

## مروری بر روش‌های نیترات زدایی از آب با تأکید بر فناوری یون زدایی ظرفیتی (خازنی)

رضا فاطمی‌نیا<sup>۱</sup>، سوسن روشن‌ضمیر<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، fateminia@pidmco.ir

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، rowshanzamir@iust.ac.ir

### چکیده

میزان غلظت نیترات در منابع آب سطحی و زیرزمینی طی دهه‌های گذشته به واسطه تولید پساب‌های صنعتی و غیرصنعتی، مصارف زیاد کشاورزی شیمیایی حاوی نیترات و راه‌یابی آنها به این منابع آبی، افزایش چشمگیری داشته است. مقادیر زیاد نیترات در آب‌های آشامیدنی یا منابع آبی قابل استفاده برای شرب می‌تواند منجر به بیماری‌هایی چون سندرم کودکان آبی (متهموگلوبینا)، سرطان مری و معده، خطر سرطان‌زایی نیتروزامین و دیگر بیماری‌ها گردد. جهت حذف نیترات از آب روش‌های مختلفی چون حذف شیمی فیزیکی، نیتروژن‌زدایی به روش بیولوژیکی، تبادل یونی، اسمز معکوس، الکترودیالیز و احیای شیمیایی و یون‌زدایی ظرفیتی (غشایی) وجود دارد. رایج‌ترین آنها، روش‌های اسمز معکوس، تبادل یونی و بیولوژیکی است. در این مقاله تلاش شده ضمن مروری بر روش‌های رایج نیترات‌زدایی، به روش جدید "یون‌زدایی ظرفیتی یا خازنی" که اساس کار آن مبتنی بر عملکرد سیستم الکتروشیمیایی است، اشاره شود. از جمله مزیت‌های این روش می‌توان به سازگاری با محیط زیست، نصب و راه‌اندازی آسان، عدم پیچیدگی در بهره‌برداری و تعمیر و نگهداری و مصرف انرژی کم اشاره کرد.

واژه‌های کلیدی: آب، نیترات زدایی، فرآیند یون زدایی ظرفیتی (خازنی)

### ۱- مقدمه

میزان غلظت نیترات در منابع آب سطحی و زیر زمینی طی دهه‌های گذشته بواسطه تولید پساب‌های صنعتی و غیر صنعتی، مصارف زیاد کودهای کشاورزی شیمیایی از ته و راه‌یابی آنها به این منابع آبی، افزایش چشمگیری داشته است (Hojjat Ansari and Basiri Parsa 2016; Della Rocca, Belgiorno, and Meriç 2007). وجود مقادیر بیش از حد مجاز نیترات در آب‌های منجر به بیماری‌هایی چون سندرم "کودکان آبی" (متهموگلوبینا)<sup>۲</sup>، سرطان مری و معده و اثرات سوء بر سلامت جنین، سقط جنین و سیستم اعصاب و افزایش ریسک سرطان کولن (روده بزرگ) و کلیه گردد (Hojjat Ansari and Basiri Parsa 2016; Xu et al. 2017; Toxic Substances Portal 2015). سازمان بهداشت جهانی و سازمان اروپا مقدار سقف مجاز حداکثر نیترات در آب قابل شرب را  $50 \text{ mgNO}_3^-/\text{lit}$  اعلام کرده‌اند (WHO 2011). در کشور ما نیز طبق اعلام سازمان موسسه ملی استاندارد این مقدار  $50 \text{ mgN-NO}_3^-/\text{lit}$  اعلام شده است (ISIRI 1997). جهت دستیابی به سقف مجاز از میزان نیترات در آب‌های قابل شرب روش‌های متعددی چون حذف شیمی-فیزیکی، نیتروژن زدایی به روش "بیولوژیکی"<sup>۳</sup>، "تبادل یونی"<sup>۴</sup>، "اسمز معکوس"<sup>۵</sup>، و "احیای شیمیایی"<sup>۶</sup> و "یون زدایی ظرفیتی یا خازنی"<sup>۷</sup> مورد بررسی قرار گرفته و در حال انجام است (Xu et al. 2017).

