

Journal of Water and Wastewater, Vol. 31, No.5, pp: 116-128

The Effects of pH and Humic Acid on the Amounts of Ammonium and Nitrite from Water Denitrification Process Using Zero Iron Nanoparticles

N. Shakeri¹, H. Ghorbani², M. H. Ghaffarian Mogharrab³

1. Former MSc. Student, Water and Soil Dept.,
Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran
(Corresponding Author) n.shakeri2009@yahoo.com

2. Assoc. Prof., Water and Soil Dept.,

Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

3. Assist. Prof., Soil and Water Research, Agricultural and
Natural Resources Research Center, Zanjan, Iran

(Received Dec. 26, 2016 Accepted Oct. 9, 2019)

To cite this article:

Shakeri, N., Ghorbani, H., Ghaffarian Mogharrab, M. H. 2020. "The effects of pH and humic acid on the amounts of ammonium and nitrite from water denitrification process using zero iron nanoparticles"
Journal of Water and Wastewater, 31(5), 116-128. Doi: 10.22093/wwj.2020.70500.2313. (In Persian)

Abstract

Nitrate is one of the most widespread water supplies in the world and one of the most important indicators of drinking water quality. So far, several methods have been used to remove organic and inorganic pollutants from water, that has resulted in the increasing application of iron nanoparticles. Therefore, in this study, the effect of acidity and soluble organic matter on the formation and stability of secondary compounds of nitrate reduction by application of Nanoparticles Zero Iron (nZVI) in vitro conditions is evaluated. In this study, the ability of various levels of zero iron nanoparticles to stabilize on gravel particles (1, 1/5 & 2 mg/l) in the complete recovery of nitrate to ammonium and the formation of nitrite in different acidity (3-4-5) and three concentrations of humic acid (0-0/25-0/75 mg/l) was evaluated. Based on the results, the zero-strength iron nanoparticles alone at pH=3. More than 85% of nitrate was restored to ammonium. By increasing the humic acid to the solution, the concentration of ammonium and nitrite increased significantly, which could be due to the oxidation of part of the protein compounds structure of humic acid being in the vicinity of nanoparticles. Nanoparticles Zero Iron (nZVI) not only eliminated nitrate but also removed organic soluble organic matter. Ammonium bands of humic acid are hydrated in the presence of Nanoparticles Zero Iron (nZVI) and part of the ammonium produced at the surface of the oxidation solution. Therefore, with further experiments, it is hoped that the removal of nitrates and soluble organic matter with Nanoparticles Zero Iron (nZVI) from water resources would be possible.

Keywords: Water Pollution, Nitrate, Zero Capacity Iron Nanoparticles.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۵، صفحه: ۱۱۶-۱۲۸

بررسی اثر pH و اسید هیومیک بر مقدار آمونیوم و نیتريت حاصل از فرایند نیترات زدایی از آب توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

نسبیه شاکری^۱، هادی قربانی^۲، محمدهادی غفاریان مقرب^۳

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد علوم خاک، دانشکده کشاورزی،

دانشگاه صنعتی شاهرود، ایران

(نویسنده مسئول) n.shakeri2009@yahoo.com

۲- دانشیار، گروه آب و خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی شاهرود، ایران

۳- استادیار، بخش تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی

و منابع طبیعی، زنجان، ایران

(پذیرش ۹۸۷/۱۷)

(دریافت ۹۵/۱۰/۶)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

شاکری، ن.، قربانی، ه.، غفاریان مقرب، م. ه.، ۱۳۹۹، " بررسی اثر pH و اسید هیومیک بر مقدار آمونیوم و نیتريت حاصل از فرایند نیترات زدایی

از آب توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی "مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۵)، ۱۱۶-۱۲۸. Doi: 10.22093/wwj.2020.70500.2313

چکیده

نیترات، یکی از گسترده‌ترین آلاینده منابع آب در جهان و از مهم‌ترین شاخص‌های کیفیت آب شرب است. تاکنون روش‌های متعددی برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی از آب به کار گرفته شده است که در این میان کاربرد نانوذرات آهن کاربرد رو به رشدی داشته است. در این پژوهش اثر اسیدیته و مواد آلی محلول بر تشکیل و پایداری ترکیبات ثانویه حاصل از کاربرد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در شرایط درون شیشه‌ای بررسی شد. در این پژوهش توانایی سطوح مختلف نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده بر ذرات شن (۱، ۱/۵ و ۲ میلی گرم در لیتر) در احیای کامل نیترات به آمونیوم و مقدار تشکیل نیتريت در اسیدیته‌های مختلف (۳-۴-۵) و سه غلظت‌های اسید هیومیک (+۰/۲۵-۰/۷۵ میلی گرم در لیتر) ارزیابی شد. بر اساس نتایج به دست آمده نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به تنهایی در pH=۳ بیش از ۸۵ درصد نیترات به آمونیوم احیا کردند. با افزایش اسید هیومیک به محلول، غلظت آمونیوم و نیتريت به شدت افزایش یافت که می‌تواند ناشی از اکسید شدن بخشی از ترکیبات پروتئینی ساختار اسید هیومیک در مجاورت نانوذرات باشد. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی نه تنها موجب احیا نیترات شده بلکه مواد آلی محلول در آب را حذف کردند. باندهای آمونیومی اسید هیومیک در مجاورت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی هیدراته شده و بخشی از آمونیوم تولیدی در سطح محلول اکسید می‌شود. بنابراین با آزمایش‌های بیشتر می‌توان امیدوار به حذف هم‌زمان نیترات و مواد آلی محلول توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از منابع آب بود.

واژه‌های کلیدی: آلودگی آب، نیترات، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

۱- مقدمه

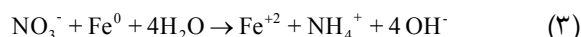
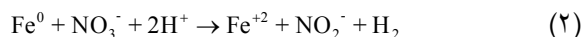
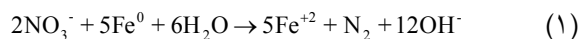
گسترش ورود ترکیبات حاوی نیتروژن احتمال آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به نیترات بیشتر شده و در برخی موارد منجر به آلودگی منابع آب آشامیدنی شده است (Fagan et al., 2016).

