دوازدهمین کنگره علوم خاک ایران
تبریز، 12 الی 14 شهریور 1390
(فن‌آوری های نوین در علوم خاک)

حذف نیترات از آب های زیر زمینی با استفاده از نانو آهن صفر ظرفیت (NZVI)

علی چمن نژادیان[1]، عبدالامیر معزّی[2]، روح‌اله کامرانی[3]

1و3-دانشجوان کارشناسی ارشد خاک شناسی دانشگاه شهید چمران اهواز و دانشگاه تهران
2- استادیار و عضو هیئت علمی دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز

Chamannejadian@gmail.com

چکیده

آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به نیترات در چند دهه ی اخیر به دلیل فعالیت های صنعتی ، شهری و کشاورزی افزایش یافته است. در این تحقیق نانو ذرات آهن صفر ظرفیت (NZVI[1]) به روشهای احیای شیمیایی با بوروهیدرید سدیم ($NaBH_4$) سنتز گردید و توانایی آن در احیای نیترات، در pH های متفاوت و در غلظت‌های اولیه متفاوت نیترات بررسی شد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که NZVI توانای زیادی در احیای نیترات دارد، بخصوص در pH های بین 2 تا 4 و غلظت‌های اولیه پایین تر نیترات، تاثیر بیشتری مشاهده گردید.

کلمات کلیدی: احیای شیمیایی، احیای نیترات، آب‌های زیر زمینی، NZVI

مقدمه

نانوتکنولوژی[2] علمی است که جنبه های مختلفی از زندگی بشری، از داروسازی تا صنعت را در بر می‌گیرد. یکی از کاربردهای نانوتکنولوژی از بین بردن آلودگی های آبهای زیر زمینی است. بیشتر مسائل مربوط به کیفیت آبهای زیر زمینی به دلیل، بهره برداری بیش از حد یا ترکیبی از این دو می باشد. آبهای زیرزمینی از ذخایر مهم آب در طبیعت هستند که از طریق حفر چاه های عمیق و نیمه عمیق، چشمه ها و قنوات مورد بهره برداری قرار می گیرند. نجمایی (1368) گزارش کرد که حدودً 97 درصد از کل آبهای شیرین کره زمین به صورت آبهای زیرزمینی ذخیره شده است و فقط 3 درصد آن را آبهای سطحی تشکیل می دهد. سلیم (2004) گزارش کرد که با وجود اینکه کیفیت آب های زیر زمینی به آهستگی پایین می آید اما یقیناً در همه جا اتفاق می افتد. در بخش صنعت و شهری انباشته شدن فاضلابهای تصفیه نشده در چاه ها یکی از دلایل اصلی آلودگی آبهای زیر زمینی می باشد. هفر (2008) گزارش کرد که در بخش کشاورزی سالانه حدود 98 میلیون تن از انواع کودهای نیتروژنه در جهان به دلیل ارزان بودن، سهولت تهیه و بالا بردن کارآیی محصول، به مقدار

[1] - Nano Zero Valent Iron
[2] - Nano technology

زیادی توسط کشاورزان مصرف می‌شود که بخشی از آن از طریق آبهای خروجی از مزارع و نفوذ عمقی به منابع آب سطحی و زیرزمینی وارد می شود.

سلوم و سوارز (2008) گزارش کردند که یون نیترات محلول در آب و غیر سمی است، اما احیای آن به نیتریت می تواند خطرات بهداشتی جدی برای انسان‌ها ایجاد نماید. ژیان و همکاران (2008) بیان داشتند که از جمله مهمترین عوارض زیادی نیترات در انسان می‌توان به سندرم کودک آبی و سرطان معده اشاره کرد.

مطالعات زیادی، آلودگی آبهای سطحی و زیرزمینی به یون نیترات را در مناطق مختلف کشور نشان داده است. فاریابی و همکاران (1386) میزان غلظت نیترات در آبهای زیرزمینی در دشت باغملک استان خوزستان را 22 میلی‌گرم در لیتر گزارش کردند. نتایج بررسی های لشکری پور و غفوری (1381) بر روی نمونه آبهای زیرزمینی در نقاط مختلف شهر مشهد نشان داد که در سال‌های اخیر غلظت نیترات در چاه های آب افزایش یافته و در برخی نقاط به بیش از 50 میلی‌گرم در لیتر رسیده است. این افزایش، بیشتر مربوط به نشت فاضلاب‌های خانگی به داخل آبهای زیرزمینی می باشد. تقوی (1378) با نمونه برداری از 90 حلقه چاه در شهرستان بابل نشان داد که میانگین غلظت نیترات آب 65 حلقه چاه برابر 40/2 میلی گرم در لیتر بوده است. کسایی و همکاران(1388) گزارش مشابهی برای استان اصفهان ارائه دادند.

