

Comparing the Electrocoagulation and Electro-Fenton Processes for Removing Nitrate in Aqueous Solution for Fe Electrodes

Abdolmoteleb Seid Mohammadi¹,
Jamal Mehralipour²,
Amir Shabanlo²,
Godratollah Roshanaie³,
Mansour Barafrashtehpour⁴,
Gorban Asgari⁵

¹ Assistant Professor, Research Center of Social Health Determinants, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

² MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

³ Assistant Professor, Department of Biostatistics and Epidemiology, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

⁴ MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Mazandaran, Iran

⁵ Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

(Received March 3, 2013; Accepted July 23, 2013)

Abstract

Background and purpose: Nitrate contamination in aqueous solution has become an increasingly serious environmental problem. Hence, in this study removal of nitrate in aqueous solution was reviewed using electrocoagulation (EC) and electro-fenton (EF) processes for Fe electrodes.

Materials and methods: In the present study, an EC and EF reactor in a lab scale to an approximate volume of 1 liter was proposed for removing of nitrate polluted water which was equipped with four Fe-Fe electrodes with dimensions $200 \times 20 \times 2$ mm. The effects of operating parameters such as initial nitrate concentration, applied voltage (10-30 V), initial pH of the solution (3-12), different initial hydrogen peroxide (for EF process) and reaction times (5-30 minutes) were evaluated.

Results: The batch experimental results showed that initial nitrate concentration, initial pH of the solution, different applied voltages, initial H_2O_2 concentration and reaction times were highly effective on the nitrate removal efficiency in these processes. Based on the results, over 88% of nitrate in optimum condition (pH = 8, applied voltage = 30 V, initial nitrate concentration of 100 mg/l) have been removed in EC process. In addition, the application of EF process can remove 93% of nitrate at pH = 3, applied voltage = 30 V, initial nitrate concentration of 100 mg/l and 5 ml H_2O_2 /l.

Conclusion: Both EC and EF technologies can highly remove nitrate in aqueous solution. However, it was found that much better nitrate removal efficiency could be achieved by EF process than by EC process at the same condition.

Keywords: Electrocoagulation, electro-fenton, nitrate, removal

مقایسه کارایی فرایندهای الکتروکواکولاسیون و الکتروفنتون با الکتروآهن در حذف نیترات از محلول‌های آبی

عبدالطلب صید محمدی^۱

جمال مهر علی پور^۲

امیر شعبانلو^۲

قدرت‌اله روشنائی^۳

منصور برافراشته پور^۴

قربان عسگری^۵

چکیده

سابقه و هدف: آلودگی منابع آبی به نیترات مشکلات عدیده زیست محیطی را ایجاد نموده است. از این رو در این مطالعه حذف نیترات از محلول‌های آبی با استفاده از فرایندهای الکتروکواکولاسیون و الکتروفنتون با استفاده از الکتروآهن مورد بررسی قرار گرفت. **مواد و روش‌ها:** در مطالعه حاضر، یک راکتور الکتروکواکولاسیون و الکتروفنتون در مقیاس آزمایشگاهی با حجم تقریبی یک لیتر مجهز به ۴ الکتروآهن به ابعاد $200 \times 20 \times 2$ میلی متر به منظور حذف نیترات مورد استفاده قرار گرفت. تأثیر پارامترهای بهره‌برداری از قبیل غلظت اولیه نیترات، شدت ولتاژ جریان، pH محیط، غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن (در فرایند الکتروفنتون) و زمان تماس بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج آزمایشات نشان داد که غلظت اولیه نیترات، pH مختلف محلول، شدت ولتاژهای جریان، غلظت اولیه پراکسید هیدروژن و زمان تماس در میزان حذف نیترات تأثیرگذار بوده است. بر پایه نتایج حاصل از این مطالعه بالغ بر ۸۸ درصد نیترات در شرایط بهینه بهره‌برداری ($pH = 8$)، شدت ولتاژ ۳۰ ولت در غلظت نیترات ورودی ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) در زمان ۶۰ دقیقه در فرایند الکتروکواکولاسیون حذف شد. همچنین کارایی فرایند الکتروفنتون در شرایط بهینه بهره‌برداری ۹۳ درصد بود. **استنتاج:** بر اساس نتایج این مطالعه، فرایندهای الکتروکواکولاسیون و الکتروفنتون قادر به حذف مقادیر بالای نیترات از محلول‌های آبی هستند. هر چند فرایند الکتروفنتون کارایی بالاتری در حذف نیترات در زمان تماس کمتر را داشته است.

واژه‌های کلیدی: الکتروکواکولاسیون، الکتروفنتون، نیترات، حذف

مقدمه

و حیوانی در کشاورزی، دفع نامناسب فضولات، نشت شیرابه از اماکن دفن پسماندها، رواناب‌های کشاورزی، نشت از سپتیک تانک‌ها و دفع نامناسب خروجی آن‌ها، دفع غیر

امروزه آلودگی منابع آب و به خصوص آب‌های زیر زمینی به نیترات، که ناشی از استفاده از انواع کودهای صنعتی

مقاله حاضر برگرفته از طرح پژوهشی مصوب دانشگاه علوم پزشکی مازندران به شماره ۹۱۰۹۱۹۳۱۸۰ می‌باشد.

E-mail: asgari@umsha.ac.ir

مؤلف مسئول: قربان عسگری - مازندران: دانشگاه علوم پزشکی مازندران، دانشکده بهداشت، بلوار شهید فهمیده.

۱. استادیار، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، مازندران، ایران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، مازندران، ایران

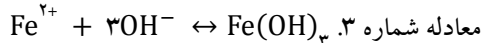
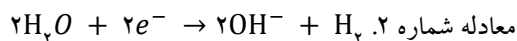
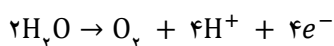
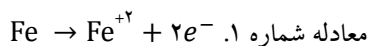
۳. استادیار، گروه آمار و اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، مازندران، ایران

۴. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، مازندران، ایران

۵. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، مازندران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۲/۱۳ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۲/۴/۱۱ تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۵/۱

کدورت (۱۱)، سختی (۱۲)، آرسنیک (۱۳) و کروم (۱۴) از آب مورد بررسی قرار گرفته است. در اغلب فرایندهای انعقاد الکتروشیمیایی به منظور ناپایدارسازی عوامل آلوده کننده آب، مواد معلق و کلوییدی از جریان الکتریسیته و به کارگیری الکترودهایی از جنس آهن و آلومینیوم، استفاده می شود (۱۵). در فرایند مذکور الکترودهای آهن و آلومینیوم طی فرایند الکترولیز تجزیه می شوند و عوامل منعقد کننده و هیدروکسیدهای فلزی که می توانند سبب تجمع و لخته های ناشی از مواد معلق یا جذب عوامل آلاینده های محلول در آب را تولید می کنند. این فرایند در نهایت منجر به ناپایدارسازی، تشکیل لخته و شناورسازی و یا ته نشینی عوامل آلاینده در آب می شود. با عنایت به نوع الکترودهای مورد استفاده واکنش های زیر در محلول حادث می شود (۱۶).



