

Original article

Evaluation of Direct and Alternating Current Electrochemical Process using Aluminum and Zinc Electrodes in the Nitrate Removal from Aqueous Solutions

Hossein Masoumbeigi^{1,2}Foad Gholami³Seid Ali Yahyapour²Ghader Ghanizadeh^{2,4*}

- 1- Health Research Center, Life Style Institute, Baqiyatallah University of Medical Sciences, Tehran, Iran
- 2- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Baqiyatallah University of Medical Sciences, Tehran, Iran
- 3- Environmental Research Center (ERC), Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran
- 4- Health Management Research Center, Baqiyatallah University of Medical Sciences, Tehran, Iran

*Corresponding author: Ghader Ghanizadeh, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Baqiyatallah University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Email: qanizadeh@yahoo.com

Received: 23 November 2021

Accepted: 06 February 2021

ABSTRACT

Introduction and purpose: Nitrate is one of the most important pollutants in surface and groundwater. The present study aimed to evaluate the effect of different parameters on the performance of the electrical coagulation process in the removal of nitrate from contaminated water.

Methods: This study was conducted based on an experimental design and the statistical community was urban water. A cylindrical batch reactor with aluminum and zinc electrodes (monopolar arrangement) was used to remove 100 mg/L nitrates. The experiments were performed three times in direct and alternating currents using standard methods. Factors of pH, contact time, and weight of electrodes were evaluated, and the results were reported in tables and graphs.

Results: Nitrate removal efficiency (87.4%) was higher in direct current, as compared to that in alternating current (39.1%). The highest nitrate removal efficiency of 87.4% was obtained in direct current, in comparison with 61% for alternating current. As the contact time increased, the pH of the solution increased in two currents, from 7 to 11.21 and 8.47, respectively. Total dissolved solids (TDS) at optimal conditions in alternating and direct current were 79 and 126 mg/L, respectively. After 30 min of settling, the produced sludge was measured as 17.66 and 280 mL/L in direct and alternating current, respectively. The weight of the anode electrode had the greatest decrease in direct current.

Conclusion: The results of this study pointed out that the process of electrical coagulation could reduce the concentration of nitrate to less than the standard. Nitrate removal with the direct current was performed with less energy consumption and cost than alternating current. As a result, the use of optimal conditions increases the process efficiency in the electrochemical removal of nitrate.

Keywords: Aqueous solutions, Direct and alternating current, Electrical coagulation, Nitrate removal, Water treatment

► **Citation:** Masoumbeigi H, Gholami F, Yahyapour SA, Ghanizadeh Gh. Evaluation of Direct and Alternating Current Electrochemical Process using Aluminum and Zinc Electrodes in the Nitrate Removal from Aqueous Solutions. Journal of Health Research in Community. Spring 2022;8(1): 27-38.

مقاله پژوهشی

ارزیابی فرایند الکتروشیمیایی جریان مستقیم و متناوب با الکترودهای آلومینیوم و روی در حذف نیترات از محلول‌های آبی

چکیده

حسین معصوم بیگی^{۱*}
 فواد غلامی^۲
 سید علی یحیی پور^۳
 قادر غنی‌زاده^۴

مقدمه و هدف: نیترات یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های آب‌های سطحی و زیرزمینی است. این مطالعه با هدف ارزیابی تأثیر متغیرهای مختلف بر فرایند انعقاد الکتریکی در حذف نیترات از آب‌های آلوده انجام شد.

روش کار: مطالعه از نوع تجربی و جامعه مطالعه شده آب شهری بود. برای حذف ۱۰۰ میلی گرم در لیتر نیترات از راکتور ناپیوسته استوانه‌ای دارای الکترودهای آلومینیوم و روی (تک قطبی) استفاده شد. آزمایش‌ها با جریان‌های مستقیم و متناوب سه بار تکرار و به روش استاندارد انجام شد. فاکتورهای pH، زمان تماس و وزن الکترودها ارزیابی و نتایج در جدول و نمودار گزارش شد.

یافته‌ها: راندمان حذف نیترات در جریان مستقیم (۸۷/۴ درصد) بیشتر از جریان متناوب (۳۹/۱ درصد) بود. با افزایش زمان تماس، pH محلول در دو جریان افزایش یافت و به ترتیب از ۷ به ۱۱/۲۱ و ۸/۴۷ رسید. کل جامدات محلول (TDS) در شرایط بهینه در جریان متناوب ۷۹ و در جریان مستقیم ۱۲۶ میلی گرم در لیتر بود. لجن تولیدشده در جریان مستقیم و متناوب بعد از ۳۰ دقیقه ته‌نشینی، به ترتیب ۱۷/۶۶ و ۲۸۰ میلی لیتر اندازه‌گیری شد. وزن الکتروود آند در جریان مستقیم بیشترین کاهش را داشت.

نتیجه‌گیری: نتایج تحقیق نشان داد فرایند انعقاد الکتریکی، غلظت نیترات را تا کمتر از حد استاندارد کاهش می‌دهد. حذف نیترات با کمک جریان مستقیم با مصرف انرژی و هزینه کمتری نسبت به جریان متناوب انجام می‌شود. در نتیجه استفاده از شرایط بهینه سبب افزایش کارایی فرایند حذف الکتروشیمیایی نیترات می‌شود.

کلمات کلیدی: انعقاد الکتریکی، تصفیه آب، جریان مستقیم و متناوب، حذف نیترات، محلول‌های آبی

۱. دانشیار، مرکز تحقیقات بهداشت نظامی، پژوهشکده سبک زندگی اسلامی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه‌الله، تهران، ایران
۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بقیه‌الله، تهران، ایران
۳. دانشجوی دکتری، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران
۴. استاد، مرکز تحقیقات مدیریت سلامت، دانشگاه علوم پزشکی بقیه‌الله، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: قادر غنی‌زاده، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بقیه‌الله، تهران، ایران

Email: qanizadeh@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰ / ۰۹ / ۰۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰ / ۱۱ / ۱۷

مقدمه

با افزایش جمعیت و نیاز جامعه به آب سالم، بیشتر کشورهای جهان در تأمین آب آشامیدنی با مشکلاتی مواجه هستند. این

اوقات این روش‌ها معایبی دارند [۱۱-۶]. امروز استفاده از فناوری الکتروشیمیایی (Electrochemical technology) در تصفیه آب و فاضلاب و حفاظت از محیط‌زیست رایج شده است. از بین روش‌های تصفیه الکتروشیمیایی، روش انعقاد الکتروشیمیایی کاربرد زیادی دارد. از مزایای آن قابلیت استفاده برای حذف طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های مختلف موجود در آب و فاضلاب از قبیل نیترات و نیتريت، فلوراید، آرسنیک، فلزات سنگین، ترکیبات آلی، رنگ‌ها، روغن‌ها و اخیراً ترکیبات دارویی است. این روش بر پایه انحلال الکتروشیمیایی یک الکتروود فلزی است که طی یک‌سری واکنش‌های فیزیکوشیمیایی، موجب انعقاد، جذب و ترسیب آلاینده محلول یا کلوییدی می‌شود [۱۳، ۱۲].

