

حذف نیترات از آب با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در حضور و عدم حضور اشعه فرابنفش

محمد علی ززوی^۱

رمضانعلی دیانتی تیلکی^۱

مرجان صفرپور^۲

چکیده

سابقه و هدف: حلالیت بسیار بالای نیترات در آب آن‌ها را به شایع ترین منبع آلودگی آب‌های زیرزمینی در جهان تبدیل کرد. که تهدیدهای جدی برای سلامتی بشر ایجاد می‌کند. نیترات همچنین در پدیده اتروفیکالسیون نقش دارد. هدف از این مطالعه بررسی حذف نیترات بویلیه نانو ذرات آهن صفر و تأثیر اشعه فرابنفش و شدت یونی بر راندمان حذف آن می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در این بررسی آزمایش‌ها با به کارگیری روش طراحی سطحی آماری باکس بنکن، با چهار متغیر مستقل دوز نانو ذرات آهن صفر (۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر)، غلظت اولیه نیترات (۱۵۰ تا ۱۵۰ میلی گرم در لیتر)، زمان تماس (۱۵-۶۰ دقیقه) و شدت یونی (۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ میکرومöhوس بر سانتی‌متر) انجام شد. تمامی آزمایش‌ها هم در حضور اشعه فرابنفش و هم در غیاب آن انجام گردید.

یافته‌ها: حداقل حذف نیترات در زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت نانو ذره ۲ گرم در لیتر، غلظت نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و شدت یونی ۳۰۰۰ میکرومöhوس بر سانتی‌متر در شرایط حضور اشعه فرابنفش و عدم حضور آن به ترتیب برابر با $\frac{۸۵}{۳}$ و $\frac{۹۱}{۶}$ درصد به دست آمد. مدل پیشنهادی با ضریب همبستگی $R^2 = ۰/۹۹۴۶$ و پس از تبدیل متغیرها برابر با $۰/۹۸۸۴$ بود که کاملاً مطابق با آزمایش‌ها بوده است.

استنتاج: نتایج نشان داد که راندمان حذف نیترات با افزایش زمان تماس و دوز نانو ذره افزایش می‌یابد. در حالی که با افزایش شدت یونی و غلظت اولیه نیترات کاهش می‌یابد. تابش اشعه فرابنفش سبب تسریع میزان حذف نیترات می‌شود.

واژه‌های کلیدی: طراحی باکس بنکن، نیترات، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، شدت یونی، اشعه فرابنفش

مقدمه

تهران، مشهد، رشت، ساری، همدان، اراک و اصفهان به صورت یک مشکل مورد توجه است (۲-۴). منابع نیترات آب شامل: کودهای شیمیایی ازته، فاضلاب‌های صنعتی، فاضلاب‌های حاوی شوینده‌ها، شیرابه پسماند،

ازت و ترکیبات آن به روش‌های گوناگونی وارد منابع آبی شده و موجب آلودگی آن‌ها می‌شود (۱). آلودگی منابع آب‌های زیرزمینی و سطحی به نیترات در بسیاری از مناطق دنیا و همچنین در مناطقی از ایران نظری

E-mail: m21_safarpour@yahoo.com

بهداشت

دانشگاه علوم پزشکی پایه اعظم،

دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

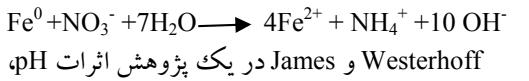
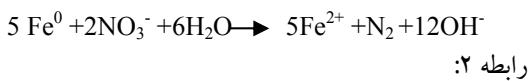
۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و عضو کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۸/۲۱ تاریخ ارجاع چهت اصلاحات: ۱۳۹۲/۱۱/۱۳ تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۲/۲۱

استفاده قرار می‌گیرد(۱۶). نانو ذرات آهن در حذف آلاینده‌هایی نظیر پرکلرواتین، تری کلرواتین، کربن تراکلراید، نیترات، TNT، انواع حشره‌کش‌ها و فلزات سنگین مؤثر می‌باشد(۱۷). امروزه احیای نیترات به روش دنیتریفیکاسیون شیمیایی توسط NZVI به دلیل واکنش سریع و بازده بالا، فراوانی و ارزانی در تجزیه یون‌های نیترات و نیتریت از منابع آبی رو به گسترش است(۱۸). تماس آب حاوی نیترات و نیتریت با نانو ذره آهن موجب تولید آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) و گاز آمونیوم (NH_4^+) یا N_2 می‌شود (واکنش‌های ۱ و ۲). گازهای تولید شده در محیط آزاد می‌شوند و با استفاده از فرآیندهای تصفیه از منابع آبی حذف می‌شوند(۱۹).

رابطه ۱:



James Westerhoff و پژوهش اثرات آکسیژن محلول و غلظت اولیه نیترات را بر عملکرد NZVI در احیاء نیترات مورد بررسی قرار داده و نتیجه گرفته که غلظت بالای آکسیژن محلول در سیستم واکنش، موجب می‌شود که در شرایط pH و غلظت اولیه نیترات ثابت، درصد بالاتری از نیترات حذف شود و در pH پایین تر نرخ فرآیند حذف نیترات افزایش می‌یابد(۲۰). Hung و همکارانش عمل تصفیه نیترات را به وسیله نانو ذره آهن در حالت‌های مختلف مورد بررسی قرار دادند و نشان دادند که در pH های کنترل شده(۴-۲۱) درصد از نیترات حذف شد(۲۱).

Yang و همکارانش فرآیند احیاء شیمیایی نیترات را توسط NZVI در نسبت‌های مختلف به نیترات NZVI مورد بررسی قرار دادند و نتیجه گرفته که نسبت NZVI به نیترات به منظور فراهم نمودن یک فرآیند کارآمد در احیاء نیترات اهمیت فراوان دارد، مقدار بیش تر این نسبت کارآمدی واکنش را افزایش می‌دهد(۲۲). Schoeman و همکارانش حذف نیترات از آب در افریقای جنوبی را مورد مطالعه قرار دادند، در این مطالعه نشان داده شد که