<sup>1</sup> Blue baby

<sup>2</sup> Methemoglobinemia

<sup>3</sup> Biological denitrification (BD)

<sup>4</sup> Ion exchange(IE)

<sup>5</sup>Reverse osmosis(RO)

<sup>6</sup> Chemical reduction

<sup>7</sup> Capacitive Deionization(CDI)

شرکتهای "انپار"<sup>۱</sup> (شرکتی کانادایی) و "ولتی"<sup>۲</sup> (شرکتی از کشور هلند) با هدف نمک زدایی از آب، مبادرت به نیترات زدایی در مقیاس نیمه صنعتی با فرآیند "یون زدایی ظرفیتی غشایی"<sup>۳</sup> کرده اند. برخی از اقدامات انجام شده توسط شرکت "انپار" شامل موارد زیر است (Shelp et al. 2011):

- ۱- جدا سازی نیترات از آب آشامیدنی در یک کشور خاورمیانه. هدف اصلی از این کار جدا سازی انتخابی غلظت نیترات با متوسط  $155 \text{ mg/L}$  و با حفظ طعم اصلی آب بود. در این کار، غلظت متوسط نیترات به کمتر از  $50 \text{ mg/L}$  کاهش یافت. از طرفی TDS جریان خوراک با وجود  $787 \text{ mg/L}$  به  $512 \text{ mg/L}$  کاهش یافت.
- ۲- کاهش میزان بالای نیترات / آمونیوم آبهای زیر سطحی زمین (چاهها) در یک سایت صنعتی در جنوب غربی "اونتاریو". سیستم DesEL (از شرکت "انپار")، سیستم مؤثر در حذف نیترات آمونیوم و دیگر ترکیبات نیتراتی به کمتر از سطح هدف گذاری  $10 \text{ mg/L}$  کل نیتروژن از غلظت های اولیه  $500 \text{ mg/L}$  برای نیترات آمونیوم و  $270 \text{ mg/L}$  برای ترکیبات نیتراتی بود. همچنین بوسیله سیستم چند مرحله ای، آب تا بیش از ۹۵٪ بازیابی گردید. در جدول (۱) پیشینه مطالعاتی در خصوص نیترات زدایی با روشهای CDI و MCDI را میتوان ملاحظه کرد.

جدول ۱: پیشینه تحقیقات برای نیترات زدایی از آب قابل شرب بوسیله فناوری یون زدایی ظرفیتی (خازنی)

مرفع	سال انجام تحقیق	نتیجه	هدف تحقیق	جنس الکتروود مورد استفاده	مؤلفین
Kim and Choi 2012	۲۰۱۲	میزان جذب نیترات با الکتروود ساخته شده آنها دو برابر وقتی بود که از غشاء تبادل یونی صنعتی استفاده شد.	جداسازی نیترات با استفاده از فرآیند MCDI و رزینهای تبادل یونی	AC/IEM	یو-جین کیم و همکار
Yeo and Choi 2013	۲۰۱۳	میزان جداسازی یون نیترات ۳۴٪ با وجود الکتروود کربنی ترکیبی با رزین تبادل آنیونی بیش از حالتی بود که فقط سیستم با الکتروود کربنی محض فعالیت داشت	نیترات زدایی از آب با استفاده از فرآیند CDI	AC/Anion Exchange Resin Powder	جین-هی یو و همکار
Kim et al. 2013	۲۰۱۳	میزان جداسازی یون نیترات ۴۱٪	جداسازی نیترات با استفاده از فرآیند MCDI و با کنترل فاکتور جریان الکتریکی اعمالی به سیستم	AC/AEM	کیم و همکاران
Tang et al. 2015	۲۰۱۵	جداسازی یون نیترات و کاهش مقدار آن از $300 \text{ mg/l}$ به حدود $120 \text{ mg/l}$	جداسازی فلوراید و نیترات از آبهای لب شور زیر زمینی با استفاده سیستم ناپیوسته CDI	AC	وانگ وانگ تا نگ و همکاران
Lado et al. 2017	۲۰۱۷	<ul style="list-style-type: none"> <li>جداسازی یون نیترات ۵۰٪ بود.</li> <li>جداسازی یون سدیم ۵۶٪ بود.</li> </ul>	جداسازی یونهای نیترات و سدیم با سیستم سه الکتروودی در فرآیند CDI	Carbon Fibers /SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	جو لادو و همکاران

<sup>1</sup> ENPAR

<sup>2</sup> Voltea

<sup>3</sup> Membrane Capacitive Deionization(MCDI)