با توسعه صنعت و کشاورزی، مقدار قابل توجهی از ترکیبات نیتروژن‌دار از طریق کودهای نیتروژنی، تخلیه فاضلاب و رسوب اتمسفری وارد محیط زیست شده است (Jung et al., 2011). با

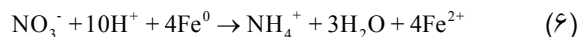
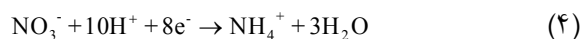


Zhang et al., 2016)

صفر در آب شرب، اهمیت زیادی دارد. تماس آب حاوی نیترات و نیتريت با نانوذره آهن صفر ظرفیتی موجب تولید آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) و یون آمونیوم (NH_4^+) یا N_2 می‌شود (معادله ۱ و ۳) (Li et al., 2006) و یون نیتريت ممکن است به‌عنوان یکی از محصولات میانی احیای نیترات وجود داشته باشد



چنگ و همکاران در سال ۱۹۹۷ در پژوهش خود به احیای نیترات به آمونیوم توسط نانوذرات آهن صفر پرداختند (Cheng et al., 1997) و واکنش‌های زیر را برای احیای نیترات ارائه دادند



نتایج آنان نشان داد که این واکنش در pHهای کمی قلیایی تا اسیدی به‌صورت خودبه‌خودی انجام می‌شود و برای جلوگیری از غیرفعال شدن سطح نانوذرات آهن صفر لازم است قبل از ورود نانوذرات آهن صفر به محلول حاوی نیترات، مواد بافری اضافه شود در غیر این صورت با ورود نانوذرات آهن صفر به محلول، pH به ۸/۸ می‌رسد و احیای نیترات متوقف می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

برای انجام این پژوهش، نانوذرات آهن به روش هم‌رسوبی (احیای سولفات آهن به‌وسیله سدیم بورهیدرید) ساخته و به نسبت ۱ به ۹ بر روی ذرات شن تثبیت شد (Mikhak, 2009).

در این روش به ۲۵۰ میلی‌لیتر مخلوط آب مقطر و متانول (۷۰ درصد آب مقطر و ۳۰ درصد متانول)، ۵ گرم سولفات آهن اضافه و به‌مدت یک ساعت هم زده شد. با افزودن ۵ میلی‌لیتر محلول سود ۲

اگرچه نیترات برای سلامتی زیان‌آور نیست و مستقیماً عامل سرطان‌زایی نیست، اما می‌تواند در بدن انسان به نیتريت تبدیل شود و با آمین‌های دوم و سوم به شکل نیتروز آمین درآید که به‌عنوان یک عامل قوی در ایجاد سرطان معده نقش دارد، از طرفی نیتريت به‌عنوان ترکیبات ثانویه حاصل از احیای نیترات برای نوزادان مخاطره‌آمیز است زیرا نیتريت با هموگلوبین خون ترکیب مت هموگلوبین تولید می‌کند که موجب اختلال در انتقال اکسیژن به بافت‌ها می‌شود (Zazouli et al., 2014, Salvato et al., 2003) افزوده شدن نیترات به آب‌های سطحی موجب غنی شدن آن با رشد سریع جلبک‌ها و گیاهان آبی می‌شود (Soares et al., 2008) روش‌های متعددی برای حذف نیترات در آب به‌کار گرفته شده است که برخی از آنها شامل نیتروژن‌زدایی بیولوژیکی، مبادله یون، اسمز معکوس و کاهش شیمیایی است (An et al., 2014, Zhou et al., 2014a, Zhou et al., 2014b)

در طی سالیان اخیر، استفاده از فلزات با ظرفیت صفر (Al^0 , Zn^0 , Fe^0) به‌عنوان عامل مؤثری برای اصلاح آب‌های آلوده بررسی شده است. در بین این فلزات، استفاده از آهن با ظرفیت صفر (Fe-ZVI) به‌دلیل فراوانی، ارزانی، غیر سمی بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده زیاد در تجزیه آلاینده‌ها از آب‌های زیرزمینی بیشتر مورد توجه بوده است (Kanel et al., 2006). نانوذره آهن صفر ظرفیتی Fe^0 یک الکترون‌دهنده ارزان قیمت و غیر سمی به نیترات است و در حال حاضر یکی از شایع‌ترین کاهنده‌های فلزی است. پژوهش‌های متعدد نشان داد که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (Fe-nZVI) برای آلودگی‌زدایی از محلول‌های آبی کارایی زیادی دارند. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی نواحی سطحی وسیع‌تر و واکنش‌پذیری بیشتری نسبت به ذرات آهن دو ظرفیتی دارند. ولی آنچه استفاده از این ذرات را به تنهایی مشکل ساخته است، میل شدید این ذرات به هم‌آوری و اکسید شدن است. با ایجاد توده ذرات آهن در اثر هم‌آوری نانوذرات میل ترکیبی این مواد بسیار کاهش یافته و در این راستا کارایی این ذرات نیز کاهش چشمگیری خواهد داشت (Pan et al., 2010).

در مقایسه با روش حذف زیستی، استفاده از نانوذره آهن صفر ظرفیتی می‌تواند در حذف نیترات از آب موفق‌تر باشد. بنابراین بررسی تغییرات pH بر فرایند احیای نیترات توسط نانوذرات آهن



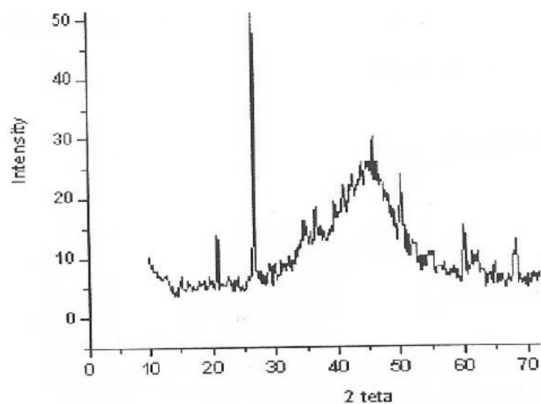


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of zero-valent iron nanoparticles on the surface of the quartz grains of sand (with an average diameter of 2.0 mm)
 شکل ۲- الگوی تفرق اشعه ایکس نانوذرات آهن صفر در سطح دانه‌های کوآرتز در ابعاد شن (با میانگین قطر ۰/۲ میلی‌متر)

صفر در غلظت‌های مختلف اسید هیومیک بررسی شد. برای ساخت محلول‌های حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات از نیترات پتاسیم استفاده شد. به این منظور محلولی با غلظت ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات با استفاده از نیترات پتاسیم تهیه و با غلظت‌های مختلف ۰/۱، ۱/۵ و ۲ میلی‌گرم در لیتر از نانوذرات آهن صفر و غلظت‌های مختلف اسید هیومیک صفر، ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی‌گرم در لیتر تیمار شدند. برای ایجاد قدرت یونی ۰/۱ مولار، از کلرید پتاسیم استفاده شد. pH اولیه برای هر سوسپانسیون با استفاده از اسید کلریدریک ۰/۱ مولار تنظیم و با افزودن اسید استیک ۰/۲ مولار بافر شد. سپس تغییرات محتوی نیترات و آمونیوم و نیتريت تولید شده در محلول حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر پس از ۴۸ ساعت ارزیابی شد. غلظت نیترات با روش اسپکتروفتومتری در طول موج ۵۴۰ نانومتر، آمونیوم در طول موج ۶۵۰ نانومتر و نیتريت در طول موج ۵۴۳ نانومتر اندازه‌گیری شد (Shakeri, et al., 2014).

داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SAS و MSTAT در سطح ۰/۰۱ تجزیه و تحلیل آماری شد. شکل ۳ نمایی از مراحل کار در آزمایشگاه را نشان می‌دهد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آمونیوم

آمونیوم ممکن است در منابع آبی از طریق احیای نیترات و یا تجزیه مواد آلی تشکیل شود. به عبارتی آمونیوم محصول نهایی

نرمال pH محلول از حدود ۵ به حدود ۶ تا ۷ رسانده شد. پس از تنظیم pH، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۸۰ گرم در لیتر بورهیدرید سدیم به تدریج به این ترکیب اضافه شد. تشکیل حباب‌های گاز هیدروژن و تغییر رنگ محلول به قهوه‌ای تیره نشانه احیای آهن است. در این مرحله محلول فوق به مدت ۴۰ دقیقه با استفاده از دستگاه همزن، هم زده شد. محلول تیره رنگ تولید شده به لوله‌های سانتریفیوژ منتقل و به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. محلول صاف رویی جدا و رسوبات حاصل با متانول شستشو داده شد. در نهایت، ذرات حاصل در گاز نیتروژن خشک شد (Mikhak, 2009).

تصویر میکروسکوپ الکترونی^۱ دلالت بر کروی بودن نانوذرات آهن صفر ساخته شده با متوسط قطر حدود ۵۰ نانومتر داشت که به صورت چند لایه در سطح ذرات شن تثبیت شده‌اند (شکل ۱). همچنین نتایج پراش اشعه ایکس^۲ حاکی از یک پیک در موقعیت $2\theta = 44/8$ بود که نشان‌دهنده آهن صفر ظرفیتی است و هیچ‌گونه تفاوتی که ناشی از وجود ناخالصی مربوط به اکسید شده آهن باشد، در آن مشاهده نمی‌شود (شکل ۲). در این آزمایش مقدار احیای نیترات توسط نانوذرات آهن

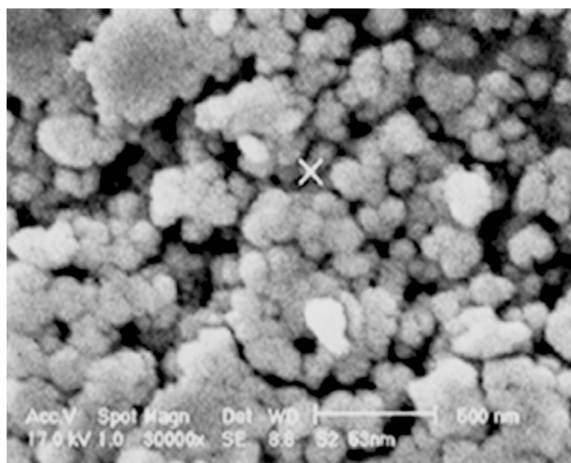


Fig. 1. SEM image shows the distribution of zero valent iron nanoparticles on the surface of the quartz grains of sand (with an average diameter of 2.0 mm)

شکل ۱- تصویر SEM نمایانگر چگونگی پراکنش نانوذرات آهن صفر در سطح دانه‌های کوآرتز در ابعاد شن (با میانگین قطر ۰/۲ میلی‌متر)

¹ Scanning Electron Microscope (SEM)

² X-Ray Diffraction (XRD)

موجب کاهش آمونیوم در pH=۳ در کلیه غلظت‌های نانوذرات آهن صفر ظرفیتی می‌شود که می‌توان به اثر رقابت مواد آلی و نانوذرات در الکترون‌دهی به نیترات نسبت داد. ولی pH=۴، در غلظت‌های ۲ و ۱/۵ میلی‌گرم در لیتر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، افزایش اسید هیومیک موجب افزایش آمونیوم تا ۱۴۸ میلی‌گرم در لیتر شد. بیشترین مقدار غلظت آمونیوم ۱۵۳/۵ میلی‌گرم در لیتر در pH=۵، غلظت نانوذرات ۲ میلی‌گرم در لیتر و غلظت اسید هیومیک ۰/۲۵ میلی‌گرم در لیتر مشاهده شد. بر اساس قانون اثر جرم وقتی جزء سومی به واکنش اضافه شود، واکنش به سمت تغییرات حاصله در اثر افزایش آن پیشرفت می‌کند، بنابراین انتظار بود مقدار غلظت آمونیوم با توجه به افزایش مواد آلی (اسید هیومیک) به‌عنوان یک الکترون‌دهنده، بر اساس قانون اثر جرم، در محیط افزایش یابد ولی برخلاف انتظار روند افزایش آمونیوم در حدود ۵ برابر حداکثر مقدار مورد انتظار از احیای ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات موجود در محلول بود.

احیای نیترات و محصول اولیه تجزیه باندهای پروتینی در ترکیبات آلی است. نتایج تجزیه واریانس در جدول ۱ نشان می‌دهد نه تنها غلظت اسید هیومیک و اسیدیته محلول بر غلظت آمونیوم با تأثیر معنی‌داری در سطح یک درصد داشته بلکه در غلظت‌های مختلف نانوذرات آهن صفر ظرفیتی محتوی آمونیوم محلول متأثر از اثر متقابل اسیدیته محلول با محتوی اسید هیومیک است. اثر pH و غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر غلظت آمونیوم تولیدی طی فرایند حذف نیترات از آب در حضور غلظت‌های مختلف اسید هیومیک بر آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات در شکل ۴ نشان داده شده است.

۳-۱-۱- اثر اسید هیومیک بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیای نیترات

بر اساس شکل ۴-b و ۴-c، افزایش اسید هیومیک به محلول

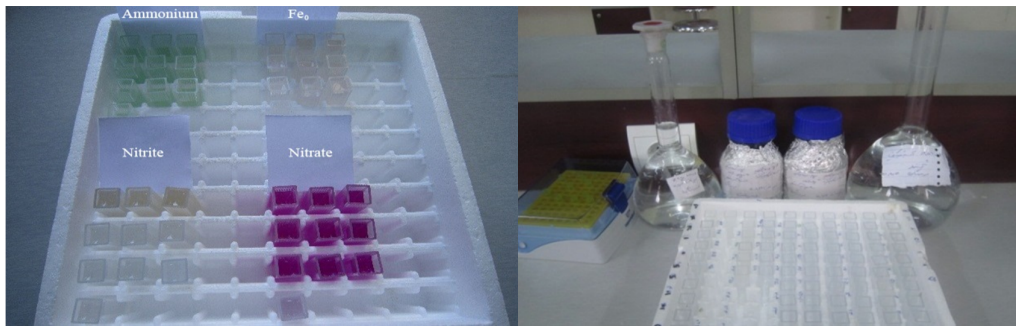


Fig. 3. View of the laboratory experiment

شکل ۳- نمایی از مراحل کار در آزمایشگاه

جدول ۱- نتایج تجزیه واریانس اثر اسیدیته و اسید هیومیک بر آمونیوم تولید شده در فرایند نیترات‌زدایی از آب

