرزمینی نسبت به واکنش‌های بسیار آسیب‌پذیرند. یون‌های Fe^{2+} می‌توانند تشکیل کمپلکس بدهند و با اکسیداسیون به یون‌های کم‌حل‌پذیر Fe^{3+} تبدیل شوند و رسوب دهند که همه به از تحرک افتادن و کم‌شدن میزان انتقال و پخشودگی آن‌ها در آبخوان منجر می‌شوند.

آهن صفرظرفیتی (Fe^0) یا ZVI نیز در شرایط خاص زمین‌شناسی و زیست‌محیطی به صورت طبیعی شکل می‌گیرد، اما به علت واکنش‌پذیری بالای آن به ندرت در سطح زمین یافت می‌شود (Cundy, et al., 2008). ZVI از گذشته در سیستم‌های PRB برای پالایش آب‌های زیرزمینی کاربرد داشته است. Fe^{2+} مورد نیاز در فرایند فنتون قبل از اینکه بخواهد با تشکیل رسوبات ته‌نشین شود، به صورت مداوم (نه مثل نمک‌های آهن به صورت یک باره) از ZVI تولید می‌شود و بنابراین پس از واکنش با H_2O_2 ، OH^{\bullet} به صورت مداوم در محیط تشکیل خواهد شد (Bergendahl and Theis, 2004). این موضوع فرصت بیشتری برای پخش شدن آهن در آبخوان و در نتیجه شعاع اثر (RIO) بیشتری فراهم می‌کند. همچنین، ZVI می‌تواند

در فرایند فنتون، هیدروژن پراکسید از طریق کاتالیست‌های مختلفی از قبیل یون‌های آهن دوظرفیتی می‌تواند واکنش دهد و موادی با پتانسیل اکسایش-کاهش بیشتری به نام رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل (OH^{\bullet}) تولید کند:



رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل در فرایند اکسیداسیون فنتون قادرند ترکیبات آلی را به مواد آلی ساده‌تر و کم‌خطرتر تجزیه کنند. محصولات نهایی در این فرایند آب و دی اکسید کربن خواهند بود. برای مثال، مسیر پیشنهادی تخریب MTBE از طریق این رادیکال‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

با آنکه پتانسیل اکسایش-کاهش (ORP) رادیکال هیدروکسیل بیشتر از سایر اکسیدان‌هاست، پارامترهای بااهمیت دیگری نیز در موفقیت فرایند پالایش درجا دخیل‌اند (ITRC, 2005). در مقیاس کوچک شاید سینتیک و سرعت واکنش مهم‌ترین عوامل باشند، اما واکنش‌هایی که بر اساس مقادیر ORP در تئوری انجام می‌شوند، ممکن است تحت شرایط منطقه عملیات، غیرعملی باشند. میزان پیشرفت واکنش‌های اکسیداسیون به پارامترهای فیزیکی-شیمیایی آبخوان نیز بستگی دارد. پس پارامترهایی از قبیل دما، pH، سطح غلظت آهن محلول آب زیرزمینی، غلظت اولیه آلاینده‌های مورد هدف، ناخالصی‌ها و عوامل مزاحم سیستم مثل یون‌ها و سایر مواد آلی طبیعی باید همزمان بررسی و پایش شوند. زمانی که اکسیدان بتواند در سطح وسیع و به اندازه کافی با مولکول‌های آلاینده در تماس باشد، تجزیه و پالایش کارآمد خواهد بود. حتی اکسیدان‌های با ORP کمتر به علت واکنش‌پذیری کندتر، پایداری بیشتر و انتقال بیشتر در محیط زیرزمینی، می‌توانند موفق‌تر عمل کنند (ITRC, 2005). از این رو مشخصات ژئولوژی و هیدروژئولوژی، نمودارهای پخشودگی آلاینده‌ها و دیگر عوامل مؤثر در آبخوان باید قبل از طراحی سیستم ISCO شناسایی و در نظر گرفته شوند.

نشاسته، صمغ گوار، آلگینیت (alginate) و اسپارتام (aspartame)، مواد آلی طبیعی مثل اسید هیومیک، کربوکسی متیل سلولز (CMC)، کیتوسان (chitosan)، میکرو امولسیون‌های پایه روغنی و انواع سورفکتانت‌های آنیونی، کاتیونی و غیر یونی (amphiphilics) اشاره کرد (Kustov, et al., 2009). طبق آزمایش‌های ستون خاک که برای ارزیابی توانایی انتقال این نانوذرات پایدار شده در محیط زیرزمینی و تحت شرایط مختلف انجام شده است، میزان جذب نانوذرات به دانه‌های خاک به طور میانگین ۲ تا ۴ برابر و بسته به نوع پوشش تا ۹ برابر کاهش داشته است (Saleh, et al., 2007).

بر اساس مطالب پیشین، این تحقیق به بررسی پالایش درجای آب زیرزمینی آلوده از طریق اکسیداسیون فتون با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده (S-ZVI) می‌پردازد که هدف دستیابی به بازدهی و شعاع تأثیر (ROI) بیشتر، به خصوص در شرایط آبخوان منطقه مطالعاتی است. در این تحقیق MTBE و بنزن به منزله آلاینده‌های مورد هدف در نظر گرفته شدند. به نظر می‌رسد پلوم آلاینده‌های هیدروکربنی مورد هدف پس از تزریق عوامل واکنش به چاه‌های طراحی شده (پایلوت شبیه‌سازی شده) در محیط زیرزمینی به صورت شیمیایی تجزیه پذیر باشند. موضوعات اصلی تحت بررسی در این تحقیق عبارت‌اند از: ۱. ارزیابی، امکان‌سنجی و اثربخشی کاربرد S-NZVI به منزله کاتالیست در سیستم ISCO برای کنترل آلاینده‌های مورد هدف؛ ۲. تعیین مقادیر بهینه عوامل واکنش سیستم ISCO یعنی H_2O_2 و S-NZVI و در برخی موارد pH مورد نیاز؛ ۳. تعیین سطوح برخی محصولات جانبی خطرناک واکنش شامل ترشیو بوتیل الکل (TBA) و استون در شرایط شبیه‌سازی شده منطقه و ۴. ارزیابی اثر شرایط فیزیکی - شیمیایی آب زیرزمینی در بازدهی عملیات پالایش. برای بررسی این موارد آزمایش‌هایی روی ستون خاک با شرایط شبیه‌سازی شده منطقه مورد مطالعه صورت گرفت.

موجب کاهش مصرف H_2O_2 حتی به نصف شود (شاه‌منصوری، ۱۳۸۵).