در کارهای مطالعاتی داخل کشور در خصوص نیتراژ زدایی با روش یون زدایی خازنی نیز، توسط نویسندگان این مقاله از سال ۱۳۹۶ کار مطالعاتی و پروژه دکتری در دست اجرای در پژوهشکده سبز انرژی و محیط زیست دانشگاه علم و صنعت با عنوان " بررسی تئوری و آزمایشگاهی حذف نیتراژ از آب با روش یون زدایی ظرفیتی غشایی (MCDI)" و با هدف جدا سازی یون نیتراژ از آب با استفاده از ساخت نمونه الکتروود جدید با وجود ترکیب در صدی از مواد پودر کربن اکتیو / پلی آنیلین / پلی وینیلیدن فلوراید / نرمال متیل پیرولیدون / پودر اکسید زیرکونیوم و با بکارگیری نمونه غشاء آنیونی ( ساخته شده در پژوهشکده یاد شده که به عنوان اولین نمونه کار تحقیقاتی منحصر به فرد در نوع خود و در کشور می باشد)، در حال انجام است. هدف از این کار تحقیقاتی، جداسازی گزینشی یون نیتراژ از محلول الکتروولیت خوراک با وجود یون های کلراید، نیتراژ و یون سدیم در مقایسه آزمایشگاهی و مدلسازی ریاضی فرآیند می باشد.

## ۲- روشهای رایج نیتراژ زدایی از آب

روشهای تصفیه فیزیکی و شیمیایی شامل "تبادل یونی"، "اسمز معکوس"، "نانو فیلتراسیون"<sup>۱</sup> و "الکترودیالیز"<sup>۲</sup> و "جذب سطحی"<sup>۳</sup> با کربن فعال است (Kim and Choi 2012). به دلیل هزینه عملیاتی زیاد تصفیه و مشکل دفع پساب تولیدی ناشی از نیتراژ زدایی، استفاده از فرایندهای مذکور محدود شده است و این روشها عمدتاً برای حذف دیگر مواد معدنی نسبت به نیتراژ مورد استفاده قرار می گیرند. عمده ترین نقطه ضعف فرایندهای تبادل یونی، تولید محصول جانبی شورآب تغلیظ شده حاوی نیتراژ، کلراید و فسفات است. (Mohseni-Bandpi et al. 2013).

روشهای اسمز معکوس و الکترودیالیز بطور موثری قادر به حذف یونهای نیتراژ هستند اما در این نوع روش نیازمند استقرار منظم غشاء، تامین فشار بالا (برای اسمز معکوس) و ولتاژ الکتریکی (برای الکترودیالیز) در طول فرایند عملیاتی هستند (Kim 2012). فناوری تبادل یونی غشایی (مثل اسمز معکوس) کارآمدی بالایی دارند اما هزینه های سرمایه گذاری بالا، هزینه های راه اندازی و تولید پساب آب نمک غلیظ که نیازمند دفع بیشتر است، از جمله چالشهای این نوع فناوری است (Xu et al. 2017). از عملی ترین فرایندهای فیزیکی و شیمیایی در حذف نیتراژ می توان به فرایندهای تبادل یونی و اسمز معکوس اشاره کرد. علت این امر بازدهی بالا و کارکرد عملیاتی در غلظت های مختلف جریان خوراک ورودی و تغییرات کم در بازدهی این سیستم های تصفیه است (تراپیان و همکاران، ۱۳۸۵).

در تصفیه بیولوژیکی یا "دی نیتروفیکاسیون"<sup>۴</sup>، تبدیل نیتراژ و نیتروژن - آمونیاک به گاز نیتروژن بوسیله میکرو ارگانیسم ها ( مثل باکتریها) انجام می شود، بطوریکه هیچ محصول دیگری تولید نشده و هیچ فرایند یا روش کمکی دیگری لازم نمی باشد لذا هزینه های عملیاتی کمتر از روشهای شیمی - فیزیکی است (Li et al. 2009). فرایندهای بیولوژیکی به دو شکل "هتروتروفیکی"<sup>۵</sup> و "اتوتروفیکی"<sup>۶</sup> برای نیتراژ زدایی در سطح جهانی مورد استفاده قرار می گیرند و اختلاف این دو نوع روش عمدتاً در تامین نوع منابع کربنی برای تامین انرژی و رشد میکرو ارگانیسم ها است. روش نیتراژ زدایی بیولوژیکی دارای مزیت نسبی استفاده از گاز نیتروژن بی ضرر بعنوان محصول نهایی است و استراتژی اروپایی ها در جایگزینی حذف نیتراژ به روش بیولوژیکی بجای روشهای شیمی - فیزیکی ترویج شده است (Mohseni-Bandpi et al. 2013). روش " ترکیبی"<sup>۷</sup>، روشی است که در آن منبع آب با وجود نیتراژ با غلظت غیر

<sup>1</sup> Nanofiltration  
<sup>2</sup> Electrodialysis  
<sup>3</sup> Adsorption  
<sup>4</sup> Denitrification  
<sup>5</sup> Heterotrophic  
<sup>6</sup> Autotrophic  
<sup>7</sup> Blend

مجاز بالا با منبع آبی دیگر با مقدار نیترات کمتر از حد مجاز استاندارد، تلفیق شده تا سبب رقت غلظت منبع اولی گردد (Jensen et al. 2012).