استفاده از فناوری فوق به دلیل عدم استفاده از مواد شیمیایی، بالا بودن عمر واحدهای مورد استفاده، راهبری و نگه داری آسان، تولید لجن کمتر و کاهش هزینه ها در مقایسه با فرایندهای متداول تصفیه آب با استفاده از مواد منعقد کننده بیشتر مورد توجه قرار گرفته است (۱۶). در این فرایند هدف تولید لخته هایی است که به دلیل چگالی بالاتر از آب توان ته نشین شدن در داخل راکتور را داشته باشند. در این حالت لخته های هیدروکسیلی تولید شده در طی فرایند با آلاینده ها ترکیب می شوند و آن ها را از محیط جدا می سازند. همچنین این فرایند می تواند نیترات را به نیتريت (ماده حد واسط) و در نهایت در سطح الکتروده کاتد به گاز نیتروژن، آمونیاک و هیدروکسیل آمین (NH_2OH) تبدیل نماید (۴). از دیگر روش های جدید حذف آلاینده ها از آب و فاضلاب می توان به فرایندهای فنتون (۱۶) اشاره نمود. در این فرایند که در دسته فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته

بهداشتی فاضلاب ناشی از فرایندهای صنعتی نظیر صنایع غذایی و... به محیط است، مشکلات عدیده ای را در اجتماعات بشری ایجاد نموده است (۲، ۱). میزان این مخاطرات به حدی است که در اتحادیه اروپا در بیش از ۴۷ درصد منابع آب زیر زمینی غلظت نیترات بیش از ۱۰ میلی گرم بر لیتر بر حسب نیتروژن گزارش شده است (۳). بنا بر اطلاعات موجود، این مشکل در کشورهای در حال توسعه به سرعت رو به گسترش است، به گونه ای که غلظت نیترات در بسیاری از منابع آبی به بیش از ۳۰ میلی گرم در لیتر بر حسب نیتروژن رسیده است (۴). در این راستا مقدار مجاز نیترات در آب بر اساس رهنمود سازمان های مسؤول به دلیل وجود ارتباط بین مشکلات بهداشتی و مصرف آب حاوی نیترات به ترتیب حداکثر ۵۰ و ۱۰ میلی گرم در لیتر به ترتیب بر حسب نیترات و نیتروژن مقرر شده است (۵). مصرف آب حاوی نیترات در مقادیر بیش از استاندارد، مشکلاتی از قبیل سندرم بچه های آبی (Blue baby)، متهموگلوبینی در اطفال و بروز سرطان در بالغین را به همراه دارد (۱). از این رو حذف نیترات در منابع آبی همواره مورد توجه جدی محققین قرار گرفته است.

به منظور حذف نیترات در منابع آبی از روش های فیزیکی شیمیایی نظیر اسمز معکوس با قابلیت حذف ۸۵ تا ۹۰ درصدی نیترات (۶)، تبادل یون با راندمان بیش از ۹۰ درصد (۷)، الکترودیالیز با راندمان حدود ۷۵ درصد (۸) و روش های دیگر استفاده می شود. امکان بهره گیری از این روش ها به دلیل انتخاب پذیری کم ناشی از هزینه اولیه بالای تجهیزات و امکانات، و مشکلات بهره برداری، نگهداری و تولید زایدات با غلظت های بسیار زیاد که دفع آن ها مشکلات بالقوه زیست محیطی ایجاد می کند مقرون به صرفه نمی باشد (۷، ۶). فرایند های الکتروکواکولاسیون (۹) و الکتروفنتون (۱۰) از جمله روش های نوین در خصوص حذف آلاینده های مختلف از آب و فاضلاب هستند که می توانند در حذف نیترات از منابع آبی مورد توجه قرار گیرند.

در دهه اخیر کاربرد فناوری انعقاد شیمیایی (Electrocoagulation) در حذف آلاینده های مختلف نظیر

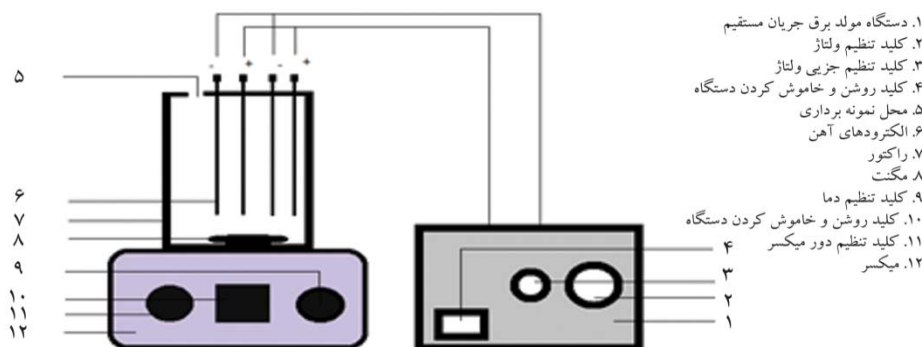
فرایند الکتروفتون و مقایسه نتایج آن با فرایند الکتروکواگولاسیون، در مطالعه اخیر از دو فرایند مذکور به منظور حذف دامنه وسیعی از غلظت نیترات در محلول های آبی استفاده شد. همچنین تأثیر فاکتورهای بهره برداری نظیر تغییرات pH محلول، غلظت متفاوت نیترات، شدت های متفاوت ولتاژ جریان و پراکسید هیدروژن و اندازه گیری غلظت نیترات تولیدی طی فرایند مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش ها

مطالعه حاضر یک مطالعه بنیادی - کاربردی ابود که در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان در یک راکتور ناپیوسته در سال ۱۳۹۱ انجام گرفت. بدین منظور از یک راکتور به حجم یک لیتر از جنس پلکسی گلاس استفاده شد. راکتور مذکور به چهار الکتروود از جنس آهن با ابعاد $200 \times 20 \times 2$ میلی متر و فاصله ۲ سانتی متر از هم مجهز بود. الکتروود های مورد استفاده به صورت متناوب به مولد جریان الکتریسیته از نوع DC که شدت های جریان ۱۰ تا ۳۰ ولت را تأمین می کرد متصل بود. ۲ الکتروود به عنوان کاتد و دو الکتروود به عنوان آنود مورد استفاده قرار گرفت (تصویر شماره ۱).