به طور کلی، استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (NZVI) به جای ذرات پودری ZVI، می‌تواند مصرف آهن را کاهش دهد و از نظر بازدهی و اقتصادی در عملیات پالایش مفید واقع شود. با وجود آنکه تا به حال NZVI به علت خصوصیات فیزیوشیمیایی منحصر به فردش در بسیاری از پروژه‌های پالایش آب‌های زیرزمینی به کار رفته است، اما این ماده به غیر از واکنش‌پذیری بالا با آلاینده‌های هدف، به سرعت با عوامل محیطی اطرافش مثل اکسیژن محلول (DO)، آب و سایر مواد غیرهدف نیز واکنش می‌دهد و به اشکال پایدار تبدیل می‌شود. این بدین معناست که NZVI قبل از تماس با مواد مورد هدف می‌تواند واکنش‌پذیری خود را تا حد زیادی از دست بدهد. عوامل گوناگونی می‌توانند به چسبیدن و کلوخه شدن ذرات NZVI به یکدیگر یا به سایر اجزای محیطی منجر شوند که موارد زیر را شامل می‌شوند: غلظت اولیه NZVI، اندرکنش‌های مغناطیسی کلوئیدی، گستردگی اندازه و زتا پتانسیل (Zeta) نانوذرات (Phenrat, et al., 2009). زتا پتانسیل ذرات نیز خود به غلظت یونی و pH آب زیرزمینی بستگی دارد (Saleh, et al., 2008). توده‌ای شدن سریع و چسبیدن نانوذرات به دانه‌های خاک در آبخوان موجب کاهش شدید سطح ویژه و پخشودگی نانوذرات در محیط زیرزمینی، همچنین گرفتگی خلل و فرج و کاهش نفوذپذیری آبخوان می‌شود (Phenrat, et al., 2008; Saleh, et al., 2007). بنابراین، برای غلبه بر این مشکلات روش‌هایی برای پایدارسازی و اصلاح سطح نانوذرات به وجود آمده است. پایدارسازی الکترواستاتیکی (electrostatic stabilization) و استری (steric repulsion)، شارژ سطحی ذرات را بالا می‌برد و اندرکنش میان سطح بسیار فعال ذرات برهنه NZVI را با شرایط ژئوشیمیایی محیط کاهش می‌دهد (He, et al., 2007). برای ساخت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده (S-NZVI) تا به حال پایدارکننده‌های مختلفی شناخته شده‌اند که می‌توان به پلیمرهای آبدوست (از قبیل

غلظت‌های پایین آهن بومی محلول در آب زیرزمینی و غلظت‌های بالای عوامل مزاحم ISCO مثل یونها و سایر مواد آلی، برای انجام عملیات حذف به یک فرایند قوی و در عین حال پایدار و بادوام نیاز است تا به میزان پخشودگی و بازدهی کافی دست یافت. بنابراین، در این تحقیق، فرایند فتون (H_2O_2/Fe) با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده (S-NZVI) به کار گرفته شد. در واقع، به علت عمر کوتاه و انتقال‌پذیری کم ذرات NZVI برهنه، S-NZVI برای پالایش انتخاب شد.

جدول ۱. مشخصات کیفی آب زیرزمینی منطقه

۲/۵-۳	K^+ (mg/L)	کاتیون‌ها
۱۶۰-۲۳۰	Na^+ (mg/L)	
۶۰-۷۵	Mg^{2+} (mg/L)	
۱۵۰-۲۰۰	Ca^{2+} (mg/L)	
<۰/۰۵	Dissolved Iron (mg/L)	
≈۰	CO_3^{2-} (mg/L)	آنیون‌ها
۳۷۵-۴۰۰	HCO_3^- (mg/L)	
۲۷۵-۳۰۰	Cl^- (mg/L)	
۵۰۰-۵۵۰	SO_4^{2-} (mg/L)	
۱	NO_3^- (mgN/L)	
۴	NO_2^- (mgN/L)	
<۰/۵	PO_4^{3-} (mg/L)	
۵۰۰-۶۰۰	TH (mgCaCO ₃ /L)	سایر
۶/۵-۷/۵	pH	پارامترها
۱۷۰۰-۱۹۰۰	TDS (mg/L)	
۲۵۰۰-۲۸۰۰	EC (μS/cm)	
<۵	DO (mg/L)	
۲۰	Temp. (°C) (ave.)	
۲	MTBE (average) (mg/L)	آلاینده‌ها
۱	BTEX (average) (mg/L)	

۳. مواد و روش‌ها

۱.۳. مواد آزمایش

برای شبیه‌سازی شرایط کیفی آب زیرزمینی منطقه، MTBE (مخصوص کروماتوگرافی گازی، مرک و آلمان) و BTEX (مرک، آلمان) به منزله مواد آلی آلاینده افزوده شدند، اما فقط MTBE و بنزن آلاینده‌های مورد هدف در این تحقیق بودند. برای تأمین یونها از منیزیم سولفات ۷ آبه، سدیم بی‌کربنات، کلسیم کلراید ۲ آبه و سدیم سولفات و برای

۲. منطقه مورد مطالعه

آبخوان مورد مطالعه در این تحقیق در جنوب تهران و بین دو عرض جغرافیایی ۳۹۳۵۰۰۰ و ۳۹۲۸۰۰۰ و دو طول جغرافیایی ۵۴۲۰۰۰ و ۵۳۵۰۰۰ در دستگاه مختصات UTM است. از سطح زمین تا عمق تقریباً ۳۰ متری زیر زمین، خاک از ذرات ریزدانه با مناطق سیلنتی و رسی تشکیل شده است. در زیر این لایه تا عمق ۶۰ متری، نهشته‌های سیلابی و رودخانه‌ای شامل ذرات ناهمگن شن و ماسه از ریز تا درشت با مخلوطی از سیمان سیلنتی و رسی دیده می‌شود. نوع آبخوان عمدتاً از نوع آزاد و عمق آب زیرزمینی به طور میانگین برابر ۲۰ متر از سطح زمین است. ضریب نفوذپذیری به طور میانگین بین 10^{-3} و 10^{-5} سانتی‌متر بر ثانیه است. این منطقه شامل یک شهر (باقرشهر)، ۹ روستا (اسماعیل‌آباد، عظیم‌آباد، خیرآباد، قوچ‌حصار، ده‌خیر، دورسون‌آباد، مفتون، قمصر و ده‌نو)، تعداد زیادی دامداری، نواحی صنعتی از قبیل پالایشگاه نفت تهران (TORC) و صنایع مربوطه، همچنین زمین‌های کشاورزی بسیاری است. طبق گزارش‌های فنی تهیه‌شده از سوی کمیته بررسی آلودگی‌های نفتی پالایشگاه نفت تهران، نشت از لوله‌های انتقال، مخازن ذخیره روزمینی و زیرزمینی و پوندهای تبخیر فاضلاب‌های نفتی، منابع اصلی آلودگی آب‌های زیرزمینی منطقه به MTBE و BTEX است. شهرها و روستاهای اطراف TORC، مقدار زیادی از آب مصرفی روزانه و نیاز آبیاری زمین‌های کشاورزی خود را از چاه‌ها و قنات‌های حفرشده در این منطقه آلوده تأمین می‌کنند (Idemitsu, 2003). در سال‌های اخیر استفاده از روش‌های حفاظتی به علت سطوح بالای آلودگی در این منطقه ضرورت پیدا کرده است.

جدول ۱ محدوده میانگینی از مشخصات کیفی آب زیرزمینی منطقه را که سازمان مدیریت منابع آب ایران در سال‌های اخیر تهیه کرده است، نشان می‌دهد.

بر اساس شرایط طبیعی منطقه مطالعاتی یعنی آبخوان ریزدانه با نفوذپذیری نسبتاً کم، ظرفیت بافری بالا،

خاک مورد نظر، هر لایه با ضخامت ۱۰cm، پنج مرتبه از طریق پیستون ۶۵۰gr که از ارتفاع ۱۰cm رها می‌شود، در سیلندر کوبیده می‌شود. همه آزمایش‌ها در سیلندرهایی از جنس پلکسی - گلاس با طول ۳۵cm و قطر داخلی ۵cm انجام شد. در بالای هر ستون خاک یک لایه ۳ سانتی متری از ماسه تمیز قرار داده شد تا محلول آب آلوده و سوسپانسیون S-NZVI در بالای ستون به صورت یکنواخت پخش شود و نفوذ یابد.