Table 1. Analysis of effect of humic acid on ammonium acidity of the water produced in the process of denitrification

Sources of changes	Degrees of freedom	Average of squares
Humic acid (a)	2	6792.155**
Zero valent iron nanoparticles (c)	2	12772.021**
pH (b)	2	3467.517**
a*b	4	5365.601**
b*c	4	3541.824**
a*c	4	4146.863**
a*b*c	8	3621.793**
Error	54	171.791
Coefficient of variation		54.13

** Significant at the 1% level



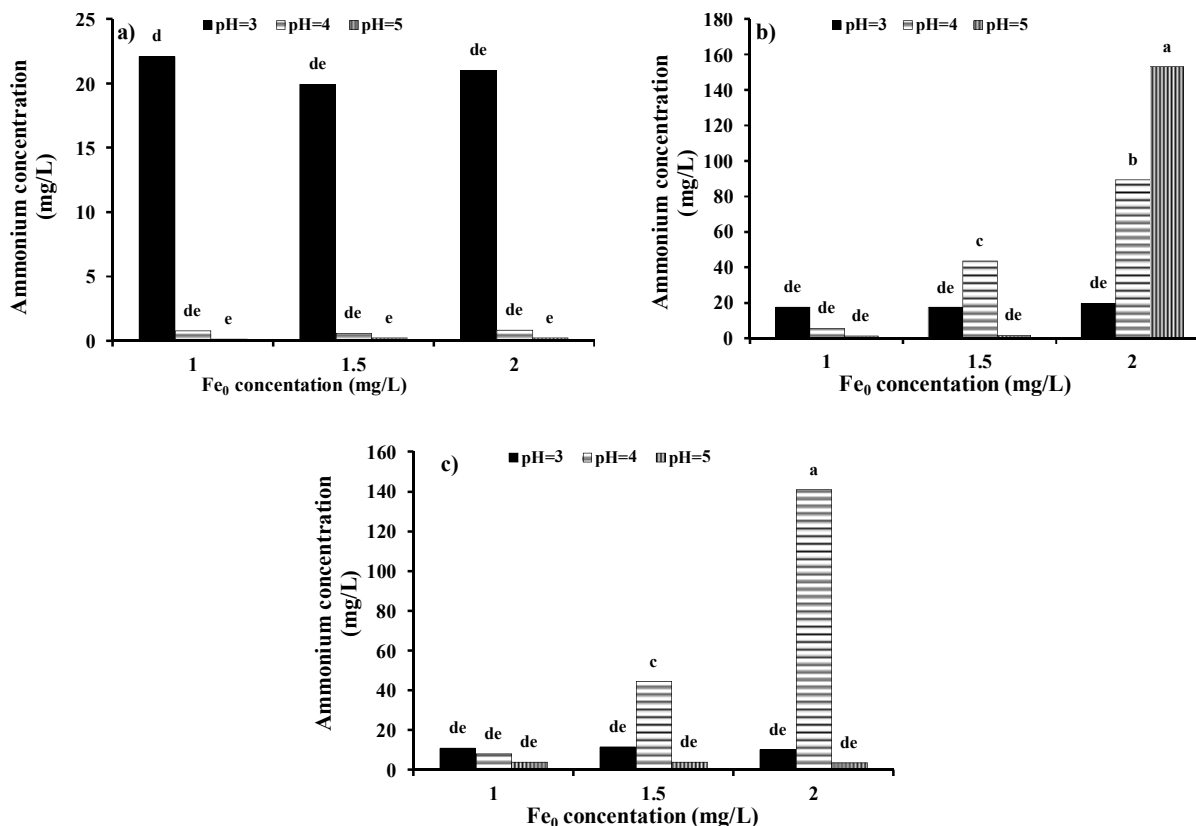


Fig. 4. Effect of pH and concentration of nano zero valent iron produced ammonia concentration of water in the presence of various concentrations of humic acid (Figure a, b and c, 0, 0.25 & 0.75 mg/L) of water containing 30 mg/L of nitrates

شکل ۴- اثر pH و غلظت نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم تولیدی از آب در حضور غلظت‌های مختلف اسید هومیک (شکل‌های a, b و c به ترتیب صفر، ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی‌گرم در لیتر) از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات

توقف احیای نیترات می‌شود مطابقت دارد (Cheng et al., 1997). مناسب‌ترین pH برای آمونیوم تولیدی از احیای نیترات با نانوذرات آهن صفر، ۴ و معادل ۴۰ میلی‌گرم در لیتر بود و تولید آمونیوم در pH کمتر و بیشتر از ۴ با یکدیگر اختلاف معنی‌داری نداشت و روند کاهش آنها تقریباً به یک نسبت و حدود ۲۰ میلی‌گرم در لیتر بود. آمونیوم، می‌تواند تحت شرایط قلیایی ضعیف مانند آب آشامیدنی که یک محلول قلیایی ضعیف بوده، به صورت آمونیاک تخییر شده و به اتمسفر آزاد شود (Xu et al., 2012).

۳-۱-۳- اثر غلظت نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیای نیترات
با توجه به شکل ۴ متناسب با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر،

۳-۱-۲- اثر pH بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیای نیترات

با توجه به شکل ۴ در بخش a مشاهده می‌شود که انجام واکنش احیای نیترات به آمونیوم در نبود اسید هومیک وابسته به اسیدیته محلول است و با افزایش اسیدیته محلول محتوی آمونیوم در محلول کاهش محسوسی داشته است که از نتایج سینگ و همکاران در سال ۱۹۹۶ که تیمارهای محلول حاوی ۶۰ میلی‌گرم در لیتر NO₃-N با ۶ درصد Fe⁰ در طی ۲۴ ساعت به طور کامل نیترات به آمونیوم تبدیل شد، پیروی می‌کند (Singh et al., 1996).

همچنین با نتایج چنگ و همکاران در سال ۱۹۹۷ که نشان داد ورود نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به محلول در صورت عدم وجود مواد بافری در محلول، موجب افزایش اسیدیته محلول تا ۸/۸ و



دارای بیشترین هیدروژن بوده که آن ترکیب، آمونیوم است. به دلیل خاصیت بافری اسید هیومیک، محلول مورد آزمایش در برابر تغییرات pH مقاومت می‌کند و اثر یون هیدرونیوم تعدیل شده و تنها در شرایطی که گروه عامل هیدروژن سطحی اسید هیومیک مناسب برای رهائش بوده تغییرات یون آمونیوم دیده می‌شود. با افزایش اسیدیته و غلظت اسید هیومیک، باندهای هیدروژنی متصل به ازت در سطح اسید هیومیک در مجاورت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی ناپایدار شده و به آمونیوم احیا می‌شود. جهت و مقدار این واکنش نیز تحت تأثیر اسیدیته محلول و غلظت اسید هیومیک است.