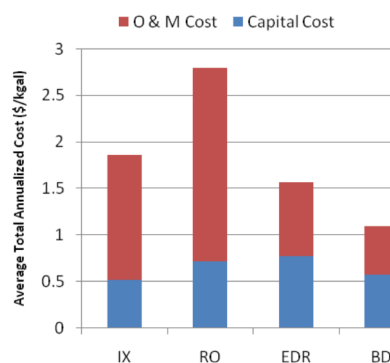
روشهای الکتروشیمیایی شامل رسوب دهی الکتروشیمیایی، شناورسازی الکتروشیمیایی، اکسیداسیون و انعقاد سازی الکتروشیمیایی از مزیتی هایی چون عدم نیاز به مواد شیمیایی برای فرایند انعقاد سازی، ارزان بودن و دوستدار و سازگار با محیط زیست بودن به علت استفاده از انرژی الکتریکی برخوردار است (م.توان و س.م.رهنمایی ۱۳۹۲). روش احیاء شیمیایی با استفاده از احیاء فلزات با ظرفیت صفر چون Fe، Al، Zn و Mg برای تصفیه آلودگی های آب زیر زمینی به نیترات موثر می باشد (Xu et al. 2017). از جمله دیگر روشهای الکتروشیمیایی که طی یک دهه اخیر در تصفیه آب و نیز نیترات زدایی از آب می توان به آن اشاره کرد و هدف این تحقیق است، روش "یون زدایی ظرفیتی (خازنی)" است که در ادامه به آن بیشتر پرداخته می شود.

هدف اصلی از معرفی فناوری CDI که مبتنی بر روش الکتروشیمیایی است، نمک زدایی (NaCl) از آبهای لب شور و شور بوده است لیکن به موارد کاربردی دیگر چون جداسازی فلزات سنگین، آرسنیک و پر کلراتها، تهیه آب فوق خالص برای ساخت تراشه های شامل نیمه هادیها و نیترات زدایی از آب می توان اشاره کرد (Kim et al. 2014; Suss et al. 2015; Alkuran 2009).

### ۳- مقایسه روشهای رایج تصفیه آب از نیترات

#### ۳-۱ مقایسه هزینه ای روشهای رایج تصفیه آب از نیترات

مقایسه میانگین مجموع هزینه ها (هزینه های سرمایه گذاری<sup>۱</sup> و هزینه های تعمیر و نگهداری<sup>۲</sup>) برای روشهای "تبادل یونی"، "اسمز معکوس"، "الکترو دیالیز معکوس"<sup>۳</sup>، "نیترات زدایی بیولوژیکی" و "نیترات زدایی شیمیایی"<sup>۴</sup> نشان می دهد که این هزینه برای روش RO نسبت به سایر سیستم ها بالاتر است (شکل ۱). هزینه های فرایند EDR برای تعداد محدودی از سیستم ها از جمله برای هزینه های تصفیه اجزای غیر از نیترات است و ممکن است حاکی از هزینه های واقعی EDR برای حذف نیترات نباشد. بر اساس برآورد های اولیه، تصفیه بیولوژیکی دارای پتانسیل رقابت پذیری با سایر روشها است.



شکل ۱: مقایسه میانگین هزینه تصفیه آب از نیترات بوسیله فناوریهای مختلف (Jensen et al. 2012).

#### ۳-۲ مقایسه عملیاتی - اجرایی روشهای رایج تصفیه آب از نیترات

<sup>1</sup> Capital Cost (CC)

<sup>2</sup> Operations and Maintenance (O&M)

<sup>3</sup> Electrodialysis/Electrodialysis reversal (ED/EDR)

<sup>4</sup> Chemical denitrification (CD)

