

Evaluation of Nano and Micro Zero Valent Iron and Granular Activated Carbon in Household Water Purification System

S. M. Hosseini

Assoc. Prof., Dept. of Physical Geography, College of Geography,
University of Tehran, Tehran, Iran
(Corresponding Author) smhosseini@ut.ac.ir

(Received Feb. 4, 2019 Accepted June 11, 2019)

To cite this article:

Hosseini, S. M., 2020. "Evaluation of nano and micro zero valent iron and granular activated carbon in household water purification system" Journal of Water and Wastewater, 31(2), 43-56. Doi: 10.22093/wwj.2019.170877.2824 (In Persian)

Abstract

In order to ensure drinking water meets the standards, utilization of novel treatment technology with low cost and minimum effects on environment is inevitable. Zero-valent-iron in micro and nano scale is extensively used to remove wide range of contaminants from water. Besides the ZVI, granular activated carbon is used in household water purification systems as a low-price, porous medium that adsorbs different contaminants (e.g. organic species and chlorine) and modifies the odor and turbidity of water. The aim of this study is investigation of the efficiency of ZVI and GAC in the treatment of tap water. In this study, the efficiency of zero-valent-iron in scales of nano (NZVI, $d_{50}=50$ nm) and micro (MZVI, $d_{50}=50$ μ m) and granular activated carbon (GAC, $d_{50}=1$ mm) in purification of tap water is evaluated. For this purpose, five experimental columns (length=50 cm and inner diameter=2 cm) filled by nano and micro ZVI, and GAC in different mass percentages are prepared, whereas continuous tap water flow of Tehran at the rate of 4.4 ml/min during 28 days (totally 177 liters) is injected through each reactive column. Temporal variations of calcium, magnesium, sodium, potassium, nitrate, and total iron, as well electrical conductivity, pH in the influent waters to and effluent waters from the five reactive columns are sampled and analyzed three times over experimental time at the end of 1st, 7th, and 28th day (totally 18 samples). Simultaneously with the water sampling, the variations of pore water pressure along the columns are measured through pressure gauges. The results indicated that the reactive column containing NZVI (individually or combined with GAC) are proficient in reduction of ions concentration from the influent water in comparison to those containing MZVI and GAC. Decreasing the permeability of reactive materials, reduction of reactivity over time, release of iron into effluent water, and increase of water alkalinity are challenges accompanied by the columns containing NZVI. Results of this study reveal that combinational use of GAC and MZVI in household purification system provides a potentially promising reactive medium with acceptable pollutant removal efficacy and life-time, as well less side effects.

Keywords: Water Purification, Nano Particles, Zero Valent Iron, Granular Activated Carbon



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۲، صفحه: ۴۳-۵۶

ارزیابی کارایی نانو و میکروذرات آهن و کربن گرانول فعال در سیستم تصفیه خانگی آب شرب

سید موسی حسینی

دانشیار، گروه جغرافیای طبیعی، دانشکده جغرافیا، دانشگاه تهران، تهران، ایران
(نویسنده مسئول) smhosseini@ut.ac.ir

دریافت ۹۷/۱۱/۱۵ پذیرش ۹۸/۳/۲۱

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

حسینی، س.م.، ۱۳۹۹، "ارزیابی کارایی نانو و میکروذرات آهن و کربن گرانول فعال در سیستم تصفیه خانگی آب شرب"

مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۲)، ۴۳-۵۶. Doi: 10.22093/wwj.2019.170877.2824

چکیده

به منظور دسترسی به منابع آب شرب با کیفیت استاندارد، لزوم استفاده از تکنولوژی های نوین تصفیه آب که علاوه بر کارایی بالا و هزینه کم، کمترین تأثیرات جانبی را بر محیط زیست داشته باشند، بیش از پیش احساس می شود. ذرات آهن با ظرفیت صفر به منظور حذف طیف وسیعی از آلاینده های آب مورد استفاده قرار گرفته اند. کربن فعال نیز به عنوان ماده متخلخلی که قادر است گونه های مختلفی از آلاینده ها با اندازه های مختلف (مانند مواد آلی و کلراین) را با هزینه کم به صورت جذب سطحی از آب حذف نماید و بو و کدورت آب را بهبود دهد، در سیستم های تصفیه آب خانگی و تجاری بسیار مورد استفاده قرار می گیرد. در این پژوهش، با توجه به قابلیت ذرات آهن با ظرفیت صفر (در مقیاس میکرو و نانو) و همچنین کربن فعال در حذف آلاینده ها و بهبود کیفیت آب شرب، این مواد واکنشگر به صورت مجزا و یا ترکیبی در درصدهای وزنی مختلف در پنج ستون آزمایش مورد بررسی قرار گرفتند. کارایی ذرات آهن در مقیاس نانو $d_{50}=50$ نانومتر و میکرو $d_{50}=150$ میکرومتر و کربن فعال گرانول $d_{50}=1$ میلی متر در حذف مواد آلاینده از آب شرب مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور، پنج ستون آزمایش (طول 50 سانتی متر و قطر داخلی 2 سانتی متر) از این مواد واکنشگر به صورت مجزا و یا ترکیبی (با درصدهای وزنی مختلف) تهیه و جریان پیوسته از آب شرب مرکز تهران با نرخ ثابت $4/4$ میلی لیتر در دقیقه به مدت 28 روز (در مجموع 177 لیتر) به درون هر یک از ستون ها تزریق شد. تغییرات غلظت یون های کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم، نیترات و آهن محلول کل و همچنین مقدار EC و pH در جریان ورودی و خروجی از هر یک از ستون های محتوی مواد واکنشگر طی سه دوره نمونه برداری در پایان روزهای اول، هفتم و 28 (در مجموع تعداد 18 نمونه آب) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. هم زمان با نمونه گیری از آب، تغییرات فشار آب منفذی در طرفین ستون های آزمایش نیز با هدف تغییرات آبگذری محیط واکنشگر اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که ستون های محتوی نانوذرات آهن کارایی بیشتری در کاهش غلظت یون های مورد بررسی در مقایسه با میکرو ذرات آهن و کربن فعال دارد. اما کاهش آبگذری و واکنش پذیری، رهاش آهن و افزایش قلیائیت آب خروجی از جمله چالش های توأم با ستون های واکنش محتوی نانوذرات آهن است. نتایج این پژوهش نشان داد که استفاده ترکیبی از جاذب های کربن فعال و ذرات آهن (به ویژه در مقیاس میکرو) در سیستم های تصفیه آب خانگی می تواند به صورت بالقوه مبنای طراحی نسل آینده این نوع سیستم ها باشد که علاوه بر کارایی در حذف آلاینده ها، تأثیرات جانبی کمتر و طول عمر بیشتری دارند.

واژه های کلیدی: تصفیه آب، نانوذرات، آهن با ظرفیت صفر، کربن گرانول فعال



۱- مقدمه

آب فاقد مواد شیمیایی و پاتوژن‌ها که از آن به عنوان آب تمیز^۱ یاد می‌شود، برای مصرف انسان، موجودات، صنایع دارویی، الکترونیک و غذایی در هر کشور ضروری است و می‌تواند به عنوان یک شاخص درجه توسعه یافتگی برای آن کشور در نظر گرفته شود (Savage and Diallo, 2005). بر اساس پژوهش چای و همکاران در سال ۲۰۱۳ در سرتاسر جهان، حدود ۶۶۳ میلیون نفر، آب تمیز در دسترس ندارند و بیش از یک میلیارد نفر از آب با کیفیت استاندارد برخوردار نیستند (Chai, et al., 2013). عواملی مانند رشد جمعیت و افزایش روزافزون نیاز به آب شرب، تأثیر پساب‌های تولید شده بر کیفیت منابع آب، افزایش سطح آگاهی عمومی، پیدایش آلودگی‌های جدید و عدم قطعیت ناشی از تغییرات اقلیمی موجب شده است تا مسئله کیفیت آب شرب توجه پژوهشگران و مسئولان را به خود جلب نماید (Chiu, 2013).

یکی از اهداف سازمان ملل در راستای توسعه پایدار که برنامه‌ریزی شده تا سال ۲۰۳۰ محقق شود، تأمین آب تمیز شرب برای همه مردم کره زمین است. با افزایش جمعیت، ظهور آلودگی‌های شیمیایی جدید و لزوم تأمین آب شرب فاقد آلودگی و با کیفیت استاندارد، نیاز به استفاده از سیستم‌های تصفیه آب در مقیاس خانگی و تجاری بر مبنای جاذب‌های ترکیبی نوین که علاوه بر کارایی زیاد در حذف طیف وسیعی از آلاینده‌ها، هزینه‌های راه‌اندازی و نگهداری کم و ریسک سلامتی و محیط زیستی کمی داشته باشد، اجتناب‌ناپذیر است (Aukema and Wackett, 2019).