آزمایشات در دو مرحله مجزا و با به کارگیری فرایند الکتروکواگولاسیون و فرایند الکتروفتون انجام شد. در مرحله اول از انجام آزمایشات (فرایند الکتروکواگولاسیون)

(Advance oxidation process یا AOPs) قرار می گیرد حذف آلاینده در حضور هم زمان یون های آهن و پراکسید هیدروژن انجام می گیرد. ارزان بودن، مصرف کمتر انرژی و در دسترس بودن از جمله محاسن این روش در حذف آلاینده ها است (۱۷-۱۵). در عین حال تهیه و افزودن ماده شیمیایی آهن به فرایند گاهی توانسته است مشکلاتی را برای بهره برداران ایجاد نماید (۱۷). به منظور حل مشکل فوق فرایند الکتروفتون، که در آن تأمین آهن از طریق فرایند الکتروشیمیایی امکان پذیر خواهد بود، مورد استفاده قرار گرفته است. در این فرایند یون های آهن به صورت الکتریکی و از طریق الکتروود آهن تولید می شوند (۱۸). در فرایند الکتروفتون در حضور آهن دو ظرفیتی که از الکتروود های کاتدی تولید می شود، پراکسید هیدروژن تحت تأثیر قرار می گیرد و رادیکال های پر قدرت هیدروکسیل تولید می شود که توانایی اکسیداسیون آلاینده های مختلف و از جمله نیترات را به اجزاء بی خطر دارد (۱۹، ۷). با وجود گسترش استفاده از فرایند های مذکور در حذف آلاینده های مختلف از محلول های آبی، مطالعات محدودی در خصوص کاربرد روش های فوق در حذف نیترات از محلول های آبی انجام شده است. از جمله در پژوهشی که توسط Virkutyte و Jegatheesan انجام شد از فرایند الکتروفتون به منظور حذف نیترات و کل کربن آلی از پساب مراکز پرورش آبزیان استفاده گردید (۲۰). بنابراین با عنایت به محدود بودن مطالعات انجام گرفته در خصوص حذف نیترات با استفاده از



تصویر شماره ۱: طرح شماتیک راکتور مورد استفاده در پژوهش

دستورالعمل شماره 4500-NO₃⁻ استاندارد و اندازه گیری نیتريت توسط روش های احیا دیازونیوم روش شماره 8507 دستورالعمل شرکت HACH و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل DR5000 ساخت کشور آمریکا انجام شد. به منظور حذف عوامل مداخله کننده طی اندازه گیری نیترات نمونه های برداشت شده، ابتدا از صافی واتمن عبور داده شد. سپس به مدت 5 دقیقه در دور 4000 متر سانتیفریوژ گردید. در نهایت نمونه ها قرايت شد. در نهایت تجزیه و تحلیل و مقایسه نتایج با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه 16 (version 16, SPSS Inc., Chicago, IL) و آزمون های آماری Student-t و ANOVA با سطح معنی داری 0/05 انجام گرفت.

یافته ها

تأثیر pH محیط در حذف نیترات

نتایج حاصل از تأثیر تغییرات pH محیط بر میزان حذف نیترات در فرایند الکتروکواکولاسیون و الکتروفنتون به ترتیب در نمودارهای شماره 1 و 2 نشان داده شده است. بر اساس نتایج این مرحله از آزمایش ها حذف حداکثری نیترات در فرایند الکتروکواکولاسیون (نمودار شماره 1) در طی مدت زمان 60 دقیقه در pH = 8 و به میزان 88 درصد مشاهده شد. بر اساس نتایج ارائه شده در نمودار شماره 2 نیز حداکثر میزان حذف نیترات در فرایند الکتروفنتون در pH = 2 و در مدت زمان واکنش 30 دقیقه و به مقدار 94 درصد بود. نتایج آزمون ANOVA ($F = 3/65$)، $P = 0/019$ در فرایند الکتروکواکولاسیون بیانگر آن بود که در این فرایند تغییرات pH بر راندمان حذف نیترات تأثیر گذار بوده است. همچنین، نتایج آنالیز تأثیر pH در فرایند الکتروفنتون نیز بیانگر معنی دار بودن اثر این پارامتر در حذف نیترات بود ($P = 0/016$, $F = 4/33$).

تأثیر تغییرات ولتاژ جریان

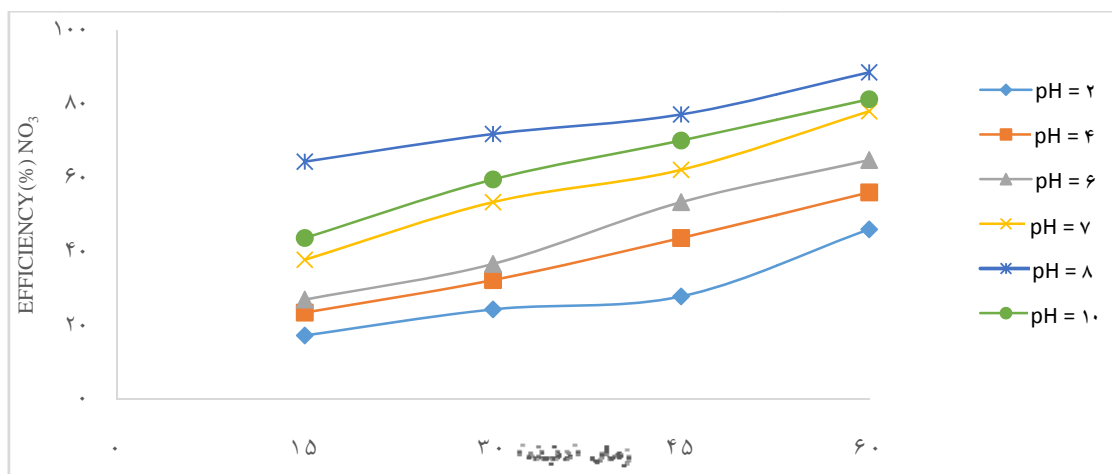
نتایج حاصل از تأثیر تغییرات شدت ولتاژ جریان (10، 20 و 30 ولت) در حذف نیترات در فرایندهای

ابتدا با تنظیم pH آب ورودی در دامنه 2 تا 10 با افزودن اسید سولفوریک 1 نرمال و سود 1 مولار و غلظت ثابت نیترات (100 میلی گرم در لیتر) در ولتاژ 30 ولت و قرار دادن الکترودهای آهن، بهره برداری از راکتور آغاز شد و با انجام نمونه برداری در زمان های مختلف (5 تا 60 دقیقه) به فاصله زمانی 10 دقیقه، مقدار نیترات در آب تصفیه شده تعیین شد.

