

بررسی کارایی فرایند فنتون اصلاحی با نانو ذرات آهن در کاهش نیترات از محیط آبی

بهرروز کریمی^۱، محمد صادق رجایی^۲، محمد جواد قنادزاده^۳، معصومه مشایخی^۴

دریافت: ۹۱/۰۳/۱۷ پذیرش: ۹۱/۰۶/۱۵

چکیده

زمینه و هدف: امروزه نگرانی‌های جهانی در مورد وجود نیترات در آب‌های زیر زمینی و تاثیر سوء آن بر سلامتی افزایش یافته است. این پژوهش با هدف بررسی کارایی فرایند فنتون اصلاحی در حضور نانو ذرات آهن در کاهش نیترات از محیط‌های آبی صورت پذیرفت. روش بررسی: این تحقیق یک مطالعه تجربی است که در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. احیاء نیترات توسط فرآیند اکسیداسیون پیشرفته $Fe^{\circ}/FeII/FeIII/H_2O_2$ در pH ۲-۱۰، زمان تماس $90-10$ min، غلظت نیترات 50 تا 300 mg/L و نسبت‌های مولی $[Fe]/[H_2O_2]$ $0.5-5$ انجام پذیرفت. در این مطالعه تاثیر pH ، نسبت مولی واکنش‌گرها، زمان افزودن H_2O_2 ، زمان تماس در حذف نیترات بررسی گردید. جهت سنجش نیترات از اسپکتوفتومتر $5000/Dr$ استفاده گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد پارامترهای بهینه در انجام فرآیند فنتون به منظور حذف نیترات به ترتیب شامل pH برابر با ۳، نسبت مولی $[Fe]/[H_2O_2]$ برابر با 0.5 و زمان تماس 15 min است. با اعمال این شرایط راندمان حذف نیترات در زمان ماند 15 min، غلظت اولیه نیترات 100 mg/L، غلظت ترکیبات آهن 10 mg/L و pH ۴ برای $FeII/Fe^{\circ}/H_2O_2$ ، $FeIII$ ، $FeII$ ، Fe° ، $FeII/Fe^{\circ}/H_2O_2$ و $FeIII/Fe^{\circ}/H_2O_2$ به ترتیب برابر با $10/5$ ، $27/6$ ، $36/5$ ، $62/3$ ، 74% است.

نتیجه‌گیری: بر اساس نتایج آزمایشگاهی به دست آمده مشخص گردید که فرآیند فنتون اصلاحی با نانو ذرات آهن صفر قادر به کاهش نیترات تحت شرایط بهینه از محیط آبی بوده و این روش می‌تواند برای حذف ترکیبات مشابه مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی: اکسیداسیون پیشرفته، فنتون اصلاحی، محلولهای آبی، احیاء نیترات

۱- (نویسنده مسئول): دانشجوی دکتری بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

karimibehroz@arak.mu.ac.ir

۲- مربی، دانشکده بهداشت، علوم پزشکی اراک، اراک

۳- دانشجوی PHD بهداشت محیط، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران، تهران، ایران

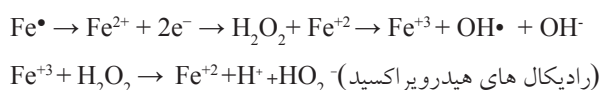
مقدمه

منبع نیترات در آب‌های زیر زمینی رواناب‌های کشاورزی، کودهای دامی، سپتیک تانک‌ها، فاضلاب خانگی و صنعتی و غیره است که مشکلات فراوانی در محیط‌زیست و سلامتی به وجود می‌آورد. افزایش رشد جلبک‌ها و گیاهان آبی، کاهش pH آب، مصرف اکسیژن آب و غیره از مشکلات زیست‌محیطی ترکیبات نیتروژن است. اگر چه NO_3^- خود غیر سمی است اما NO_2^- که شکل احیاء شده آن است موجب مشکلات بهداشتی (همانند مت‌هموگلوبینیمیا)، آسیب به کبد، تشکیل نیتروز آمین‌ها سرطان‌زا در بدن و غیره می‌گردد. بنابراین وجود آن در آب آشامیدنی نگران کننده بوده و بایستی حذف گردد (۱). فرآیندهای مختلفی برای حذف نیترات از آب گزارش شده است از جمله استفاده از جذب سطحی (۲)، روش الکترودیالیز (۳)، تبادل یونی (۴)، روش اسمز معکوس (۵)، که اغلب جزء روش‌های فیزیکی یا شیمیایی‌اند و کاربرد آنها در مقیاس بزرگ از منظر اقتصادی بسیار پر هزینه است. از روش‌های بیولوژیکی می‌توان نیتروفیکاسیون و دنیتروفیکاسیون را نام برد. در دهه‌های اخیر استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به منظور کاهش آلودگی ناشی از نیترات در آب و فاضلاب مورد توجه قرار گرفته است (۶). اساس روش‌های AOPs، تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل فعال ($\text{OH}\cdot$) است که با ترکیبات آلی واکنش داده و موجب تخریب آنها می‌شوند. اکسیداسیون فنتون یکی از جالب‌ترین روش‌های مورد مطالعه بوده که در آن با حضور یک یون فلزی، انتقال الکترون صورت می‌گیرد (۷). از مزایای این فرآیند می‌توان به کارایی بالا، تکنولوژی ساده، هزینه نسبتاً کم، سمیت کم واکنش‌گرها و انتخابی بودن این فرآیندها اشاره کرد (۸). قابلیت معدنی‌سازی بخش اصلی بار آلودگی و ایجاد پساب با سمیت کمتر، سهولت تصفیه بیولوژیکی نهایی، راهبری و بهره‌برداری آسان‌تر و بنابراین تنظیم آسان شرایط کاری موجب شده که این فرایند به راحتی در تصفیه ریزآلاینده‌ها بکار رود (۹). از مشکلات عمده این روش، نیاز به پایش و ارزیابی مداوم آب پایین دست، کند بودن فرآیند در pH خنثی، تداخل یون‌هایی مانند فرمات‌ها، اکسالات‌ها، سیترات‌ها، کلریدها، سولفات‌ها، بورات‌ها و فسفات‌ها موجود در آب زیرزمینی با

حذف نیترات و غیره است (۱۰).