نیل به این هدف مهم، پژوهش‌های متعدد در مقیاس واقعی با در نظر گرفتن شرایط واقعی در مقیاس زمانی طولانی مدت را می‌طلبد (United Nations, 2015).

تاکنون روش‌های متعدد حذف آلودگی از آب شامل روش‌های بیولوژیکی، فیزیکی و شیمیایی توسعه و ارائه شده است (Chubar, 2011). روش‌های بیولوژیکی با وجود اینکه کم هزینه هستند، اما نرخ حذف کمی دارند و به شرایط محیطی وابسته‌اند و محصولات آنها نیز تا حدودی غیر قابل پیش‌بینی است (Padervand et al., 2019a).

^۱ Clean Water

آب آلوده با غلظت زیاد وجود داشته باشد، این روش کاربردی نیست.

روش‌های فیزیکی (مانند جذب و فیلتراسیون) فقط آلودگی را از یک فاز به فاز دیگری تبدیل می‌کند (Mahmoodi et al., 2018).

روش‌های شیمیایی در حین فرایند احیای آلودگی، چنانچه شرایط لازم برای تکمیل فرایند فراهم نباشد، ممکن است محصولات جانبی خطرناک تولید کنند. از بین روش‌های شیمیایی، فرایندهای اکسیداسیون-احیا به دلایلی از جمله در دسترس بودن فناوری، هزینه کم، تولید محصولات غیر سمی، پایداری شیمیایی بیشتر و کارایی زیاد به ویژه زمانی که حجم آب آلوده زیاد باشد، مورد استقبال پژوهشگران قرار گرفته است (Padervand et al., 2019b).

برای اولین بار یانگ و همکاران در سال ۱۹۶۴ طی آزمایش پیمانه‌ای از ذرات آهن با ظرفیت صفر در مقیاس میلی‌متری (به مقدار ۲ گرم در لیتر و pH ثابت در طول آزمایش و برابر ۳) در غیاب یون‌های رقیب، نترات را از آب با کارایی ۹۴ درصد حذف کردند (Young et al., 1964).

از این فرایند، به منظور حذف طیف وسیعی از آلاینده‌های آب از جمله هیدروکربن‌های کلردار مانند تری‌کلرواتیلین، تراکلرواتیلین و تراکلرید کربن (Nurmi and Tratnyek, 2008)، پرکلرات، نترات و فلزاتی مانند کروم، نیکل، جیوه، اورانیوم و آرسنیک (Kanel et al., 2007) و همچنین آلاینده‌های آلی مانند مولینات، علف‌کش‌ها و بنزوییک اسید (Zhang, 2003) و غیرفعال‌سازی پاتوژن‌ها (Qu et al., 2013) استفاده شده است.

طی سال‌های اخیر، توجه به این مواد به عنوان یک جاذب در فرایند حذف آلودگی‌های نوظهور از آب در مقایسه با سایر مواد واکنشگر، بیشتر شده است (Li et al., 2017).

علاوه بر این، قابلیت سازگاری زیاد و عامل‌دار کردن آن برای شرایط محیطی مختلف، عدم سمیت، کارآمدی اقتصادی و واکنش‌دهی زیاد از دیگر ویژگی‌های نانوذرات آهن^۲ است (Taman et al., 2015).

واکنش‌پذیری زیاد نانوذرات در نتیجه سطح ویژه^۳ زیاد سبب

^۲ Nano Zero Valent Iron (ZVI)^۳ Specific Surface Area

است که اولی برای جذب ترکیبات آلی و دومی برای جذب آلاینده‌های قطبی کارایی دارند (Xiao and Thomas, 2005).

به منظور افزایش کارایی حذف آلودگی‌های مختلف از آب توسط GAC، اصلاح سطح این مواد توسط اسید، باز، ازن، امواج میکرو، پلاسما و اصلاح بیولوژیکی انجام می‌شود (Bhatnagar et al., 2013). این ماده به صورت مجزا و یا به عنوان کاتالیزور برای حذف مواد آلی و کاهش COD و حذف فلزات سنگین از پساب صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد (Mohammadi-Galehzan and Shamohammadi, 2013, Hadavifar et al., 2009).

نوع کربن فعالی که در مقیاس تجاری در سیستم‌های تصفیه خانگی مورد استفاده قرار می‌گیرد، منشأ زغال سنگ، خاکستر و چوب دارد و حاوی ۸۰ درصد کربن و ۲۰ درصد ترکیبات نیتروژن و اکسیژن است و منافذ مختلف با اندازه بین ۵ تا ۱۰ میکرومتر و سطح ویژه حدود ۲۵۰۰ مترمربع بر گرم دارد (Sweetman et al., 2017).

منشأ ماده آلی که GAC از آن تولید می‌شود نیز در جذب آلاینده نقش مهمی دارد. به عنوان نمونه، کربن فعال تهیه شده از پوست فندق و بادام به علت داشتن گروه‌های کربوکسیل COOH، می‌تواند فلزات سنگین را از آب جذب نماید. طی پژوهشی که توسط محمدی قلعه‌زن و شاه‌محمدی در سال ۲۰۱۳ انجام شد، مشخص شد که GAC تولید شده از پوست فندق می‌تواند غلظت‌های ۲/۵ تا ۱۲۵ میلی‌گرم در لیتر نیکل را در pH=۶ با ظرفیت جذب ۴/۶ میلی‌گرم بر گرم و زمان تعادل ۶۰ دقیقه حذف نماید (Mohammadi-Galehzan and Shamohammadi, 2013).

در این پژوهش، با توجه به قابلیت‌های ذرات آهن با ظرفیت صفر (در مقیاس میکرو و نانو) و همچنین کربن فعال در حذف آلاینده‌ها و بهبود کیفیت آب شرب، این مواد واکنشگر به صورت مجزا و یا ترکیبی در درصدهای وزنی مختلف در پنج ستون آزمایش مورد بررسی قرار گرفتند. جریان پیوسته از آب لوله‌کشی شهری با نرخ ثابت طی مدت زمان حدود یک‌ماه از درون ستون‌های محتوی مواد واکنشگر عبور داده شد و تغییرات پارامترهای کیفی آب خروجی از ستون‌ها در طی مدت زمان انجام آزمایش مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. جزئیات بیشتر از نحوه پیاده‌سازی آزمایش‌ها و نتایج به دست آمده در بخش‌های بعد ارائه شده است.

تجزیه بسیار سریع آلاینده‌ها می‌شود (Tratnyek and Johnson, 2006).

نانوذرات آهن به صورت پودر، غشای فیلتری و یا در ترکیب با سایر مواد جاذب دیگر به طور گسترده در سیستم‌های تصفیه آب خانگی به کار گرفته شده‌اند (Qiao et al., 2014).

کاربردهای موفقیت‌آمیزی در داخل کشور در زمینه استفاده از نانوذرات آهن با ظرفیت صفر و یا نوع عامل‌دار شده آن برای حذف آلاینده‌های مختلف از آب گزارش شده است. به عنوان نمونه، ززولی و همکاران گزارش کردند که نانوذرات آهن با غلظت ۲ گرم در لیتر قادر است طی مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه، غلظت نترات ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و قدرت یونی محلول ۳۰۰۰ میکروموس بر سانتی‌متر را با راندمان ۹۱/۶ درصد حذف کند (Zazouli et al., 2014).

حسینی و همکاران گزارش نمودند که ۰/۸ گرم نانوذرات آهن قادر است طی آزمایش‌های پیمان‌های، محلول آبی با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر سفالکسین را با زمان تماس ۱۰ دقیقه و pH=۵ با راندمان ۵۲/۵ درصد حذف نماید (Hassani et al., 2014).

حسینی و توسکو در سال ۲۰۱۸ طی آزمایش‌های پیمان‌های، غلظت اولیه نترات ۱۳۰ میلی‌گرم در لیتر را با ترکیب NZVI (۰/۵ گرم) و (۲/۰ گرم) با راندمان ۸۷ درصد حذف نمودند (Hosseini and Tosco, 2018).

در کنار ZVI، کربن فعال^۱ نیز در سیستم‌های تصفیه آب خانگی و تجاری بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد (Oguz and Keskinler, 2007).

