

مطالعه حذف نیترات از منابع آبی با استفاده از پودر منیزیم

سید باقر مرتضوی^۱، بهمن رماوندی^۲، سید غلامرضا موسوی^۳

نویسنده مسئول: تهران، تقاطع بزرگراه جلال آل احمد و چمران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده پزشکی، گروه بهداشت محیط mortazavi@modares.ac.ir

دریافت: ۸۸/۰۵/۲۱ پذیرش: ۸۸/۰۷/۲۵

چکیده

زمینه و هدف: امروزه آلودگی آب های سطحی و به ویژه زیرزمینی به نیترات در برخی مناطق جهان در حال افزایش است. از آنجا که نیترات دارای اثرات بهداشتی و محیطی است، افزایش آن در آب زیرزمینی منجر به غیرقابل استفاده شدن منابع آب زیرزمینی شده است. بنابراین همان گونه که نیاز به آب در سراسر جهان در حال افزایش است، کاهش غلظت نیترات از آب شرب امری ضروری می باشد. پودر منیزیم فلزی پتانسیل مناسبی برای حذف نیترات در محیط آبی دارد. هدف این مطالعه بررسی کینتیک احیای شیمیایی نیترات توسط پودر منیزیم و آنالیز برخی فاکتورهای موثر بر دینتریفیکاسیون شیمیایی است.

روش بررسی: غلظت نیترات در طول موج ۲۲۰ نانومتر با اسپکتروفوتومتر تعیین گردید. به منظور تعیین عملکرد راندمان حذف نیترات توسط منیزیم، از آب مقطر دوبار تقطیر برای آماده سازی معرف ها و آب آلوده به نیترات استفاده شد. هر یک از آزمایش ها سه بار تکرار و میانگین نتایج مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: از آنالیز کینتیک مطالعات منقطع مشخص گردید که واکنش کاهش شیمیایی نیترات توسط پودر منیزیم با توجه به ثابت میزان واکنش مشاهده شده (K_{obs}) از نوع درجه اول است. تاثیر شدت اختلاط بر میزان کاهش شیمیایی نشان داد که دینتریفیکاسیون توسط پودر منیزیم غالباً یک واکنش سطحی محدودشونده از طریق انتقال جرم است. هم چنین در این مطالعه مشخص شد که دز منیزیم با K_{obs} رابطه دارد. ($R^2 > 0.99$) نتیجه گیری: در این مطالعه مشخص گردید که دینتریفیکاسیون کامل در یک محلول سنتتیک در طی چند دقیقه تماس با پودر منیزیم تحت شرایط اتمسفری و بدون کنترل pH قابل دست یابی است. سرعت دینتریفیکاسیون با پارامترهایی مانند زمان تماس، دز منیزیم، میزان اختلاط و غلظت اولیه نیترات وابسته است.

واژگان کلیدی: نیترات، آب، دینتریفیکاسیون، منیزیم

۱- دکترای بهداشت حرفه ای، دانشیار دانشکده پزشکی دانشگاه تربیت مدرس
۲- دانشجوی دکترای بهداشت محیط، دانشکده پزشکی دانشگاه تربیت مدرس
۳- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده پزشکی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه

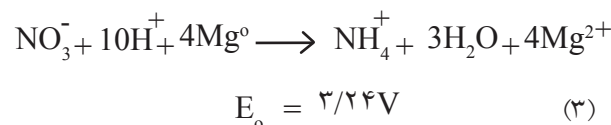
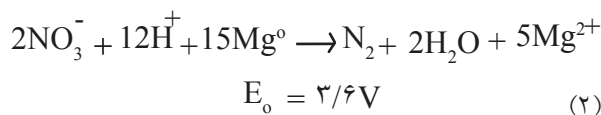
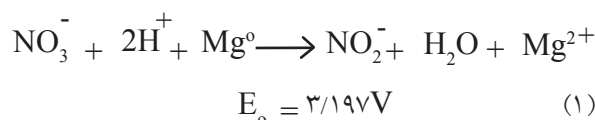
آلودگی نیترات آب های زیرزمینی و سطحی یکی از مشکلات محیطی در بسیاری از مناطق جهان از جمله ایران است. منابع آلودگی نیترات عمدتاً شامل کودهای شیمیایی، فضولات حیوانی و دفع نامناسب فاضلاب انسانی و حیوانی است (۱-۳). بالا رفتن غلظت نیترات در آب آشامیدنی باعث مشکلات بهداشتی نظیر متهموگلوبینمیما در کودکان و سرطان معده در بزرگسالان شده به طوری که سازمان محیط زیست آمریکا (EPA) حداکثر غلظت آلودگی را برای آن ۱۰ میلی گرم بر لیتر NO_3^- (۴ و ۵)، اتحادیه اروپا ۲۵ میلی گرم بر لیتر NO_3^- (۶) و موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران میلی گرم لیتر NO_3^- ۴۵ تعیین نموده است (۷). رها شدن پساب های حاوی نیترات به محیط باعث پدیده اتریفیکاسیون رودخانه ها و دریاچه ها نیز می گردد (۸ و ۱۳).