با توجه به اهمیت آلاینده‌گی و تأثیرات نامطلوبی که غلظت زیاد نیترات بر سلامت انسان دارد، تا به حال مطالعات گسترده‌ای در داخل یا خارج از کشور در خصوص بررسی کارایی روش‌های مختلف حذف نیترات با هدف تعیین شرایط بهینه و اقتصادی برای هر روش، انجام نشده است. در خصوص روش‌های الکتروشیمیایی که به‌خاطر نقش و تأثیر عوامل مختلف بر فرایند و تنوع الکترودهای استفاده‌شده به‌عنوان یک فناوری، روش کارآمد و امیدبخشی نسبت به روش‌های دیگر است، مطالعات زیادی انجام شده است که در ادامه به بعضی از آن‌ها اشاره می‌شود. البته این تحقیقات هنوز ادامه دارد.

Huang و همکاران در یک راکتور بسته برای حذف نیترات با روش الکتروشیمیایی با استفاده از آلیاژ Cu-Zn به‌عنوان کاتد و Pt-Ti/IrO_۲ به‌عنوان آنود، ترکیب ذرات آهن را با آرایش الکترودها به صورت دو قطبی بررسی کردند. آنان در زمان ۱۰۰ دقیقه نیترات را با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به کمتر از ۱۰ با شدت جریان ۵-۳۰ mA/Cm^۲ کاهش دادند [۱۴].

عباسی و همکاران از یک راکتور با رژیم پیوسته برای حذف آلاینده از فاضلاب به روش الکتروشیمیایی استفاده کردند. در این تحقیق با استفاده از الکترودهای آهن طی ۸۲ دقیقه راندمان حذف ۸۲

وضعیت در کشورهای در حال توسعه حادثتر است. تخلیه و دفع پساب‌ها و فاضلاب‌های حاوی مقدار زیاد نیترات زنگ خطر برای افزایش نیترات در آب‌های زیرزمینی و منابع آب است که آثار مخربی بر محیط‌زیست و سلامت انسان دارد [۱، ۲]. ترکیبات نیتروژن‌دار به‌ویژه نیترات از جمله آلاینده‌های مهمی هستند که از طریق فاضلاب کشاورزی، خانگی و صنایع مختلف به منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی وارد می‌شود [۳]. امروزه آلودگی منابع آب به انواع آلاینده‌ها به‌خصوص نیترات، مشکل اصلی زیست‌محیطی در بسیاری از کشورهای جهان از جمله ایران است [۲].

مصرف و برداشت بی‌رویه آب از منابع آب‌های زیرزمینی و دفع پساب‌ها در بسیاری از شهرهای ایران موجب افزایش بار آلودگی این منابع شده و غلظت آلاینده‌ای مثل نیترات از حداکثر مجاز بیشتر شده است. حداکثر غلظت مجاز نیترات در آب آشامیدنی بر اساس استاندارد سازمان جهانی بهداشت و سازمان حفاظت از محیط‌زیست آمریکا (United States Environmental Protection Agency: USEPA) به ترتیب ۵۰ میلی‌گرم در لیتر برحسب نیترات و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر برحسب نیتروژن است [۴]. در استاندارد ملی ایران با شماره ۱۰۵۳ (تجدیدنظر پنجم)، حداکثر غلظت مجاز نیترات ۵۰ میلی‌گرم در لیتر برحسب نیترات است.

نیترات وضعیتی بسیار متفاوت از سایر آلاینده‌ها دارد؛ به همین دلیل سازمان جهانی بهداشت آن را جزء آلاینده‌هایی قرار داده است که به‌راحتی تصفیه نمی‌شوند. به دلیل اثرات منفی آن توصیه شده است که حضور نیترات در منابع آب بررسی شود [۵]. در صورت استفاده از پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب برای مصارف خاص، ضروری است قبل از تخلیه پساب به منابع آبی، نیترات حذف شود یا از پساب برای تغذیه آب‌های زیرزمینی استفاده شود. با توجه به این اثرات، تا به حال مطالعات زیادی به روش‌های مختلفی برای حذف نیترات از آب تا حد استاندارد طراحی و اجرا شده است؛ تصفیه بیولوژیک، تبادل یونی، فرایندهای غشائی و روش‌های هیبریدی از جمله این روش‌هاست. گاهی

درصدی برای اکسیژن مورد نیاز شیمیایی به دست آمد که نشان دهنده کارآمد بودن نوع واکنش (انعقاد الکتروشیمیایی) است [۱۵]. کرامتی نیارق و همکاران با استفاده از یک راکتور با جریان افقی در فرایند انعقاد الکتريکی پیوسته، تأثیر جریان متناوب و مستقیم را در کارایی فرایند برای حذف نیترات ارزیابی کردند. در این مطالعه تأثیر غلظت اولیه نیترات، سرعت جریان ورودی، چگالی جریان و pH اولیه و شکل و ترتیب الکترودها به همراه تعامل آن‌ها بر راندمان حذف نیترات بررسی شد. نتایج نشان داد حذف نیترات با جریان متناوب کمی کارآمدتر از جریان مستقیم و عمدتاً در کاهش مصرف الکترودها مؤثر است [۱۶].

بسیاری از مطالعات انجام شده و این مطالعه با هدف تعیین شرایط بهینه و نقش عوامل فرایندی انجام شده است که بیشترین تأثیر را دارند و هنوز این مطالعات ادامه دارد. نوآوری‌های این تحقیق استفاده از جریان مستقیم و متناوب برای حذف نیترات، تعیین میزان لجن تولیدی، تغییرات TDS، استفاده از تصاویر SEM الکترودهای Al و Zn و همچنین اندازه‌گیری میزان خوردگی الکترودها در هر دو جریان است. این مطالعه با هدف ارزیابی فرایند الکتروشیمیایی در حذف نیترات از محلول‌های آبی با جریان مستقیم و متناوب انجام شد و طی این تحقیق نقش برخی عوامل مختلف مؤثر بر احیای نیترات و افزایش کارایی راکتور بررسی و شرایط بهینه برای تصفیه مؤثر این آلاینده از آب‌های آلوده تعیین شد.

