



## Arsenite Reduction in Homogeneous and Heterogeneous Saturated Soil Column Using Iron Nanoparticles

M. Janbaz<sup>1\*</sup>, M. Kholghi<sup>2</sup>, and A. Hoorfar<sup>3</sup>

### Abstract

Arsenic is a toxic and dangerous pollution in groundwaters. A new, efficient and low-cost method for in-situ removal of the arsenic from aquifers is by using zero-valent iron nanoparticles which has been investigated in this research by three types of laboratory experiments including batch, homogenous soil column, and heterogeneous soil column tests. Batch tests have been mainly performed to investigate the effects of temperature and pH on the reaction process between the iron nanoparticles and arsenic. Then, the effect of soil grain sizes and flow velocity in the arsenic remediation by iron nanoparticles have been investigated in homogeneous and heterogeneous soil columns. Based on the experimental results useful graphs are presented to estimate the arsenic concentration for different time and different locations on the soil columns. The results showed the high capability of the zero-valent iron nanoparticles as a useful tool for removing the arsenic pollution from the groundwater. Injected nanoparticles in the soil column, especially in the lower flow velocities and fine-grained soils have been reduced hydraulic conductivity. Also, the results showed that as the flow velocity increases the remediation rate of arsenic pollution with iron nano particles decreases.

**Keywords:** Zero-Valent Iron Nanoparticles, Remediation Arsenite Pollution, Batch Test, Heterogeneous Soil Column, Homogenous Soil Column.

Received: June 29, 2022

Accepted: September 26, 2022

## حذف آلودگی آرسنیت از محیط اشباع همگن و ناهمگن ستون خاک با استفاده از نانوذرات آهن

مهديه جانباز فوتمی<sup>۱\*</sup>، مجید خلقی<sup>۲</sup> و عبدالحسین هورفر<sup>۳</sup>

### چکیده

آلودگی یکی از مسائل مطرح در آب زیرزمینی است که با افزایش فعالیت‌های صنعتی، دفع فاضلاب در چاه‌های جذبی و برداشت بی‌رویه از آبخوان در حال افزایش است. یکی از آلودگی‌های رایج، سمی و خطرناک موجود در آب زیرزمینی، آلاینده آرسنیک است که غلظت آن در بعضی از مناطق کشور به مراتب بیشتر از حد استاندارد است. تزریق نانوذرات آهن به محیط آبخوان راهی جدید، کارآمد، کم‌هزینه و پاک است که مطالعاتی برای حذف درجای آن در محیط آبخوان اخیراً مورد توجه محققین قرار گرفته است. هدف از این تحقیق بررسی روند حذف آرسنیت در محیط آب‌زیرزمینی توسط نانو ذرات آهن صفر با شبیه‌سازی یک مدل تجربی ستون خاک تک بعدی در شرایط همگن و ناهمگن در دو دانه‌بندی خاک و دو سرعت جریان مختلف است. بدین منظور ابتدا با انجام آزمایش‌های پیمانه‌ای تأثیر تغییرات غلظت نانوذرات آهن و آرسنیت (As(III)) در گذشت زمان با پارامترهای محیطی چون تغییرات دمایی و pH بررسی شد. در آزمایش‌های پیمانه‌ای دیده شد که محیط اسیدی و دمای زیاد سرعت واکنش بین نانوذرات آهن و آلاینده آرسنیت را تسریع می‌نماید. سپس، در ستون خاک یک بعدی اشباع همگن، با دو قطر ذرات خاک متفاوت؛ آب آلوده به آرسنیت جاری شد و نانوذرات آهن تزریق شد. نتایج ستون‌های همگن نشان داد که سرعت حذف آرسنیت توسط نانوذرات آهن در حد دقیقه است که با گذشت زمان و در طول ستون خاک میزان غلظت آرسنیت تا حد مجاز شرب کاسته شده است. همچنین، در ستون ناهمگن خاک این آزمایش با دو سرعت جریان انجام شد و نتایج نشان دادند افزایش سرعت جریان و لایه‌بندی خاک از میزان کاهش آلاینده می‌کاهد. با پایان آزمایش‌های ستون خاک همگن و ناهمگن دیده شد میزان آهن خاک در حد مجاز شرب بود و با هدایت هیدرولیکی خاک، افت جریان افزایش یافته است. در نهایت، این پژوهش نشان داد که پالایش آرسنیت در محل توسط نانوذرات آهن در ستون خاک راندمان زیادی دارد.

**کلمات کلیدی:** نانو ذرات آهن، حذف آرسنیت، آزمایش‌های پیمانه‌ای، آزمایش ستون خاک همگن و آزمایش ستون خاک ناهمگن.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۴/۸

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۷/۴

1- Ph.D. Water Resources Management, Irrigation and Reclamation Department, University of Tehran, Karaj, Iran. E-mail: ma\_janbaz@ut.ac.ir

2- Professor, Irrigation and Reclamation Department, University of Tehran, Karaj, Iran.

3- Professor, Irrigation and Reclamation Department, University of Tehran, Karaj, Iran.

\*- Corresponding author

Dor: [20.1001.1.17352347.1401.18.3.3.5](https://doi.org/10.117352347.1401.18.3.3.5)

۱- دکتری مهندسی منابع آب، دانشگاه تهران.

۲- استاد گروه آبیاری و آبادانی، پردیس کشاورزی کرج، دانشگاه تهران.

۳- استاد گروه آبیاری و آبادانی، پردیس کشاورزی کرج، دانشگاه تهران.

\*- نویسنده مسئول

بحث و مناظره (Discussion) در مورد این مقاله تا پایان زمستان ۱۴۰۱ امکانپذیر است.



## ۱- مقدمه

امروزه با افزایش جمعیت و به تبع آن افزایش نیاز شرب، رشد و توسعه صنعت و کشاورزی، دفن فاضلاب شهری و پساب‌های صنعتی و کشاورزی در آبخوان‌ها، آلودگی آب‌زیرزمینی در سطح جهان به معضل جدی تبدیل شده است. یکی از این آلودگی‌های رایج و بسیار خطرناک، آلودگی آرسنیک<sup>۱</sup> (As) است که غلظت بیش از حد مجاز آن در آب شرب در بسیاری از کشورها مخصوصاً کشورهای در حال توسعه گزارش شده است.

غلظت میانگین آرسنیک در پوسته زمین ۱/۸ میلی‌گرم در کیلوگرم است و تحت فرایندهای زمین‌شناسی از پوسته زمین وارد خاک می‌شود و می‌تواند غلظتی برابر با ۲ تا ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک داشته باشد. غلظت‌های بیش از ۷۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آرسنیک عادی است ولی فعالیت‌های انسانی باعث ورود آلاینده آرسنیک به خاک شده و رتبه آن را به سومین آلاینده غیرآلی رسانده است (Evanko and Dzombak, 1997). از منابع انسانی آرسنیک می‌توان به محصولات صنعتی حاوی آرسنیک شامل نگهدارنده‌های چوب، رنگها، داروها، علف‌کش‌ها و نیمه‌هادی‌ها اشاره نمود. همچنین، فعالیت‌های معدن، عملیات ذوب، سوزاندن زباله سوخت‌های فسیلی، تولید خمیر کاغذ، سیمان، ساخت تجهیزات کشاورزی نیز سبب ایجاد آلودگی آرسنیک می‌شود (Babae et al., 2007). غلظت مجاز آلاینده آرسنیک در آب شرب طبق استاندارد ۱۰۵۳ ایران برابر با ۵۰ ppb می‌باشد که این مقدار در سازمان بهداشت جهانی<sup>۲</sup> (WHO) برابر با ۱۰ ppb در نظر گرفته شده است. همچنین، برای حداقل کردن تأثیرات منفی آرسنیک، U.S.EPA و اتحادیه اروپا<sup>۳</sup> حداکثر مجاز غلظت آرسنیک (MCL<sup>۴</sup>) را برابر با ۱۰ µg/L برای آب شرب در نظر گرفته‌اند (www.epa.gov, www.who.int).

کشورهای زیادی دچار آلودگی آرسنیک هستند. اکثر این کشورها در آسیای شرقی و آمریکای جنوبی هستند که از این دست می‌توان به کشورهای مانند هند، بنگلادش، کمبوج، چین، نپال، پاکستان، تایوان، تایلند و ویتنام در قاره آسیا و کشورهای آرژانتین، برزیل، شیلی و مکزیک در قاره آمریکا اشاره نمود (Fatoki and Badmus, 2022). در ایران نیز در برخی از آبخوان‌های کشور (به طور مثال در دشت هشتروند و کردستان، کرمان) غلظت بیش از حد مجاز آرسنیک مشاهده شده است (Asgari et al., 2008; Mosafri et al., 2008; kermani et al., 2008). از این رو با توجه به سمیت و گسترش آرسنیک در سطح جهان، مطالعات زیادی برای حذف آن از آب سطحی

و زیرزمینی صورت گرفته و روش‌های گوناگونی مورد بررسی قرار گرفته است. یکی از روش‌هایی که برای حذف آرسنات و آرسنیت بسیار پرکاربرد می‌باشد حذف شیمیایی از طریق فرایندهای جذب، رسوب و هم‌رسوبی توسط نانوذرات آهن است (Jain et al., 1999).