برای دستیابی به خاک تمیز از نظر مواد آلی و یونی، قبل از آغاز هر آزمایش، ستون خاک ابتدا با محلول اسیدکلریدریک ۱ میلی‌مولار به حجم ۱۰ برابر حجم تخلخل ستون (۱۰PV) (۶ ساعت جریان در شرایط آزمایش) و آب مقطر به حجم ۵PV-۴ (۳ ساعت جریان) شسته شد. پس از انجام فرایند آماده‌سازی، غلظت‌های یونی در آب خروجی از ستون به زیر ۱۰mg/L رسید. غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌ها به جز کربنات و بی‌کربنات با استفاده از یون کروماتوگرافی (761 compact IC-metrohm) و یون‌های کربنات و بی‌کربنات به روش تیتراسیون اندازه‌گیری شد.

همچنین، قبل از هر آزمایش، سیلندر، لوله‌های رابط و مخازن آب آلوده، محلول H₂O₂ و سوسپانسیون S-NZVI با آب مقطر شسته و به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شد.

۵. آزمایش‌های پایلوت

برای هر بار آزمایش یک ستون خاک جدید طبق آنچه در بخش قبل توضیح دادیم، آماده می‌شد. برای شبیه‌سازی کیفی آب زیرزمینی از جدول ۱ استفاده شده است. بنابراین، نمک‌ها، MTBE، BTEX، اسید سولفوریک یا سود سوزآور طوری به آب مقطر افزوده شدند که برای هر مخزن بتوان به شرایط ذکر شده در جدول ۲ دست یافت. همچنین، جدول ۲، غلظت‌های بالای ستون خاک را پس از مخلوط شدن محتوای سه مخزن با یکدیگر نشان می‌دهد. قبل از آغاز زمان واکنش، آب آلوده با غلظت‌های اولیه

تنظیم pH از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید (مرک و آلمان) استفاده شد. هیدروژن پراکسید (با خلوص ۳۵ درصد، مرک و آلمان) نیز به منزله اکسیدان و تولیدکننده رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل به کار رفت.

S-NZVI یا سوسپانسیون پایدار نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده (حاوی ۱۳ درصد نانوذرات و با نام تجاری «NANOIFER 25S») که از شرکت NANOIRON در جمهوری چک تهیه شد، در آزمایش‌ها به منزله کاتالیست به کار رفت. اجزای تشکیل‌دهنده این سوسپانسیون بدون در نظر گرفتن ماندگاری (aging) محصول شامل ۱۴-۱۸ درصد NZVI، ۲-۶ درصد Fe₃O₄، ۰-۱ درصد کربن، ۳ درصد سورفکتانت و ۷۷ درصد آب است. اصلاح سطحی نانوذرات این محصول به وسیله مخلوطی از پایدارکننده‌های زیست‌تخریب‌پذیر آلی و معدنی صورت گرفته است که به کم‌کلوخه‌ای شدن و چسبندگی پایین به دانه‌های خاک و در عین حال واکنش‌پذیری بالای ذرات منجر می‌شود. این محصول برای مقاصد تصفیه در جای آب زیرزمینی که به انتقال‌پذیری مناسب نانوذرات در محیط نیاز دارد، طراحی شده است.

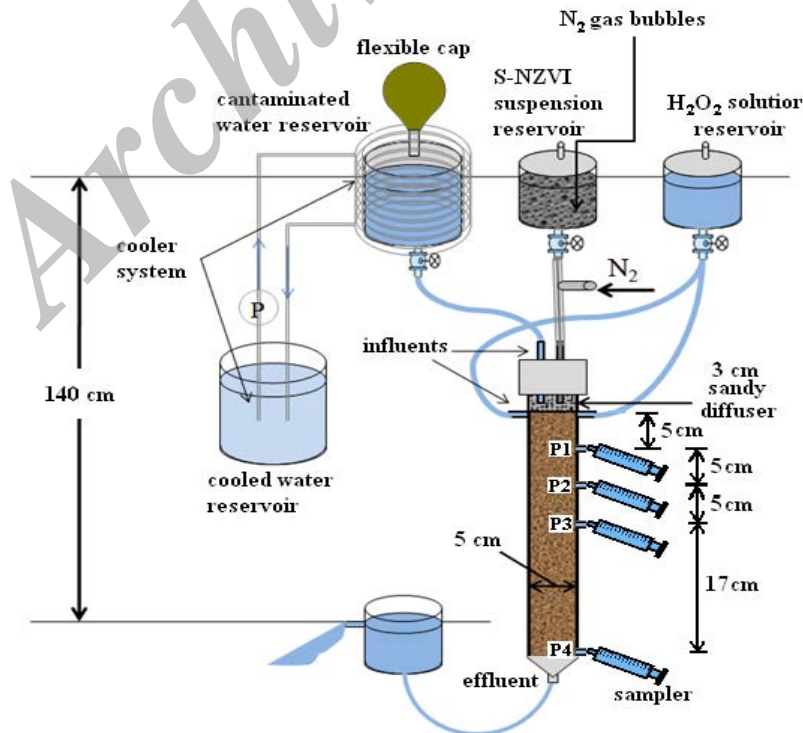
۴. آماده‌سازی پایلوت و ستون خاک

ستون خاک به صورت مخلوطی از ماسه غیریکنواخت، سیلت و رس (۵۰ درصد ماسه ریزدانه و ۵۰ درصد سیلت و رس کم‌خمیری) شبیه‌سازی شد که طبق سیستم طبقه‌بندی یونیفاید، خاک از نوع «SM» بوده و با گستردگی اندازه ذرات به قرار زیر: $D_{80} = 0.6 \text{ mm}$, $D_{max} = 1.2 \text{ mm}$, $D_{60} = 0.15 \text{ mm}$, $D_{50} = 0.074 \text{ mm}$ و $D_5 = 0.006 \text{ mm}$ سایر مشخصات فیزیکی خاک به شرح زیر است:

دانسیتة حجمی $\rho_b = 1.6 \text{ g/cm}^3$ ، دانسیته ذرات g/cm^3 $\rho_s = 2.7$ و درجه پوکی $n = 0.38$. برای رسیدن به ضریب نفوذپذیری (k) برابر 0.01 cm/s با استفاده از روش هد افتان، استاندارد برای نحوه کوبش خاک شبیه‌سازی شده تعریف شد: پس از افزودن ۱۵۰mL آب مقطر به ۱۰۰۰gr

بدون اکسیژن محلول تهیه شد. این کار برای تازه نگه داشتن سطح نانوذرات هنگام ساخت و قبل از انجام عملیات پالایش دارای اهمیت است (Chien, et al., 2006). برای کاهش تبخیر MTBE و BTEX از آب، مخزن آب آلوده با استفاده از درپوش منعطف از تماس با هوای آزاد جدا و از طریق سیستم نشان‌داده شده در شکل ۲ سرد شد. برای محاسبه مقدار واقعی درصد‌های حذف MTBE و بنزن، باید غلظت آن‌ها را در ورودی و خروجی اندازه‌گیری کرد. هنگام واکنش، برای جلوگیری از ورود نور به مخزن H_2O_2 و ستون خاک، دور آن‌ها با فویل آلومینیومی پوشیده شد. پایان هر آزمایش، نمونه‌های ۴ میلی‌لیتری از آخرین نقطه نمونه‌گیری (P4) با سرنگ برداشته و پس از انتقال به ظروف شیشه‌ای مهر و موم و بدون فضای خالی، تا زمان آنالیز در یخچال نگهداری شدند. حداکثر زمان نگهداری ۳ روز بود. برای بررسی تجزیه آلاینده‌ها و محصولات جانبی طی مدت زمان واکنش، نمونه‌ها از تمامی نقاط نمونه‌برداری در طول ستون یعنی P1، P2، P3 و P4 گرفته شدند.