حذف نیترات از آب‌های زیر زمینی توسط آهن با ظرفیت صفر (Zero-Valent Iron) هم یکی از روش‌های نوین است. از تزریق مستقیم ZVI برای حذف آلودگی‌های موجود در آب، خاک و رسوبات استفاده شده است. احیاء نیترات توسط ZVI بوسیله بسیاری از محققین مورد بررسی قرار گرفته است (۱۱). استفاده از nZVI به دلیل سطح بیشتر، و واکنش‌دهندگی بالاتر دارای مزایای بسیار زیادی نسبت به ZVI است. ذرات آهن با اندازه $45 \mu\text{m}$ دارای مساحت سطح ویژه $183 \text{ m}^2/\text{g}$ / در حالی که ذرات نانو آهن با اندازه 20 nm دارای مساحت سطحی $25/4 \text{ m}^2/\text{g}$ است. ذرات ZVI در اندازه میکرومتر منجر به تبدیل نیترات به آمونیوم به طور استوکیومتریکی می‌شوند. این در حالیست که nZVI موجب تولید گاز N_2 از احیاء نیترات به آمونیوم می‌گردد. اما نیاز به تولید nZVI در شرایط آزمایشگاهی خواهد بود (۱۲). بر اساس مطالعه‌ای که توسط Shin و همکاران جهت حذف نیترات توسط ذرات $\text{Fe}\cdot$ صورت گرفت مشاهده گردید که راندمان حذف نیترات به pH اولیه بستگی دارد. طبق این گزارش در pH ۳-۲، ۹۵٪ راندمان حذف نیترات گزارش شد (۱۳).

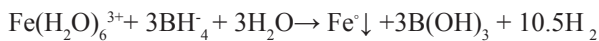
بعد از اکسیداسیون نیترات، $\text{Fe}\cdot$ اکسید شده و Fe^{2+} تشکیل می‌گردد. ضمن این فرآیند pH محلول نیز افزایش می‌یابد. لذا جهت انجام واکنش‌ها با سرعت مطلوب نیاز به نگهداری pH با ایجاد شرایط اسیدی یا استفاده از ترکیبات بافر (نظیر بافر استات، MES و غیره) است (۱۴). Fe^{2+} هم در حضور کاتالیزورهای مختلف از جمله (Cu^{2+} , Sn^{2+} , Ag^{2+}) و H_2O_2 می‌تواند موجب احیاء نیترات گردد (۱۵). در این مطالعه کاربرد Fe^0 در حضور H_2O_2 جهت انجام فرآیند اکسیداسیون فنتون صورت می‌پذیرد واکنش را می‌توان بصورت زیر خلاصه نمود (۱۶).



با توجه به مطالعات انجام شده در ارتباط با اثرات مضر نیترات در محیط‌زیست و تاثیر آن بر سلامتی انسان و نیز با توجه مزایای

محلول NaBH_4 (۱٪) نیز به محلول $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ اضافه گردید. احیاء آهن فریک (Fe^{3+}) به Fe^0 در نتیجه واکنش‌های اکسیداسیون احیاء در حضور NaBH_4 مطابق معادله زیر صورت گرفت.

(1)



واکنش فوق در دمای اتاق و با کمک همزن مغناطیسی انجام گردید در نهایت با کمک کاغذ صافی $0.45 \mu\text{m}$ ذرات آهن صفر جدا شده و بعد از شستشو در کوره خشک گردید. تهیه رسوبات Fe^0 مطابق با مطالعه Jiang Z و همکاران (۲۰۱۱) صورت پذیرفت (۱۷).

دستگاه‌های مورد استفاده

به منظور اندازه‌گیری نیترات نمونه‌های ورودی و خروجی از دستگاه اسپکتروفتومتر (HACH مدل DR5000) در طول موج 220 nm استفاده شد. دستگاه pH متر (مدل HACH HQ 40d) برای اندازه‌گیری pH محیط واکنش مورد استفاده قرار گرفت. برای تنظیم pH از اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم 1 M استفاده گردید.

روش تجزیه و تحلیل داده‌ها

مقادیر اندازه‌گیری شده بعد از ۳ بار تکرار ثبت گردید. برای تجزیه و تحلیل توسط تست‌های آماری از نرم افزار SPSS Ver14 استفاده شد. ابتدا از آزمون KS test جهت بررسی نرمال بودن داده‌ها استفاده شد و با توجه به غیر نرمال بودن داده‌ها ($p < 0.05$) از تست آماری غیر پارامتریک Willcoxon test جهت آنالیز داده‌ها استفاده شد. از تست آماری independent two sample t-test و ANOVA جهت آنالیز بین گروه‌های مختلف استفاده گردید. نتایج به دست آمده با استفاده از نرم‌افزار Excel و در قالب نمودارهایی ترسیم و به منظور امکان توسعه پژوهش‌های بیشتر در این زمینه ارائه گردید.