نانوذرات آهن مورد استفاده، ذره‌ای از فلز آهن است که دارای ابعادی در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر و میانگینی برابر ۵۰ نانومتر می‌باشد و واکنش‌پذیری بسیار بالایی برای پاک‌سازی آب‌های زیرزمینی و تصفیه پساب‌های صنعتی دارد (www.pnf-co.com). این ماده به خاطر ابعاد کوچک بعد از تزریق به راحتی در فواصل زیاد جابجا می‌شود و قادر به احیای آلاینده‌های مانند ترکیبات آلی کلردار، یون‌های سنگین فلزی، رنگ‌های آلی و یون‌های غیرآلی مانند دی کرومات، آرسنیک و نیترات است (Zhang, 2003; Gonzalez-Pech et al., 2022). برای حذف آرسنیک توسط نانوذرات مطالعات زیادی صورت گرفته است که Habuda-Stanić and Nujić (2015) به مرور این مطالعات پرداختند. برخی از مطالعات که از نانوذرات آهن در حذف آرسنیک بهره برده شده است در جدول ۱ خلاصه شده است. این مطالعات تمامی در محیط آبی واکنش بین آرسنیک و نانوذرات آهن را رصد نمودند.

Kanel et al. (2005, 2006) با بررسی اثر نانوذرات آهن<sup>۵</sup> (NZVI) بر As(V) در محیط آبی نشان دادند که ۲۵ درصد از As(V) بعد از ۹۰ روز در واکنش با نانوذرات آهن به As(III) تبدیل می‌شود و جذب سطحی As(V) سریع اتفاق می‌افتد. در ادامه آنها با بررسی اثر یون‌های اضافه دریافتند این یون‌ها برای آرسنات مانند رقیب پتانسیل جذب آرسنیک را کاهش می‌دهند. نتایج در کل حاکی از کارایی بالای NZVI در حذف As(V) بوده است. در ادامه Kanel et al. (2007) با بررسی اثر حذف Av(V) در ستون همگن<sup>۶</sup> ۱۰ سانتی‌متری خاک دریافتند ۲ گرم از نانوذرات قادر به حذف ۲۳/۳ لیتر و در هر لیتر ۰/۲ میلی‌گرم As(III) در ظرف مدت ۹ روز است و برای ستون ۵۰ متری، ۱۹۴/۴ لیتر محلول ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر As(III) توسط ۱۲ گرم نانوذرات در ظرف ۲/۵ ماه کاملاً از بین می‌روند. نانوذرات اصلاح شده پس از مدتی در محیط به آهن مانیتیت اکسید شده و به مدت ۱۰ ماه در ستون خاک<sup>۷</sup> باقی می‌مانند.

Janbaz fotamy et al. (2013) روند کاهش آرسنیک در محیط آبی از طریق نانوذرات آهن صفر را با انجام آزمایش‌های پیمانهای بررسی نمودند. در این آزمایش‌ها اثر زمان، غلظت اولیه آلاینده و واکنش‌گر، دما و pH بر تغییرات غلظت نانوذرات آهن و آرسنیت (As(III)) مطالعه شده است تا سرعت واکنش و نحوه کاهش آرسنیک در محیط آبی

**Table 1- The studies in arsenic removal by iron nanoparticles****جدول ۱- مطالعات حذف آرسنیک توسط نانوذرات آهن**

Reference	Nanoparticles	Arsenic Species	Test Environment
Katsoyiannis and Zouboulis (2002)	Iron oxide-coated polymeric	Inorganic arsenic anions	Water
Chowdhury and Yanful, (2010)	Iron oxide	As (III)- As(V)	Water
Cooper et al. (2010)	Iron oxide -impregnated granular activated carbon (Fe-GAC)	Arsenic and trichloroethylene	Water
Basu and Ghosh (2011)	Fe (III)-Al (III) mixed	As (III)	Groundwater samples
Lin et al. (2012)	Magnetic $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As (III)- As(V)	Water
Mosaferi et al. (2012)	zero-valent iron	As (III)- As(V)	Water
Nieto-Delgado and Rangel-Mendez (2012)	Iron oxide onto activated carbon	As(V)	Wastewater
Feng et al. (2012)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	As (III)- As(V)	Wastewater
Akin et al. (2012)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	As(V)	underground water samples
Byungryul and Zhao (2012)	Fe-Mn oxide	As (III)	Water and immobilization in soil
Basu and Ghosh (2013)	Iron (III)-cerium (IV) oxide	As (III)- As(V)	ground water samples
Li et al. (2014)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As(V)	Water
Lunge et al. (2014)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	As (III)- As(V)	Wastewater
Bhowmick et al. (2014)	Zero-valent iron	As (III)- As(V)	Water
Hasani et al. (2020)	Magnetite	As (III)- As(V)	Soil
Lou et al. (2022)	Iron oxide	As (III)- As(V)	Water

جاذب در جداسازی آرسنیک از آب نشان داد که دمایی بالاتر از دمای محیط، pH اسیدی، زمان ۵ تا ۱۵ دقیقه و مقدار ماده جاذب ۰/۳ گرم در بالاترین بیشترین راندمان را دارد.

Pandey and Saha (2021) در تحقیقات خود در حذف آلودگی از محیط آب زیرزمینی به صورت درجا با استفاده از نانوذرات آهن بیان کردند که نانوذرات آهن اصلاح شده (ZVI) یکی از پرتفردارترین مواد برای اصلاح آب‌های زیرزمینی هستند و مهمتر از همه، بهبود واکنش‌پذیری نانوذرات ZVI منجر به تخریب بیش از ۹۵ درصد آلاینده‌های آب زیرزمینی در سایت‌های آلوده شده است. در نهایت این مقاله بر استفاده از نانوذرات اصلاح شده در مقیاس بزرگ‌تر برای اصلاح در محل آب‌های زیرزمینی آلوده تأکید ویژه داشته است.

مدل‌های ستون خاک جهت آزمایش همگن و ناهمگن<sup>۸</sup> بر اساس مطالعات آزمایشگاهی پیشین ساخته شد. در این میان Sterenberg and Greenkorn (1994) به بررسی ضریب پخشودگی در محیط متخلخل لایه لایه، با ستون خاک در سه حالت ناهمگن خطی، همگن و غیر یکنواخت پرداختند. Huang et al. (1995) به بررسی انتقال محلول در محیط‌های بزرگ همگن و غیر همگن پرداختند و در این آزمایش‌ها از ستون خاک اشباع به طول ۱۲/۵ متری با سطح مقطع ۱۰ در ۱۰ متر مربع و از جنس پلکسی‌گلس ۰/۵ سانتی‌متری استفاده نمودند. آزمایش‌ها در دو ستون همگن و ناهمگن لایه لایه انجام

بررسی شود. نتایج این آزمایش‌ها نشان دادند نانوذرات آهن، غلظتی در حدود ۱۰ برابر مجاز غلظت آرسنیک را در یک ساعت به زیر غلظت مجاز استاندارد آب شرب ایران می‌رسانند. همچنین، دمای بیش از دمای محیط و محیط اسیدی سرعت واکنش را تسریع می‌نماید.

Hasani et al. (2020) کارایی نانوذرات مگنتیت، سولفات آهن، فروسیلیس، فروسیلیس منیزیم و خاک آهن در کاهش تحرک آرسنیک در خاک‌های آلوده را سنجیدند. نتایج نشان دادند بین اصلاح‌کننده‌های مورد استفاده، نانوذرات مگنتیت کارایی بیشتری در تثبیت شیمیایی آرسنیک خاک نشان داد. سایر اصلاح‌کننده‌ها نیز توانستند بخشی از آرسنیک خاک را تثبیت کنند و در نهایت با توجه به فراهمی و قیمت مناسب، امکان استفاده از اصلاح‌کننده‌های حاوی آهن در اراضی آلوده به آرسنیک پیشنهاد شده است.

Wu et al. (2019) حذف آرسنیک (As) با استفاده از نانوذرات آهن سنتز سبز (nFe) از سایت‌های آلوده را به عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌های اصلاح پیشنهاد کردند و بیان کردند به طور کلی، سنتز سبز nFe به دلیل ظرفیت جذب بالا و سادگی سنتز، پتانسیل کاربردی زیادی برای حذف As(V) نشان داده است.

Nadiri et al. (2020) جداسازی آرسنیک از نمونه آب زیرزمینی با نانو ذرات اکسید آهن را بررسی نمودند. نتایج حاصل از بررسی آنها تأثیر پارامترهای مختلف از جمله pH، دما، زمان تصفیه و مقدار ماده

در نهایت تأثیر تزریق نانوذرات بر کیفیت آب و هدایت هیدرولیکی خاک ستون‌های خاک گزارش شده است.

## ۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش، برای ایجاد کردن آلودگی آرسنیت (As(III)، آرسنیت، در آب، از نمک آرسنیت سدیم ( $\text{NaAsO}_2$ ) استفاده شده است. جرم اتمی نمک آرسنیت سدیم در جدول ۲ گزارش شده است. برای ایجاد آلودگی 1ppm آرسنیت در محیط آبی،  $\frac{1}{73}$  گرم آرسنیت سدیم در ۱ لیتر آب مورد نیاز است که بر اساس جرم اتمی و قوانین تناسب محاسبه شده است (جدول ۲). سایر غلظت‌های آرسنیت مورد نیاز با استفاده از رابطه  $C_1V_1 = C_2V_2$  به دست آمده است. در این رابطه C و V به ترتیب غلظت و حجم محلول هستند.

اندازه‌گیری آرسنیت در غلظت‌های پایین (درحد ppb) با دستگاه جذب اتمیک متصل به VGA انجام شده است که اطمینان اندازه‌گیری نتایج آن ۹۵٪ است (شکل ۱).

