

## Changing Free Residual Chlorine, Hardness and Alkalinity during Electrochemical Denitrification Process

Edris Hoseinzadeh (PhD), Abbas Rezaee (PhD)\*, Soraya Fazeli (PhD), Masumeh Zamanian (MSc), Mina Ghahrchi (MSc), Amir Adibzadeh (MSc)

Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

\* **Corresponding Author:** Abbas Rezaee, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran. Tel: +982182883575; Email: rezaee@modares.ac.ir

### Abstract

**Received:** 25/12/2016

**Accepted:** 02/05/2017

#### How to Cite this Article:

Hoseinzadeh E, Rezaee A, Fazeli S, Zamanian M, Ghahrchi M, Adibzadeh A. Changing Free Residual Chlorine, Hardness and Alkalinity during Electrochemical Denitrification Process. Pajouhan Scientific Journal. 2017; 15(4):1-9. DOI: 10.18869/acadpub.psj.15.4.1

**Background and Objectives:** The Electrochemical process has high performance efficiency in nitrate removal. And the process may change the values of the residual chlorine dosages, hardness and alkalinity alongside nitrate removal. In this study, the changes of these parameters during the electrochemical denitrification process were studied.

**Materials and Methods:** This experimental study was performed on synthetic wastewater in a reactor with an effective capacity of 3.5 L having carbon cloth and stainless steel mesh electrodes and powered by direct current (DC). The initial nitrate concentration was fixed in range of 50-150 mg/L in experiments. Moreover, the impacts of applied current density (5-60 mA), NaCl dosage (0.5-2 g/L) and initial pH (4, 7 and 9) on the changing free residual chlorine, hardness and alkalinity over the electrochemical denitrification process were studied.

**Results:** A relative decline was observed in the levels of alkalinity and calcium hardness by the contact time of 60 min with increasing NaCl dosage. The amounts of all parameters leveled off with rising contact time. Free residual chlorine was detected at 2 g/L of NaCl dosage and initial PHS of 7 and 9. In pH of 9, residual chlorine decreased to zero by increasing contact time from 60 to 120 min, while, in pH of 4, residual chlorine was generated after 40 min of contact time. The residual chlorine at the end of the electrochemical denitrification was achieved only at the initial pH of 9 without NaCl addition.

**Conclusions:** According to the obtained results, the proposed electrochemical denitrification process can remove nitrates, while other water quality parameters such as hardness and alkalinity remain approximately unchanged. Therefore, by this process the selective removal of nitrate can be achieved.

**Keywords:** Alkalinity, Denitrification, Electrochemical, Hardness, Nitrate

## تغییر مقدار کلر آزاد باقیمانده، سختی و قلیائیت طی فرایند دنیتریفیکاسیون الکتروشیمیایی

ادریس حسین زاده، عباس رضایی\*، ثریا فاضلی، معصومه زمانیان، مینا قهرچی، امیر ادیب زاده

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

\* نویسنده مسئول: عباس رضایی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران. تلفن: ۰۲۱۸۲۸۸۳۵۷۵؛ ایمیل: rezaee@modares.ac.ir

### چکیده

**سابقه و هدف:** فرایند الکتروشیمیایی کارایی بالایی در حذف نیترات دارد که همزمان با حذف نیترات تغییر در میزان کلر آزاد باقیمانده، سختی و قلیائیت نیز محتمل است. در این مطالعه میزان تغییرات این پارامترها طی فرایند دنیتریفیکاسیون الکتروشیمیایی بررسی شده است.

**مواد و روش‌ها:** مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی-آزمایشگاهی بود که در راکتوری به حجم موثر ۳/۵ لیتر دارای الکتروستیل مش و کربن پارچه‌ای و با اعمال جریان مستقیم (DC)، بر روی نمونه‌های سنتتیک انجام شد. غلظت اولیه نیترات در محدوده ۵۰-۱۵۰ mg/L تنظیم شد. اثر جریان الکتریکی در محدوده ۵-۶۰ mA، دوز کلرید سدیم (۲g/L-۰/۵) و pH اولیه (۹،۷،۴) بر تغییر مقدار کلر آزاد باقیمانده، سختی و قلیائیت در طی فرایند دنیتریفیکاسیون الکتروشیمیایی بررسی شد.

**یافته‌ها:** با افزایش دوز کلرید سدیم مقدار قلیائیت و سختی کلیسیمی تا زمان تماس ۶۰ دقیقه کاهش نسبی داشت، سپس با افزایش زمان تماس، مقدار تمام پارامترها ثابت ماند. مقدار کلر آزاد باقیمانده در دوز ۲ g/L از کلرید سدیم و pH اولیه ۷ و ۹ دارای مقدار باقیمانده بود که به ترتیب برای pH برابر با ۹، با افزایش زمان تماس از ۶۰ به ۱۲۰ دقیقه، مقدار آن از ۱ mg/L به صفر کاهش یافت ولی برای pH برابر ۴ این حالت بعد از زمان تماس ۴۰ دقیقه مشاهده شد. فقط در pH برابر با ۹ و بدون اضافه کردن NaCl در انتهای زمان تماس، کلر آزاد باقیمانده مشاهده شد.

**نتیجه‌گیری:** با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت در فرآیند دنیتریفیکاسیون الکتروشیمیایی پیشنهادی، تغییر قابل توجهی در پارامترهای مقدار کلر آزاد باقیمانده، سختی و قلیائیت ایجاد نمی‌شود و می‌تواند به صورت انتخابی حذف نیترات را انجام دهد.

**واژگان کلیدی:** الکتروشیمیایی، دنیتریفیکاسیون، سختی، قلیائیت، نیترات

### مقدمه

رشد سریع شهرنشینی و توسعه صنعت و فعالیت‌های کشاورزی منجر به انتشار انواع آلودگی‌های زیست محیطی از جمله ترکیبات نیتروژنی می‌شود. این ترکیبات از جمله آلاینده‌هایی هستند که باعث بروز مشکلاتی مثل پایین آوردن کیفیت آب پذیرنده، اوتریفیکاسیون محیط‌های آبی و اثرات جدی بر سلامت انسان می‌شوند [۲،۱]. اگرچه نیترات به خودی خود، نسبتاً غیرسمی است اما احیای آن توسط میکرواورگانسیم‌ها به نیتريت می‌تواند خطرات بهداشتی جدی را برای انسان‌ها ایجاد نماید [۱-۴]. اسمز معکوس، تبادل یون، دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی و احیاء شیمیایی از جمله روش‌هایی هستند که برای حذف نیترات از محیط‌های آبی استفاده می‌شوند. فرایندهای

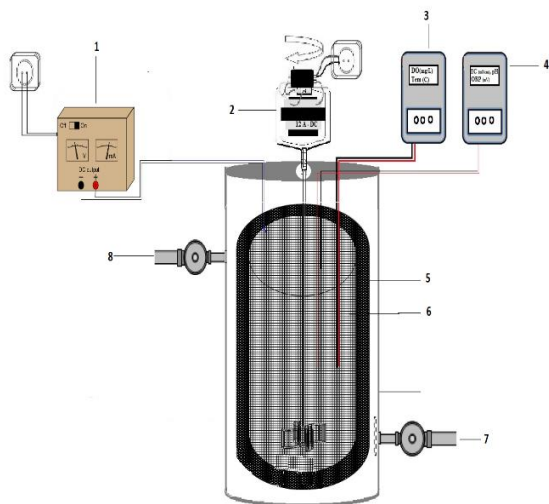
اسمز معکوس و تبادل یون قادر به حذف انتخابی نیترات هستند ولی فرم شیمیایی نیترات را تغییر نمی‌دهند و همچنین نیازمند احیای مجدد هستند [۴-۸]. به طور کلی روش‌های فوق‌الذکر ضمن تغییر ویژگی‌های کیفی آب تصفیه شده از طریق حذف سایر املاح، بعضاً از نظر اقتصادی نیز گران قیمت می‌باشند و هزینه کلی استفاده از آن‌ها برای تصفیه آب را افزایش می‌دهند.

امروزه تکنولوژی‌های الکتروشیمیایی برای حذف ترکیباتی مانند نیترات توسعه یافته‌اند و از حیث کاربری به مرحله‌ای رسیده‌اند که هم از نظر هزینه و هم قابلیت کاربرد در مقیاس واقعی، توان رقابت با سایر تکنولوژی‌های تصفیه‌ای را دارا

الکتروشیمیایی در مقادیر مختلف جریان الکتریکی، pH اولیه و غلظت کلرید سدیم بررسی شد.

### مواد و روش‌ها

مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی آزمایشگاهی می‌باشد که بر روی نمونه‌های سنتتیک در محل آزمایشگاه بیوالکتروشیمیایی دانشگاه تربیت مدرس انجام پذیرفت. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده با خلوص آزمایشگاهی استفاده شدند. کلرید سدیم (NaCl)، نیترات پتاسیم ( $KNO_3$ ) با درجه خلوص بالای ۹۹ درصد تهیه شدند. برای تنظیم pH اولیه در مقادیر مربوطه، از اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم یک نرمال استفاده می‌شد. آزمایش به صورت سیستم ناپیوسته (Batch) در یک ظرف استوانه‌ای از جنس پلاستیکی گلاس با حجم کاری ۳/۵ لیتر متشکل از الکتروکد استیل مش (با ارتفاع ۱۵ و عرض ۱۲ سانتیمتر) و کربن پارچه‌ای (با ارتفاع ۱۵ و عرض ۱۲ سانتیمتر) با فاصله ثابت ۲ سانتیمتر بین الکترودها، یک منبع تغذیه جریان مسقیم (DC) انجام شد (شکل ۱).



**شکل ۱:** شماتیک سیستم الکتروشیمیایی مورد استفاده در مطالعه حاضر (۱: منبع جریان مستقیم؛ ۲: الکتروموتور؛ ۳: ORP متر؛ ۴: EC و pH متر؛ ۵: الکتروکد کربن پارچه‌ای؛ ۶: الکتروکد استیل مش ۳۰۴؛ ۷: خروجی سیستم و ۸: ورودی به سیستم)

در کلیه آزمایشات (با سه بار تکرار و پایدار بودن نتایج) مقدار انحراف داده‌ها کمتر از ۵ درصد باشد) همزمان با برداشت نمونه در هر یک از متغیرهای مورد نظر سختی، قلیائیت و کلر آزاد باقیمانده با روش‌های استاندارد سنجش شدند. در این مطالعه نیترات در غلظت‌های اولیه ۱۵۰-۵۰ میلی گرم بر لیتر (بر اساس نتایج پیش آزمون) در آب شهری تهیه گردید و در لحظه صفر، مقدار هر یک از پارامترهای مورد بررسی اندازه گیری گردید. از دوز ۲-۰/۵ گرم بر لیتر کلرید سدیم به عنوان الکترولیت استفاده شد. برای بررسی اثر جریان

هستند [۹-۱۲]. فرایندهای الکتروشیمیایی دسته‌ای از فرایندهای شیمیایی هستند که در آن‌ها مستقیماً از جریان الکتریسیته برای تصفیه آب و فاضلاب استفاده می‌شود. در این فرایندها از یک الکتروکد در نقش آند (قطب مثبت) و الکتروکد دیگر در نقش کاتد (قطب منفی) به همراه یک مولد برق استفاده می‌شود [۱۳]. روش‌های الکتروشیمیایی دارای مزایای زیادی از جمله قابلیت کاربرد گسترده برای حذف همزمان انواع آلاینده‌ها و تصفیه انواع پساب هستند. در این روش‌ها واکنش‌های اکسیداسیون و احیا بطور همزمان انجام می‌شود. همچنین دیگر مزیت تکنولوژی‌های الکتروشیمیایی این است که از آلاینده مورد نظر الکترون گرفته و آن را اکسید می‌کنند و یا با دادن الکترون، احیای آلاینده را انجام می‌دهند؛ بنابراین نیازی به افزودن هیچ‌گونه ماده شیمیایی اضافی نیست و به عنوان یک تکنولوژی سبز و دوست‌دار محیط زیست طبقه بندی می‌شود [۱۰-۱۳]. پارامترهایی مانند pH، سختی، قلیائیت، میزان جریان الکتریکی، نوع الکترودهای مورد استفاده و میزان الکترولیت از جمله عوامل اثرگذار بر کارایی فرایندهای الکتروشیمیایی هستند [۱۰-۱۲]. نتایج مطالعه بذرافشان و همکاران نشان داده است مقدار pH در فرایند حذف یون نیترات از آب آشامیدنی تأثیر دارد بطوری که با افزایش pH، کارایی حذف نیترات افزایش می‌یابد و تأثیر pH در راندمان حذف نیترات در غلظت‌های بالاتر نیترات، مشهودتر است [۱۴].

بسیاری از مطالعات موجود، فرایندهای الکتروشیمیایی را یکی از فرایندهای منتخب برای حذف سختی از محلول‌های آبی گزارش کرده‌اند. ملکوتیان و همکارانش حذف سختی آب توسط فرایند الکتروکواگولاسیون با استفاده از الکتروکد آلومینیوم در pH، ولتاژ و زمان تماس‌های مختلف را مورد بررسی قرار دادند که میزان حذف سختی را حدود ۹۵/۶ درصد گزارش کرده‌اند [۱۵]. در مطالعه دیگری از فرایند الکتروکواگولاسیون برای تصفیه آب آشامیدنی استفاده شده است که میزان کاهش سختی و قلیائیت آب به ترتیب ۲۴ mg/L و ۱۷ mg/L گزارش شده است [۱۶]. محققین دیگری چون Park و همکارانش [۱۷] و Agostinho و همکاران [۱۸] نیز از فرایندهای الکتروشیمیایی برای حذف سختی از محیط‌های آبی استفاده کرده‌اند.

با توجه به استفاده روز افزون فرایند دنیتریفیکاسیون الکتروشیمیایی برای حذف نیترات از محیط‌های آبی و همچنین اهمیت میزان کلر آزاد باقیمانده، سختی و قلیائیت در آب/پساب تصفیه شده با این فرایند و محدود بودن این گزارش تغییرات این پارامترها در مطالعات گزارش شده موجود، بررسی میزان تغییرات این پارامترها طی دنیتریفیکاسیون الکتروشیمیایی ضروری به نظر می‌رسد؛ لذا تغییر مقدار کلر آزاد باقیمانده، سختی و قلیائیت طی فرایند دنیتریفیکاسیون

باقیمانده، سختی و قلیائیت در حالت بهینه دنیتریفیکاسیون الکتروشیمیایی واجد الکتروود کربن پارچه‌ای به عنوان آند بود و نتایج آزمایشات اولیه نشان داد بیشترین راندمان ( $75 \pm 5\%$ ) حذف یون نیترات در جریان الکتریکی ۱۰ میلی آمپر قابل حصول است، لذا این جریان بعنوان جریان مورد بررسی در آزمایشات انتخاب شد.

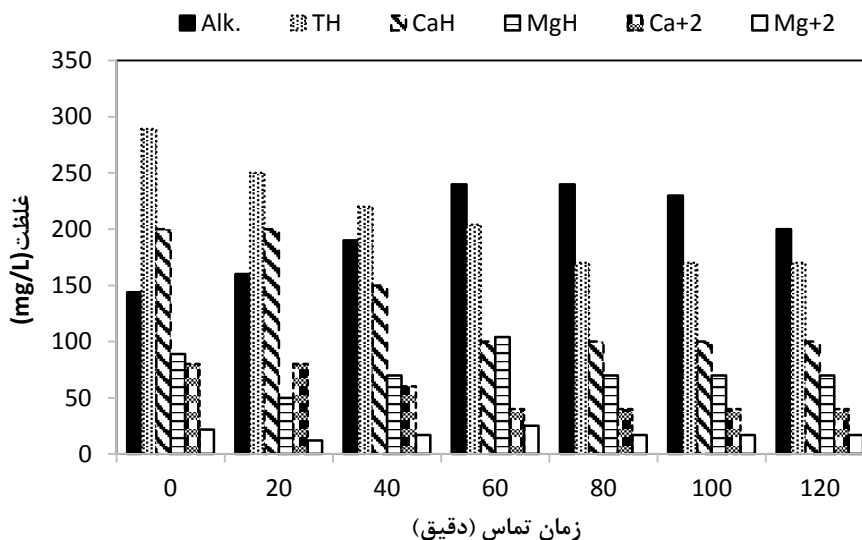
همان‌گونه که از شکل ۲ مشاهده می‌شود در pH خنثی و بدون افزودن الکتروولیت تا مدت زمان ۶۰ دقیقه میزان سختی کل، سختی کلسیم و منیزیم با وجود کاهش نسبی و میزان قلیائیت با افزایش نسبی باز هم در محدوده مجاز برای آب آشامیدنی قرار دارند. مقدار سختی و قلیائیت از ۶۰ تا ۱۲۰ دقیقه تغییرات چشمگیری نداشته است.

همچنین تغییرات میزان سختی و قلیائیت در مقدار  $0.5 \text{ g/L}$  کلرید سدیم و جریان الکتریکی ۱۰ میلی آمپر و pH خنثی در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل

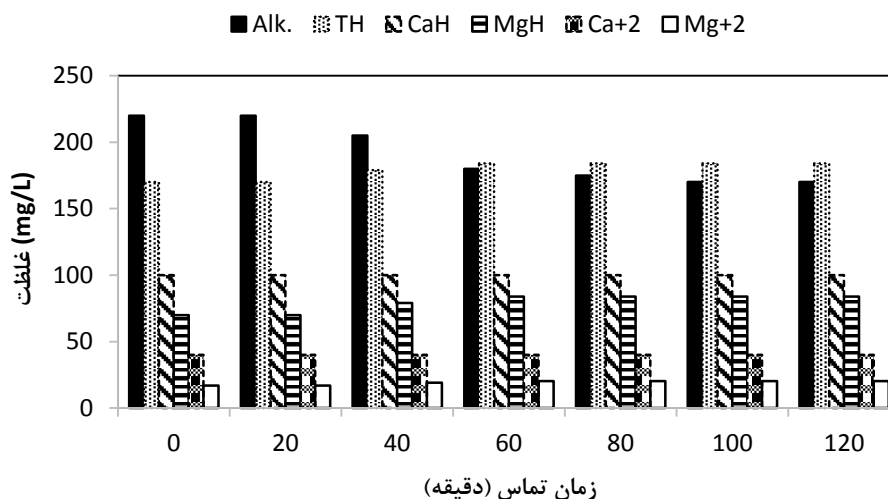
الکتریکی از محدوده ۴-۶۰ میلی آمپر و pH اولیه ۷، ۹، استفاده شد. نمونه‌رداری به صورت لحظه‌ای (grab) در فواصل زمانی مختلف (۲۰ دقیقه) از راکتور دنیتریفیکاسیون الکتروشیمیایی صورت گرفت. برای سنجش مقدار کلر آزاد باقیمانده از روش تیترومتری DPD، قلیائیت فنل فتالین و متیل اورانژ با روش B 2320 استاندارد متد و سختی با روش تیتراسیون با EDTA (روش C 2340) مطابق با دستورالعمل‌های موجود در کتاب روش‌های استاندارد جهت آزمایشات آب و فاضلاب استفاده شد. همچنین برای اندازه‌گیری مقدار نیترات موجود در نمونه‌ها از دستگاه اسپکتروفتومتر (Rayleigh UV 9200, China) در طول موج  $220 \text{ nm}$  و  $275 \text{ nm}$  استفاده گردید [۹،۱].

## یافته‌ها

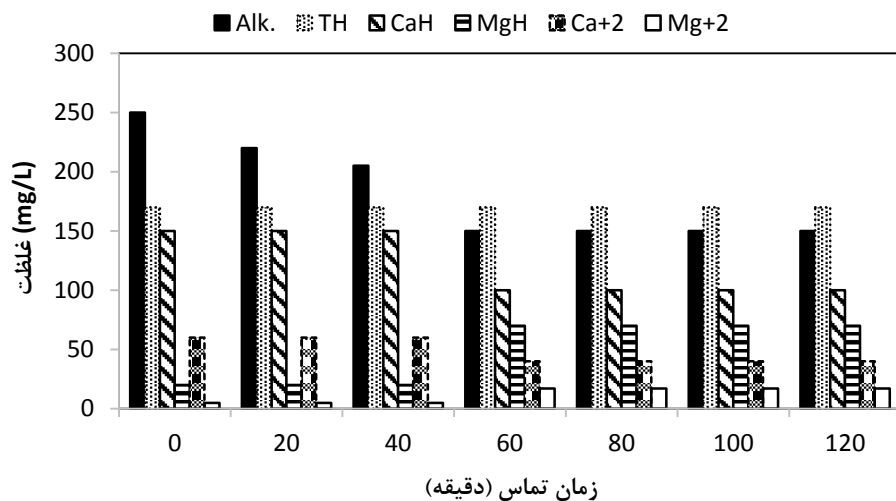
با توجه به اینکه هدف این مطالعه بررسی تغییرات کلر آزاد



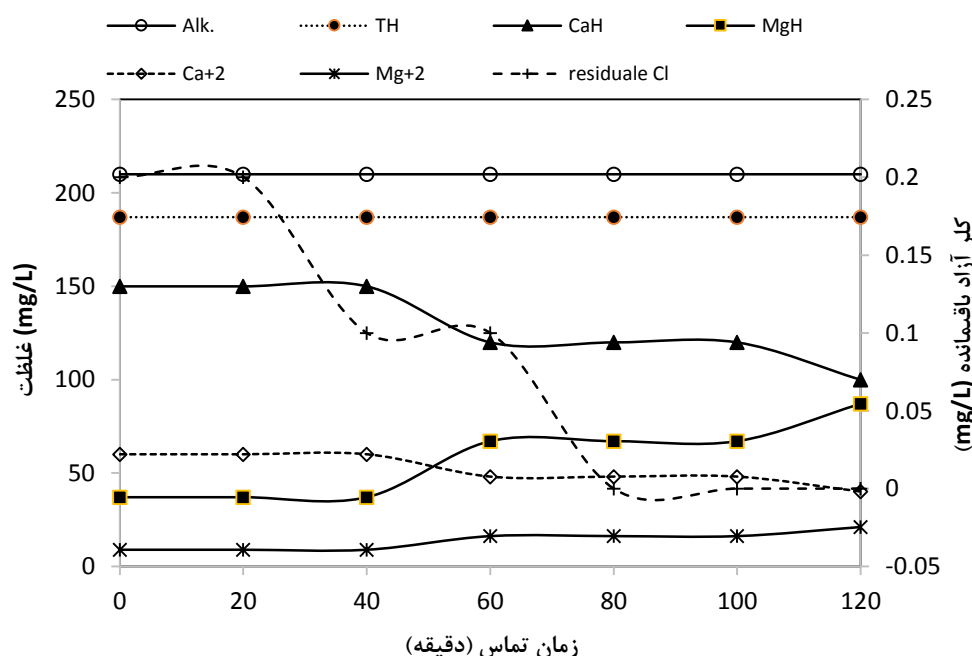
شکل ۲: تغییرات سختی و قلیائیت بدون افزودن کلرید سدیم (غلظت اولیه نیترات =  $60 \text{ mg/L}$ ،  $I=10 \text{ mA}$ ،  $\text{pH}=7$ )



شکل ۳: تغییرات سختی و قلیائیت در دوز  $0.5 \text{ g/L}$  کلرید سدیم (غلظت اولیه نیترات =  $68 \text{ mg/L}$ ،  $I=10 \text{ mA}$ ،  $\text{pH}=7$ )



شکل ۴: تغییرات سختی و قلیائیت در دوز ۱ g/L کلرید سدیم (غلظت اولیه نیترات = ۶۸ mg/L، I=۱۰ mA، pH=۷)



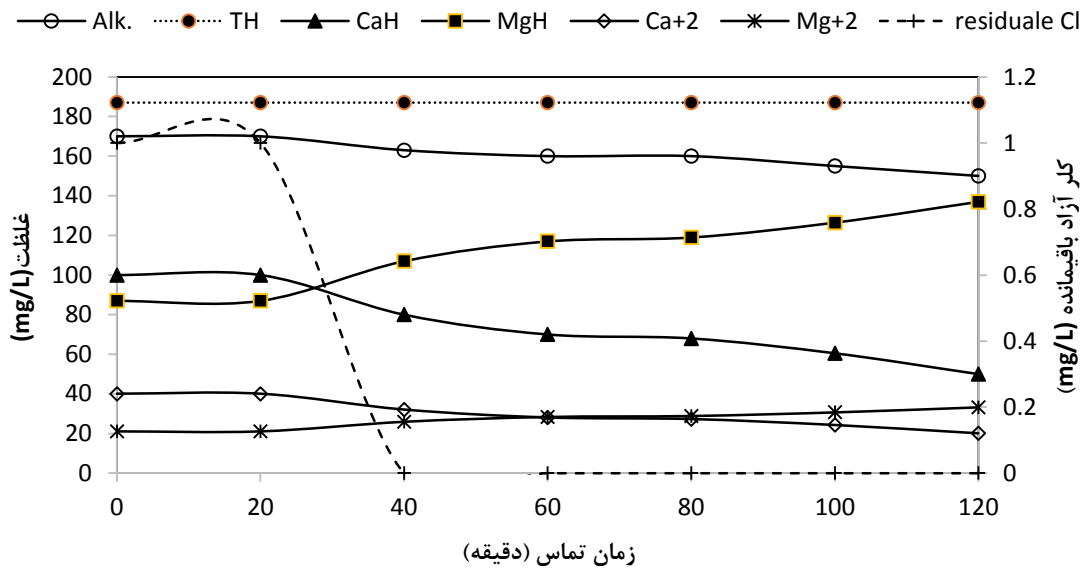
شکل ۵: تغییرات کلر آزاد باقیمانده، سختی و قلیائیت در دوز ۲ g/L کلرید سدیم (غلظت اولیه نیترات = ۶۶ mg/L، I=۱۰ mA، pH=۷)

ابتدا تا انتهای فرآیند بدون تغییر بوده ولی مقدار کلر آزاد باقیمانده نسبت به زمان روند کاهشی داشته و در انتهای زمان فرآیند به صفر می‌رسد.

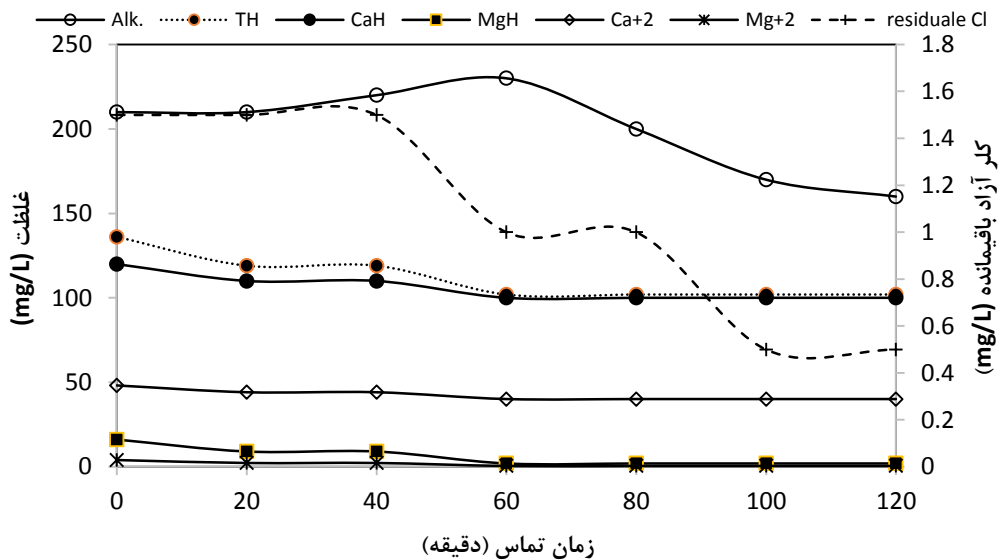
اثر pH اولیه بر تغییرات کلر آزاد باقیمانده، سختی کل، سختی کلسیم، سختی منیزیم و قلیائیت در شکل‌های ۶ الف و ب نشان داده شده است. مطابق با شکل ۶ الف در شرایط اسیدی و بدون افزودن کلرید سدیم، میزان سختی کل هیچ‌گونه تغییری نداشته است و مقدار قلیائیت کاهش جزئی نشان می‌دهد که می‌تواند ناشی از شرایط اسیدی ایجاد شده باشد. مقدار کلر آزاد باقیمانده پس از مدت زمان ۴۰ دقیقه به صفر می‌رسد. در pH قلیایی نیز همین نتایج به دست آمد (شکل ۶ ب).

مشاهده می‌شود، میزان قلیائیت و سختی تا زمان ۶۰ دقیقه با افزایش جزئی مواجهه بوده‌اند و بعد از ۶۰ دقیقه تا انتهای زمان فرآیند (یعنی ۱۲۰ دقیقه) هیچ‌گونه تغییری مشاهده نشد.

طبق شکل‌های ۴ و ۵ افزایش مقدار کلرید سدیم به g/L ۱ و ۲ تاثیر چندانی بر کاهش سختی و قلیائیت ندارد. همان‌طور که شکل ۴ نشان می‌دهد، مقدار قلیائیت و سختی کلسیمی تا زمان ۶۰ دقیقه کاهش نسبی داشته ولی در محدوده زمانی ۶۰-۱۲۰ دقیقه مقدار تمام پارامترها بصورت ثابت باقی مانده است. در حالی که نتایج نشان داد (شکل ۵) با افزودن ۲ g/L کلرید سدیم، مقدار قلیائیت و سختی کل از



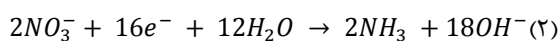
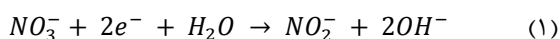
شکل ۶ (الف): تغییرات کلر آزاد باقیمانده، سختی و قلیائیت در pH=۴ (غلظت اولیه نیترات = ۷۵ mg/L، I=۱۰ mA، NaCl = ۰)



شکل ۶ (ب): تغییرات کلر آزاد باقیمانده، سختی و قلیائیت در pH=۹ (غلظت اولیه نیترات = ۸۵ mg/L، I=۱۰ mA، NaCl = ۰)

### بحث

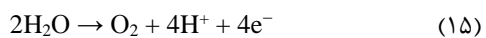
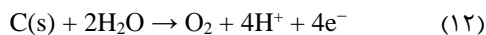
دادن موفقیت آمیز واکنش‌های کاتدی و آندی مناسب‌تر باشد، حذف نیترات بدون تولید محصولات جانبی و از طریق تبدیل آن به گاز نیتروژن اتفاق می‌افتد. در مطالعه حاضر امکان اندازه‌گیری میزان گاز نیتروژن تولیدی متناظر با حذف نیترات وجود نداشت اما محصولات واسطه‌ای یعنی نیتريت و آمونیوم سنجیده شدند و با توجه به اینکه مقدار آن‌ها در همه آزمایشات کمتر از ۰/۰۱ mg/L بود لذا فرض شد که مسیر حذف نیترات از طریق اکسیداسیون به گاز نیتروژن و به صورت کامل بوده است.



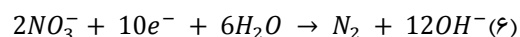
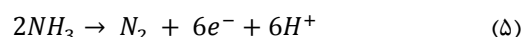
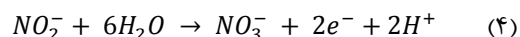
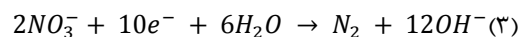
یافته‌های این مطالعه نشان می‌دهد که فرایند دنیتریفیکاسیون الکتروشیمیایی واجد کربن پارچه‌ای و کاتد استیل مش با بکار بردن شدت جریان پایین ۱۰ میلی آمپر، علیرغم حذف قابل توجه نیترات (۷۵±۵٪) بر تغییر مقدار هر یک از پارامترهای کلر آزاد باقیمانده، سختی و قلیائیت در طی فرایند اثر قابل توجهی ندارد. در دنیتریفیکاسیون الکتروشیمیایی به ویژه در چرخه کاتدی، نیترات به نیتريت، آمونیوم و گاز نیتروژن تبدیل می‌شود (روابط ۱-۳) [۱۹]؛ در واکنش آندی (روابط ۴ و ۵)، نیترات از طریق اکسیداسیون محصولاتی که در چرخه کاتدی تولید شده بودند به گاز نیتروژن تبدیل می‌شوند. هر چه شرایط فراهم شده برای روی



تک محفظه‌ای بوده است و فضای کاتدی و آندی با استفاده از غشا از هم جدا نشده‌اند لذا واکنش‌های ۷-۱۱ می‌تواند به صورت همزمان و در مدت زمانی بسیار کوتاه اتفاق افتد. pH محیط می‌تواند بر بسیاری از واکنش‌های شیمیایی تأثیرات قابل توجهی داشته باشد. به همین دلیل در این مطالعه تصمیم گرفته شد اثر pH اولیه (۴، ۷ و ۹) در سه محدوده اسیدی، خنثی و قلیایی بررسی شود. همان‌گونه که نتایج نشان داد در پایان زمان واکنش، کلر آزاد باقیمانده در pH برابر با ۹ دارای باقیمانده بوده است. به طور کلی در شرایط قلیایی میزان تخریب کلر بسیار بیشتر از شرایط اسیدی یا خنثی است [۱۹]. اما در مطالعه حاضر به دلیل رخ داد واکنش‌های متعدد و احتمالاً تولید کلر آزاد ترکیبی در مقاطعی از زمان و تولید مجدد کلر آزاد باقیمانده نمی‌توان گفت از قاعده مذکور پیروی می‌کند. استفاده از کربن پارچه‌ای به عنوان آند در مطالعه حاضر و خوردگی آن می‌تواند منجر به تولید دی‌اکسید کربن شود (روابط ۱۶-۱۲). انحلال دی‌اکسید کربن می‌تواند به عنوان بافر عمل کرده و از افزایش بیش از حد pH محیط جلوگیری نماید [۱۲].

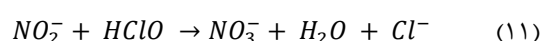
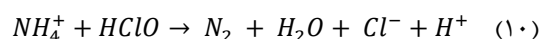
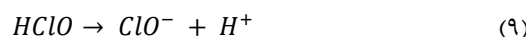
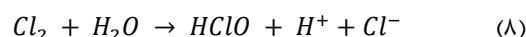


قلیائیت عامل موثری بر خوردگی و رسوب‌گذاری آب است [۲۲]. افزایش یا کاهش میزان قلیائیت می‌تواند اثر قابل توجهی بر فرآیند دینتریفیکاسیون الکتروشیمیایی داشته باشد؛ به طوری که در شرایط بسیار قلیایی، HOCl که یک اکسنده قوی برای اکسیداسیون آمونیوم است به  $\text{ClO}_3^-$  که نسبت به HOCl از قدرت اکسندگی بسیار پایین‌تری برخوردار است تبدیل می‌شود. لذا شرایط با قلیائیت بالا می‌تواند از طریق حذف کمتر آمونیوم تولیدی به عنوان محصول واسط دینتریفیکاسیون الکتروشیمیایی بر راندمان کلی حذف نیترات، تأثیر گذار باشد. بر اساس نتایج به دست آمده، کاربرد این فرآیند باعث کمبود و یا افزایش بیش از حد قلیائیت آب/پساب تصفیه شده نخواهد شد [۲۳]. در مطالعاتی که از فرآیند الکتروشیمیایی برای حذف سختی و قلیائیت استفاده شده است، مکانیسم اصلی برای حذف سختی آب، ایجاد الکتروکواگولاسیون و تشکیل فلوک و در نتیجه رسوب یون‌های ایجاد کننده سختی (کلسیم و منیزیم) بصورت  $\text{Mg(OH)}_2$  و  $\text{CaCO}_3$  ذکر شده است [۲۴]؛ در حالی که در مطالعه حاضر به دلیل استفاده از کربن پارچه‌ای به عنوان آند که خوردگی آن بسیار ناچیز است و همچنین استفاده از جریان



مطابق با شکل ۶، کلر آزاد باقیمانده طی این فرایند و در شرایط اسیدی کاهش زیادی داشته (شکل ۶ الف)) و پس از مدت زمان ۴۰ دقیقه به صفر رسیده است که می‌تواند به دلیل مصرف شدن آن در اکسیداسیون گونه‌های موجود در سیستم باشد که البته پایش نشده‌اند و با قطعیت نمی‌توان اکسیده شدن یک گونه خاص را دلیل قطعی کاهش مقدار آن ارائه کرد. Li و همکارانش [۱۹] در مطالعه خود مشاهده کردند که احیای الکتروشیمیایی نیترات در مقادیر مختلفی از کلرید سدیم رفتار متفاوتی دارد و حتی اثر محصولات جانبی تولید شده نیز می‌تواند متفاوت باشد. در مطالعه مذکور مشابه با مطالعه حاضر، بدون افزودن کلرید سدیم، مقدار نیترات با افزایش زمان به ۳۰۰ دقیقه به میزان ۹۷٪ کاهش یافته است که راندمان حذف نیترات از مطالعه حاضر بیشتر ولی به زمان بسیار بیشتری برای حصول این راندمان نیاز داشته است (حدود ۷ برابر). همچنین در مطالعه Li و همکاران، نتایج نشان داده است با افزایش دوز کلرید سدیم (از ۰/۵ g/L به ۱) علاوه بر کاهش تولید مقدار نیتريت، هیچ‌گونه آمونیومی نیز تولید نمی‌شود و نیترات به گاز نیتروژن احیا می‌شود.

نتایج برخی مطالعات [۲۰] نشان می‌دهد با افزایش دوز کلرید سدیم که به معنی افزایش غلظت یون کلراید در محیط است، کارایی احیای نیترات کاهش می‌یابد که جنس کاتد مورد استفاده در سیستم الکتروشیمیایی مورد استفاده می‌تواند در نتایج به دست آمده تأثیر داشته باشد. مطابق با روابط زیر (روابط ۷-۹) [۱۹] می‌توان تغییر در مقدار کلر آزاد باقیمانده را تا حدودی توجیه نمود. به نحوی که ممکن است یون‌های اکسیدکننده هیپوکلریت در حضور یون کلراید و در اثر الکترولیز تشکیل شوند و خود برای اکسیداسیون برخی گونه‌های موجود در محیط مانند نیتريت و آمونیوم مصرف شده و در نهایت آن‌ها را به گاز نیتروژن یا نیترات، اکسید نماید (روابط ۱۰ و ۱۱).



با توجه به اینکه راکتور مورد استفاده در این مطالعه از نوع

کلر آزاد باقیمانده کاهش یافته و تقریباً به صفر می‌رسد. نتایج این مطالعه نشان داد فرآیند الکتروشیمیایی تک محفظه‌ای با آند کربن پارچه‌ای می‌تواند یک روش مناسب برای حذف موثر نیترات، بدون تولید محصولات جانبی و تغییر پارامترهای سختی و قلیائیت است.

### تشکر و قدردانی

این مقاله ماحصل طرح پژوهشی مصوب هسته پژوهشی بنیاد ملی نخبگان (شماره ۳۰/۷۵۷۸) و معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه تربیت مدرس می‌باشد. نویسندگان این مقاله مراتب سپاسگزاری خود را از حمایت‌های مالی و معنوی دو مرکز یاد شده اعلام می‌دارند.

### تضاد منافع

این مطالعه برای نویسندگان هیچ‌گونه تضاد منافی نداشته است.

## REFERENCES

- Hoseinzadeh E, Rezaee A, Hossini H. Biological Nitrogen Removal in Moving Bed Biofilm Reactor Using Ibuprofen as Carbon Source. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2016;227(2):1-13. DOI 10.1007/s11270-015-2690-1.
- Hoseinzadeh E, Wei C, Chavoshi E, Amin Faghih M. Groundwater quality and nitrate pollution modeling: an integrated study of contour mapping and geographic information system. *Desalination and Water Treatment*. 2016;1-12. DOI 10.1080/19443994.2016.1150886.
- Espejo-Herrera N, Cantor KP, Malats N, Silverman DT, Tardón A, García-Closas R, et al. Nitrate in drinking water and bladder cancer risk in Spain. *Environmental Research*. 2015;137:299-307. DOI 10.1016/j.envres.2014.10.034
- Hu Q, Chen N, Feng C, Hu W. Nitrate adsorption from aqueous solution using granular chitosan-Fe<sup>3+</sup> complex. *Applied Surface Science*. 2015;347:1-9. DOI 10.1016/j.apsusc.2015.04.049
- Bartucca ML, Mimmo T, Cesco S, Del Buono D. Nitrate removal from polluted water by using a vegetated floating system. *Science of The Total Environment*. 2016;542, Part A:803-08. DOI 10.1016/j.scitotenv.2015.10.156
- Bergquist AM, Choe JK, Strathmann TJ, Werth CJ. Evaluation of a hybrid ion exchange-catalyst treatment technology for nitrate removal from drinking water. *Water Research*. 2016;96:177-87. DOI 10.1016/j.watres.2016.03.054
- Cattarin S. Electrochemical reduction of nitrogen oxyanions in 1 M sodium hydroxide solutions at silver, copper and CuInSe<sub>2</sub> electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1992;22(11): 1077-1081. DOI 10.1007/bf01029588
- Epsztein R, Nir O, Lahav O, Green M. Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration-reverse osmosis filtration scheme. *Chemical Engineering Journal*. 2015;279:372-78. DOI 10.1016/j.cej.2015.05.010
- Hoseinzadeh E, Rezaee A, Barati R. Electrochemical process for water and wastewater treatment. 1rd ed. Tehran: Arman Negar; 2017. (Persian)
- Li M, Feng C, Zhang Z, Shen Z, Sugiura N. Electrochemical reduction of nitrate using various anodes and a Cu/Zn cathode. *Electrochemistry Communications*. 2009;11(10): 1853-56. DOI 10.1016/j.elecom.2009.08.001
- Li M, Feng C, Zhang Z, Sugiura N. Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen using Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt anode and different cathodes. *Electrochimica Acta*. 2009;54(20):4600-06. DOI 10.1016/j.electacta.2009.03.064
- Li M, Feng C, Zhao R, Zhang Z, Liu X, Xue Q, et al.

الکتریکی بسیار پایین که عدم رخداد الکتروکوآگولاسیون و عدم تولید فلاک را سبب شد، سختی و قلیائیت به میزان بسیار جزئی تغییر کرده‌اند.

### نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج حاصل از این مطالعه می‌توان گفت فرآیند دنیتریفیکاسیون الکتروشیمیایی واجد آند کربن پارچه‌ای منجر به تغییر بسیار کمی در مقدار پارامترهای سختی و قلیائیت آب در خلال فرآیند می‌شود. نتایج این مطالعه نشان داد، افزودن کلرید سدیم و pH اولیه (در محدوده اسیدی، خنثی و قلیایی) تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر کاهش میزان سختی و قلیائیت ندارد در حالی‌که با افزایش زمان واکنش از زمان ۶۰ تا ۱۲۰ دقیقه تغییر گونه‌های عامل سختی (منیزیمی و کلسیمی) و شناسایی مجدد کلر آزاد باقیمانده مشاهده شد. به طور کلی این مطالعه نشان داد، مقدار سختی و قلیائیت طی فرآیند دنیتریفیکاسیون الکتروشیمیایی به میزان قابل توجهی تغییر نمی‌یابند اما مقدار

- Efficient removal of nitrate using electrochemical-ion exchange method and pretreatment of straw with by-products for biological fermentation. *Desalination*. 2011;278(1-3):275-80. DOI 10.1016/j.desal.2011.05.036
- Hoseinzadeh E, Rezaee A. Electrochemical degradation of RB19 dye using low-frequency alternating current: effect of a square wave. *RSC Advances*. 2015;5(117):96918-26. DOI 10.1039/C5RA19686H
- Bazrafshan E, Soori MM, Mostafapour F, Jafarian H, Paseban A. Application of aerated electrochemical process to nitrate removal from aqueous. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences*. 2012;3(4):25-33.
- Malakootian M, Yousefi N. The efficiency of electrocoagulation process using aluminum electrodes in removal of hardness from water. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2009;6(2):131-36. (persian)
- Derayat J, Motlagh ZJ, Pirsahab M, sharafl K, Motlagh RJ. Survey of electrocoagulation process Performance (with iron-rod electrode) in treatment of drinking water- case study :Kermanshah Soleymanshah dam. *International Research Journal of Applied and Basic Sciences*. 2015;9(8):1453-59.
- Park JS, Song JH, Yeon KH, Moon SH. Removal of hardness ions from tap water using electromembrane processes. *Desalination*. 2007;202(1):1-8. DOI 10.1016/j.desal.2005.12.031
- Agostinho L, Nascimento L, Cavalcanti B. Water hardness removal for industrial use: application of the electrolysis process. *Open Access Sci Rep*. 2012;1(9):460-65.
- Li M, Feng C, Zhang Z, Lei X, Chen R, Yang Y, et al. Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;171(1-3):724-30. DOI 10.1016/j.jhazmat.2009.06.066
- Dash BP, Chaudhari S. Electrochemical denitrification of simulated ground water. *Water Research*. 2005;39(17):4065-72. DOI 10.1016/j.watres.2005.07.032
- Hu J, Sui PC, Kumar S, Djilali N. Modelling and simulations of carbon corrosion during operation of a Polymer Electrolyte Membrane fuel cell. *Electrochimica Acta*. 2009;54(23):5583-92. DOI 10.1016/j.electacta.2009.04.073
- Taghavi M, Rahdar S, Shahraki J, Dehmardeh MK. Determination of corrosion and scaling potential of drinking water in distribution system of Zabol in 2013. *Hozan Journal of Environmental Sciences*. 2016;1(1):21-27. (persian)



23. Świetlik J, Raczyk-Stanisławiak U, Piszora P, Nawrocki J. Corrosion in drinking water pipes: The importance of green rusts. *Water Research*. 2012;46(1):1-10. DOI 10.1016/j.watres.2011.10.006
24. Zhi S, Zhang S. A novel combined electrochemical system for hardness removal. *Desalination*. 2014;349:68-72. DOI 10.1016/j.desal.2014.06.023