یافته‌ها

- تاثیر pH

از پارامترهای موثر بر فرآیند pH است. در pH ۳ و زمان‌های

روش nZVI و فنتون و وجود تجربه‌های موفق در این زمینه، امکان توسعه این روش در کاهش نیترات مدنظر است. لذا هدف از مطالعه حاضر، تعیین کارایی فرایند فنتون اصلاحی در حضور نانو ذرات آهن در کاهش نیترات از محیط‌های آبی است.

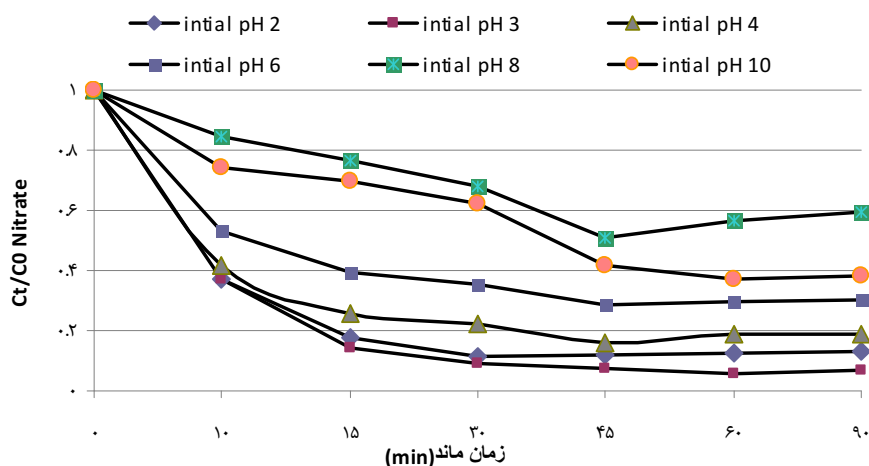
مواد و روش‌ها

روش انجام آزمایش: این تحقیق یک مطالعه تجربی است که در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شده است. آزمایش‌های مربوط به فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در ظرف واکنش 1000 mL حاوی 500 mL محلول واکنش انجام شد. برای این کار، ابتدا فاضلاب سنتتیک حاوی غلظت‌های 20 ، 50 ، 100 ، 150 ، 200 و 300 mg NO_3 نیترات از محلول استوک نیترات پتاسیم ساخته و پس از انتقال به ظرف واکنش و تنظیم pH، مقادیر مورد نظر از ترکیبات آهن، Fe^0 ، $\text{Fe}(\text{II})$ به شکل $\text{FeSO}_4 (7\text{H}_2\text{O})$ و $\text{Fe}(\text{III})$ به صورت $\text{Fe}(\text{OH})_3$ همراه با H_2O_2 در فاصله زمانی 2 ، 5 ، 10 ، 15 و 20 min به محیط واکنش اضافه و مخلوط گردید. کلیه آزمایشات شامل تعیین مقادیر pH، نسبت مولی $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]$ ، زمان واکنش، غلظت H_2O_2 و Fe در محیط آبی در مراحل مجزا و در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفتند. در هر مرحله با ثابت نگه داشتن تمامی متغیرها و تنها با تغییر یک متغیر، مقدار بهینه برای پارامتر مورد نظر تعیین گردید. پس از تعیین پارامترهای بهینه فرآیند فنتون، راندمان حذف نیترات در شرایط بهینه بدست آمد.

مواد شیمیایی مورد استفاده: مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل کلرید آهن $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، سولفات آهن ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)، پراکسید هیدروژن (H_2O_2) (۳۰٪ وزنی بر اساس بررسی متون انجام شده) (۱۱)، اسید سولفوریک (H_2SO_4)، سود (NaOH)، نیترات پتاسیم (KNO_3)، استیک اسید (CH_3COOH)، برویدرات سدیم (NaBH_4)، اتانول ۳۰٪ که همگی از شرکت MERCK خریداری گردید. جهت تولید نانو آهن صفر در غلظت 1 mol از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ استفاده گردید. به این منظور از ۳۰٪ اتانول و ۷۰٪ آب دیونیزه استفاده شد. به منظور پیشگیری از تولید کف هیدروژن در سطح محلول و نیز تسریع در تولید آهن صفر ظرفیتی،

کمترین غلظت نیترات مشاهده گردید. نتایج مربوط به سایر pH ها روی شکل ۱ رسم گردیده است. در pH ۱۰ نیز نسبت Ct/C_0 به ترتیب ۰/۷۴، ۰/۰۷، ۰/۶۲، ۰/۴۲، ۰/۳۷ و ۰/۳۸ است.

ماند ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ min نسبت غلظت به دست آمده به غلظت اولیه نیترات Ct/C_0 به ترتیب برابر با ۰/۳۷، ۰/۱۴، ۰/۰۸۹، ۰/۰۷۸، ۰/۰۶ و ۰/۰۶۸ است. که در این

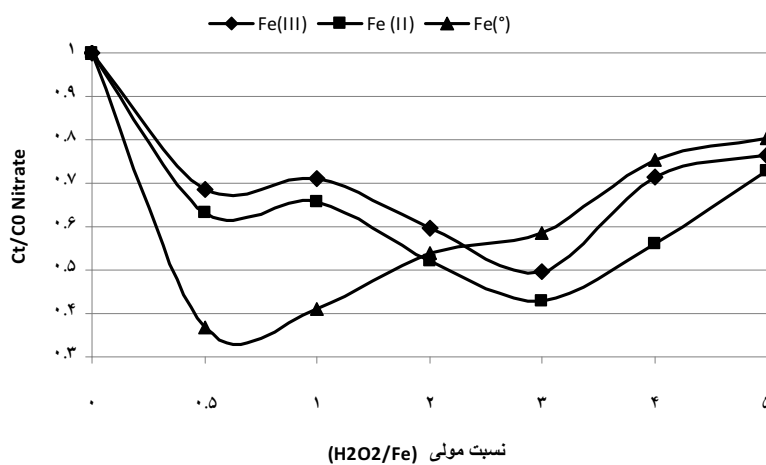


شکل ۱: تاثیر pH های ۱۰-۲ بر کاهش غلظت نیترات در زمان های ماند ۹۰-۰ min در غلظت ۱۰۰ mg/L نیترات

