

مدل سازی فرآیند حذف پرکلرواتیلن از آب بوسیله مانع واکنش دهنده نفوذپذیر با بستر آهن صفر ظرفیتی

اکبر اسلامی^۱، تقی عبادی^۲، مهسا مرادی^{۳*}، فرشید قنبری^۴

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۳/۰۷ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۶/۰۴

چکیده

زمینه و هدف: پرکلرواتیلن به دلیل اثرات سوء بهداشتی و پایداری در منابع آب زیرزمینی، در دسته آلاینده های نگران کننده قرار دارد. مانع واکنش دهنده نفوذپذیر با بستر آهن صفر ظرفیتی یک ناحیه تصفیه غیرفعال بوده که در آن، اتن های کلره بصورت در محل و از طریق مکانیسم احیای شیمیایی تجزیه می شوند. هدف از انجام این پژوهش، بهینه سازی و مدل سازی تکنولوژی مانع واکنش دهنده نفوذپذیر با بستر آهن صفر ظرفیتی با استفاده از روش رویه پاسخ، برای حذف پرکلرواتیلن از محیط آبی است.

روش بررسی: به منظور شبیه سازی مانع واکنش دهنده نفوذپذیر با بستر آهن صفر ظرفیتی، از یک ستون پر شده با ماسه سیلیسی و پودر آهن صفر ظرفیتی استفاده شد و تاثیر سه متغیر pH ، ارتفاع ستون یا ضخامت مانع و دبی بر کارایی کلرزدایی کاهشی بررسی گردید. طراحی آزمایش، مدل سازی و آنالیز داده ها از طریق روش رویه پاسخ صورت گرفت.

یافته ها: کارایی کلرزدایی حدود ۹۳٪ در شرایط بهینه (pH برابر با ۵، ارتفاع ستون ۲۶ cm و دبی ۲ mL/min) بدست آمد. روند افزایشی pH در طول ستون نشان دهنده حاکم بودن شرایط احیا بر ستون بود. ضریب تعیین ۰/۹۸ نیز تطابق بالای نتایج آزمایشگاهی با مقادیر پیش بینی شده حاصل از مدل را نشان داد.

نتیجه گیری: با توجه به نتایج، تکنولوژی مانع واکنش دهنده نفوذپذیر با بستر آهن صفر ظرفیتی کارایی بالایی در کلرزدایی پرکلرواتیلن دارد. همچنین با توجه به عدم نیاز به مصرف انرژی، فراوان بودن آهن، عدم تولید محصولات جانبی مضر و هزینه-اثربخش بودن، مانع واکنش دهنده نفوذپذیر با بستر آهن صفر ظرفیتی به عنوان یک تکنولوژی پایدار، سبز و دوستدار محیط زیست در تصفیه آب های زیرزمینی مطرح است.

واژگان کلیدی: مانع واکنش دهنده نفوذپذیر، آهن صفر ظرفیتی، کلرزدایی کاهشی، پرکلرواتیلن، روش رویه پاسخ

۱- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

۲- دکترای مهندسی عمران و محیط زیست، استادیار دانشکده عمران و محیط زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران

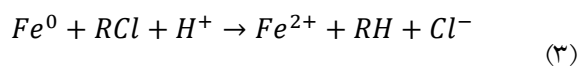
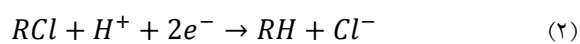
۳- (نویسنده مسئول): دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
Moradi.env@gmail.com

۴- دانشجوی دکترای بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

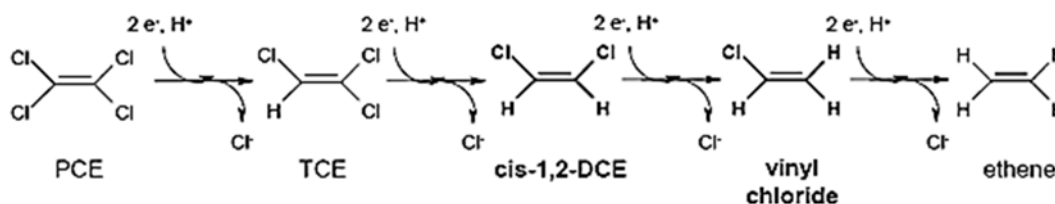
مقدمه

ترکیبات آلی کلره به دلیل ماهیت بسیار مقاوم، قابلیت تجمع زیستی و سمیت، در دسته آلاینده های نگران کننده (COCs) قرار گرفته اند. رایج ترین اتن های کلره شامل پرکلرواتیلن (PCE)، تری کلرواتیلن (TCE) و تری کلرواتن (TCA) هستند که در غلظت های بالا و مقادیر سرطان زا در منابع آب زیرزمینی یافت شده اند (۱، ۲). این حلال ها اغلب در خشک شویی، صنایع شیمیایی و الکترونیک، تولیدات صنعتی و خودروسازی کاربرد دارند که پس از تخلیه به محیط، آب، خاک و هوا را آلوده کرده و سلامت عموم را مورد تهدید قرار می دهند (۳). برخلاف محصولات نفتی، هیدروکربن های آلیفاتیک کلره دارای دانسیته بالاتری نسبت به آب هستند و بعنوان مایعات فاز غیر آبدار با دانسیته بالا (Dense Non Aqueous Phase Liquids; DNAPLs) شناخته می شوند که در سطح آب های زیرزمینی شناور نمانده و به سمت ناحیه اشباع می روند. این خاصیت باعث دشوارتر شدن تصفیه هیدروکربن های آلیفاتیک کلره نسبت به هیدروکربن های نفتی می شود (۴). تتراکلرواتیلن یا پرکلرواتیلن (PCE) یکی از هیدروکربن های آلیفاتیک کلره است که طبق سازمان سلامت عمومی کالیفرنیا (CDPH)، به عنوان یکی از آلاینده های آب آشامیدنی مطرح بوده و حداکثر غلظت مجاز آن، ۵ $\mu\text{g/L}$ تعیین شده است. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا نیز این آلاینده را بعنوان سرطان زای احتمالی انسان طبقه بندی نموده است (۵). بنابراین، توسعه و بکارگیری روش های جلوگیری و کاهش آلودگی آب های زیرزمینی به این دسته از آلاینده ها، امری ضروری است. روش های پمپاژ و تصفیه (Pump and treat) که متداولترین روش های تصفیه آب های زیرزمینی به شمار می روند، دارای نقاط ضعف متعددی از جمله نیاز به حفاری های گسترده و مصرف مداوم و بالای انرژی جهت پمپاژ آب هستند (۶). در طی دهه اخیر، تکنولوژی مانع واکنش دهنده نفوذپذیر (Permeable Reactive Barrier) بعنوان جایگزین مناسبی برای روش های قدیمی پمپاژ و تصفیه، توجه بسیاری را به