دفع فاضلاب‌های خام شهری و روستایی، استفاده غیر اصولی از کودهای شیمیایی و آب‌های کشاورزی است. آب‌های شرب حاوی نیترات موجب مخاطرات بهداشتی از جمله افزایش سرطان می‌گردد(۵-۸). هر چند نیترات خود برای سلامتی زیان‌آور نیست، اما هنگامی که نیترات به نیتریت احیاء می‌شود به خصوص برای نوزادان مخاطره‌آمیز می‌شود زیرا نیتریت با هموگلوبین خون آن‌ها ترکیب می‌شود و متهموگلوبین تولید می‌کند که موجب اختلال در انتقال اکسیژن به بافت‌ها و در نهایت منجر به عدم خون‌رسانی به بافت‌ها و کبدی بدن خواهد شد(۹، ۱۰). بر این اساس، برای غلظت نیترات و نیتریت در آب شرب رهنمودهایی World Health organization و موسسه استاندارد ایران حداکثر غلظت مجاز نیترات بر حسب ازت را ۱۰ میلی گرم در لیترو بر حسب نیترات را ۵۰ میلی گرم در لیتر برای آب شرب اعلام نموده است(۱۱). بنابراین آب‌هایی با نیترات بیش از این مقادیر باید به روش مناسب تصفیه شوند تا غلظت نیترات و نیتریت به حد استاندارد تقلیل یابد. تبادل یون، اسمز معکوس، دنیتریفیکاسیون زیستی و کاهش شیمیایی روش‌های متداول حذف نیترات از آب است. تبادل یون و اسمز معکوس غالباً نیازمند احیاء یا تعویض بستر و تصفیه پساب‌های شور ثانویه تولیدی هستند. دنیتریفیکاسیون زیستی نیز نیازمند مراقبت زیاد و تأمین سوبسترای آلی است، علاوه بر این فرآیندهای میکروبی به طور کلی آهسته هستند و در برخی موارد در مقایسه با کاهش شیمیایی ناقص هستند(۱۲، ۱۳). یکی از روش‌های نوین حذف نیترات، استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی Nano Zero Valent Iron (NZVI) است(۱۴، ۱۵). نانو ذرات آهن به دلیل داشتن ساختار مولکولی و اتمی از ویژگی‌های مغناطیسی، مکانیکی، نور، الکتریکی، کاتالیتیکی و شیمیایی ویژه‌ای برخوردار است که برای تصفیه آب‌ها و پساب جهت حذف آلانینده‌ها مورد

مواد و روش‌ها

الف: سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی
نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به روش
میکرومولسیون(۲۵) در پژوهشگاه صنعت نفت سنتز تهیه
گردید. روش میسل برگشتی یا میکرومولسیون، یک
روش عالی برای تهیه نانو ذرات با اندازه و ریخت شناسی
یکنواخت تر است(۱۶). در این روش یک محلول آبی در
یک فاز روغنی پیوسته پراکنده می‌شود. در این سیستم‌ها
از ترکیباتی مثل مواد فعال در سطح و لیپوزم‌ها که دارای
سرهای قطبی آبدوست و دم‌های غیر قطبی آبرگریز
هستند، استفاده می‌شود و هنگام افزودن این مواد به
سیستم فوق تجمعات کروی شکل (میسل‌ها) ایجاد
می‌شوند. این روش به میسل‌های معکوس یا برگشتی نیز
معروف است(۲۷،۲۶). نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی
دارای مشخصات ذیل می‌باشند: اندازه ذرات ۸ تا ۱۸
نانومتر، درصد خلوص ۶۵ درصد، مساحت سطح
محضوص ۵۹ تا ۷۹ متر مربع بر گرم به رنگ سیاه و
به شکل کروی برای تعیین خصوصیات نانو ذرات
تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)
Transmission Electron Microscopy مدل BrukerAT-210
و طیف پراش پرتو ایکس (XRD) Philips PW1840
x-Ray Diffraction پژوهشگاه صنعت نفت استفاده شد. طیف XRD و تصاویر
TEM مربوط به نانو ذره آهن در تصاویر شماره ۱ و ۲
نشان داده شده است. لازم به ذکر است که نمونه چون
به طریق مایعی ساخته شد آمورف بوده و تنها پیک
شاخص آهن در ناحیه ۴۴/۷ کاملاً مشهود است.

ب: روش تهیه محلول‌های سنتتیک

از آن جایی که این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی
انجام شد. برای تهیه محلول‌های سنتتیک حاوی نیترات
در غلظت‌های ۵۰ تا ۱۵۰ میلی گرم در لیتر، از نمک
نیترات پتاسیم محصول شرکت مرک آلمان استفاده
گردید. محلول استوک نیترات پتاسیم با غلظت ۱۰۰۰

ترکیبات حاوی آهن روشنی برای حذف نیترات است و
هم‌چنین مشخص شد که هر چه اندازه نانو کوچک‌تر
باشد واکنش پذیری نانو ذرات با یون نیترات بیشتر بوده
و در نتیجه میزان درصد حذف بیشتر می‌شود(۲۳).

و همکاران تأثیر اسیدهای مختلف نظری HCl،
 CH_3COOH و H_2SO_4 را بر روند واکنش احیاء توسط
NZVI مورد بررسی قرار دادند. توسط این اسیدها،
مقدار pH محیط واکنش در ابتدای واکنش برابر(۲-۴)
تنظیم شدند. پژوهش آن‌ها نشان داد که با اسیدی
نمودن محیط واکنش، نرخ احیاء نیترات نیز افزایش
می‌یابد و همچنین محصولات واکنش احیاء نیترات
 NH_4^+ و NH_3 می‌باشد، علاوه بر این نشان داده شده
است که کارآبی محیط اسیدی شده توسط HCl نسبت
به اسیدهای دیگر در احیاء نیترات بیشتر است(۲۴).

به ظاهر دو مزیت برای تابش اشعه فرابنفش بر روی
واکنش بیان شده اول: فعال سازی سطح آهن صفر
ظرفیتی بوسیله انرژی ورودی از اشعه فرابنفش و دوم:
فتویلیز مستقیم نیترات است. هم‌چنین در آب‌های دارای
قدرت یونی بالا (مانند آب‌های زیرزمینی) به علت دافعه
الکترواستاتیکی بین ذرات، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی
تحرک کم‌تری خواهند داشت که سبب تجمع کلوئیدی
نانو ذرات می‌شود. علاوه بر این مطالعات نشان می‌دهد
که واکنش پذیری نانو ذرات معمولاً همراه با کاهش
انتخاب‌پذیری حذف آلاینده از آب است که موجب
واکنش نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با مواد غیرهدف
(یون‌های مزاحم) شده در نتیجه سبب تأثیر بر راندمان
حذف آلاینده هدف در آب می‌شود. از آنجایی که در
این مطالعات اثر اشعه فرابنفش و شدت یونی بر عملکرد
نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی مورد بررسی قرار نگرفته است
لذا هدف از این مطالعه بررسی حذف نیترات در آب با
نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در حضور و عدم حضور اشعه
فرابنفش و بررسی اثر بعضی از متغیرها از قبیل غلظت
نانو ذره آهن صفر ظرفیتی، غلظت نیترات، زمان تماس و
میزان شدت یونی آب بر عملکرد این فرآیند می‌باشد.