روش کار

نوع مطالعه

این مطالعه از نوع تجربی آزمایشگاهی است.

جامعه مطالعه شده

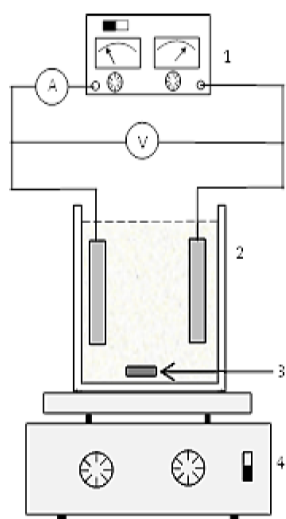
جامعه مطالعه شده آب شهری بود که غلظت نیترات آن در حد

غلظت‌های اولیه مطالعه شده تنظیم شد.

طراحی و آماده‌سازی راکتور ناپیوسته

برای انجام آزمایش‌های فرایند الکتروشیمیایی در شرایط آزمایشگاهی از یک راکتور ناپیوسته استوانه‌ای دو لیتری استفاده شد (شکل ۱). داخل راکتور با توجه به آرایش الکترودها، دو صفحه از الکترودهای آلومینیوم (Al) و روی (Zn) به صورت تک قطبی و در محلول به طور کامل غوطه‌ور استفاده شد. هر آزمایش با سه بار تکرار، در هر نوع از آرایش الکترودها انجام شد. کارایی راکتور با استفاده از جریان مستقیم و متناوب در چهار حالت آرایش الکترودها Al-Al، Al-Zn، Zn-Al، Zn-Zn و Zn-Zn آزمایش شد.

برای ایجاد اختلاط کامل در راکتور به منظور جلوگیری از ایجاد پلاریزاسیون، در زیر راکتور از همزن مغناطیسی (مدل RH B2 ساخت آلمان) استفاده شد. تمامی آزمایش‌ها در دمای آزمایشگاه و با نمونه آب شهری انجام شد. به منظور صرفه‌جویی در مصرف انرژی و ممانعت از افزایش بیش از حد دمای آب و گرم شدن منبع تغذیه جریان (۲۰۰V-۲۰۰V TDGC2 چینی)، ولتاژ ۳۰ ولت (سنجش با ولت‌سنج DT ۷۰۰D AKB) و با توجه به استفاده



شکل ۱: شماتیک کلی راکتور.
۱- منبع تغذیه، ۲- راکتور، ۳- مگنت، ۴- همزن مغناطیسی

میزان حذف نیترات از آب برحسب سطوح گوناگون متغیرهای مستقل تعیین و در قالب جدول و نمودار گزارش شد. از آزمون کروسکال-والیس در هر یک از مقاطع زمانی برای مقایسه عملکرد آرایش‌های مختلف الکترودها استفاده شد.

یافته‌ها

تغییرات pH و زمان تماس بر حذف نیترات

- با افزایش زمان تماس بعد از ۱۸۰ دقیقه، pH محلول در جریان AC از ۷ به ۸/۴۷ افزایش یافت. غلظت نیترات نیز با ۶۱ درصد کاهش، از ۱۰۰ به ۳۹/۱ میلی گرم در لیتر رسید. در جریان DC بعد از ۶۰ دقیقه، pH محلول از ۷ به ۱۱/۲۱ و غلظت نیترات نیز با ۸۷/۴ درصد کاهش، از ۱۰۰ به ۱۲/۶ میلی گرم در لیتر رسید (شکل ۲).

- نتایج آزمون کروسکال-والیس نشان داد در تمام زمان‌های نمونه‌برداری و آزمایش با چهار نوع آرایش الکترودها و برای هر دو جریان مستقیم و متناوب با فاصله اطمینان ۹۵ درصد و در زمان‌های ۹۰ دقیقه ($p=0/947$)، ۱۲۰ دقیقه ($p=0/983$)، ۱۵۰ دقیقه ($p\text{-value}=0/98$) و ۱۸۰ دقیقه ($p=0/871$) تفاوت معنی‌داری در غلظت نیترات باقی‌مانده بین چهار نوع آرایش الکترودی وجود ندارد. در نتیجه با وجود اینکه در تمام زمان‌های تماس، الکترودها Al-Al کمترین باقی‌مانده را به خود اختصاص داده است، ولی غلظت نیترات باقی‌مانده آن با سایر آرایش‌های الکترودها از نظر آماری اختلاف معنی‌داری ندارد (شکل ۳).

تغییرات TDS و میزان لجن ته‌نشین شده

- میزان TDS آب در شرایط بهینه جریان متناوب از ۵۱۴ به ۴۳۵ میلی گرم در لیتر و در شرایط بهینه جریان مستقیم از ۵۴۰ به ۴۱۴ میلی گرم در لیتر کاهش یافت (جدول ۱).

- میزان لجن ته‌نشین شده در شرایط یکسان برای راکتور

از آب شرب در آزمایش‌ها، pH انتخاب و آزمایش‌های لازم انجام شد. دمای نمونه‌ها در طول انجام آزمایش با دماسنج و pH با استفاده از دستگاه pH متر (مدل Mettler Toledo ساخت سوئیس) اندازه‌گیری و ثبت شد.

به علت استاندارد غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر نیترات در آب شرب و لزوم بررسی دقیق‌تر عملکرد راکتور در غلظت‌های بیشتر، غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر انتخاب و در ادامه آزمایش شد. آزمایش‌ها با استفاده از دو نوع جریان الکتریکی مستقیم و متناوب به‌طور جداگانه انجام شد.

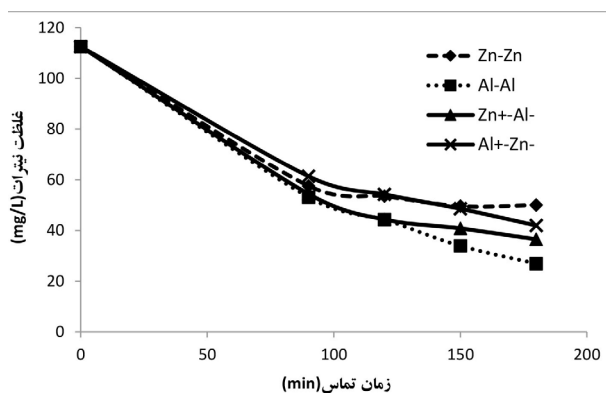
در ادامه، میزان تغییر وزن الکترودها در جریان‌های مستقیم و متناوب (pH ۷، غلظت اولیه نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، الکترودها Al-Al و ولتاژ ۳۰ ولت) اندازه‌گیری شد. در ابتدا و انتهای آزمایش‌های بهینه حذف نیترات SEM الکترودها هم به‌منظور مقایسه تهیه شد. نمونه‌گیری در دقایق ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ در جریان DC و در دقایق ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ در جریان AC انجام شد. هر بار ۱۰ میلی لیتر از راکتور برداشته و بعد از فیلتراسیون بلافاصله غلظت نیترات اندازه‌گیری شد. انتخاب زمان تماس‌ها و ولتاژ بر اساس آزمون‌های اولیه و پایلوت انجام شده، تعیین شد.

اندازه‌گیری نیترات (NO_3^-)

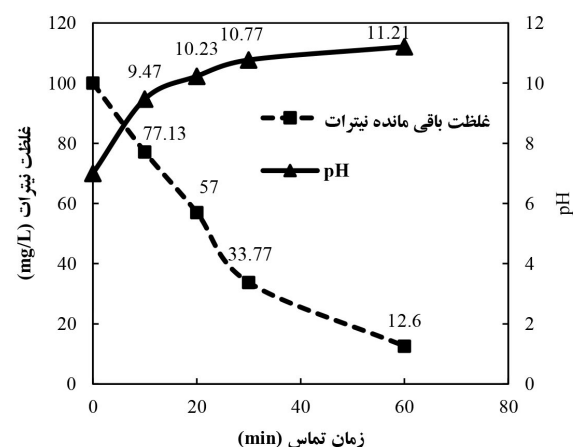
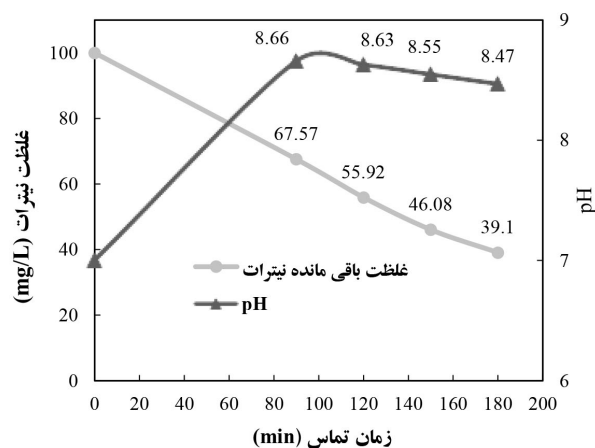
اندازه‌گیری نیترات طبق روش استاندارد (Standard methods for the examination of water and wastewater) انجام (for the examination of water and wastewater) (Method) و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل GENSYS UV-۱۰، ساخت آمریکا) میزان جذب نیترات در طول موج ۲۲۰ و ۲۷۵ نانومتر اندازه‌گیری شد [۱].

تجزیه و تحلیل داده‌ها

به‌منظور تجزیه تحلیل آماری داده‌ها ابتدا با استفاده از روش‌های آمار توصیفی، شاخص‌های مرکزی و پراکندگی،



شکل ۳: تأثیر جنس و آرایش الکترودها بر میانگین حذف نیترات



شکل ۲: میزان تغییرات pH و غلظت نیترات در شرایط آزمایش (الف) AC، (ب) DC

تغییرات وزن الکترودها و تصاویر SEM آن‌ها

- وزن الکترودها در جریان متناوب Al^+ (آند) بعد از استفاده در آزمایش‌های با شرایط بهینه به مدت ۹ ساعت از ۲۶/۲ به ۲۵/۸۳ گرم و الکتروده Al^- (کاتد) از ۲۶/۱۶ به ۲۵/۷۷ گرم کاهش داشت (جدول ۲). در جریان مستقیم بعد از استفاده در آزمایش‌های با شرایط بهینه به مدت ۶ ساعت وزن الکتروده روی آند از ۱۰۶/۳۶ به ۸۵/۰۵ گرم کاهش و الکتروده روی کاتد Zn^- از ۱۰۶/۹۳ به ۱۰۷/۱ گرم افزایش داشت (شکل ۵ و ۶).

بحث و نتیجه‌گیری

نیترات یکی از آنیون‌ها و از محلول‌ترین و پایدارترین ترکیبات موجود در آب است که غلظت‌های بیشتر از استاندارد آن در آب شرب عوارض و اثرات نامطلوب و مزمنی بر سلامت مصرف‌کننده دارد. وجود این آلاینده در آب‌های سطحی و زیرزمینی یکی از چالش‌های مهم مهندسی قرون اخیر به دلیل اثرات منفی زیست‌محیطی و خطر سلامتی انسان در آب آشامیدنی است. آلودگی منابع آبی با فاضلاب‌هایی مثل فاضلاب خانگی، صنعتی و کشاورزی سبب افزایش غلظت این آلاینده می‌شود. به همین دلیل حذف آن تا حد استاندارد ضروری است. روش‌های متداول حذف

در جریان مستقیم بعد از ۳۰ دقیقه ته‌نشینی در قیف ایمهاف ۱۷/۶۶ میلی‌لیتر در لیتر و در جریان متناوب ۲۸۰ میلی‌لیتر در لیتر اندازه‌گیری شد.

تغییرات دما در راکتور حذف نیترات

در شرایط یکسان برای راکتور با جریان متناوب دمای آب از ۱۴ به ۵۷ درجه سانتی‌گراد و غلظت نیترات از ۱۰۰ به ۳۹ میلی‌گرم در لیتر و در جریان مستقیم دما از ۱۶ به ۴۶ درجه سانتی‌گراد و غلظت نیترات هم از ۱۰۰ به ۱۳ میلی‌گرم در لیتر رسید (شکل ۴).

دادند راندمان حذف نیترات در این فرایند با افزایش pH رابطه مستقیمی دارد که با نتایج این تحقیق مطابقت دارد [۱۶]. در سایر مطالعات مربوط به آزمون‌های الکتروشیمیایی نیترات هم نشان داده شده است pH محلول طی آزمون‌های احیای الکتروشیمیایی نیترات افزایش می‌یابد [۱۷، ۱۸]. با توجه به رسوب الکتروود روی در این سیستم و تشکیل کمپلکس با عامل هیدروکسیل، افزایش pH در زمان بیشتری خود را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج این مطالعه و سایر مطالعات می‌توان نتیجه گرفت در طول فرایند، pH روند افزایشی دارد و در بعضی موارد ممکن است موجب تولید NH_3 شود.