شده‌اند که ستون ناهمگن با تغییرات اندازه و شکل دانه‌ها و با لایه‌های عدسی مانند غیر قابل نفوذ شکل گرفته است. Swartz and Schwartz (1998) برای بررسی آزمایشگاهی اختلاط و ناپایداری جریان‌های چگال از مدل دو بعدی به طول  $\frac{182}{9}$ ، ارتفاع ۶۱ و عرض ۱۰ سانتی‌متر به صورت لایه لایه متخلخل استفاده نموده‌اند. Apayding et al. (1998) به بررسی جریان متلاطم در محیط متخلخل همگن و غیر همگن پرداخته و در مدل همگن از یک ستون شیشه‌ای به طول ۱۰ سانتی‌متر و قطر داخلی ۱۰ میلی‌متر استفاده نمودند. آنها در مدل همگن خود از ماسه خشک اوتاوا با مش‌بندی ۱۰۰ تا ۱۲۰ استفاده کردند و برای تثبیت آن، ستون خاک را تحت لرزه قرار دادند. Hosseini et al. (2010) برای بررسی احیا نیترات از آب زیرزمینی توسط نانوذرات آهن از مدل یک بعدی خاک به طول ۱۲۰ سانتی‌متر و مدل دوبعدی پرده واکنش‌گر استفاده نموده است و از کارایی بالا نانوذرات آهن در حذف نیترات و حذف در جای آلاینده در محیط آبخوان خبر دادند. آنها بیان نمودند حذف در جای آلاینده نسبت به خارج نمودن آب از آبخوان و سپس تصفیه نمودن آن هزینه بسیار کمتری دارد.

Table 2- Arsenite proportion in arsenite sodium salt used for the research

جدول ۲- نمک آرسنیت سدیم مورد استفاده			
Element	Atomic mass	Percent (%)	1grAs (III) in $\text{NaAsO}_2$
Na	23	0.18	
As	74.9	0.58	1
O2	32	0.25	
$\text{NaAsO}_2$	129.9	1	1.73

در مرور بر منابع، کمبود بررسی روند حذف آلاینده آرسنیت (As(III) توسط نانو ذرات آهن در ستون‌های اشباع خاک برای درک بهتر این واکنش در محیط متخلخل آب زیرزمینی مشاهده گردید. بدین منظور در ستون خاک متخلخل یک‌بعدی همگن روند حذف آرسنیت توسط نانوذرات آهن صفر در دو دانه‌بندی ریزدانه و درشت دانه بررسی شد. همچنین، در ادامه، تغییرات این واکنش در ستون اشباع ناهمگن خاک در دو سرعت جریان کم و زیاد مورد آزمایش قرار گرفت تا حذف در جای آلاینده آرسنیت توسط نانوذرات برای محیط آبخوان شبیه‌سازی شد.

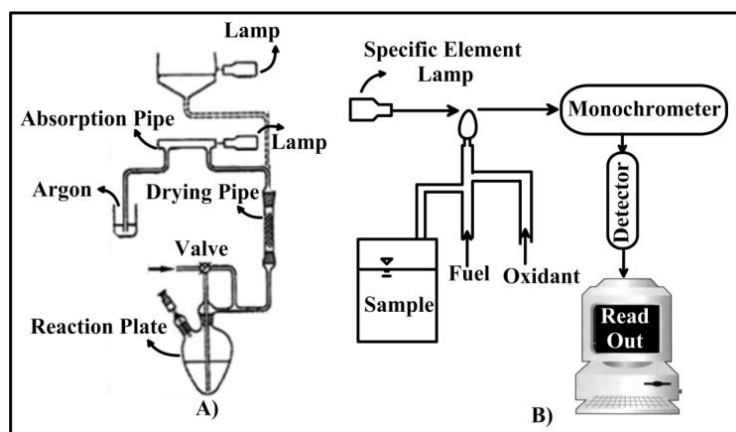


Fig. 1- A) VGA and B) Atomic absorption  
شکل ۱- الف) دستگاه VGA و ب) جذب اتمیک

$$20 < \frac{d_{50}}{D} < 40 \quad (1)$$

ستون همگن از پر کردن لوله از یک نوع دانه‌بندی خاک درست می‌شود (شکل ۲-الف). با اتصال دو ستون همگن که از دو نوع دانه‌بندی متفاوت خاک پر شده‌اند، ستون ناهمگن لایه به لایه به وجود می‌آید (شکل ۲-ب). ستون همگن خاک دارای دو نقطه نمونه‌برداری در ۱۵ سانتی‌متر ابتدایی و ۱۵ سانتی‌متر انتهایی است و جهت اندازه‌گیری افت در طول مسیر جریان دو پیژومتر در ابتدا و انتهای ستون همگن تعبیه شده است (شکل ۲-الف). ستون ناهمگن از اتصال دو ستون همگن تشکیل شده است و دارای چهار پیژومتر و چهار نقطه نمونه‌برداری است (شکل ۲-ب).

برای آزمایش ستون خاک از دو نوع خاک شسته نشده با دانه‌بندی  $d_{50}$  برابر با ۱/۱ میلی‌متر و ۰/۵۸ میلی‌متر استفاده شد. خواص فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده اندازه‌گیری شد و در جدول ۵ نشان داده شده است. ستون همگن از پر شدن ستون خاک از دانه‌بندی  $d_{50}$  برابر با ۰/۵۸ میلی‌متر و ۱/۱ میلی‌متر ایجاد شد و ستون ناهمگن با اتصال دو ستون همگن با دانه‌بندی  $d_{50}$  برابر با ۱/۱ میلی‌متری در بالا و ۰/۵۸ میلی‌متری در پایین ساخته شده است.

پودر نانوذرات آهن صفر تولیدی شرکت پیام آوران نانو فن‌آوری فردانگر (PNF<sup>10</sup>) به عنوان واکنشگر در این آزمایش مورد استفاده قرار گرفته است. مشخصات نانو ذرات آهن صفر مورد استفاده به دست آمده و در جدول ۳ گزارش شده است.

آزمایش‌های حذف As(III) در ابتدا در محیط آبی انجام شد تا سرعت حذف آرسنیت در آزمایش‌های پیمانهای در شرایط محیطی مختلف بررسی شود و سپس به ستون خاک منتقل گردید. آزمایش‌های پیمانهای واکنش As(III) و نانوذرات آهن صفر در ۶ دسته، بررسی زمان مورد نیاز، اثر غلظت نانوذرات تزریقی و غلظت اولیه آرسنیت، اثر گذشت زمان طولانی مدت ۱۵ روز، اثر دما (دمای محیط و دمای ۶۰ درجه)، اثر pH بر واکنش (محیط اسیدی و بازی و خنثی) و تغییرات pH در حین آزمایش انجام شده است (Janbaz Fotamy et al., 2013). اطلاعات آزمایش‌های انجام شده در جدول ۴ خلاصه شده است.

برای آزمایش حذف آرسنیت توسط نانو ذرات آهن صفر در ستون خاک یک مدل تجربی ستون خاک یک بعدی شبیه‌سازی و ساخته شده است. برای ایجاد ستون خاک، از لوله پلکسی به طول ۶۰ و قطر ۵ سانتی‌متر با ضخامت ۵ میلی‌متر از طرفین استفاده شده است. قطر لوله ستون خاک بر قطر لوله و  $d_{50}$  قطر ذرات است (Beer, 2011).

Table 3- Specifications of iron nanoparticles

جدول ۳- مشخصات نانو ذرات آهن

Purity (%)	Specific surface (Cm <sup>2</sup> /gr)	Color	Morphology	Bulk density (gr/Cm <sup>3</sup> )	Actual density (gr/Cm <sup>3</sup> )	Size (nm)
99.9	8-6	Black	Nearly Spherical	0.25-0.1	7.9	50-70

Table 4- Specifications of batch experiments (Janbaz Fotamy et al., 2013)

جدول ۴- مشخصات آزمایش‌های پیمانهای (Janbaz Fotamy et al., 2013)

Parameter	Arsenic initial concentration (ppm)	Iron nanoparticle concentration (gr/lit)	Time (min)
Time	0.5	1	2,5,10,15,30,60,90,120
Iron nanoparticles concentration	0.5	0.5, 2	30,60,90,120
Arsenic initial concentration	0.5, 5	1, 2	30,60,90,120
Long time	0.5, 2	0.5	15 day
Temperature*	0.5	1	15,30,45,60
pH**	0.5	1	30,60,90,120

\* 30 and 60 degrees

\*\* Acidic (distilled water +HCl) and alkaline (distilled water +NaOH)

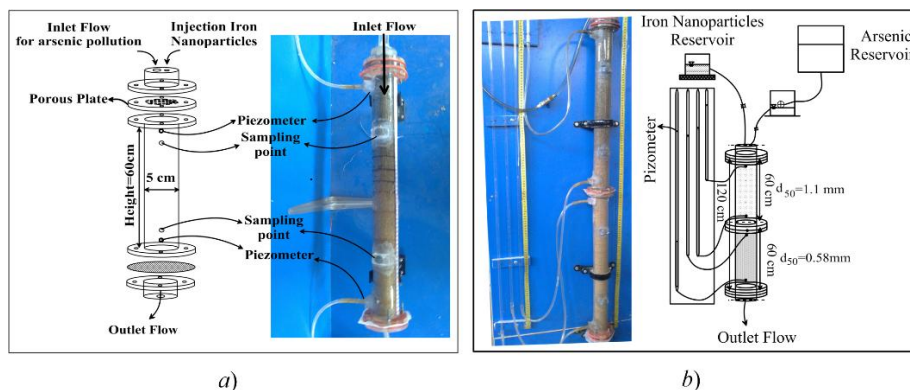


Fig. 2- a) Homogeneous model structure and, b) Heterogeneous model structure  
 شکل ۲- الف) ستون همگن خاک و ب) ستون ناهمگن خاک