کارایی این نوع جاذب‌های سطحی وابستگی زیادی به اندازه منافذ، سطح ویژه ذرات کربن، شیمی سطح ذرات، چگالی ذرات و سختی آن‌ها دارد (Moreno-Castilla, 2004). توانایی این مواد به صورت پودر و یا گرانول^۲ برای جذب آلاینده‌ها از جمله مواد آلی، مربوط به طبیعت آبگریزی، غیرقطبی بودن، ویژگی‌های سطحی و بافت آن است (Gupta et al., 2003). سطوح GAC از لایه‌های گرافن آبگریز و گروه‌های عاملی آبدوست تشکیل شده

¹ Micro Zero Valent Iron (MZVI)

² Activated Carbon

³ Granular Activated Carbon (GAC)



۲- موارد و روش‌ها

۱-۲- مشخصات ستاپ آزمایشگاهی

به منظور ارزیابی کارایی مواد واکنشگر NZVI، MZVI و GAC و ترکیب آنها به عنوان سیستم تصفیه خانگی آب شرب، مطابق شکل ۱، پنج ستون از جنس پلکسی گلاس با قطر داخلی ۲ و طول ۵۰ سانتی متر به صورت موازی در نظر گرفته شد. مطابق جدول ۱، در ستون اول ترکیب MZVI و ماسه درشت، در ستون دوم ترکیب MZVI، ماسه درشت و GAC، در ستون سوم ترکیب NZVI و ماسه درشت و در ستون چهارم ترکیب NZVI و ماسه درشت و در نهایت ستون پنجم فقط محتوی GAC بود.

مواد واکنشگر مورد استفاده در ستون‌های پنج‌گانه شکل ۱، شامل NZVI، MZVI و GAC و محیط متخلخل مورد استفاده نیز شامل ماسه درشت دانه بود که در ادامه خلاصه‌ای از مشخصات آن‌ها ارائه شده است.

نانوذرات آهن مورد استفاده در انجام آزمایش‌ها از شرکت Nanofer S.R.O NANOIRON کشور چک با نام Nanofer STAR خریداری شد. قطر متوسط ذرات $d_{50} = 50$ نانومتر (دامنه تغییرات ذرات ۲۰ تا ۱۰۰ نانومتر) و سطح ویژه آنها $27/5 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$ توسط شرکت سازنده برآورد شده است. شکل ۲ تصویر میکروسکوپ

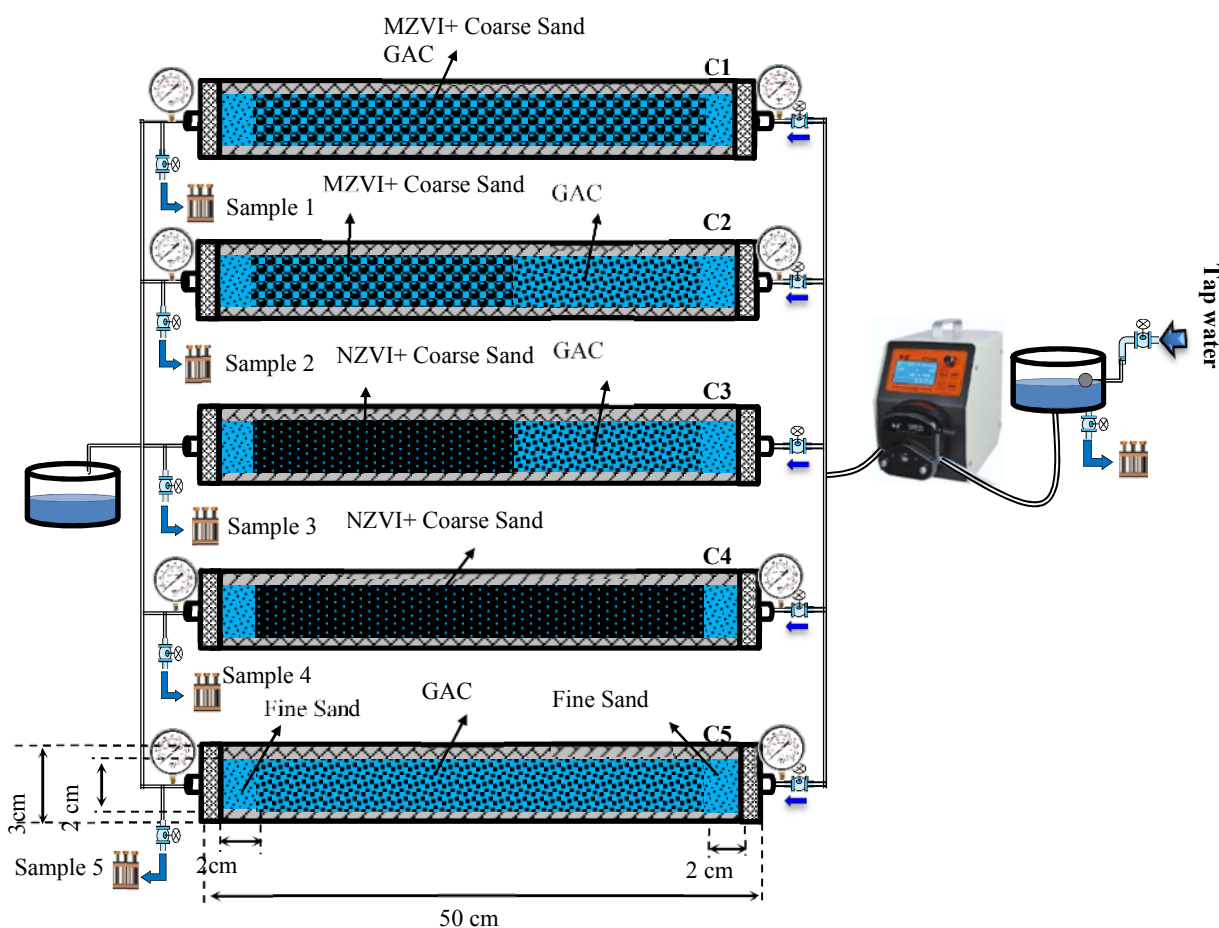


Fig. 1. Laboratory experimental setup used in this study

شکل ۱- ستاپ آزمایشگاهی مورد استفاده در این پژوهش

جدول ۱- وزن هر یک از مواد واکنشگر در ستون‌های آزمایش بر حسب گرم (اعداد درون پرانتز، درصد وزنی هر ماده را در ستون مربوطه نشان می‌دهد)

Table 1. Weights of reactive materials used in the five experimental columns in gram (the numbers in brackets indicate the mass percentage of each of the reactive materials in corresponding column)

Column number	Sand (%)	MZVI (%)	NZVI (%)	GAC (%)	Total weight (g)
1	280 (76%)	90 (24%)	-	-	370
2	120 (53%)	60 (27%)	-	45 (20%)	225
3	95 (54%)	-	45 (26%)	35 (20%)	175
4	180 (75%)	-	60 (25%)	-	240
5	-	-	-	80 (100%)	80

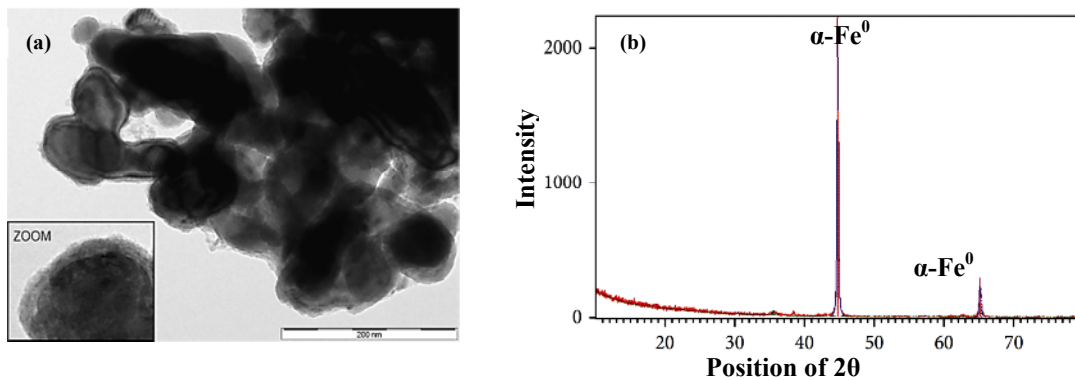


Fig. 2. TEM (a) and XRD (b) Images of Nanofer STAR particles manufactured by Czech (www.nanoiron.cz/en/nanofer-star)

شکل ۲- (a) تصویر TEM و (b) نمودار XRD نانوذرات آهن Nanofer STAR ساخت کشور چک

جدول ۱ استفاده شد.