۳-۱-۵- اثر متقابل اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم تولیدی از احیای نیترات

تأثیر متقابل غلظت‌های مختلف اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم تولیدی از فرایند احیای نیترات در آب، در pH=4، در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با توجه به تمایل اسید هیومیک برای جذب در سطح نانوذرات، غلظت آمونیوم و پایداری آن متأثر از خاصیت الکترون‌دهی گروه‌های عامل سطحی اسید هیومیک است و غلظت آمونیوم بیشتر توسط غلظت اسید هیومیک و گروه‌های عامل احیا شده، کنترل می‌شود.

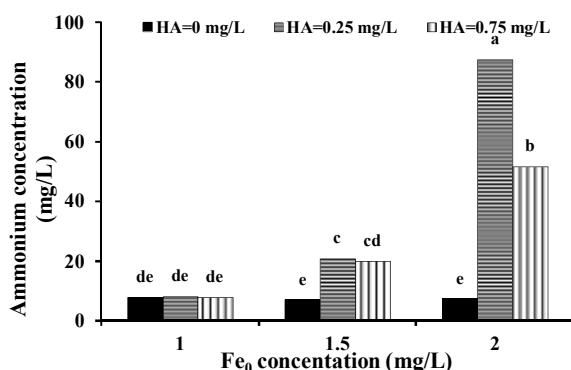


Fig. 6. Interaction of humic acid and ammonium concentration of iron nanoparticles zero during the process of removing nitrate from water containing 30 mg/L of nitrates

شکل ۶- اثر متقابل اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم طی فرایند حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات

غلظت آمونیوم تولیدی از احیای نیترات در آب از ۷ به ۴۸ میلی‌گرم در لیتر افزایش یافت. سوزوکی و همکاران با محاسبه موازنه جرم نیتروژن برای نیترات، نیتريت و آمونیوم نشان داد که نانوذرات پوششی با محصول خوردگی آهن (مگنتیت) مرتباً نیترات را به آمونیوم در pH نزدیک به خنثی تبدیل می‌کنند تا زمانی که آهن در فاز آبی افزوده شده و غلظت نیترات و نانوذرات آهن صفر هر دو نزدیک به صفر (93% کاهش یابد. Suzuki et al., 2012)

بر اساس قانون اثر جرم زمانی که مقدار کارایی احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر کاهش می‌یابد بالطبع غلظت آمونیوم در محیط افزایش می‌یابد و زمانی که احیای نیترات آغاز می‌شود، آمونیوم به سرعت در حال تولید شدن است.

۳-۱-۴- اثر متقابل pH و اسید هیومیک بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیای نیترات

تأثیر متقابل غلظت‌های مختلف اسید هیومیک و سطوح مختلف pH بر غلظت آمونیوم از فرایند حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر با غلظت ۲ میلی‌گرم در لیتر، در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، به‌طور کلی غلظت آمونیوم تولید شده، به دلیل افزایش اسید هیومیک به‌عنوان یک الکترون‌دهنده، بر اساس قانون اثر جرم، در محیط افزایش می‌یابد. با کاهش pH به دلیل وجود هیدروژن‌های تولیدی در محلول، ترکیبی تشکیل می‌شود که

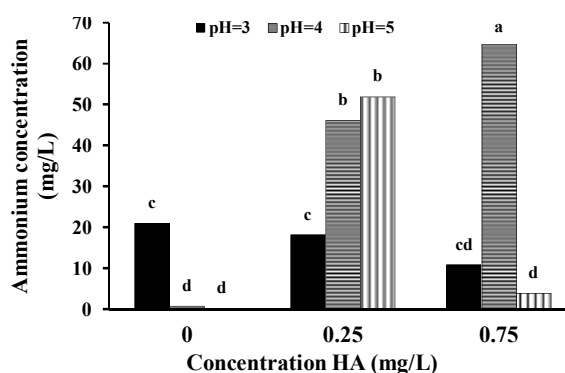
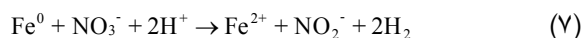


Fig. 5. Interaction of humic acid and pH on the concentration of ammonium nitrate removal process of water containing 30 mg/L of nitrates

شکل ۵- اثر متقابل اسید هیومیک و pH بر غلظت آمونیوم طی فرایند حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات



معادله پیشنهادی ژانگ و همکاران در سال ۲۰۰۶ (Zhang et al., 2006) در هنگام مصرف پروتون توسط نیترات برای احیا شدن توسط نانوذرات آهن صفر، محصول میانی نیترات که همان نیتريت است تولید می‌شود



در این آزمایش به علت افزایش دقت کار و شناخت بهتر از فرایند احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر اندازه‌گیری شد و در شکل ۸ نتایج حاصل از اثر اسیدیته و مواد آلی بر فرایند حذف نیترات توسط نانوذرات آهن صفر از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات و غلظت نیتريت به دست آمده نشان داده شده است.

۳-۲-۱- اثر اسید هیومیک بر غلظت نیتريت

افزایش اسید هیومیک در ابتدا باعث افزایش مقدار نیتريت تولیدی در هر سه pH به طور تقریباً یکسان شده است و سپس با افزایش بیشتری اسید هیومیک تا مقدار ۰/۷۵ میلی‌گرم در لیتر مقدار نیتريت تولیدی به شدت کاهش یافت.

در غلظت اسید هیومیک ۰/۲۵ میلی‌گرم در لیتر در تمام غلظت‌های نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، افزایش اسید هیومیک موجب افزایش نیتريت تا ۳ میلی‌گرم در لیتر شد. بر اساس قانون اثر جرم وقتی جزء سومی به واکنش اضافه شود واکنش به سمت تغییرات حاصله در اثر افزایش آن پیشرفت می‌کند.

بنابراین انتظار بود مقدار غلظت نیتريت با توجه به افزایش مواد آلی (اسید هیومیک) به عنوان یک الکترون‌دهنده، بر اساس قانون اثر جرم، در محیط افزایش می‌یابد ولی برخلاف انتظار افزایش نیتريت در حدود ۵ برابر حداکثر مقدار مورد انتظار از احیای ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات موجود در محلول انجام شد.

۳-۲-۲- اثر pH بر غلظت نیتريت

مطابق شکل ۸-a مشاهده می‌شود که غلظت نیتريت به اسیدیته محلول وابسته است و با افزایش اسیدیته محلول محتوی نیتريت کاهش محسوس داشته است. مناسب‌ترین pH برای نیتريت تولیدی از احیای نیترات با نانوذرات آهن صفر، ۵ و معادل ۱/۲ میلی‌گرم در لیتر است.