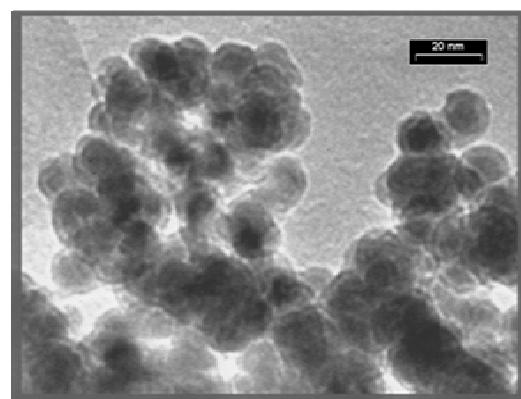
مورد نظر ۱۵ تا ۶۰ دقیقه) نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه سانتریفوژ با دور ۱۴۰۰ rpm سانتریفوژ شدند. بعد از سانتریفوژ، نمونه‌ها با استفاده از صافی غشایی ۰/۴۵ میکرومتر صاف شدند. نمونه‌های صاف شده جهت تعیین غلظت نیترات با قیمانده آنالیز شدند.

میلی گرم در لیتر تهیه شد. برای تنظیم pH از محلول سود و اسید سولفوریک ۱/۰ نرمال استفاده شد. شدت یونی نمونه‌های مورد نظر ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ میکرو مهوس بر سانتی‌متر با استفاده از محلول کلرید پتابسیم محصول شرکت مرک آلمان تنظیم گردید.

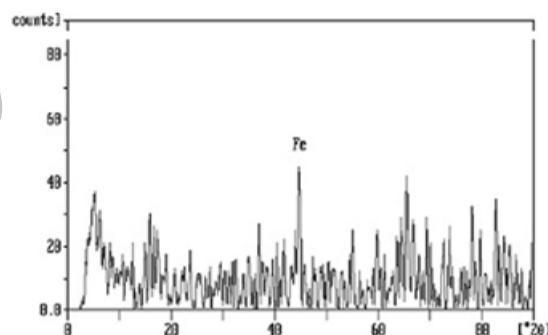
ج: روش اندازه‌گیری نیترات
نیترات به روش B-NO₃-4500 کتاب روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب آنالیز شد (۲۹). مقادیر مناسب (با در نظر گرفتن میزان رقت) از نمونه‌های صاف شده مورد نظر برداشته شد و به حجم ۵۰ سی سی رسانده شد و در آخر با افزودن یک سی سی اسید کلریدریک و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر uv/viS مدل Lambda BZ 201 ساخت شرکت پرکین المیر آمریکا، میزان جذب نمونه‌ها در دو طول موج ۲۷۵ و ۲۲۰ نانومتر اندازه گیری شد.

د: آزمایشات در حضور اشعه فرابنفش
برای مطالعه اثر اشعه فرابنفش بر عملکرد نانوذرات، از راکتور نمایش داده شده در تصویر شماره ۳ استفاده شد. این راکتور دارای یک بشر دو لیتری به قطر ۱۴ سانتی‌متر و ارتفاع ۱۸ سانتی‌متر است. لامپ فرابنفش، ۱۵۰ وات فشار متوسط به طول ۶/۵ سانتی‌متر و قطر یک سانتی‌متر با پوشش کوارتزی در وسط درب راکتور که از جنس فویل آلومینیومی چند لایه است، نصب شد.

ن: طراحی آزمایشات
بهینه‌سازی حذف نیترات با استفاده از روش سطح پاسخ با به کار گیری مدل باکس بنکن (Box-Behnken) انجام شد. چهار متغیر مستقل شامل غلظت اولیه نیترات (X₁)، مقدار نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (X₂)، زمان تماس (X₃)، و شدت یونی (X₄) در سه سطح (+1، ۰، -1)، و pH برابر ۴ به عنوان پارامتر ورودی ثابت مورد



تصویر شماره ۱: تصویر TEM نانوذرات آهن صفر ظرفیتی



تصویر شماره ۲: طیف XRD نانوذره آهن

پ: روش انجام آزمایش آزمایشات بدون حضور اشعه فرابنفش
برای انجام آزمایشات، مقدار مشخصی از نانوذرات ۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر) به نمونه با غلظت مشخص اضافه شد. جهت همگن‌سازی نانوذرات به هم چسبیده، نمونه‌ها به مدت ۶ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد. برای اختلاط و تماس مناسب نانوذرات و نمونه‌های مورد نظر، از شیکر اریتالی با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه استفاده گردید. پس از گذشت مدت زمان

جانبه آنالیز گردید. ضرایب با استفاده از آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) آنالیز گردید و مقدار p کمتر از به عنوان سطح معنی داری تعیین شد(۳۱).

یافته ها

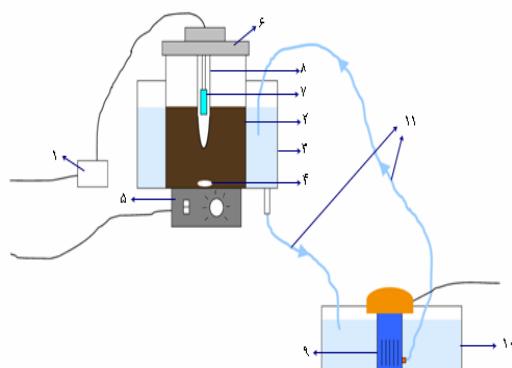
راندمان فرآیند در حذف نیترات:

نتایج آزمایشات طراحی شده در جدول شماره ۱ آورده شده است. اختلاف مقادیر، زمانی معنی دار است که ۵ درصد سطح، معنی دار باشد. ضرایب مدل برهم کنش تقاطعی تفسیر کننده میزان حذف نیترات (پاسخ) که به عنوان عملکرد فاکتورهای مستقل می باشد که در جداول شماره ۲ و ۳ آورده شده است. مدل پیشنهادی با ضریب همبستگی R^2 برابر 0.9946 ، 0.9992 ، 0.9884 ، 0.9882 ، 0.9884 ، 0.9882 ، کاملاً مطابق با آزمایشات بوده.