میکروآهن مورد نیاز برای انجام آزمایش‌ها از شرکت مرک^۴ آلمان با نام Iron Powder Extra Pure و کد ME-1.03800.1000 خریداری شد. بر اساس اطلاعات شرکت سازنده، درجه خلوص این ذرات ۹۹ درصد، اندازه متوسط ذرات $d_{50} = 150$ میکرومتر و چگالی $7/86$ گرم بر سانتی‌متر مکعب است. از این ماده واکنشگر، در ستون‌های شماره ۱ و ۲ مطابق شکل ۱ با ترکیب وزنی ارائه شده در جدول ۱ استفاده شد.

کربن فعال دانه‌ای مورد نیاز برای انجام آزمایش‌ها، از شرکت Jurassis Activated Carbon Inc. کشور کانادا خریداری شد. بر اساس اطلاعات شرکت سازنده، این ذرات دارای اندازه متوسط $d_{50} = 1$ میلی‌متر (دامنه ذرات $0/45$ تا $1/6$ میلی‌متر) و چگالی ظاهری $0/38$ تا $0/5$ گرم بر سانتی‌متر مکعب است. این ذرات

الکترونی عبوری^۱ و الگوهای پراش اشعه ایکس^۲ نانوذرات آهن مورد استفاده را نشان می‌دهد. تصویر TEM، مورفولوژی و شکل ساختاری نانوذرات را که به صورت کروی است، تأیید می‌کند. پیک‌های مشخصه نانوذرات آهن در $2\theta = 44.8^\circ$ و $2\theta = 65.0^\circ$ مربوط به ساختار آهن خالص ($\alpha\text{-Fe}^0$) است. این نانوذرات شامل ۹۸ درصد وزنی آهن خالص فریت ($\alpha\text{-Fe}$) در هسته و ۲ درصد وزنی اکسید آهن مگنتیت (Fe_3O_4) به عنوان لایه پوششی به ضخامت ۲ نانومتر است که مانع از اکسید شدن آهن خالص و همچنین جلوگیری از توده‌ای شدن^۳ ذرات و بنابراین افزایش مدت زمان تعلیق آنها در محیط آبی می‌شود. از این ماده واکنشگر، در ستون‌های شماره ۳ و ۴ مطابق شکل ۱ با ترکیب وزنی ارائه شده در

¹ Transmission Electron Microscope (TEM)

² X-Ray Diffraction (XRD)

³ Agglomeration

⁴ Merck



خروجی از هر ستون (جمعاً سه سری نمونه در طول انجام آزمایش) نمونه‌گیری انجام (شکل ۱) و در هر مرحله نمونه‌گیری، نمونه‌ها بلافاصله برای آنالیز و تعیین غلظت به آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تهران انتقال داده شدند.

طی سه دوره نمونه‌برداری مجموعاً تعداد ۱۸ نمونه آب از جریان ورودی و خروجی ستون‌ها گرفته شد. در تمام نمونه‌های آب، غلظت کلسیم و منیزیم (توسط تیتراسیون توسط محلول EDTA)، سدیم و پتاسیم (توسط طیف‌سنجی شعله با دستگاه مدل XP ساخت شرکت BWTech انگلستان)، نیترات (توسط اسپکتروفتومتر مدل DR-5000 شرکت Hach کانادا در طول موج ۵۰۰ نانومتر) و آهن (توسط طیف‌سنجی جذب اتمی با دستگاه مدل AA-6300 ساخت شرکت SHIMADZU آمریکا) و همچنین مقدار EC و pH توسط دستگاه مولتی پارامتر مدل HI9813-6 ساخت شرکت Hanna آمریکا اندازه‌گیری شدند.

به منظور ثبت تغییرات فشار جریان عبوری از ستون‌ها طی انجام آزمایش به دلیل کاهش تخلخل ناشی از گرفتگی منافذ محیط‌های متخلخل، دو گیج فشارسنج با قابلیت اندازه‌گیری فشار حداکثر یک بار در ابتدای ورودی و خروجی هر یک از ستون‌ها تعبیه و در زمان‌های نمونه‌گیری (سه دوره)، اعداد گیج‌ها قرائت شدند.

درصد تغییرات (کاهش یا افزایش) غلظت پارامترهای کیفی فوق در نمونه‌های آب خروجی از ستون‌ها طی سه مرحله نمونه‌برداری، نسبت به مقدار متناظر آن در جریان ورودی آب به ستون‌ها، توسط معادله ۱ محاسبه شد (Hosseini and Tosco, 2013).

$$\%PV_i(j,t) = \frac{Con_i^{out}(j,t) - Con_i^{in}(j,t)}{Con_i^{in}(j,t)} \times 100 \quad (1)$$

که در این معادله

$Con_i^{out}(j,t)$ و $Con_i^{in}(j,t)$ به ترتیب درصد تغییرات، غلظت خروجی و غلظت ورودی پارامتر کیفی i ام در آب خروجی ستون j ام در زمان نمونه‌برداری t هستند.

دارای رطوبت کمتر از ۵ درصد و محتوی ۱۸-۵ درصد خاکستر زغال هستند. از این ماده واکنشگر، در ستون‌های شماره ۲، ۳ و ۵ مطابق شکل ۱ با ترکیب وزنی ارائه شده در جدول ۱ استفاده شد. در ستون‌هایی که از NZVI یا MZVI استفاده شده است (ستون‌های شماره ۱ تا ۴ در شکل ۱)، ماسه درشت با قطر متوسط $d_{50} = 0.85$ میلی‌متر به منظور افزایش تخلخل و آب‌گذری مواد واکنشگر به صورت مخلوط با این مواد مورد استفاده قرار گرفت. این ماسه از شرکت تأمین ماسه ریخته‌گری فیروزکوه خریداری شد. بر اساس آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش، تخلخل این ماسه ۳۷ درصد، چگالی حقیقی و ظاهری آن به ترتیب ۲/۶۷ و ۱/۶۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب و هدایت هیدرولیکی اشباع آن ۰/۵۵ میلی‌متر در ثانیه معادل ۴۷/۵ متر در روز توسط دستگاه نفوذسنج با بار ثابت اندازه‌گیری شد.

در طرفین ستون‌های مورد آزمایش، به منظور جلوگیری از خروج مواد واکنشگر از انتهای ستون‌ها، ماسه ریز به طول ۲ سانتی‌متر (وزن ۱۰ گرم) در نظر گرفته شد (شکل ۱). بر اساس اندازه‌گیری انجام شده در آزمایشگاه طی این پژوهش، مشخصات این ماسه شامل اندازه متوسط $d_{50} = 0.4$ میلی‌متر، چگالی حقیقی و ظاهری آن به ترتیب ۲/۷۰ و ۱/۶۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب و هدایت هیدرولیکی اشباع آن ۰/۱۷ میلی‌متر در ثانیه (معادل ۱۴/۷ متر در روز) است که مورد آخر توسط دستگاه نفوذسنج با بار ثابت اندازه‌گیری شد.

در ابتدای هر ستون، یک شیر به منظور تنظیم جریان ورودی به آنها در نظر گرفته شد. جریان ورودی به ستون‌ها توسط یک پمپ پرستالتیک که طی مدت زمان انجام آزمایش توسط مخزن رابط به سیستم لوله‌کشی شهری متصل بود، تأمین شد.

جریان ثابت ۲۲ میلی‌لیتر در دقیقه (معادل ۳۲ لیتر در روز) طی مدت زمان ۲۸ روز به طور پیوسته توسط پمپ به سیستم پمپاژ شد. جریان کل طی مدت زمان آزمایش ۸۸۷ لیتر بود. از جریان کل ورودی توسط پمپ به سیستم، برای هر ستون مقدار مساوی جریان آب ۴/۴ میلی‌لیتر در دقیقه (معادل ۱۷۷ لیتر طی ۲۸ روز) با تنظیم شیر ورودی ستون‌ها در نظر گرفته شد.