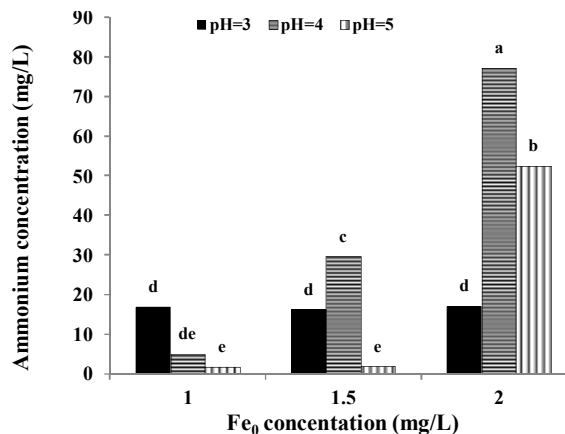


Fig. 7. Interaction between zero valent iron nanoparticles and pH on the concentration of ammonium nitrate products reclamation of water containing 30 mg/L of nitrate

شکل ۷- اثر متقابل نانوذرات آهن صفر و pH بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیای نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات

۳-۱-۶- اثر متقابل pH و نانوذرات آهن صفر بر غلظت آمونیوم تولید شده از احیای نیترات

تأثیر متقابل غلظت‌های مختلف نانوذرات آهن صفر و سطوح مختلف pH بر غلظت آمونیوم تولید شده از فرایند احیای نیترات در آب با غلظت اسید هیومیک ۰/۷۵ میلی‌گرم در لیتر در شکل ۷ نشان داده شده است.

با افزایش اسیدیته، باندهای هیدروژنی متصل به ازت در سطح اسید هیومیک در مجاورت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی ناپایدار شده و به آمونیوم احیا می‌شود. با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با توجه به بهبود شرایط احیای نیترات و اثر یون هیدرونیوم غلظت آمونیوم به عنوان یک محصول میانی افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار تغییرات آمونیوم مربوط به pH=۴ و غلظت نانوذرات ۲ میلی‌گرم در لیتر، معادل ۸۰ میلی‌گرم در لیتر بود.

۳-۲- نیتريت

نیتريت می‌تواند در نتیجه اکسیداسیون میکروبی آمونیوم (نیتريفیکاسیون) و یا احیای نیترات (در وهله اول از طریق دی نیتريفیکاسیون) تشکیل شود در فرایند احیای نیترات توسط نانوذرات آهن صفر، نیتريت به عنوان محصول میانی، به شدت ناپایدار است و سریع به ترکیبات دیگر تبدیل می‌شود. با توجه به



pH=۵، ۲/۹۱ میلی‌گرم در لیتر بسیار مشهود بوده و در عدم حضور اسید هیومیک و در سه سطح pH روند تولید نیتريت بسیار کم و در حد صفر بود.

به‌طورکلی غلظت نیتريت تولید شده، به‌دلیل افزایش اسید هیومیک به‌عنوان یک الکترون‌دهنده، بر اساس قانون اثر جرم، در محیط افزایش می‌یابد. به‌دلیل خاصیت بافری اسید هیومیک، محلول مورد آزمایش در برابر تغییرات pH مقاومت می‌کند و اثر یون هیدرونیوم تعدیل شده و تنها در شرایطی که گروه عامل هیدروژن سطحی اسید هیومیک مناسب برای رهایش بوده تغییرات یون نیتريت دیده می‌شود. با افزایش اسیدیته و غلظت اسید هیومیک، باندهای هیدروژنی متصل به ازت در سطح اسید هیومیک در مجاورت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی ناپایدار شده و به نیتريت احیا می‌شود.

۳-۲-۳- اثر غلظت نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت
نتایج نشان داد که با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، غلظت نیتريت در آب به‌طور میانگین از ۰/۸ به ۱ میلی‌گرم در لیتر افزایش داشت. نیتريت در محیط ناپایدار و جهت و سرعت واکنش به‌شدت وابسته به شرایط محیط دارد.

۴-۲-۳- اثر متقابل pH و اسید هیومیک بر غلظت نیتريت
نتایج جدول تجزیه واریانس در جدول ۲ نشان می‌دهد که تأثیر متقابل غلظت‌های مختلف اسید هیومیک و سطوح مختلف pH بر غلظت نیتريت از فرایند حذف نیتريت (NO_3^-) از آب در سطح یک درصد تأثیر معنی‌داری داشت، به‌طوری که با توجه به شکل ۹ تغییرات غلظت نیتريت تولید شده از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیتريت، در غلظت اسید هیومیک ۰/۲۵ میلی‌گرم در لیتر و در

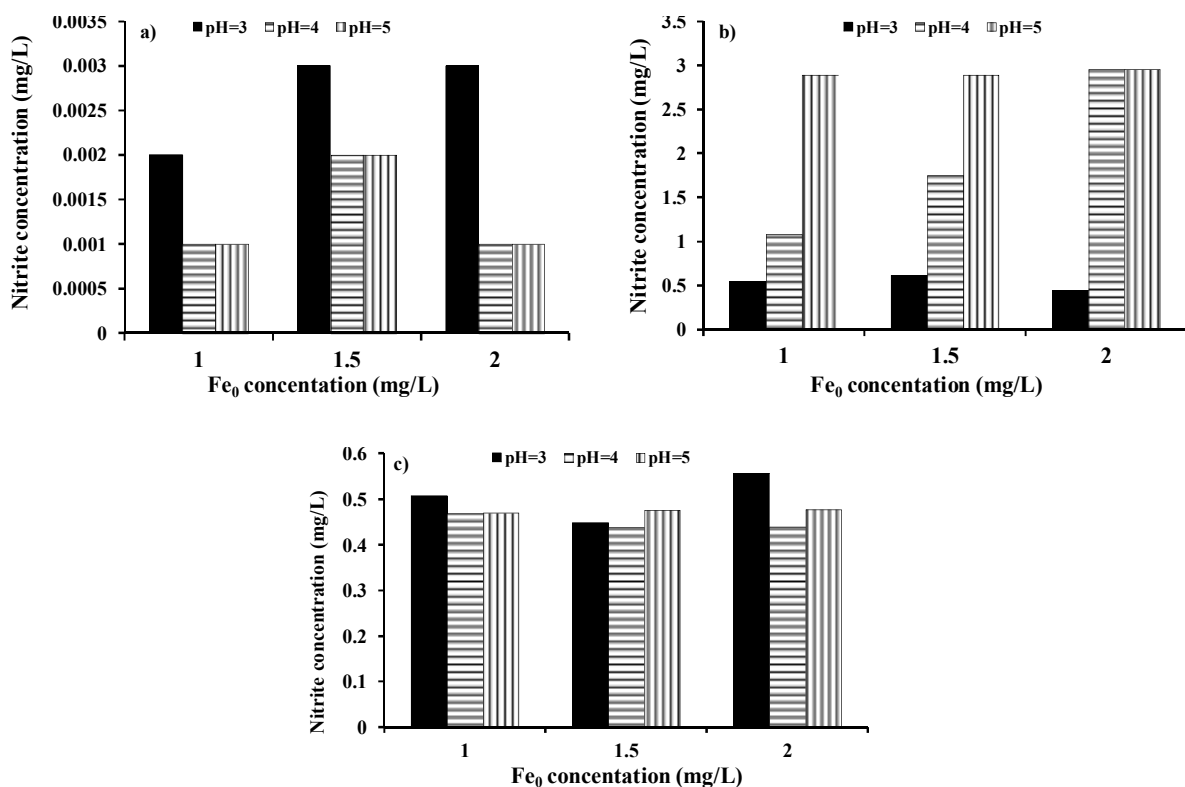


Fig. 8. Effect of pH and concentration of iron nanoparticles produced zero nitrite concentration of water in the presence of various concentrations of humic acid (Figure a, b and c, 0, 0.25 & 0.75 mg/L) of water containing 30 mg/L of nitrates