در عموم آبهای قابل شرب، گزینه هایی چون RO و IX بطور معمول برای تصفیه نیترات در نظر گرفته می شود. دیگر فناوریهای در دسترس یا نوظهور مثل BD، EDR و CD در شرایط خاص، مزایای بیشتری نسبت به RO و IX ارائه می دهند. روش " ترکیبی "، روشی است که در آن منبع آب با وجود نیترات با غلظت غیر مجاز بالا با منبع آبی دیگر با مقدار نیترات کمتر از حد مجاز استاندارد، تلفیق شده تا سبب رقت غلظت منبع اولی گردد. انتخاب روش تصفیه آب برای نیترات زدایی به عوامل کلیدی خاصی براساس نیاز و اولویت های سیستم مورد نظر بستگی دارد. در جدول (۲) جهت نیترات زدایی از آب قابل شرب، فناوریهای مورد استفاده، ویژگیها و شرایط استفاده آنها ملاحظه می گردد. بطور کلی هیچ گزینه واحدی برای نیترات زدایی و برای همه سیستم های منابع آبی با توجه به خصوصیات خاص آن منبع آبی وجود ندارد، بلکه با توجه به شرایط سیستم و هدف جدا سازی، انتخاب روش صورت می گیرد که بعضا میتواند یک سیستم تصفیه هیبریدی یا ترکیبی از دو روش باشد.

جدول ۲: فناوریهای مورد استفاده جهت نیترات زدایی از آب قابل شرب، ویژگیها و شرایط استفاده، مزایا و معایب (Jensen et al. 2012).

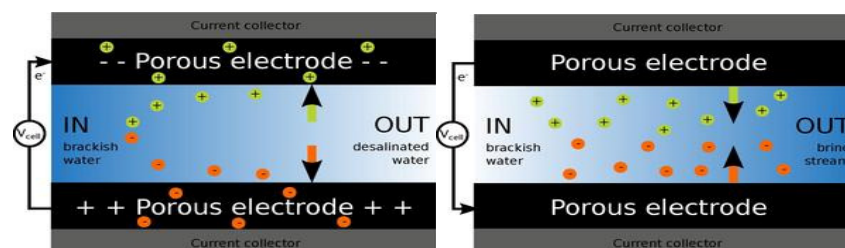
شاخص	روش	تبادل یونی	اسمز معکوس	الکترو دیالیز	نیترات زدایی به روش بیولوژیکی	نیترات زدایی به روش احیاء شیمیایی
	سیستم مقیاس کامل	دارد	دارد	دارد	دارد	ندارد
	ملاحظات طراحی کیفیت آب که برای هر روش باید در نظر داشت	سولفات، آهن، منگنز، کل ذرات جامد معلق، فلزات (مثل آرسنیک)، سختی های آب، مواد ارگانیک	کدورت، آهن، منگنز، کل ذرات جامد معلق، فلزات (مثل آرسنیک)، سختی های آب، مواد ارگانیک اندازه ذرات	کدورت، آهن، منگنز، کل ذرات جامد معلق، فلزات (مثل آرسنیک)، سختی های آب، مواد ارگانیک اندازه ذرات و سولفید هیدروژن	دما، pH و شرایط خاص	دما و pH
	نیازمندیهای پیش تصفیه	- فیلتر کردن - تعیین سختی آب	- فیلتر کردن - تعیین سختی آب	- فیلتر کردن - تعیین سختی آب	- تنظیم pH - افزودن مواد مغذی و وسوسترا - نیازمند شرایط خاص	تنظیم pH
	نیازمندیهای پسا تصفیه	تنظیم pH	- تنظیم pH	- تنظیم pH	- فیلتراسیون - ضد عفونی (گندزدایی) - ایبی کردن - امکان جذب سوبسترا	- تنظیم pH - حذف آهن - کنترل حضور آمونیوم
	مدیریت پساب / پسماند مورد نیاز	شور آب	کنستانتره	کنستانتره	لجن و یا جامدات زیستی	- لجن آهن - پسماند واسطه

چندین دقیقه	چندین دقیقه	چندین دقیقه	چندین دقیقه	چندین دقیقه	مدت زمان راه اندازی
چندین دقیقه	چند روز تا چند هفته - پس از رسیدن سیستم به حالت پایدار، چندین دقیقه برای راه اندازی نیاز است	بیش از ۹۵٪	بیش از ۸۵٪	- بطور متعارف ۹۷٪ - در حالت شوری پایین، تا ۹۹/۹٪	بازیابی آب
نتایج مقیاس کامل وجود ندارد	نزدیک ۱۰۰٪				