تکنیک های متداول برای حذف نیترات از آب شامل تبادل یون، اسمز معکوس، دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی و کاهش شیمیایی است. تبادل یون و اسمز معکوس که به طور گسترده ای استفاده می شود، غالباً نیازمند احیا یا تعویض بستر و تصفیه زایدات شور ثانویه تولیدی بوده ضمن آن که این دو روش فقط نیترات را از آب جداسازی می نمایند. روش دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی نیازمند مراقبت زیاد و تامین سوپسترای آلی است، به علاوه این که فرایندهای میکروبی عموماً آهسته و بعضاً در مقایسه با کاهش شیمیایی ناقص اند (۹). در سال های اخیر از فلزهایی مانند آهن و آلومینیم برای حذف نیترات به طور گسترده ای استفاده شده است. استفاده از آهن فلزی با چالش هایی مانند دز بالا، زمان واکنش طولانی، وجود شرایط بی هوازی و غیرفعال شدن سطح آهن در اثر رسوب هیدروکسید آهن مواجه است (۱۲ و ۱۵)، به همین منظور محققین برای بهبود فعالیت آهن از پلادیوم/پلاتینیوم، اولتراسونیک پیش تصفیه با هیدروژن، اسید و ذرات نانو آهن استفاده نموده اند. بنابراین نیاز به توسعه و تحقیق یک روش ارزان، غیرسمی و در دسترس است که بتواند غلظت های مختلف تحت شرایط دما و فشار محیط در

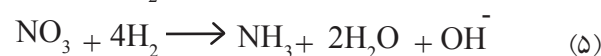
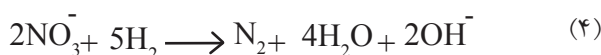
شرایط هوایی با زمان واکنش کوتاه به طور موثر نیترات را حذف نماید. فلز منیزیم نه تنها یک فلز غیرسمی و دوست دار محیط زیست، دارای پتانسیل کاهش بالا ($V = 2/363$) و ثابت حلالیت هیدروکسید بالاست بلکه ورود یون منیزیم ناشی از اکسید شدن آن در آب خیلی نگران کننده نیست (MCl یون منیزیم 150 mg/L)، بنابراین منیزیم پتانسیل خوبی برای حذف نیترات از منابع آب دارد.

با توجه به مقاله های مختلفی که در زمینه حذف نیترات با استفاده از آهن فلزی منتشر شده و نیز شباهت های منیزیم و آهن، چگونگی کاهش نیترات با منیزیم را می توان به شرح زیر بیان نمود:

در حذف نیترات توسط فلز منیزیم pH سریعاً قلیایی و لایه اکسید نازکی بر روی سطح فلز منیزیم تشکیل و باعث منفعل شدن سطح آن می گردد. در شرایط اسیدی با حل شدن این پوشش، سطح منیزیم جهت واکنش در دسترس قرار می گیرد (۱۷ و ۱۸) و سطح فعال منیزیم به Mg^{2+} اکسید می گردد که یون نیترات را بسته به شرایط محیط واکنش (مثلاً شرایط اسیدی) به یون های آمونیوم و نیتريت یا گاز نیتروژن کاهش می دهد (معادلات ۱-۳):



از طرفی در محلول اسیدی ممکن است یون هیدروژن (H^+) دو الکترون رها شده از منیزیم را گرفته و به گاز هیدروژن تبدیل گردد، این می تواند نیترات را به گاز آمونیاک یا نیتروژن کاهش دهد (معادلات ۴ و ۵) (۱۰).