جدول شماره ۱: ماتریکس طراحی آزمایشات متغیرها به صورت کد گذاری نشده و راندمان حذف نیترات

شماره آزمایش	راندمان حذف (درصد)				
	UV در حضور UV	عدم حضور UV	شدت یونی	زمان	ناتو
۷۷/۰	۲۲/۳	۳۰۰	۳۷/۵	۰/۵	۱۰
۸۹/۷	۷۸/۹	۱۰۰	۶۰	۱/۲۵	۱۰۰
۸۳/۱	۷۷/۵	۳۰۰	۶۰	۰/۵	۱۰۰
۴۲/۲	۳۷/۲	۱۰۰	۳۷/۵	۱/۲۵	۱۰۰
۷۸/۵	۶۷/۱	۱۰۰	۳۷/۵	۲	۱۰۰
۶۱/۴	۵۰/۸	۳۰۰	۳۷/۵	۱/۲۵	۱۰۰
۶۸/۳	۵۴/۲	۳۰۰	۱۵	۱/۲۵	۵۰
۲۹/۴	۲۵/۵	۳۰۰	۱۵	۱/۲۵	۱۰۰
۴/۱	۳۷/۵	۵۰	۳۷/۵	۱/۲۵	۱۰۰
۵۹/۸	۵۱/۱	۳۰۰	۳۷/۵	۱/۲۵	۱۰۰
۲۴/۳	۲۱/۴	۳۰۰	۱۵	۰/۵	۱۰۰
۴۷/۲	۳۷/۵	۱۰۰	۱۵	۰/۲۵	۱۰۰
۴۴/۰	۳۵/۶	۱۰۰	۳۷/۵	۰/۵	۱۰۰
۷۱/۳	۶۰/۹	۱۰۰	۳۷/۵	۱/۲۵	۵۰
۸۰/۳	۷۳/۸	۵۰۰	۶۰	۱/۲۵	۱۰۰
۷۷/۴	۵۸/۷	۳۰۰	۱۵	۲	۱۰۰
۳۷/۸	۳۷/۶	۵۰	۳۷/۵	۰/۵	۱۰۰
۷۰/۱	۵۵/۴	۳۰۰	۳۷/۵	۲	۱۰۰
۴۲/۶	۳۳/۱	۵۰۰	۱۵	۱/۲۵	۱۰۰
۶۱/۵	۵۱/۳	۳۰۰	۳۷/۵	۱/۲۵	۱۰۰
۹۱/۶	۸۵/۳	۳۰۰	۶۰	۲	۱۰۰
۸۱/۶	۷۷/۹	۳۰۰	۶۰	۱/۲۵	۱۰۰
۶۸/۰	۵۵/۸	۵۰۰	۳۷/۵	۲	۱۰۰
۶۶/۱	۵۳/۷	۳۰۰	۳۷/۵	۰/۵	۵۰
۸۰/۰	۶۷/۲	۳۰۰	۳۷/۵	۲	۵۰
۶۸/۰	۵۴/۹	۵۰۰	۳۷/۵	۱/۲۵	۵۰
۹۰/۳	۸۵/۱	۳۰۰	۶۰	۱/۲۵	۵۰
					۷۷

آزمایش قرار گرفت. تعیین دامنه متغیرها با آزمایش ها و بررسی متون انجام گرفت. تمامی آزمایش ها هم در مجاورت و هم در غیاب اشعه فرابنفش انجام گردید. تعداد آزمایشات مورد نیاز برای مدل از رابطه (۳) تعیین گردید (۲۹).



تصویر شماره ۳: شماتیک راکتور مورد استفاده در فرآیند

- ۱- ترانس لامپ ۱۵۰ وات -۲- راکتور شیشه ای -۳- مبرد آبی -۴- مگنت -۵- هم زن مغناطیسی -۶- درب راکتور -۷- لامپ فرابنفش -۸- اوات فشار متوسط -۹- پوشش کواچر -۱۰- پمپ -۱۱- مخزن آب -۱۲- لوله های انتقال آب.

رابطه ۳:

$$N=2K(K-1)+C_0$$

که به ترتیب N ، تعداد نمونه ها (آزمایشات)، K ، تعداد فاکتورها (متغیرها)، C_0 ؛ تعداد نقطه مرکزی می باشد. آزمایشات انجام شده در جدول شماره ۱ آورده شده است. مدل برهم کنش تقاطعی^۱ برای ارزیابی داده های آزمایش مورد استفاده قرار گرفت و آنالیز با استفاده از نرم افزار Minitab نسخه ۱۶ انجام شد. جهت جلوگیری از خطای سیستمیک آزمایشات به صورت تصادفی انجام شد (۳۰).

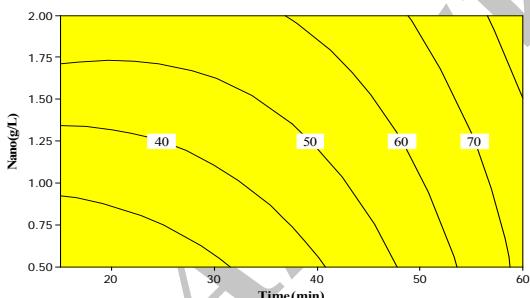
۳. آنالیز آماری

ضرایب مدل برهم کنش تقاطعی تفسیر کننده میزان حذف نیترات (پاسخ) به عنوان عملکرد فاکتورهای مستقل می باشد. داده های تحقیق بوسیله رگرسیون چند

1. Full Quadratic Model

میزان حذف افزایش یافته است که نتیجه این پژوهش با مطالعه ملکوتیان و همکاران (۳۲)، محوى و همکاران (۳) و همچنین Yang و همکاران (۲۲) مطابقت داشته است. Liao و همکاران (۳۳) نیز در مطالعه خود به این نتیجه رسیدند که افزایش زمان تماس سبب افزایش میزان حذف نیترات می‌گردد که با نتایج حاصل از این مطالعه همخوانی دارد.

آهن صفر ظرفیتی در آب به یون فروس اکسید می‌شود و دو الکترون آزاد می‌شود، بنابراین با افزایش میزان یون فروس در آب میزان حذف نیترات بیشتری را نیز شاهد خواهیم بود. در واکنش حذف نیترات از آب توسط نانوذرات آهن صفر با افزایش زمان تماس میزان یون فروس بیشتری از سطح آهن صفر ظرفیتی ایجاد شده و در نتیجه حذف نیترات بیشتری را با گذشت زمان شاهد خواهیم بود (۳۳) و از طرف دیگر فعال‌سازی سطح آهن صفر ظرفیتی به زمان نیاز دارد، بنابراین کارآیی پایین حذف نیترات را در زمان‌های اولیه فرآیند شاهد خواهیم بود (۳۲).