نسبت های مولی $[H_2O_2]/[Fe]$ -

به منظور بررسی مقدار بهینه H_2O_2/Fe ، نسبت مولی ۶ نسبت مولی ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ بررسی گردید. شکل ۲ به بررسی تاثیر نسبت های مولی ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ $[H_2O_2]/[Fe]$ بر کاهش غلظت نیترات در زمان های ماند ۹۰-۰ min و pH ۴ می پردازد. لازم به ذکر است که در نسبت های مولی کمتر از ۰/۵ نتایج مشخصی به دست نیامد لذا از ارائه در یافته ها حذف گردید.

راندمان حذف Fe^{0} در pH های ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰ به ترتیب برابر با ۳۷/۱، ۶۰/۷، ۶۲/۶، ۶۰/۵، ۵۸/۲، ۵۷، ۶۶/۴، ۶۶/۵ و ۷۴٪ است. در این pH ها راندمان حذف نیترات توسط Fe^{III} نیز به ترتیب برابر با ۴۹/۷، ۷۷/۳، ۷۰/۸، ۶۵/۷، ۶۳/۵، ۶۳/۴، ۷۰/۷، ۷۰/۵، ۷۲/۵٪ است.

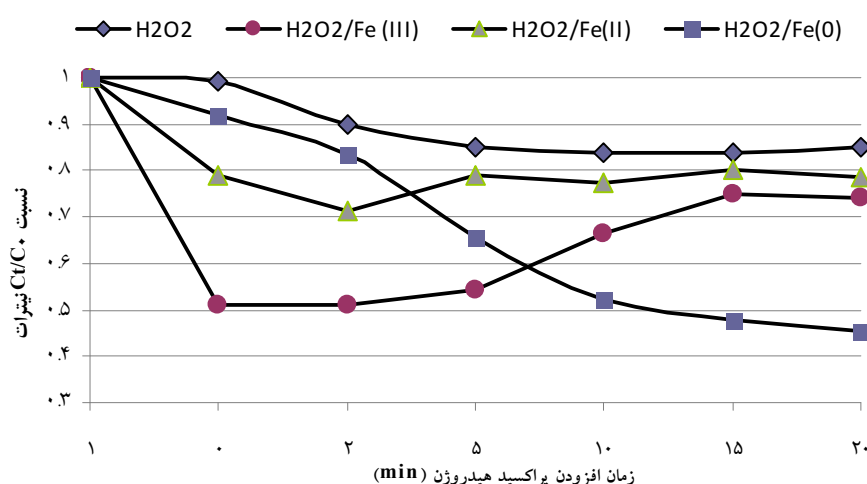


شکل ۲: تاثیر نسبت های مولی ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ $[H_2O_2]/[Fe]$ بر کاهش غلظت نیترات در زمان های ماند ۹۰-۰ min و pH ۴

– زمان افزودن $[H_2O_2]$

توسط Fe° ، Fe^{II} و Fe^{III} مقایسه شده است. افزودن $[H_2O_2]$ به همراه Fe^{III} به طور همزمان در زمان آغاز واکنش‌ها بیشترین تاثیر بر کاهش غلظت نیترات را داشته است. این آزمایشات در غلظت 100 mg/L نیترات و 3 pH و زمان ماند 90 min انجام گرفته است.

زمان افزودن پراکسید هیدروژن همراه با ترکیبات آهن تاثیر به سزایی در راندمان فرآیند دارد به طوری که افزودن پراکسید هیدروژن بعد از 5 تا 10 min بعد از افزودن Fe° غلظت نیترات خروجی را بیشتر کاهش می‌دهد. در نمودار ۳ تاثیر زمان افزودن $[H_2O_2]$ بر غلظت نیترات خروجی / نیترات اولیه



شکل ۳: تاثیر زمان افزودن $[H_2O_2]$ بر غلظت نیترات اولیه / نیترات خروجی توسط Fe° ، Fe^{II} و Fe^{III}

– تاثیر زمان ماند

و زمان ماند 90 min انجام گرفت. در این مطالعه مقادیر $1-0.5 \text{ g}$ ترکیبات آهن به عنوان مقادیر بهینه انتخاب می‌گردد به طوری که در این مقادیر بیشترین راندمان حذف نیترات دیده می‌شود.

در این مطالعه تاثیر زمان های ماند 10 ، 15 ، 30 ، 45 ، 60 و 90 در غلظت‌های بهینه $0.5 \text{ mL } H_2O_2 / 1 \text{ g Fe}$ مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه در غلظت 100 mg/L نیترات

جدول ۱: تغییرات غلظت نیترات (mg/L) در زمان‌های ماند مختلف با روش‌های مختلف

$0.5 \text{ mL } H_2O_2 / 1 \text{ Fe}^{(c)}$	$0.5 \text{ mL } H_2O_2 / 1 \text{ Fe}^{(m)}$	$0.5 \text{ mL } H_2O_2 / 1 \text{ Fe}^{(m)}$	blank	time
88.5 ± 1.5	84 ± 4	78.6 ± 2.2	100	10
70.8 ± 2.7	54.8 ± 2.01	45.6 ± 4	100	15
64 ± 4.6	48.9 ± 3.5	37.4 ± 1.8	100	30
57 ± 3.3	44.5 ± 2.5	29.9 ± 1.7	100	45
50.3 ± 3.4	37.2 ± 1.4	21.6 ± 5.1	100	60
47.3 ± 1.8	33.8 ± 1.1	18.3 ± 1.2	100	90