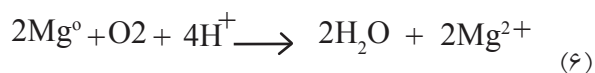


هوازی و در بطری های سرمی به حجم ۱۲۵ mL مورد بررسی قرار گرفت. نمونه هایی با غلظت ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ نیترات از محلول ذخیره تهیه و pH اولیه آنها در نقاط ۵، ۶ و ۷ با استفاده از اسید کلریدریک ۱ نرمال تنظیم گردید، در ادامه مقادیر مشخصی از پودر منیزیم (۲/۲۵-۰/۵ g/L) به آنها اضافه و بعد از زمان تماس ۵ تا ۶۰ دقیقه تحت اختلاط (۱۰۰ rpm-۲۰)، غلظت باقی مانده نیترات تعیین شد. برای تعیین غلظت نیترات باقی مانده ابتدا نمونه ها جدا کردن منیزیم با فیلتر ۰/۴۵ میکرون صاف و سپس به اتاق آنالیز جهت تعیین غلظت ارسال گردید. آزمایش ها کنترلی (نمونه شاهد) بدون حضور ذرات منیزیم برای همه نمونه ها انجام شد. همه آزمایش ها سه بار تکرار و میانگین آنها در این مقاله گزارش شده است. اندازه و سطح ویژه پودر منیزیم با آنالیزر اندازه ذرات (Malvern instruments ltd. UK) تخمین زده شد. غلظت نیترات باقی مانده در طول موج ۲۲۰ نانومتر با استفاده از اسپکتروفتومتر UV مطابق روش APHA انجام گردید. مقدار یون منیزیم دو ظرفیتی با کم کردن غلظت یون Ca^{2+} از سختی کل ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$) به دست آمد. غلظت یون کلسیم با استفاده از دستگاه فلیم فوتومتر (Flame photometer, FP)-۶۴۱۰، China تعیین گردید (۱۱). مقدار یون کلسیم برای تمام نمونه ها به دلیل استفاده از آب مقطر دوبار تقطیر تقریباً صفر بود.

نتایج

نتایج تاثیر غلظت های مختلف نیترات (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ mg/L) در فواصل زمانی مختلف بر میزان حذف آن در شکل ۱ ارایه شده است. همان طور که نتایج (در شکل ۱) نشان می دهد، در یک فاصله زمانی بسیار کوتاه (یعنی ۵ دقیقه اول) کاهش شدیدی در غلظت های اولیه نیترات اتفاق افتاده و به دنبال آن روند تغییرات غلظت نیترات برای همه غلظت های اولیه به طور مشابه نسبتاً کند بوده است.

به طور تئوری در محلول آبی اکسیژن ممکن است با نیترات برای الکترون ها رقابت نموده و توسط منیزیم به آب کاهش داده شود (معادله ۶) (۱۵). در حالی که برخی گزارش های دیگر حاکی از عدم نیاز به شرایط بی هوازی در واکنش های احیایی منیزیم است (۲۰ و ۲۱).

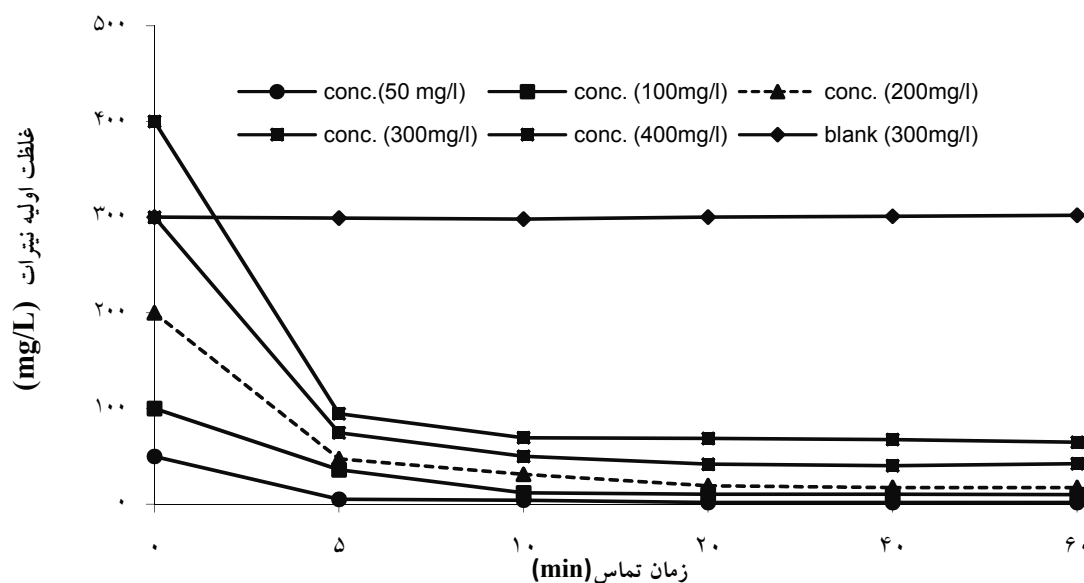


$$E_0 = ۳/۵۹V$$

معادلات استوکیومتریکی ۲ و ۳ و ۸-۵ پیشنهاد می کنند که ۴-۲ مول منیزیم برای کاهش هر مول نیترات نیاز خواهد بود، بستگی به مقدار کاهش نیترات به آمونیاک یا گاز نیتروژن دارد، به هر حال دز واقعی منیزیم ممکن است بیش از مقدار تئوری باشد که بایستی از طریق آزمایش تعیین گردد. با توجه به این که گزارش های محدودی در زمینه حذف نیترات توسط منیزیم وجود دارد، در این مقاله پارامترهایی مانند غلظت اولیه نیترات، دز منیزیم و میزان اختلاط که در مطالعات گذشته بررسی نشده، مورد مطالعه قرار گرفته است. هم چنین برای تایید گزارش های قبلی مبنی بر عدم تاثیر شرایط هوازی بر انجام واکنش، آزمایش ها به صورت هوازی انجام شده است.