خود جلب کرده است (۷). بطور کلی، ساختار یک PRB شامل یک مانع متخلخل است که در مسیر جریان آب زیرزمینی قرار داده می شود. مانع یا حداقل بخش نفوذپذیر آن، دارای بستری است که حین عبور جریان آب از آن، از طریق مکانیسم های جذب سطحی یا واکنش شیمیایی با آلاینده، آلاینده (های) مورد نظر را حذف یا به اجزای مورد قبول از جنبه زیست محیطی و بهداشتی تبدیل می نماید (۸). آهن صفر ظرفیتی (Fe^0) رایجترین بستر مورد استفاده است که قابلیت بالایی در احیای مواد احیا پذیر دارد (۹-۱۱). دلایل اصلی مناسب بودن کاربرد آهن صفر ظرفیتی در PRB، شامل موارد زیر است: قابلیت احیا و تخریب بسیاری از آلاینده های مقاوم، دسترسی آسان و قیمت نسبتاً ارزان، قابلیت کاربرد در محل، عدم نیاز به نگهداری زیاد، واکنش پذیری و دوام طولانی، قابلیت حذف همزمان بسیاری از آلاینده های اولویت دار و تولید فرآورده های غیرسمی (۷). Gillham و همکار، اولین پژوهشگرانی بودند که در سال ۱۹۹۴، قابلیت احیای شیمیایی ترکیبات آلیفاتیک هالوژنه با آهن صفر ظرفیتی را مطرح کردند (۱۲). در صورت استفاده از آهن صفر ظرفیتی بعنوان بستر PRB، کلرزدایی از طریق واکنش های احیا در سطح آهن صفر ظرفیتی اتفاق می افتد. مسیرهای واکنش هالوژن زدایی کاهشی ترکیبات کلره بوسیله آهن به شرح زیر است (۹، ۱۳):



همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود، در طی کلرزدایی تتراکلرواتیلن، فرآورده های واکنش به ترتیب تری کلرواتیلن، ۱،۲-دی کلرواتیلن با ایزومرهای cis و trans و وینیل کلراید هستند که در صورت کلرزدایی کامل، اتن فرآورده نهایی واکنش ها خواهد بود.



شکل ۱- توالی واکنش های کلرزدایی تتراکلرواتیلن توسط عامل احیا کننده یا دهنده الکترون [USEPA; 2004]

لازم با ماسه سیلیسی مخلوط شده است. پودر آهن بکار رفته، ساخت شرکت Merck بوده و ماسه سیلیسی مورد استفاده، از شرکت فرآیند سبز پاکان تهیه و مطابق با روش مربوطه در ASTM آماده سازی شد (۱۵). مقدار آهن بکار رفته در ستون با توجه به نتایج آزمایشات اولیه که قبل از مطالعه ستونی، در شرایط ناپیوسته انجام شدند، معین شد. بر این اساس، درصد های حجمی پودر آهن و ماسه سیلیسی در بستر به ترتیب برابر با ۳۰ درصد و ۷۰ درصد و جرم آهن در کل ستون برابر با ۳/۰۶ kg بوده است. به منظور بررسی مقدار جرمی آهن مورد نیاز و ضخامت مناسب بستر PRB، نمونه برداری در پنج ارتفاع مختلف ستون که هر یک معرف مقدار جرمی معینی از آهن است، انجام شده است. ارتفاع های نمونه برداری از ستون برابر با ۱/۹، ۱۶، ۳۶، ۴۲/۸ cm و ۴۲/۸ cm بوده که مقدار جرمی آهن در این ارتفاع ها به ترتیب برابر با ۶۰۷/۱۷، ۱۰۶۷/۵۶، ۱۷۳۴/۷۸، ۲۴۰۲ و ۲۸۵۵/۷۱ g است. قطر ذرات آهن بکار رفته ۱۵۰ μ قطر ذرات ماسه سیلیسی ۲/۳۶ mm و تخلخل لایه مخلوط پودر آهن و ماسه ۰/۲۸ بوده است. به منظور توزیع یکنواخت جریان، ۲ cm از بالا و ۲ cm از پایین ستون، لایه های گراول قرار داده شدند که تخلخل لایه گراول، ۰/۶ بوده است. با توجه به اینکه بستر پودر آهن و ماسه سیلیسی فشرده بوده و در بالا و پایین با لایه گراول محصور شده است و همچنین با توجه به مقادیر پایین دبی عبوری از ستون، شستشوی ذرات و خروج آنها از بستر مشاهده نشد. جهت جریان ورودی به ستون بصورت رو به بالا بوده که بدین منظور، یک شیر یکطرفه بعنوان ورودی در پایین ترین نقطه ستون در نظر گرفته شد. در شکل ۲، ستون PRB و متعلقات نشان داده شده است. جریان آب حاوی تتراکلرواتیلن بصورت سستیک در غلظت

این ترکیبات، فرآورده های دختر تتراکلرواتیلن هستند که پیدایش آنها در محیط دارای تتراکلرواتیلن (ترکیب مادر) نشان دهنده تجزیه و کلرزدایی آن است (۱۲). بنابراین، اندازه گیری غلظت کلراید آزاد شده به جریان در خروجی مانع واکنش دهنده نفوذپذیر دارای بستر آهن صفر ظرفیتی، نشان دهنده کلرزدایی کاهشی است. بدین ترتیب، هر چه غلظت کلراید در پساب سیستم بیشتر باشد، کارایی کلرزدایی بیشتر است. لازم به ذکر است که در کلرزدایی کاهشی، مکانیسم مورد نظر، احیای شیمیایی بوده و جذب آلاینده بر سطح بستر واکنش پذیر، تنها فراهم کننده تماس ماده آلی کلره با آهن و انجام واکنش کلرزدایی کاهشی است که به دنبال آن، یون کلراید از آلاینده آزاد شده و در پساب سیستم اندازه گیری می شود (۱۴). به بیان دیگر، بدیهی است که جذب پرکلرواتیلن توسط بستر مانع دارای آهن صفر ظرفیتی اتفاق می افتد اما آنچه به عنوان کارایی کلرزدایی مطرح است، حاصل واکنش های اکسید شدن آهن صفر ظرفیتی و احیا شدن پرکلرواتیلن است. در مطالعه حاضر، مانع واکنش دهنده نفوذپذیر با بستر آهن صفر ظرفیتی در مقیاس پایلوت، برای تصفیه آب آلوده به پرکلرواتیلن مورد استفاده قرار گرفته است. مدل سازی فرایند نیز با استفاده از روش طراحی آزمایش رویه پاسخ (Response Surface Method) انجام شده است.

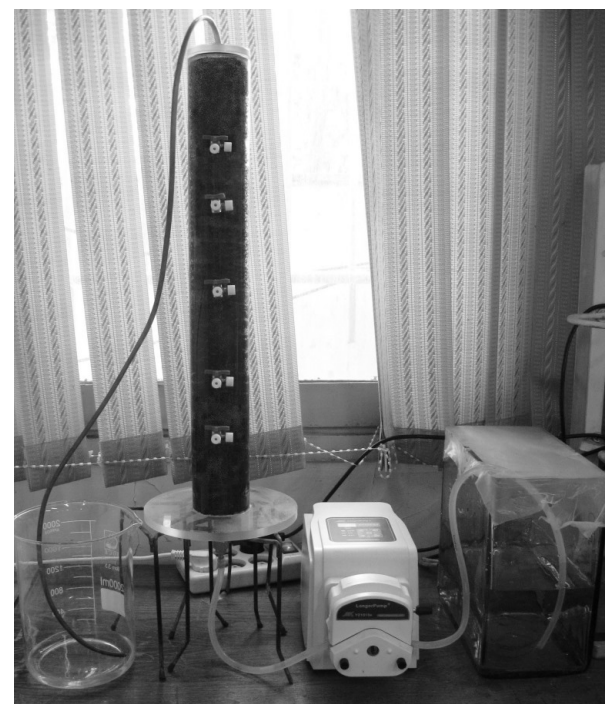
مواد و روش ها

به منظور مطالعه سیستم PRB، از یک ستون استوانه ای از جنس پلکسی گلاس به ارتفاع ۵۰ cm، قطر داخلی ۶ cm و حجم ۱/۴۱۳ L استفاده شده است. ماده واکنش دهنده در ستون مورد مطالعه، آهن صفر ظرفیتی است که به منظور تامین تخلخل

ثابت ۲۰ mg/L و با استفاده از محلول پرکلرواتیلن ۹۹/۹٪ ساخت شرکت Merck تهیه شد و در داخل یک مخزن ریخته شد و مخزن به وسیله پارافیلیم کاملاً درزبندی گردید. مقدار pH نمونه ها از طریق افزودن محلول های اسیدسولفوریک یا هیدروکسید سدیم ۰/۰۱ M تنظیم گردید. سپس محلول به وسیله پمپ پرستالتیک (Longer pump (YZ1515x)، با میزان دبی های متغیر به صورت رو به بالا به ستون وارد گردید. برای محاسبه زمان نمونه برداری (مدت زمان لازم برای گرفتن نمونه پس از وارد شدن جریان به ستون)، ابتدا زمان ماند بستر خالی (EBRT) محاسبه شد و سپس بر اساس تخلخل بستر و دبی، زمان نمونه برداری ها مشخص گردید. در جدول ۱، مشخصات بستر ستون حاوی ماسه و آهن صفر ظرفیتی مشخص شده است.

جدول ۱- مشخصات بستر ستون PRB

آهن صفر ظرفیتی	ماسه سیلیسی
حجم در ستون PRB (cm ³)	۳۹۰
جرم در ستون PRB (kg)	۲/۴۴
دانسیته (g.cm ⁻³)	۲/۶۸
	۷/۸۷



شکل ۲- ستون PRB و متعلقات آن

تأثیر سه متغیر مستقل pH، ارتفاع ستون یا ضخامت مانع (cm) و میزان جریان (mL/min) بر راندمان کلرزدایی مورد مطالعه قرار گرفت. مدل سازی فرایند با استفاده از روش طراحی آزمایش رویه پاسخ و به وسیله نرم افزار Minitab 16 انجام شد. ابتدا، قبل از شروع آزمایشات ستونی، محدوده های سه فاکتور pH، میزان جریان و ارتفاع ستون از طریق آزمایش های اولیه در شرایط ناپیوسته تعیین شد. سپس با توجه به تعداد متغیرهای مستقل (۳ فاکتور) و طراحی آزمایش به روش رویه پاسخ، نوع طراحی مرکب مرکزی (Composite Design Central) و در نظرگیری ۲ بار تکرار آزمایش ها، تعداد نمونه ها و شرایط انجام هر آزمایش تعیین گردید و اثرات متقابل متغیرهای مستقل (Factors) بر روی متغیر وابسته (Response) با سطح اطمینان ۹۵٪ بررسی گردید. به منظور مدل سازی کارایی کلرزدایی با مقادیر مختلف pH، ارتفاع ستون (مقدار آهن) و دبی از معادله زیر استفاده شد (۱۶):

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad (4)$$

که در آن، b_0 نشان دهنده عرض از مبدا بوده و b_i ، b_{ij} و b_{ii} به ترتیب ضرایب رگرسیون مربوط به اثرات خطی، اثرات مربع یا درجه دوم و اثرات تداخلی یا Interaction هر متغیر مستقل X_i و X_j نشان دهنده متغیر مستقل است ($i=1,2,3$). Y نیز مقدار متغیر وابسته است. تعداد آزمایش های این مطالعه با در نظرگیری تکرارها برابر با ۴۰ آزمایش است. به منظور به حداقل رسانی خطای مشاهداتی (observational bias)، شرایط آزمایش ها بصورت تصادفی انتخاب شدند. نقاط آزمایشی انتخاب شده مربوط به متغیرهای مستقل بصورت جدول ۲ است:

جدول ۲- نقاط آزمایشی مربوط به متغیرهای مستقل

مقادیر کدگذاری شده (Coded levels)					
متغیرهای مستقل	-۱/۶۸	-۱	۰	+۱	+۱/۶۸
مقادیر حقیقی (Actual levels)					
pH	۱/۶	۳	۵	۷	۸/۳
ارتفاع ستون (cm)	۹/۱	۱۶	۲۶	۳۶	۴۲/۸
میزان جریان (mL.min ⁻¹)	۰/۳	۱	۲	۳	۳/۶

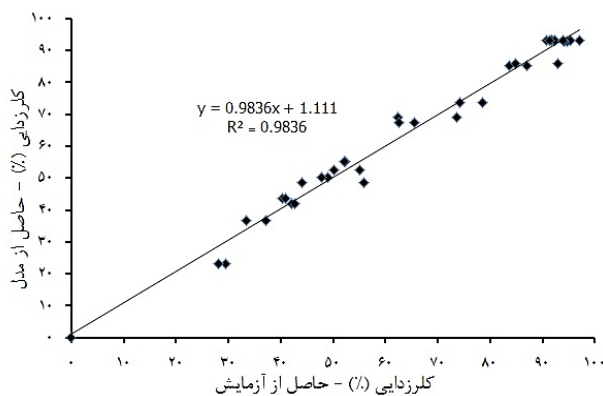
یافته‌ها

نتایج تجربی و نتایج پیش‌بینی شده با مدل در جدول ۳ ارائه شده‌اند. مدل بدست آمده نیز در واکنش شماره ۵ آمده است. آنالیز واریانس (ANOVA) برای کارایی کلرزدایی مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن در جدول شماره ۴ آمده است. نمودار مقایسه نتایج حاصل از آزمایشات با نتایج حاصل از مدل و نمودارهای باقیمانده به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ ارائه شده‌اند. ضرایب رگرسیون پیش‌بینی شده و پارامترهای توزیع Student's t-test نیز در جدول ۵ آمده‌اند. نمودار Pareto، تاثیر همزمان pH و ارتفاع ستون، تاثیر همزمان دبی و ارتفاع ستون و تاثیر همزمان دبی و pH بر کارایی کلرزدایی به ترتیب در شکل‌های ۵ تا ۸ نشان داده شده‌اند.

بدین ترتیب، ۱۶ نقطه ستاره ($\alpha=\pm 1$)، ۱۲ نقطه محوری ($\alpha=\pm 1.68$) و ۱۲ تکرار در نقاط مرکزی ($\alpha=0$) به عنوان نقاط آزمایش انتخاب شدند. اندازه‌گیری کلراید در نمونه‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتر (HACH, Method 8113) DR5000، در طول موج ۴۵۵ nm انجام شد. مقدار آهن وارد شده به محلول بصورت یون فرو از طریق روش فنانترویلین در طول موج ۵۱۰ nm مطابق با استاندارد متد اندازه‌گیری گردید (۱۷). مقادیر pH نمونه‌ها نیز با pH متر WTW اندازه‌گیری شدند. در نهایت، با تحلیل نتایج بدست آمده از آزمایش‌ها و مقایسه آنها با نتایج پیش‌بینی شده مدل RSM، میزان تطابق این دو با سطح اطمینان بالاتر از ۹۵٪ بررسی شد.

جدول ۳- نتایج تجربی و نتایج پیش‌بینی شده با مدل (تکرارها در جدول آورده نشده است)

شماره آزمایش	مقادیر متغیرهای مستقل				کارایی کلرزدایی	
	pH	ارتفاع ستون (cm)	میزان جریان (mL.min ⁻¹)	حاصل از آزمایش	پیش‌بینی شده	
۱	۳	۱۶/۰۰	۳/۰۰	۴۰/۲۹	۴۳/۷۸	
۲	۵	۹/۱۸	۲/۰۰	۵۵/۸۲	۴۸/۶۵	
۳	۳	۱۶/۰۰	۱/۰۰	۴۸/۹۳	۵۰/۳۱	
۴	۸/۳۶	۲۶/۰۰	۲/۰۰	۳۳/۳۴	۳۶/۵۵	
۵	۷	۳۶/۰۰	۱/۰۰	۸۳/۷۴	۸۵/۱۴	
۶	۱/۶۳	۲۶/۰۰	۲/۰۰	۲۹/۵۴	۲۳/۳۱	
۷	۷	۱۶/۰۰	۱/۰۰	۵۵/۱۱	۵۲/۴۳	
۹	۷	۳۶/۰۰	۳/۰۰	۶۲/۳۳	۶۸/۹۷	
۱۰	۵	۲۶/۰۰	۳/۶۸	۷۴/۱۳	۷۳/۷۶	
۱۱	۷	۱۶/۰۰	۳/۰۰	۴۲/۱۰	۴۱/۸۹	
۱۲	۳	۳۶/۰۰	۱/۰۰	۶۲/۵۷	۶۷/۵۰	
۱۳	۳	۳۶/۰۰	۳/۰۰	۵۲/۳۵	۵۵/۳۴	
۱۴	۵	۲۶/۰۰	۰/۳۱	۹۴/۷۳	۹۲/۸۵	
۱۵	۷	۳۶/۰۰	۱/۰۰	۸۶/۹۶	۸۵/۱۴	
۱۶	۳	۳۶/۰۰	۳/۰۰	۵۲/۱۸	۵۵/۳۴	
۱۷	۵	۴۲/۸۱	۲/۰۰	۸۴/۷۶	۸۵/۸۸	

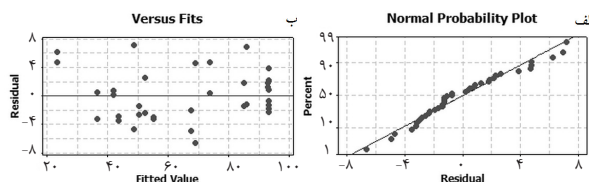


شکل ۳- نمودار مقایسه نتایج حاصل از آزمایشات با نتایج حاصل از مدل بر اساس کلرزدایی پرکلرواتیلن

مدل بدست آمده بصورت معادله چند جمله ای درجه دوم زیر است که با استفاده از آن، رابطه بین متغیرهای مستقل و متغیر وابسته معین شده است:

$$Y = -136.445 + 53.76X_1 + 5.168X_2 + 14.331X_3 - 5.583X_1^2 - 0.091X_2^2 - 3.461X_3^2 + 0.194X_1X_2 - 0.501X_1X_3 - 0.141X_2X_3 \quad (5)$$

در این معادله، Y مقدار پاسخ یا متغیر وابسته است که کارایی کلرزدایی را نشان می دهد. همچنین X_1 ، X_2 و X_3 به ترتیب معادل مقادیر pH، ارتفاع ستون دارای ۳۰ درصد آهن (cm) و دبی جریان ورودی به ستون (mL/min) هستند.



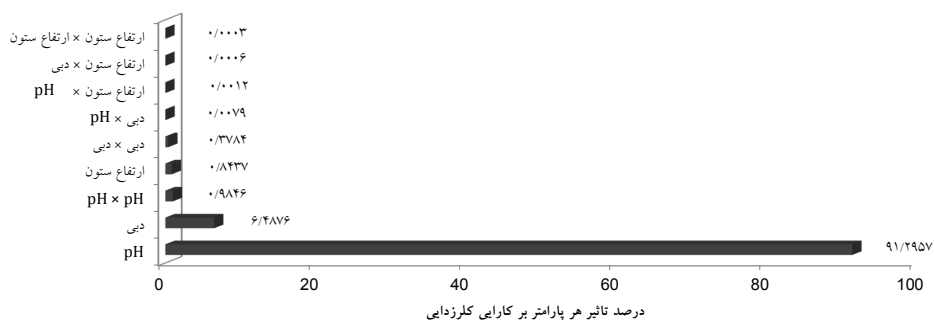
شکل ۴- نمودارهای باقیمانده (Residual plot) برای کارایی کلرزدایی پرکلرواتیلن. (الف) نمودار احتمال نرمال بودن باقیمانده ها؛ ب. نمودار باقیمانده ها در برابر مقادیر پیش بینی شده با مدل