در pH های بسیار پایین (کمتر از ۲/۵) تشکیل $Fe(H_2O)_2^{2+}$ که با هیدروژن پراکسید بسیار آرام واکنش می دهد، سبب کاهش مقدار رادیکال های هیدروکسیل و در نتیجه کاهش بازده فرآیند می شود. علاوه بر آن اثر بازدارندگی یون های H^+ در pH های بسیار پایین تر نیز اهمیت دارد. همچنین واکنش یون های Fe^{3+} با هیدروژن پراکسید نیز متوقف می شود. در pH های بیشتر از ۴، نیز تخریب آلاینده ها به دلیل کاهش یون های آزاد آهن در محلول کاهش می یابد و این می تواند به دلیل تشکیل کمپلکس بین یون های Fe^{2+} و بافر یا به دلیل رسوب $Fe(OH)_3$ در محیط واکنش باشد. کاهش راندمان در شرایط قلیایی به دلیل تبدیل Fe^{2+} به رسوب $Fe(OH)_3$ است که خود سبب تجزیه H_2O_2 شده و از تشکیل رادیکال های OH^\bullet جلوگیری می کند. علاوه بر این تحقیقات نشان می دهد پتانسیل اکسایشی رادیکال های OH^\bullet نیز با افزایش در میزان pH کاهش می یابد (۲۳).

از سوی دیگر با ایجاد شرایط اسیدی، حذف مداوم رسوبات از سطح Fe^0 صورت می گیرد و لذا راندمان حذف نسبت به شرایط قلیایی بهبود می یابد. بر اساس مطالعات Mielczarski و همکاران در pH ۳ لایه اکسید یا هیدروکسید آهن روی سطح Fe^0 به حداقل ممکن می رسد. با افزایش pH بر ضخامت لایه اکسید شده افزوده شده و لذا راندمان کاهش می یابد (۲۳). در این مطالعه راندمان حذف نیترات در pH ۴ حدود ۵۰٪ است در حالی که در pH ۳ راندمان با ۳۰٪ افزایش به حدود ۸۰٪ رسید. در pH کمتر از ۳ یون های $H_3O_2^+$ تولید می گردد که موجب غیر فعال شدن H_2O_2 می گردد. در pH بیشتر از ۴ اکسیداسیون سریعاً افزایش می یابد این امر می تواند به دلیل تجزیه H_2O_2 باشد. بنابراین تغییر pH به کمتر از ۳ و یا بیشتر از ۶ تاثیر نامطلوبی بر راندمان حذف فرآیند خواهد گذاشت. همان طور که در شکل ۱ دیده می شود با افزایش pH بر غلظت خروجی افزوده می گردد.

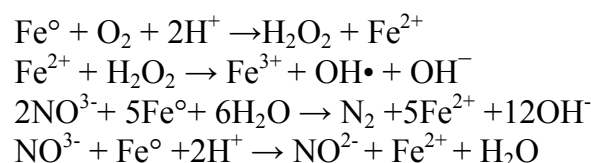
نسبت های مولی: بر اساس مطالعات متعدد مقدار نسبت مولی مناسب به غلظت اولیه و غلظت آهن بستگی دارد. Huang YH و همکاران گزارش کردند که مقادیر بهینه H_2O_2/Fe به pH اولیه بستگی دارد (۲۴). در شکل ۲ تاثیر نسبت های مولی ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ $[H_2O_2]/[Fe]$ بر کاهش غلظت نیترات در زمان های ماند ۱۰-۹۰ min و pH

همان طور که در جدول ۱ دیده می شود، راندمان حذف فرآیند H_2O_2/Fe^{III} حدود ۸۰٪ است. در حالی که در زمان ماند ۱۰ min راندمان ۲۱/۵٪ به دست آمد که بیانگر بهبود راندمان حذف نیترات با زمان ماند است. به طور کلی با افزایش زمان ماند بر راندمان حذف نیترات افزوده و غلظت آن کاهش می یابد. با توجه به تغییرات غلظت نیترات در جدول ۱، با افزایش زمان ماند از ۶۰ به ۹۰ min راندمان حذف چندان تغییر نمی نماید.

بحث

تاثیر pH: در شکل ۱ تاثیر pH های ۱۰-۲ بر کاهش غلظت نیترات در زمان های ماند ۹۰-۰ min آمده است. از پارامترهای موثر بر فرآیند pH است. بر اساس مطالعات Huang و همکاران مشخص گردیده است که کنترل pH در محدوده ۲-۴ می تواند راندمان فرآیند را به شدت افزایش دهد (۱۸). Yang و همکارانش نیز شرایط اسیدی قوی را برای تاثیر گذاری بیشتر ZVI مناسب دانستند. به طوری که در زمان ماند ۱۰ min در pH ۲ غلظت نیترات به کمتر از ۰/۲ mg/L رسید. در حالی که در همین شرایط در pH ۵ غلظت نیترات به حدود ۰/۹ mg/L رسید. در این مطالعه غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ mg/L و غلظت Fe^0 ۲ g/L بود (۱۹).

اما این کار در مورد آب های زیرزمینی با pH خنثی و قلیایی ناممکن به نظر می رسد چون pH آب های زیرزمینی حدود ۶/۵-۷/۵ است. ولی در برخی از آب های زیرزمینی به دلیل داشتن شرایط احیاء کننده به دلیل غلبه شرایط بی هوازی و فقدان O_2 امکان استفاده از nZVI آهن فراهم است. برای این گونه آب ها پیشنهاد شده است که مقدار ۰/۲۵ تا ۲ g نانو آهن صفر (به طور متوسط ۰/۵ g) استفاده گردد (۲۰). به طور کلی pH اسیدی منجر به احیاء سریع تر نیترات توسط nZVI می گردد (۲۴). تاثیر pH در حذف نیترات توسط Song و همکاران با واکنش های زیر ارائه شده است (۲۱).