مواد و روش ها

پودر منیزیم فلزی با خلوص ۹۹٪ (دانسیته $۱/۷۴ \text{ g/cm}^3$) از شرکت مرک خریداری و بدون هر گونه پیش تصفیه ای استفاده شد. سطح ویژه ذرات منیزیم به کار رفته $۰/۱۸۰۴ \text{ m}^2/\text{g}$ ، اندازه موثر $۹۷/۴۶$ و ضریب یک نواختی $۰/۵$ بود. نیترات پتاسیم (KNO_3) مرک به عنوان منبع نیترات در همه آزمایش ها استفاده شد. از آب مقطر دوبار تقطیر برای آماده سازی همه معرف ها و کارهای آزمایشگاهی استفاده گردید. این مطالعه به صورت ناپیوسته و با استفاده از پودر منیزیم برای حذف نیترات با غلظت اولیه ۵۰ تا ۴۰۰ mg/L NO_3^- استفاده شد. در این تحقیق پودر منیزیم بدون پیش تصفیه (فقط شست و شوی اولیه با آب مقطر) به کار گرفته شد. همه آزمایش ها در شرایط



شکل ۱: غلظت اولیه نیترات در مقابل زمان تماس در واکنش مقدار ۱/۵ g/L منیزیم و محلول نیترات (pH اولیه ۵)

به سطح فلز و واکنش با نیترات به یکدیگر وابسته‌اند، هر کدام از این مراحل و یا ترکیب آنها ممکن است محدود کننده سرعت واکنش باشد (۱۵)، بنابراین در بخشی دیگر از مطالعه تاثیر شدت اختلاط (برحسب rpm) بر ثابت سرعت واکنش درجه اول (K_{obs}) ارزیابی و بررسی شد.

اختلاط سیال‌ها در خلال واکنش برای واکنش‌های بسیار سریع به ویژه در سیستم‌های هیدروژنی مانند واکنش نیترات و منیزیم دارای اهمیت ویژه‌ای است. اختلاط در سطح میکروسکوپی (اختلاط در مولکول‌های جداگانه) یا در سطح ماکروسکوپی (اختلاط لخته‌ها، گروه‌ها یا خرده‌های مولکول‌ها) اتفاق می‌افتد. در واکنش‌های سیال عمومی، اختلاط مناسب می‌تواند سرعت واکنش را افزایش داده و شرایط سودمندی برای حرکت کلویدها و اختلاط با دیگر واکنش دهنده‌های سیال فراهم نماید. به علاوه درجه اثر بخشی اختلاط بر واکنش وابسته به خصوصیات واکنش دهنده‌ها، نوع و شدت اختلاطی که اتفاق می‌افتد دارد. مطالعات آزمایشگاهی متعدد نشان داده است که شدت اختلاط وابستگی شدیدی به ثابت سرعت واکنش دارد که با rpm (دور در دقیقه) مشخص و به چندین طریق تعیین می‌گردد (۱۹).

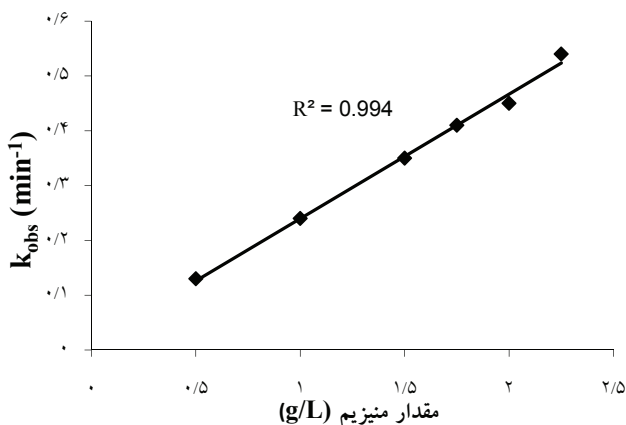
به منظور بررسی میزان تاثیر عوامل مداخله‌گر، آزمایش‌ها برای یک محلول شاهد که فقط حاوی نیترات (با غلظت ۳۰۰ mg/L) بوده، انجام شد که نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده است. بر اساس آنچه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، حداکثر حذف نیترات در غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد که در ۵ دقیقه اول واکنش رخ داده است. به منظور بررسی بهتر تاثیر پودر منیزیم بر سرعت واکنش و میزان حذف نیترات، مطالعه در جهت تاثیر مقدار اولیه پودر منیزیم بر ثابت سرعت واکنش درجه اول (K_{obs}) هدایت شد. طبق شکل ۲ ثابت سرعت واکنش درجه اول (K_{obs}) با افزایش غلظت اولیه پودر منیزیم افزایش می‌یابد. نتایج این مطالعه نشان داد که روند حذف نیترات توسط منیزیم به طور مناسبی از واکنش درجه اول تبعیت می‌نماید. برای مثال ثابت سرعت واکنش درجه اول در غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۲ g/L پودر منیزیم به ترتیب ۰/۱۳، ۰/۲۴ و ۰/۴۵ $1/min$ می‌باشد که با توجه به شکل ۲ میزان سرعت واکنش درجه اول (K_{obs}) به طور خطی ($R^2=0/9948$) با افزایش دز پودر منیزیم افزایش یافته است. چون دینتریفیکاسیون در سطح فلز اتفاق می‌افتد مراحل انتقال