جدول ۴- آنالیز واریانس (ANOVA) برای کارایی کلرزدایی

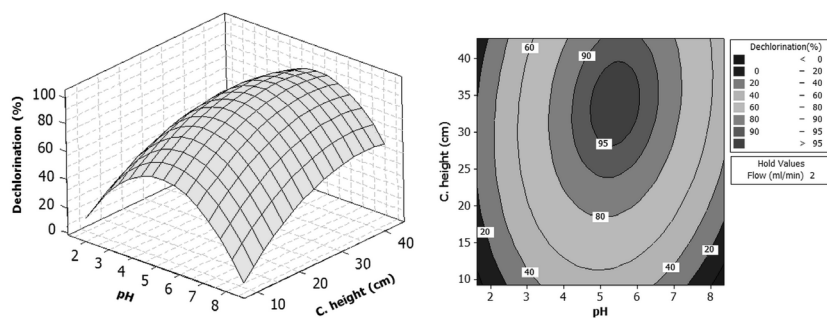
منبع	مجموع مربع ها	درجه آزادی	متوسط مربع	F-value	P-value
رگرسیون	۲۰۷۱۴/۴	۹	۲۳۰۱/۶	۱۶۲/۶۴	۰/۰۰۰۱
خطای باقیمانده	۴۲۴/۶	۳۰	۱۴/۲		
کل	۲۱۱۳۸/۹	۳۹			

جدول ۵- ضرایب رگرسیون پیش بینی شده و پارامترهای توزیع Student's t-test

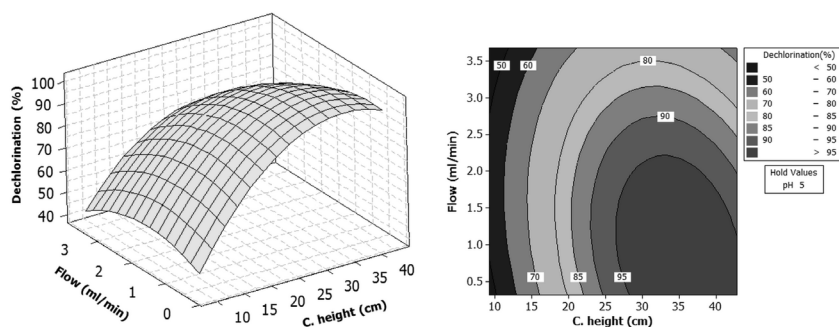
ضریب	پارامتر	ضریب تخمینی پارامتر	انحراف معیار	t-value	p-value
b_0	عرض از مبدا	-۱۳۶/۴۴۵	۱۱/۷۶۳۷	-۱۱/۵۹۹	۰/۰۰۰
b_1	pH	۳۵/۷۶	۲/۳۶۱۷	۲۲/۷۶۳	۰/۰۰۰
b_2	ارتفاع ستون	۵/۱۶۸	۰/۴۷۸۱	۱۰/۸۰۸	۰/۰۰۰
b_3	دبی	۱۴/۳۳۱	۴/۴۵۸۸	۳/۲۱۴	۰/۰۰۳
b_{12}	pH × ارتفاع ستون	۰/۱۹۴	۰/۰۴۷	۴/۱۲۳	۰/۰۰۰
b_{13}	pH × دبی	-۰/۵۰۱	۰/۴۷۰۲	-۱/۰۶۶	۰/۲۹۵
b_{23}	ارتفاع ستون × دبی	-۰/۱۴۱	۰/۰۹۴	-۱/۴۹۵	۰/۱۴۵
b_{11}	pH × pH	-۵/۵۸۳	۰/۱۷۵۲	-۳۱/۸۷	۰/۰۰۰
b_{22}	ارتفاع ستون × ارتفاع ستون	-۰/۰۹۱	۰/۰۰۷	-۱۳/۰۳۳	۰/۰۰۰
b_{33}	دبی × دبی	-۳/۴۶۱	۰/۷۰۰۷	-۴/۹۳۹	۰/۰۰۰



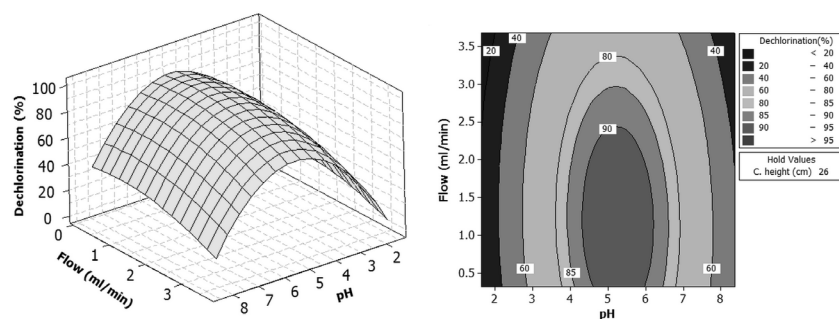
شکل ۵. نمودار Pareto



شکل ۶- تاثیر همزمان pH و ارتفاع ستون بر کارایی کلرزدایی



شکل ۷- تاثیر همزمان دبی و ارتفاع ستون بر کارایی کلرزدایی



شکل ۸- تاثیر همزمان دبی و pH بر کارایی کلرزدایی

بحث

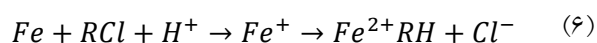
نتایج تجربی (حاصل از آزمایش های انجام شده) و نتایج پیش بینی شده با مدل در جدول ۳ ارائه شده اند. لازم به ذکر است از آوردن تکرارها در جدول صرف نظر شده است. به منظور بررسی میزان تطابق نتایج پیش بینی شده حاصل از مدل و نتایج واقعی، آزمون های آنالیز واریانس (ANOVA) و آنالیز رگرسیون انجام شدند. آزمون ANOVA برای سنجش معنی داری (Significance) و تطابق (Adequacy) مدل انجام شد و نتایج حاصل از آن در جدول ۴ ارائه شده است. در حقیقت F-Value نشان دهنده نسبت مربعات مدل به نسبت مربعات خطاها است که مقدار بالای F-value، مقدار کم خطا و تطابق بالای مدل را نشان می دهد. همچنین در شکل ۳، نمودار رگرسیون برای مقایسه نتایج حاصل از آزمایش با نتایج پیش بینی شده از طریق مدل RSM ترسیم شده است. ضریب تعیین $R^2 = 0.9836$ بیانگر مطابقت بالای نتایج حاصل از مدل با نتایج واقعی یا آزمایشگاهی است. توزیع Student's t-test و مقادیر مربوطه به همراه میزان تخمینی پارامترها در جدول ۵ ارائه شده است. برای کنترل میزان تاثیر و اهمیت هر یک از متغیرهای مستقل مورد بررسی و روابط دو گانه بین آنها، p-value و t-value مدنظر قرار گرفتند. میزان t-value بالاتر از ۲ نشان دهنده اثر بالای پارامتر مورد نظر است. در واقع هر چه p-value کمتر و t-value بیشتر باشد، ضریب مرتبط با آن فاکتور یا متغیر مستقل تاثیرگذارتر بوده و اهمیت بیشتری دارد (۱۶). در اینجا، pH تاثیرگذارترین پارامتر است. همچنین در شکل ۵، درصد تاثیر هر یک از پارامترها بر میزان کارایی کلرزدایی آمده است که pH با درصد تاثیر ۹۱/۲۹٪، تاثیرگذارترین پارامتر بوده است.