نمودار شماره ۱: تأثیر زمان تماس و غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر میزان حذف نیترات (در غیاب اشعه فرابنفش)

تأثیر غلظت اولیه نیترات بر راندمان حذف نیترات میزان راندمان حذف نیترات را در سطح نانوذرات آهن صفر با افزایش غلظت اولیه نیترات کاهش می‌یابد. در مطالعه‌ای که توسط Sun و همکاران (۳۵)، ملکوتیان و همکاران (۳۲)، Anotai و همکاران (۳۴) صورت گرفت، مشخص شد که کارآیی حذف با افزایش غلظت نیترات کاهش می‌یابد که با نتیجه حاصل از این مطالعه سازگار

جدول شماره ۲: ضرایب رگرسیون مدل پاسخ سطحی برای حذف نیترات در غیاب اشعه فرابنفش

P ^b	F ^a	خطای استاندارد	ضریب تخمین	واژه	ضریب ثابت
<0.0001	111/۹۲۷	.۰۴۵۶	۵۱/۳۳۳		
<0.0001	-۴۷/۸۷۸	.۰۲۲۸	۱۰/۹۰۸۳	X _۱	
<0.0001	۵۳/۸۸۰	.۰۲۲۸	۱۲/۲۸۳۳	X _۲	
<0.0001	۸۷/۰۳۴	.۰۲۲۸	۱۹/۸۴۱۷	X _۳	
<0.0001	-۱۰/۰۹۳	.۰۲۲۸	۲/۴۸۳۳	X _۴	
.۰۰۹	-۱/۰۹۱	.۰۳۴۲	-۰/۰۱۲۵	X _۱ ×X _۲	
.۰۱۹	-۱/۳۸۹	.۰۳۴۲	-۰/۰۱۷۵	X _۲ ×X _۳	
<0.0001	۲۶/۱۳۶	.۰۳۴۲	۸/۹۳۷۵	X _۳ ×X _۴	
<0.0001	-۱۱/۹۹۰	.۰۳۴۲	-۴/۱۰۰	X _۴ ×X _۴	
<0.0001	۱۱/۷۷۶	.۰۳۹۹	۴/۶۵۰	X _۱ ×X _۲	
<0.0001	۱۰/۴۴۷	.۰۳۹۹	۴/۱۲۵۰	X _۱ ×X _۳	
.۰۳۱	.۰/۰۱۳	.۰۳۹۹	.۰۴۰۰	X _۱ ×X _۴	
<0.0001	-۱۵/۰۱۲	.۰۳۹۹	-۶/۱۲۵	X _۲ ×X _۳	
.۰۵۹	-۲/۰۸۹	.۰۳۹۹	-۰/۰۸۲۵	X _۲ ×X _۴	
.۰۶۶	-۰/۰۹۳	.۰۳۹۹	-۰/۰۱۷۵	X _۳ ×X _۴	

جدول شماره ۳: ضرایب رگرسیون مدل پاسخ سطحی برای حذف نیترات در حضور اشعه فرابنفش

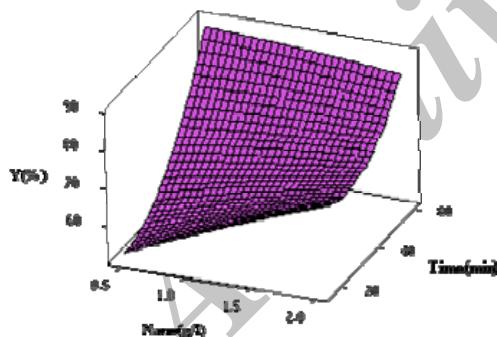
P ^b	F ^a	خطای استاندارد	ضریب تخمین	واژه	ضریب ثابت
<0.0001	۴۷/۷۷۶	۱/۱۷۷۷	۶۰/۹۰۰		
<0.0001	-۲۰/۰۳۷	.۰۹۷۷	-۱۳/۲۱۶۷	X _۱	
<0.0001	۲۲/۹۶۶	.۰۹۷۷	۱۵/۲۷۵۰	X _۲	
<0.0001	۳۰/۲۸۶	.۰۹۷۷	۱۹/۳۶۶۷	X _۳	
<0.0001	-۴/۰۷۰	.۰۹۷۷	-۳/۰۰۸۳	X _۴	
.۰۶۲۵	-۰/۰۵۱	.۰۹۵۶	.۰۴۷۹۲	X _۱ ×X _۱	
.۰۵۳	.۰/۰۱۰	.۰۹۵۶	.۰/۰۸۳۳	X _۲ ×X _۲	
<0.0001	۷/۰۵۷	.۰۹۵۶	۷/۱۹۵۸	X _۳ ×X _۳	
.۰۰۱	-۴/۳۲۸	.۰۹۵۶	-۴/۱۹۱۷	X _۴ ×X _۴	
<0.0001	۵/۰۴۸	۱/۱۰۳۹	۶/۰۵۰	X _۱ ×X _۲	
<0.0001	۶/۰۸۹	۱/۱۰۳۹	۷/۵۵۰	X _۱ ×X _۳	
.۰۷۹	.۰/۰۲۷	۱/۱۰۳۹	.۰۳۰۰	X _۱ ×X _۴	
<0.0001	-۸/۰۹۸	۱/۱۰۳۹	-۹/۹۰۰	X _۲ ×X _۳	
.۰۳۹	-۰/۰۹۷	۱/۱۰۳۹	.۰/۰۷۵	X _۲ ×X _۴	
.۰۲۹	-۱/۰۸۷	۱/۱۰۳۹	-۱/۲۰۰	X _۳ ×X _۴	

; 0.01 < p < 0.05 aF= F-ValuebP= p-Value:p < 0.01, معنی دار, p > 0.05: غیر معنی دار

بحث

تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف نیترات در مطالعه حاضر، بیشترین میزان حذف نیترات در غیاب اشعه فرابنفش ۸۵/۳ درصد در زمان ۶۰ دقیقه (آزمایش شماره ۲۱) و برای آزمایشات در حضور اشعه فرابنفش ۹۱/۶ درصد در زمان ۶۰ دقیقه (آزمایش شماره ۲۱) مشاهده شد. نتایج نشان داد با افزایش زمان تماس