مشخص BTEX و MTBE به حجم $1/5 PV - 2 (1/5) - 2$ (ساعت جریان) به پایلوت تزریق شد تا با عبور از ستون خاک، شرایطی اشباع و پایدار ایجاد کند. پس از آن پایلوت آماده تزریق عوامل واکنش می‌شود. سیستم پالایش شبیه‌سازی شده در این تحقیق در شکل ۲ نشان داده شده است. برای بررسی سیستم و یافتن غلظت‌های بهینه H_2O_2 و S-NZVI، در بخش اول آزمایش‌ها، پس از آماده‌سازی دو مخازن دیگر، غلظت‌های مختلفی از آن‌ها به ستون تزریق شد. مدت زمان واکنش در هر آزمایش ۹۰ دقیقه در نظر گرفته شد. طول ستون خاک (۳۲cm) و هد آب هر سه مخزن طی هر آزمایش برابر بود و بین ۱۳۵cm - ۱۴۰ تغییر می‌کرد ($i = \Delta h / \Delta t \approx 4/3$). برای همگن نگه‌داشتن سوسپانسیون S-NZVI و جلوگیری از اکسیدشدن، ته‌نشینی و کلوخه شدن نانوذرات از طریق اکسیژن محلول (DO) در مخزن مربوطه، قبل و هنگام واکنش درون مخزن سوسپانسیون نانوذرات آهن گاز پایدار N_2 تزریق شد تا موجب خارج شدن DO و همچنین غلیان درون مخزن شود. به عبارتی، سوسپانسیون نانوذرات آهن در آب مقطر

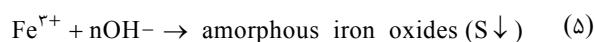
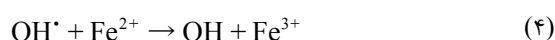


شکل ۲. پایلوت آزمایشگاهی طراحی شده برای بررسی پالایش درجای آب زیرزمینی شبیه‌سازی شده

جدول ۲. پارامترهای کیفی آب مخازن

اختلاط سه مخزن	مخزن آب آلوده	مخزن H ₂ O ₂	مخزن S-NZVI	پارامترها	
۲۴۰	۲۴۰	۴۸۰	<۵	Na ⁺ (mg/L)	کاتیون‌ها
۶۰	۶۰	۱۲۰	<۵	Mg ²⁺ (mg/L)	
۱۶۵	۱۶۵	۳۳۰	<۵	Ca ²⁺ (mg/L)	
۰≈	۰	۰	<۵	CO ₃ ²⁻ (mg/L)	آنیون‌ها
۳۵۰	۳۴۵	۶۹۰	<۵	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	
۲۵۵	۲۵۵	۵۱۰	<۱۵	Cl ⁻ (mg/L)	
۴۸۰	۴۸۰	۹۶۰	<۵	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	
۴۶۰	۴۶۰	۹۲۰	-	TH (mgCaCO ₃ /L)	سایر پارامترها
۶/۵-۷	۶/۵-۷	۶/۵-۷	۶/۵-۷	pH	
۲۱۰۰	۲۱۰۰	۴۲۰۰	-	TDS (mg/L)	
۴	۵	۵	<۱	DO (mg/L)	
۲۰	۲۰	۲۰	۲۰	Temp. (average) (°C)	
۲	۶	۰	۰	MTBE (average) (mg/L)	
۱	۳	۰	۰	BTEX (average) (mg/L)	آلاینده‌ها

صورت گرفت، مقداری از MTBE و BTEX از آب فرار می‌کردند، به طوری که این میزان تبخیر برای زایلن‌ها و اتیل‌بنزن‌ها بیشتر از بقیه مواد بود. بنابراین، غلظت اولیه BTEX در مخزن آب آلوده طوری تنظیم شد که در ابتدای زمان واکنش غلظت آن‌ها در ورودی تقریباً به ۱ mg/L برسد. آزمایش‌های شاهد نشان دادند که ۳۰ درصد از مقدار اولیه بنزن و ۲۰ درصد از مقدار اولیه MTBE طی عبور آب آلوده قبل از آغاز زمان، جذب ذرات ریزدانه خاک می‌شوند و این ظرفیت جذب خاک در ۹۰ دقیقه ابتدایی عبور آب آلوده به اتمام می‌رسد. بنابراین، جذب آلاینده‌های مورد هدف هنگام انجام واکنش ایجاد مشکل نخواهد کرد.



۶. روش آنالیز

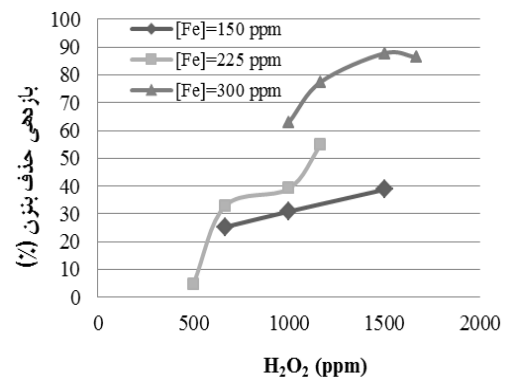
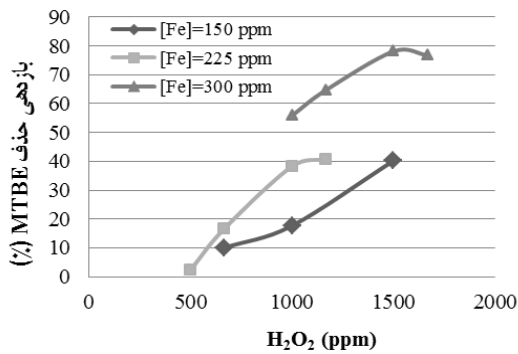
طبق روش U.S.EPA 524.2 برای آنالیز مواد آلی فرار، غلظت‌های MTBE، بنزن، استون و TBA در فاز مایع، از طریق GC-MS همراه دستگاه Purge&Trap (GC سری MS 5973N، Purge&Trap: 6890N، TEKMAR سری 3100) و با ستون جذب 0.5µm*320µm*60m (مدل TBR5) اندازه‌گیری شدند. منحنی‌های کالیبراسیون برای MTBE، بنزن، استون و TBA آماده شدند و حد تشخیص دستگاه برای MTBE و بنزن برابر 1µg/L و برای استون و TBA برابر 10µg/L به دست آمد.