مقدار غلظت اولیه پودر منیزیم پرداخته شد که نتایج آن در شکل ۴ قابل مشاهده است.

نتایج نشان داد که مقدار تشکیل یون منیزیم برای غلظت‌های اولیه منیزیم ۰،۲۵، ۱، ۲ و ۲/۵ g/L بعد از ۲۰ دقیقه واکنش به ترتیب ۰،۲۱۸/۰۹، ۰،۶۶۲/۲۴، ۰،۷۳۴/۱۴ و ۰،۷۹۳/۳۷ بوده است. به عبارت دیگر نتایج نشان می‌دهد که همه مقادیر بالاتر از حداکثر سطح آلودگی منیزیم در آب شرب است.

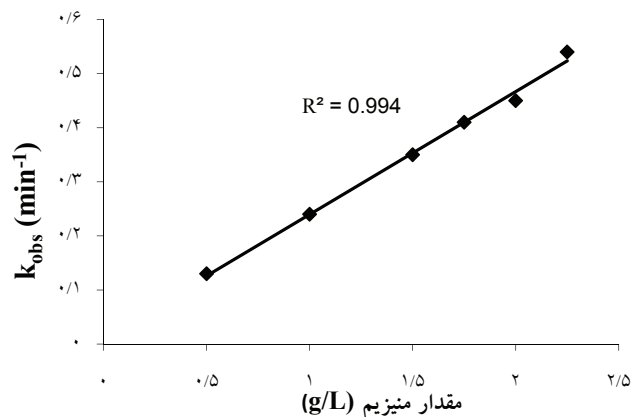
بحث و نتیجه‌گیری

در این مطالعه مشخص شد که کاهش قابل توجه نیترات در یک محلول سنتتیک در طی چند دقیقه تماس با پودر منیزیم تحت شرایط هوایی و بدون کنترل pH در طی واکنش، برای دامنه وسیعی از غلظت‌های اولیه نیترات (۴۰۰-۵۰ mg/L) قابل دستیابی است. بیش از ۸۲/۶ درصد نیترات موجود در نمونه‌ها طی ۱۰ دقیقه در یک فرایند کاهشی به گاز نیتروژن و احتمالاً دیگر واسطه‌ها (یون آمونیوم و نیتريت) تبدیل شد.



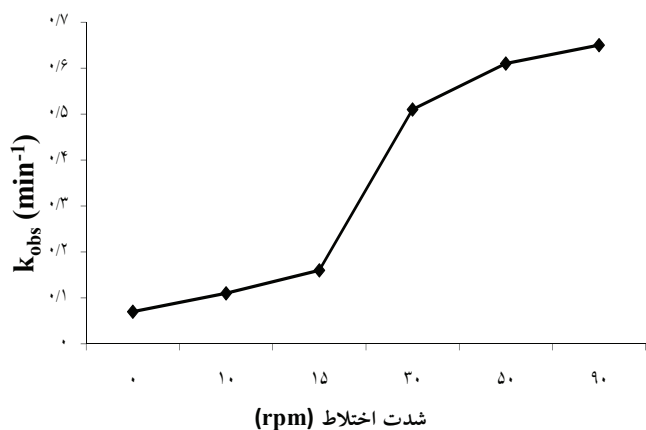
شکل ۴: تاثیر غلظت اولیه پودر منیزیم بر میزان تولید یون منیزیم بعنوان محصول جانبی واکنش (غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ mg/L، pH اولیه محلول ۵ و زمان تماس ۲۰ دقیقه)

همان‌طور که شکل ۱ نشان می‌دهد درصد راندمان حذف نیترات توسط پودر منیزیم در طی ۵ دقیقه زمان تماس برای غلظت‌های اولیه نیترات ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب ۰،۸۹/۵۸، ۰،۶۳/۹۴، ۰،۷۶/۳۲، ۰،۷۵/۱ و ۰،۷۶/۳۷ بوده