Table 5- Physical and chemical properties of the soil

جدول ۵- مشخصات خاک مورد استفاده

Parameter	Physical			Chemical		
	n	$\rho_b$	$\rho_s$ (gr/cm <sup>3</sup> )	D10	Fe (%)	pH
Soil grain size	0.58 mm	0.48	1.55	0.32	1.1	9
	1.1 mm	0.50	1.67	0.70	1.03	9.05

n= porosity  
 $\rho_b$  =bulk density  
 $\rho_s$  =particle density  
 $D_{10}$  = a diameter that 10% of soil grain passed from it  
 pH= acidity of soil solution

$$Q = \frac{V}{t} \quad (2)$$

$$Q = Ak \frac{\Delta H}{L} \quad (3)$$

در اینجا،  $Q =$  دبی جریان آب ( $L^3 / T$ )،  $V =$  حجم آب عبوری از ستون ( $L^3$ ) در زمان  $t$  ( $T$ )،  $A =$  مساحت ( $L^2$ )،  $k =$  هدایت هیدرولیکی ( $L / T$ ) و  $\Delta H =$  افت ( $L$ ) در طول  $L$  ( $L$ ) است. سپس، سرعت آب منفذی ( $L/T$ )  $v_n$  با استفاده از مقدار تخلخل خاک  $n$  از رابطه زیر محاسبه می‌شود (Alizadeh, 2002):

$$v_n = \frac{Q}{A \times n} \quad (4)$$

برای تعیین غلظت آهن در جریان آب از نقطه نمونه‌برداری انتهایی برای ستون همگن (۴۵ سانتی‌متری) و دو نقطه نمونه‌برداری ۴۵ و ۱۰۵ سانتی‌متری برای ستون ناهمگن نمونه‌برداری صورت گرفته است و برای اطمینان از آنکه خاک آهنی به آب اضافه نکرده باشد در زمان صفر نیز نمونه‌برداری صورت گرفته است. نمونه‌برداری از خاک پس از انجام آزمایش نیز انجام شد تا میزان آهن جذب شده توسط خاک مورد بررسی قرار گیرد. در این حالت نیز قبل از آزمایش از هر دو دانه‌بندی خاک یک نمونه برداشته شده تا آهن موجود در خاک تعیین شود. برای جلوگیری از احیا آرسنیت تحت نور، آزمایش‌ها دور از معرض مستقیم نور خورشید انجام شد و نمونه‌برداری در ظرف‌های تیره نگهداری

فرایند انجام آزمایش‌های ستون خاک به این گونه بوده است که در ابتدا ستون خاک اشباع شده و جریان آب آلوده به آرسنیت در آن برقرار می‌شود. برای پر نمودن مخزن نانو ذرات آهن، ابتدا حدود ۳۰ دقیقه مخزن تحت مکش پمپ خلأ قرار گرفت تا هوا خارج شود و پس از آن گاز آرگون با فشار ۵ کیلوگرم به مدت حدود ۱۵ دقیقه باز شد تا گاز آرگون مخزن را پر نماید. در ادامه ۵ لیتر نانو ذرات آهن وارد مخزن نانو ذرات شده و به مدت ۱۵ دقیقه قبل از شروع آزمایش هم زده شدند تا در حین آزمایش معلق باقی بمانند. برای تنظیم دبی جریان یافته در ستون خاک، شیر خروجی مدل به اندازه‌ای باز شد که دبی دلخواه از ستون عبور نماید. پس از آن شیر مربوط به مخزن نانوذرات باز و نانوذرات آهن وارد ستون می‌گردد تا آزمایش شروع شود. با شروع آزمایش در زمان‌های معین از مکان‌های نمونه‌برداری، نمونه برداشته می‌شود تا آزمایش خاتمه یابد. جهت اطمینان از صحت نتایج، در زمان نمونه‌برداری سه نمونه برداشت و قرائت شده است.

در این آزمایش دبی با استفاده از رابطه حجمی اندازه‌گیری شده است (رابطه ۲). همچنین با داشتن دبی و افت ستون خاک در زمان‌های مختلف (از طریق پیژومترها قرائت می‌شود) بر اساس رابطه داری هدایت هیدرولیکی محاسبه شد (رابطه ۳) (Alizadeh, 2002).

گردید و به سرعت برای قرائت به آزمایشگاه منتقل گردید. مشخصات آزمایش‌های ستون خاک در جدول ۶ آورده شده است.

مطابق جدول ۶ در آزمایش‌های ستون همگن اثر دانه‌بندی ریزدانه ( $d_{50}=0.58 \text{ mm}$ ) و درشت دانه ( $d_{50}=1.1 \text{ mm}$ ) ذرات خاک بر واکنش نانوذرات آهن صفر بر آرسنیت دیده شد. آب جریان یافته در ستون‌های خاک دارای غلظت اولیه آرسنیت حدود ۳۰۰۰ ppb بوده که با ۱ گرم بر لیتر نانوذرات آهن صفر تزریقی واکنش داده شد. این آزمایش‌ها در دو ساعت در محیط اسیدی و دمای محیط انجام شد و تعداد ۱۰ نمونه آب برای قرائت غلظت آرسنیت و ۵ نمونه برای قرائت آهن آب برداشته شده است.

آزمایش‌های ستون ناهمگن برای دیدن اثر ناهمگنی لایه لایه بر واکنش نانوذرات آهن صفر بر آرسنیت انجام شد. در این آزمایش‌ها اثر تغییرات سرعت جریان کم ( $v_n=0.44 \text{ cm/s}$ ) و زیاد ( $v_n=0.74 \text{ cm/s}$ ) مورد سنجش قرار گرفت. غلظت اولیه آرسنیت برای سرعت زیاد و کم به ترتیب ۶۰۰ ppb و ۹۰۰ ppb بوده است که با ۱ گرم بر لیتر نانوذرات آهن صفر تزریقی در ستون ناهمگن خاک واکنش داده شده‌اند. آزمایش‌ها در ۳ ساعت در محیط اسیدی و دمای محیط انجام شده است و ۳۰ نمونه برای تعیین روند تغییرات آرسنیت آب با گذشت زمان از ستون ناهمگن خاک برداشته شده است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آزمایش پیمانهای

آزمایش‌های پیمانهای در پنج دسته اثر گذشت زمان، غلظت نانوذرات تزریقی، غلظت اولیه آرسنیت، دما و pH بررسی شد. نتایج آزمایش گذشت زمان نشان داد در نسبت  $[mg(As):mg(Fe)]$  ۱:۲۰۰۰ بین

آلاینده آرسنیت و نانوذرات آهن پس از گذشت زمان ۶۰ دقیقه مقدار غلظت آرسنیت نزدیک به مقدار غلظت مجاز (۵۷ ppb) رسیده و در زمان ۹۰ دقیقه نیز به زیر غلظت مجاز (۲۷ ppb) رسیده است (شکل ۳-الف). با توجه به شکل ۳-ا مشاهده شد که سرعت کاهش  $As(III)$  در طول زمان به صورت خطی نیست و شدت کاهش  $As(III)$  با زمان تغییر نموده و در طول آزمایش کاهش می‌یابد. برای بررسی طولانی مدت حذف  $As(III)$  با نانوذرات آهن بعد از ۱۵ روز نمونه‌ها مجدداً اندازه‌گیری شده است و نتایج حاکی از تداوم کاهش غلظت  $As(III)$  دارد و نشان می‌دهد با گذشت زمان آرسنیت دوباره به محیط باز نمی‌گردد. اثر غلظت اولیه  $As(III)$  نشان داد با افزایش مقدار  $As(III)$ ، آلاینده با سرعت بیشتری حذف می‌گردد و این نشان می‌دهد سرعت حذف  $As(III)$  در غلظت‌های مختلف با غلظت یکسان نانوذرات آهن خطی نیست و از درجات بالاتر است (شکل ۳-ب) (Janbaz Fotamy et al., 2013). علت این امر را می‌توان به افزایش سطح تماس آلاینده با واکنشگر نسبت داد.

غلظت‌های مختلف نانو ذرات آهن تزریقی برای حذف آرسنیت بررسی شد و مقدار ۱ گرم بر لیتر نانوذرات برای حذف  $As(III)$  و انجام آزمایش مناسب تشخیص داده شده است. اثر دما و pH نیز در آزمایش‌های پیمانهای بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما واکنش حذف  $As(III)$  با نانوذرات آهن تسریع می‌شود. برای بررسی اثر pH به دو گونه عمل شد. در ابتدا روند pH آزمایش‌های پیمانهای بررسی گردید. در این بررسی مشاهده شد که محلول به سمت قلیایی شدن پیش می‌رود (شکل ۴). در حالت دیگر با بازی و اسیدی نمودن محلول، سرعت واکنش با حالت خنثی مقایسه گردید و مشخص شد محیط اسیدی واکنش را تسریع می‌کند (Janbaz Fotamy et al., 2013).

Table 6- Specifications of soil column experiments

جدول ۶- مشخصات آزمایش‌های ستون خاک

Parameter	Homogeneous		Heterogeneous	
	0.58mm	1.1mm	High velocity	Low velocity
Arsenic concentration (ppb)	3000	2500	600	900
Iron nanoparticles concentration (gr/lit)	1	1	1	1
Velocity(cm/s)	0.44	0.53	0.74	0.44
Column length(cm)	60	60	120	120
Time(hr)	2	2	3	3
Head loss(cm)	58	17	140.1	101.5
Hydraulic conductivity(cm/s)	0.45	1.43	0.64	0.52
pH	3.5	5.5	3.4	3.65
Number of arsenic samplings	10	10	30	30
Number of Fe sampling	5	5	10	6