چوو و همکاران (2000) گزارش کردند که نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی غیر سمی و نامحلولند و به دلیل داشتن ابعاد بسیارکوچک (کمتر از 100 نانومتر) و سطح ویژه زیاد، واکنش پذیری بالایی دارند و به آسانی در کاربردهای درجا استفاده می‌شوند. کاربرد نانو ذرات آهن صفر به عنوان یک عامل احیاء کننده در حذف یون نیترات، حلال‌های کلرینه، آلیفاتیک های هالوژنه ، (VOCS)، آروماتیک های پلی هالوژنه نظیر PCBS ، DDT و آرسنیک مورد توجه و مطالعه زیادی قرار گرفته است.

احیای نیترات (NO_3^-) توسط NZVI

کسایی و همکاران(1388) گزارش نمودند که اندازه ذرات، دما، pH، کاتیونهای مختلف، کاتالیزور، شوری، همزدن و آنیونهای رقیب بر روی احیاء نیترات توسط Fe^o تاثیر می گذارند. بر اساس مطالعات انجام شده، دردماهای50-75 درجه احیاء نیترات توسط ذرات نانو آهن صفرظرفیتی تسریع می شود. واکنش بین ذرات نانو آهن صفرظرفیتی با یون نیترات یک واکنش اکسیداسیون و احیاء است. در این واکنش Fe^o به Fe^{+2} و NO_3^- به NH^{4+} یا N_2 تبدیل می شود. برای تنظیم pH از اسید استیک 0/20 مولار استفاده کردیم. واکنش احیای نیترات با NZVI در زیر آمده است(واکنش 1و2):

$$NO_3^- + 4Fe^o + 10H^+ \rightarrow 4Fe^{+2} + NH_4^+ + 3H_2O \quad [1]$$

$$2NO_3^- + 5Fe^o + 12H^+ \rightarrow 5Fe^{+2} + N_2 + 6H_2O \quad [2]$$

اساس استفاده عملی از نانو ذرات آهن صفر ظرفیت بر این اصل استوار است که وقتی اکسیدهای 2^+ و 3^+ ظرفیت آهن تشکیل می دهند باعث احیای ترکیبات دیگر آلی و نیز ترکیبات ناخالص معدنی می شوند. یعنی آهن به عنوان یک الکترون دهنده عمل می کند. در این مطالعه هدف ساخته نانو ذرات آهن صفر ظرفیت به منظور حذف آلودگی های یونهای نیتراتی و بررسی تاثیر pH و غلظت اولیه نیترات بر راندمان فعالیت این نانو ذرات است.

مواد وروشها

روش ساخت ذرات نانو آهن احیای شیمیایی با استفاده از واکنشگر سدیم بور هیدرید به عنوان عامل احیا کننده یون آهن است. نانو ذرات به صورت روزانه و با افزودن قطره قطره محلول بوروهیدرید سدیم($NaBH_4$) 0/16 مولار به محلول کلرید - فریک ($FeCl_3.6H_2O$) 0/1 مولار در دمای محیط، سنتز گردیدند. چون بوروهیدرید سدیم در آب ناپایدار بوده و قدرت احیاء کنندگی خود را سریعا از دست می دهد، پس از آماده سازی محلول بوروهیدرید سدیم به صورت قطره قطره و در شرایط اختلاط شدید در مدت زمان حدود 30 دقیقه به محلول کلرید فریک افزوده گردید. در زمان انجام واکنش درب ظرف واکنش کاملا بسته شده بود تا سنتز نانوذرات در شرایط خلاء صورت گیرد. بوروهیدرید سدیم طبق واکنش (3) با کلرید فریک واکنش داده شد و سبب احیای Fe^{+2} به Fe^{o} می شود.. سپس نانو ذرات آهن صفر ظرفیت به صورت درجا و محلول به محلول آلوده اضافه گردید.

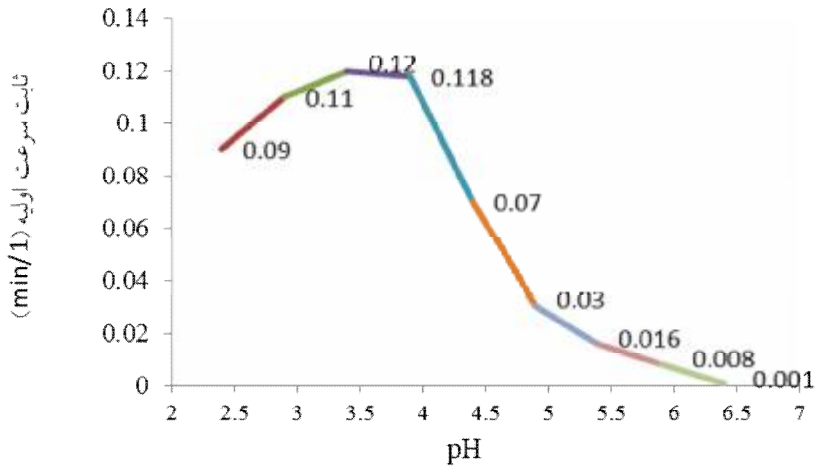
$$2FeCl + 6NaBH4 + 18H_2O \rightarrow 2Fe^{o}_{(S)} + 6B(OH)_3 + 21H_2 + 6NaCl \qquad [۳]$$

اندازه گیری نیترات (NO_3^-)

برای مشخص شدن میزان نیترات حذف شده از محیط آلوده، میزان نیترات باقی مانده در محیط آلوده به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری گردید و اختلاف میان میزان اولیه نیترات (20، 30، 40،50، 60، و 70 mg/L) در محیط آلوده و میزان ثانویه نیترات بعد از اعمال نانو ذرات آهن صفر ظرفیت به عنوان نیترات تغییر فرم داده (احیاء شده یا حذف شده) در نظر گرفته شد.