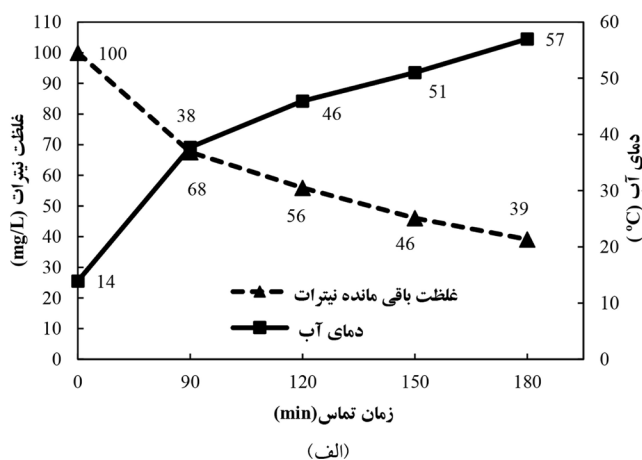
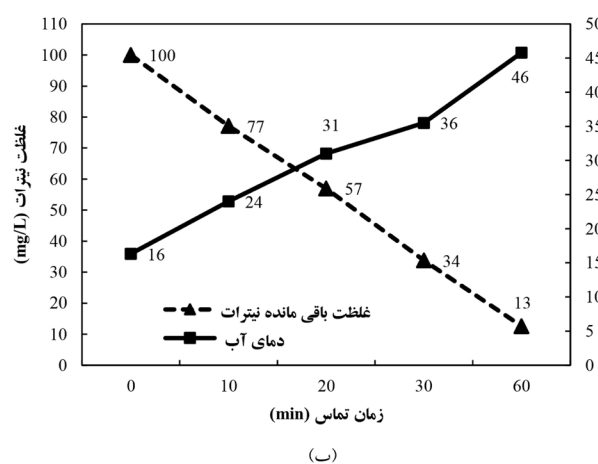
احیای الکتروشیمیایی نیترات و تبدیل آن به گاز نیتروژن فرایندی است که در فرایندهای انعقاد الکتریکی طی واکنش‌های پی‌درپی انجام می‌شود. عاشوری و همکاران در بررسی کارایی این فرایند به منظور احیای نیترات، کاهش غلظت نیترات را تا ۸۹/۷ درصد گزارش کردند [۱۹]. در مطالعه Lacasa و همکاران نیز که در خصوص حذف نیترات از آب‌های زیرزمینی با استفاده از فرایند انعقاد الکتریکی انجام شد، مشخص شد که این فرایند فناوری مؤثری برای حذف نیترات است [۲۰].

جدول ۱: میانگین تغییرات TDS در شرایط بهینه با جریان AC و DC

نوع جریان	غلظت اولیه نیترات (میلی گرم در لیتر) TDS (میلی گرم در لیتر)	۵۰	۱۰۰	۱۵۰
AC	غلظت اولیه	۴۸۵	۵۱۴	۶۵۷
	غلظت نهایی	۴۴۵	۴۳۵	۶۳۶
	میانگین کاهش	۴۰	۷۹	۲۱
DC	غلظت اولیه	۴۲۶	۵۴۰	۶۹۱
	غلظت نهایی	۳۱۷	۴۱۴	۴۹۹
	میانگین کاهش	۱۰۹	۱۲۶	۹۲

نیترات بسیار سخت و پرهزینه است. تا به حال مطالعات مختلف با روش‌های متنوعی برای حذف نیترات از محیط‌های آبی انجام شده است. این مطالعه به منظور بررسی اثر جریان‌های برق مستقیم و متناوب و بعضی عوامل مؤثر بر حذف نیترات در سیستم‌های الکتروشیمیایی انجام شد.

نتایج این مطالعه نشان داد pH در هر دو جریان مستقیم و متناوب نقش مهمی در فرایند الکتروشیمیایی ایفا می‌کند (شکل ۲) که دلیل آن تشکیل کمپلکس یون‌های فلز با عامل OH^- حاصل از هیدرولیز آب است. بذرافشان و همکاران در مطالعه خود گزارش



شکل ۴: تغییرات دما و غلظت نیترات در شرایط بهینه
الف) AC، ب) DC

جدول ۲: میزان تغییر وزن الکترودها در شرایط بهینه آزمایش‌ها

نوع الکتروود	نوع جریان	وزن اولیه الکتروود (گرم)	مدت زمان استفاده در آزمایش‌ها (ساعت)	وزن الکتروود در پایان آزمایش‌ها (گرم)	مقدار تغییر وزن الکتروود (گرم)	وزن الکتروود مصرفی (گرم بر مترمکعب در ساعت)
Al	آند	۲۶/۲	۹	۲۵/۸۳	- ۰/۳۷	۲۰/۵۵
Al	کاتد	۲۶/۱۶	۹	۲۵/۷۷	- ۰/۳۹	۲۱/۶۶
Zn	آند	۱۰۶/۳۶	۶	۸۵/۰۵	- ۲۱/۳۱	۱۷۷۵/۸
Zn	کاتد	۱۰۶/۹۳	۶	۱۰۷/۱	+ ۰/۱۷	۱۴/۱۶

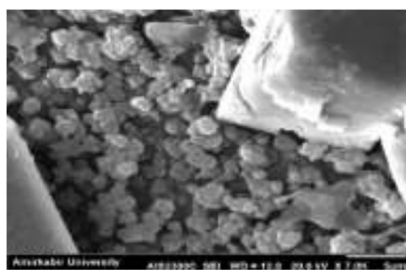
همان‌طور که نتایج تحقیق حاضر و بسیاری تحقیقات دیگر مثل دو تحقیق ذکر شده نشان داد، این فرایند قابلیت لازم برای احیا و کاهش غلظت نیترات را تا کمتر از حد استاندارد آب شرب (۵۰ میلی‌گرم در لیتر) دارد. در این فرایند، نیترات علاوه بر نیتروژن به نیتريت و آمونیاک هم احیا می‌شود. البته نیتريت و آمونیاک محصولات نامطلوبی هستند که با راهبری بهینه راکتور باید این دو محصول نیز به گاز نیتروژن تبدیل شوند. در غیر این صورت ممکن است با اکسید شدن در آند، مجدداً به نیترات تبدیل شوند. برای اطمینان از راهبری بهینه راکتور، اندازه‌گیری غلظت نیترات باقی‌مانده تعیین‌کننده خواهد بود [۱۹، ۲۰]. مولکول آمونیاک به‌طور مستقیم به‌ویژه در محیط‌های قلیایی، جذب سطحی الکتروود می‌شود و به گاز نیتروژن تبدیل می‌شود [۱۸]. با افزایش زمان تماس، pH محلول بالا می‌رود و با افزایش آن، ORP محلول کاهش می‌یابد.