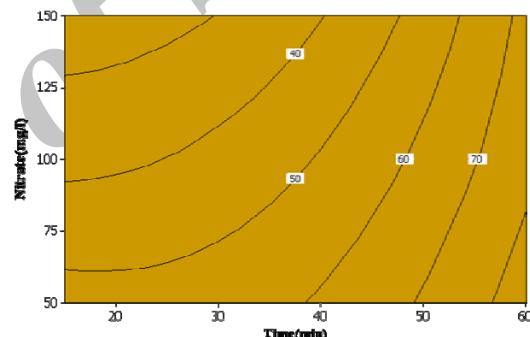
بیشتر حذف نیترات نمی‌شود که با نتایج حاصل از این مطالعه سازگار بوده است. دلایل اصلی افزایش راندمان حذف با افزایش میزان دوز آهن صفر ظرفیتی عبارت است از: طول فاز تأخیری به شدت به میزان دوز نانو ذره آهن بستگی دارد به طوری که دوزهای پایین تر نانو ذره علاوه بر این که فاز تأخیری را بسیار طولانی می‌کند سبب تجمع کمتر یون فروس و در نتیجه حذف کمتر نیترات می‌شود^(۳۴،۳۵) و از آنجایی که واکنش در سطح فلز اتفاق می‌افتد، مقادیر بیشتر نانو ذرات می‌تواند مکان‌های فعال بیشتری از سطح ذرات آهن را برای احیاء نیترات فراهم نمایند^(۲۶). اما نتیجه بررسی‌ها با مطالعه HSU و همکاران مطابقت نداشته است، آن‌ها در بررسی خود بیان نمودند که افزایش دوز نانو ذرات از ۰/۵ به ۱ گرم در ۴/۳ لیتر سبب کاهش حذف نیترات می‌شود، یکی از دلایل آن را نیز افزایش اندازه ذرات به علت تجمع و چسیدگی آن‌ها به هم ذکر نمودند^(۳۶) که با نتایج حاصل از این تحقیق سازگار نبوده است.



نمودار شماره ۳: تأثیر غلظت نانو ذرات و زمان تماس بر میزان حذف نیترات تأثیرشده یونی بر راندمان حذف نیترات

نتایج نشان داد که با افزایش میزان شدت یونی در آب کارآبی حذف نیترات کاهش می‌یابد. عواملی که در این امر دخالت دارند عبارتند از: بسیاری از ترکیبات آنیونی از قبیل سولفات نقش بازدارنده‌ای را در کاهش نیترات توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی ایفاء می‌کنند، چراکه این آنیون‌ها با اکسیدهای آهن موجود در

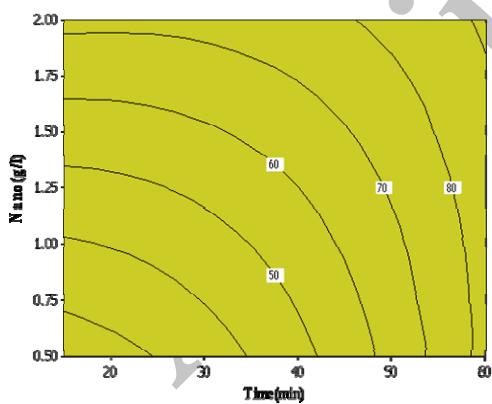
بوده است. با افزایش غلظت نیترات سرعت اکسید شدن آهن صفر ظرفیتی در آب شتاب کمتری می‌گیرد و در نتیجه نیترات کمتری حذف می‌گردد^(۳۶). همچنین با افزایش غلظت نیترات اولیه میزان یون فروس به سرعت کاهش پیدا می‌کند و به پایین ترین سطح می‌رسد که این امر خود سبب کاهش راندمان حذف نیترات از آب می‌شود^(۳۴). اما نتایج مطالعات ذکر شده در بالا با پژوهش مصدقی نیا و همکاران مطابقت نداشته است^(۳)، آن‌ها در مطالعه خود بیان داشتند که با افزایش غلظت نیترات درصد حذف آن نیز افزایش می‌یابد به طوری که در غلظت نیترات ۱۰۰ و ۳۰۰ میلی گرم در لیتر درصد حذف از ۶۰ به ۸۳ درصد رسیده است، که با مطالعه حاضر مطابقت نداشته است.



نمودار شماره ۲: تأثیر غلظت نیترات و زمان تماس بر میزان حذف نیترات

تأثیر مقدار نانو ذره بر راندمان حذف نیترات نمودار شماره ۳ رابطه بین تأثیر مقدار نانو ذره آهن و زمان تماس بر راندمان حذف را نشان می‌دهد. میزان حذف نیترات با افزایش دوز نانو ذره آهن صفر از ۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر افزایش پیدا کرده است که با نتیجه مشاهده شده توسط Choe و همکاران^(۳۷)، و Anotai و همکاران^(۳۴) سازگار بوده است، همچنین در پژوهش Liao و همکاران^(۳۳) که از مقادیر ۱ تا ۳ گرم در لیتر آهن صفر ظرفیتی برای حذف نیترات استفاده شد، گزارش شد که افزایش دوز نانو ذره آهن از یک گرم در لیتر به دو گرم در لیتر سبب افزایش کارآبی حذف نیترات می‌گردد اما مقادیر بالاتر از این سبب افزایش

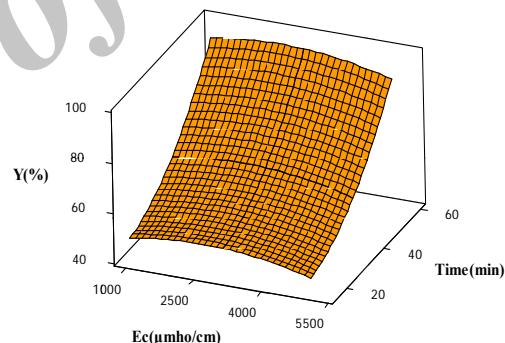
در نتیجه تولید رادیکال‌های OH می‌گردد، که این امر خود سبب تسريع واکنش می‌گردد^(۴۳). از طرف دیگر تابش اشعه فرابنفش می‌تواند انرژی لازم برای اکسیداسیون Fe^0 را تأمین نماید^(۴۳) و همچنین تابش اشعه فرابنفش سبب فتوولیز مستقیم نیترات و در نتیجه افزایش حذف آن می‌شود^(۴۴). نتایج حاصل از این پژوهش با مطالعه وارنک و همکاران^(۴۴)، سون و همکاران^(۴۴)، سازگار است. اما برخلاف انتظارات نتایج آزمایشات لی‌یاو و همکاران^(۳۳) تأثیر نامطلوب اشعه فرابنفش روی واکنش احیاء نیترات را نشان داد. آن‌ها علت این امر را ایجاد مقادیر کمتر Fe^{2+} در حضور اشعه فرابنفش ذکر کردند که سبب احیاء کمتر نیترات می‌شود. همچنین تابش اشعه فرابنفش سبب بالا رفتن دمای آب و در نتیجه جذب ضعیف‌تر مولکول‌ها و یون‌های هیدروکسیل روی سطح آهن صفر ظرفیتی می‌شود که در نهایت انتقال الکترون می‌تواند به تأخیر بیافتد و سبب کاهش نرخ احیاء نیترات گردد^(۳۳).