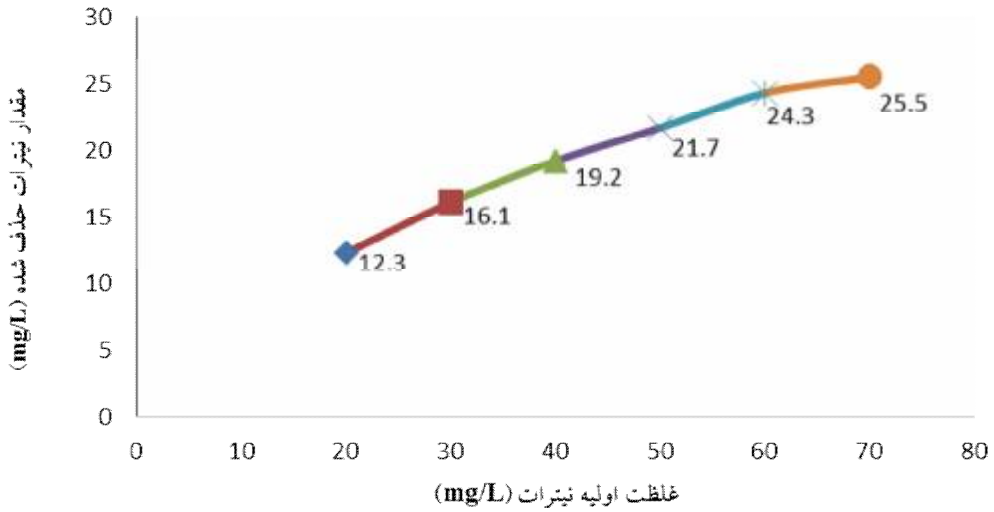
نتایج

نتایج تحقیق نشان داد که NZVI سنتز شده قادر به احیای نیترات اولیه از محیط آلوده تا 61/5 درصد می باشند، که این میزان حذف در این آزمایش در غلظت20میلی گرم بر لیتر نیترات و pH برابر با 4 رخ داد. احیای نیترات توسط نانو ذرات آهن با پارامتر pH اولیه محلول و مقدار اولیه نیترات در محیط همبستگی زیادی داشت، به طوری که بهترین نتیجه در دامنه pH، 2 تا 4 به دست آمد، و با افزایش pH میزان احیای نیترات کاهش یافت(شکل 1).



شکل 1- وابستگی ثابت سرعت اولیه واکنش NZVI به میزان pH

غلظت اولیه نیترات نیز در کارآیی فرآیند احیاء نیترات نقش مهمی دارد. به گونه ی که با استفاده از یک مقدار ثابت از ذرات نانو آهن، میزان حذف نیترات در نمونه با مقدار نیترات کمتر ، بیشتر است (شکل2).



شکل۲- تاثیر غلظت اولیه بر میزان حذف توسط NZVI در pH=4

منابع

کسایی، م، ز،.1388. ساخت ذرات نانوآهن به منظور تصفیه آبهای آلوده به یون نیترات، ششمین کنفرانس زمین شناسی مهندسی و محیط زیست ایران، دانشگاه تربیت مدرس.

Choe, S., Chang, Y. Y., Hwang, K. Y., Khim, J., (2000) Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. Chemosphere 41 (8) 1307-1311.

Boumans, L. J. M., Fraters, Dico, .Van Drecht, Gerard (2005). "Nitrate leaching in agriculture to Upper groundwater in the sandy regions of the Netherlands during the 1992-1995 periods."Netherlands Environmental Assessment Agency 102 (1-3): 225-41.

Huang, Y. H., Zhang, T.C., P.J, Shea & S.D, Comfort (2003). "Effects of Oxide Coating and Selected Cations on Nitrate Reduction by Iron Metal" Journal of Environmental Quality 32:1306-1315.

Kanel, S.R., Manning, B., Charlet, L., Choi, H., (2005). "Removal of Arsenic (III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron", Environ. Sci. Technol., 39, 1291-1298.

Selim, A. S., (2004). Impact of irrigation returnflows on groundwater quality of Roorkee area, India, Ph. D thesis DOH, IIT-Roorkee.

Xiong, Z., Zhao, D., Pan, G. (2008). "Rapid and controlled transformation of nitrate in water and brine by stabilized iron nanoparticles." J Nanopart Res: 9433-9.

نجمایی، م، 1368. "هیدرولوژی مهندسی"، جلد دوم , انتشارات سارا.

شمسایی، ا, 1377. "هیدرولیک جریان آب در محیط های متخلخل" جلد دوم، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف.