

# تأثیر بی‌کربنات کلسیم محلول در حذف تری‌کلرواتن با استفاده از آهن با دانه‌بندی مشخص\*

(دریافت ۸۱/۱/۲۷ پذیرش ۸۱/۷/۲۹)

ترجمه: اکبر باغوند\* رضا دباغ\*\*

## چکیده

تری‌کلرواتن<sup>۱</sup> (TCE) یکی از آلاینده‌های آلی زیست‌محیطی است که به عنوان حلال و نیز در ساخت رنگ و آفت‌کش‌ها کاربرد دارد. اثرات آن در صورت ورود به بدن به شکل عوارض کبدی و تأثیر بر روی کلیه و سیستم عصبی ظاهر می‌شود. یکی از روش‌های حذف این ماده از محیط زیست استفاده از آهن با ظرفیت صفر (Fe<sup>0</sup>) است. در این تحقیق با استفاده از یک سیستم ستونی استوانه‌ای شکل و مملو از دانه‌های آهن، تأثیر غلظت ۲ میلی‌مول بی‌کربنات کلسیم (Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) در کلرزدایی از TCE و با استفاده از فلز آهن مورد بررسی قرار گرفت. در مدت آزمایش افزایش فوق‌العاده‌ای در روند حذف TCE در اثر محلول بی‌کربنات ملاحظه گردید. در شرایط برقراری جریان از نوع پیوسته، مقدار ثابت درجه اول در معادله واکنش حذف TCE از ۰/۰۶ بر ساعت به ۱/۱۳ بر ساعت افزایش یافت. نتایج به دست آمده در ادامه مراحل آزمایش، رسوب کربنات و هم‌چنین افزایش قابل توجهی در فرآیند خوردگی بی‌هوازی و تشکیل گاز هیدروژن را نشان دادند. در این تحقیق نقش بی‌کربنات کلسیم در تغییرات فعالیت آهن با دانه‌بندی مشخص با توجه به لایه اولیه مانیتیت (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) مورد بررسی قرار گرفته و نقش آهن با ظرفیت صفر و دارای دانه‌بندی مشخص در حذف TCE ثابت شد. تأثیر بی‌کربنات کلسیم تا غلظت ۱۰ میلی‌گرم به صورت تسریع در واکنش مشخص گردید.

کلمات کلیدی: پاکسازی آب‌های زیرزمینی، آهن، کلرزدایی، لایه رسوبی.

## مقدمه

یکی از معضلات عمده زیست‌محیطی تولید و کاربرد مواد آلی در دامنه‌ای وسیع می‌باشد. بسیاری از این مواد آلی در صورتی که غلظت آن‌ها در آب، هوا و یا خاک از حداکثر غلظت مجاز بیشتر شوند، دارای اثرات مخرب زیست‌محیطی و بهداشتی هستند به گونه‌ای که پس از ورود به بدن انسان ایجاد عوارض مختلفی نظیر تأثیر بر روی سیستم عصبی، کلیه، کبد و طحال می‌نماید. ایجاد انواع سرطان‌ها از دیگر مسائل عمده‌ی آلاینده‌های آلی است. به همین علت کوشش‌های زیادی در راستای ارائه راهکارهای حذف این آلاینده‌ها از محیط زیست صورت گرفته است. بر همین اساس در سالیان اخیر تحقیقات گسترده‌ای جهت بررسی کاربرد آهن دانه‌بندی شده و با ظرفیت صفر به عنوان دیواره فعال و تراوا جهت حذف

آلاینده‌های آلی کلره انجام گرفته است [۱ و ۲]. در فرآیند حذف آلاینده‌های کلره آلیفاتیک به صورت کاهش در تعداد اتم‌های کلر و با استفاده از آهن با ظرفیت صفر و از طریق واکنش‌های غیر زنده<sup>۲</sup> و شیمیایی، فعالیت‌های صحرائی و آزمایشگاهی نتایج امیدوارکننده‌ای را جهت استفاده از این دیواره‌های فعال آهنی به صورت طولانی مدت در مناطق مورد استفاده ارائه داده‌اند [۳ و ۴]. در طول این واکنش‌ها در صورت وجود آب کم املاح و هم‌چنین تشکیل اکسیدهای هادی الکترون نظیر مانیتیت (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) می‌توان کارایی خوبی برای بهره‌برداری از این دیواره‌ها در دوره‌های طولانی مدت داشت [۵].

مشکل اساسی در رابطه با کاربرد و فعال بودن منطقه تحت تصفیه با دیواره فعال آهنی و با ظرفیت صفر برای

\* عضو هیأت علمی دانشگاه تهران

\*\* دانشجوی دکتری، مهندسی عمران محیط زیست، دانشگاه تهران

<sup>1</sup> Trichloroethen  
<sup>2</sup> Abiotic

بهره‌برداری در درازمدت، نفوذ آب‌های زیرزمینی در این دیواره می‌باشد که محتوی مقادیر زیاد و متنوعی از مواد واکنش دهنده شیمیایی با منشاء زمینی می‌باشند. به همین ترتیب رسوب مواد حاصل از خوردگی نظیر اکسیدها و کربنات‌ها موجب کاهش چشم‌گیر در تخلخل و نفوذپذیری دیواره می‌شوند [۶، ۷، ۸ و ۹]. محلول‌های محتوی کربنات به عنوان عوامل موثر در تسریع فرآیند خوردگی تشخیص داده شده‌اند. در خوردگی تحت شرایط بی‌هوازی رفتارهای بسیار فعال از بی‌کربنات‌ها (HCO<sub>3</sub>) و اسید کربنیک (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) نیز توسط محققین مشاهده شده است [۱۰]. افزایش خوردگی در اثر تجزیه اولیه این دو ماده و نیز به دنبال آن انحلال لایه‌های اکسیدی و یا احیای H<sup>+</sup> به صورت کاتدی صورت می‌گیرد [۱۱ و ۱۲].

در این رابطه، احیاء H<sup>+</sup> اکثراً توأم با افزایش گاز هیدروژن (H<sub>2</sub>) است [۱۳]. گاز هیدروژن موجب کاهش در میزان تخلخل، تسریع کاتالیتی در فرآیند کلرزدایی<sup>۱</sup> و نیز جلوگیری از واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء ناهمگون می‌شود که این فرآیند در اثر تشکیل فیلم H<sub>2</sub> بر روی جایگاه‌های فعال صورت می‌گیرد [۱ و ۷]. علاوه بر این، تجزیه کربنات هیدروژن و به تبع آن تولید یون کربنات (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) موجب ایجاد محلول فوق اشباع در سیستم خوردگی آهن شده و سبب رسوب سیدریت می‌شود. در این مورد با توجه به نوع ترکیبات آب‌های زیرزمینی تشکیل کربنات کلسیم (CaCO<sub>3</sub>)، رود و کروسیت (MnCO<sub>3</sub>) و دولومیت (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) رخ می‌دهد [۹].

این لایه از مواد ته‌نشین شده، بر اساس بررسی‌های صورت گرفته عامل بازدارنده در عمل خوردگی می‌باشد [۱۴]. یافته‌های میل بورن<sup>۲</sup> و همکاران نشان داده است که در سیستم از نوع بسته با دیواره فعال آهنی و در حضور بی‌کربنات میزان کلرزدایی از ۱ و ۲ دی‌کلرواتن سیس<sup>۳</sup> افزایش یافته است این افزایش را احتمالاً می‌توان به علت اثر بافری بیکربنات دانست. با این وجود مطالعات انجام شده در سیستم‌هایی که به صورت ستونی طراحی شده‌اند، کاهش نرخ واکنش در کلرزدایی از TCE را در حضور غلظت‌های بالای کربنات نشان داده است [۷]. این

<sup>1</sup> Dechlorination  
<sup>2</sup> Milburn  
<sup>3</sup> 1,2 DCE (cis)

ناسازگاری در نتایج به دست آمده، موجب عدم اطمینان در پیش‌بینی عملکرد سیستم در طولانی مدت، با توجه به تغییرات صورت گرفته در تخلخل دیواره و فعال بودن آن شده است. با توجه به حضور گسترده یون‌های کلسیم (Ca<sup>2+</sup>) و یون کربنات هیدروژن (HCO<sub>3</sub>) در غلظت‌های زیاد در آب‌های زیرزمینی، رسوب کربنات و تشکیل هیدروژن (H<sub>2</sub>)، در مناطقی که با دیواره فعال آهنی تصفیه صورت می‌گیرد دور از انتظار نیست. در مجموع هدف از تحقیق انجام شده بررسی تأثیر عبور محلول بی‌کربنات کلسیم بر روی ناحیه‌ای است که عمل تصفیه و حذف TCE را به کمک فلز آهن و با ظرفیت صفر انجام می‌دهد.

## مواد و روش‌ها

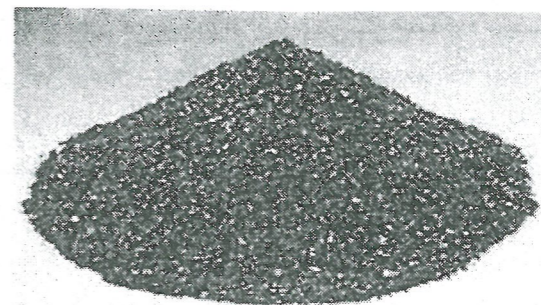
آهن دانه‌بندی استفاده شده در این تحقیق با نام تجاری دیامانت<sup>۴</sup> می‌باشد. شکل دانه‌ها به صورت کروی و با دانه‌بندی یک الی ۱/۶ میلی‌متر است (شکل ۱). با آزمایش دانه آهن‌های تجاری جهت حذف TCE، نوع تجاری دیامانت نسبت به بقیه از نتایج بهتری برخوردار بود. آنالیز سطح ویژه دانه‌های آهنی که هنوز عملاً مورد استفاده قرار نگرفته‌اند، به مقدار ۰/۰۴۴ مترمربع بر گرم به دست آمد. تجزیه صورت گرفته توسط REM-EDEX ترکیبات دانه‌های آهن را به شرح ذیل معین کرده است:

کربن	۲/۸-۳/۴٪
سیلیسیم	۰/۸-۱/۴٪
منگنز	۰/۶-۱/۲٪
گوگرد	۰/۱۵٪
فسفر	۰/۴٪

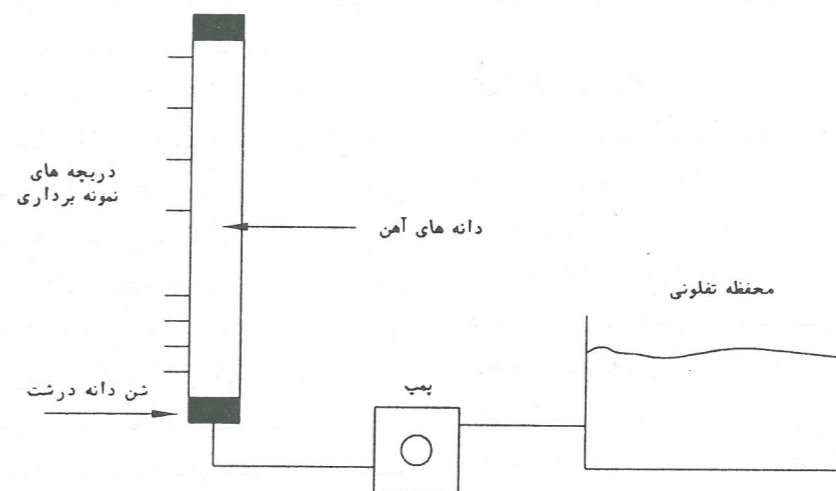
محلول مادر ۲ میلی‌مول بی‌کربنات کلسیم به همراه TCE، با غلظت ۰/۱۵ میلی‌مول در لیتر در آب بدون یون تهیه شد. در طول این آزمایش تأثیر اکسیژن منظور نشده است. تمام محلول‌ها از مواد خالص آزمایشگاهی تشکیل شده‌اند. هیدروژن بی‌کربنات، سدیم و کلسیم کلراید از نوع مرک<sup>۵</sup> و TCE با درصد خلوص ۹۹ درصد هافنر<sup>۶</sup> مورد

<sup>4</sup> Diamant® GH-R  
<sup>5</sup> Merch  
<sup>6</sup> Haffner





شکل ۱- نمایی از دانه‌های آهنی و دارای دانه‌بندی مشخص.



شکل ۲- طرح کلی سیستم ستونی طراحی شده جهت مطالعه و حذف TCE با استفاده از آهن دانه‌بندی شده در آب بدون یون حاوی بی‌کربنات.

استفاده قرار گرفت. بررسی‌های انجام شده جهت حذف TCE محلول با فرآیند غیر زنده به کمک آزمایش‌هایی که در ستون طراحی شده برای این منظور ساخته شده بود انجام شد. در شکل ۲ طرح کلی سیستم استفاده شده جهت انجام آزمایش ملاحظه می‌شود.

به منظور جلوگیری از کاهش غلظت TCE و CO<sub>2</sub> در اثر تبخیر و انتشار، محلول مادر تهیه شده، در یک بالن تفلونی انعطاف‌پذیر با ظرفیت ۴۰ لیتر ذخیره شد. برای ایجاد یک جریان ثابت و پیوسته از یک پمپ پرستالتیک<sup>۱</sup> استفاده شده و جهت اتصال بالن تفلونی به ستون مورد آزمایش از لوله‌های تفلونی استفاده شد. جنس ستون نگه

<sup>1</sup> Peristaltic ICP-12 Ismatec

دارنده دانه‌های آهن از پلی‌اتیلن با دانسیته زیاد (HDPE)<sup>۲</sup> به ابعاد طولی ۱۰۰ سانتی‌متر و قطر داخلی ۱۰ سانتی‌متر انتخاب گردید. این سیستم ذخیره و انتقال محلول موجب فراهم شدن یک جریان ورودی با pH کاملاً ثابت و در حد ۷/۲ می‌شود. بدین ترتیب یک سیستم توزیع محلول کربنات با غلظت ثابت فراهم می‌شود.

ستون آزمایشی مورد نظر با آهن دارای دانه‌بندی پر شده و با توجه به این که دانسیته آهن ۷/۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب می‌باشد، تخلخل کل با توجه به تخلخل مؤثر که ۰/۳ می‌باشد، ۰/۳۷ برآورد شد (برای بستری متخلخل با دانه‌هایی کروی به قطر یک الی ۲ میلی‌متر). مساحت سطح دانه‌های آهنی قبل از استفاده و انجام

<sup>2</sup> High Density Poly Ethylen

واکنش با محلول محتوی بی‌کربنات کلسیم و TCE به میزان ۰/۵۵ مترمربع بر میلی‌لیتر برآورد شد. جهت ایجاد یک جریان تک بعدی در مدخل و خروجی ستون استفاده شده، بستری به ضخامت ۵ سانتی‌متر از ماسه دانه درشت قرار گرفت (دوروسیل<sup>۱</sup> با دانه‌های به قطر ۳ الی ۵ میلی‌متر). در دبی متوسط یک میلی‌لیتر در دقیقه، زمان ماند متوسط محلول ۳۵/۳ ساعت به دست آمد (۰/۶۸ حجم روزنه‌ها در روز). دریچه‌های نمونه‌برداری در طول ستون مورد نظر و در فواصل ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۵۰، ۶۵، ۷۰، ۸۵ سانتی‌متری از ورودی جریان قرار گرفتند. از این ۹ دریچه برداشت جهت نمونه‌برداری آب و آنالیز آن جهت اندازه‌گیری اتن‌های کلره<sup>۲</sup> و مواد معدنی<sup>۳</sup> و اندازه‌گیری pH استفاده شد.

تمامی نمونه‌ها جهت جلوگیری از واکنش‌های فاز کلونیدی بعدی با فیلتر سلولزی احیاء شده (فیلتر ۰/۲ میکرومتر) صاف شدند. آنالیزاتن‌های کلره<sup>۴</sup> با دستگاه گاز کروماتوگرافی<sup>۵</sup>، اسپکتروسکوپی جرمی<sup>۶</sup> و نمونه بردار اتوماتیک<sup>۷</sup> انجام شدند. حد اندازه‌گیری اتن‌های کلره در این آنالیز ۳ میکروگرم بر لیتر است. کلراید محلول با دستگاه یون کروماتوگراف<sup>۸</sup> و با حد اندازه‌گیری ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر اندازه‌گیری شد. کلسیم محلول با ICP-AES، آهن و منگنز کل با دستگاه اسپکتروفتومتر<sup>۹</sup> و کل کربن غیرآلی بر حسب CO<sub>2</sub> و با استفاده از شناساگر گازی مادون قرمز متمرکز<sup>۱۰</sup> و pH با دستگاه سنجش PH<sup>۱۱</sup> اندازه‌گیری شده‌اند.

<sup>1</sup> Dorosilt®  
<sup>2</sup> (TCE; 1,2 DCE (cis); 1,1 DCE; 1,2 DCE (trans); VC [vinyl chloride])  
<sup>3</sup> (TIC [Total Inorganic Carbon], Fe<sub>tot</sub>, Mn<sub>tot</sub>, Ca<sup>2+</sup>, Cl)  
<sup>4</sup> (TCE; 1,2 DCE (cis); 1,1 DCE; 1,2 DCE (trans); VC)  
<sup>5</sup> Gas Chromatography HP5890 II  
 (با ستون به طول ۶۰ سانتی‌متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر)  
<sup>6</sup> Mass Spectroscopy (HP5972)  
<sup>7</sup> Headspace Autosampler (HP7694)  
<sup>8</sup> Ion Chromatography (Dionex DX 500, Column: Ion Pac AS 14; Detector CD20)  
<sup>9</sup> Spectrophotometer (Perkin Elmer 551)  
<sup>10</sup> Non-Dispersive Infrared Gas Detector (TOC-5000, ASI-5000)  
<sup>11</sup> (PH325, Sen Tix 50, WTW)

## نتایج و بحث

### الف) سنتتیک حذف TCE

در این تحقیق، رفتارهای تغییرات و حذف TCE در ستون آزمایشی مورد نظر و در حضور محلول بی‌کربنات کلسیم و با غلظت ۲ میلی‌مول در طول ۶۵ روز بررسی شد. فرآیند حذف TCE محلول با استفاده از آهن با ظرفیت صفر با سنتتیک درجه اول به خوبی قابل توصیف است. جهت توصیف تغییرات TCE با استفاده از ستون طراحی شده مرجع (Fe<sup>0</sup>/TCE/H<sub>2</sub>O) مدل‌های سینتیکی درجه اول و درجه صفر استفاده شدند [۱۵]. در این بررسی هیچ گونه روند قابل ملاحظه‌ای جهت توصیف مدل به صورت سینتیک درجه صفر به دست نیامد.

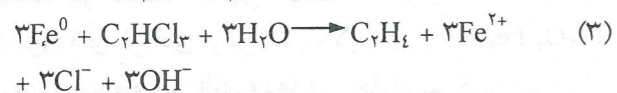
در شکل ۳ مراحل افزایش حذف TCE در اثر نفوذ بی‌کربنات کلسیم در ستون آهن فعال دانه‌ای ملاحظه می‌شود. در طول ۵۷ روز آزمایش، افزایش قابل ملاحظه‌ای برای مقدار ثابت واکنش به دست آمد. در مقایسه، برای سیستم مرجع، میزان ثابت واکنش در طول ۱۴۰ روز بهره‌برداری به مقدار ۰/۰۷ بر ساعت به دست آمد. در طول آزمایشات انجام شده یک کاهش ناگهانی در غلظت اتن‌های کلره واسطه یعنی DCE (cis) ۱و۲ و DCE ۱و۱ به دست آمد. (شکل ۴). حداکثر غلظت ایزومرهای دوگانه DCE در حد یک تا ۳/۵ در هزار در مقایسه با غلظت مولی TCE برآورد شد. غلظت DCE در محلول خروجی از ستون مورد آزمایش در کل کمتر از حد اندازه‌گیری یعنی ۳ میکروگرم در لیتر بود. به نظر می‌رسد که تسریع روند کلرزدایی ترکیبات اتن کلره به علت تغییر در ساختار و ترکیبات دانه‌های آهنی و هم‌چنین به دلیل رسوب مواد ته‌نشست شده بر روی این دانه‌ها باشد.

ب- نقش بی‌کربنات و لایه‌های ته‌نشست شده در حذف TCE

در سیستم مرجع طراحی شده، در درازمدت کلرزدایی و حذف TCE و هم‌چنین رسوب تیغه‌های مکعبی شکل مانیتیت (Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) در سطوح دانه‌های آهن ملاحظه شد. عمل تشخیص تیغه‌های رسوبی با استفاده از آزمایش پراکنش اشعه ایکس انجام شد. این مشاهدات با نتایج آزمایشات قبلی در رابطه با مشاهده تیغه‌های معکبی شکل تطابق خوبی نشان داده است [۶، ۹ و ۱۲].



جهت تشکیل فاز جامد کربناتی موجب تسریع در حذف TCE با استفاده فلز آهن می‌شود. این یافته‌ها بر خلاف نظریه‌ای است که در آن لایه‌های کربناتی از فرآیند خوردگی نظیر احیاء TCE،  $O_2$  و  $H_2O$  با فلز آهن جلوگیری می‌نمایند (روابط یک تا ۳)



در تفسیر نتایج فوق‌الذکر یک عامل مهم دخیل است و آن تغییرات افزایش خوردگی بی‌هوازی (رابطه یک) در محدوده ناحیه تصفیه با فلز آهن می‌باشد. برای برآورد این عامل از مقایسه مقدار  $Fe^{2+}$  (که بر طبق روابط ۲ و ۳ تولید می‌گردد) و مصرف آن در رسوب کربنات آهن ( $FeCO_3$ ) استفاده می‌شود. (از روش تفاوت مقادیر رسوب کلسیم و TIC قابل محاسبه می‌باشد، مقدار رودوکروسیت تشکیل شده جزئی است). نتایج به دست آمده از این برآورد در شکل ۶ نشان داده شده است.

غلظت مولی آهن دو ظرفیتی ( $Fe^{2+}$ ) تولید شده در اثر احیاء  $H_2O$  (رابطه یک) در طول ۳۵/۳ ساعت زمان ماند در داخل ستون، از ۰/۰۵ میلی‌مول بر لیتر به ۱/۶۵ میلی‌مول بر لیتر افزایش یافت. غلظت ۰/۰۵ میلی‌مول بر لیتر پس از ۷ روز عبور محلول بی‌کربنات کلسیم از داخل ستون و مقدار ۱/۶۵ پس از ۳۲ روز عبور محلول از داخل ستون برآورد شده است. عمل جلوگیری از احیاء  $H_2O$  به صورت مشخص در اثر حضور لایه‌ای از مانتیت می‌باشد. این نتایج با یافته‌های ویکووسی که لایه‌ی هیدرواکسید آهن ( $Fe(OH)_2$ ) موجود بر روی الکتروده‌های آهنی و در محلول بیکربنات کلسیم، عامل غیر فعال شدن و جلوگیری از انجام واکنش احیاء است، مطابقت خوبی نشان می‌دهد. علاوه بر این، نتایج به دست آمده گسترش خوردگی بی‌هوازی را که در اثر ناپایداری لایه مانتیت اولیه رخ می‌دهد با رابطه ذیل معین می‌نماید.

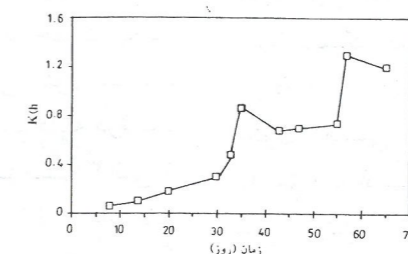


بدیهی است رسوب  $FeCO_3$  و  $CaCO_3$  مستلزم تجزیه  $HCO_3^-$  و  $H_2CO_3$  می‌باشد. در صورت وجود آهن خالص و بدون وجود رسوب در سطح آن،  $H^+$  احیاء شده

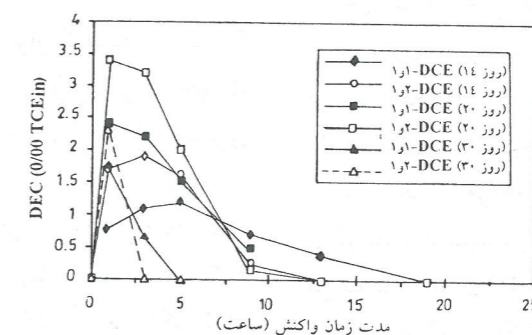
علاوه بر آزمایش فوق‌الذکر مدل‌سازی ژئوشیمیایی نیز حضور مانتیت را تأیید کرد. با فرض حذف کامل TCE و حضور هم‌زمان فلز آهن و مانتیت مقادیر آهن کل محلول، ۰/۱۸ میلی‌مول بر لیتر در pH برابر با ۷ و با استفاده از معادلات شیمیایی به دست آمد. این ارقام با مقادیر اندازه‌گیری شده یعنی آهن کل محلول به میزان ۰/۱۴ میلی‌مول بر لیتر و pH معادل ۷/۵ نسبت خوبی را نشان می‌دهد. مقاومت الکتریکی مانتیت در حدود  $10^{-3}$  اهم بر سانتی‌متر است که این مقدار در مقایسه با سایر اکسیدهای آهن کمترین مقدار می‌باشد [۱۸، ۱۹]. به همین علت عملکرد و فعالیت بلندمدت و ثابت ملاحظه شده در این رابطه می‌تواند به علت انتقال ثابت الکترون از فلز آهن به فلز اکسیدی باشد که آلاینده TCE را حذف کرده است. در این بررسی مانتیت اولیه‌ای که فلز آهن را پوشانده است با محلول TCE محتوی بی‌کربنات کلسیم با غلظت ۲ میلی‌مول شست و شو داده شد. در شکل ۵ وضعیت کاهش غلظت کلسیم و کربن کل غیر آلی در ستون مورد آزمایش نشان داده شده است. کاهش غلظت کربن کل غیر آلی (۴/۱ میلی‌مول بر لیتر) موجب کاهش میزان کلسیم (۴/۱ میلی‌مول بر لیتر) می‌شود. که این امر با شکل‌گیری کلسیت ( $CaCO_3$ ) و سیدریت ( $FeCO_3$ ) و یا کریستالی مرکب از این دو عنصر نظیر آنکریت ( $CaFe(CO_3)_2$ ) معین می‌شود.