آمده است. در این مطالعه مشاهده گردید که در نسبت مولی $[H_2O_2]/[Fe^{\circ}]$ ۰/۵ کمترین غلظت نیترات وجود دارد و با افزایش نسبت مولی $[H_2O_2]/[Fe^{\circ}]$ از ۱:۰/۵ به ۵:۱، راندمان حذف نیترات به ترتیب از ۶۳٪ به ۵۹٪، ۴۹٪ به ۴۱/۵٪ و از ۲۴/۸٪ به ۱۹/۵٪ کاهش می‌یابد. این بدان معنی است که پراکسید هیدروژن در نسبت‌های بالاتر از بهینه (۱:۰/۵) به عنوان رایبند رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی عمل کرده و موجب کاهش بازدهی فرآیند می‌گردد. نسبت بهینه $[H_2O_2]/[Fe^{\circ}]$ نه تنها به لحاظ دست‌یابی به تجزیه موثر نیترات بلکه به منظور به حداقل رساندن مقدار مصرف H_2O_2 و Fe° و به حداقل رساندن باقیمانده‌های ناشی از تکمیل واکنش اهمیت دارد. از این‌رو با توجه به نتایج به دست آمده و به منظور دست‌یابی به راندمان حذف بالاتر نیترات در تمام غلظت‌های مورد بررسی نسبت مولی ۱:۰/۵ انتخاب گردید. در مطالعه انجام شده توسط Neamtu و همکاران در زمینه حذف نیترات به کمک واکنش فنتون نیز نسبت مشابهی گزارش گردید (۲۵). در فرآیند اکسیداسیون فنتون توجه به مقادیر آهن و پراکسید هیدروژن افزوده شده به محیط واکنش دارای اهمیت است. اگرچه آهن در واکنش با پراکسید هیدروژن سبب افزایش تولید رادیکال OH^{\bullet} می‌گردد. اما در صورت حضور در مقادیر بالا به دلیل مصرف رادیکال‌های تولیدی سبب کاهش راندمان فرآیند می‌گردد. غلظت‌های بالای باقیمانده پراکسید هیدروژن نیز در صورت قرارگیری فرآیند بیولوژیکی پس از فرآیند فنتون موجب مهار رشد میکروارگانیسم‌ها می‌شود (۲۶). بر اساس گزارش Huang CP و همکاران Huang YH و همکاران محصول نهایی حاصل از احیاء نیترات توسط آهن صفر ظرفیتی آمونیوم (NH_4^+) خواهد بود. لذا از اکسیداسیون یا خوردگی آهن صفر، آمونیوم تولید که با افزایش pH و ایجاد شرایط قلیایی می‌توان آن را به آمونیاک تبدیل و با هوادهی خارج نمود (۲۷ و ۲۸).

با توجه به شکل ۳ در نسبت مولی $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ ۳:۱ بیشترین کاهش غلظت نیترات وجود دارد. نتایج مربوط به Fe^{3+} هم مشابه به Fe^{2+} است. به طوری که در این شرایط راندمان حذف نیترات توسط Fe^{3+} در نسبت‌های مولی ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ به ترتیب برابر ۳۱/۵، ۲۸/۸، ۳۰/۳، ۳۶/۷ و ۳۴/۳، ۴۰/۳، ۵۰/۵، ۲۸/۵ و ۲۳/۷ است و برای Fe^{2+} راندمان حذف نیترات در همان نسبت‌های مولی برابر با ۳۶/۷، ۳۴/۳، ۴۷/۷، ۵۷، ۴۴ و ۲۷٪ به دست آمد. با افزایش نسبت مولی از حد ۳:۱ با حذف رادیکال OH^{\bullet} از راندمان حذف نیترات کاسته می‌شود. با افزایش غلظت نیترات بایستی مصرف عامل فنتون افزایش یابد در غیر این صورت و با ثابت نگه داشتن میزان مصرف عامل فنتون، به دلیل تولید کمتر رادیکال‌های هیدروکسیل راندمان حذف نیترات کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت اولیه نیترات بر انتخاب میزان مناسب $[H_2O_2]$ و $[Fe]$ تاثیر مستقیم داشته و متناسب با افزایش غلظت نیترات، مصرف عامل فنتون نیز افزایش می‌یابد. بر اساس مطالعات انجام شده روی ترکیبات آنتی بیوتیک، واکنش فنتون در pH ۳-۲/۸ بالاترین راندمان را دارا است علت این است که در محیط اسیدی، آهن به شکل پایدار باقیمانده و پتانسیل احیای سیستم واکنش کاهش می‌یابد. بدین طریق تولید رادیکال OH^{\bullet} افزایش می‌یابد. از طرف دیگر تنظیم pH اولیه فاضلاب در سطح بهینه مذکور مستلزم مصرف میزان قابل توجهی اسید است (۲۹).

زمان افزودن پراکسید هیدروژن: در شکل ۳ دیده می‌شود که زمان افزودن H_2O_2 به سیستم از اهمیت خاصی برخوردار است. به طوری که ناپیستی Fe° همزمان با H_2O_2 وارد محیط واکنش گردد. همانطور که از روی شکل دیده می‌شود با ورود هم زمان Fe° و H_2O_2 به محیط راندمان حذف کاسته می‌شود. این در حالیست که ورود Fe^{2+} و Fe^{3+} بدون H_2O_2 از راندمان حذف می‌کاهد. با توجه به شکل در این مطالعه بهترین زمان تزریق H_2O_2 بعد از افزودن Fe° در زمان بین ۵ تا ۱۰ min و بیشتر قرار می‌گیرد. در این فاصله زمانی Fe° موجب احیاء نیترات به یون آمونیوم یا گاز نیتروژن با توجه به pH می‌گردد و خود به شکل اکسید شده Fe^{2+} و در نهایت Fe^{3+} تبدیل شده و با ورود H_2O_2 واکنش اکسیداسیون فنتون آغاز شده و عمل تجزیه بیشتر نیترات توسط تولید رادیکال هیدروکسیل OH^{\bullet} دنبال می‌گردد (۳۰).

تاثیر زمان ماند: همان طور که در جدول ۱ دیده می‌شود، افزایش زمان ماند موجب افزایش راندمان فرآیند می‌گردد. زمان ماند $min 90$ و کاتالیزور $Fe^{(III)}$ دارای بیشترین راندمان بودند. در

هیدروکسیل واکنش داده و به عنوان مصرف کننده رادیکال $\text{OH}\cdot$ عمل می کند. بنابراین با توجه به عملکرد بهتر حذف، زمان ۱۵ min به عنوان زمان بهینه انتخاب گردید. نتایج حاصل از پژوهش، نشان دهنده کارایی فرایند فنتون در کاهش نیترات است، پیشنهاد می گردد کارایی این روش همراه با پراکسید هیدروژن در غلظت های مختلف آهن و تاثیر غلظت های سایر ترکیبات بر فرآیند nZVI بررسی گردد. از محدودیت های این روش ضرورت تنظیم pH در محدوده اسیدی است. همچنین شناسایی سایر ترکیبات حاصله در طی فرآیند منجر به تکمیل مکانیسم های واکنش حذف نیترات می گردد. بررسی تاثیر این روش در روی آب های زیرزمینی هم نیاز است. بر اساس نتایج آزمایشگاهی به دست آمده مشخص گردید که فرآیند فنتون قادر به کاهش نیترات تحت شرایط بهینه از محیط آبی بوده و این روش می تواند برای حذف ترکیبات مشابه استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان "بررسی استفاده از فرایند فنتون اصلاحی با نانو آهن صفر در حذف نیترات از آب" مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی علوم پزشکی اراک در سال ۱۳۹۰ با کد ۵۷۳ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی اراک اجرا شده است. بدین وسیله از تمامی کسانی که بدون همکاری ایشان انجام این تحقیق میسر نبود تشکر و قدردانی می گردد.

منابع

1. Choe S, Liljestrand HM, Khim J. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. *Applied Geochemistry*. 2004;19(3):335-42.
2. Mizuta K, Matsumoto T, Hatate Y, Nishihara K, Nakanishi T. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. *Bioresource Technology*. 2004;95(3):255-57.
3. Elmidaoui A, Elhannouni F, Menkouchi Sahli M, Chay L, Elabbassi H, Hafsi M, et al. Pollution of nitrate in Moroccan ground water: Removal by electrodialysis. *Desalination*. 2001;136(1-3):325-32.

غلظت 100 mg/L نیترات و زمان ماند 90 min راندمان حذف فرآیند $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{(III)}$ حدود 80% است. در حالی که در زمان ماند 10 min راندمان $21/5\%$ به دست آمد که بیانگر بهبود راندمان حذف نیترات با زمان ماند است. با توجه به جدول ۱ با افزایش زمان ماند از 60 به 90 min راندمان حذف چندان تغییر نمی نماید. مشابه نتایج فوق توسط Huang YH و همکاران به دست آمد (۲۸). واکنش احیاء نیترات بوسیله nZVI مطابق واکنش زیر است.



لذا افزایش زمان ماند و کاهش pH موجب احیاء مطلوب نیترات خواهد شد (۳۱).

نتیجه گیری

در این مطالعه شرایط مختلف واکنش فنتون به منظور دستیابی به راندمان موثر حذف نیترات و دوز اقتصادی مواد شیمیایی از آب زیر زمینی مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به نتایج آزمایشات انجام گرفته، pH برابر با ۳ در تمام غلظت های نیترات به عنوان pH بهینه انتخاب گردید. طی انجام و پیشرفت واکنش اکسیداسیون فنتون حذف سریع نیترات در ۱۵ دقیقه اول واکنش اتفاق افتاد (شکل ۳) و سپس تا گذشت زمان 90 min شیب شکل تقریباً ثابت بود. این امر می تواند به دلیل تشکیل ترکیبات واسطه به دنبال زمان طولانی واکنش باشد که خود به عنوان رقیب ترکیبات اولیه با رادیکال های

4. Pintar A, Batista J, Levec J. Integrated ion exchange/catalytic process for efficient removal of nitrates from drinking water. *Chemical Engineering Science*. 2001;56(4):1551-59.
5. Schoeman J, Steyn A. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. *Desalination*. 2003;155(1):15-26.
6. Pignatello JJ, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and*