شکل ۸- اثر pH و غلظت نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت تولیدی از آب در حضور غلظت‌های مختلف اسید هیومیک
(شکل‌های a, b و c به‌ترتیب صفر، ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی‌گرم در لیتر) از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیتريت



جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس اثر اسیدیته و اسید هیومیک بر نیتريت توليد شده در فرايند نيترات زدایی از آب

Table 2. Analysis of effect of humic acid acidity of the nitrite generated in the process of water denitrification

Source of variation	Degrees of freedom	Average of squares
Humic acid (a)	2	23.230**
Zero valent iron nanoparticles (c)	2	0.299**
pH (b)	2	4.150**
a*b	4	4.338**
b*c	4	0.292**
a*c	4	0.28**
a*b*c	8	0.326**
Error	54	0.043
Coefficient of variation		27.54

** Significant at the 1% level

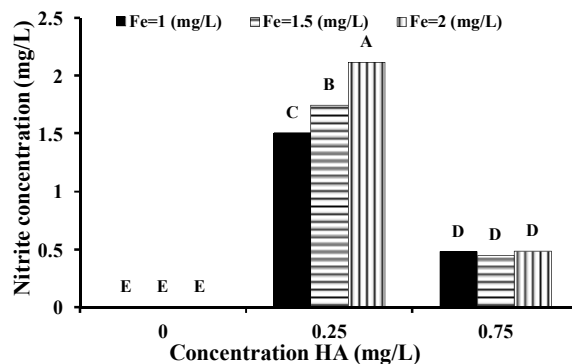


Fig. 10. Interaction of humic acid and iron nanoparticles zero nitrite concentration of nitrate removal process of water containing 30 mg/L of nitrates

شکل ۱۰- اثر متقابل اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت از فرايند حذف نيترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نيترات

صفر مشاهده شد و در محیط فاقد اسید هیومیک کمترین مقدار نیتريت دیده شد.

۳-۲-۶- اثر متقابل pH و نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت

نتایج تجزیه واریانس در جدول ۲ نشان می‌دهد که تأثیر متقابل غلظت‌های مورد آزمایش اسید هیومیک با سطوح مختلف pH بر غلظت نیتريت توليد شده طی فرايند احیای نيترات در سطح یک درصد معنی دار شد.

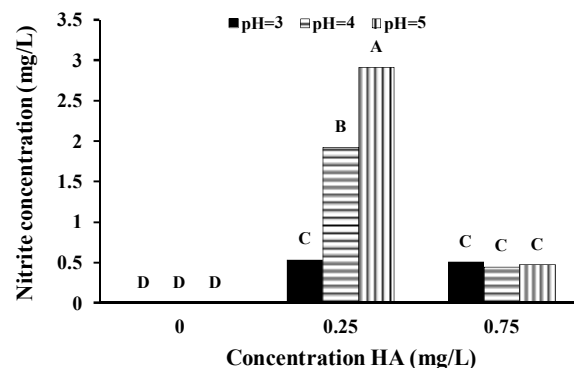


Fig. 9. Interaction of humic acid pH and nitrite concentration during the process of removing nitrate from water containing 30 mg/L of nitrates

شکل ۹- اثر متقابل pH و اسید هیومیک بر غلظت نیتريت طی فرايند حذف نيترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نيترات

۳-۲-۵- اثر متقابل اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت

نتایج تأثیر متقابل غلظت‌های مختلف اسید هیومیک و نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت توليدی از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نيترات (NO_3^-)، در شکل ۱۰ نشان داده شده است. بیشترین مقدار غلظت نیتريت معادل ۲/۱ میلی‌گرم در لیتر، در غلظت اسید هیومیک ۰/۲۵ میلی‌گرم در لیتر و غلظت ۲ میلی‌گرم در لیتر آهن صفر بود. در غلظت اسید هیومیک ۰/۲۵ میلی‌گرم در لیتر بیشترین غلظت نیتريت بدون وابستگی به غلظت‌های مختلف نانوذرات آهن



کارایی پالایش نیترات محلول است که در شرایط این آزمایش pH=5 بهترین شرایط را داشت. بر اساس روابط جرمی، بیش از ۹۰ درصد نیترات به آمونیوم و مابقی به اشکال نیتريت، N_2O ، N_2 و NO در محلول باقی مانده بود که با نتایج وانگ و همکاران در سال ۲۰۰۶ (Wang et al., 2006) مطابقت داشت.

اثر متقابل pH و نانوذرات آهن صفر به دلیل افزایش دامنه فعالیت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در pH پایین و تولید آهن است (Suzuki et al., 2012). با تداوم واکنش آهن به اشکال اکسیدی و هیدروکسیدی در محیط و سطح نانوذرات رسوب می‌کند و موجب کاهش فراهمی الکترون در سطح نانوذره و در نتیجه کاهش سرعت واکنش در طول زمان است. عملکرد اسید هیومیک در این آزمایش به عنوان دهنده الکترون و یک اسید ضعیف وابسته به pH است. نتایج این پژوهش نشان داد برخلاف انتظار رقابت بین اسید هیومیک و نانوذرات در فراهمی الکترون برای حذف نیترات، بیشترین مقدار غلظت آمونیوم، نیتريت و حداکثر مقدار عملکرد در کمترین غلظت اسید هیومیک و بیشترین غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و اسیدیته خنثی حاصل شد که می‌تواند به دلیل تفاوت انرژی حاصل از سطح نانوذرات و اسید هیومیک بر الکترون و نقش شروع‌کنندگی واکنش توسط اسید هیومیک باشد.

اسید هیومیک به عنوان یک اسید ضعیف و منبع پروتون نه تنها نقش مستقل بر احیای نیترات دارد بلکه دارای اثر متقابل با نانوذرات آهن صفر بر کارایی حذف نیترات از آب است. این نتایج، با نتایج پژوهش‌های گذشته نشان داد که کارایی نانوذرات آهن صفر به عنوان یک الکترون‌دهنده برای احیای نیترات در آب به عوامل متعددی چون فراهمی الکترون در سطح نانوذره (شکل، اندازه و سطح ویژه)، شرایط محیطی مانند دما، اسیدیته و قدرت یونی و سایر منابع گیرنده و دهنده الکترون (مواد آلی، سایر ترکیبات محلول و سطوح فعال سطحی) وابسته است، مطابقت دارد (Kanel et al., 2006, Pan et al., 2010).