علاوه بر معیارهای ذکر شده برای ارزیابی میزان تطابق و مناسب بودن مدل، تفاوت بین مقادیر تجربی و پیش بینی شده پاسخ که به آنها باقیمانده (Residual) گفته می شود نیز مورد توجه قرار گرفتند. در واقع، باقیمانده ها مقادیری هستند که از طریق مدل تعریف نمی شوند. در صورت تطابق و مناسب بودن مدل برای پیش بینی مقدار پاسخ، توزیع این باقیمانده ها

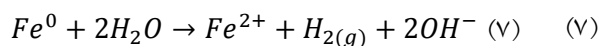
بصورت نرمال خواهد بود. در شکل ۴-الف، نمودار احتمال نرمال بودن باقیمانده ها و در شکل ۴-ب، نمودار باقیمانده ها در برابر مقادیر پیش بینی شده با مدل (Fits) نشان داده شده است. اگر توزیع باقیمانده ها نرمال باشد، نقاط مشخص شده در نمودار نرمال بودن باقیمانده ها باید روی یک خط مستقیم قرار گیرند. همچنین در نمودار باقیمانده ها در برابر مقادیر پیش بینی شده با مدل، باقیمانده ها باید دارای الگوی تصادفی در هر دو طرف خط صفر باشند (۱۸). بر اساس این نمودارها، باقیمانده های مدل بدست آمده در مطالعه حاضر دارای توزیع نرمال و الگوی تصادفی هستند.

تاثیر همزمان pH و ارتفاع ستون بر کارایی کلرزدایی:

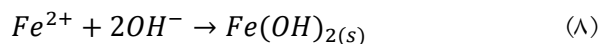
در فرآیند کلرزدایی کاهشی پرکلرواتیلن، pH یکی از اساسی ترین و تاثیرگذارترین پارامترهاست. پیشتر نیز با توجه به شکل ۵، pH به عنوان تاثیرگذارترین پارامتر مورد بحث قرار گرفت. واقعیت این است برای کلرزدایی کاهشی پرکلرواتیلن و انجام واکنش های احیا، ابتدا پرکلرواتیلن باید بر روی سطح واکنش پذیر آهن، جذب شود که این امر به شدت تحت تاثیر pH محلول است (۱۴). میزان کلرزدایی پرکلرواتیلن در pH های ۱/۶، ۳، ۵، ۷ و ۸/۳ مطالعه شده و نتایج حاصل در شکل ۶ نشان داده شده اند. با افزایش pH از ۱/۶ تا ۵، مقدار کارایی کلرزدایی افزایش یافته در حالی که در مقادیر pH بالاتر از ۵، کارایی روندی رو به کاهش نشان می دهد. بنابراین بالاترین کارایی کلرزدایی در pH برابر با ۵ بدست آمده است. یکی از اصلی ترین واکنش ها در کلرزدایی اتن های کلره در سیستم های Fe^0-H_2O ، واکنش زیر است (۱۰، ۱۲):



بنابراین انتظار می رود که در pH های پایین، H^+ بیشتری تولید شود و در نتیجه کلرزدایی بیشتری حاصل شود. درحالی که در pH های بالا، با تشکیل OH^- بیشتر، گونه های آهن موجود در محیط که اغلب شامل اکسیدهای آهن دو و سه ظرفیتی هستند به سطوح فلزی چسبیده و واکنش پذیری ذرات فلزی



در نتیجه افزایش pH، آهن محلول یا یون فرو به صورت هیدروکسید فرو ترسیب می کند (۹):



میزان تغییرات pH نیز در طول ستون اندازه گیری شد. با افزایش ارتفاع ستون، pH جریان افزایش یافته (از pH اولیه ۵ به ۸/۴ رسید) که تایید کننده مطالب بحث شده در این بخش است.

غلظت آهن کل نیز در ارتفاعات ۲۶، ۳۶ و ۴۲/۸ سانتیمتر ستون که راندمان های کلرزدایی قابل قبولی دارند به ترتیب برابر با ۰/۳۴، ۰/۱۱ و ۰/۰۷ mg/L بوده است (استاندارد آب آشامیدنی: ۰/۳ mg/L). تغییرات pH جریان در ستون روندی صعودی داشته که باعث ترسیب آهن شده (واکنش ۸) و از بالا رفتن غلظت آهن در جریان خروجی از ارتفاعات بالای ستون (با وجود تماس با آهن بیشتر) جلوگیری کرده است که این امر، یکی از مزایا و دلایل دوام بالای بستر آهن در تکنولوژی PRB است.

تاثیر همزمان دبی و ارتفاع ستون بر کارایی کلرزدایی:

تاثیر همزمان دبی و ارتفاع ستون در شکل ۷ نشان داده شده است. بطور کلی، افزایش دبی باعث کاهش زمان تماس و زمان واکنش می شود و در نتیجه، کارایی فرایند را کاهش می دهد. در رابطه با ارتفاع ستون نیز با توجه به نتایجی که تاکنون مورد بحث قرار گرفته اند، عمده کلرزدایی PCE تا شیر نمونه برداری سوم (۲۶ cm) صورت گرفته است. همان طور که در شکل ۷، نمودار Contour دیده می شود، کارایی کلرزدایی برابر ۹۵٪ و بالاتر در ارتفاع ستون تقریبی بالاتر از ۲۸ cm و دبی تقریبی کمتر از ۲ mL/min بدست می آید.

تاثیر همزمان دبی و pH بر کارایی کلرزدایی:

اهمیت دو پارامتر دبی و pH پیش تر مورد توجه قرار گرفت. اکنون به تاثیر همزمان این دو بر کارایی کلرزدایی پرداخته

