

تصفیه‌ی آب‌های زیرزمینی توسط تلفیق فرایند الکتروکینتیک با موانع واکنش‌دهنده‌ی نفوذپذیر حاوی کربن فعال دانه‌یی

مریم السادات رکن‌الدین (کارشناس ارشد)

نادر مختارانی* (دانشیار)

دانشکده‌ی مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

مهندسی عمران شریف، زمستان ۱۴۰۳
دوره‌ی ۴۰، شماره‌ی ۴، صص. ۳۶-۲۷، (پژوهشی)

هدف از انجام پژوهش حاضر، تلفیق فرایند الکتروکینتیک (EK) و موانع واکنش‌دهنده‌ی نفوذپذیر (PRB) حاوی کربن فعال اصلاح‌شده در حذف همزمان نیترات و سولفات از آب‌های زیرزمینی آلوده بوده است. تأثیر پارامترهای pH، غلظت اولیه‌ی نیترات، غلظت اولیه‌ی سولفات، نسبت کربن فعال به ماسه، و همچنین گرادیان الکتریکی در عملکرد سیستم بررسی و شرایط بهینه تعیین شد. براساس نتایج به‌دست‌آمده، با استفاده از آب حاوی ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات و ۴۵۰ میلی‌گرم بر لیتر سولفات و با اعمال گرادیان الکتریکی ۱/۵ ولت بر سانتی‌متر در شرایط بهینه (دبی ورودی ۳/۳ میلی‌لیتر بر دقیقه، pH=۷ و نسبت کربن فعال به ماسه برابر ۰/۵) ظرفیت جاذب ۸۳٪ برای نیترات، و ۸۶٪ برای سولفات افزایش یافت. همچنین تحت شرایط ذکر شده و با کنترل غلظت نیترات و سولفات خروجی به مقادیر پایین‌تر از حدود مجاز، مدت زمان عملکرد بستر برای نیترات از ۴۰ به ۱۰۰ ساعت و برای سولفات از ۴۵ به بیش از ۱۱۰ ساعت افزایش یافت. مطابق نتایج حاصل فرایند تلفیقی PRB-EK، روشی قابل اطمینان جهت حذف همزمان سولفات و نیترات از آب‌های آلوده است.

واژگان کلیدی: موانع واکنش‌دهنده‌ی نفوذپذیر، الکتروکینتیک، کربن فعال، نیترات، سولفات، منابع آب.

maryam.rokneddini@modares.ac.ir
mokhtarani@modares.ac.ir

۱. مقدمه

و مصرف کودهای شیمیایی در مصارف کشاورزی و نفوذ آن‌ها به داخل خاک و آب از مهم‌ترین عوامل آلودگی منابع آب به ترکیب‌های نیتروژن‌دار است. از سوی دیگر، تخلیه‌ی فاضلاب‌های شهری و صنعتی به محیط‌زیست نیز از منابع دیگر آلودگی منابع آب به نیترات هستند.^{[۵] و [۶]}

سولفات نیز به عنوان آنیون دوظرفیتی محلول، یکی دیگر از آلاینده‌های آب‌های زیرزمینی را تشکیل می‌دهد. منبع طبیعی سولفات در آب‌های سطحی و زیرزمینی، فرآیندهای هوازدگی شیمیایی و تجزیه‌ی کانی‌های حاوی سولفید و سولفات است. همچنین کاربرد فراوان مواد حاوی سولفات در زندگی بشر باعث شده است که فعالیت‌های انسانی به‌عنوان عامل مهمی در تولید و انتشار سولفات در طبیعت شناخته شود. سوزاندن سوخت‌های فسیلی حاوی گوگرد، ضایعات خانگی مانند دورریز مواد شوینده، و پسماندهای صنعتی، از جمله: ضایعات کارخانجات دباغی، فولاد، خمیر کاغذ پایه سولفات، و نساجی از منابع اصلی انتشار سولفات ناشی از فعالیت‌های انسانی بشمار می‌روند.

روش‌های رفع آلودگی از آب زیرزمینی معمولاً بسیار مشکل و گران‌قیمت است، که این امر باعث بروز محدودیت‌هایی در پاکسازی سایت‌های آلوده می‌شود. در این راستا باید سعی شود تکنولوژی پاکسازی آب‌های زیرزمینی به‌منظور از بین بردن

آب‌های زیرزمینی با وجود اهمیتی که در زندگی انسان‌ها دارند، فقط درصد کوچکی از کل آب توزیع‌شده در کره‌ی زمین را تشکیل می‌دهند. اما براساس آمار موجود، امروزه بیش از ۲ میلیارد نفر از جمعیت جهان برای تأمین آب آشامیدنی به آبخوارها وابسته هستند. همچنین بیش از ۴۰٪ از کل مواد غذایی تولیدشده در جهان از محصولات کشاورزی تأمین می‌شوند، که با آب‌های زیرزمینی آبیاری می‌شوند. به‌دلیل افزایش تعداد و نوع بیماری‌ها در جوامع مختلف، توجه به آلودگی خاک و آب، به‌عنوان اصلی‌ترین منشأ مشکلات ذکر شده، اهمیت بسیاری دارد.^[۱] از میان آلاینده‌های آب، نیترات (NO_3^-) که به‌صورت طبیعی در چرخه‌ی نیتروژن یافت می‌شود، به‌علت حلالیت بالا در آب، از مهم‌ترین آلاینده‌های آب‌های زیرزمینی به‌شمار می‌رود.^[۲] یون نیترات به‌سهولت به ذرات خاک متصل نمی‌شود و در نتیجه، بیشتر در معرض شسته‌شدن و نفوذ به لایه‌های زیرین قرار می‌گیرد.^[۳] امروزه کودهای شیمیایی بیشترین سهم در مقدار نیتروژن ساخت بشر را در سطح جهان به خود اختصاص می‌دهند.^[۴] بر این اساس، افزایش تولید

*نویسنده مسئول

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۰۴، تاریخ اصلاحیه: ۱۴۰۳/۰۱/۱۳، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۱/۲۵.

استناد به این مقاله:

رکن‌الدین، مریم السادات و مختارانی، نادر، ۱۴۰۳. تصفیه‌ی آب‌های زیرزمینی توسط تلفیق فرایند الکتروکینتیک با موانع واکنش‌دهنده‌ی نفوذپذیر حاوی کربن فعال دانه‌یی، ۴۰(۴)، صص. ۳۶-۲۷. DOI: 10.24200/j30.2024.63708.3283

فرایند الکتروکینتیک، راندمان حذف سرب را از خاک آلوده از ۴ به ۵۸ درصد افزایش داده‌اند.^[۲۲] قائمیان و مختارانی (۲۰۱۸)، برای حذف نیترات از آب زیرزمینی، با ادغام PRB حاوی بستر کربن فعال با فرایند الکتروکینتیک در شرایط بهینه (غلظت اولیه‌ی نیترات ۱۳۵ میلی‌گرم در لیتر، pH=۶/۸، دبی ورودی ۲/۳ میلی‌لیتر در دقیقه، نسبت کربن به ماسه ۱:۱، و اعمال گرادیان الکتریکی ۱/۲۵ ولت بر سانتی‌متر)، افزایش ظرفیت جذب به میزان ۹۰٪ را گزارش کرده‌اند.^[۲۳] وانگ^۲ و همکاران (۲۰۲۱)، حذف قابل قبول کروم شش ظرفیتی از خاک آلوده را با تلفیق PRB حاوی نوعی غشاء نانوالیافی سنتز شده و فرایند الکتروکینتیک گزارش داده‌اند.^[۲۴]

با توجه به مطالب ذکر شده، در پژوهش حاضر برای اولین بار امکان حذف همزمان دو آلاینده‌ی نیترات و سولفات توسط تلفیق روش PRB و فرایند الکتروکینتیک بررسی شده است. همچنین امکان احیای بستر کربن فعال در سیستم PRB با استفاده از فرایند الکتروکینتیک و به تبع آن کاهش تعداد دفعات تعویض بستر ارزیابی شده است. در این راستا، تأثیر پارامترهای مختلف شامل: pH آب، غلظت اولیه‌ی نیترات، غلظت اولیه‌ی سولفات، نسبت کربن فعال به ماسه، و میزان اختلاف پتانسیل اعمالی بر عملکرد سیستم بررسی و شرایط بهینه برای افزایش زمان عملکرد بستر تعیین شده است.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. خصوصیات پایلوت آزمایشگاهی

در پژوهش حاضر، به منظور شبیه‌سازی رفتار آب زیرزمینی و بررسی عملکرد PRB با بستر کربن فعال اصلاح‌شده برای حذف نیترات و سولفات از یک راکتور در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شده است. راکتور استفاده‌شده در پژوهش حاضر، که شماتیک آن در شکل ۱ مشاهده می‌شود، از جنس شیشه و به شکل مکعب مستطیل با ابعاد ۱۵×۳۰×۱۰ سانتی‌متر بود، که فضای داخل آن با استفاده از فیلتر نایلونی با مش ۲۰۰ به چندین بخش تقسیم شده بود.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، بستر واکنش‌دهنده به طول ۴ سانتی‌متر در بخش میانی راکتور قرار گرفته است. دو فضای خالی نیز هر یک به طول ۱۰ سانتی‌متر قبل و بعد از بستر به منظور نمونه‌برداری و کنترل پارامترهای مختلف در طول آزمایش پیش‌بینی شده است؛ که در مجاورت آن‌ها نیز فضاهایی به طول ۱۸ سانتی‌متر با ماسه‌ی شسته‌شده با تخلخل مشخص و دانه‌بندی یکنواخت (میانگین قطر ذرات ۰/۲۵ میلی‌متر)، جهت شبیه‌سازی رفتار بستر خاک و عبور یکنواخت آب پر شد. دو فضای خالی نیز در ابتدا و انتهای راکتور به ترتیب به عنوان مخزن اصلی آب نفوذی (حاوی غلظت مشخصی از نیترات و سولفات) و مخزن نمونه‌برداری پیش‌بینی شده است. همچنین لایه‌ی از ماسه به ضخامت ۵ سانتی‌متر بر روی بستر واکنش‌دهنده قرار داده شد و دو الکتروگرافیتی به ابعاد ۱×۴×۱۵ سانتی‌متر به منظور ایجاد جریان الکتریکی و تأمین شرایط مهاجرت، در بالای لایه‌ی خاک و زیر بستر واکنش‌دهنده قرار گرفت. به منظور تأمین جریان الکتریکی نیز از یک منبع تغذیه با امکان تغییر ولتاژ و شدت جریان الکتریکی استفاده و هر یک از الکترودهای آند و کاتد به ترتیب به قطب‌های مثبت و منفی دستگاه وصل شدند.

آلاینده‌ها هر چه بیشتر توسعه یابد و روش‌های اقتصادی‌تری به کار گرفته شوند. تلاش‌های اولیه در پاک‌سازی آب‌های زیرزمینی با مقیاس بزرگ در اوایل دهه‌ی ۱۹۸۰ آغاز شد؛ که نتایج حاصل از آن‌ها، بندرت کاهش موردانتظار در مقادیر آلودگی را نشان می‌دهند.^[۷]

طی چند دهه‌ی اخیر، تکنولوژی موانع واکنش‌دهنده‌ی نفوذپذیر (PRB)^۱ به‌عنوان جایگزینی مناسب برای روش‌های قدیمی تصفیه، مانند پمپاژ و تصفیه، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است.^[۸] دیواره‌ی فعال نفوذپذیر، یک روش خلاقانه و دوستدار محیط زیست برای پالایش در جای آب‌های زیرزمینی است، که در اوایل دهه‌ی ۹۰ میلادی برای اولین بار استفاده شده است. روش مذکور از طریق قراردادن یک بستر فعال عمودی مقابل مسیر آب زیرزمینی آلوده از حرکت آلاینده‌ها و ورود آن‌ها به پایین‌دست بستر جلوگیری می‌کند و مکانیسم آن بر پایه‌ی جریان یافتن آب زیرزمینی بر اثر گرادیان هیدرولیکی طبیعی حاکم بر منطقه و حرکت آن در بستر نفوذپذیر است. جریان آب در مسیر حرکت خود به دیواره‌ی فعال می‌رسد و در زمان عبور از آن، آلاینده‌ها یا با مصالح تشکیل‌دهنده‌ی دیواره واکنش می‌دهند یا درون آن به دام می‌افتند و در نتیجه، آب تصفیه‌شده از بستر خارج می‌شود. اگرچه در سه دهه‌ی گذشته، بسیاری از PRB ها عملکرد بسیار خوبی از خود نشان داده و به اهداف پاک‌سازی موردانتظار در مکان‌های آلوده دست یافته‌اند. با این حال، هنوز نیاز به ارزیابی کامل پیامدهای عملکرد سیستم PRB و مواد واکنش‌دهنده‌ی آن در سراسر جهان وجود دارد.^[۹]

هر یک از مواد فعال قابل‌استفاده در PRB ها برای حذف آلاینده از مکانیسم مشخصی استفاده می‌کنند و هر یک از آلاینده‌ها نیز برای حذف به شرایط خاصی نیاز دارند. بنابراین، در انتخاب نوع ماده‌ی فعال باید تشابه بین ساز و کار بستر و مکانیسم حذف آلاینده مد نظر قرار گیرد. کربن فعال، خصوصاً به شکل گرانوله (GAC)، یکی از مواد رایجی است که در سیستم‌های PRB استفاده می‌شود.^[۱۰] با توجه به کارایی مناسب کربن فعال گرانولی در حذف انواع آلاینده، در موارد متعددی از آن به‌عنوان بستر اصلی در سیستم موانع واکنش‌دهنده‌ی نفوذپذیر استفاده شده است.^[۱۱] اگرچه کربن فعال توانایی جذب بیشتر آلاینده‌ها را دارد، اما پس از مدتی اشباع می‌شود و کارایی خود را از دست می‌دهد. یکی از راهکارهای افزایش زمان عملکرد سیستم، تلفیق PRB با فرایند الکتروکینتیک است.

فرایند الکتروکینتیک، یک روش پاک‌سازی درجا به‌شمار می‌رود، که طی آن با اعمال جریان مستقیم از طریق الکترودهای جاسازی‌شده در داخل سیستم، یک میدان الکتریکی در ماتریس خاک شکل می‌گیرد؛ که در اثر تشکیل آن، یون‌های آلاینده به حرکت در می‌آیند و با توجه به نوع بار الکتریکی به سمت الکترودها مهاجرت می‌کنند و بدین ترتیب از بافت خاک جدا می‌شوند.

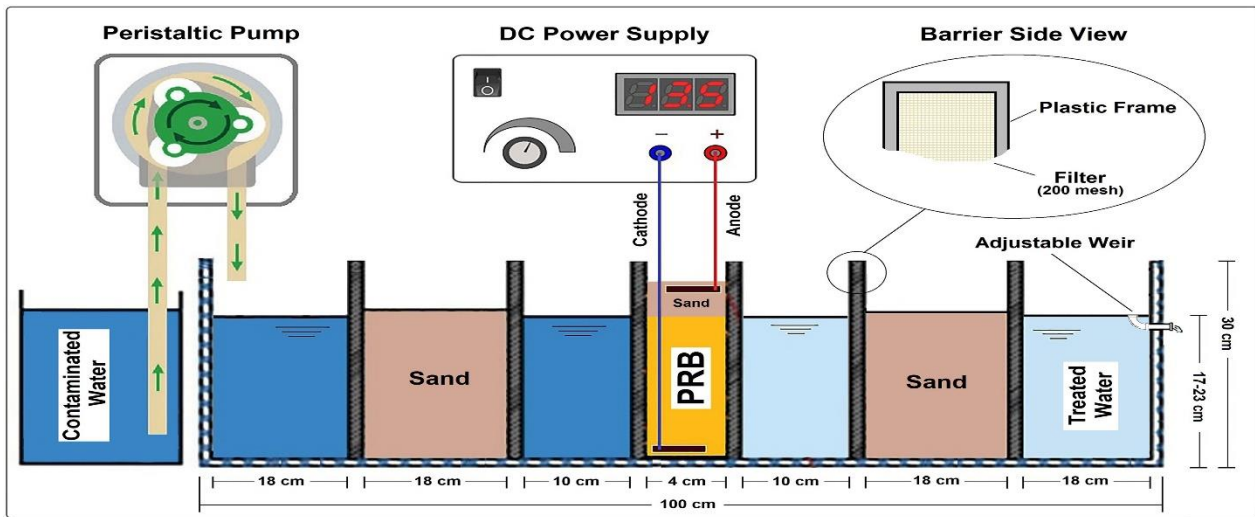
تاکنون مطالعات فراوانی در زمینه‌ی حذف آلاینده با استفاده از روش دیواره‌ی واکنش‌دهنده‌ی نفوذپذیر (PRB)،^[۱۲-۱۶] و یا فرایند الکتروکینتیک،^[۱۷-۲۱] به تنهایی انجام پذیرفته است، اما در زمینه‌ی تلفیق دو فرایند اخیر، نتایج محدودی منتشر شده است.

شی^۲ و همکاران (۲۰۲۱)، با تلفیق بستر حاوی کربن فعال و سیتریک‌اسید با

^۲ Wang

^۱ Permeable Reactive Barrier

^۲ Xie



شکل ۱. شماتیک سیستم استفاده شده.

۲.۲. روش کار

در پژوهش حاضر، پس از اصلاح کربن فعال استفاده شده و انجام آزمون‌های اولیه، آزمایش‌های اصلی در راکتور مرتبط انجام شد. برای انجام آزمایش‌های اصلی، ابتدا نمونه‌ی آب آلوده با استفاده از غلظت‌های مختلف پتاسیم نیترات و سدیم سولفات تهیه و سپس توسط پمپ پرستالتیک وارد سلول ابتدایی راکتور شد؛ تا پس از عبور از لایه‌های خاک و PRB، در نهایت در سلول انتهایی که محل اندازه‌گیری پارامترهای مختلف، از جمله غلظت نیترات و سولفات خروجی است، جمع‌آوری شود.

اقدام‌های اصلی انجام شده در پژوهش حاضر در دو فاز کلی بررسی شد: در فاز اول، عملکرد کربن فعال اصلاح شده به عنوان بستر واکنش‌دهنده، بررسی و تأثیر پارامترهای غلظت اولیه نیترات (۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، غلظت اولیه سولفات (۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، pH جریان ورودی (۵، ۷، ۸) و همچنین نسبت کربن فعال به ماسه (۱:۱، ۱:۲، ۱:۳، ۱:۴) بر راندمان حذف دو آلاینده مذکور و همچنین مدت زمان عملکرد بستر به روش OFAT^۱ بررسی شده است. در فاز دوم، نیز تأثیر تلفیق فرایند الکتروکینتیک (اعمال اختلاف پتانسیل‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ولت) با سیستم PRB در عملکرد سیستم ارزیابی شد. در پژوهش حاضر، نمونه‌برداری در فاصله‌های زمانی مشخص و از سلول تعبیه شده بعد از PRB انجام گرفت. لازم به توضیح است که در تمامی آزمایش‌ها، بعد از افزایش غلظت نیترات به بیش از ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت سولفات به بیش از ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در جریان خروجی، که به ترتیب حد مجاز غلظت نیترات و سولفات در آب آشامیدنی مطابق استاندارد کشور است، آزمایش‌ها متوقف شده است. همچنین در کلیه آزمایش‌ها، دبی سیال یکسان و برابر (۳/۳ mL/min) در نظر گرفته شده است.

در پژوهش حاضر، کارایی سیستم و درصد حذف آلاینده از محیط آبی و همین‌طور تعیین ظرفیت جذب کربن فعال با استفاده از روابط ۱ و ۲ تعیین شده است:

$$\text{درصد حذف} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{\sum (C_i - (C_{i+1} + C_f)) Q_i t}{m_{GAC}} \quad (2)$$

که در آن‌ها، q ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم آلاینده بر واحد وزن جاذب (یک گرم جاذب)، C_i غلظت اولیه آلاینده بر حسب میلی‌گرم بر لیتر در ورودی بستر، C_f و C_{i+1} به ترتیب غلظت‌های آلاینده در دو بازه‌ی زمانی متوالی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر در خروجی بستر، Q_i دبی آب ورودی به پایلوت بر حسب لیتر بر ثانیه، t فاصله‌ی زمانی نمونه‌برداری (ثانیه)، و m_{GAC} جرم جاذب بر حسب گرم هستند.

همچنین به منظور محاسبه‌ی میزان انرژی مخصوص (مصرف انرژی به ازاء هر کیلوگرم آلاینده‌ی حذف‌شده) در اختلاف پتانسیل‌های مختلف از رابطه‌ی ۳ استفاده شده است:

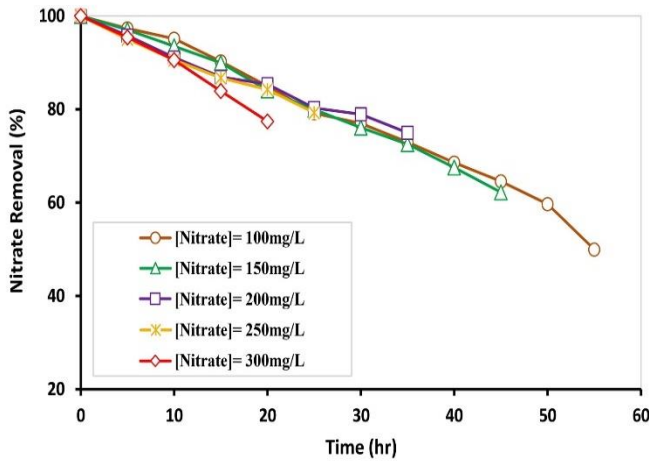
$$E = \frac{U.I.t}{V(C_i - C_f)} \quad (3)$$

که در آن، E مقدار مصرف انرژی بر حسب کیلووات ساعت بر کیلوگرم آلاینده‌ی حذف‌شده، U اختلاف پتانسیل (ولت)، I شدت جریان (آمپر)، t زمان (ساعت)، V حجم آب آلوده (لیتر)، C_i غلظت ثانویه (گرم بر لیتر)، و C_f غلظت اولیه (گرم بر لیتر) هستند.

۳.۲. آماده‌سازی کربن فعال

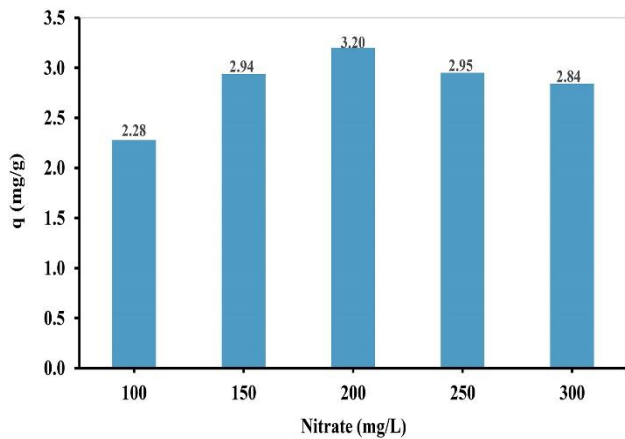
در پژوهش حاضر، از کربن فعال دانه‌یی با متوسط اندازه‌ی ذرات ۱/۵ میلی‌متر، که مشخصات آن در جدول ۱ ارائه شده است، استفاده شده است. در ابتدا، به منظور اصلاح ساختار کربن، کربن فعال به مدت ۱ ساعت در آب ۱۰۰ درجه هم زده شد، تا ناخالصی‌های سطحی آن پاک شوند. سپس به منظور حذف ترکیب‌های آلی از سطح ذرات کربن، نمونه به مدت ۱ ساعت در اتانول ۹۶٪ قرار گرفت. در ادامه، دانه‌های کربن فعال به مدت ۱ ساعت درون محلول ۰/۱ مولار HCl (۵۰ گرم از کربن فعال به ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول اسید اضافه شد) قرار گرفتند و به آرامی هم زده شدند. در نهایت، نیز نمونه با آب مقطر تا زمانی که pH آب خروجی از شستشو به pH طبیعی (pH=۶/۵) برسد،

^۱ One-Factor-At-a Time



شکل ۲. روند حذف نیترات در غلظت‌های مختلف.

$$(GAC = 375g, [SO_4^{2-}] = 50 \frac{mg}{L}, pH = 7, Ratio = \frac{1g GAC}{3g Sand}, Q = 3 / 3 \frac{ml}{min})$$



شکل ۳. ظرفیت جاذب در غلظت‌های مختلف نیترات.

$$(GAC = 375g, [SO_4^{2-}] = 50 \frac{mg}{L}, pH = 7, Ratio = \frac{1g GAC}{3g Sand}, Q = 3 / 3 \frac{ml}{min})$$

سولفات در ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر ثابت نگه داشته شد و تأثیر غلظت‌های مختلف نیترات در عملکرد سیستم بررسی شد. سپس غلظت نیترات در ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر ثابت نگه داشته شد و تأثیر غلظت‌های مختلف سولفات بررسی شد.

در شکل ۲، تأثیر غلظت‌های مختلف (۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰، و ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) نیترات در جریان ورودی در راندمان سیستم مشاهده می‌شود؛ که مطابق آن، در زمان‌های ابتدایی آزمایش‌ها، جاذب استفاده‌شده در بستر قادر به حذف کامل نیترات از محیط بوده و راندمان حذف ۱۰۰٪ حاصل شده است؛ اما با گذشت زمان به دلیل اشباع تدریجی بستر، راندمان حذف به مرور کاهش یافته است. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، با افزایش غلظت نیترات در جریان ورودی تا میزان ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، عملکرد سیستم در حذف آلاینده، روندی تقریباً یکسان داشته است؛ ولی پس از آن با افزایش بیشتر غلظت نیترات راندمان حذف دچار افت شده است، به‌گونه‌ی که در ۵ ساعت چهارم نمونه‌گیری (ساعت بیستم)، راندمان حذف از ۸۴٪ در غلظت ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به حدود ۷۷٪ در غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافته است. همچنین با افزایش غلظت نیترات در آب ورودی به سیستم، مدت زمان عملکرد بستر برای نگهداشتن غلظت آلاینده در زیر حد مجاز کاهش یافته است، که امری پیش‌بینی‌شده است. با توجه به شکل ۳، که ظرفیت جذب کربن فعال برای نیترات را نشان می‌دهد، در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر،

جدول ۱. مشخصات کربن فعال.

مشخصه	میزان
D _{۵۰}	۱۰ ± ۵/۲ mm
M	۱۲/۰۱ g/mol
ρ	۱/۴ $\frac{g}{cm^3}$
Porosity	۰/۵
Chloride	<۵۰۰ ppm
As	<۵ ppm
Fe	<۵۰۰ ppm
pb	<۲۰ ppm
Zn	<۱۰۰ ppm

شستشو داده شد. لازم به توضیح است پس از هر یک از مراحل ذکرشده، کربن فعال به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه‌ی سلسیوس قرار گرفت و خشک شد.^[۲۵]

۴.۲. آماده‌سازی ماسه

ماسه‌ی استفاده‌شده در پژوهش حاضر، ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در آب قرار گرفت، تا توده‌های خاک احتمالی در آن حل شوند. سپس به‌وسیله‌ی آب شهری تحت فشار، به‌منظور حذف آلودگی و ذرات رس و سیلت کاملاً شسته شد. درنهایت، نیز نمونه‌ی شسته‌شده در آن قرار گرفت و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه‌ی سلسیوس خشک شد.^[۲۶] لازم به توضیح است که ماسه‌ی استفاده‌شده طبق استاندارد (ASTM D-۴۲۲) کاملاً دانه‌بندی شده و دارای چگالی توده‌ی و ذره‌ی به ترتیب ۱/۶ و ۲/۶۵ گرم بر سانتی‌مترمکعب، تخلخل متوسط ۰/۳۹، و ضریب هیدرولیکی ۰/۵۲ سانتی‌متر بر ثانیه بوده است.

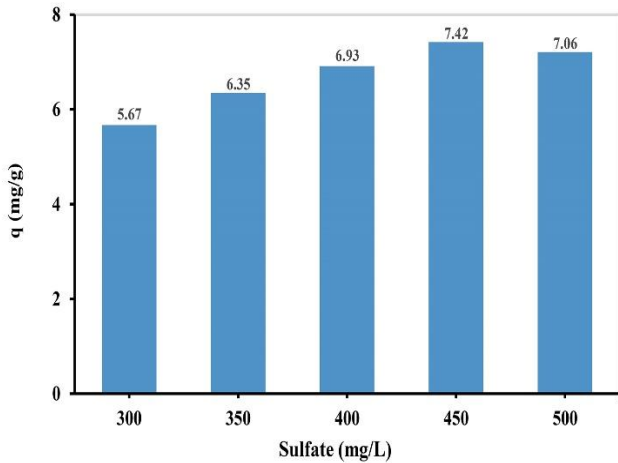
۵.۲. مواد و تجهیزات استفاده‌شده

در پژوهش حاضر، از پمپ پریستالتیک مدل Hei-Flow Value ۰۱ شرکت Heidolph برای تأمین هد هیدرولیکی و از pH متر دیجیتالی Merohm برای اندازه‌گیری pH استفاده شده است. غلظت نیترات و سولفات نیز با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر نوع UV-Visible مدل DR۴۰۰۰ ساخت شرکت Hach (روش‌های ۱۰۰۲۰ و ۸۰۵۱) اندازه‌گیری شده است. از دیگر تجهیزات استفاده‌شده می‌توان به آون ۵۵ لیتری دیجیتالی ساخت شرکت آرا طب فن، منبع تغذیه‌ی Megatek، MP-۳۰۰۵D، و همزن مغناطیسی مدل H۵-۸۶۰ ساخت شرکت طیف‌آزما اشاره کرد. کلیه‌ی مواد شیمیایی استفاده‌شده نیز از طریق شرکت‌های معتبر بین‌المللی تأمین شده است. برای تهیه‌ی محلول‌ها نیز در کلیه‌ی مراحل انجام کار از آب مقطر استفاده شده است.

۳. نتایج و بحث

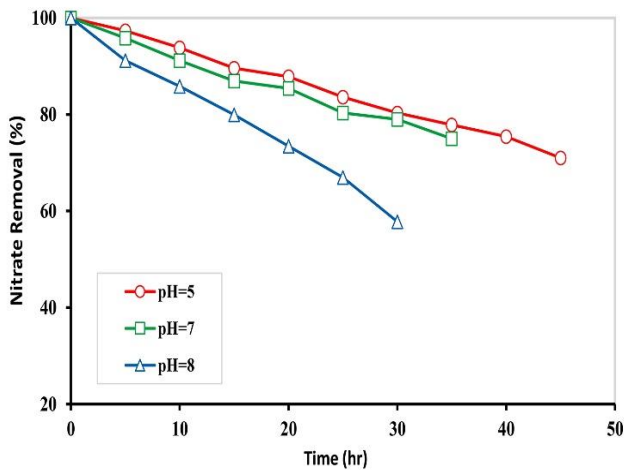
۱.۳. تأثیر غلظت اولیه‌ی نیترات و سولفات در عملکرد سیستم

برای بررسی اثر غلظت نیترات و سولفات موجود در جریان ورودی در عملکرد بستر، آزمایش‌هایی با غلظت‌های متفاوت نیترات و سولفات در آب انجام شده است. بدین منظور، برای تعیین اثر همزمان دو آنیون ذکرشده، ابتدا غلظت



شکل ۵. ظرفیت جاذب در غلظت‌های مختلف سولفات.

$$(GAC = 375g, [NO_3^-] = 5 \cdot \frac{mg}{L}, pH = 7, Ratio = \frac{1g GAC}{3g Sand}, Q = 3/3 \frac{ml}{min})$$



شکل ۶. تأثیر pH جریان ورودی در راندمان حذف نیترات.

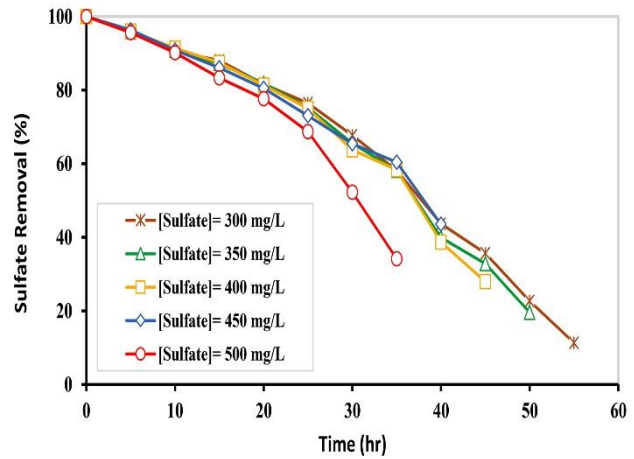
$$([SO_4^{2-}] = 45 \cdot \frac{mg}{L}, [NO_3^-] = 20 \cdot \frac{mg}{L}, Ratio = \frac{1g GAC}{3g Sand}, GAC = 375g, Q = 3/3 \frac{ml}{min})$$

امر باعث ثابت ماندن تقریبی میزان جذب در ادامه‌ی فرایند می‌شود.^[۲۷] کاهش جزئی در ظرفیت جذب پس از این مرحله را می‌توان به افزایش بیش از حد چگالی یون‌های نیترات و سولفات آلاینده و کاهش شانس جذب آن‌ها بر روی کربن فعال مرتبط دانست.^[۲۳]

بنابراین، با توجه به نتایج به دست آمده، غلظت نیترات به میزان ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت سولفات به میزان ۴۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به عنوان مبنا برای انجام آزمایش‌های بعدی در نظر گرفته شده است.

۲.۳. بررسی تأثیر pH جریان ورودی در عملکرد سیستم

pH، یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر در جذب آنیون‌ها توسط کربن فعال است، که اثر قابل توجهی در راندمان فرایند حذف دارد. اثر pH در افزایش میزان جذب، ناشی از آثار متقابل میان یون‌ها در محلول و گروه‌های عاملی تشکیل شده بر روی سطح جاذب است. در شکل ۶، میزان حذف نیترات و در شکل ۷، میزان حذف سولفات در pH های ۵، ۷، و ۸ مشاهده می‌شوند؛ که مطابق آن‌ها، با کاهش pH مدت زمان عملکرد بستر افزایش یافته است، که این امر با بار موجود در سطح جاذب‌ها قابل توجیه است. نیترات و سولفات،



شکل ۴. روند حذف سولفات در غلظت‌های مختلف.

$$(GAC = 375g, [NO_3^-] = 5 \cdot \frac{mg}{L}, pH = 7, Ratio = \frac{1g GAC}{3g Sand}, Q = 3/3 \frac{ml}{min})$$

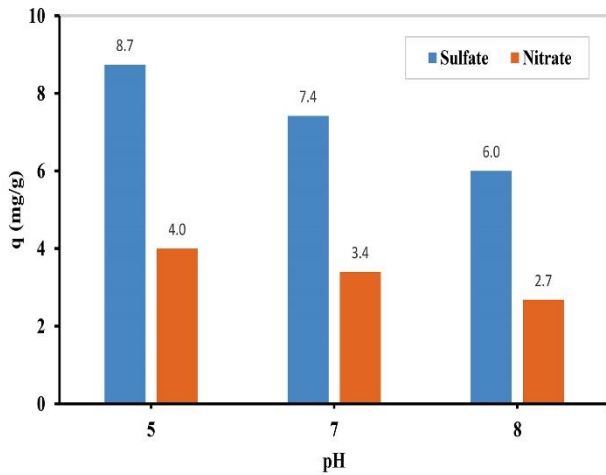
بیشترین میزان جذب به ازاء واحد وزن جاذب به دست آمده است، که این غلظت به عنوان مبنا جهت انجام آزمایش‌های بعدی انتخاب شده است.

در ادامه، برای تعیین غلظت بهینه‌ی سولفات نیز همین مراحل انجام شده است. در شکل ۴، تأثیر غلظت‌های مختلف (۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) سولفات در جریان ورودی در راندمان سیستم مشاهده

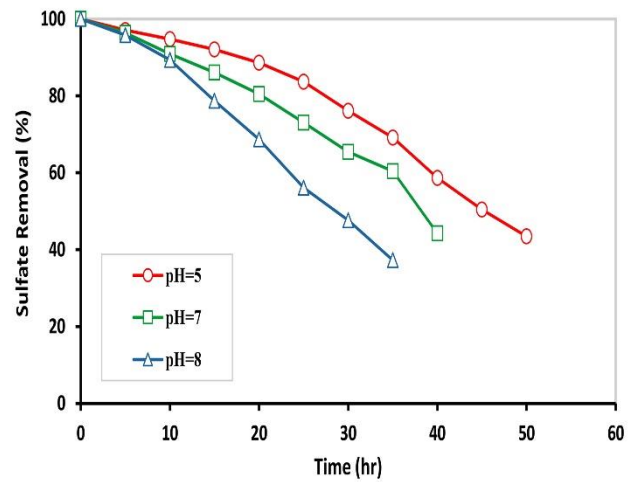
مشاهده می‌شود؛ که مطابق آن، درخصوص سولفات نیز در زمان‌های ابتدایی هر آزمایش، جاذب استفاده شده در بستر، قادر به حذف کامل آلاینده از محیط بوده و راندمان حذف ۱۰۰٪ حاصل شده است؛ که با گذشت زمان و به دلیل اشباع تدریجی بستر راندمان حذف به مرور کاهش یافته است. همچنین با افزایش غلظت سولفات در جریان ورودی تا میزان ۴۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، عملکرد سیستم در حذف آلاینده، روندی تقریباً یکسان داشته است، ولی پس از آن با افزایش بیشتر غلظت سولفات، راندمان حذف دچار افت شده است؛ به گونه‌ی که در ۵ ساعت هفتم نمونه‌گیری (ساعت سی و پنجم)، راندمان حذف از ۶۴٪ در غلظت ۴۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به ۳۴٪ در غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافته است.

همچنین با افزایش غلظت سولفات در آب ورودی به سیستم مدت زمان عملکرد بستر برای نگهداشتن غلظت آلاینده در زیر حد مجاز با کاهش همراه بوده است. با توجه به شکل ۵، که ظرفیت جذب کربن فعال برای سولفات در آزمایش‌های مختلف را نشان می‌دهد؛ در غلظت ۴۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، بیشترین میزان جذب به ازاء واحد وزن جاذب به دست آمده است، که این میزان به عنوان مبنا جهت انجام آزمایش‌های بعدی انتخاب شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده (شکل‌های ۳ و ۵) مشاهده می‌شود که در ابتدا ظرفیت جذب با افزایش غلظت آلاینده افزایش یافته است. در این ناحیه (غلظت‌های پایین‌تر از ۲۰۰ میلی‌گرم برای نیترات و ۴۵۰ میلی‌گرم برای سولفات)، برخی از سایت‌های فعال روی سطح جاذب هنوز خالی هستند، که با افزایش غلظت آلاینده در جریان ورودی (به دلیل افزایش چگالی یون‌ها در اطراف ذرات جاذب، کاهش فاصله بین یون‌های محلول در آب، و جاذب و افزایش نیروی الکترواستاتیک بین آن‌ها) تکمیل می‌شود.^[۲۳] به عبارت دیگر، در این مرحله، سایت‌های فعال موجود در باند مرکزی تکمیل می‌شوند، که این



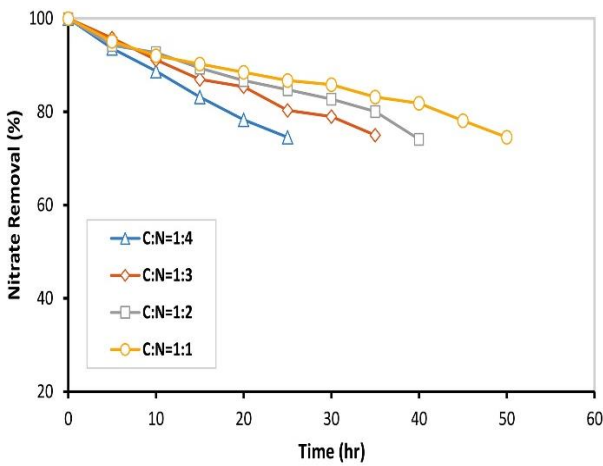
شکل ۸. ظرفیت جاذب در pH های مختلف.



شکل ۷. تأثیر pH جریان ورودی در راندمان حذف سولفات.

$$([SO_4^{2-}] = 45 \frac{mg}{L}, [NO_3^-] = 20 \frac{mg}{L}, Ratio = \frac{1g GAC}{1g Sand}, GAC = 275g, Q = 2/3 \frac{ml}{min})$$

$$([SO_4^{2-}] = 45 \frac{mg}{L}, [NO_3^-] = 20 \frac{mg}{L}, Ratio = \frac{1g GAC}{1g Sand}, GAC = 275g, Q = 2/3 \frac{ml}{min})$$



شکل ۹. روند حذف نیترات در نسبت‌های مختلف کربن فعال به ماسه.

$$([SO_4^{2-}] = 45 \frac{mg}{L}, [NO_3^-] = 20 \frac{mg}{L}, Q = 2/3 \frac{ml}{min}, pH = 7)$$

اگرچه براساس نتایج حاصل، بهترین نتیجه در pH برابر با ۵ به دست آمده است، اما با توجه به مطالعات انجام‌شده، pH آب آبخوان‌ها بسته به بستری که در آن جریان دارند، متغیر است و تغییر آن نیز کار آسانی نیست. بنابراین از آنجایی که pH آب‌های مذکور، معمولاً در محدوده‌ی خنثی قرار دارد؛ در ادامه، کلیه‌ی آزمایش‌ها در pH = ۷ انجام شده است.

۳.۳. تأثیر نسبت کربن فعال به ماسه در عملکرد سیستم

به منظور بررسی تأثیر پارامتر "نسبت کربن به ماسه" در عملکرد سیستم، آزمایش‌ها در ۴ نسبت مختلف تکرار شده‌اند، که نتایج مرتبط در شکل‌های ۹ و ۱۰ به ترتیب برای حذف نیترات و سولفات مشاهده می‌شوند؛ که مطابق آن‌ها، با افزایش نسبت کربن به ماسه، مدت زمان عملکرد بستر افزایش یافته است، که امری طبیعی است.

با توجه به نتیجه‌ی آزمایش‌های انجام‌شده (نتایج در نوشتار حاضر ارائه نشده است)، افزایش نسبت کربن به ماسه، تأثیر معنی‌داری در ظرفیت جذب نداشته

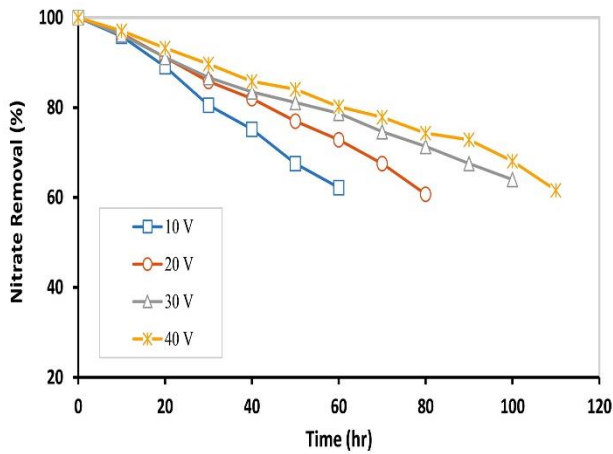
یون‌هایی با بار منفی هستند و در صورت مواجهه با سطحی با بار هم‌نام دفع می‌شوند و قابلیت جذب در سطوح فعال با بار منفی برای آن‌ها وجود ندارد. در pH های پایین‌تر از نقطه‌ی بار صفر (pH_{pzc})، سطح جاذب پروتونیزه می‌شود و بار مثبت به خود می‌گیرد. آنیون‌های نیترات و سولفات در این شرایط تمایل به عبور از فاز سیال مرزی و ورود به خلل و فرج جاذب را خواهند داشت.^[۲۹] این در حالی است که در pH های بالاتر از نقطه‌ی بار صفر، سطوح فعال جاذب با افزایش pH دیپروتونیزه^۱ می‌شوند و بار منفی به خود می‌گیرند، که باعث دفع ذرات دارای بار منفی و در نتیجه کاهش ظرفیت جذب می‌شود (این امر ناشی از رقابت آنیون‌های NO_3^- ، SO_4^{2-} ، و OH^- برای جذب روی سطح جاذب است، که در این میان OH^- غالب است).

روابط ۴ و ۵، مکانیزم جذب یون‌های نیترات و سولفات توسط GAC را نشان می‌دهند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در اثر جذب هر یک از یون‌های سولفات و نیترات، یون H^+ نیز مصرف شده است، که در نتیجه، pH جریان خروجی از PRB افزایش می‌یابد. به مرور زمان در اثر کاهش واکنش‌های جذب به دلیل اشباع‌شدن کربن فعال، مجدداً میزان pH کاهش می‌یابد. لازم به توضیح است با توجه به آزمایش‌های صورت‌گرفته (نتایج در نوشتار حاضر ارائه نشده است)، pH جریان خروجی از PRB در پژوهش حاضر نیز در تمام موارد، رفتاری مشابه داشته است.



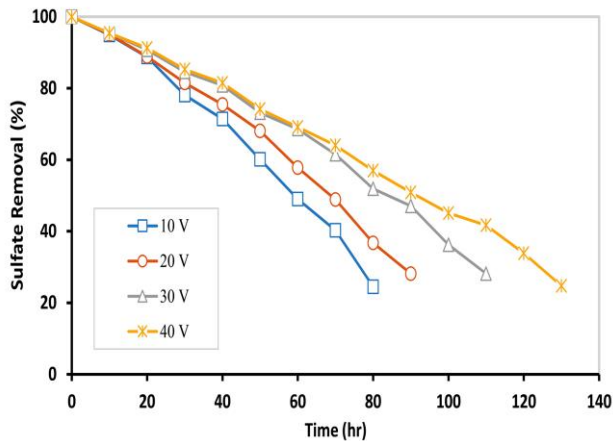
ظرفیت جاذب در pH های مختلف برای نیترات و سولفات در شکل ۸ با یکدیگر مقایسه شده‌اند؛ که مطابق آن، بیشترین میزان جذب برای هر دو آلاینده در pH = ۵ حاصل شده است. در مطالعه‌ی مشابهی در حذف نیترات و Cr(VI) از محلول آبی با استفاده از کربن فعال اصلاح‌شده با پلیمر کاتیونی نیز بالاترین میزان جذب برای هر دو ترکیب در pH اسیدی گزارش شده است، که با نتایج پژوهش حاضر تشابه دارد.^[۳۰]

^۱ Deprotonation



شکل ۱۱. روند حذف نیترات در حضور فرایند الکتروکینتیک.

$$([SO_4^{2-}] = 45 \frac{mg}{L}, [NO_3^-] = 20 \frac{mg}{L}, Ratio = \frac{1g GAC}{2g Sand}, GAC = 50 \cdot g, Q = 3 / 3 \frac{ml}{min})$$



شکل ۱۲. روند حذف سولفات در حضور فرایند الکتروکینتیک.

$$([SO_4^{2-}] = 45 \frac{mg}{L}, [NO_3^-] = 20 \frac{mg}{L}, Ratio = \frac{1g GAC}{2g Sand}, GAC = 50 \cdot g, Q = 3 / 3 \frac{ml}{min})$$

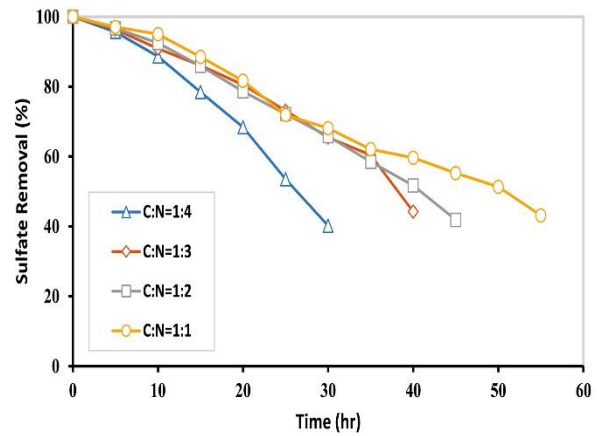
میلی آمپر (ناشی از اختلاف پتانسیل های ۱۰، ۲۰، ۳۰، و ۴۰ ولت)، دمای بستر به ترتیب تا ۲۲، ۲۵، ۳۰، و ۳۶ درجه سانتی گراد افزایش یافته است.

با توجه به شرایط بستر (درشت دانه بودن) مکانیزم غالب برای انتقال نیترات و سولفات درون آن، پدیده الکترومیگریشن (مهاجرت یونی) است. میزان مهاجرت یون ها در یک بستر متخلخل توسط رابطه ی ۶ بیان می شود.^[۳۱]

$$Q = \frac{I \cdot \theta_i \cdot P_w}{A \cdot \tau \cdot \theta} \quad (6)$$

که در آن، I بیانگر شدت جریان، A سطح مقطع، θ_i تحرک یونی، P_w مقاومت آب منفذی، τ شدت پیچ و خم موجود در بستر،^۲ و θ میزان رطوبت حجمی^۳ بستر هستند.

با توجه به رابطه ی اخیر مشخص است که با افزایش شدت جریان، سرعت حرکت یون ها نیز افزایش می یابد (آزمایش های انجام شده نیز این امر را تصدیق می کنند). در مطالعه یی مشابه (۲۰۰۰)، امکان انتقال نیترات موجود در خاک



شکل ۱۰. روند حذف سولفات در نسبت های مختلف کربن فعال به ماسه.

$$([SO_4^{2-}] = 45 \frac{mg}{L}, [NO_3^-] = 20 \frac{mg}{L}, Q = 3 / 3 \frac{ml}{min}, pH = 7)$$

است. به عبارت دیگر، افزایش نسبت کربن به ماسه فقط باعث افزایش مدت زمان عملکرد PRB و صرفه جویی در هزینه های حفاری و جایگزینی بستر جدید می شود. در پژوهش مشابه، عدم تأثیر نسبت کربن به ماسه در ظرفیت جذب کربن فعال گزارش شده است.^[۳۳] بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده، در پژوهش حاضر نسبت ۱ به ۲ (یک واحد کربن فعال و دو واحد ماسه) به عنوان نسبت بهینه برای ادامه ی آزمایش ها در نظر گرفته شده است.

۴.۳. تأثیر تلفیق فرایند الکتروکینتیک با PRB

در پژوهش حاضر از GAC اصلاح شده به عنوان بستر جاذب در PRB برای حذف نیترات و سولفات از آب آلوده استفاده شده است. این تذکر لازم است که عملکرد GAC خصوصاً در شرایط اسیدی، مناسب است؛ ولی به مرور زمان اشباع می شود و کارایی خود را از دست می دهد. لذا یافتن روش هایی برای احیاء درجای بستر (بدون نیاز به جابجایی) تا حد زیادی می تواند هزینه های راهبری سیستم را کاهش دهد. لذا، برای پیشگیری از اشباع زودهنگام بستر از تلفیق فرایند الکتروکینتیک با PRB استفاده شده است. برای بررسی تأثیر شدت جریان الکتریکی اعمال شده بر احیاء کربن فعال در PRB، آزمایش ها با برقراری اختلاف پتانسیل های ۱۰، ۲۰، ۳۰، و ۴۰ ولت (معادل گرادیان الکتریکی به ترتیب ۱/۵، ۱، ۱/۵، ۲ ولت بر سانتی متر) بین الکترودهای آند و کاتد تکرار شده است، که نتایج آن در شکل های ۱۱ و ۱۲ مشاهده می شود؛ که مطابق آن ها، با اضافه شدن فرایند الکتروکینتیک، عملکرد زمانی بستر بهبود یافته و همچنین با افزایش اختلاف پتانسیل و به تبع آن افزایش شدت جریان، سرعت احیاء بستر افزایش و PRB مدت زمان بیشتری، توانایی کنترل غلظت نیترات و سولفات را در پایین تر از میزان استاندارد داشته است. اما با مقایسه ی میزان بهبود عملکرد سیستم نسبت به اختلاف پتانسیل های اعمالی ملاحظه می شود که افزایش گرادیان الکتریکی به بیش از ۳۰ ولت، تأثیر قابل توجهی در بهبود عملکرد سیستم ندارد، که دلیل آن افزایش دمای درون بستر و در نتیجه افزایش میزان تبخیر است.

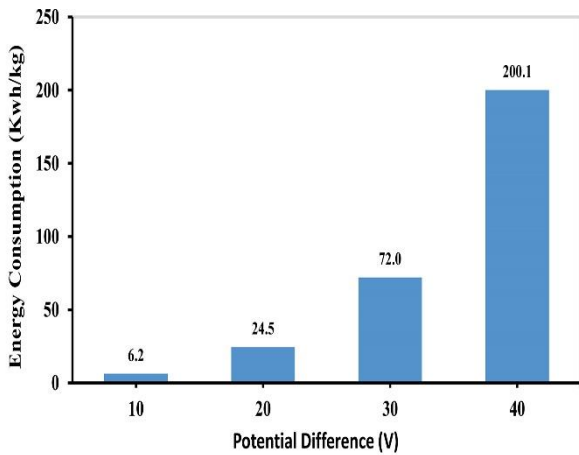
لازم به توضیح است در شرایطی که دمای آب در مخزن ورودی برابر ۱۸ درجه سانتی گراد بود، به دلیل اعمال شدت جریان های ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰

³ Tortuosity

⁴ Volumetric Moisture Content

¹ Ion Velocity

² Pore Water Resistivity



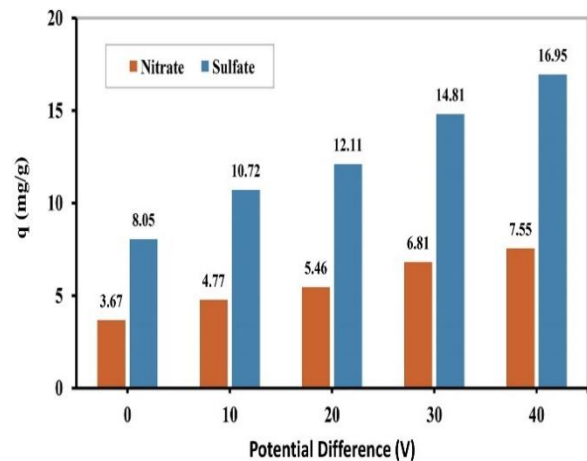
شکل ۱۴. تغییرات مصرف انرژی مخصوص بر حسب اختلاف پتانسیل.

$$([SO_4^{2-}] = 45 \frac{mg}{L}, [NO_3^-] = 20 \frac{mg}{L}, Ratio = \frac{\sqrt{g} GAC}{\sqrt{g} Sand}, GAC = 50 \cdot g, Q = 3 \frac{ml}{min}, pH = 7)$$

افزایش دمای درون بستر و در نتیجه افزایش میزان تبخیر، عامل اصلی کاهش بهبود عملکرد سیستم در اختلاف پتانسیل ۴۰ ولت است، اختلاف پتانسیل ۳۰ ولت به عنوان مقدار بهینه برای فرایند مذکور انتخاب شده است.

۴. نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، تلفیق فرایند الکتروکینتیک و PRB در حذف همزمان نیترات و سولفات از آب‌های زیرزمینی آلوده در دو فاز بررسی شده است: در فاز اول (استفاده از PRB به صورت مجزا)، بهترین زمان عملکرد بستر برای حذف نیترات برابر با ۴۰ ساعت و ظرفیت جذب کربن فعال برابر با ۳/۶۷ میلی‌گرم نیترات بر گرم کربن فعال و برای حذف سولفات بهترین زمان عملکرد بستر برابر با ۴۵ ساعت و ظرفیت جذب کربن فعال برابر با ۸/۰۵ میلی‌گرم سولفات بر گرم کربن فعال به دست آمده است. مقادیر مذکور در pH=7، غلظت اولیه‌ی نیترات ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت اولیه‌ی سولفات ۴۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، و نسبت کربن فعال به ماسه ۱:۲ (۵۰۰ گرم کربن فعال و ۱۰۰۰ گرم ماسه) به دست آمده است. در فاز دوم، با اضافه شدن فرایند الکتروکینتیک به سیستم در شرایط بهینه‌ی فاز اول، با اعمال اختلاف پتانسیل ۳۰ ولت، مدت زمان عملکرد بستر برای نیترات از ۴۰ به ۱۰۰ ساعت و برای سولفات از ۴۵ به ۱۱۰ ساعت و همچنین، ظرفیت جذب برای نیترات در حدود ۸۳٪ و برای سولفات بیش از ۸۶٪ افزایش یافته است. با بررسی نتایج به دست آمده، تلفیق فرایند الکتروکینتیک و PRB سبب افزایش مدت زمان عملکرد بستر و همچنین افزایش ظرفیت جذب می‌شود و به عنوان یک فرایند قابل اطمینان در حذف دو نوع آلاینده‌ی مذکور از آب‌های آلوده قابل استفاده است.



شکل ۱۳. مقایسه‌ی ظرفیت جذب در اختلاف پتانسیل‌های مختلف.

$$([SO_4^{2-}] = 45 \frac{mg}{L}, [NO_3^-] = 20 \frac{mg}{L}, Ratio = \frac{\sqrt{g} GAC}{\sqrt{g} Sand}, GAC = 50 \cdot g, Q = 3 \frac{ml}{min})$$

اشباع توسط فرایند الکتروکینتیک در ستونی به طول ۲۵ سانتی‌متر فراهم شد. سپس، بعد از ۲۴ ساعت با اعمال شدت جریانی در حدود ۵ میلی‌آمپر، تقریباً ۸۰٪ نیترات حذف شده است. همچنین با افزایش شدت جریان اعمالی به ستون خاک، سرعت انتقال نیترات در اثر فرایند الکترومیگريشن افزایش یافته است. [۳۲]

در شکل ۱۳، مقایسه‌ی میزان ظرفیت جذب در حذف نیترات و سولفات از خاک در فرایندهای فقط PRB و PRB-EK با اعمال اختلاف پتانسیل‌های مختلف با یکدیگر مشاهده می‌شود؛ که مطابق آن، ظرفیت جذب برای نیترات در فرایند PRB-EK با اعمال گرادیان الکتریکی ۰/۵، ۱، ۱/۵، و ۲ ولت بر سانتی‌متر، نسبت به فرایند فقط PRB (گرادیان الکتریکی صفر) به ترتیب در حدود ۱۱، ۴۹، ۸۳، و ۱۰۶ درصد و برای سولفات به ترتیب در حدود ۳۵، ۵۳، ۸۶ و ۱۱۱ درصد افزایش یافته است.

جهت تعیین اختلاف پتانسیل بهینه با توجه به اهمیت مصرف انرژی در سیستم‌های الکتروشیمیایی، میزان انرژی مخصوص با استفاده از رابطه‌ی ۶ محاسبه شد، که نتایج آن در شکل ۱۴ مشاهده می‌شود.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان انرژی مخصوص با اختلاف پتانسیل اعمالی، نسبت مستقیم دارد؛ اما میزان افزایش آن در اختلاف پتانسیل ۴۰ ولت نسبت به سایر موارد قابل توجه است. همچنین مدت زمان عملکرد بستر در هنگام اعمال اختلاف پتانسیل ۴۰ ولت برای فقط نیترات به میزان ۱۰٪ (از ۱۰۰ به ۱۱۰ ساعت) و برای سولفات در حدود ۱۸٪ (از ۱۱۰ به ۱۳۰ ساعت)، نسبت به اختلاف پتانسیل ۳۰ ولت افزایش یافته است. بنابراین از آنجایی که

منابع (References)

1. UNEP, 2003. Groundwater and its susceptibility to degradation: a global assessment of the problem and options for management, early warning and assessment report series. UNEP/DEWA/RS, 03-3, joint publication from United Nations Environment Program, Department for International Development and the Natural Environment Research Council (NERC).
2. Bhatnagar, A. and Sillanpää, M., 2011. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 168, pp. 493-504.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.103>

3. Burow, K. R., Nolan, B. T., Rupert, M. G. and Dubrovsky, N. M., 2010. Nitrate in groundwater of the United States. 1991-2003, *Environmental Science & Technology*, 44, pp. 4988-4997.
<https://doi.org/10.1021/es100546y>
4. Yang, G. C. C., Hung, C. H., and Tu, H. C., 2008. Electrokinetically enhanced removal and degradation of nitrate in the subsurface using nanosized Pd/Fe slurry. *J. of Environmental Science and Health, Part A* 43 (8), pp. 945-51.
<https://doi.org/10.1080/10934520801974517>
5. Moghadasi, M. S., Alavi Moghadam S.M. R., Maknoun R., and Moghadasi A. R., 2007. A survey on people awareness regarding nitrate pollution of drinking water in Arak city. *Environmental Sciences*, 4(2), pp. 13-20. [In Persian].
6. Tirado, R., 2007. Nitrates in drinking water in the Philippines and Thailand. *Greenpeace Research Laboratories Technical Note*, pp. 1-20.
<https://www.researchgate.net/publication/253389305>
7. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). 1998. *Permeable reactive barrier technology for contaminant remediation*, Washington, DC.
8. Baciocchi, R., Boni, M.R. and D'Aprile, L. 2003. Characterization and performance of granular iron as reactive media for TCE degradation by permeable reactive barriers. *Water, Air, & Soil Pollution* 149, pp.211-226.
<https://doi.org/10.1023/A:1025675805073>
9. Singh, R., Chakma, S., and Birke, V., 2023. Performance of field-scale permeable reactive barriers: An overview on potentials and possible implications for in-situ groundwater remediation applications. *Science of the Total Environment*, 858, Part 1, 158838.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158838>
10. Bone, B.D., 2012. Review of UK guidance on permeable Reactive barriers. Taipei, Taiwan.
11. Hashim, M.A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J.N. and Sengupta, B., 2011. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management*, 92(10), pp.2355-2388.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.06.009>
12. Ale Ebrahim, M. and Ebadi, T., 2018. Zinc and nickel removal from aqueous solution by activated carbon in batch and permeable reactive barrier (PRB) systems. *Desalination and water treatment*, 118, pp.181-194.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22393>
13. Bilardi, S., Calabrò, P.S., Moraci, N., Madaffari, M.G. and Ranjbar, E., 2020. A comparison between Fe⁰/pumice and Fe⁰/lapillus mixtures in permeable reactive barriers. *Environmental Geotechnics*, 7(8), pp. 524-539.
<https://doi.org/10.1680/jenge.17.00095>
14. Di, J., Zhu, Z., Dai, N. and Jiang, F., 2016. PRB system of iron coupling with biological medical stone for repairing groundwater containing chromium and nitrate. *Chinese Journal of Environmental Engineering* 10 (1), pp. 145-49.
http://www.cjee.ac.cn/teepec_en/ch/index.aspx
15. Zhang, Y., Wang, F., Cao, B., Yin, H. and Al-Tabbaa, A., 2022. Simultaneous removal of Pb and MTBE by mixed zeolites in fixed-bed column tests. *Journal of Environmental Sciences*, 122, pp.41-49.
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.10.009>
16. Dayanthi, W. K. C. N., Nagasinghe, I. U., Shanthapriya, H. R. D. G. and Danushka, W. G. G. 2022. Low-cost sequential permeable reactive barrier (PRB) to treat groundwater contaminated by landfill-leachate. *The Journal of the Institution of Engineers, Sri Lanka*, 55(2), pp. 31-40.
<https://doi.org/10.4038/engineer.v55i2.7506>
17. Lee, Y.J., Choi, J.H., Lee, H.G., Ha, T.H. and Bae, J.H., 2011. Pilot-scale study on in situ electrokinetic removal of nitrate from greenhouse soil. *Separation and Purification Technology*, 79(2), pp. 254-263.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.02.011>
18. Xu, H., Zhang, C., Zhang, H., Qiao, H., Zhang, L. and Zhao, Y., 2022. Enhanced electrokinetic remediation of heterogeneous aquifer co-contaminated with Cr(VI) and nitrate by rhamnolipids. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5), 108531.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108531>
19. Wang, Y., Li, A. and Cui, C., 2021. Remediation of heavy metal-contaminated soils by electrokinetic technology: mechanisms and applicability. *Chemosphere*, 265, 129071.

- <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129071>
20. Fdez-Sanromán, A., Pazos, M., Rosales, E. and Sanromán, M.Á., 2021. Prospects on integrated electrokinetic systems for decontamination of soil polluted with organic contaminants, *Current Opinion in Electrochemistry*, 27, 100692. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100692>
 21. Rahman, Z., Mohan, A. and Priya, S., 2021. Electrokinetic remediation: an innovation for heavy metal contamination in the soil environment, *Materials Today: Proceedings*, 37(2), pp.2730-2734. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.541>
 22. Xie, N., Chen, Z., Wang, H. and You, C., 2021. Activated carbon coupled with citric acid in enhancing the remediation of Pb-Contaminated soil by electrokinetic method. *Journal of Cleaner Production*, 308, 127433. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127433>
 23. Ghaemina, M. and Mokhtarani, N., 2018. Remediation of nitrate-contaminated groundwater by PRB-electrokinetic integrated process. *Journal of environmental management*, 222, pp. 234-241. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.078>
 24. Wang, J., Hou, L.a., Yao, Z., Jiang, Y., Xi, B., Ni, S. and Zhang, L., 2021. Aminated electrospun nanofiber membrane as permeable reactive barrier material for effective in-situ Cr(VI) contaminated soil remediation. *Chemical Engineering Journal*, 406, 126882. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126822>
 25. Daoud, W., Ebadi, T. and Fahimifar, A., 2015. Regeneration of acid-modified activated carbon used for removal of toxic metal hexavalent chromium from aqueous solution by electro kinetic process. *Desalination and Water Treatment*, 57(15), pp.7009-7020. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1022801>
 26. Behzadian, A. and Olyaei, M., 2016. The effect of overhead pressure on the resistance to pulling out the finite element method. *Civil Engineering. Architecture and Urban Development*, [In Persian].
 27. Kannan, N. and Sundaram, M.M., 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and pigments*, 51(1), pp.25-40. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(01\)00056-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00056-0)
 28. Mondal, M.K. and Garg, R., 2017. A comprehensive review on removal of arsenic using activated carbon prepared from easily available waste materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, pp.13295–13306. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8842-7>
 29. Givens, B.E., Xu, Z., Fiegel, J. and Grassian, V.H., 2017. Bovine serum albumin adsorption on SiO₂ and TiO₂ nanoparticle surfaces at circumneutral and acidic pH: A tale of two nano-bio surface interactions. *Journal of colloid and interface science*, 493, pp. 334-341. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.011>
 30. Cho, D.W., Chon, C.M., Kim, Y., Jeon, B.H., Schwartz, F.W., Lee, E.S. and Song, H., 2011. Adsorption of nitrate and Cr (VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 175, pp. 298-30. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.108>
 31. Sharma, H. D. and Reddy, K. R. 2004. Geoenvironmental engineering: site remediation, waste containment, and emerging waste management technologies. Wiley, Hoboken, N.J.
 32. Eid, N., Elshorbagy, W., Larson, D. and Slack. D., 2000. Electro-migration of nitrate in sandy soil. *Journal of Hazardous Materials* 79 (1–2), pp. 133–49. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00238-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00238-7)