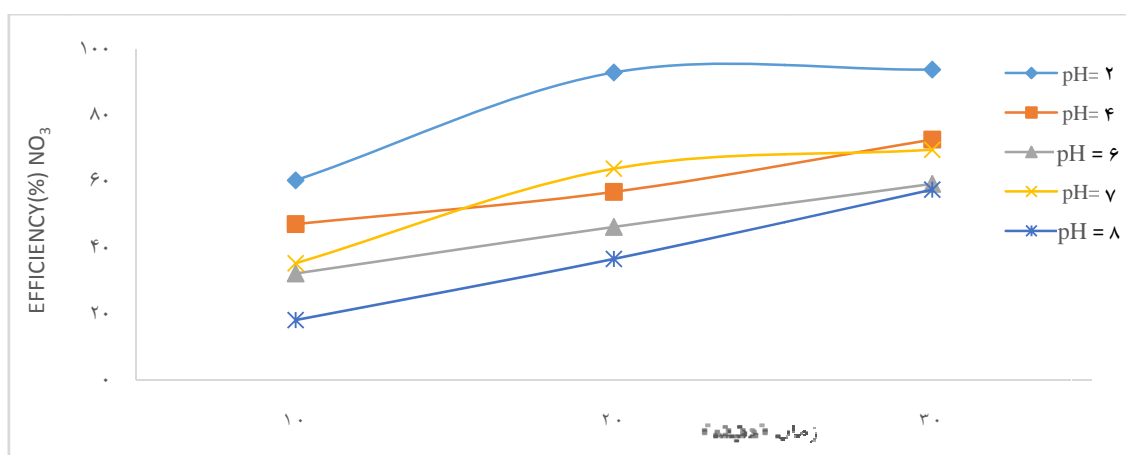
در تمامی آزمایش ها از نیترات پتاسیم با درصد خلوص 100 جهت تهیه محلول استوک نیترات استفاده گردید. نمونه برداری با استفاده از پیپت تمیز با حجم 10 میلی لیتر و از عمق 7 سانتی متری راکتور انجام گرفت. در ادامه و پس از مشخص شدن pH بهینه، در غلظت اولیه نیترات 100 میلی گرم در لیتر تغییر ولتاژ جریان در دامنه 10 تا 30 ولت مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت و پس از مشخص شدن مقدار جریان و pH بهینه غلظت های مختلف از نیترات در دامنه 100 تا 1000 میلی گرم در لیتر (23-21) به آب اضافه شد و به صورت مجزا در زمان های مختلف نمونه برداری از آب انجام شد و مقدار نیترات آب به منظور تعیین کارایی فرایند در حذف مقادیر مختلف نیترات بررسی شد.

در مرحله دوم و در حین استفاده از فرایند الکتروفنتون، نخست با اضافه نمودن نیترات و پراکسید هیدروژن به ترتیب در مقادیر 100 میلی گرم در لیتر و 5 میلی لیتر در لیتر، تأثیر تغییرات pH در محدوده 2 تا 10 در حذف نیترات در زمان های مختلف بهره برداری از فرایند و در شدت جریان 30 ولت بررسی شد. در ادامه تأثیر مقادیر مختلف پراکسید هیدروژن (1 تا 10 میلی لیتر در لیتر) در مقادیر pH بهینه، غلظت نیترات 100 میلی گرم در لیتر و شدت جریان 30 ولت مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر شدت جریان در مقادیر 10 تا 30 ولت در حذف غلظت اولیه 100 میلی گرم در لیتر نیترات و شرایط بهینه بهره برداری مشخص گردید. در ادامه نیز در شرایط بهینه بهره برداری، کارایی فرایند در حذف غلظت های مختلف نیترات مشخص گردید.

کلیه مراحل انجام آزمایش در دمای اتاق انجام شد و میانگین 3 بار آزمایش در هر مرحله گزارش گردید. اندازه گیری نیترات با استفاده از روش کدورت سنجی بر اساس



نمودار شماره ۱: تأثیر تغییرات pH محیط در حذف نیترات در فرایند الکتروکواگولاسیون (غلظت نیترات = ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ولتاژ = ۳۰ ولت)



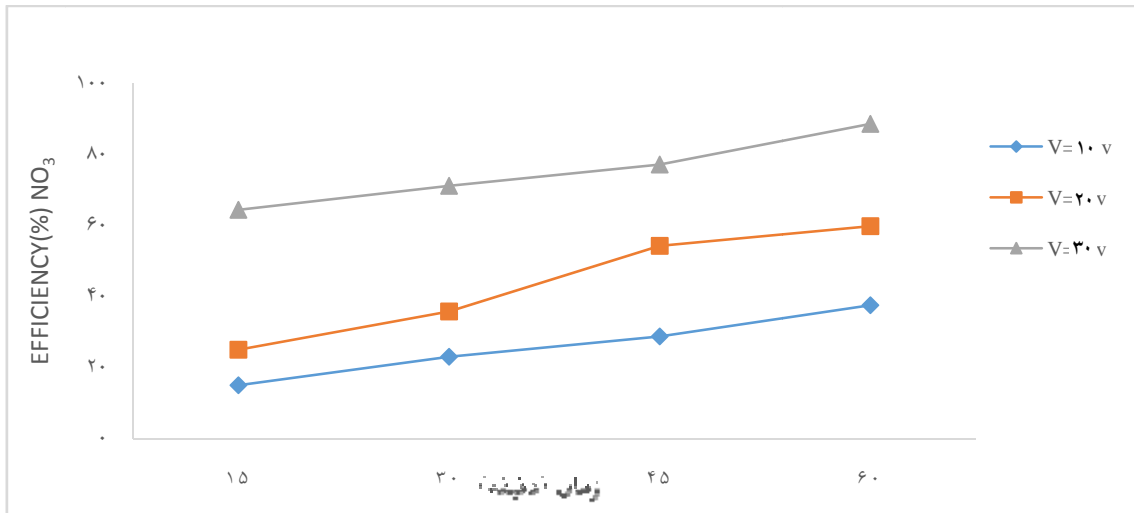
نمودار شماره ۲: تأثیر تغییرات pH محیط در حذف نیترات در فرایند الکتروفنتون (غلظت نیترات = ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ولتاژ = ۳۰ ولت، غلظت هیدروژن پراکسید = ۵ میلی لیتر در لیتر)

حذف نیترات اختلاف معنی دار وجود داشت ($F = 23/92$ ، $P < 0/001$) اما در فرایند الکتروفنتون بین تغییرات شدت ولتاژ و میزان حذف نیترات اختلاف معنی داری مشاهده نشد ($P = 0/85$ ، $F = 3/817$).

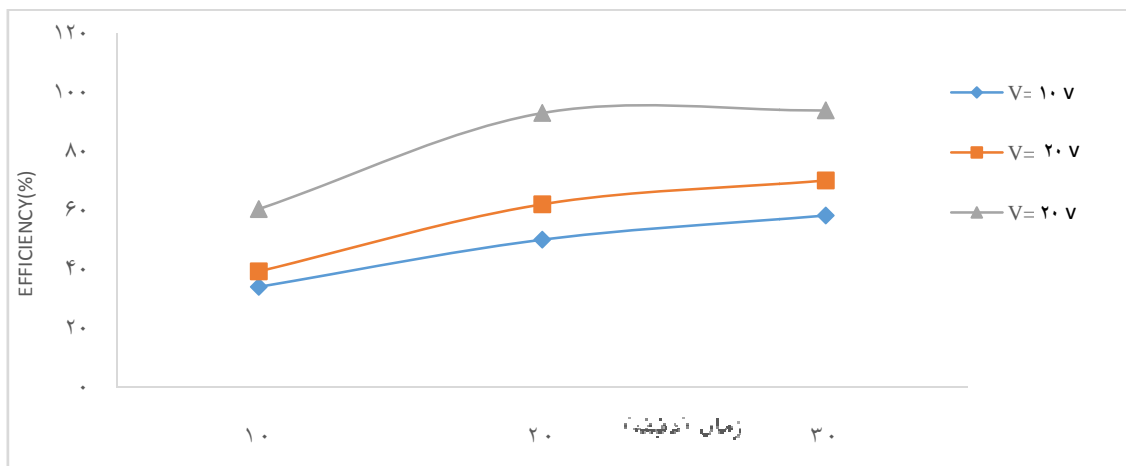
تأثیر تغییرات غلظت هیدروژن پراکسید در حذف نیترات در فرایند الکتروفنتون

تأثیر تغییرات غلظت های مختلف هیدروژن پراکسید در حذف نیترات در فرایند الکتروفنتون در نمودار شماره ۵ نشان داده شده است. در این مرحله از انجام آزمایشها در غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ولتاژ ۳۰ ولت و pH بهینه، مقادیر متفاوت پراکسید هیدروژن در دامنه

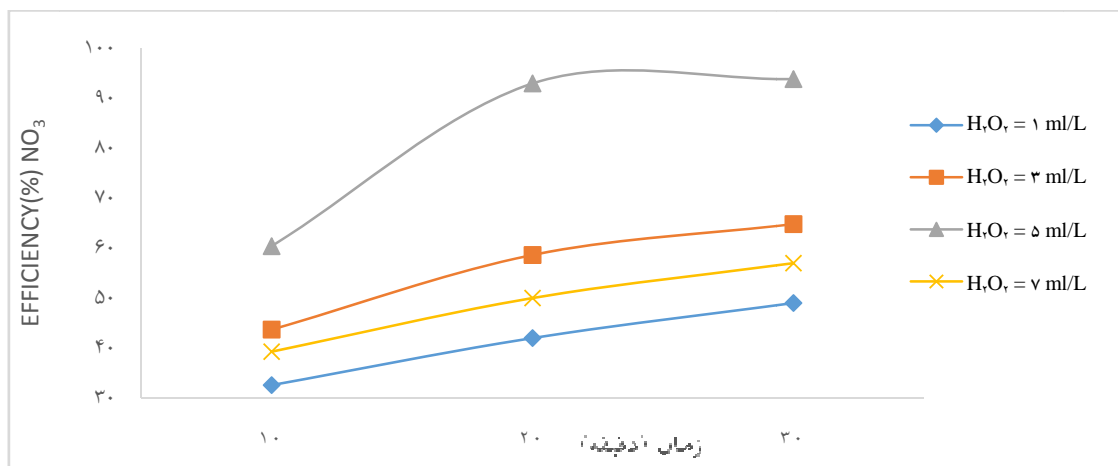
الکتروکواگولاسیون (نمودار شماره ۳) و الکتروفنتون (نمودار شماره ۴)، در غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و pH بهینه نشان داده شده است. نتایج ارائه شده در نمودار شماره ۳ بیانگر آن است که در فرایند الکتروکواگولاسیون ۳۸ و ۸۸ درصد نیترات در زمان ۶۰ دقیقه به ترتیب در حین بهره برداری از راکتور به ترتیب در شدت جریان ۱۰ و ۳۰ ولت مشاهده شد. در فرایند الکتروفنتون نیز نتایج از تأثیر تغییرات شدت ولتاژ جریان در حذف نیترات حکایت داشت. در این شرایط نیز مقدار حذف نیترات به ترتیب در شدت های جریان ۳۰ و ۱۰ ولت به میزان ۹۴ و ۵۸ درصد در زمان واکنش ۳۰ دقیقه بود. نتایج آنالیز آماری در این زمینه حاکی از آن بود که در فرایند الکتروکواگولاسیون بین تغییرات شدت ولتاژ و میزان



نمودار شماره ۳: تأثیر تغییرات ولتاژ بر راندمان حذف نیترات در فرایند الکتروکواگولاسیون (غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH = ۸)



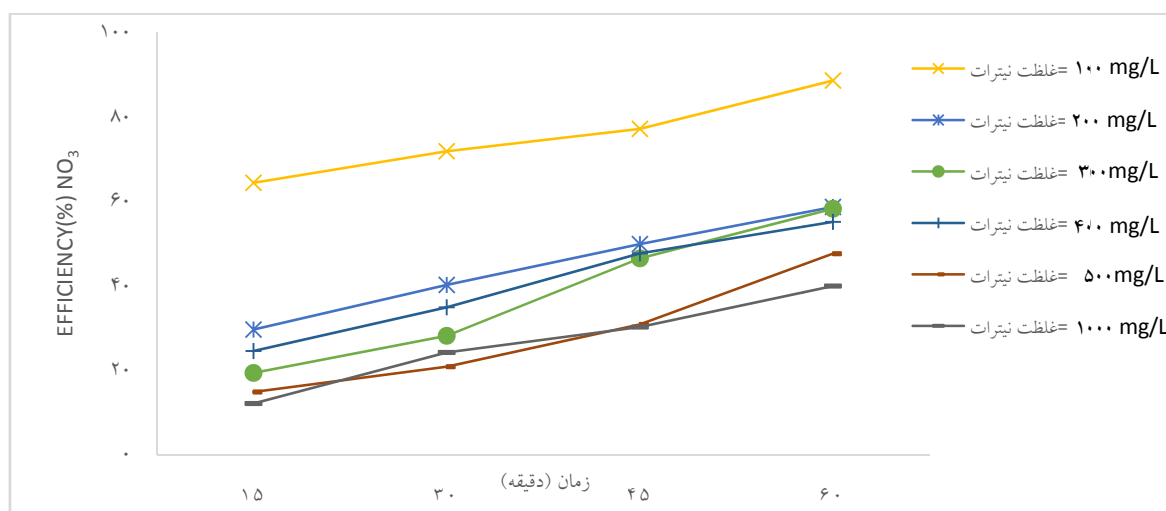
نمودار شماره ۴: تأثیر تغییرات ولتاژ بر راندمان حذف نیترات در فرایند الکتروفنتون (غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH = ۲ و غلظت هیدروژن پراکسید ۵ میلی لیتر بر لیتر)



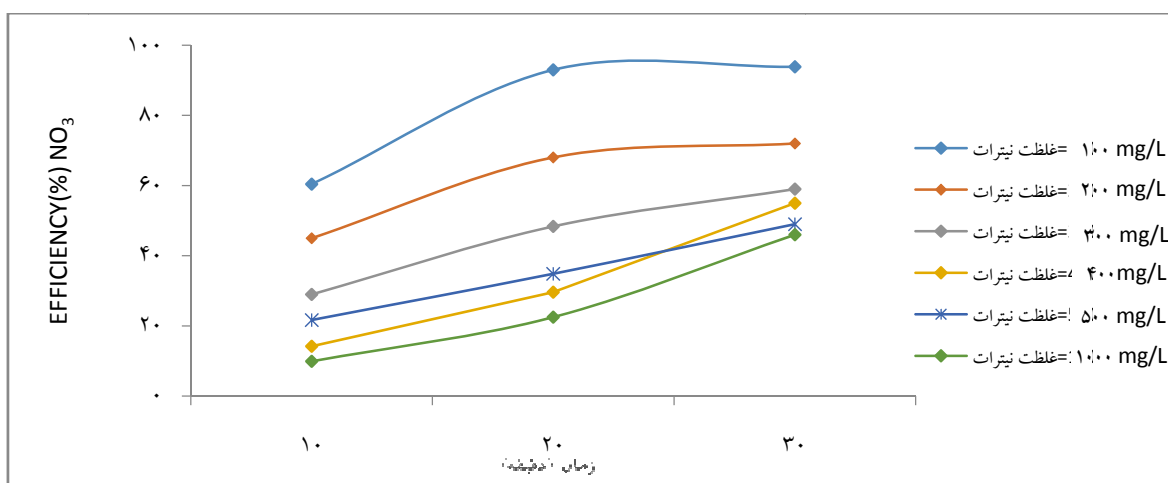
نمودار شماره ۵: تأثیر تغییرات غلظت هیدروژن پراکسید بر راندمان حذف نیترات در فرایند الکتروفنتون (غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH = ۲ و ولتاژ ۳۰ ولت)

۱ تا ۷ میلی لیتر در لیتر مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این مرحله از انجام این پژوهش بیانگر آن بود که غلظت پراکسید هیدروژن بر انجام فرایند تأثیرگذار بود و با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از ۱ به ۵ میلی لیتر در لیتر، راندمان حذف نیترات افزایش یافت و از ۵۵ درصد به ۹۴ درصد رسید. همچنین با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن به بیش از ۵ میلی لیتر در لیتر راندمان حذف به طور مجدد کاهش یافت و به کمتر از ۵۰ درصد در غلظت ۷ میلی لیتر در لیتر رسید. نتایج آنالیز آماری نیز تأثیرگذاری غلظت ماده اکسیدکننده را در میزان حذف نیترات نشان داد ($P < 0/05$).

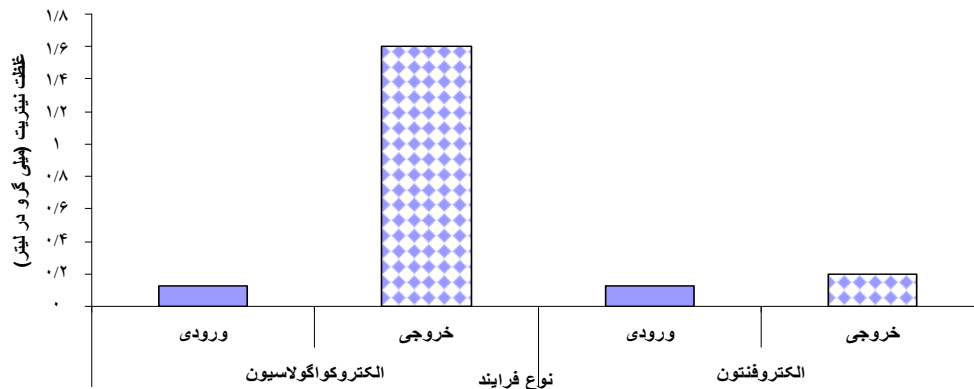
تأثیر تغییرات غلظت اولیه نیترات بر حذف نیترات
تأثیر تغییرات غلظت اولیه نیترات (۱۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر) بر حذف نیترات در فرایندهای الکتروکواگولاسیون و الکتروفنتون در شرایط بهینه بهره‌برداری، در نمودارهای شماره ۶ و ۷ نشان داده شده است. نتایج ارائه شده در این زمینه بیانگر آن بود که در هر دو فرایند مذکور با افزایش غلظت اولیه نیترات، راندمان حذف این آلاینده کاهش یافت. در فرایند الکتروکواگولاسیون (نمودار شماره ۶) در غلظت‌های اولیه ۱۰۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر و در شرایط بهینه بهره‌برداری ۷ راندمان حذف نیترات به ترتیب ۸۸ و ۴۲ درصد بوده است. در



نمودار شماره ۶: تأثیر تغییرات غلظت اولیه نیترات بر راندمان حذف در فرایند الکتروکواگولاسیون (غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر، $pH = 8$ ، ولتاژ ۳۰ ولت)



نمودار شماره ۷: تأثیر تغییرات غلظت اولیه نیترات بر راندمان حذف نیترات در فرایند الکتروفنتون (غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر، $pH = 2$ ، ولتاژ ۳۰ ولت و غلظت هیدروژن پراکسید ۵ میلی لیتر در لیتر)



نمودار شماره ۸: تغییرات مقدار نیتريت در ورودی و خروجی فرایندهای الکتروکواگولاسیون و الکتروفنتون در شرایط بهینه بهره‌برداری

فرایند الکتروفنتون نیز که نتایج آن در نمودار شماره ۷ نشان داده شده است در غلظت‌های اولیه ۱۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف نیترات به ترتیب به ۹۴ و ۴۸ درصد رسید.

غلظت نیتريت توليدي

نتایج تأثیر فرایندهای الکتروکواگولاسیون و الکتروفنتون در تولید نیتريت به عنوان یکی از محصولات واسطه‌ای در نمودار شماره ۸ بیانگر آن است که غلظت نیتريت از ۰/۱۳ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب به ۱/۶ و ۰/۲ میلی‌گرم در لیتر در فرایندهای الکتروکواگولاسیون و الکتروفنتون در شرایط بهینه بهره‌برداری افزایش یافته است.

بحث

pH محیط یکی از عوامل کلیدی و مؤثر در واکنش‌های شیمیایی و بیوشیمیایی است. نتایج مطالعات صورت گرفته در این زمینه نشان می‌دهد که تأثیر pH اولیه محیط بسته به نوع فرایند مورد استفاده و نوع آلاینده بسیار متفاوت است (۱۰-۱۱). نتایج آزمایش‌ها حاکی از آن است که تغییرات pH محیط در حذف نیترات در هر دو فرایند تأثیرگذار بوده است. به طوری که بالاترین مقدار حذف نیترات در فرایند الکتروفنتون در محیط با pH اسیدی و در فرایند الکتروکواگولاسیون در pH قلیایی مشاهده شده است. بالا بودن کارکرد فرایند

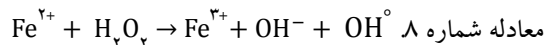
در فرایند فنتون و الکتروفنتون واکنش زیر رخ می‌دهد:

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + OH^- + 2H_2O$$

معادله شماره ۴. همان‌طور که واکنش نشان می‌دهد برای پیشبرد بهتر فرایندهای فنتون و اجرای مؤثر، حضور یون هیدروژن (H^+) ضروری به نظر می‌رسد تا بتواند هیدروژن پراکسید را تخریب نماید و بالاترین غلظت یون هیدروکسید (OH^-) را تولید کند. بنابراین انتظار می‌رود فرایند الکتروفنتون در pH اسیدی دارای بالاترین راندمان حذف نیترات باشد. همچنین در بخش اسیدی محلول یون فرو بیشتر است. ضمن آن که در این حالت قدرت اکسیدکنندگی رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد (۲۰).