نمودار شماره ۵: تأثیر زمان تماس و غلظت نانوذرات بر میزان حذف نیترات‌ها (در حضور اشعه فرابنفش)

نتایج این بررسی نشان داد که راندمان حذف نیترات با افزایش زمان تماس و دوز نانو ذره آفزایش می‌یابد. در حالی که با افزایش شدت یونی و غلظت اولیه نیترات کاهش می‌یابد. تابش اشعه فرابنفش نیز سبب تسريع میزان حذف نیترات می‌شود.

واکنش ترکیب و آن‌ها را غیر فعال کرده، و بنابراین راندمان حذف را کاهش می‌دهند^(۳۹,۳۸). همچنین وجود یون‌های مختلف مکان‌های واکنش روی سطح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی را پر کرده و سبب پایین آمدن راندمان حذف می‌شود^(۴۰). نتایج این پژوهش با مطالعه Su و همکاران^(۴۴) و Chang و همکاران^(۴۰) مطابقت داشته است، اما با نتایج مطالعه کسایی و همکاران همخوانی نداشته است^(۴۱). در مطالعه خود بیان نموده که حذف نیترات در آب با افزایش شدت یونی افزایش می‌یابد، که علت آن را، افزایش میزان یون کلراید در محلول گزارش نمودند. یون کلر سبب ایجاد خوردگی در سطح نانوذرات آهن شده که خود واکنش پذیری سطح واکنش را افزایش داده و باعث حذف بیشتر نیترات در آب می‌شود^(۴۲).



نمودار شماره ۴: تأثیر شدت یونی و زمان تماس بر میزان حذف نیترات

تأثیر اشعه فرابنفش بر راندمان حذف نیترات نتایج نشان داد که تابش اشعه فرابنفش سبب تسريع واکنش حذف نیترات توسعه نانو ذره آهن در آب شده است، تأثیر تابش اشعه فرابنفش بر آزمایشات مشابه در جدول شماره ۱ آورده شده است. همچنین با مقایسه دو نمودار شماره ۱ و ۵ تأثیر اشعه فرابنفش بر میزان حذف نمایش داده شده است. دلایل تأثیر مثبت تابش اشعه فرابنفش روی واکنش عبارتند از: تابش اشعه فرابنفش در سیستم سبب ایجاد یک واکنش شبه فنتون می‌شود. به طوری که تابش اشعه فرابنفش سبب فتوولیز Fe^0 و آب و

سپاسگزاری

هزینه مالی این تحقیق از گرنت تحقیقاتی اعطایی بنیاد ملی نخبگان به آقای دکتر محمدعلی ززوی تامین شده است، بدین وسیله لازم است از بنیاد ملی نخبگان بهدلیل حمایت مالی و همچنین از معاونت تحقیقات و

References

1. Mc Ghee TJ. Water supply and sewerage. 6th ed. McGraw-Hill publication; 1991. p. 229.
2. Zawaideh LL, Zhang TC. The effect of pH and addition of an organic buffer (HEPES) on nitrate transformation in Fe⁰- water system. Journal of Water Science Technology 1998; 38(7): 107-115.
3. Mesdaghi nia AR, Mahvi A, Naseri S, Mohamadi A, Shekarriz M, Alimohamadi M. Study of Nitrate Reduction from Water Using Nanosized Iron. Iran J Health & Environ 2011; 4(3): 313-320.
4. Mohseni-Bandpi A, Elliott DJ, Zazouli MA. Biological nitrate removal processes from drinking water supply-a review. J Environ Health Sci Eng 2013; 11: 35.
5. Li Q, Mahendra S, Lyon DY, Brunet L, Liga MV, Li D, et al. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications. Water Res 2008; 42(18): 4591-602.
6. Bitton G. Wastewater microbiology. 3th ed. John Wiley & Sons publication; 2005.
7. Zazouli MA, Alam Gholilou M. Survey of chemical quality (Nitrate, Flouride, Hardness, Electrical Conductivity) of drinking water in Khoy city. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 23(Suppl-2): 80-84 (Persian).
8. Zazouli MA, Ghahramani E, Ghorbanian alah abad M, Bahmani ZP, Zabihzade K. Survey of nitrate and nitrite concentrations in villages of Sari well-waters. Iranian Journal of Environmental Geology 2009; 8: 91-99 (Persian).
9. Salvato JA, Nemerow NL, Agardy FJ. Environmental engineering. 5th ed. John Wiley & Sons Inc; 2003. p. 375.
10. Zazouli MA, BarafrashtehPour M, BarafrashtehPour Z, Veisi F, Ghalandari V. Temporal and spatial variation of nitrate and nitriteconcentration in drinking water resource in kohgiluyehcounty using geographic information system. Mazandaran Univ Med Sci 2014; 24(109): 258-263 (Persian).
11. WHO, Guidelines for Drinking Water Quality. 3rd ed. Geneva: WHO; 2008.
12. Kapoor A, Viraraghavan T. Nitrate removal from drinking water-review. Journal of Environmental Engineering 1997; 123(4): 371-380.
13. Dianati Tilaki RA, Kahe D, Zazouli MA. Efficiency of zeolite clinoptilolite in removal of ammoniumion from polluted waters.J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 23(97): 250-256 (Persian).
14. USEPA. Workshop on nanotechnology for site remediation. Washington DC: US Department of Commerce; 2005.
15. Ahmadi M, Mashhoon F, KavehR, Tarkian F. Use of mechanically prepared iron nano

- particles for nitrate removal from water. Asian J Chem 2011; 23(3): 1205-1208.
16. Ponder SM, Darab JG, Mallouk TE. Remediation of Cr (IV) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. Environmental Science & Technology 2000; 34: 2564-2569.
17. Chew CF, Zhang TC. In-situ remediation of nitrate-contaminated ground water by electrokinetics/ iron wall processes. Water Sci and Technol 1998; 38; 135-142.
18. Noubactep C, Care S. On nanoscale metallic iron for groundwater remediation. J Hazard Mater 2010; 182(1-3): 923-927.
19. Li X D, Elliott W, Zhang XW. Zero-Valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. Critical reviews in solid state and materials sciences 2006; 31(4): 111-112.
20. Westerhoff P, James J. Nitrate removal in zero-valent iron packed columns. Water Res 2003; 37(8): 1818-1830.
21. Huang YH, Zhang TC. Effects of low PH on nitrate reduction by iron powder. Water Research 2004; 38: 2631-2642.
22. Yang GC, Lee HL. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways. Water Res 2005; 39(5): 884-894.
23. Schoeman JJ, Steyn A. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa Desalination 2003; 15: 15-26.
24. Choe S, Liljestrand HM, Khim J. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. Applied Geochemistry 2004; 19: 335-342.
25. Shekarriz M. Effect surfactants on formation and morphology of synthesized zero valent iron nanoparticle. 12ACC. 2005. Malaysia.
26. Kelsall RW, Hamley IW, Geoghegan M. Nanoscale Science and Technology UK: John Wiley & Sons Ltd; 2005. p. 473.
27. Li F, Vipulanandan C, Mohanty KK. Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2003; 223(1): 103-112.
28. APHA, AWWA and WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington DC: APHA; 2005.
29. Pan J, Yao H, Li X, Wang B, Huo P, Xu W, et al. Synthesis of chitosan/gamma-Fe₂O₃/fly-ash-cenospheres composites for the fast removal of bisphenol A and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions. J Hazard Mater 2011; 190(1-3): 276-284.
30. Ray S, Lalman JA, Biswas N. Using the Box-Benken technique to statistically model phenol photocatalytic degradation by titanium dioxide nanoparticles. Chem eng J 2009; 150(1): 15-24.
31. Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon and Eggshell. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 23(Suppl-2): 129-138 (Persian).
32. Malakootian M, Yaghmaeian K, Tahergorabi M. The Efficiency of Nitrate Removal in Drinking Water Using Iron Nano-Particle: Determination of Optimum Conditions. Toloo-e- Behdasht 2011; 10(2): 35-44.
33. Liao CH, Kang SF, Hsu YW. Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide Water Res 2003; 37(17): 4109-4118.
34. Anotai J, Liao CH, Ruangchanikom, C.

- Nitrate removal by Fe^0/CO_2 process using an innovative continuous flow reactor. *J Environ Eng Manage* 2010; 20(2): 77-84.
35. Sun YP, Li XQ, Zhang WX, et al. A method for the preparation of stable dispersion of zerovalent iron nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007; 308(1-3): 60-66.
36. Hsu JC, Liao CH, Wei YL. Nitrate removal by synthetic nanoscale zero-valent iron in aqueous recirculated reactor. *Sustain Environ Res* 2011; 21(6): 353-359.
37. Choe S, Chang YY, Hwang KY, Khim J. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere* 2000; 41(8): 1307-1311.
38. Shrimali M, Singh KP. New methods of nitrate removal from water. *Environ Pollut* 2001; 112: 351-359.
39. Su CM, Puls RW. Nitrate reduction by zerovalent iron: effects of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 2715-2720.
40. Chang YY, Choi S. Combined treatment of nitrate and phosphate in the presence of zerovalent iron. *Environ Eng Res* 2000; 5(2): 77-83.
41. Ruangchainikom C, Liao CH, Anotai J, Lee MT. Effects of water characteristics on nitrate reduction by the Fe^0/CO_2 process. *Chemosphere* 2006; 63(2): 335-343.
42. Kassaee MZ, Motamedi E, Mikhak A, Rahnemaie R. Nitrate removal from water using iron nanoparticles produced by arcdischarge vs. reduction. *Chemical Engineering Journal* 2011; 166(2): 490-495.
43. Son HS, Im JK, Zoh KD. A Fenton-like degradation mechanism for 1, 4-dioxane using zero-valent iron (Fe^0) and UV light. *Water Res* 2009; 43(5): 1457-1463.
44. Warneck P, Wurzinger C. Product quantum yields for the 305-nm photodecomposition of NO_3^- in aqueous solution. *J Phys Chem* 1988; 98: 6278-6283.

ORIGINAL ARTICLE

Nitrate Removal from Water by Nano zero Valent Iron in the Presence and Absence of Ultraviolet Light

Mohammad Ali zazouli¹,
Ramazan Ali Dianati Tilaki¹,
Marjan Safarpour²

¹ Associate Professor, Department of Environmental Health, Faculty of Health and Health Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

² MSc Student in Environmental Health, Student Research Committee, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received November 12, 2013 ; Accepted may 11, 2014)

Abstract

Background and purpose: Nitrate is probably the most widespread groundwater contaminant in the world, due to its high water solubility. It imposes a serious threat to human health and contributes to eutrophication. The objectives of this study were set to explore how the factors of ultraviolet light and ionic strength could influence the nano zero valent iron (NZVI) system for nitrate removal.

Material and methods: In this study, response surface methodology was employed for the design and analysis of experiments. Experiments were carried out as per Box–Behnken (BBD) surface statistical design with four input parameters namely NZVI dose (0.5–2g/L), initial concentration (50–150mg/L), contact time (15–60min), and ionic strength (1000–5000μmho/cm). All experiments were performed in the presence and absence of UV irradiation.

Results: The Maximum reduction efficiency for experiments in the presence and absence of UV irradiation was 85.3% and 91.6% in nano zero valent iron dose 2g/L, initial concentration 100mg/L, Contact time 60, and ionic strength 3000μmho/cm. The proposed model was essentially in accordance with the experimental case with correlation coefficient $R^2 = 0.9992, 0.9946$ and $Adj-R^2 = 0.9982, 0.9884$, respectively.

Conclusion: Removal efficiency of nitrate increased with increase in time and NZVI dosage. In contrast, it decreased when ionic strength and initial concentration increased. Also, UV irradiation accelerated the removal of nitrate.

Keywords: Box–Behnken design, nitrate, ionic strength, nano zero valent iron, ultraviolet light

J Mazandaran Univ Med Sci 2014; 24(113): 151-161 (Persian).