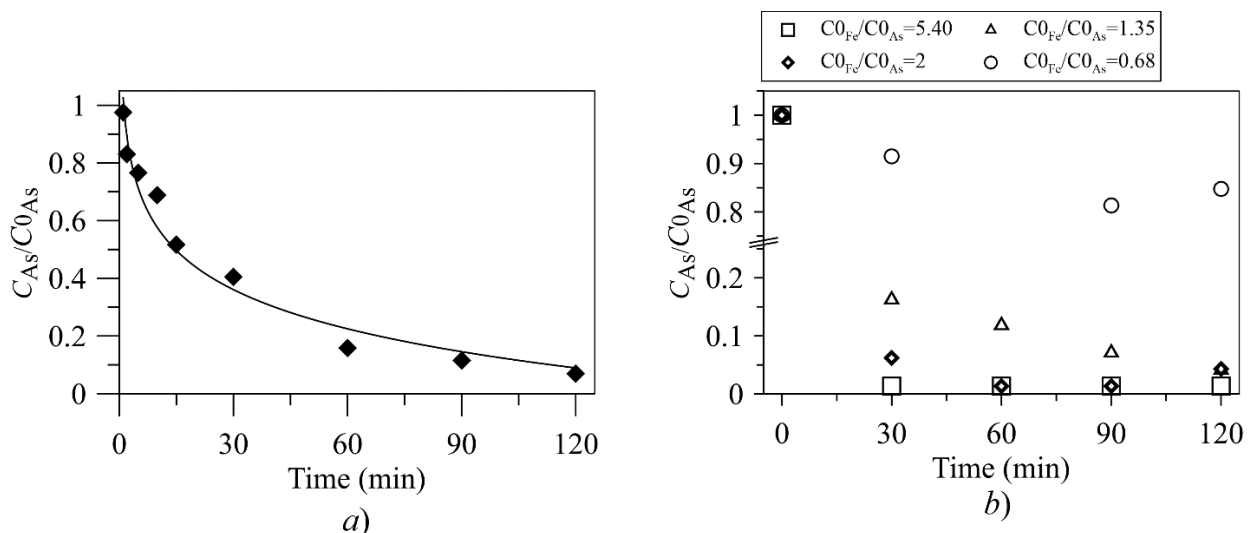


Fig. 3- Investigation of the arsenite remediation by iron nanoparticles versus a) time and b) the arsenic initial concentrations;  $C_{As}/C_{0As}$  arsenic concentration in time  $t$  per the initial arsenic concentration

شکل ۳- آزمایش کاهش آرسنیت در حضور نانوذرات آهن الف) اثر گذشت زمان و ب) اثر غلظت‌های اولیه آرسنیت;  $C_{As}/C_{0As}$  غلظت آرسنیت در زمان  $t$  بر غلظت اولیه آرسنیت

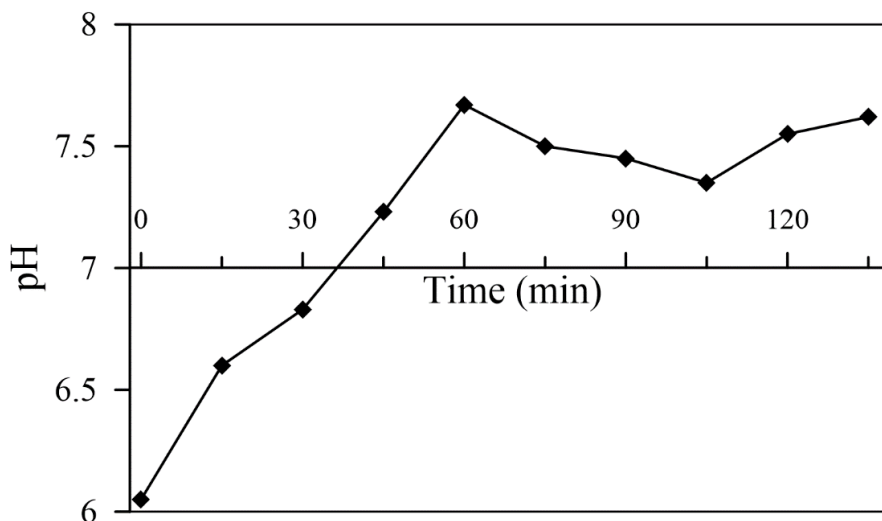


Fig. 4- Investigating the effect of pH in batch tests

شکل ۴- تغییرات pH در طول آزمایش پیمانهای

رسوب و تجمع نانوذرات بسیار قابل توجه بود. ستون خاک با وارد شدن نانوذرات آهن تیره رنگ گردید و به علت مسدود شدن خلل و فرج آن، دبی جریان عبوری از ستون خاک در حین آزمایش کاهش یافت. غلظت نانوذرات همواره در ابتدای ستون خاک بیشتر از انتهای آن بوده است. افت در انتهای آزمایش از ۱۷ سانتی متر به ۱۷/۵ سانتی متر رسید و هدایت هیدرولیکی با ۰/۵ عدد کاهش از ۱/۴۵ به ۱/۴۰ سانتی متر بر ثانیه رسیده است.

### ۲-۳- ستون خاک همگن

الف) دانه بندی ۱/۱ میلیمتری

این آزمایش به مدت ۲ ساعت انجام گردید و نتایج آن نشان داد که با گذشت زمان ۳۰ دقیقه نانوذرات به نقطه نمونه برداری اول رسیدند که ۱۵ سانتی متر از ستون خاک می شود و در زمان ۱ ساعت در نقطه نمونه برداری دوم نیز مشاهده شدند که در ۴۵ سانتی متری از ابتدای ستون خاک قرار گرفته است. پس از گذشت ۹۰ دقیقه در مخزن خروجی نیز نانوذرات مشاهده شده است. از طرف دیگر در حین آزمایش



آلاینده As(III) با واکنش گر نانو ذرات آهن غلظت آلاینده آرسنیت کاسته شده است البته این مقدار بسیار ناچیز بوده است. حداکثر اختلاف کاهش غلظت As(III) بین ابتدا و انتهای ستون خاک در زمان ۲ ساعت دیده شده است که حدود ۶٪ بوده است. کمترین غلظت As(III) مشاهده شده در این آزمایش در انتهای ستون خاک و زمان دو ساعت بوده که برابر ۴۵۰ ppb می باشد که حاکی از کاهش حدود ۲ ppm As(III) در ستون خاک و سرعت حذف ۱۶ ppb/min دارد که قابل توجه می باشد (شکل ۵). علت این امر این است که در انتهای ستون خاک، آلاینده As(III) و نانو ذرات آهن مدت زمان بیشتری داشتند که با هم در تماس بوده و واکنش دهند و این امر سبب کاهش غلظت As(III) شده است.

(ب) دانه بندی ۰/۵۸ میلیمتری با انجام آزمایش در خاک ریزدانه مشاهده شد که پس از ۱ ساعت نانو ذرات به نقطه نمونه برداری اول رسیدند و با گذشت زمان ۲ ساعت هنوز به نقطه نمونه برداری دوم نرسیده است. در این خاک افزایش افت ستون خاک، کاهش دبی و هدایت هیدرولیکی بیشتر معنی دار بوده و نتایج آزمایش مطابق جدول ۷ می باشد.

در خاک درشت دانه برای اندازه گیری آهن موجود در جریان آب در هر ساعت از نقطه نمونه برداری دوم که در ۴۵ سانتی متری ستون خاک واقع است، نمونه برداری صورت گرفت که نتایج آن حداکثر مقدار آهن را برابر با ۳۶۴ ppb نشان دادند که زیر غلظت مجاز است (Drinking water standard 1053, 1993).

روش دوم بررسی آهن، بررسی آهن موجود در خاک است. از آنجا که نانو ذرات به صورت پودر فلزی آهن وارد خاک می گردند، ما بین خلل و فرج خاک قرار می گیرند. نمونه های خاک از دو مکان نقطه نمونه برداری اول و دوم واقع در ۱۵ و ۴۵ سانتی متری ستون خاک برداشته شده اند. نتایج آن نشان می دهد که آهن به میزان ۱/۳۲٪ در نقطه نمونه برداری اول و ۰/۹۳٪ در نقطه نمونه برداری دوم وجود داشته است. این بدان معنی است در ابتدای ستون خاک آهن بیشتری نسبت به انتهای آن به دام افتاده است.

نتایج میزان کاهش As(III) در ستون خاک همگن حاکی از آن است که با گذشت زمان از میزان غلظت As(III) کاسته می شود. همچنین دیده می شود با افزایش طول مسیر، به علت افزایش زمان تماس

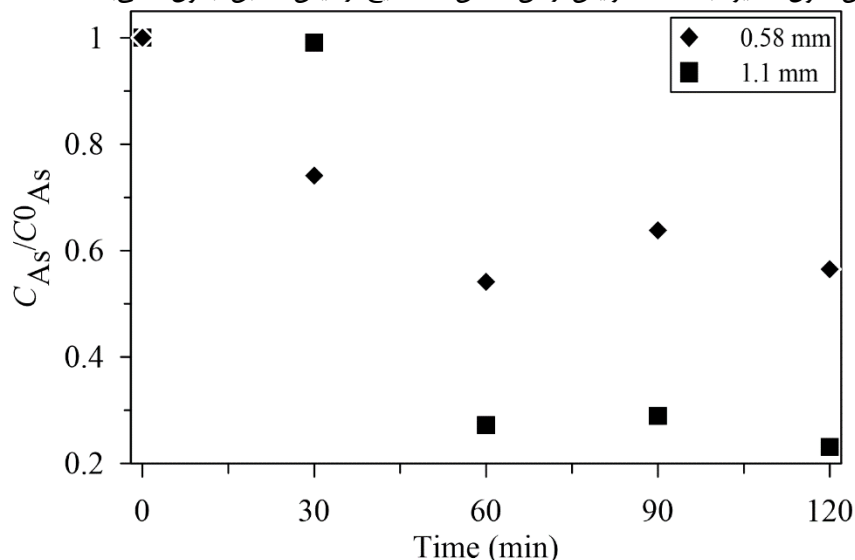


Fig. 5- The arsenite removal by iron nanoparticles in homogeneous soil columns

شکل ۵- تغییرات غلظت آرسنیت در ستون همگن خاک

Table 7- Parameters measured in homogeneous soil column with d=0.58 mm

جدول ۷- پارامترهای اندازه گیری شده آزمایش خاک با قطر ۰/۵۸ میلیمتری

Time (min)	Hydraulic conductivity (cm/s)	Head loss (Cm)	Velocity (cm/s)	Discharge (m <sup>3</sup> /day)
1	0.45	58.00	0.44	0.35
120	0.38	64.5	0.40	0.33

کاهش مقدار As(III)، غلظت As(III) در نقطه نمونه‌برداری اول ۱/۲۵ ppm و در نقطه دوم ۱/۴۸ ppm قرائت شده است که نشان دهنده کاهش حدود ۱/۵ ppm در دو ساعت می‌باشد که نرخ واکنش آن در حدود ۱۲/۵ ppb/min به دست می‌آید (شکل ۶).