در فرایند الکتروفنتون نیز که نتایج آن در نمودار شماره ۷ نشان داده شده است در غلظت‌های اولیه ۱۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف نیترات به ترتیب به ۹۴ و ۴۸ درصد رسید.

در روش دوم که به روش غیر مستقیم معروف است از یون آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) و هیدروژن پراکسید جهت تولید رادیکال هیدروکسیل مطابق معادله شماره ۸ استفاده می‌شود.



همچنین نتایج مطالعه اخیر بیانگر آن بود که سرعت انجام واکنش با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن به بیش از ۵ میلی‌لیتر در لیتر کاهش یافت. در این حالت غلظت بالای ماده اکسیدکننده منجر به تولید بیشتر رادیکال پراکسید می‌شود که می‌تواند به عنوان رادیکال اسکاونجر عمل نماید و منجر به حذف رادیکال هیدروکسیل شود (۳۰).

تأثیر غلظت اولیه نیترا بر میزان حذف آن در هر دو فرایند الکتروکواگولاسیون و الکتروفتون بیانگر تأثیر گذاری غلظت اولیه نیترا در میزان حذف آن بود (نمودارهای شماره ۶ و ۷). مهم‌ترین دلایل این تأثیر گذاری را می‌توان چنین بیان کرد که در فرایند الکتروکواگولاسیون با افزایش مقدار آلاینده به میزان بیشتری از کواگولانت احتیاج است. بنابراین با توجه به این که غلظت‌های مختلف نیترا در شرایط یکسان محیطی وارد راکتور می‌شوند و از سوی دیگر میزان انرژی و به تبع آن مقدار ماده منعقدکننده تولید شده ثابت است، بنابراین با افزایش غلظت اولیه نیترا راندمان حذف کاهش پیدا کند. همچنین با افزایش غلظت اولیه نیترا، مدت زمان لازم برای رسیدن به راندمان یکسان در غلظت‌های مختلف افزایش می‌یابد که منجر به افزایش حجم مخازن و تحمیل هزینه‌های اجرایی فرایند است (۳۳-۳۱).

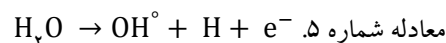
در پژوهش اخیر، حذف نیترا با استفاده از دو فرایند الکتروکواگولاسیون و الکتروفتون با تعیین تأثیر فاکتورهای بهره‌برداری مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج به شرح ذیل می‌باشد.

کارایی فرایند الکتروکواگولاسیون با الکترو آهن در حذف نیترا به عوامل محیطی و پارامترهای بهره‌برداری از جمله pH، شدت ولتاژ جریان، زمان تماس و غلظت اولیه نیترا بستگی دارد. در بهترین شرایط بهره‌برداری در این فرایند یعنی $pH = 8$ ، شدت ولتاژ ۳۰ ولت و زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف

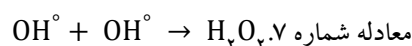
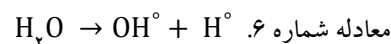
نتایج فرایند الکتروفتون در این مطالعه بیانگر آن است که pH محیط واکنش، تأثیر بسیار زیادی در سرعت واکنش و تجزیه نیترا دارد. در مطالعه‌ای که توسط Zhou و همکاران صورت گرفت راندمان حذف متیل رد توسط فرایند الکتروفتون بررسی شد. بیشترین مقدار (نزدیک به ۸۰ درصد) حذف این آلاینده در $pH = 3$ و پایین‌ترین مقدار آن در $pH = 5$ (حدود ۵۰ درصد) رخ داد (۲۵).

یکی دیگر از پارامترهای مؤثر در فرایندهای الکتروشیمیایی شدت ولتاژ جریان می‌باشد. نتایج این مرحله از انجام آزمایشات بیانگر آن بود که در هر دو فرایند مورد مطالعه، با افزایش شدت ولتاژ جریان راندمان حذف نیترا، افزایش یافت. مهم‌ترین دلیل حذف بیشتر نیترا با افزایش شدت ولتاژ جریان را می‌توان به افزایش مقدار آهن اکسید شده در فرایند الکتروشیمیایی و تولید مقادیر بیشتر رسوبات و لخته‌های هیدروکسید $Fe(OH)_3$ جهت حذف آلاینده‌ها نسبت داد (۱۸). به علاوه با افزایش ولتاژ جریان، دانسیته‌های جناب‌های تشکیل شده طی فرایند افزایش می‌یابد و اندازه آن‌ها کاهش می‌یابد که این امر حذف سریع‌تر و بیشتر آلاینده‌ها را به دنبال خواهد داشت (۸).

تولید رادیکال‌های اکسیدکننده از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته از جمله فرایندهای فتون است که به سرعت با آلاینده‌ها واکنش می‌دهد و آن‌ها را به عوامل بی‌خطر یا کم‌خطر مانند دی‌اکسید کربن، آب و مواد معدنی تبدیل می‌کنند (۳۰-۲۶). در فرایند الکتروشیمیایی رادیکال هیدروکسیل به ۲ روش تولید می‌شود. در روش اول که به روش مستقیم معروف است از طریق واکنش‌هایی که در سطح آند رخ می‌دهد رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود.



در این حالت، ضمن تجزیه آب یون‌های OH آزاد می‌شود و با واکنش دو یون هیدروکسیل هیدروژن پراکسید حاصل می‌شود (معادلات شماره ۶ و ۷).



الکتروکواگولاسیون (۱/۶ میلی گرم در لیتر) بود. در نهایت، فرایند الکتروفنتون در مدت زمان کمتر (۳۰ دقیقه) کارایی بیشتری در حذف نیترات در مقایسه با فرایند الکتروکواگولاسیون داشت. هر چند بررسی‌های لازم در خصوص صرفه اقتصادی در سیستم باید در مطالعات بعدی مورد توجه قرار گیرد.

سپاسگزاری

پژوهش اخیر با استفاده از منابع مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به انجام رسیده است که نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت محترم کمال تشکر را دارند.