را کاهش می دهد. از طرف دیگر، وجود H^+ در غلظت های بالا نیز کارایی را تا حدی کاهش می دهد (۱۹، ۲۰). هیدروژن تولیدی اضافی (در مقداری بالاتر از حد تعادل بین ماده آلی کلره و یون هیدروژن) به صورت حباب های هیدروژن به سطح بستر آهن و ماسه چسبیده، بر رفتار هیدرولیکی جریان ورودی به ستون تاثیر گذاشته و سرعت واکنش ها را در داخل ستون کاهش می دهد. بنابر مطالعه Chen و همکاران در سال ۲۰۰۱، تولید هیدروژن در PRB به مقدار زیاد به عنوان یکی از عوامل گرفتگی بستر مطرح است (۱۹). بر این اساس، بالاترین میزان کلرزدایی کاهش با آهن صفر ظرفیتی، معمولا در pH های کمی اسیدی متمایل به خنثی بدست می آید (۱۹، ۲۰). پارامتر دیگر که در شکل ۶ مورد بررسی قرار گرفته، ارتفاع ستون PRB یا ضخامت بستر است که بیانگر مقدار آهن صفر ظرفیتی است. از آنجا که واکنش های اکسیداسیون-احیا در سطح ذرات آهن صورت می گیرد، مقدار آهن مورد نیاز باید با توجه به قطر ذرات آهن و سطحی که ایجاد می کنند، تعیین گردد (۲۳-۲۱). در این پژوهش، آهن صفر ظرفیتی با مقیاس میکرو با قطر ذرات 150μ و سطح موثر $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ بکار رفته است. همانطور که مشاهده می شود، به طور کلی با افزایش ارتفاع، کارایی کلرزدایی نیز افزایش یافته است در حالی که شیب این روند افزایشی بتدریج کم می شود. با افزایش مقدار آهن (ارتفاع ستون)، سطح در دسترس برای انجام واکنش های کاهش از طریق انتقال الکترون از سطح فلزی به ماده احیا شونده (گیرنده الکترون) افزایش می یابد. با توجه به شکل ۶، نمودار Contour، کارایی کلرزدایی ۹۵٪ و بالاتر در ارتفاع ستون بالاتر از ۲۵ cm و پایینتر از ۴۰ cm قابل دستیابی است. در pH حدود ۵ تا ۶، در ارتفاع ستون تقریبی بالاتر از ۳۸ cm، کارایی کلرزدایی کاهش یافته است که بدین صورت قابل توجیه است: حین عبور جریان از ستون و در نتیجه تماس با مقدار آهن بیشتر، pH جریان بتدریج افزایش می یابد. با افزایش pH، آهن بصورت هیدروکسید بر سطح احیا کننده رسوب کرده و کارایی کلرزدایی را کاهش می دهد (۲۴، ۲۵). در این حالت، ابتدا واکنش ۳ اتفاق افتاده و سپس ادامه واکنش های مربوطه به صورت زیر هستند (۹، ۲۴):

می شود. همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است، افزایش دبی جریان کاهش کارایی کلرزدایی را به دنبال دارد. به عنوان مثال، در شرایط آزمایش های شماره ۱۰ و ۱۱ که در pH و ارتفاع ستون یکسان انجام شده اند، کارایی کلرزدایی به ترتیب ۹۵/۳۶٪ و ۷۴/۱۳٪ است. کارایی کلرزدایی بالاتر از ۹۰٪ در pH حدود ۴/۵ تا ۶ و دبی کمتر از ۲/۵ mL/min قابل دستیابی است.

تعیین شرایط بهینه کلرزدایی پرکلرواتیلن:

با توجه به نتایج، بالاترین کارایی فرایند کلرزدایی کاهش

پرکلرواتیلن با استفاده از مانع واکنش دهنده نفوذپذیر با بستر آهن صفر ظرفیتی، pH برابر با ۵، ارتفاع ستون ۲۶ cm و دبی ۲ mL/min بوده است که در این شرایط، کارایی کلرزدایی ۹۳٪ بدست آمد.

مقایسه مطالعات انجام شده:

در جدول زیر، به مقایسه نتایج حاصل از چندین مطالعه در زمینه کلرزدایی ترکیبات آلی کلره با استفاده از مانع واکنش دهنده نفوذپذیر پرداخته شده است.

جدول ۶. مقایسه نتایج مطالعات کلرزدایی ترکیبات آلی کلره با استفاده از مانع واکنش دهنده نفوذپذیر

مطالعه	نتیجه	نویسندگان - سال انتشار
کلرزدایی تری کلرواتیلن با استفاده از نانو ذره پالادیوم تثبیت شده روی آلومینا	کلرزدایی کامل تری کلرواتیلن بدون هیچ ترکیب واسطه	Zhang و همکاران - ۲۰۱۳ (۲۶)
تصفیه دو ترکیب آلی پرکلرواتیلن و تری کلرواتیلن به وسیله مانع بیولوژیکی	مقدار تجزیه پرکلرواتیلن در شرایط هوازی و مقدار تجزیه تری کلرواتیلن در شرایط بی-هوازی به ترتیب ۰/۲۷۷ و $\mu\text{mol/day}$ بوده است.	Kao و همکار - ۲۰۰۰ (۲۷)
کلرزدایی تری کلروفلن با استفاده از مانع واکنش دهنده نفوذپذیر با بستر پالادیوم پوشش داده شده روی آهن	کلرزدایی کامل تری کلروفلن - محصول نهایی این روش فنل بود که نشان داد مکانیسم فرایند، کلرزدایی بوده است.	Choi و همکاران - ۲۰۰۷ (۲۸)

نتیجه گیری

تکنولوژی مانع واکنش دهنده نفوذپذیر با بستر آهن صفر ظرفیتی، روشی کارآمد و نوین برای کلرزدایی اتن های کلره است که به دلیل کارایی بالا، عدم نیاز به مصرف انرژی، نداشتن اثرات سوء بر منابع آب، خاک و اکوسیستم، عدم تولید ضایعات و محصولات جانبی مضر، عدم نیاز به حفاری های گسترده، عدم حساسیت بالا به شرایط محیطی

و هزینه-اثربخش بودن به عنوان یک تکنولوژی پایدار، سبز و دوستدار محیط زیست در تصفیه آب های زیرزمینی مطرح است. با توجه به متفاوت بودن خصوصیات شیمیایی آب های زیرزمینی، مدل سازی این تکنولوژی این امکان را ایجاد می کند تا با مشخص شدن خصوصیات اولیه آب مورد تصفیه، کارایی کلرزدایی آنرا پیش بینی نمود.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل از نتایج طرح تحقیقاتی به شماره ۱۳۹۹-۸۵-۱۳۹۲ و پایان نامه با عنوان «بررسی میزان کارایی پالایش آب آلوده به تتراکلرواتیلن با استفاده از تکنولوژی مانع واکنش دهنده نفوذپذیر (PRB)»، مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط به راهنمایی جناب آقای دکتر اکبر اسلامی است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی انجام شده است. بدین طریق از زحمات کارشناسان آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب، دانشکده بهداشت شهید بهشتی، خانم مهندس میرشفیعیان و آقای مهندس آقایانی تشکر و قدردانی می گردد.