۷. نتایج و بحث

۱.۷. تجزیه آلاینده‌های مورد هدف و غلظت‌های

بهینه H₂O₂ / S-NZVI

در بخش اول این تحقیق، همه آزمایش‌ها در محدوده pH خنثی و شرایط یونی ذکرشده در جدول ۲ مطابق غلظت‌های طبیعی منطقه انجام شد. با آنکه این آزمایش‌ها در دمای بین ۱۵ تا ۲۰ درجه سانتی‌گراد و در شرایط ایزوله



شکل ۳. نتایج آزمایش‌های پایلوت برای یافتن غلظت‌های بهینه $H_2O_2/S-NZVI$ در محدوده pH خنثی

جدول ۳. نتایج آزمایش‌های پایلوت برای یافتن غلظت‌های بهینه $H_2O_2/S-NZVI$ در محدوده pH خنثی

بازدهی (%)	C_{out}/C_{in}	MTBE (out) (mg/L)	MTBE (in) (mg/L)	H_2O_2 (in) (mg/L)	S-NZVI (in) (mg/L)	شماره نمونه
۱۰/۰۶	۰/۸۹۹	۱/۵۲	۱/۶۹	۶۶۷	۱۵۰	S1
۱۷/۶۸	۰/۸۲۳	۱/۳۵	۱/۶۴	۱۰۰۰	۱۵۰	S2
۴۰/۲۴	۰/۵۹۸	۰/۹۸	۱/۶۴	۱۵۰۰	۱۵۰	S3
۲/۳۱	۰/۹۷۷	۱/۶۹	۱/۷۳	۵۰۰	۲۲۵	S4
۱۶/۶۷	۰/۸۳۳	۱/۴۵	۱/۷۴	۶۶۷	۲۲۵	S5
۳۸/۲۵	۰/۶۱۷	۱/۱۳	۱/۸۳	۱۰۰	۲۲۵	S6
۴۰/۷۲	۰/۸۳۳	۰/۹۹	۱/۶۷	۱۱۶۷	۲۲۵	S7
۵۵/۸۸	۰/۴۴۱	۰/۷۵	۱/۷	۱۰۰۰	۳۰۰	S8
۶۴/۷۱	۰/۳۵۳	۰/۶۰	۱/۷	۱۱۶۷	۳۰۰	S9
۷۸/۱۴	۰/۲۱۹	۰/۴۰	۱/۸۳	۱۵۰۰	۳۰۰	S10
۷۶/۷۶	۰/۲۳۲	۰/۴۳	۱/۸۵	۱۶۶۷	۳۰۰	S11
بازدهی (%)	C_{out}/C_{in}	benzene (out) (mg/L)	benzene (in) (mg/L)	H_2O_2 (in) (mg/L)	S-NZVI (in) (mg/L)	شماره نمونه
۲۵/۳۰	۰/۷۵	۰/۶۲	۰/۸۳	۶۶۷	۱۵۰	S1
۳۰/۸۶	۰/۶۹	۰/۵۶	۰/۸۱	۱۰۰۰	۱۵۰	S2
۳۸/۷۵	۰/۶۱	۰/۴۹	۰/۸۰	۱۵۰۰	۱۵۰	S3
۴/۸۲	۰/۹۵	۰/۷۹	۰/۸۳	۵۰۰	۲۲۵	S4
۳۲/۹۴	۰/۶۷	۰/۵۷	۰/۸۵	۶۶۷	۲۲۵	S5
۳۹/۱۳	۰/۶۱	۰/۵۶	۰/۹۲	۱۰۰	۲۲۵	S6
۵۴/۸۸	۰/۴۵	۰/۳۷	۰/۸۲	۱۱۶۷	۲۲۵	S7
۶۲/۹۶	۰/۳۷	۰/۳۰	۰/۸۱	۱۰۰۰	۳۰۰	S8
۷۷/۵۰	۰/۲۳	۰/۱۸	۰/۸۰	۱۱۶۷	۳۰۰	S9
۸۷/۷۸	۰/۱۲	۰/۱۱	۰/۹۰	۱۵۰۰	۳۰۰	S10
۸۶/۳۶	۰/۱۴	۰/۱۲	۰/۸۸	۱۶۶۷	۳۰۰	S11

و شکل ۳ دیده می‌شود، میزان تجزیه MTBE و بنزن با ازدیاد غلظت عوامل واکنش افزایش می‌یابد، اما این روند تا غلظت مشخصی از H_2O_2 و S-NZVI ادامه دارد. اگر

برای تعیین غلظت‌های بهینه H_2O_2 و S-NZVI، غلظت‌های مختلف از آن‌ها، که در جدول ۳ نشان داده شده است، به ستون تزریق شدند. همان‌طور که در جدول

اکسیدان مواجه هستیم. علاوه بر این، استفاده از نانوذرات آهن (NZVI) به جای پودر آهن (ZVI)، از مصرف آهن در حکم کاتالیست می‌کاهد و موجب افزایش H_2O_2/Fe^0 مصرف می‌شود. همچنین، شرایط غیراسیدی محیط واکنش می‌تواند مصرف اکسیدان را افزایش دهد.

۲.۷. سطوح غلظت محصولات جانبی واکنش

نمونه‌های گرفته شده از نقاط P1 تا P4 غلظت آلاینده‌های مورد هدف و محصولات جانبی یعنی استون و TBA را طی زمان واکنش نشان می‌دهد. طبق جدول و شکل ۴، هنگام حذف MTBE و بنزن در طول ستون، ابتدا محصولات جانبی تولید، سپس به‌منزله مواد آلی از طریق رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل تجزیه می‌شوند. مقدار استون تولیدی بیشتر از TBA بود. علت آن را این‌گونه می‌توان توجیه کرد که علاوه بر MTBE، سایر محصولات واسطه تجزیه شده از MTBE شامل TBA، متیل استات (methyl acetate) و ترشیو بوتیل فرمات (TBF) می‌توانند به استون تبدیل شوند (شکل ۱) (Burbano, et al., 2002; Huang, et al., 2002). همچنین، شکل ۴ نشان می‌دهد که نرخ زوال MTBE و بنزن کمتر از مقادیری است که محققان پیشین گزارش کرده‌اند. همان‌طور که قبلاً نیز ذکر شد، علت این اختلاف می‌تواند به دلیل شرایط کاملاً اختلاط‌نیافته محیط واکنش و نوع آهن مصرفی باشد.