### ۳-۳- آزمایش ستون خاک ناهمگن

الف) سرعت کم

در آزمایش سرعت کم حدود ۲۰ گرم نانوذرات و ۲۵ لیتر آرسنیت با دبی ۳۷ m<sup>3</sup>/day از ستون خاک ناهمگن عبور کرده است. در انجام این آزمایش مشاهده شد که پس از گذشت ۳۰ دقیقه نانوذرات به نقطه نمونه‌برداری اول رسیده بودند و پس از گذشت ۱ ساعت نقطه نمونه‌برداری دوم را رد کرده و در ساعت دوم آزمایش وارد ستون دوم خاک شدند. میزان سرعت و هدایت هیدرولیکی قرائت شده در طی آزمایش در جدول ۸ آورده شده است.

برای بررسی اثر ورود ذرات آهن به خاک، نمونه‌برداری از ۴۵ سانتی‌متری ستون خاک صورت گرفته است که نتایج آن در شکل ۶ نمایش داده شده است. این نمودار افزایش غلظت آهن با گذشت زمان را نشان می‌دهد و علت این امر رسوب نانوذرات در بین خلل و فرج خاک است. در این آزمایش غلظت آهن محلول در آب در انتها به ۸۲۳ ppb رسید که از غلظت مجاز آهن کمتر می‌باشد. آهن وارد شده به خاک ریزدانه ۵۸٪ بیشتر از خاک درشت دانه بوده است که علت این امر می‌تواند ریز بودن خلل و فرج خاک و به دام افتادن نانوذرات آهن در آن باشد در انتهای آزمایش مقدار آهن موجود در خاک نیز در ۱۵ سانتی‌متری ستون خاک ۱/۸۶٪ و در ۴۵ سانتی‌متری آن ۰/۹۸٪ بوده است.

تغییرات غلظت As(III) در ستون خاک با نمونه‌برداری از محلول جریان عبوری از ستون خاک در دو نقطه نمونه‌برداری و چهار زمان، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج دارای نوسان بوده است ولی در حداکثر

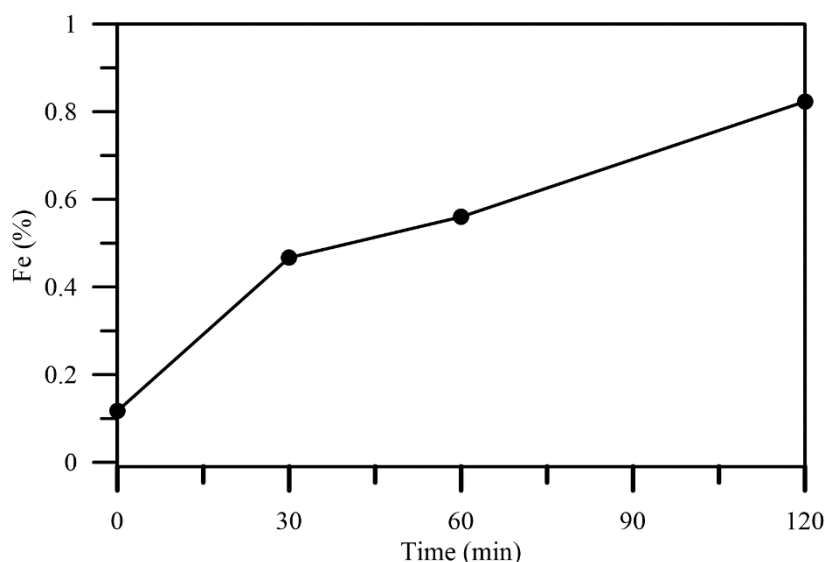


Fig. 6- Iron concentration in homogeneous soil column with d=0.58 mm  
شکل ۶- تغییرات آهن در طول آزمایش ستون همگن دانه‌بندی ۰/۵۸ میلی‌متری

Table 8- Hydraulic conductivity in heterogeneous soil columns with low velocity

جدول ۸- هدایت هیدرولیکی در ستون ناهمگن سرعت پایین

Soil grain size (mm)	Time (hr.)	Hydraulic conductivity (cm/s)	Reduction (%)
1.1	0	1.47	57
	24	0.63	
0.58	0	0.36	39
	24	0.22	
Out put	0	0.54	44
Out put	24	0.31	

آزمایش ستون خاک، مقدار As(III) به زیر غلظت مجاز حتی به زیر ۵ ppb رسیده است و نرخ کاهش واکنش در بیشترین حد خود به ۹/۴ ppb/min رسیده است. نتایج به صورت شکل ۷ نمایش داده شده است.

ب) سرعت زیاد

در سرعت زیاد نیز روند حذف آرسنیت توسط نانوذرات آهن در ستون ناهمگن مورد بررسی قرار گرفت. اختلاف سرعت دو آزمایش ناهمگن در حدود ۲۴ درصد است. در این آزمایش حدود ۳۰ لیتر آب آلوده به آرسنیت و ۲۰ گرم نانو ذرات آهن به غلظت ۱ گرم بر لیتر با دبی  $0.41 \text{ m}^3/\text{day}$  مورد استفاده قرار گرفت. در طی آزمایش دیده شد نانوذرات آهن در زمان کمتری، طول ستون خاک را طی کرده است. هدایت هیدرولیکی قبل و بعد آزمایش نیز اندازه گیری گردید که نتایج آن مطابق جدول ۹ است.

برای بررسی روند آهن در ستون ناهمگن، غلظت آهن جریان آب ستون اول خاک در بیشترین حالت ۳۵۷ ppb و در ستون دوم ۳۹۶ ppb بوده و آهن ستون اول خاک ۸/۲۳٪ و ستون دوم خاک ۱/۰۹٪ بوده است. روند As(III) در سرعت کم در ۵ نقطه ستون خاک و ۴ زمان، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می دهند سرعت حذف As(III) در ستون خاک با گذر زمان کاهش یافته است. علت این امر آن است که در ابتدای آزمایش نانوذرات آهن و آلایندگی As(III) بیشتری در محیط است و همین امر سبب سطح تماس بیشتر و سرعت بالاتر حذف As(III) می شود. با گذشت زمان نانوذرات کمی اکسید شده و قابلیت اش کاهش می یابد و از طرفی از میزان واکنش گر و آلایندگی کاسته شده است که این موضوع خود را در کاهش سرعت حذف آلایندگی نشان می دهد. همچنین با افزایش طول ستون As(III) بیشتری کاهش یافته است که مقدار آن بسیار قابل توجه نمی باشد. این امر هم به علت افزایش زمان تماس بین کنشگر و آلایندگی است. در نهایت در انتهای

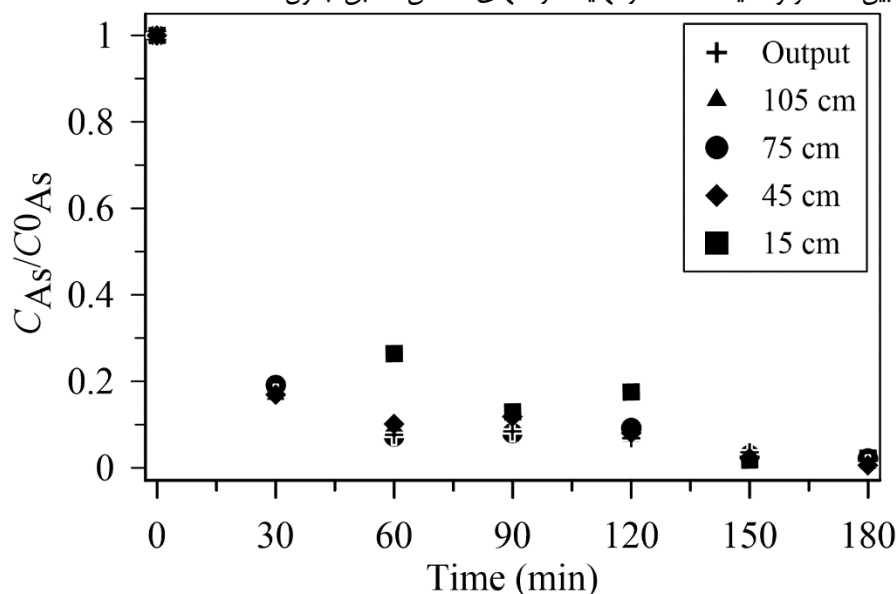


Fig. 7- The arsenite removal in heterogeneous soil column with low velocity at 5, 45, 75 and 105 cm and output of column

شکل ۷- روند کاهش آرسنیت در ستون ناهمگن با سرعت کم در فاصله ۱۵، ۴۵، ۷۵ و ۱۰۵ سانتی متری و خروجی از ستون خاک

Table 9- Hydraulic conductivity in heterogeneous soil columns with high velocity

جدول ۹- تفاوت هدایت هیدرولیکی در ستون آزمایش با سرعت زیاد

Soil grain size (mm)	Time (hr.)	Hydraulic conductivity (cm/s)	Reduction (%)
1.1	0	1.94	19
1.1	24	1.57	
0.58	0	0.42	14
0.58	24	0.36	
Out put	0	0.65	14
Out put	24	0.55	

شکل ۹ آورده شده است. همانطور که در شکل ۹ مشخص است با گذشت زمان As(III) در ستون کاهش می‌یابد و در انتهای ستون خاک نیز As(III) بیش از ابتدای ستون خاک کاهش یافته است. با توجه به نمودار اثر زمان بر کاهش As(III) بیش از اثر طول ستون خاک است. در این آزمایش پس از گذشت زمان ۱۸۰ دقیقه غلظت As(III) به زیر غلظت مجاز در تمامی نقاط نمونه‌برداری رسیده است به طوری که در نقطه نمونه‌برداری اول ۵۰ ppb و در نقطه نمونه‌برداری چهارم برابر با ۲۶ ppb فرائت شده است.