References

- Vasiliadou IA, Karanasios KA, Pavlou S, Vayenas DV. Experimental and modelling study of drinking water hydrogenotrophic denitrification in packed-bed reactors. *J Hazard Mater* 2009; 165(1-3): 812-24.
- Zhang Z, Lei Z, He X, Zhang Z, Yang Y, Sugiura N. Nitrate removal by *Thiobacillus denitrificans* immobilized on poly(vinyl alcohol) carriers. *J Hazard Mater* 2009; 163(2-3): 1090-5.
- Sanchez I, Fernandez N, Amils R, Sanz JL. Assessment of the addition of *Thiobacillus denitrificans* and *Thiomicrospira denitrificans* to chemolithoautotrophic denitrifying bioreactors. *Int Microbiol* 2008; 11(3): 179-84.
- Wang H, Qu J. Combined bioelectrochemical and sulfur autotrophic denitrification for drinking water treatment. *Water Res* 2003; 37(15): 3767-75.
- World Health Organization. Guidelines for Drinking-water Quality: Recommendations. Geneva, Switzerland: World Health Organization; 1993.
- Noworyta A, Koziol T, Trusek-Holownia A. A system for cleaning condensates containing ammonium nitrate by the reverse osmosis method. *Desalination* 2003; 156(1-3): 397-402.
- Samatya S, Kabay N, Yuksel U, Arda M, Yuksel M. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. *Reactive and Functional Polymers* 2006; 66(11): 1206-14.
- Elmidaoui A, Elhannouni F, Menkouchi Sahli MA, Chay L, Elabbassi H, Hafsi M, et al. Pollution of nitrate in Moroccan ground water: removal by electro dialysis. *Desalination* 2001; 136(1-3): 325-32.
- Zongo I, Leclerc JP, Maïga HA, Wéthé J, Lapique F. Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes. *Separation and Purification Technology* 2009; 66(1): 159-66.
- Sierra-Alvarez R, Beristain-Cardoso R, Salazar M, Gomez J, Razo-Flores E, Field JA. Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment. *Water Res* 2007; 41(6): 1253-62.
- Emamjomeh MM, Sivakumar M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *J Environ Manage* 2009; 90(5): 1663-79.
- Boroski M, Rodrigues AC, Garcia JC, Sampaio LC, Nozaki J, Hioka N. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. *J Hazard Mater* 2009; 162(1): 448-54.
- Solak M, Kilic M, Huseyin Y, Sencan A. Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: comparison of electrode materials and electrode connection systems. *J Hazard Mater* 2009; 172(1): 345-52.
- Malakootian M, Mansoorian HJ, Moosazadeh M. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water. *Desalination* 2010; 124(1-3): 325-32.

نیترات به ۸۸ درصد (حدود ۱۵ میلی گرم در لیتر) رسید که کمتر از مقادیر استاندارد بود. کارایی فرایند الکتروفنتون با الکتروکواگولاسیون نیز در حذف نیترات به عوامل محیطی و پارامترهای بهره‌برداری از جمله pH، شدت ولتاژ جریان، زمان تماس، غلظت پراکسید هیدروژن و غلظت اولیه نیترات بستگی دارد. در بهترین شرایط بهره‌برداری یعنی pH = ۲، شدت ولتاژ ۳۰ ولت، ۵ میلی لیتر در لیتر ماده اکسیدکننده، زمان تماس ۳۰ دقیقه و غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر راندمان حذف نیترات به ۹۴ درصد (۷ میلی گرم در لیتر) رسید که کمتر از مقادیر استاندارد نیترات بود. غلظت نیتريت تولیدشده در فرایند الکتروفنتون (۰/۲ میلی گرم در لیتر) کمتر از مقدار تولیدشده در فرایند

- 255(1-3): 67-71.
15. Wan W, Pepping TJ, Banerji T, Chaudhari S, Giammar DE. Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation. *Water Res* 2011; 45(1): 384-92.
 16. Lu X, Li M, Tang C, Feng C, Liu X. Electrochemical depassivation for recovering Fe(0) reactivity by Cr(VI) removal with a permeable reactive barrier system. *J Hazard Mater* 2012; 213-214: 355-60.
 17. Lacasa E, Canizares P, Saez C, Fernandez FJ, Rodrigo MA. Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal* 2011; 171(3): 1012-7.
 18. El-Shazly AH, Al-Zahrani AA, Al-Shahrani SS. Improvement of NO₃-Removal from Wastewater by Using Batch Electrocoagulation Unit with Vertical Monopolar Aluminum Electrodes. *Int J Electrochem Sci* 2011; 6: 4141-9.
 19. Seid Mohammadi A, Movahedian Attar H. p-Chlorophenol Oxidation in Industrial Effluent by Ultrasonic/Fenton Technology. *Journal of Water & Wastewater* 2011; 22(80): 43-9. (Persian).
 20. Virkutyte J, Jegatheesan V. Electro-Fenton, hydrogenotrophic and Fe²⁺ ions mediated TOC and nitrate removal from aquaculture system: different experimental strategies. *Bioresour Technol* 2009; 100(7): 2189-97.
 21. Seid Mohammadi A, Movahedian H, Nikaeen M. Drinking water denitrification with autotrophic denitrifying bacteria in a fluidized bed bioreactor (FBBR). *Fresen Environ Bull* 2011; 20(9): 2427-34.
 22. Zhang TC, Lampe DG. Sulfur: limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments. *Water Research* 1999; 33(3): 599-608.
 23. Kim HR, Lee IS, Bae JH. Performance of a sulphur-utilizing fluidized bed reactor for post-denitrification. *Process Biochemistry* 2004; 39(11): 1591-7.
 24. Yavuz Y. EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater. *Separation and Purification Technology* 2007; 53(1): 135-40.
 25. Zhou M, Yu Q, Lei L, Barton G. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Separation and Purification Technology* 2007; 57(2): 380-7.
 26. Liu XW, Sun XF, Li DB, Li WW, Huang YX, Sheng GP, et al. Anodic Fenton process assisted by a microbial fuel cell for enhanced degradation of organic pollutants. *Water Res* 2012; 46(14): 4371-8.
 27. Chavalparit O, Ongwandee M. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. *J Environ Sci (China)* 2009; 21(11): 1491-6.
 28. Ratna KP, Chaudhari S, Khilar KC, Mahajan SP. Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere* 2004; 55(9): 1245-52.
 29. Panizza, M, Cerisola, G. Electrochemical generation of H₂O₂ in low ionic strength media on gas diffusion cathode fed with air. *Electrochimica Acta* 2008; 54(2): 876-8.
 30. Butler E, Hung YT, Yeh RY, Al Ahmad MS. Electrocoagulation in Wastewater Treatment. *Water* 2011; 3: 495-525.
 31. Movahedian H, Mohammadi AM, Assadi A. Comparison of different advanced oxidation processes degrading p-chlorophenol in aqueous solution. *Iran J Environ Health Sci Eng* 2009; 6(3): 153-60.
 32. Mook WT, Chakrabarti MH, Aroua MK, Khan GMA, Ali BS, Islam MS, et al. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review. *Desalination* 2012; 285(0): 1-13.
 33. Pimentel M, Oturan N, Dezotti M, Oturan MA. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008; 83(1-2): 140-9.