شکل ۲: تاثیر مقدار اولیه پودر منیزیم بر ثابت سرعت واکنش درجه اول (K_{obs}) در واکنش محلول نیترات با پودر منیزیم (pH اولیه ۶، زمان تماس ۲۰ دقیقه و غلظت اولیه نیترات ۲۰۰)

طبق شکل ۳، ثابت سرعت واکنش درجه اول، K_{obs} ، به صورت تقریباً خطی با افزایش شدت اختلاط تا حدود ۴۰ rpm افزایش یافته و بعد از آن نسبتاً ثابت مانده است. نتایج نشان می‌دهد که میزان کاهش سریع نیترات با انتقال جرم در عرض یک لایه مرزی در شرایط اختلاط ناکافی محدود می‌شود. بنابراین اختلاط کافی برای ممانعت از اثر محدود کننده انتقال جرم ضروری است.



شکل ۳: تاثیر شدت اختلاط بر ثابت سرعت واکنش درجه اول (K_{obs}) در واکنش ۲۰۰ mg/L محلول نیترات با ۱/۵ g/L پودر منیزیم (زمان تماس ۲۰ دقیقه و pH اولیه ۷)

همان‌طور که معادلات ۱-۳ نشان می‌دهد در طی واکنش پودر منیزیم و نیترات، یون منیزیم می‌تواند وارد محلول شود. بنابراین در این مطالعه به بررسی میزان تشکیل یون منیزیم به عنوان محصول جانبی واکنش و ارتباط آن با

میزان کاهش درجه اول نیترات (min^{-1}) و N_0 غلظت اولیه نیترات (mg/L) است.

همان طور که در شکل ۳ مشخص است ثابت سرعت واکنش درجه اول (K_{obs}) در واکنش 200 mg/L نیترات با منیزیم به صورت تقریباً خطی با افزایش شدت اختلاط تا حدود 40 rpm افزایش یافته و بعد از آن نسبتاً ثابت مانده است. ارتباط دو پارامتر K_{obs} و میزان اختلاط تا 40 rpm به صورت درجه اول و بعد از آن به صورت درجه صفر کاذب است. نتایج به این موضوع اشاره دارد که میزان کاهش سریع نیترات تحت شرایط این مطالعه با انتقال جرم در عرض یک لایه مرزی با اختلاط ناکافی محدود می‌شود. بنابراین با اختلاط کافی تا میزان 40 rpm ، باعث انتقال جرم و پیشرفت واکنش شده و از اثر محدودکنندگی کاملاً ممانعت می‌نماید. مطالعه چو و همکارانش (۱۴) نشان می‌دهد که ثابت سرعت واکنش درجه اول کاذب با افزایش شدت اختلاط افزایش می‌یابد و بعد با افزایش آن تا بالاتر از 40 rpm به حالت ثابت می‌رسد. بنابراین بنابراین چنان که یافته ای این محقق نیز تاکید دارد، انتقال یون نیترات از محلول به سطح منیزیم یک مرحله محدودکننده بوده و افزایش میزان اختلاط، سرعت واکنش را بالا می‌برد.

با توجه به آن که واکنش منیزیم و نیترات یک واکنش اکسیداسیون - احیا محسوب می‌شود، احیا منیزیم باعث تشکیل یون منیزیم دو ظرفیتی در محلول واکنش می‌شود. مقدار تشکیل یون منیزیم از این نظر اهمیت دارد که حداکثر غلظت آلودگی آن در آب شرب 150 mg/L بیان شده است (۷) و نیز این یون منجر به تشکیل سختی در آب می‌گردد. به هر حال تحقیق بیش تری برای ارزیابی روش های حذف یون منیزیم نظیر استفاده از مبادله کننده های کاتیونی و... در فرایند کاهش نیترات توسط فلز منیزیم مورد نیاز است. Semerjian و Ayoub در سال ۲۰۰۳ گزارش کردند که یون منیزیم به عنوان یک عامل منعقدکننده موثر در تصفیه آب و فاضلاب می‌تواند راندمان حذف بسیاری از آلاینده های رایج مانند کل املاح محلول، کدورت، رنگ، COD، مواد مغذی و فلزات سنگین را افزایش دهد (۲۲). البته با وجود این یافته ها یون منیزیم معمولاً در فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب کاربردی ندارد که این امر احتمالاً

است، در حالی که لوک و یونگ در سال ۲۰۰۲ حداکثر راندمان حذف نیترات توسط گرانول آلومینیم برای غلظت های نیترات کم تر از $30 \text{ mg/L NO}_3^- - \text{N}$ ، ۵۰ درصد گزارش نموده اند (۱۶). هم چنین چو و همکارانش در مطالعه خود با موضوع دینتریفیکاسیون کاهشی با پودر نانوذرات آهن، راندمان $67/5$ و 68 درصد برای دینتریفیکاسیون کاهشی غلظت های 200 و 400 mg/L NO_3^- به دست آوردند (۱۵). با مقایسه فلز منیزیم و دو فلز آلومینیم و آهن که به طور گسترده برای حذف نیترات و دیگر آلاینده ها به کار رفته اند، میتوان استنباط نمود که فلز منیزیم بسیار کارآمدتر بوده و پتانسیل بالایی در حذف نیترات دارد.