با توجه به غلظت منگنز محلول، افزایش در رسوب رودوکروسیت ( $MnCO_3$ ) نیز وضعیت مشابهی را نشان می‌دهد. منشاء منگنز محلول به علت حل شدن آندیک آهن فلزی در رابطه با منگنز با ظرفیت صفر می‌باشد. حداکثر غلظت آهن محلول (۰/۲۳ میلی‌مول بر لیتر) در محل ورودی به ستون مورد آزمایش (شکل ۵) می‌باشد. این مسئله به علت هجوم ناگهانی مولکول‌های  $O_2$  و احیاء TCE و به همراه آن انحلال آندیک فلزی است.

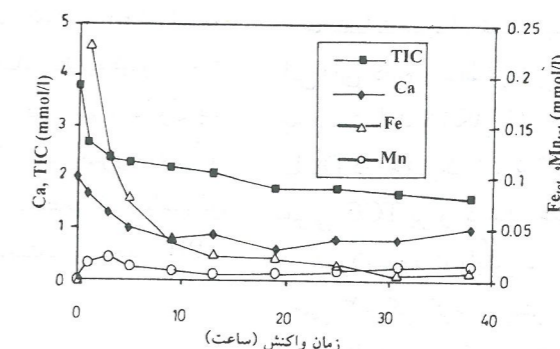
افزایش هم‌زمان pH تا ۹/۵ با تغییراتی در تعادل کربنات و بی‌کربنات همراه بوده (تجزیه  $HCO_3^-$ ) و در ادامه این روند فرآیند فوق‌اشباع شدگی و رسوب کربنات جامد رخ می‌دهد. با استفاده از مدل‌سازی ژئوشیمیایی مشخص شد که محلول خروجی از ستون مورد آزمایش به صورت نسبی از سیدریت، کلسیت و رودوکروسیت و آنکریت اشباع می‌باشد. نتایج نشان داده‌اند که رسوب اولیه مانتیت



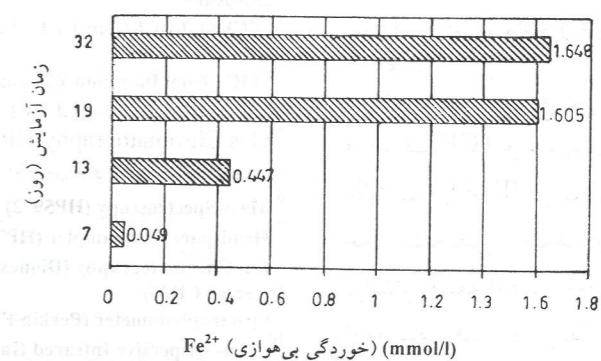
شکل ۳- افزایش حذف TCE در سیستم ستونی طراحی شده در اثر افزودن ۲ میلی‌لیتر بی‌کربنات کلسیم (غلظت اولیه TCE ۰/۱۵ میلی‌مول بر لیتر،  $K_{TCE}$  ثابت واکنش درجه اول برای TCE محلول).



شکل ۴- غلظت ماده واسطه DCE (Cis) ۱۰۲ در سیستم طراحی شده پس از افزودن دو میلی‌مول بر لیتر بی‌کربنات کلسیم در طول مدت آزمایش (غلظت اولیه TCE، ۰/۱۵ میلی‌مول بر لیتر).



شکل ۵- میزان غلظت آهن و کلسیم محلول و کربن کل غیر آلی در ستون آزمایشی محتوی دانه‌های آهن (غلظت TCE اولیه، ۰/۱۵ میلی‌مول بر لیتر و غلظت بی‌کربنات کلسیم، دو میلی‌مول بر لیتر).



شکل ۶- افزایش غلظت آهن دو ظرفیتی ( $Fe^{2+}$ ) به علت فرآیند خوردگی در داخل ستونی از دانه‌های آهن (برآورد غلظت از طریق کاهش  $Ca^{2+}$ , TIC،  $Fe^{2+}$ ).



\*Schlicker, O., Ebert, M., Kober, R., Wust, W., Dahmke, A. (1991). "Influence of a Calcium Bicarbonate Solution on the Degradation of TCE Granular Iron", Berichte Reports Institute fur Geowissen Schafte, Nr6:26-34.