- Technology. 2006;36(1):1-84.
7. Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. 2003;98(1):33-50.
 8. Benatti CT, Tavares CRG, Guedes TA. Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology. *Journal of Environmental Management*. 2006;80(1):66-74.
 9. Barbusiński K. Fenton reaction-controversy concerning the chemistry. *Ecological Chemistry and Engineering*. 2009;16(3):347-58.
 10. Li X, Elliott DW, Zhang W. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2006;31(4):111-22.
 11. Chen SS, Hsu HD, Li CW. A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal. *Journal of Nanoparticle Research*. 2004;6(6):639-47.
 12. Choe S, Chang YY, Hwang KY, Khim J. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere*. 2000;41(8):1307-11.
 13. Shin KH, Cha DK. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere*. 2008;72(2):257-62.
 14. Zawaideh LL, Zhang TC. The effects of pH and addition of an organic buffer (HEPE) on nitrate transformation in Fe⁰-water system. *Water Science and Technology*. 1998;38(7):107-15.
 15. Alowitz MJ, Scherer MM. Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr (VI) reduction by iron metal. *Environmental Science & Technology*. 2002;36(3):299-306.
 16. Ruangchainikom C, Liao CH, Anotai J, Lee MT. Characteristics of nitrate reduction by zero-valent iron powder in the recirculated and CO₂-bubbled system. *Water Research*. 2006;40(2):195-204.
 17. Jiang Z, Lv L, Zhang W, Du Q, Pan B, Yang L, et al. Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: Role of surface functional groups. *Water Research*. 2011;45(6):2191-98.
 18. Huang YH, Zhang TC. Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder. *Water Research*. 2004;38(11):2631-42.
 19. Yang GCC, Lee HL. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: Kinetics and pathways. *Water Research*. 2005;39(5):884-94.
 20. Sohn K, Kang SW, Ahn S, Woo M, Yang SK. Fe(0) nanoparticles for nitrate reduction: Stability, reactivity, and transformation. *Environmental Science & Technology*. 2006;40(17):5514-19.
 21. Song H, Carraway ER. Reduction of chlorinated ethanes by nanosized zero-valent iron: Kinetics, pathways, and effects of reaction conditions. *Environmental Science & Technology*. 2005;39(16):6237-45.
 22. Xu XR, Li HB, Wang WH, Gu JD. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. *Chemosphere*. 2004;57(7):595-600.
 23. Mielczarski JA, Atenas GM, Mielczarski E. Role of iron surface oxidation layers in decomposition of azo-dye water pollutants in weak acidic solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005;56(4):289-303.
 24. Huang YH, Zhang TC. Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder. *Water Research*. 2004;38(11):2631-42.
 25. Neamtu M, Yediler A, Siminiceanu I, Kettrup A. Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003;161(1):87-93.
 26. Dueterberg CK, Waite TD. Process optimization of Fenton oxidation using kinetic modeling. *Environmental Science & Technology*. 2006;40(13):4189-95.
 27. Huang CP, Wang HW, Chiu PC. Nitrate reduction by metallic iron. *Water Research*. 1998;32(8):2257-64.
 28. Huang YH, Zhang TC. Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe²⁺. *Water Research*. 2005;39(9):1751-60.
 29. Ben W, Qiang Z, Pan X, Chen M. Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent. *Water Research*. 2009;43(17):4392-402.
 30. Wei MC, Wang K, Hsiao TE, Lin I, Wu HJ, Wu YL, et al. Effects of UV irradiation on humic acid removal by ozonation, Fenton and Fe⁰/air treatment: THMFP and biotoxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;195(7):324-31.
 31. Su C, Puls RW. Nitrate reduction by zerovalent iron: Effects of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate. *Environmental Science & Technology*. 2004;38(9):2715-20.

Performance evaluation of modified Fenton process using Nano scale zero-valent iron in nitrate reduction from aqueous solution

*^{1,2} Behrooz karimi, ²Mohamad sadeg rajaie, ³Mohamad javad ghanadzadeh, ⁴Masome mashayekhi

¹ PHD student of environmental health, Department of Environmental health Engineering, School of health, Tehran University of medical Science, Tehran, Iran

² MSc of environmental health, Department of Environmental health Engineering, School of health, Arak University of medical Science, Arak, Iran

³ PHD student of environmental health, Department of Environmental health Engineering, School of health, Tarbat modares University of medical Science, Tehran, Iran

⁴ MSc student of environmental engineering, Azad University, Tehran, Iran

Received: 05 September 2012 ; Accepted: 06 June 2012

ABSTRACT

Backgrounds and Objectives: Nowadays, global concerns about nitrate in groundwater and its adverse impact on health have increased. This study aims to evaluate the efficiency of nitrate reduction from aqueous solution through modified Fenton process using Nano scale zero-valent iron.

Material and Methods: This research was an experimental study and performed at laboratory scale. Nitrate reduction was conducted by advanced oxidation process of Fe⁰/FeII/FeIII/H₂O₂ at pH 2-10, contact time 10-90 min, nitrate concentrations of 50-300 mg/L, and the molar ratio of [H₂O₂]/[Fe] 0.5-5. The effect of adding H₂O₂, molar ratio of reagents, contact time, and pH on nitrate removal was examined and optimal conditions for each of these parameters were determined. Spectrophotometer Dr/5000 was used to measure nitrate in the effluent.

Results: We found that the optimal parameters in our study were pH 3, the molar ratio [H₂O₂]/[Fe⁰] of 0.5, and the contact time 15 min. By applying these conditions, nitrate removal efficiency at the retention time 15 min, initial nitrate concentration of 100 mg/L, iron concentration of 10 mg/L, and pH 4 for FeIII, FeII, Fe⁰, FeII/Fe⁰/H₂O₂ and FeIII/Fe⁰/H₂O₂ was 10.5, 27.6, 36.5, 62.3, and 74% respectively.

Conclusion: According to the experimental results, it was determined that modified Fenton process using zero iron nano-particles can reduce nitrate under optimal conditions and this method can be used for the removal of similar compounds.

Key words: advanced oxidation process, modified Fenton, aqueous solutions, reduction of nitrate

*Corresponding Author: karimibehroz@arak.mu.ac.ir

Tel: +98 86 32770999 Fax: +98 86 32770999