سرعت حذف As(III) نیز در دو ستون ناهمگن مقایسه گردیدند. در این مقایسه دیده شد با افزایش سرعت، میزان حذف کاهش یافته و شیب کاهش As(III) نیز کمتر می‌باشد. علت این امر را نیز می‌توان کاهش سطح تماس بیان نمود. در نهایت با بررسی آزمایش‌ها و تحلیل نتایج، دیده شد نانوذرات آهن در نسبت‌های  $\frac{1}{1000}$  تا  $\frac{1}{2000}$  غلظت آرسنیت به غلظت نانوذرات در حدود چند ساعت (۲ تا ۳ ساعت بسته به سرعت جریان و محیط خاک یا آب) توانایی کاهش آلاینده آرسنیت تا زیر غلظت مجاز دارد و در عرصه رفع آلودگی کارآمد است. در این پژوهش از ستون خاک ناهمگن استفاده شده است تا شرایط به محیط متخلخل آب زیرزمینی نزدیک‌تر باشد و با توجه به پیچیدگی‌های موجود در محیط متخلخل آب زیرزمینی توصیه می‌شود آزمایش‌های میدانی در ادامه این پژوهش صورت گیرد.

علت تفاوت هدایت هیدرولیکی، به دام افتادن نانو ذرات آهن در ستون خاک است. در آزمایش سرعت کم اختلاف بیشتری بین هدایت هیدرولیکی ابتدا و انتهای آزمایش دیده شد. علت این امر می‌تواند به علت به دام افتادن بیشتر نانوذرات آهن در بین خلل و فرج خاک به علت کاهش سرعت آن دانست. روند آهن در ستون ناهمگن با سرعت زیاد مطابق آزمایش با سرعت کم بررسی شد و نتایج آن در شکل ۸ آمده است. در این حالت بیشترین مقدار آهن در ستون اول و به مقدار ۷۰۳ ppb دست آمده است. در کل مقدار آهن اندازه‌گیری شده ستون ناهمگن با سرعت زیاد از آهن اندازه‌گیری شده در ستون ناهمگن با سرعت کم بیشتر شده است که علت آن افزایش سرعت ورود نانوذرات به علت افزایش سرعت جریان می‌باشد. البته این مقدار از مقدار مجاز آهن برای شرب کمتر می‌باشد و خطری برای سلامتی نخواهد داشت. مقدار آهن موجود در خاک نیز در دو قسمت همگن جداگانه اندازه‌گیری شد و این مقدار ۱/۵۳٪ در خاک ۱/۱ میلی‌متری و ۱/۰۳٪ در خاک ۰/۵۸ میلی‌متری بدست آمده است که افزایش آن نسبت به آزمایش ناهمگن با سرعت کم کمتر بوده است. علت این امر می‌تواند سرعت زیاد جریان بوده است که اجازه جذب و باقی‌ماندن نانوذرات در ستون خاک را نداده است.

در ادامه غلظت محلول As(III) در ۵ زمان و ۴ مکان از دو نقطه نمونه‌برداری در دو ستون خاک اندازه‌گیری شده است که نتایج در

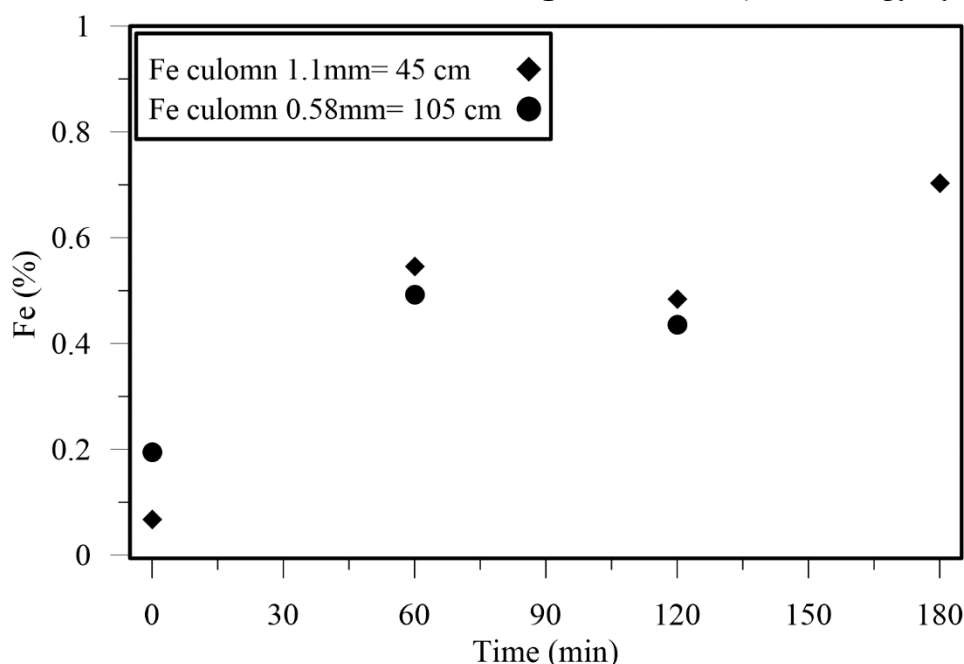


Fig. 8- Iron concentration in heterogeneous soil culomn with high velocity  
شکل ۸- روند افزایش آهن در ستون ناهمگن با سرعت زیاد

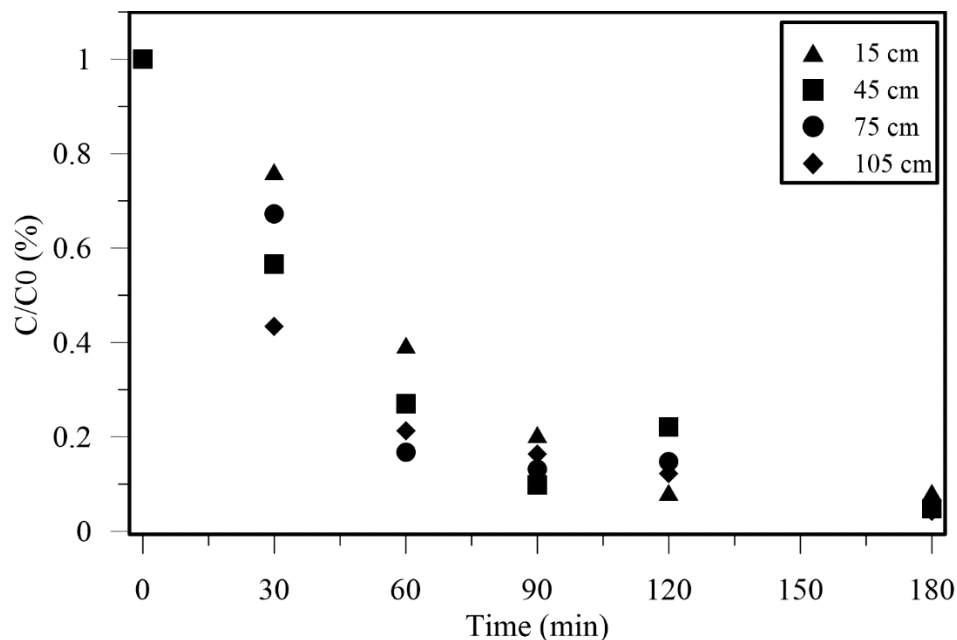


Fig. 9- The arsenic removal by using iron nanoparticles in heterogeneous soil column in  $v_n=0.74$  cm/s  
 شکل ۹- تغییرات آرسنیت در ستون ناهمگن با سرعت زیاد

خاک، هدایت هیدرولیکی کاهش یافته است که در ستون ریزدانه بیشتر بوده است. افت ستون ناهمگن بیش از ستون همگن  $1/1$  تقریباً معادل خاک همگن  $0/58$  بوده است. با افزایش سرعت جریان در ستون ناهمگن به علت کاهش سطح تماس آلاینده با واکنش گر از سرعت حذف آلاینده کاسته شده و میزان به دام افتادن نانوذرات آهن در بین خلل فرج خاک کمتر بوده و کاهش هدایت هیدرولیکی کمتری در پی داشته است. با اندازه‌گیری آهن در ستون خاک همگن و ناهمگن خاک دیده شد غلظت آن همواره کمتر از میزان مجاز برای آب شرب بوده است. در نهایت نتایج نشان دهنده کارایی نانوذرات آهن در حذف درجای آلاینده آرسنیت از محیط آبخوان است.