### منابع و مراجع

- 1- Matheson, L.J. & Tratnyek, P.G. (1994). "Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron, Metal", Environ. Sci. TCEhn., 28 (12): 2045-2053.
- 2- Scherer, M.M. & Trantyk, P.G. (1995). "Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Iron Metal : Effect of Reactant Concentration-209<sup>th</sup>", Am. Soc. Nat. Meeting, Anaheim CA. Division of Environ. Chem., 35(1): 805-80.
- 3- Gillham, R.W. & Ohannesin, S.F. (1994). "Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero Valent Iron", Ground Water, 32 (6) : 958-967.
- 4- Ohannesin, S.F. & Gillham, R.W. (1998). "Long-term Performance of an in Situ Iron Wall for Remediation of VOCs", Ground Water, 36(1) : 164-170.
- 5- Orth, W.S & Gillham, R.W. (1996). "Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using Fe<sup>0</sup>", Environ. Sci. TCEhnol., 30(1):66-71.
- 6- Kober, R., Ebert, M., Schlicker, A. (In Vorb): "Degradation of Chlorinated Ethenes by Fe(0) Pilot-Scale Demonstration-Inhibition Behaviour in Connection with Mineral Precipitations"
- 7- Mackenzie, P.D., Sivavec, T.M. & Horney, D.P. (1997). "Extending Hydraulic Lifetime of Iron Walls", Int. Containment TCEhnol. Conf., St Petersburg, Florida:781-787.
- 8- Odziemkowski, M.S. & Gillham, R.W. (1997). "Surface Resox Reactions on Commercial Grade Granular Iron (Steel) and Their Influence on the Reductive Dechlorination of Solvent Micro Raman Spectroscopic Studies. 213<sup>th</sup>" Am. Chem. Soc. Nat. Meeting, San Francisco, CA. Division of Environ.Chem., 37(1): 177-180.
- 9-Schuhmacher, T. (1995). "Identification of Precipitates Formes on Zero-Valent Iron in Anaerobic Aqueous Solutions", Univ. of Waterloo., Master Thesis, 148-S.
- 10- Dewaard, C. & Lotz, U. (1993). "Prediction of CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon", Steel In: Corrosion/93, NACE conf. Houston, 69.1- 69.17.
- 11- Gray, L.G.S., Anderson, B.G., Danysh, M.J. & Tremaine, P.R. (1990): "Effect of pH and Temperature on the Mechanism of Carbon Steel Corrosion by Aqueous", Carbon Dioxide. Corrosion/90, NACE Conf. Houston, Paper No. 40.
- 12- Thomas, J.G.N. & Davies, J.D. (1977). "Influence of Hydrogen Carbide Ions on the Stability of Oxide Films on Mild Steel in Near Neutral Solutions", British Corr. J., 12(2) : 108-114.
- 13- Reardon, E.J. (1995). "Anaerobic of Granular Iron : Measurement and Interpretation of Hydrogen Evolution Rates", Environ. Sci. TCEhnol., 30(1) : 66-71.
- 14- Stum, W. (1956). "Calcium Carbonate Deposition at Iron Surface", J.AWWA: 300-310.
- 15- Wust, W., Schlicker, O & Dahmke, A. (1998). "Degradation of TCE at Zero Valent Iron: Chemical Processes Effecting the Design and Performance of Permeable Reactive Fe(0) Walls", NATO/CDMS Pilot Study, Vienna, Special Session : Treatment Walls and Permeable Reactive Barriers, USEPA 542-R98-003 :Washington DC : 30-35.
- 16- Graham, M.J., Bardwell, J.A., Goetzr., Mitchell, D.F & Macdougall, B. (1990). "Composition and Growth of Anodic Oxide Films on Iron", Corr. Sci., 31 : 139-148.
- 17- Kuroda, K., Chaan, B.D., Mitchell, T.E., Nazri, G. G. & Yeager, E. (1982), "Electron Diffraction Study of the Passive Film on Iron", J. Electrochem. Soc., 129(10) : 2163-2169.
- 18- Cornell, R.M. & Schwertmann, U. (1996). "The Iron Oxides", 573 S.; Weinheim (VCH).
- 19- Shuey, R.T. (1975). "Semiconducting Ore Minerals", Dev. Geol., 4: 371-388.
- 20- Crolet, J.-L. (1994). "Protectiveness of Corrosion Layers. In : Trethewey, K.R. & Roberge. P.R [Hrsg.]", Modelling Aqueous Corrosion-NATO ASI Series, 266:317-335; Dordrecht (Kluwer).
- 21-Gavaskar, A., Sass, B., Gupta, N., Hicks, J., Yoon, S., Fox, T. & Sminchak, J. (1998). "Performance Evaluation of a Pilot -Scale Reactive Barrier at Former Naval Air Station Moffett Field", Mountain View, CA. Ohio (Batelle).
- 22- Sivavec, T.M. & Horney, D.P. (1995). "Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethenes by Iron Metal.-209<sup>th</sup>". Am. Chem. Soc. Nat Meeting, Anaheim CA. Division of Environ. Chem, 35(1): 695-698.
- 23- Stratmann, M. & Muller, J. (1994). "The Mechanism of the Oxygen Reduction on Rust-Covered Metal Substrates", Corr.Sci., 36(2): 327-359.

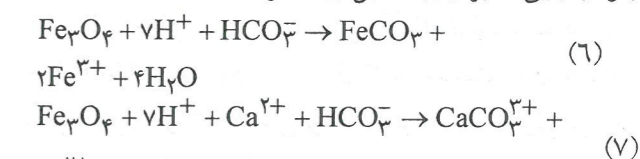
قرار گیرد. با توجه به رفتار دوگانه بیکربنات (تسریع حذف TCE به علت انحلال اکسید و عمل بازدارندگی در اثر رسوب کربنات) در سیستم خوردندگی، مطالعات آتی نیاز به بررسی جداگانه تأثیر غلظت‌های مختلف کربنات و زمان‌های تماس متفاوت بر روی فعالیت فلز آهن در طول بهره‌برداری دارد. در آزمایش‌هایی تکمیلی می‌توان بررسی‌هایی با فرایند قطبش مولکولی جهت تفسیر روند واکنش‌ها انجام داد. با استفاده از نتایج به دست آمده از این آزمایش‌هایی می‌توان علت تأثیر یون بی‌کربنات در غلظت ۱۰ میلی‌مول بر لیتر را به عنوان حد تغییرات این یون در نظر گرفت. در این غلظت تأثیر یون بی‌کربنات معکوس شده و موجب عمل بازدارندگی در پیشرفت واکنش می‌شود [۱۲].