منابع

- 1- Baric M, Majone M, Beccari M, Papini MP. Coupling of polyhydroxybutyrate (PHB) and zero valent iron (ZVI) for enhanced treatment of chlorinated ethanes in permeable reactive barriers (PRBs). Chemical Engineering Journal. 2012;195-196:22-30.
- 2- Bale AS, Barone Jr S, Scott CS, Cooper GS. A review of potential neurotoxic mechanisms among three chlorinated organic solvents. Toxicology and Applied Pharmacology. 2011;255(1):113-26.
- 3- Barnes RJ, Riba O, Gardner MN, Scott TB, Jackman SA, Thompson IP. Optimization of nano-scale nickel/iron particles for the reduction of high con-

- centration chlorinated aliphatic hydrocarbon solutions. *Chemosphere*. 2010;79(4):448-54.
- 4- Seyedabbasi MA, Newell CJ, Adamson DT, Sale TC. Relative contribution of DNAPL dissolution and matrix diffusion to the long-term persistence of chlorinated solvent source zones. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2012;134:69-81.
 - 5- Hadley PW, Newell C. The new potential for understanding groundwater contaminant transport. *Groundwater*. 2013;52(2):174-86.
 - 6- Higgins MR, Olson TM. Life-cycle case study comparison of permeable reactive barrier versus pump-and-treat remediation. *Environmental Science and Technology*. 2009;43(24):9432-38.
 - 7- Baciocchi R, Boni M, D'Aprile L. Characterization and performance of granular iron as reactive media for TCE degradation by permeable reactive barriers. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2003;149(1-4):211-26.
 - 8- Lee J, Graettinger AJ, Moylan J, Reeves HW. Directed site exploration for permeable reactive barrier design. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;162(1):222-29.
 - 9- Scherer MM, Richter S, Valentine RL, Alvarez PJ. Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up. *Critical Reviews in Microbiology*. 2000;26(4):221-64.
 - 10- Song H, Carraway ER. Catalytic hydrodechlorination of chlorinated ethenes by nanoscale zero-valent iron. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;78(1-2):53-60.
 - 11- Rahmani AR, Norozi R, Samadi MT, Afkhami A. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by produced iron nanoparticles. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;1(2):67-74 (in Persian).
 - 12- Gillham RW, O'Hannesin SF. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Groundwater*. 1994;32(6):958-67.
 - 13- Thiruvengatachari R, Vigneswaran S, Naidu R. Permeable reactive barrier for groundwater remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2008;14(2):145-56.
 - 14- Luo J, Farrell J. Understanding pH effects on trichloroethylene and perchloroethylene adsorption to iron in permeable reactive barriers for groundwater remediation. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2013;10(1):77-84.
 - 15- ASTM. Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System). Vol 4.08. ASTM D2487-11. West Conshohocken (PA): ASTM International; 2011.
 - 16- Antony J. Design of Experiments for Engineers and Scientists. Burlington (MA): Butterworth-Heinemann; 2003.
 - 17- APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
 - 18- Amani-Ghadim AR, Aber S, Olad A, Ashassi-Sorkhabi H. Optimization of electrocoagulation process for removal of an azo dye using response surface methodology and investigation on the occurrence of destructive side reactions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2013;64:68-78.
 - 19- Chen J-L, Al-Abed SR, Ryan JA, Li Z. Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*. 2001;83(3):243-54.
 - 20- Ghazali M, McBean E, Shen H, Dastous P-A. Impact of iron concentration and pH on zero-valent iron dechlorination of DDT for brownfields. *Remediation Journal*. 2010;20(3):97-109.
 - 21- Peterson JW, Lepczyk PA, Lake KL. Effect of sediment size on area of influence during groundwater remediation by air sparging: A laboratory approach. *Environmental Geology*. 1999;38(1):1-6.
 - 22- Noubactep C. Metallic iron for water treatment: A critical review. *CLEAN – Soil, Air, Water*. 2013;41(7):702-10.
 - 23- Ruhl AS, Jekel M. Impacts of Fe(0) grain sizes and grain size distributions in permeable reactive barriers. *Chemical Engineering Journal*. 2012;213:245-50.
 - 24- Ruhl AS, Franz G, Gernert U, Jekel M. Corrosion product and precipitate distribution in two-component Fe(0) permeable reactive barriers. *Chemical Engineering Journal*. 2014;239:26-32.
 - 25- Roh Y, Lee SY, Elless MP. Characterization of corrosion products in the permeable reactive barriers.

- Environmental Geology. 2000;40(1-2):184-94.
- 26- Zhang M, Bacik DB, Roberts CB, Zhao D. Catalytic hydrodechlorination of trichloroethylene in water with supported CMC-stabilized palladium nanoparticles. Water Research. 2013;47(11):3706-15.
- 27- Kao CM, Lei SE. Using a peat biobarrier to remediate PCE/TCE contaminated aquifers. Water Research. 2000;34(3):835-45.
- 28- Choi J-H, Kim Y-H, Choi SJ. Reductive dechlorination and biodegradation of 2,4,6-trichlorophenol using sequential permeable reactive barriers: Laboratory studies. Chemosphere. 2007;67(8):1551-57.

Modelling the process of perchloroethylene removal from water using Zero Valent Iron-Permeable Reactive Barrier

A. Eslami¹, T. Ebadi², M. Moradi^{3*}, F. Ghanbari⁴

¹PhD in environmental health, associate professor, Department of environmental health engineering, Shahid Beheshti University of medical sciences, Tehran, Iran.

²PhD in civil and environmental engineering, assistant professor, Department of civil and environmental engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

³MSc student, Department of environmental health engineering, Shahid Beheshti University of medical sciences, Tehran, Iran.

⁴PhD candidate, Department of environmental health engineering, Ahvaz Jundishapur University of medical sciences, Ahvaz, Iran.

Received: 28 May 2014; Accepted: 26 August 2014

ABSTRACT

Background and objectives: Perchloroethylene (PCE) is categorized as contaminant of concern because of its adverse health effects and persistence in drinking water resources. Permeable reactive barrier with zero valent iron (ZVI-PRB) is a passive zone in which chlorinated ethenes are degraded *in situ* through the chemical reduction mechanism. The objective of the present investigation was optimization and modelling of ZVI-PRB technology for the elimination of PCE from the aqueous environment using response surface methodology.

Materials and methods: In order to simulate ZVI-PRB, a column filled with silica sand and ZVI was used. effects of three variables including pH, column height or barrier thickness and flow on reductive dechlorination efficiency were assessed. Design of experiment, modelling, and data analysis were carried out using response surface method.

Results: The dechlorination efficiency was about 93% under optimum conditions (pH=5, 26 cm column height and 2 mL/min flow rate). The ascending trend of pH along the column revealed that the reductive condition was dominant within the column. The R^2 value of 0.98 also indicated good fitness of the experimental results and model predictions.

Conclusion: Based on the results, ZVI-PRB technology has high efficiency in dechlorination of PCE. Likewise, regarding to no need of energy consumption, abundance of iron, no production of harmful by-products and cost-effectiveness, ZVI-PRB is propounded as a stable, green, and environmental friendly technology in groundwater remediation.

Keywords: Permeable Reactive Barrier (PRB), Zero Valent Iron (ZVI), Reductive dechlorination, Perchloroethylene (PCE), Response Surface Method (RSM).

*Corresponding Author: Moradi.env@gmail.com

Tel: +98 9126907929, Fax: +98 21 22432037