شناخت دقیق شرایط بهینه و عوامل و مکانیسم‌های مؤثر در احیای نیترات سبب می‌شود با راهبری مناسب یک راکتور الکتروشیمیایی از تولید محصولات نامطلوب (NO_3^- یا NH_4^+) ممانعت شود و فرایند به سمت احیای کامل نیترات و تبدیل آن به گاز نیتروژن پیش برود. این مطالعات برای درک بهتر کاربردهای بالقوه و محدودیت‌های فرایندهای احیای الکتروشیمیایی نیترات در آب‌های آشامیدنی مؤثر هستند [۲۲].

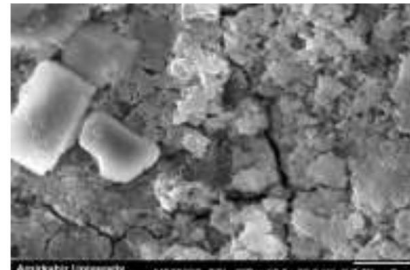
نتایج مطالعه معصوم‌بیگی و همکاران در خصوص نقش ORP در احیای الکتروشیمیایی نیترات نشان داد این فرایند با استفاده از جریان مستقیم به دلیل مصرف انرژی کمتر نسبت به جریان متناوب برای حذف نیترات از آب مقرون‌بصرفه‌تر است و فراهم کردن شرایطی که موجب کاهش ORP محلول آبی شود، سبب افزایش سرعت احیا، حذف نیترات و کاهش تولید محصولات جانبی نامطلوب مانند نیتريت و آمونیاک می‌شود. ازجمله شرایط



(الف)

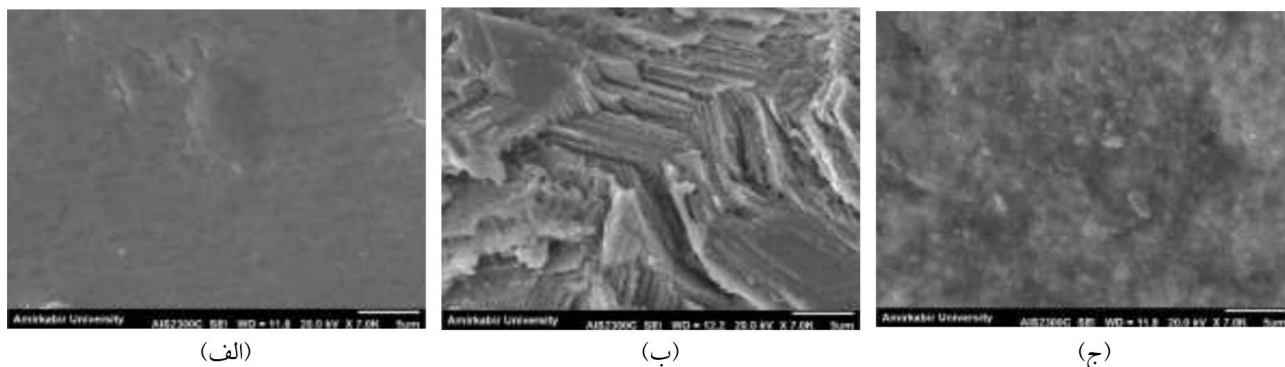


(ب)



(ج)

شکل ۵: عکس‌های SEM الکتروود Al با AC: (الف) قبل از استفاده (ب) آندی طی فرایند الکتروشیمیایی (ج) کاتدی طی فرایند الکتروشیمیایی.



شکل ۶: عکس های SEM الکترود Zn با DC : الف) قبل از استفاده ب) آندی طی فرآیند الکتروشیمیایی ج) کاتدی طی فرآیند الکتروشیمیایی

حالات با افزایش زمان واکنش، راندمان حذف کدورت افزایش یافت. درواقع، با افزایش زمان واکنش، میزان تولید کاتیون های فلزی در آند و آنیون های هیدروکسید در کاتد افزایش یافت و فرصت کافی برای تشکیل رسوب هیدروکسید فلزی فراهم شد. در نتیجه با افزایش میزان هیدروکسید فلزی (به عنوان منعقد کننده) کارایی حذف کدورت نیز افزایش یافت.

Zhao و همکاران در بررسی کارایی فرایند انعقاد الکتریکی در حذف کدورت از نفت آب اعلام کردند با افزایش زمان الکترولیز از ۱۰ به ۵۰ دقیقه، کارایی حذف از ۷۲ به ۸۹/۶۴ درصد افزایش یافت. مرزوک و همکاران در دو مطالعه جداگانه نشان دادند افزایش زمان الکترولیز موجب افزایش حذف کدورت سرب، مس، نیکل، کادمیم، روی و آهن از پساب نساجی با کمک فرایند انعقاد الکتریکی شد. عسگری و همکاران نیز در مطالعه ای که روی حذف کدورت های فصلی با الکترود آلومینیوم انجام دادند، اعلام کردند با افزایش زمان الکترولیز از ۵ به ۳۵ دقیقه، کارایی حذف از ۳۰ به ۷۲ درصد افزایش یافت [۲۷].

در تمام راکتورها، شدت جریان عبوری بین الکترودها به دلیل افزایش کدورت و مقاومت الکتریکی و افزایش میزان لجن تولیدی در راکتور به مرور زمان کاهش یافت. حجم لجن ته نشین شده طی جریان مستقیم نسبت به جریان متناوب ۱۶ برابر

مؤثر انتخاب جنس مناسب برای الکترودها، ولتاژ مناسب و حذف عوامل مداخله کننده از محلول آبی در راکتور است (که سبب افزایش مقاومت در برابر عبور جریان می شوند) و همچنین راندمان این فرایند را بهبود می بخشد. در هر دو نوع جریان بین pH و ORP یک رابطه معکوس برای احیای نیترات برقرار است. نتایج این تحقیق نشان داد کاهش ORP و افزایش pH شرایط بهتری برای حذف نیترات فراهم می کند [۲۳].

نتایج این تحقیق نشان داد وزن الکترود روی در حین انجام آزمایش کاهش می یابد و این کاهش وزن الکترود روی در قسمت آند به مقاومت در برابر خوردگی فلز ارتباط دارد. این کاهش با توجه به نمودار پوربه در فلز آلومینیوم در pH محدوده ۴ تا ۹ (ناحیه پسیو) است، اما درباره فلز روی این مقاومت وجود ندارد و کاهش وزن اتفاق می افتد [۲۴].