جدول ۴. غلظت آلاینده‌های مورد هدف و محصولات جانبی طی

زمان (در محدوده pH خنثی، $H_2O_2=1500\text{ mg/L}$ و

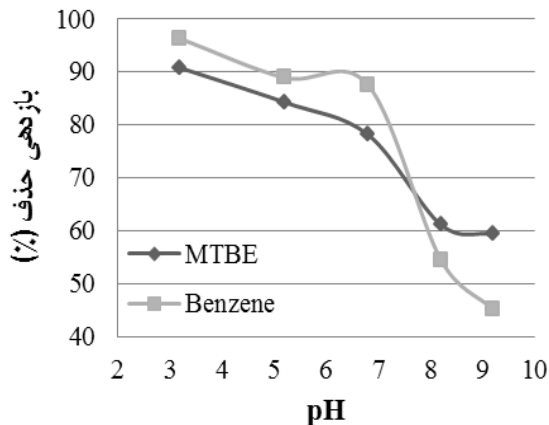
(S-NZVI= 300 mg/L)

محل نمونه برداری	Time (min)	MTBE (mg/L)	benzene (mg/L)	Acetone (mg/L)	TBA (mg/L)
influent	۰	۱/۸۰	۰/۹۱	۰	۰
P1	۱۵	۱/۰۱	۰/۵۰	۰/۷۴	۰/۲۲
P2	۳۰	۰/۶۰	۰/۲۶	۰/۶۲	۰/۱۹
P3	۴۵	۰/۵۱	۰/۱۸	۰/۳۶	۰/۰۴
P4	۹۰	۰/۴۳	۰/۱۱	۰/۱۶	۰/۰۲

هیدروژن پراکسید بیش از حد افزوده شود، طبق معادله ۳، OH[•] تولید شده به طور مداوم با H_2O_2 باقی مانده واکنش می‌دهد و رادیکال‌های هیدروپراکسید (HO_2) با پتانسیل اکسایش - کاهش کمتر تولید خواهد شد. بنابراین، بازدهی سیستم کاهش می‌یابد. علاوه بر این، اگر آهن بیش از حد افزوده شود، طبق معادله ۴، Fe^{2+} به دست آمده از Fe^0 رادیکال‌های هیدروکسیل را مصرف می‌کند و به عبارتی به‌منزله عامل مزاحم در واکنش‌ها نمایان خواهد شد. بنابراین، در تئوری نسبت بهینه برای H_2O_2/Fe حاصل می‌شود. در این تحقیق، غلظت‌های بهینه H_2O_2 و S-NZVI به ترتیب برابر 1500 mg/L و 300 mg/L به دست آمد که به حذف ۷۸ درصد MTBE و ۸۷ درصد بنزن در شرایط پایلوت منجر شد. نسبت غلظت‌ها به میلی‌مولار برابر $\frac{H_2O_2}{Fe^0} = \frac{44}{5/33} = 4.4$ و $\frac{H_2O_2}{MTBE+BTEX} = \frac{44/12}{0.4} = 11$ شد. بر اساس تحقیق برگندال و تیز (2004)، برای حذف ۹۵ درصدی MTBE از آب بدون یون با $pH=7$ و در شرایط ظروف آزمایشگاهی با استفاده از اکسیداسیون فتون و پودر آهن صفر ظرفیتی (ZVI)، نسبت‌های بهینه $\frac{H_2O_2}{MTBE} = \frac{6/5}{0.11} = 11$ و $\frac{H_2O_2}{Fe^0} = \frac{6/5}{4/5} = 0.75$ به دست آمد. با مقایسه مقدار این نسبت‌ها با مقادیر تحقیقات مشابه، به این نتیجه می‌رسیم که برای حذف 2 mg/L MTBE و 1 mg/L بنزن در شرایط این تحقیق، نسبت‌ها (خصوصاً H_2O_2/Fe^0) افزایش یافته است. به طور کلی، اختلافات می‌تواند به علت محیط واکنش، نوع آهن، شرایط هیدروشیمیایی و غلظت اولیه آلاینده‌های مورد هدف باشند.

در مقایسه با شرایط کامل اختلاط یافته ظروف آزمایشگاهی، شرایط این تحقیق شامل ریزدانه بودن و پایین بودن ضریب نفوذپذیری خاک (جریان آرام در ستون)، غلظت‌های نسبتاً پایین آلاینده‌ها و سطوح بالای عوامل مزاحم مثل یون‌ها، موجب کاهش اختلاط و دسترسی عوامل واکنش به آلاینده‌های مورد هدف در رقابت با عوامل مزاحم می‌شود. بنابراین، با افزایش مصرف

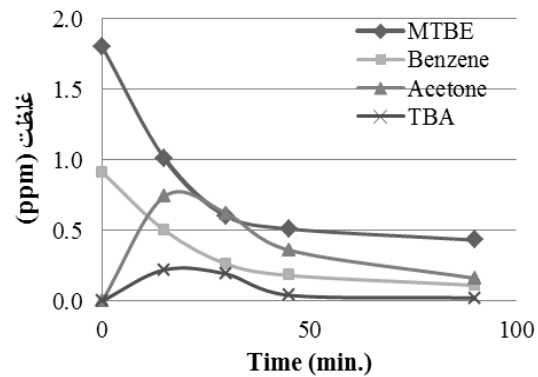
طبق معادله ۵ در محدوده pH های بالا، یون‌های آهن III با یون‌های هیدروکسید OH^- واکنش و رسوبات غیرفعال اکسید آهن (از قبیل $\text{Fe}(\text{OH})_2$ و $\text{Fe}(\text{OH})_3$) را تشکیل می‌دهد. بنابراین، باال بودن pH مقداری از آهن را هدر می‌دهد یا به عبارتی موجب افزایش مصرف آهن می‌شود و برعکس پایین بودن pH، به محلول نگه داشته شدن آهن کمک می‌کند.



شکل ۵. غلظت آلاینده‌های مورد هدف و محصولات جانبی طی زمان $\text{H}_2\text{O}_2=1500 \text{ mg/L}$ و $\text{S-NZVI}=300 \text{ mg/L}$ و شرایط یونی طبق جدول ۲

۴.۷ اثر غلظت یونی بر بازدهی عملیات حذف

همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، یون‌ها در آب زیرزمینی می‌توانند برای فرایند فتون عامل مزاحم محسوب شوند به این معنا که عوامل واکنش (OH^\cdot و NZVI , H_2O_2) علاوه بر آلاینده‌های مورد هدف با یون‌ها واکنش می‌دهند و مصرف می‌شوند یا اینکه با نشست روی سطح عوامل واکنش مانع انجام واکنش‌های مورد هدف می‌شوند. آزمایش‌های حذف در این بخش از تحقیق، از طریق غلظت‌های بهینه $\text{H}_2\text{O}_2=1500 \text{ mg/L}$ و $\text{S-NZVI}=300 \text{ mg/L}$ ، $\text{pH}=6-7/5$ ، دمای ۱۰-۱۵ درجه سانتی‌گراد و دسته غلظت‌های مختلف انجام شدند. طبق جدول ۵، پنج دسته غلظت یونی (S12 تا S16) برای بررسی اثر یونی در بازدهی حذف انتخاب شد. شکل و جدول ۶ نشان می‌دهد که در شرایط آب زیرزمینی با غلظت‌های بسیار کم یونی (S12)، بازدهی حذف سیستم به ۹۲ درصد برای MTBE و ۹۶ درصد برای بنزن می‌رسد



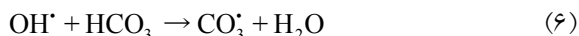
شکل ۴. غلظت آلاینده‌های مورد هدف و محصولات جانبی طی زمان (در محدوده pH خنثی، $\text{H}_2\text{O}_2=1500 \text{ mg/L}$ و $\text{S-NZVI}=300 \text{ mg/L}$)

S-NZVI بر خلاف NZVI، ZVI و نمک‌های آهن، Fe^{2+} مورد نیاز برای واکنش با H_2O_2 را به صورت مداوم (نه به صورت یکباره) و طی عبور از ستون خاک تأمین می‌کند. این مسئله موجب افزایش پخشودگی و ROI عوامل واکنش در محیط زیرزمینی خواهد شد.

۳.۷ اثر pH بر بازدهی عملیات حذف

گاهی اوقات برای افزایش بازدهی حذف، محیط واکنش را با تزریق برخی اسیدها مثل اسید کلریدریک، اسید سولفوریک و اسید استیک قبل از فرایند پالایش اسیدی می‌کنند. بنابراین، بررسی اثر pH بر بازدهی عملیات نیز ضروری است. در این بخش از تحقیق، عملیات حذف از طریق غلظت‌های بهینه H_2O_2 و S-NZVI به دست آمده از بخش‌های قبل صورت گرفت و همه آزمایش‌ها در دمای ۱۶-۱۷ و شرایط یونی شبیه‌سازی شده منطقه انجام شد. شکل ۵ به خوبی بیانگر این مطلب است که بازدهی در pH های اسیدی بیشتر است، به طوری که در شرایط $\text{pH}=3/2$ ، ۹۰ درصد حذف برای MTBE و ۹۶ درصد حذف برای بنزن رخ داده است. شرایط قلیایی محیط سبب کاهش شدید بازدهی می‌شود. این گونه به نظر می‌رسد که در شرایط pH قلیایی، پتانسیل اکسایش-کاهش رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش می‌یابد و واکنش‌ها به جای تشکیل آهن II بیشتر به سمت تشکیل آهن III پیش می‌روند (Chen, et al., 2001; Mascolo, et al., 2008).

یون‌ها مثل شرایط منطقه مطالعاتی این تحقیق بالا باشد، ضریب سرعت (r) این واکنش‌ها می‌تواند با سرعت واکنش‌های حذف مورد هدف رقابت کند.



علاوه بر این، NZVI به خودی خود کاهنده‌ای قوی است به طوری که می‌تواند با مواد زیادی از قبیل مواد آلی هالوژنه، یون‌های کربنات، سولفات و نیترات و فلزات سنگین واکنش دهد و با تشکیل آهن II و III، اکسیدهای آهن و لایه‌های کم محلول در سطح نانوذرات موجب مصرف یا هدرروی ذرات آهن شود. استفاده از S-NZVI به جای ذرات برهنه NZVI یا پودر ZVI تا حدی به پایداری نانوذرات آهن در برابر واکنش‌های مزاحم یونی طی عبور از محیط زیرزمینی کمک می‌کند.

و حضور آنیون‌ها و کاتیون‌ها تا حد غلظت‌های واقعی منطقه موجب کاهش ۱۵ و ۹ درصدی حذف به ترتیب برای MTBE و بنزن یا به عبارتی موجب افزایش مصرف عوامل واکنش می‌شود. یون‌های بی‌کربنات، کربنات، سولفات، منیزیم و کلسیم اثر بیشتر و یون‌های کلر، نیترات، نیتريت و پتاسیم اثر کمتری در کاهش بازدهی دارند. طبق معادله ۶ یون‌های کربنات و بی‌کربنات با رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش می‌دهند و رادیکال‌های کربنات با پتانسیل اکسایش-کاهش کمتری تولید می‌کنند (Kommineni, et al., 1999; AWWARF, 1998). یون‌های سولفات نیز رادیکال‌های هیدروکسیل را مصرف می‌کنند (Crittenden, et al., 1996). ضریب سینتیکی (k) این واکنش‌های مزاحم طبیعتاً کمتر از ضریب سینتیکی واکنش‌های مورد هدف فنتون است، اما اگر غلظت این

جدول ۵. شرایط یونی آزمایش‌های پایلوت برای بررسی اثر غلظت‌های یونی بر بازدهی حذف

شماره نمونه	Na ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
S12	۳	۱۶	۲	۲	≈۰	۱
S13	۶۳	۵۲	۱۷	۶۶	۸۵	۱۲۱
S14	۱۲۴	۹۰	۳۲	۱۳۰	۱۷۰	۲۴۱
S15	۱۸۵	۱۲۷	۴۷	۱۹۳	۲۵۶	۳۶۱
S16	۲۴۰	۱۶۵	۶۰	۲۵۵	۳۴۲	۴۷۷

جدول ۶. نتایج آزمایش‌های پایلوت برای بررسی اثر غلظت‌های یونی بر بازدهی حذف (در محدوده pH خنثی، H₂O₂=۱۵۰۰ mg/L و S-NZVI=۳۰۰ mg/L)

شماره نمونه	MTBE (in) (mg/L)	MTBE (out) (mg/L)	بازدهی (%)
S12	۱/۸۹	۰/۱۴	۹۲/۶
S13	۱/۹۰	۰/۲۵	۸۶/۸
S14	۱/۸۹	۰/۳۳	۸۲/۵
S15	۱/۸۷	۰/۴۶	۷۵/۴
S16	۱/۸۴	۰/۴۳	۷۶/۶

شماره نمونه	Benzene (in) (mg/L)	Benzene (out) (mg/L)	بازدهی (%)
S12	۰/۹۲	۰/۰۳	۹۶/۷
S13	۰/۹۱	۰/۰۴	۹۵/۶
S14	۰/۹۰	۰/۰۵	۹۴/۴
S15	۰/۸۸	۰/۱۰	۸۸/۶
S16	۰/۹۰	۰/۱۱	۸۷/۷

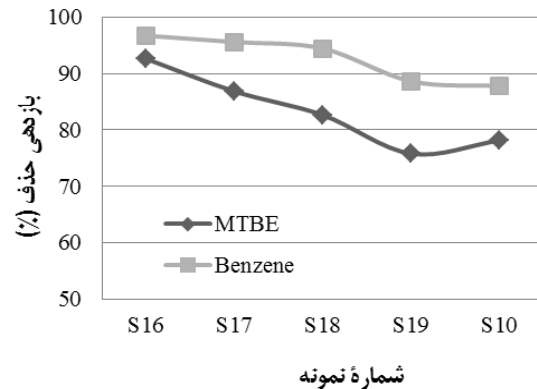
را دارد، اما در عمل هنوز نمی‌توان راجع به بازدهی و جنبه‌های اقتصادی سیستم قضاوت کرد، زیرا به انجام آزمایش‌های پایلوت در ابعاد واقعی نیاز است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از کارکنان شرکت NANOIRON (جمهوری چک) برای فراهم کردن نانوذرات آهن پایدار شده و راهنمایی‌های مفیدشان، از پرسنل آزمایشگاه دانشکده محیط‌زیست دانشگاه تهران به دلیل کمک‌های فراوان هنگام انجام آنالیزهای شیمیایی، و همچنین از مطالب راهگشا و بی‌دریغ Dr. Rajandrea Sethi (دانشگاه پلی‌تکنیک تورین، ایتالیا) و دکتر سیدموسی حسینی (دانشکده جغرافیا، دانشگاه تهران) تقدیر و تشکر ویژه‌ای دارند.