#### پی‌نوشت‌ها

- 1- Arsenic
- 2- World Health Organization
- 3- European Commission (E.C)
- 4- Maximum Contamination Level
- 5- Nano-Zero Valent Iron
- 6- Homogeneous
- 7- Soil Column
- 8- Heterogeneous
- 9- In-Situ
- 10- www.pnf-co.com

#### ۴- نتیجه‌گیری

یکی از آلودگی‌های خطرناک موجود در آب زیرزمینی آلودگی آرسنیک است که امروزه با کمک نانوذرات آهن با کمترین هزینه و بدون خارج شدن آب از آبخوان قابل حذف شدن است. در این پژوهش روند حذف آرسنیت در ستون یک بعدی همگن و ناهمگن بررسی شد. بدین منظور ابتدا آزمایش‌های پیمانه‌ای در محیط آبی انجام شد تا اثر غلظت نانو ذرات تزریقی، غلظت اولیه آرسنیت و پارامترهای محیطی مثل دما و pH و گذشت زمان بر این واکنش بررسی شود. آزمایش‌های پیمانه‌ای نشان دادند نانوذرات آهن کارایی بسیار زیادی در حذف آلاینده  $As(III)$  دارند به طوری که  $1$  گرم در لیتر آن قادر به کاهش  $500$  ppb آرسنیت در زیر  $2$  ساعت است. همچنین در غلظت‌های بالاتر  $As(III)$ ، به علت افزایش سطح تماس آلاینده با واکنش گر، شیب حذف  $As(III)$  بیشتر می‌شود و روند تغییرات غلظت با میزان کاهش غیرخطی است. در طول واکنش  $As(III)$  با نانوذرات آهن، محلول به سمت اسیدی شدن پیش می‌رود و در pHهای اسیدی، واکنش نانوذرات با آهن تسریع شده در صورتی که در pH بازی این واکنش کند می‌شود و با افزایش دما واکنش بین آهن و  $As(III)$  تسریع می‌شود. برای بررسی طولانی مدت پس از  $15$  روز، دیده شد  $As(III)$  به محیط باز نگشته و روند کاهش ادامه دارد. برای ستون خاک همگن و ناهمگن دیده شد در تمامی آزمایش‌ها با گذشت زمان و افزایش طول غلظت  $As(III)$  کاهش یافته است. در ستون همگن دیده شد در خاک زیردانه آهن بیشتری نسبت به درشت دانه تجمع یافته است و با ورود نانو ذرات به

## ۵- مراجع

- Akin I, Arslan G, Tor A, Ersoz M, Cengeloglu Y (2012) Arsenic(V) removal from underground water by magnetic nanoparticles synthesized from waste red mud. *Journal of Hazardous Materials* 235–236:62-68
- Alizadeh A (2002) *Applied hydrology*. Ferdowsi University of Mashhad, 942 (In Persian)
- Apayding O G, Bertin H, Castanier L M, Kovascek A R (1998) An experimental investigation of flow in homogeneous porous media. U. S: Department of Energy
- Asgari A, Mahvi A H, Vaezi F, Ghasri A (2008) Granular ferric hydroxide (GFH) as an adsorbent for removal of arsenate and Arsenite from drinking water. *SJKU* 13(2):76-86 (In Persian)
- Babae Y, Ghasemzadeh F, Arbab Zavar M, Alavi Moghadam S (2007) Laboratory study of arsenic removal from contaminated water by macroscopic algae "Kara". *Environmental Science and Technology Quarterly* 9(2-33):11-18 (In Persian)
- Basu T, Ghosh U C (2011) Arsenic (III) removal performances in the absence/presence of groundwater occurring ions of agglomerated Fe (III)-Al (III) mixed oxide nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 17(5-6):834-844
- Basu T, Ghosh U C (2013) Nano-structured iron (III)-cerium (IV) mixed oxide: Synthesis, characterization and arsenic sorption kinetics in the presence of co-existing ions aiming to apply for high arsenic groundwater treatment. *Applied Surface Science* 283:471-481
- Bhowmick. S, Chakraborty S, Mondal P, Renterghem W V, Berghe S, Roman-Ross G, Chatterjee D, Iglesias M (2014) Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal* 243:14-23
- Byungryl A, Dongye Z (2012) Immobilization of As (III) in soil and groundwater using a new class of polysaccharide stabilized Fe-Mn oxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 211–212:332-341
- Chowdhury S R, Yanful E K (2011) Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on magnetite nanoparticles. *Water and Environment Journal* 25(3):429-437
- Cooper AM, Hristovski K D, Möller T, Westerhoff P, Sylvester P (2010) The effect of carbon type on arsenic and trichloroethylene removal capabilities of iron (hydr)oxide nanoparticle-impregnated granulated activated carbons. *Journal of Hazardous Materials* 183(1-3):381-8
- Drinking water standard 1053 (1993)
- Evanko C R, Dzombak D A (1997) Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. *Technology Evaluation Report*, 61page
- Fatoki J O, Badmus J A (2022) Arsenic as an environmental and human health antagonist: A review of its toxicity and disease initiation. *Journal of Hazardous Materials Advances* 5:100052
- Feng L, Cao M, Ma X, Zhu Y, Hu C (2012) Superparamagnetic high-surface-area Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *Journal of Hazardous Materials* 217–218:439-446
- Gonzalez-Pech, N I, Molloy A L, Zambrano A, Lin W, Bohloul A, Zarate-Araiza R, Avendano C, Colvin, V L (2022) Feasibility of iron-based sorbents for arsenic removal from groundwater. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 97(11):3024-3034
- Habuda-Stanić M, Nujić M (2015) Arsenic removal by nanoparticles: A review. *Environmental Science and Pollution Research* 22(11):8094-123
- Hassani F, Babaakbari M, Neyestani M R, Delavar M A (2020) Effect of magnetite nanoparticles and some iron-containing compounds on the availability of Arsenic, Iron, Zinc and Copper in Soil. *Ferdowsi University of Mashhad* 34(7):1231-1342 (In Persian)
- Hosseini S M, Ataie-Ashtiani B, Kholghi M (2011) Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column. *Desalination* 276(1–3):214-221 (In Persian)
- Hosseini S M, Ataie-Ashtiani B, Kholghi M (2011) Bench-scaled nano-Fe<sub>0</sub> permeable reactive barrier for nitrate removal. *Groundwater Monitoring & Remediation* 31(4):82–94 (In Persian)
- Huang K, Toride N, VanGenuchten M TH (1995) Experimental investigation of solute transport large homogeneous and heterogeneous saturation soil column. *Transport in Porous Media* 18:302- 283
- Jain A, Raven K, Loeppert R (1999) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: -surface charge reduction and net OH-release stoichiometry. *Environmental Science & Technology* 33:1179-1184
- Janbaz Fotamy M, Kholgi M, Hoorfar A, Haghshenas D (2013) Laboratory study of the effect of iron nanoparticles on arsenic removal in water environment. *Journal of Environmental Studies (JES)* 39(68):149-156 (In Persian)

- Kanel S R, Che M J, Chulchol H (2006) Arsenic (V) remove from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environmental Science & Technology* 40(6):2045-2050
- Kanel S R, Manning B, Charel L, Choi H (2005) Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science & Technology* 39(5):1291-1298
- Kanel S R, Nepal D, Manning B, Choi H (2007) Transport of surface-modified iron nanoparticles in porous media and application to arsenic (III) remediation. *Springer Science* 9(5):735-725
- Katsoyiannis I A, Zouboulis A I (2002) Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Water Research* 36(20):5141-5155
- Kermani H, Shahab poor J, Behrooz M, Aminzadeh M (2008) Contamination of arsenic and other heavy metals in water sources of Midok region. The 4th Conference on Geology and Environment. Islamic Azad University of Eslamshahr (In Persian)
- Li L, Zhou G, Weng Z, Shan X, Li F, Cheng H (2014) Monolithic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene hybrid for highly efficient lithium storage and arsenic removal. *Carbon* 67:500-507
- Lou X, Boada R, Simonelli L, Valiente M (2022) Enhanced arsenite removal by superparamagnetic iron oxide nanoparticles in-situ synthesized on a commercial cube-shape sponge: Adsorption-oxidation mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* 614:460-467
- Lin S, Lu D, Liu Z (2012) Removal of arsenic contaminants with magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 211–212(15):46-52
- Lunge S, Singh S, Sinha A (2014) Magnetic iron oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles from tea waste for arsenic removal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 356:21-31
- Mosaferi M, Nemati S, Khataee A (2014) Removal of Arsenic (III, V) from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron stabilized with starch and carboxymethyl cellulose. *Journal of Environmental Health Science & Engineering* 12:74 (In Persian)
- Mosaferi M, taghipoor H, Hassani A H, Kamali kord abad Z, Ghadir zadeh A (2008) Investigating the level of arsenic in drinking water: A case study. *Health and Environment* 1(1):19-28 (In Persian)
- Nadiri A, Gareh khani M, Lotfi nia P, Asadi M (2020) Fuzzy modeling of arsenic removal process from groundwater by iron oxide nanoparticles. *Irrigation and Water Engineering* 12-2(46):242-254 (In Persian)
- Nieto-Delgado C, Rangel-Mendez J R (2012) Anchorage of iron hydro(oxide) nanoparticles onto activated carbon to remove As(V) from water. *Water Research* 46(9):2973-2982
- Pandey K, Saha S (2021) Microencapsulated Zero Valent Iron NanoParticles in Polylactic acid matrix for in situ remediation of contaminated water. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8(4):103909
- Pandey k, Sharma S, Saha S (2022) Advances in design and synthesis of stabilized zero-valent iron nanoparticles for groundwater remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10(3):107993
- Scheverin V N, Russo A, Grünhut M (2022) Novel iron-based nanocomposites for arsenic removal in groundwater: insights from their synthesis to implementation for real groundwater remediation. *Environmental Earth Science* 81(7):188
- Sterenberg S K, Greenkorn R A (1994) An experimental investigation of dispersion in layered porous media. *Transport in Porous Media* 15(1):15-30
- Swartz C, Schwartz F (1998) An experimental study of mixing and instability development in variable-density systems. *Journal of Contaminant Hydrology* 34(3):169-189
- Vance D B (1995) Arsenic chemical behavior and treatment. *The National Environmental Journal* 5(3): 60-64
- Wu Z, Su X, Lin Z, Owens G, Chen Z (2019) Mechanism of As(V) removal by green synthesized iron nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 379:120811
- Zhang T C, Hu Z, Surampalli R Y, Tyagi R D, Lia K C K, Lo I M C (2009) Nanotechnologies for water environment applications. Committee of the Environment Council, Environment and Water Resources Institute (EWRI) of the American Society of Civil Engineers, 628 pages