برای میزان TDS تولید شده طبق قانون فارادی $ELC = \frac{I \times t \times M}{n \times F \times V}$ (در یک زمان واکنش ثابت با افزایش میزان جریان عبوری از سطح الکترود، نرخ انتقال الکترون افزایش می یابد و در نتیجه میزان اکسیداسیون و احیا در آند و کاتد نیز افزایش می یابد. لذا با افزایش دانسیته جریان، میزان تولید هیدروکسیدهای فلزی و ناپایدارسازی مواد کلوئیدی و در نتیجه کارایی حذف کدورت با فرایند انعقاد الکتریکی افزایش خواهد یافت [۲۵، ۲۶]. مطابق شکل ۲، در تمامی

کمتر بود؛ چون در جریان متناوب میزان جریان، نرخ انتقال الکترون و در نتیجه نرخ انتقال جرم در الکترودها افزایش یافته و هیدروکسیدهای فلزی بیشتری تولید می‌شود. در نتیجه حجم لجن تولیدشده نیز افزایش می‌یابد. مطالعات دیگری نیز نتایج مشابهی برای تأثیر دانسیته جریان و زمان واکنش بر فرایند انعقاد الکتریکی برای تصفیه رنگ، آلاینده‌ها مانند هیدروکربن‌های نفتی، سولفات و پساب مخمرسازی گزارش کرده‌اند [۲۸].

نتایج این تحقیق درباره تغییرات دما در دو نوع جریان نشان داد با افزایش زمان تماس با شیب خطی رو به پایین، غلظت نیترات باقی‌مانده در هر دو جریان رو به کاهش است. روند کاهشی در جریان DC بیشتر از جریان AC است. نتایج این مطالعه نشان داد در تمام ولتاژها، زمان تماس‌ها و غلظت‌های نیترات مطالعه‌شده جریان مستقیم کارایی بیشتری نسبت به جریان متناوب دارد. در نتیجه برای احیای نیترات انرژی کمتری مصرف می‌شود. در جریان متناوب فقط در زمان تماس ۱۵۰ دقیقه به بعد و در جریان مستقیم در زمان ۳۰ دقیقه غلظت نیترات به حد استاندارد رسید. در یک ولتاژ ثابت (ΔV) و شدت جریان (I) میزان الکترولیز به مقاومت محلول (R) بین الکترودها وابسته است ($I = \Delta V / R = \Delta V / G$). افزایش هدایت الکتریکی محلول (G) سبب افزایش جریان الکتریکی و در نتیجه افزایش درجه حرارت محلول به واسطه افزایش انرژی ($R I^2$) می‌شود (شکل ۴). شدت جریان عبوری تعیین‌کننده مقدار منعقدکننده و همچنین میزان تولید هیدروژن، پراکسید هیدروژن، ازن و سایر گونه‌های مولکولی و یونی است. از سوی دیگر، جریان عبوری از طریق محلول سبب تغییر ۳۰ تا ۵۰ درجه‌ای حرارت محلول می‌شود [۲۹، ۳۰].

در ابتدا و انتهای آزمایش‌های بهینه حذف نیترات، SEM الکترودها تهیه شد که شکل‌های ۵ و ۶ رفتارشناسی جنس الکترودها را حین فرایند نشان می‌دهد که با هم متفاوت هستند. جنس الکترودها به عنوان یک متغیر در هر دو نوع جریان کارایی زیادی در حذف نیترات داشت. تصاویر SEM به دست آمده تعداد زیادی

فرورفتگی را روی سطح آند به دلیل تولید هیدروکسیدهای فلزی نشان می‌دهد. در خصوص تمایل واکنش این دو عنصر با نیترات با توجه به اینکه الکترونگاتیوی روی ۱/۶۵ و عنصر آلومینیوم ۱/۶۱ (در مقیاس پاولینگ) و تقریباً در مقابل نیترات برابر است، در نتیجه علت تأثیرگذاری و تفاوت عملکرد الکترودهای آلومینیوم و روی در نوع جریان اعمال‌شده در راکتور است که هر کدام به نحوی سبب تغییر در ساختار الکترودها می‌شوند و احیای نیترات نیز با سرعت و میزان بیشتری انجام می‌شود. همان‌طور که در شکل‌های ۵ و ۶ دیده می‌شود، تغییرات ظاهری از نوع خوردگی یا احیا شدن در ساختار الکترودها قبل و بعد از استفاده مشاهده می‌شود که ناشی از تأثیر شدت جریان و کنده شدن جزئی و به مرور زمان یون‌های فلزات الکترودهاست.

ایجاد کدورت در آب با خورده شدن الکترودها و ورود اکسید فلزی به آب، نیاز به تعویض الکترودها (استفاده از الکترودهای آلیاژی و بدون خوردگی می‌تواند جایگزین مناسبی باشد)، افزایش دمای آب در طول کار راکتور، ضرورت نظافت دوره‌ای الکترودها در طول فرایند تصفیه آب و مصرف انرژی بالا در جریان متناوب از جمله معایب این روش است که در مطالعات بعدی این روش باید مورد توجه قرار گیرد.

این مطالعه با هدف تعیین کارایی فرایند انعقاد الکتریکی در حذف نیترات از آب‌های آلوده انجام شد. نتایج این مطالعه نشان داد کارایی فرایند انعقاد الکتریکی با تغییر نوع جریان بر غلظت خروجی نیترات، کدورت و دما تأثیر دارد. بیشترین راندمان حذف TDS در جریان مستقیم اتفاق افتاد که به طبع آن کدورت کاهش می‌یابد و همچنین حجم لجن تولیدشده نیز به مقدار قابل توجهی کاهش یافت. در این تحقیق تغییرات دمایی و رفتارشناسی جنس الکترودها نیز بررسی شد که به ترتیب در جریان مستقیم و الکترو آلومینیوم کمترین تغییرات دما و خوردگی به دست آمد. در شرایط بهینه کارایی فرایند انعقاد الکتریکی در حذف نیترات ۸۷/۶ درصد بود. نتایج این مطالعه در حذف نیترات نشان داد می‌توان از فرایند

بررسی مقالات، نگارش اولیه مقاله یا بازنگری آن سهم بودند و با تأیید نهایی مقاله حاضر، مسئولیت دقت و صحت مطالب مندرج در آن را می‌پذیرند.

تعارض در منافع

نویسندگان تصریح می‌کنند که هیچ‌گونه تضاد منافی در مطالعه حاضر وجود ندارد. نویسندگان تصریح می‌کنند هیچ‌گونه تضاد منافی در مطالعه حاضر وجود ندارد.

قدردانی

انعقاد الکتریکی با الکتروکاتالیزور آلومینیوم در جریان مستقیم برای حذف نیترات از آب‌های آلوده استفاده کرد.