با توجه به این که انتظار می‌رفت در دینتریفیکاسیون نیترات توسط پودر منیزیم، واکنش در سطح فلز اتفاق بیافتد و سطح فلز با مقدار دز اولیه آن ارتباط دارد مطالعه به آنچه که در شکل ۲ دیده می‌شود سوق داده شد. در شکل ۲ پروفیل میزان کاهش نیترات با غلظت های مختلف منیزیم با اصطلاح K_{obs} (ثابت سرعت واکنش درجه اول) نمایش داده شده است و نیز با توجه به مقدار سطح فلز در دسترس یکی از تاثیرگذارترین متغیرها در میزان کاهش آلاینده هاست (۱۹). در این مطالعه، افزایش غلظت اولیه ذرات منیزیم در محلول گرچه تغییر اندکی در دزهای اضافی منیزیم به وجود آورده ولی با فراهم نمودن جایگاه های فعال بیشتر در سطح فلز منیزیم برای برخورد با یون نیترات باعث افزایش سرعت مراحل اولیه کاهش نیترات شده است. شکل ۲ هم چنین نشان می‌دهد که روند حذف نیترات توسط پودر منیزیم به طور مناسبی از معادله درجه اول تبعیت می‌نماید. میزان ثابت سرعت واکنش درجه اول (K_{obs}) به طور خطی ($R^2 > 0/99$) با افزایش دز پودر منیزیم افزایش یافته است. به بیان دیگر، در شرایط مطالعه کاهش نیترات با پودر منیزیم، میزان کاهش نیترات با غلظت واکنش دهنده‌ها یعنی نیترات و منیزیم ارتباط مستقیم دارد، به عبارتی کینتیک واکنش نیترات و منیزیم از نوع درجه اول می‌باشد. K_{obs} را می‌توان از معادله زیر به دست آورد:

$$N = N_0 \exp(-k_{\text{obs}}t) \quad (7)$$

که در آن N غلظت نیترات (mg/L) در زمان $K_{\text{obs}} \cdot t$ (min)

نمود. البته با توجه به این که مقدار یون منیزیم بسته به مقدار یون سولفات حداکثر می‌تواند تا ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر در آب آشامیدنی وجود داشته باشد، در مقایسه با آهن و آلومینیم که مقادیر حداکثر میزان آلودگی (۱ mg/L برای آهن و ۰/۲ mg/L برای آلومینیم) کم تری دارند مزیت محسوب می‌شود (۷). به هر حال لازم است با توجه به کاهش شیمیایی نیترات توسط پودر منیزیم که منجر به تولید محصولات میانی نظیر یون‌های آمونیوم، نیتريت و منیزیم می‌شود، مطالعات بیش تری در راستای کاربردی کردن آن صورت گیرد.

منابع

- Hudak PF. Regional trends in nitrate content of Texas groundwater. *Journal of Hydrology*. 2000; 228, 37–47.
- Agrawal GD, Lunkad SK, Malkhed T. Diffuse agricultural nitrate pollution of ground waters in India. *Water Science Technology*. 1999; 39, 67–75.
- Almasri MN, Kaluarachchi JJ. Assessment and management of long-term nitrate pollution of ground water in agriculture-dominated watersheds. *Journal of Hydrology*. 2004; 295, 225–245.
- Wolfe AH, Patz JA. Reactive nitrogen and human health: acute and long-term implications. *Ambio*. 2002; 31, 120–125.
- US Environmental Protection Agency. Drinking water standards and health advisories. Office of Water. 2000; 822-B-00-001.
- Fan AM, Stienberg VE. Regular Toxicology Pharmacologic. 1996; 23: 35–43.
- ISIRI. Quality standards of drinking water. Institute of Standards and Industrial Research of Iran. 1997; No. 1053.
- Andrews D, Frosard W, Plummer AH, Mokry LE. *Lake Reservoir Manage*. 1994; 9: 63.
- Kapoor A, Viraraghavan T. Nitrate removal from drinking water—review. *J. Environ. Eng*. 1997; 123, 371–380.
- Fanning JC. The chemical reduction of nitrate in aqueous solution. *Coord. Chem. Rev*. 2000; 199, 159–179.
- APHA. Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 1999. 20th ed. APHA, AWWA, WPCF, Washington, DC.
- Huang YH, Zhang TC. Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and contaminant oxygen and nitrate reduction in zero valent iron systems without aqueous Fe²⁺. *Water Res*. 2005; 39, 1751–

به دلیل هزینه های بالای بهره برداری و نگه داری، مشکلات فرایندی و مدیریت لجن آن در مقایسه با آلوم می‌باشد. بنابراین برای توسعه روش های بازیافت و استفاده مجدد از نمک های تولید شده منیزیم در فرایند کاهش نیترات توسط فلز منیزیم بایستی مطالعات بیش تری صورت گیرد. به طور کلی علی رغم راندمان بالای کاهش نیترات توسط منیزیم، استفاده از این فلز محدودیت های آهن و آلومینیم را دارد. از جمله معایب حذف نیترات با پودر منیزیم مطابق فرمول تئوریک (معادلات ۳-۱) می‌توان به تولید واسطه هایی مانند یون های نیتريت، آمونیوم و منیزیم (افزایش سختی منیزیمی) اشاره

- 1760.
- Lapointe B E, Barile P J, Littler M M, Littler D S, Bedford B J, Gasque C. Macroalgal blooms on southeast Florida coral reefs I. Nutrient stoichiometry of the invasive green alga *Codium isthmocladum* in the wider Caribbean indicates nutrient enrichment. *Harm. Algae* 4, 2005; 1092-1105
- Wang L C. Ming C Y. and Chen S S. Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal. *Chemosphere*. 2005; 753-759.
- Choe S, Chang YY, Hwang KY, Khim J. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere*. 2000; 41, 1307–1311.
- Luk GK, Au-Yeung WC. Experimental investigation on the chemical reduction of nitrate from groundwater. *Adv. Environ. Res*. 2002; 6, 441–453.
- Shriver DF, Atkins PW, Langford CH. *Inorganic Chemistry*. Oxford University press, 1994. 318–319.
- King RB. *Inorganic Chemistry of Main Group Elements*. VCH Publishers, New York, USA, 1994; 256–260.
- Agrawal A, Tratnyek PG. Reduction of nitroaromatic compounds by zero-valent iron metal, *Environ. Sci. Technol*. 1996; 30, 153-160.
- Kumar M, Chakraborty S. Chemical denitrification of water by zero-valent magnesium powder. *J. Hazard. Mater*. 2006; B135: 112–121.
- Patel R, Suresh S. Decolourization of azo dyes using magnesium–palladium system. *J. Hazard. Mater*. 2006; B137: 1729–1741.
- Semerjian L, Ayoub G M. High pH- magnesium coagulation- flocculation in wastewater treatment. *Adv. in Environ. Res*. 2003; 7, 389-403.

Study of Nitrate Removal from Water Resources using Magnesium Powder

*Mortazavi B., Ramavandi B., Mousavi G.R

Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University

Received 12 August 2009; Accepted 17 October 2009

ABSTRACT

Background and Objectives: Nowadays nitrate concentrations in surface water and especially in groundwater have increased in many locations in the world. Since nitrates cause many health and environmental concerns, increased nitrate concentrations in groundwater have led to rendered aquifers unusable as water sources. So, as the water demand is still increasing the throughout the world, decreasing the nitrate concentration in drinking water is imperative. Magnesium powder has been determined to be potentially useful for the removal of nitrate in the water environment. This research is aimed at subjecting the kinetics of nitrate chemical reduction by Mg^0 to an analysis of some factors affecting the chemical denitrification.

Materials and Methods: Nitrate concentrations determined in 220 nm using a spectrophotometer. To determine the performance of nitrate removal by Mg^0 powder, double distilled water was used for preparation of reagents and simulation of contaminated water with nitrate. All experiments were triplicate and the averaged results were reported.

Results: Kinetics analysis from batch studies revealed that the denitrification reaction with Mg^0 powder appeared to be a first-order with respect to substrate and the observed reaction rate constant (k_{obs}). The effects of mixing intensity on the denitrification rate suggest that the denitrification appears to be coupled with oxidative dissolution of magnesium through a largely mass transport-limited surface reaction. Also in the denitrification by Mg^0 determined that Mg^0 dose related with k_{obs} ($R^2 > 0.99$).

Conclusion: In this research was determined that denitrification effectively by Mg^0 powder can achieved in a wide range of concentrations under atmospheric conditions and without pH controlling within short reaction time. Denitrification rate was related to some parameters such as contact time, Mg^0 dosage, mixing rate and initial nitrate concentration.

Key words: Nitrate, Water, Denitrification, Magnesium

*Corresponding Author: mortazavi@modares.ac.ir

Tel: +98 21 82 88 38 45 Fax: +98 21 82 88 45 04