به منظور پایش تغییرات غلظت پارامترهای کیفی آب در جریان ورودی و خروجی از ستون‌ها، در پایان روزهای اول، هفتم و ۲۸ به صورت همزمان از آب ورودی به سیستم و همچنین جریان



جدول ۲- تغییرات پارامترهای کیفی جریان آب ورودی به ستون‌های آزمایش و جریان خروجی متناظر آنها طی سه مرحله نمونه‌برداری (روز اول، هفتم و ۲۸ پس از شروع آزمایش)

Table 2. Variation of water quality parameters in inlet and outlet flow of experimental columns during three sampling times steps (1st, 7th, and 28th day after experimental time)

Water quality parameter (Unit)									Water sample
Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Total Fe (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	pH (-)	EC (µs/cm)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	ΔP* (kPa)	
First Sampling (end of 1 st day)									
73.2	11.34	34.5	0.10	35.8	8.01	403.00	3.76	-	Inflow
51.60	9.70	33.50	0.11	18.40	8.13	330.00	3.61	5.56	Outflow of C1
39.30	10.70	31.60	0.13	24.30	8.05	367.00	3.70	5.49	Outflow of C2
1.51	0.48	30.80	0.13	18.90	8.82	310.00	3.55	5.64	Outflow of C3
38.70	7.50	29.70	0.22	8.85	9.23	268.00	3.10	6.03	Outflow of C4
70.90	10.80	31.50	0.11	13.04	8.08	385.00	3.67	5.40	Outflow of C5
Second Sampling (end of 7 th day)									
75.60	12.80	30.70	0.11	1.50	7.95	402.00	4.34	-	Inflow
57.37	11.31	30.01	0.11	0.93	8.05	337.18	4.20	5.82	Outflow of C1
46.30	12.20	28.69	0.13	1.11	7.86	371.47	4.28	5.66	Outflow of C2
12.15	2.78	28.13	0.13	0.93	8.91	324.06	4.13	6.19	Outflow of C3
43.64	9.36	27.37	0.21	0.61	9.13	291.55	3.66	6.11	Outflow of C4
73.53	12.32	28.62	0.12	0.74	8.00	387.45	4.25	5.45	Outflow of C5
Third Sampling (end of 28 th day)									
80.20	13.40	31.70	0.11	1.80	8.10	381.00	3.67	-	Inflow
62.63	11.98	31.05	0.12	1.18	8.19	325.23	3.56	6.13	Outflow of C1
51.95	12.83	29.81	0.13	1.37	8.01	354.73	3.63	5.91	Outflow of C2
19.03	3.87	29.29	0.14	1.17	8.99	313.94	3.51	6.66	Outflow of C3
49.39	10.13	28.58	0.21	0.83	9.19	285.97	3.15	6.72	Outflow of C4
78.21	12.95	29.75	0.12	0.97	8.15	368.48	3.60	5.56	Outflow of C5

* ΔP represents the difference of pore water pressure between two sides of each column.

۳- نتایج و بحث

به ستون‌ها است. البته به دلیل سرعت واکنش بیشتر NZVI و سریع‌تر پوشیده شدن سطح آنها در زمان‌های ابتدایی و در نتیجه غیرفعال شدن، این میزان کاهش ظرفیت برای NZVI بیشتر است. در ستون C3 که حاوی NZVI+Sand و GAC است، بیشترین درصد حذف در عناصر کلسیم، منیزیم و نیترات به ترتیب به میزان ۷۶/۳، ۷۱/۱، ۲۹/۸ درصد پس از گذشت ۲۸ روز از شروع آزمایش مشاهده شد. برتری هر دو ماده واکنشگر NZVI و GAC در کاهش سختی آب در پژوهش‌های قبلی نیز گزارش شده است (Bhatnagar et al., 2013).

پژوهش کاماره‌ی و همکاران در سال ۲۰۱۸ بر روی حذف یون نیترات از آب با غلظت اولیه ۲۵ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر توسط مواد واکنشگر GAC (تولید شده از چوب درخت انگور)، NZVI و

مقدار پارامترهای کیفی اندازه‌گیری شده در جریان ورودی به ستون‌ها و همچنین جریان خروجی متناظر از آنها شامل یون‌های کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم، نیترات و آهن کل، همچنین pH، EC و اختلاف فشار جریان آب طرفین ستون‌ها در جدول ۲ داده شده است. به منظور مقایسه بهتر کارایی مواد واکنشگر مختلف در ستون‌های آزمایش، درصد تغییرات (%PV) غلظت پارامترهای کیفی فوق در نمونه‌های آب خروجی از ستون‌ها طی سه مرحله نمونه‌برداری، نسبت به مقدار متناظر آن در جریان ورودی آب به ستون‌ها که توسط معادله ۱ محاسبه شد، در شکل‌های ۳ و ۴ ارائه شده است. در همه ستون‌ها، میزان حذف یون‌ها طی مدت زمان انجام آزمایش، کاسته شد که این به خاطر کاهش ظرفیت سطحی مواد واکنشگر (ذرات آهن و کربن) در جذب یون‌ها از آب ورودی



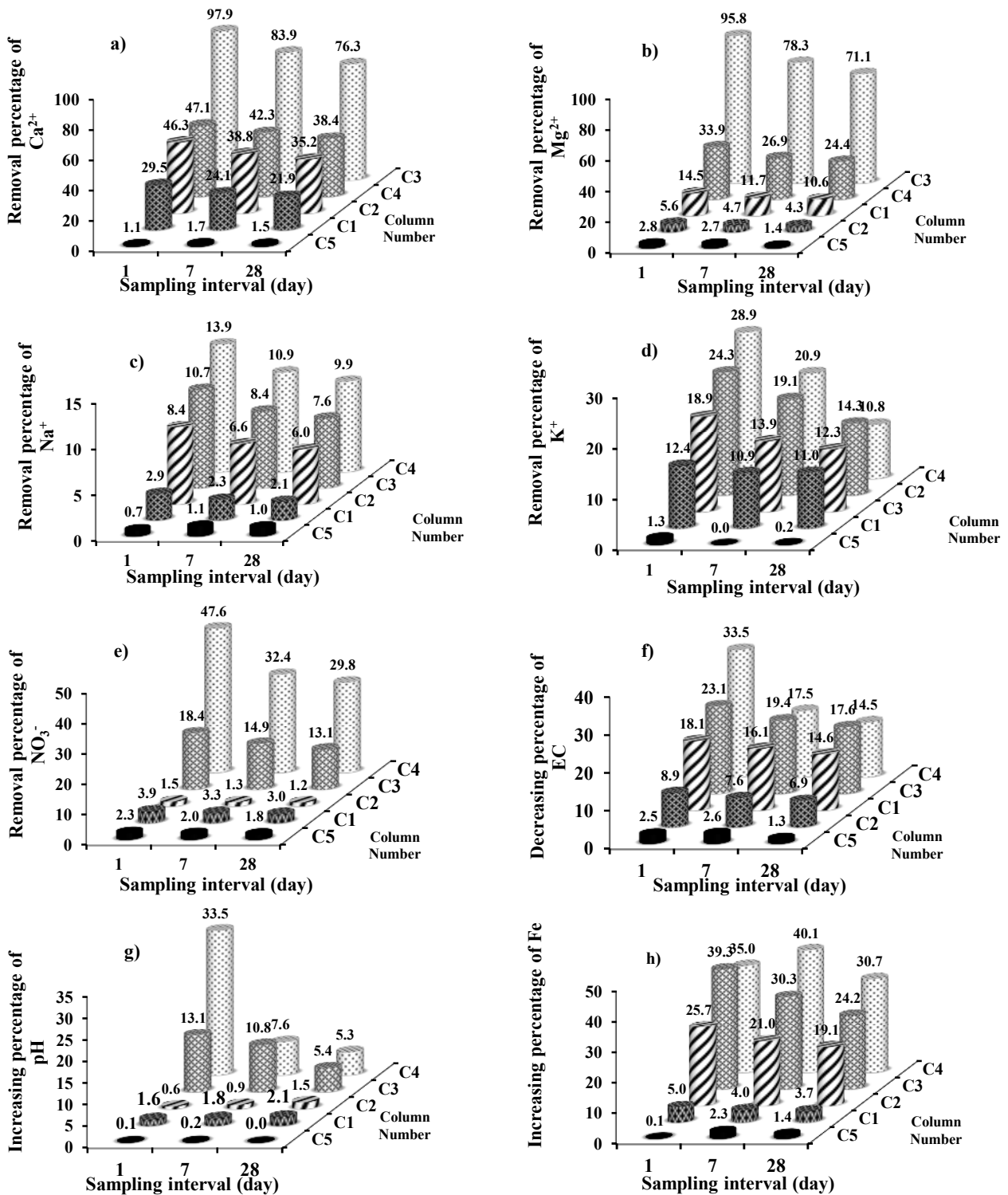


Fig. 3. Percentage of variation (%PV) of water quality parameters effluent of five experimental columns (C1 to C5) during three sampling steps (1st, 7th, and 28th day after experiment commenced)

شکل ۳- درصد تغییرات (%PV) پارامترهای کیفی آب خروجی از ستون‌های پنجگانه (C5 تا C1) طی سه مرحله نمونه‌برداری (روزهای اول، هفتم و ۲۸ پس از شروع آزمایش‌ها)