۵-قدردانی

نویسندگان این پژوهش مراتب قدردانی خود را از دانشگاه شاهرود و اساتید بسیار مجرب دانشگاه تربیت مدرس به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی این پژوهش اعلام می‌کنند.

بر اساس نتایج به دست آمده در شکل ۱۱، بیشترین مقدار غلظت نیتريت مربوط به pH=5 و در غلظت‌های مورد آزمایش نانوذرات ۱، ۱/۵ و ۲ میلی‌گرم در لیتر برابر و معادل ۱/۲ میلی‌گرم در لیتر بود. با افزایش اسیدیته، باندهای هیدروژنی متصل به ازت در سطح اسید هیومیک در مجاورت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی ناپایدار شده و به نیتريت احیا می‌شود. با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با توجه به بهبود شرایط احیای نیترات و اثر یون هیدرونیوم غلظت نیتريت به عنوان یک محصول میانی افزایش می‌یابد.

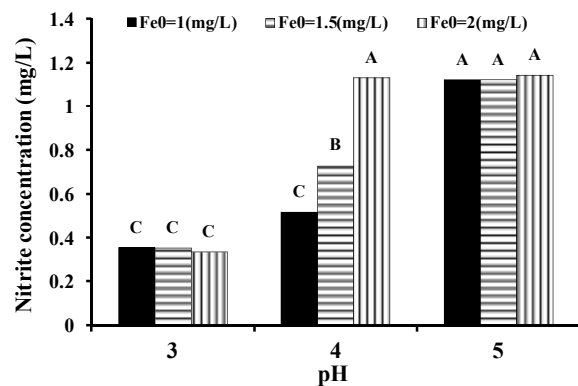


Fig. 11. Interaction between pH and nitrite concentration of iron nanoparticles zero during the process of removing nitrate from water containing 30 mg/L of nitrates

شکل ۱۱- اثر متقابل pH و نانوذرات آهن صفر بر غلظت نیتريت طی فرایند حذف نیترات از آب حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات

۴- نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که pH محیط نه تنها بر سرعت احیای نیترات مؤثر بود، بلکه بر غلظت و پایداری محصولات اولیه واکنش نیز تأثیرگذار بود به طوری که غلظت نیتريت به عنوان محصول اولیه با کاهش فراهمی پروتون (H^+) تا حدود pH=5 روند افزایش داشت. اگرچه ناپایداری نیتريت، تداوم شرایط احیا و فراهمی الکترون در محیط است. با افزایش غلظت نانوذرات آهن صفر، غلظت نیتريت تولیدی از احیای نیترات در آب به طور میانگین از ۰/۸ به ۱ میلی‌گرم در لیتر افزایش داشت. وجود رابطه جرمی معکوس بین نیترات و آمونیوم در اسیدیته‌های مختلف دلیل بر



References

- An, Y., Dong, Q. & Zhang, K. 2014. Bioinhibitory effect of hydrogenotrophic bacteria on nitrate reduction by nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere*, 103, 86-91.
- Cheng, I. F., Muftikian, R., Fernando, Q. & Korte, N. 1997. Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron. *Chemosphere*, 35, 2689-2695.
- Fagan, R., McCormack, D. E., Dionysiou, D. D. & Pillai, S. C. 2016. A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 2-14.
- Jung, S., Kim, J., Lyu, Y., Lee, M. & Park, J. 2011. Speed-dependent emission of air pollutants from gasoline-powered passenger cars. *Environmental Technology*, 32(11), 1173-1181.
- Kanel, S. R., Grenèche, J. M. & Choi, H. 2006. Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environmental Science and Technology*, 40, 2045-2050.
- Li, X. Q., Elliott, D. W. & Zhang, W. X. 2006. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31, 111-122.
- Mikhak, A. 2009. Elimination of nitrate using iron nanoparticles coated on quartz. MSc Thesis, Agriculture Faculty, University of TarbiatModarres, Tehran. Iran. (In Persian)
- Pan, G., Li, L., Zhao, D. & Chen, H. 2010. Immobilization of non-point phosphorus using stabilized magnetite nanoparticles with enhanced transportability and reactivity in soils. *Environmental Pollution*, 158, 35-40.
- Salvato, J. A., Nemerow, N. L. & Agardi, F. J. 2003. *Environmental Engineering*. John Willy & Sons Pub. New Jersey, USA
- Singh, J., Zhang, T. C., Shea, P. J., Comfort, S. D., Hundal, L. S. & Hage, D. S. 1996. Transformation of atrazine and nitrate in contaminated water by iron-promoted processes. *Proceedings of the Water Environment Federation 69th Annual Conference and Exposition*, Vol. 3, 143-150. Dallas, Texas.
- Shakeri, N., Ghorbani, H., Ghafariyanmogharab, M. H. 2014. The effects of humic acid on nitrate removal process using Zero-Nano Iron. MSc Thesis, Agriculture Faculty, University of Shahrood, Iran. (In Persian)
- Soares, O. S. G., Órfão, J. J. & Pereira, M. F. R. 2008. Activated carbon supported metal catalysts for nitrate and nitrite reduction in water. *Catalysis Letters*, 126(3-4), 253-260.
- Suzuki, T., Moribe, M., Oyama, Y. & Niinae, M. 2012. Mechanism of nitrate reduction by zero-valent iron: equilibrium and kinetics studies. *Chemical Engineering Journal*, 183, 271-277.
- Wang, W., Jin, Z. H., Li, T. L., Zhang, H. & Gao, S. 2006. Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol-water solution for nitrate removal. *Chemosphere*, 65, 1396-1404.
- Xu, J., Hao, Z., Xie, C., Lv, X., Yang, Y. & Xu, X. 2012. Promotion effect of Fe²⁺ and Fe₃O₄ on nitrate reduction using zero-valent iron. *Desalination*, 284, 9-13.
- Zazouli, M., Barafrashtehpour, M., Barafrashtehpour, Z. & Ghalandari, V. 2014. Temporal and spatial variation of nitrate and nitrite concentration in drinking water resource in Kohgiluyeh county using geographic information system. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 23, 258-263.



- Zhang, H., Jin, Z. H., Han, L. & Qin, C. H. 2006. Synthesis of nanoscale zero-valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16, s345-s349.
- Zhang, M., Xu, Z., Teng, Y., Christie, P., Wang, J., Ren, W., et al. 2016. Non-target effects of repeated chlorothalonil application on soil nitrogen cycling: the key functional gene study. *Science of The Total Environment*, 543, 636-643.
- Zhou, D., Li, Y., Zhang, Y., Zhang, C., Li, X., Chen, Z., et al. 2014a. Column test-based optimization of the permeable reactive barrier (PRB) technique for remediating groundwater contaminated by landfill leachates. *Journal of Contaminant Hydrology*, 168, 1-16.
- Zhou, Y. Z., Yang, J., Wang, X. L., Pan, Y. Q., Li, H., Zhou, D., et al. 2014b. Bio-beads with immobilized anaerobic bacteria, zero-valent iron, and active carbon for the removal of trichloroethane from groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 11500-11509.