بدین وسیله از معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی بقیه‌الله (عج) به‌خاطر همکاری و تصویب طرح تحقیقاتی با کد اخلاق (IR.BMSU.REC.1393.207) در کمیته اخلاق دانشگاه تشکر و قدردانی می‌شود. نویسندگان در ارائه ایده و طرح اولیه، جست‌وجوی منابع و

References

- Anastasopoulos A, Hannah L, Hayden BE. High throughput optimisation of PdCu alloy electrocatalysts for the reduction of nitrate ions. *J Catal* 2013; 305: 27-35.
- Parastar S, Nasser S, Mahvi AH, Gholami M, Javadi AH, Hemmati S. Photocatalytic reduction of nitrate in aqueous solutions using Ag-doped TiO₂/UV process. *IJHE* 2012; 5(3): 307-18.
- Siriwatcharapiboon W, Kwon Y, Yang J, Chantry R, Li Z, Horswell S, et al. Promotion effects of Sn on the electrocatalytic reduction of nitrate at Rh nanoparticles. *Chem Electro Chem* 2014; 1(1): 172-9.
- WHO. Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization; 1993.
- Bitton G. Wastewater microbiology. John Wiley & Sons; 2005.
- Cao GM, Zhang LH, Sheng M, Liu YD. Biological denitrification of groundwater by a composite membrane bioreactor. *Adv Mater Res* 2014; 864: 2083-9.
- Bucco S, Padoin N, Netto WS, Soares HM. Drinking water decontamination by biological denitrification using fresh bamboo as inoculum source. *Bioprocess Biosyst Eng* 2014; 37(10): 2009-17.
- Alikhani M, Moghbeli MR. Ion-exchange polyHIPE type membrane for removing nitrate ions: Preparation, characterization, kinetics and adsorption studies. *J Chem Eng* 2014; 239: 93-104.
- Meng X, Vaccari DA, Zhang J, Fiume A, Meng X. Bioregeneration of spent anion exchange resin for treatment of nitrate in water. *Environ Sci Technol* 2014; 48(3): 1541-8.
- Ersever I, Ravindran V, Tsai HH, Pirbazari M. Modeling and design of anaerobic fluidized bed reactor with recycling for denitrification of reverse osmosis concentrates. *Chem Eng Sci* 2014; 108: 111-22.
- Bernardes A, Rodrigues MA, Ferreira JZ. Electrodialysis and water reuse. Verlag Berlin: Springer; 2016.
- Ayyasamy PM, Shanthi K, Lakshmanaperumalsamy P, Lee SJ, Choi NC, Kim DJ. Two-stage removal of nitrate from groundwater using biological and chemical treatments. *J Biosci Bioeng* 2007; 104(2): 129-34.
- Mook W, Chakrabarti M, Aroua M, Khan G, Ali B, Islam M, 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: 1-13.
- Huang W, Zhang B, Li M, Chen N, Feng C, Zhang Z. An electrochemical process intensified by bipolar iron particles for nitrate removal from synthetic groundwater. *J Solid State Electrochem* 2013; 17(4): 1013-20.

15. Abbasi S, Mirghorayshi M, Zinadini S, Zinatizadeh AA. A novel single continuous electrocoagulation process for treatment of licorice processing wastewater: optimization of operating factors using RSM. *Process Saf Environ Prot* 2020; 134: 323-32.
16. Karamati-Niaragh E, Alavi Moghaddam MR, Emamjomeh MM, Nazlabadi E. Evaluation of direct and alternating current on nitrate removal using a continuous electrocoagulation process: Economical and environmental approaches through RSM. *J Environ Manage* 2019; 230: 245-54.
17. Bazrafshan E, Soori M, Mostafapour F, Jafarian H, Paseban A. Application of aerated electrochemical process to nitrate removal from aqueous. *NKUMS* 2012; 1: 25-33 (Persian).
18. Duca G, Gonta M, Matveevici V, Iambartev V. The mechanism of nitrates transformation in the processes of electrochemical treatment of natural waters. *Environ Eng Manag J* 2002; 1(3): 341-6.
19. Ashoori R, Samaei MR, Azhdarpoor A, Yousefinejad S. Simultaneous removal fluoride and nitrate from water in a batch reactor using Al and Fe anodes and Cu, Steel and Graphite Cathodes. *J Health Sci Surveillance Sys* 2018; 6(2): 72-9.
20. Lacasa E, Cañizares P, Saez C, Rodrigo MA. Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation. *J Chem Eng* 2011; 171(3): 1012-7.
21. Polatides C, Kyriacou G. Electrochemical reduction of nitrate ion on various cathodes—reaction kinetics on bronze cathode. *J Appl Electrochem* 2005; 35(5): 421-7.
22. Garcia-Segura S, Lanzarini-Lopes M, Hristovski K, Westerhoff P. Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications. *Appl Catal B* 2018; 236(15): 546-68.
23. Masoumbeig H, Gholami F, Yahyapour SA, Ghanizadeh G. Optimization of the electrochemical reduction process and ORP effects in nitrate removal. *Water Environ Res* 2021; 94(1): e1662.
24. Rajendran S, Naushad M, Ponce LC, Lichtfouse E. Green photocatalysts for energy and environmental process. Cham: Springer; 2020.
25. Rahmani A, Masoumi Z, Atashban Z, Azarian G. Electro-coagulation process performance in treatment of the effluent from egg processing industry. *Pajouhan Sci J* 2016; 14(4): 59-69 (Persian).
26. Yari A, Mansoorian H, Yengeje S, Nazari G. Removal of turbidity and suspended solids backwash water from rapid sand filter by using electrocoagulation. *Toloo-e-Behdasht* 2016; 15(2): 114-26 (Persian).
27. Asgari G, Mohammadi A, Roshanaie G, Sharifi Z, Mehralipur J, Shabanlo A, et al. Electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes for removing high turbidity from surface water using Al and Fe electrodes. *J Water Wastewater* 2012; 24(86): 62-9 (Persian).
28. Ghorbanian M, Mosavi SG, Hosseini Z. Investigating the removal of high turbidity from water by electrocoagulation. *J Sabzevar Univ Med Sci* 2015; 22: 7-16 (Persian).
29. Alizadeh S, Mokhrari A, Jedi F, Ataei F, Sadeghi T, Asgari E. Investigation of electrocoagulation/electroflotation process efficiency with aluminum-graphite felt electrodes in removal of E. coli and S. typhimurium from drinking water. *J Jahrom Univ Med Sci* 2017; 15(2): 32-46 (Persian).
30. Kobya M, Omwene PI, Ukundimana Z. Treatment and operating cost analysis of metalworking wastewaters by a continuous electrocoagulation reactor. *Environ Chem Eng* 2020; 8(2): 103526.