در مقایسه دو ستون C3 و C4، ستون C3 که حاوی GAC+ NZVI+Sand بود، عملکرد بهتری در حذف کلسیم، منیزیم و پتاسیم داشت که درصد حذف به ترتیب برابر با ۷۶/۳، ۷۱/۱، ۱۲/۳ درصد بود و ستون C4 که حاوی NZVI+Sand بود، عملکرد بهتری در حذف سدیم، نیترات و کاهش EC داشت که درصدهای حذف آن به ترتیب برابر با ۹/۹، ۲۹/۸، ۱۴/۵ بود. کارایی احیای نیترات توسط ZVI در pH خنثی و یا بازی به دلیل حضور یون‌های مثبت آهن (مانند Fe^{2+}) در سطح ذرات آهن نیز افزایش یافت (ستون C3 و C4) زیرا این یون‌ها شرایط را برای انتقال الکترون از مرکز به سطح و در نتیجه احیای نیترات تسهیل می‌کنند (Fu et al., 2014). ستون C5 (حاوی GAC) در حذف یون‌ها با غلظت‌های موجود آب شرب تهران ناکارآمد بود. بنابراین GAC استفاده شده در ستون‌های C2 و C3 عملاً در حذف یون‌ها اثرگذار نبود یا اثر کمی داشت. توانایی کم GAC در کاهش غلظت نیترات از آب قبلاً نیز توسط پژوهشگران دیگر گزارش شده است. به عنوان نمونه مزرعی و همکاران نشان دادند که GAC بدون آماده‌سازی سطحی توسط هیدروکسید سدیم و یا اسید، قادر به جذب نیترات نیست. آماده‌سازی سطحی GAC سبب می‌شود که گروه‌های عامل‌دار اکسیژن بر روی سطح قرار گیرند و لذا میزان جذب سطحی افزایش می‌یابد (Mazarji et al., 2017).

پژوهش باتنگار و همکاران نیز ناتوانی GAC را در حذف ویروس‌ها، فلزات سنگین، سولفید هیدروژن، فلوراید و نیترات از آب نشان داده است (Bhatnagar et al., 2013).

همچنین پژوهش رولنس و همکاران در سال ۲۰۱۴ حاکی از کارایی کم GAC (بدون اصلاح سطح) در حذف فلزات آهن، مس، منگنز و روی، نیترات، فلوراید و باکتری‌ها از آب طی آزمایش‌ها پیمانه‌ای است. بررسی‌های ایشان نشان داد که GAC کارایی زیادی در حذف بو، رنگ، طعم، جیوه، نقره، کروم، کادمیم و ترکیبات آلی هالوژن‌دار از آب دارد (Rolence et al., 2014).

کارایی کلی مواد واکنشگر موجود در ستون‌های پنج‌گانه در کاهش غلظت آلاینده‌های مورد بررسی، بر اساس تغییرات EC توصیف می‌شود. با توجه به نمودار حذف EC (شکل ۳-f)، ستون C3 بیشترین کارایی حذف کلی یون‌ها را داشت که علت آن این‌گونه تشریح می‌شود: اولاً هرچه مقدار آهن بیشتر باشد، ظرفیت حذف بیشتر شده (با توجه به مقایسه ستون‌های C1 با C2 و C3 با

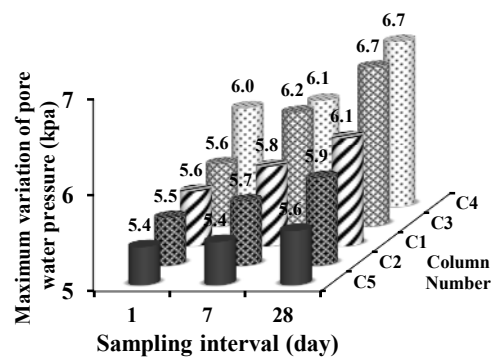


Fig. 4. Maximum variation of pore water pressure along the five experimental columns

شکل ۴- حداکثر تغییرات فشار آب در طرفین ستون‌های مورد بررسی

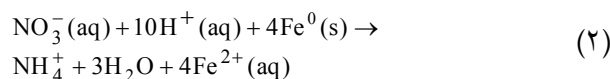
ترکیب GAC/NZVI به‌طور جداگانه (هر یک به مقدار ۰/۶ گرم) طی آزمایش‌های پیمانه‌ای (با pH اولیه برابر ۴) حاکی از کارایی زیاد GAC/NZVI در حذف نیترات به میزان ۹۸ درصد است (Kamarehie et al., 2018).

در مقایسه دو ستون C1 و C4، ستون C4 که حاوی NZVI+Sand بود، عملکرد بهتری در حذف عناصر کلسیم، منیزیم، سدیم، نیترات و کاهش EC داشت. درصد حذف این یون‌ها در روز ۲۸ ام به ترتیب برابر با ۳۸/۴، ۲۴/۴، ۹/۹، ۲۹/۸، ۱۴/۵ درصد بود و به‌طور کلی نشان داد واکنشگر NZVI عملکرد بهتری دارد. در مورد درصد حذف پتاسیم از آب، عملکرد دو ستون C1 و C4 بعد از گذشت ۲۸ روز تقریباً برابر شد.

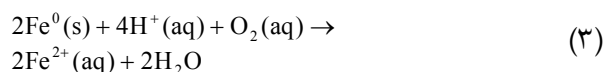
در مقایسه دو ستون C2 و C3، ستون C3 که حاوی GAC+NZVI+Sand بود، عملکرد بهتری در حذف عناصر کلسیم، منیزیم، سدیم، نیترات و کاهش EC داشت و درصد حذف به ترتیب برابر با ۷۶/۳، ۷۱/۱، ۷/۶، ۱۳/۱، ۱۷/۶ بود و نشان داد ستون‌های محتوی NZVI عملکرد بهتری در حذف این یون‌ها از آب دارند. ستون C2 که حاوی GAC+MZVI+Sand بود، عملکرد بهتری در حذف پتاسیم داشت.

در مقایسه دو ستون C1 و C2، ستون C2 که حاوی GAC+ MZVI+Sand بود، عملکرد بهتری در حذف کلسیم، سدیم و پتاسیم داشت و درصدهای حذف به ترتیب برابر با ۳۵/۲، ۶/۰، ۱۴/۳ درصد بود. ستون C1 که شامل MZVI+Sand بود عملکرد بهتری در حذف عناصر منیزیم، نیترات و کاهش EC با درصدهای حذف به ترتیب برابر با ۱۰/۶، ۳/۰، ۱۴/۶ درصد داشت.

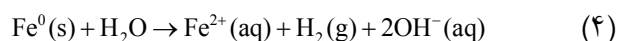
با گذشت زمان درصد رهايش نیز کم شد. مقدار آهن در بدترین حالت در ستون C4 بود که در ورودی ۰/۱۰۱ و در بدترین حالت در روز اول ۰/۲۱۶ میلی‌گرم در لیتر بود و به تدریج کاهش یافت. از دیگر جنبه‌های مهم کارایی مواد واکنشگر در سیستم تصفیه آب، تغییرات مقدار pH جریان خروجی و تغییرات آن در طول انجام آزمایش است (شکل ۳-g). تمام ستون‌های محتوی NZVI (C3 و C4)، pH آب ورودی را با نرخ مختلف افزایش دادند. بیشترین افزایش به مقدار ۱/۲۲ واحد (۱۵/۲ درصد) مربوط به ستون C4 (محتوی NZVI+Sand) در روز اول پس از شروع آزمایش‌ها بود. این روند افزایش pH جریان آب خروجی از ستون‌های محتوی NZVI تا پایان آزمایش (روز ۲۸) نیز ادامه داشت (۱/۰۹ واحد یا معادل ۱۳/۵ درصد). دلیل افزایش مقدار pH به مصرف پروتون‌های محلول در آب (aq) برای واکنش NZVI با نیترات محلول در فرایند تولید یون آمونیوم نسبت داده می‌شود (Yang and Lee, 2005).



همچنین آهن با ظرفیت صفر می‌تواند با پروتون و اکسیژن محلول در آب تولید یون فرس (aq) Fe^{2+} نماید (Hosseini et al., 2018)



در شرایط کمبود اکسیژن نیز واکنش آهن با آب، یون هیدروکسید تولید می‌کند (Su et al., 2014)



در این پژوهش، یون آمونیوم در آب خروجی ستون‌های واکنش اندازه‌گیری نشد. وجود GAC در کنار NZVI در ستون C3 اندکی از افزایش pH آب می‌کاهد. مواد واکنشگر MZVI و GAC به تنهایی تأثیر چندانی بر روی افزایش pH جریان خروجی ندارند (ستون‌های C1 و C5).

C4 و همچنین در روزهای آغازین، استفاده از NZVI به دلیل بیشتر بودن سطح ویژه آن به نسبت MZVI، ظرفیت حذف را بسیار زیاد می‌کند. با توجه به نمودار حذف EC، این نکته قابل استخراج است که NZVI به دلیل مقدار و سرعت زیاد واکنش آن در روزهای نخست، به سرعت ظرفیت سطحی خود را از دست داده و در همان روزهای ابتدایی ظرفیت جذب آن به حد MZVI می‌رسد به طوری که از روزهای میانی آزمایش (پس از ۷ روز) میزان حذف یکسانی داشتند، که این مسئله، استفاده از NZVI به جای MZVI در سیستم تصفیه خانگی در راستای کاهش طول عمر مفید سیستم را دچار چالش می‌کند و توسط پژوهش‌های قبلی نیز به اثبات رسیده است (Hosseini et al., 2018).

البته همین نمودار نشان می‌دهد که این نتیجه‌گیری، کاملاً به مقدار استفاده از NZVI و MZVI در ستون وابسته است. علاوه بر این، ترکیب NZVI+GAC شرایط لازم برای ایجاد محیط واکنشگر هتروژن به منظور جذب بیشتر یون‌ها و افزایش سرعت الکترون‌دهی را ایجاد می‌کند. این نتیجه توسط کاماره‌ی و همکاران در سال ۲۰۱۸ نیز به اثبات رسیده است و مشخص شده است که ایزوترم جذب نیترات از آب توسط GAC/NZVI طی آزمایش‌های پیمانه‌ای از مدل سینتیک مرتبه دوم تبعیت می‌کند (Kamarehie et al., 2018)

در مورد رهايش آهن و ظاهر شدن در جریان خروجی (شکل ۳-h)، ستون‌های شامل NZVI درصد رهايش بیستری نسبت به ستون‌های حاوی MZVI داشتند و این میزان رهايش با درصد وزنی مقدار NZVI استفاده شده در ستون، رابطه مستقیم دارد. در ستون C3 که حاوی درصد کمتری NZVI بود، درصد رهايش برابر با ۲۴/۲ در روز ۲۸ ام و در ستون C4 برابر با ۳۰/۷ درصد در روز ۲۸ ام است. برخلاف NZVI، درصد رهايش MZVI تابع مقدار ماده واکنشگر به کار رفته در ستون آزمایش نیست همان‌طور که در ستون C1 درصد رهايش برابر با ۱۹/۸ و در ستون C2 برابر با ۱۹/۱ درصد در روز ۲۸ ام است. هر چند که رهايش آهن از ستون‌های محتوی ذرات آهن (به ویژه نانوذرات) از جمله کاستی‌های این مواد واکنشگر محسوب می‌شود، اما غلظت آهن در آب خروجی از ستون‌ها در محدوده مجاز آب شرب قرار داشت و

¹ Release



به صورت مجزا و یا ترکیبی در درصدهای وزنی مختلف در ستون‌های واکنش متخلخل آزمایشگاهی به منظور حذف یون‌های مختلف از آب، تغییرات pH آب، تغییرات فشار آب و میزان رهاش آهن، مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفت. نتایج به دست آمده از این پژوهش نشان داد که ستون حاوی مواد واکنشگر NZVI+GAC بیشترین کارایی حذف کاتیون‌ها و آنیون‌های مورد بررسی در این پژوهش به میزان ۷۶/۳ درصد کلسیم، ۷۱/۱ درصد منیزیم، ۹/۹ درصد سدیم، ۱۰/۸ درصد پتاسیم، ۲۹/۸ درصد نترات و ۱۴/۵ درصد کاهش EC نسبت به جریان ورودی بعد از گذشت ۲۸ روز از شروع آزمایش را داشت. با این وجود، این ستون بیشترین افزایش pH (۱۴/۵ درصد) و بیشترین رهاش آهن (۳۰/۷ درصد) را نسبت به جریان ورودی و بیشترین تغییرات فشار آب منفذی در طول ستون (۶/۷ کیلو پاسکال) در پایان مدت زمان آزمایش را نیز نشان داد.

استفاده از GAC بدون اصلاح سطح در سیستم‌های تصفیه آب به تنهایی، دارای محدودیت‌هایی مانند ناتوانی در بهبود کیفیت آب به ویژه در کاهش سختی آب و نترات است. همچنین حذف مواد آلاینده جذب شده از سطوح دانه‌های کربن از جمله چالش‌های ثانویه کاربرد این نوع جاذب‌ها است. استفاده از ZVI (به ویژه در مقیاس نانو) علاوه بر کارایی زیاد در کاهش غلظت طیف وسیعی از یون‌های موجود در آب شرب، دارای تأثیرات جانبی مانند افزایش قلیائیت آب، کاهش آبگذری محیط واکنشگر، رهاش آهن و افت واکنش پذیری است.

همچنین نتایج این پژوهش نشان داد که استفاده ترکیبی از GAC و ZVI به دلیل ایجاد محیط واکنشگر هتروژن، موجب افزایش کارایی حذف کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در آب می‌شود و می‌تواند به صورت بالقوه مبنای طراحی نسل آینده این نوع سیستم‌های تصفیه باشد. علاوه بر این که بر اساس پژوهش‌های قبلی، ذرات آهن قابلیت استفاده مجدد دارند و با شستشوی سطوح توسط اسید ضعیف، می‌توان بارها از آن استفاده نمود بدون این که تأثیر معنی‌داری بر واکنش پذیری آن داشته باشد. در استفاده از این مواد جاذب، لازم است هم‌زمان به جنبه‌های دیگر مانند طول عمر سیستم تصفیه به ویژه در استفاده از NZVI و نگرانی‌هایی که در مورد سرانجام و ریسک این مواد برای سلامتی انسان و به طور کلی محیط زیست وجود دارد، توجه شود. علاوه بر این، هزینه‌های

افزایش میزان pH آب خروجی از ستون‌های C3 (به مقدار ۱۰ تا ۱۲ درصد) و C4 (به مقدار ۱۳/۵ تا ۱۵/۲ درصد) با درصد حذف کلسیم و منیزیم مرتبط است. با افزایش pH، رقابت بین یون‌های هیدروکسیدونیوم H_3O^+ و یون‌های با بار مثبت Ca^{2+} و Mg^{2+} برای جذب در سطح مواد واکنشگر به ویژه NZVI کاهش می‌یابد. علاوه بر این، با افزایش یون هیدروکسیل (OH^-) در pH های بالا، شارژ منفی سطحی جاذب‌ها به منظور جذب یون‌های مخالف به ویژه Ca^{2+} و Mg^{2+} افزایش می‌یابد. این دو عامل سبب می‌شود که مقدار زیادی از یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} با افزایش pH جذب سطح NZVI شود. پژوهش رولنس و همکاران نیز مؤید این موضوع است که در pH های نزدیک خنثی، کارایی کاهش سختی آب که مربوط به غلظت Ca^{2+} و Mg^{2+} در آب است توسط GAC عامل دار شده، بسیار کم است (Rolence et al., 2014).

به طور کلی ستون‌های تصفیه پیشنهادی، به جز ستون‌های محتوی NZVI+Sand (ستون‌های C3 و C4) اثر ناچیزی بر کاهش فشار آب منفذی داشتند. بیشترین تغییرات فشار آب منفذی در طرفین ستون‌ها به مقدار ۶/۷ کیلو پاسکال در ستون‌های C3 و C4 بعد از گذشت ۲۸ روز از شروع آزمایش مشاهده شد. این میزان کاهش فشار می‌تواند به کاهش آبگذری (هدایت هیدرولیکی) محیط متخلخل منجر شود و به عنوان معیاری از گرفتگی محیط متخلخل واکنشگر در نظر گرفته شود (Hosseini and Tosco, 2013).

این کاهش آبگذری ستون‌های مورد بررسی می‌تواند به دلایلی از جمله جابجایی نانوذرات در اثر نیروی جریان آب عبوری و در نتیجه بسته شدن منافذ کوچک‌تر و کاهش تخلخل مؤثر محیط متخلخل واکنشگر باشد (Phillips et al., 2000). همچنین ترسیب مواد معدنی تولید شده (زنگ آهن، کربنات کلسیم، بی‌کربنات) بر روی سطوح خارجی ذرات ماسه و آهن، موجب سیمانی شدن و برهم خوردن عملکرد هیدرولیکی ستون تصفیه مورد نظر می‌شود. برای بقیه ستون‌ها، میزان تغییرات فشار طی ۲۸ روز بین ۵/۶ تا ۶/۱ کیلو پاسکال مشاهده شد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کارایی بلند مدت (حدود یک‌ماه) مواد واکنشگر ZVI در مقیاس نانو و میکرو و همچنین کربن فعال گرانول



۵- قدردانی

از معاونت پژوهشی دانشگاه تهران که زمینه انجام این پژوهش را فراهم نمودند و همچنین از سردبیر محترم مجله آب و فاضلاب و داوران محترم مقاله به خاطر بیان نقطه نظرات ارزشمند اصلاحی که باعث ارتقای کیفیت مقاله شده است، قدردانی می‌شود.

مربوط به تهیه این نوع نانوذرات و هزینه‌های توأم با نگهداری و تعویض سیستم تصفیه می‌تواند از جمله چالش‌های کاربرد ذرات آهن به‌ویژه در مقیاس نانو در سیستم تصفیه خانگی باشد که انجام پژوهش‌های بیشتر می‌تواند خلأ دانش را در این زمینه کاهش داده و آن را به سمت "تکنولوژی سبز" به‌منظور حل مسئله جهانی کاهش آلودگی آب سوق دهد.

References

- Aukema, K. G. & Wackett, L. P. 2019. Inexpensive microbial dipstick diagnostic for nitrate in water. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 5(2), 406-416.
- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M. & Sillanpää, M. 2013. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 219, 499-511.
- Chai, L., Wang, Y., Zhao, N., Yang, W. & You, X. 2013. Sulfate-doped Fe₃O₄/Al₂O₃ nanoparticles as a novel adsorbent for fluoride removal from drinking water. *Water Research*, 47 (12), 4040-4049.
- Chiu, P. C. 2013. Applications of zero-valent iron (ZVI) and nanoscale ZVI to municipal and decentralized drinking water systems-a review. *Novel Solutions to Water Pollution. ACS Symposium Series*, 14, 237-249.
- Chubar, N. 2011. New inorganic (an) ion exchangers based on Mg-Al hydrous oxides: (Alkoxide-free) sol-gel synthesis and characterisation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357(1), 198-209.
- Fu, F., Dionysiou, D. D. & Liu, H. 2014. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 267, 194-205.
- Gupta, V. K., Jain, C., Ali, I., Sharma, M. & Saini, V. 2003. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste. *Water Research*, 37 (16), 4038-4044.
- Hadavifar, M., Younesi, H. & Zinatizadeh, A. 2009. Application of ozone and granular activated carbon for distillery effluent treatment. *Journal of Water and Wastewater*, 21(2), 10-18. (In Persian)
- Hassani, A., Torabian, A. & Rahimi, K. 2014. Performance of iron-zero (nZVI) nanno particles in removal of cephalaxin from synthetic wastewater. *Journal of Water and Wastewater*, 25(2), 85-92. (In Persian)
- Hosseini, S. M. & Tosco, T. 2013. Transport and retention of high concentrated nano-Fe/Cu particles through highly flow-rated packed sand column. *Water Research*, 47, 326-338.
- Hosseini, S. M., Tosco, T., Ataie-Ashtiani, B. & Simmons, C. T. 2018. Non-pumping reactive wells filled with mixing nano and micro zero-valent iron for nitrate removal from groundwater: vertical, horizontal, and slanted wells. *Journal of Contaminant Hydrology*, 210, 50-64.
- [Http://Nanoiron.Cz/En/Products/Zero-Valent-Iron-Nanoparticles/Nanofer-Star](http://Nanoiron.Cz/En/Products/Zero-Valent-Iron-Nanoparticles/Nanofer-Star).
- Kamarehie, B. Aghaei, E.; Musavi, S. A., Hashemid, S. Y. & Jafari, A. 2018. Nitrate removal from aqueous solutions using granular activated carbon modified with iron nanoparticles. *International Journal of Engineering, Transactions A: Basics*, 31 (4), 554-563.
- Kanel, S. R., Nepal, D., Manning, B. & Choi, H. 2007. Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic (III) remediation. *Journal of Nanoparticle Research*, 9, 725-735.
- Li, S., Wang, W., Liang, F. & Zhang, W.-X. 2017. Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): theory and application. *Journal of Hazardous Materials*, 322, 163-171.
- Mahmoodi, N. M., Abdi, J., Oveisi, M., Asli, M. A. & Vossoughi, M. 2018. Metal-organic framework (MIL-100 (Fe)): synthesis, detailed photocatalytic dye degradation ability in colored textile wastewater and recycling. *Materials Research Bulletin*, 100, 357-366.
- Mazarji, M., Aminzadeh, B., Baghdadi, M. & Bhatnagar, A. 2017. Removal of nitrate from aqueous solution using modified granular activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*, 233, 139-148.



- Mohammadi-Galehzan, M. & Shamohammadi, S. 2013. Comparison of active carbon, sawdust, almond shell and hazelnut shell absorbent in removal of nickel from aqueous environment. *Journal of Water and Wastewater*, 24(3), 71-79. (In Persian)
- Moreno-Castilla, C. 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42, 83-94.
- Nurmi, J. & Tratnyek, P. 2008. Electrochemical studies of a packed iron powder electrode in solutions containing carbonate and natural organic matter. *Journal of Corrosion Science*, 50(1), 144-154.
- Oguz, E. & Keskinler, B. 2007. Comparison among O_3 , PAC adsorption, O_3/HCO_3^- , O_3/H_2O_2 and O_3/PAC processes for the removal of Bomaplex Red CR-L dye from aqueous solution. *Dyes and Pigments*, 74, 329-334.
- Padervand, M., Jalilian, E., Majdani, R. & Goshadezahn, M. 2019a. BiOCl/AgCl-BiOI/AgI quaternary nanocomposite for the efficient photodegradation of organic wastewaters and pathogenic bacteria under visible light. *Journal of Water Process Engineering*, 29, 100789.
- Padervand, M., Lammel, G., Bargahi, A. & Mohammad-Shiri, H. 2019b. Photochemical degradation of the environmental pollutants over the worm-like $Nd_2CuO_4-Nd_2O_3$ nanostructures. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 18, 100258.
- Phillips, D. H., Gu, B., Watson, D. B., Roh, Y., Liang, L. & Lee, S. 2000. Performance evaluation of a zerovalent iron reactive barrier: mineralogical characteristics. *Environmental Science and Technology*, 34, 4169-4176.
- Qiao, J., Cui, Z., Sun, Y., Hu, Q. & Guan, X. 2014. Simultaneous removal of arsenate and fluoride from water by Al-Fe (hydr) oxides. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 8, 169-179.
- Qu, X., Alvarez, P. J. & Li, Q. 2013. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*, 47, 3931-3946.
- Rolence, C., Machunda, R. L. & Njau, K. N. 2014. Water hardness removal by coconut shell activated carbon. *International Journal of Science, Technology and Society*, 2(5), 97-102.
- Savage, N. & Diallo, M. S. 2005. Nanomaterials and water purification: opportunities and challenges. *Journal of Nanoparticle Research*, 7, 331-342.
- Su, Y., Adeleye, A. S., Zhou, X., Dai, C., Zhang, W., Keller, A. A., et al. 2014. Effects of nitrate on the treatment of lead contaminated groundwater by nanoscale zerovalent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 280, 504-513.
- Sweetman, M., May, S., Mebberson, N., Pendleton, P., Vasilev, K., Plush, S., et al. 2017. Activated carbon, carbon nanotubes and graphene: materials and composites for advanced water purification. *Journal of Carbon Research*, 3(2), 18.
- Taman, R., Ossman, M., Mansour, M. & Farag, H. 2015. Metal oxide nano-particles as an adsorbent for removal of heavy metals. *Journal of Advance Chemical Engineering*, 5, 1-8.
- Tratnyek, P. G. & Johnson, R. L. 2006. Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today*, 1, 44-48.
- United Nations. 2015. *Transforming our world: The 2030 agenda for sustainable development*, UN., USA.
- Xiao, B. & Thomas, K. M. 2005. Adsorption of aqueous metal ions on oxygen and nitrogen functionalized nanoporous activated carbons. *Langmuir*, 21(9), 3892-3902.
- Yang, G. C. & Lee, H.-L. 2005. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways. *Water Research*, 39, 884-894.
- Young, G. K., Bungay, H. R., Brown, L. M. & Parsons, W. A. 1964. Chemical reduction of nitrate in water. *Water Pollution Control Federation*, 36 (3), 395-398.
- Zazouli, M. A., Dianatitilaki, R. & Safarpour, M. 2014. Nitrate removal from water by nano zero valent iron in the presence and absence of ultraviolet light. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 24 (113), 150-161. (In Persian)
- Zhang, W.-X. 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5, 323-332.