یادداشت‌ها

BTEX: Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes
DO: Dissolved Oxygen
ISCO: In-Situ Chemical Oxidation
MTBE: Methyl Tertio-Butyl Ether
NZVI: Nano Zero Valent Iron
ORP: Oxidation-Reduction Potential
RIO: Radios of Influence
S-NZVI: Stabilized- Nano Zero Valent Iron
TBA: Tertio-Butyl Alcohol
TDS: Total Dissolved Solids
TORC: Tehran Oil Refinery Company
U.S. EPA: U.S. Environmental Protection Agency
WHO: World Health Organization
ZVI: Zero Valent Iron



شکل ۶. اثر غلظت‌های یونی بر بازدهی حذف (در محدوده pH خنثی، $S-NZVI=300 \text{ mg/L}$ و $H_2O_2=1500 \text{ mg/L}$)

۸. نتیجه‌گیری

استفاده از نانوذرات آهن پایدار شده (S-NZVI) در این تحقیق به جای پودر آهن صفر ظرفیتی، می‌تواند به کاهش مصرف آهن در حکم کاتالیست و افزایش نسبت H_2O_2/Fe^0 منجر شود. S-NZVI بر خلاف NZVI، ZVI و نمک‌های آهن، Fe^{2+} مورد نیاز برای واکنش با H_2O_2 را به صورت مداوم (نه به صورت یکباره) و طی عبور از ستون خاک تأمین می‌کند که این مسئله موجب افزایش پخشودگی و ROI بیشتر عوامل واکنش در محیط زیرزمینی خواهد شد.

برای پالایش آب زیرزمینی آلوده به تقریباً 2 mg/L MTBE و 1 mg/L بنزن، غلظت‌های بهینه H_2O_2 و S-NZVI به ترتیب 1500 mg/L و 300 mg/L به دست آمد که به حذف ۷۸ درصد از MTBE و ۸۷ درصد از بنزن منجر شد. سطح غلظت‌های محصولات جانبی خطرناک واکنش مثل استون و TBA در پایان زمان واکنش (به طور میانگین $0/1 \text{ mg/L}$) نشان داد که سیستم حذف از این بابت با مشکلی مواجه نیست. اثر pH و غلظت‌های یونی به منزله پارامترهای مؤثر در کاهش بازدهی، در بیشترین حالت ۱۵ درصد بود که سطح قابل قبولی داشت.

به طور کلی، نتایج این تحقیق نشان داد که در تئوری این سیستم قابلیت حذف مقدار زیادی از MTBE و بنزن

منابع

شاه‌منصوری، آ. ۱۳۸۵. پالایش آب زیرزمینی آلوده به MTBE با واکنش فنتون. پایان‌نامه کارشناسی ارشد به راهنمایی دکتر احمد خدادادی و دکتر حسین گنجی‌دوست، دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست دانشگاه تربیت مدرس.

AWWARF. 1998. *Effect of Bicarbonate Alkalinity on Performance of Advanced Oxidation Processes*, Prepared by: Peyton G. R., Bell O. J., Girin E., LaFaivre M. H. and Sanders J., Denver.

Bergendahl, J. A., Thies, T. P. 2004. *Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron*. Water Research. (38), 327-334.

Burbano, E., Dionysiou, D. D., Richardson, T. L., Suidan, M. T. 2002. *Degradation of MTBE intermediates using Fenton's reagent*. Journal of Environmental Engineering-ASCE 128, 799-805.

Chien, C. C., Inyang, H. I., and Everett, L. G. 2006. *Barrier systems for environmental contaminants containment and treatment*. CRC Press, Taylor & Francis Group: 409.

Chen, G., Hoag, G.E., Chedda, P., Nadim, F., Woody, BA., Dobbs, GM. 2001. *The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent*. J Hazardous Materials, 87:171-186.

Crittenden, J. C., Zhang, Y.; Hand, D. W., Perram, D. L., Marchand, E. G. 1996. *Solar Detoxification of Fuel Contaminated Groundwater using Fixed-Bed Photocatalysts*. Water Environment Research, v. 68, n. 3, p. 270-278.

Cundy, A.B., Hopkinson, L., Whitby, R.L.D. 2008. *Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review*. SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT, 42-51.

Energy Information Administration, 1999. Petroleum: An Energy Profile, Publication nr. DOE/EIA-0545(91).

He, F., Zhao, D., Liu, J. and Roberts, C.B. 2007. *Stabilization of Fe-Pd Nanoparticles with Sodium Carboxy methyl Cellulose for Enhanced Transport and Dechlorination of Trichloroethylene in Soil and Groundwater*. Ind and Eng Chem Res. 46:29-34.

Huang, K. C., Couttney, R. A. Hoag, G. E. 2002. *Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE)*. Chemosphere 49, 413-420.

Idemitsu. 2003. *Site Survey Report for Reduction of Environmental Impact Project in Tehran Oil Refining Company of Iran*. An unpublished technical report.

ITRC. 2005. *Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater*. The Interstate Technology & Regulatory Council, In Situ Chemical Oxidation Team. Second Edition.

Kommineni, S., Zoeckler, J., Stocking, A., Liang, S., Flores, A., Kavanaugh, M. 1999. *Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water, chapter 3: "Advanced Oxidation Processes"*. A Report Written for the California MTBE Research Partnership.

Kustov, L., Kirichenko, O., Finshina, E., Shuvalova, E., Zelinsky, N.D. 2009. *Reactive metal nanoparticles for environmental remediation: fundamentals and applications. A review of the state of the art related to the use of metalnanoparticles in environmental remediation*. Institute of Organic Chemistry. ISTC Project No. 3885, Unpublished draft.

Liang, S.H., Kao, C.M., Kuo, Y.C., Chen, K.F., Yang B.M. 2011. *In situ oxidation of petroleum-hydrocarbon contaminated Groundwater using passive ISCO system*. Water Research 45, 2496-2506.

Mascolo, G., Ciannarella, R., Balest, L., Lopez, A. 2008. *Effectiveness of UV-based advanced oxidation processes for the remediation of hydrocarbon pollution in the groundwater: A laboratory investigation*. Journal of Hazardous Materials 152, 1138-1145.

Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Kim, H.J., Tilton, R.D., Lowry, G.V. 2008. *Stabilization of aqueous nanoscale zero valent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation*. Journal of Nanopart Res 10: 795-814.

Phenrat, T., Kim, H.-J., Fagerlund, F., Illangsekere, T., Tilton, R.D. and Lowry, G.V. 2009. *Particle size distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymer-modified Fe⁰ nanoparticles in sand columns*. Environ Sci Technol. 43:5079-5085.

Squillace, P.J., Pope, D.A., and Price, C.V. 1995. *Occurrence of the gasoline additive MTBE in shallow ground water in urban and agricultural areas*. U.S. Geological Survey Fact Sheet 114-95, 4 p.

Saleh, N., Sirk, K., Liu, Y., Phenrat, T., Dufour, B., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., Lowry, G.V. 2007. *Surface modification enhance nanoiron transport and NAPL targeting in saturated porous media*. Environmental Engineering Science. 24(1):45-57.

Saleh, N., Kim, H.J., Phenrat, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D. and Lowry, G.V. 2008. *Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe₀ nanoparticles in water saturated sand columns*. Environmental Science & Technology, 42:3349-3355.

U.S. EPA. 1997. *Drinking water advisory—consumer acceptability advice and health effects analysis on methyl tertiary-butyl ether*. Washington, D.C., Office of Water, EPA-822-F-97-009, 41 p.

U.S. EPA. 1994. *Chemical summary for methyl tert-butyl ether*, Publication nr. EPA 749-F-94-017a.

Wibowo, N., Setyadi, L., Wibowo, D., Setiawan, J., Ismadji, S. 2007. *Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption*. Journal of Hazardous Materials 146: 237-24.

Archive of SID