### نتایج

در این آزمایش با استفاده از یک ستون طراحی شده و محتوی دانه‌های آهن تأثیر محلول ۲ میلی‌مول بی‌کربنات کلسیم در حذف TCE به کمک آهن از نوع تجاری که با لایه‌ای از مانیتیت پوشانده شده بود، بررسی شد. نتایج آزمایش یک روند تسریعی در حذف TCE را نشان دادند که این مهم در میزان ثابت درجه اول واکنش‌ها (K<sub>۱</sub>) کاملاً مشهود بود. رسوب هم زمان کربنات، تأثیر بازدارندگی، در فرایند پاکسازی صورت گرفته توسط آهن دانه‌بندی شده، نداشته است. با موازنه معادلات و کاهش میزان کربن غیرآلی محلول و کلسیم، معین شد که با رسوب سیدریت، میزان کلسیت رو به فزونی می‌گذارد. برای تفسیر نتایج به دست آمده فرض بر ناپایداری لایه مانیتیت موجود می‌باشد که بر اساس مفاهیم مدل‌سازی شده توماس<sup>۱</sup> و کرولت<sup>۲</sup> منطبق است. با محاسبه مقدار آهن فرو تولیدی حاصل از اکسیداسیون آهن با ظرفیت صفر و (احیاء O<sub>۲</sub>, TCE) و به تبع آن مصرف آهن فرو در رسوب سیدریت می‌توان افزایش میزان خوردگی در اثر فرایند بی‌هوازی را برآورد نمود. اثر بازدارندگی اولیه و به تبع آن افزایش احیاء H<sub>۲</sub>O (H<sup>+</sup>) همبستگی نسبتاً خوبی با افزایش حذف TCE داشته است.

<sup>1</sup> Thomas  
<sup>2</sup> Crolet

و به فرم H<sub>۲</sub> در خواهد آمد. با این وجود در صورت وجود پوشش لایه اکسیدی نظیر مانیتیت، یون‌های H<sup>+</sup>، HCO<sub>۳</sub><sup>-</sup> و H<sub>۲</sub>CO<sub>۳</sub> در فاز مایع و از بین لایه مورد نظر به سمت فلز حرکت خواهند کرد [۲۰]. یون H<sup>+</sup> در داخل لایه اکسیدی موجود شکل گرفته و در نهایت به علت اکسیدی شدن محلول مصرف می‌شود (اسیدسازی داخلی). در تحقیقات گذشته نیز مفاهیم مشابهی جهت تفسیر رفتار خوردگی الکترودهای فولادی نرمی که با لایه‌ای از Fe<sub>۳</sub>O<sub>۴</sub>/Fe<sub>۲</sub>O<sub>۳</sub> پوشانده شده و این الکترودها در محلول بی‌کربنات قرار گرفته بودند، ارائه شده است [۱۲] با انجام آزمایش‌هایی از نوع قطبش مولکولی، یک اثر فعال برای یون HCO<sub>۳</sub><sup>-</sup> در غلظت‌های زیر ۱۰ میلی‌مول بر لیتر به دست آمد. به نظر می‌آید که انحلال لایه اکسیدی اولیه در محلول بی‌کربنات، مشابه فرایند انحلال یون آهن در محلول‌های اسیدی قوی باشد. در واقع انحلال مجدد و ناپایداری لایه اکسیدی Fe<sub>۳</sub>O<sub>۴</sub> و همزمان با آن تشکیل کربنات آهن از نقطه نظر ترمودینامیکی ممکن بوده و می‌تواند با مدل‌های ژئوشیمیایی نظیر روابط ذیل بیان گردند.



نکته‌ای که باید به آن توجه داشت این است که در صورت رسوب کربنات کلسیم نه تنها مرحله غیر کنشی بازدارنده در سطح فلز آهن رخ می‌دهد، بلکه موجب حالت فوق اشباعی در محلول می‌گردد (در مقایسه، با رسوب کربنات آهن در نزدیکی آند، Fe<sup>۲+</sup> در سطح آهن آزاد می‌شود) [۲۱]

در حال حاضر به خوبی مشخص شده است که سینتیک خوردگی در اثر انتقال و انتشار در فاز جامد و افزایش محل‌های فعال قابل دسترس قابل کنترل می‌باشد. فرض بر این است که میزان افزایش ثابت درجه اول در فرایند حذف به علت افزایش سطح ویژه فعال در موارد فوق‌الذکر باشد [۳، ۲۰، ۲۲ و ۲۳]. گرچه این مدل مفهومی، توانایی توصیف نتایج به دست آمده از تحقیقات را دارا می‌باشد، لیکن می‌بایست جهت استفاده در غلظت‌های زیاد بی‌کربنات و هم‌چنین زمان‌های تماس بلند مدت از نظر تأثیر و حذف آلاینده مورد نظر تأیید