#### ۴- روش فرآیند یون زدایی ظرفیتی (خازنی)

یک سیستم CDI طبق فرآیند الکتروشیمیایی مبادرت به جداسازی نمک از آب می‌کند. در این فرآیند که در یک محیط الکترولیت و با وجود دو الکتروود و اعمال پتانسیل الکتریکی  $1/5 - 1/2$  ولت انجام می‌گیرد، جداسازی یونها اتفاق می‌افتد. عملیات جداسازی تا جایی صورت می‌گیرد که الکتروودها از وجود یونهای نمک اشباع شوند، سپس در طول چرخه احیاء الکتروودها، بازیابی و تخلیه بار الکتروودها صورت می‌گیرد و بدینوسیله یونهای جذب شده در جریان پساب آزاد می‌شوند (Weinstein and Dash 2013) (شکل ۲). فرآیند یون زدایی ظرفیتی به سه طریق قابل انجام است:

- ۱- فرآیند معمول "یون زدایی ظرفیتی (خازنی)"<sup>۱</sup>
- ۲- فرآیند "یون زدایی ظرفیتی غشایی"<sup>۲</sup>
- ۳- فرآیند "یون زدایی ظرفیتی الکتروود جاری"<sup>۳</sup>



شکل ۲: فرآیند CDI با استفاده از الکتروود متخلخل

(سمت چپ: فرآیند جذب و سمت راست: فرآیند دفع) (Porada, et al. 2012).

در سیستم‌های MCDI، علاوه بر وجود الکتروودهای کربنی، با نصب غشاهای تبادل یونی بر روی هر یک از الکتروودهای مزبور، جداسازی گزینشی یونهای مورد نظر دنبال می‌شود. هدف از این فرآیند نیز ارتقاء گزینشی کردن حذف یونها، کاهش مصرف انرژی و افزایش میزان نمک زدایی و ارتقاء میزان احیاء الکتروودها در فرآیند دفع است (Lee et al. 2010; Porada et al. 2013). با این حال، بکارگیری غشاهای تبادل یونی می‌تواند منجر به مقاومت بالا، هزینه بیشتر و گرانی سل‌های مورد نظر برای فرآیند MCDI گردد (Liu et al. 2015). فرآیند FCDI، فرصت جدید طراحی‌ای را اجازه می‌دهد که می‌تواند جایگزین مناسبی برای مرحله احیاء الکتروود باشد ضمن آنکه عملیات نمک زدایی بطور کاملاً پیوسته بوسیله "الکتروود جاری" انجام پذیر می‌گردد، هر چند که ابعاد فنی و مشکلات استفاده از این روش از جمله در

<sup>1</sup> Capacitive Deionization (CDI)

<sup>2</sup> Membrane Capacitive Deionization / MCDI

<sup>3</sup> Flow-electrode capacitive deionization / FCDI

بحث مصرف انرژی هنوز در دست بررسی و مطالعه است (Rommerskirchen et al 2015). نتایج مقدماتی نشان داده است که FCDI یک طراحی بسیار کارآمد حتی برای تصفیه در شورپهای بالای آب است (Liu et al. 2015). قابلیت هایی چون سازگاری با محیط زیست، نصب و راه اندازی آسان و عدم پیچیدگی در بهره برداری و تعمیر و نگهداری، مصرف انرژی کم و عدم نیاز به مواد شیمیایی آلاینده برای عملیات تمیز کاری و قابلیت استفاده در سیستم های هیبریدی تصفیه آب، سبب توجه به فناوری آوری یون زدایی ظرفیتی در فرآیندهای نمک زدایی و نیترات زدایی از آب شده است (Porada et al. 2013).

#### ۴-۱ عوامل موثر بر عملکرد سیستم CDI (M)

پارامترهای پیکربندی سل مانند فاصله بین الکترودها و شرایط عملیاتی مثل جریان شارژ و دشارژ، شدت جریان و قدرت یونی می توانند تأثیر بزرگی بر مصرف انرژی و بازیابی آن بوسیله تغییر پتانسیل اضافی و زیاد بودن با نبودن واکنش های فرادیکی داشته باشد. از طرفی فرآیند جذب بستگی به عواملی چون ولتاژ اعمالی، شدت و جریان خوراک (آب)، ضخامت الکترودها، ضخامت جداساز، نوع غشاء تبادل یونی، دمای آب خوراک، غلظت اولیه موجود در محلول الکترولیت، مدل عملیاتی فرآیند (غیرپیوسته بودن یا تک مرحله ای عبور)، هندسه واحد CDI (نحوه تماس الکترودها با محلول الکترولیت) و روش دفع (پتانسیل ولتاژ صفر یا ولتاژ معکوس) و زمان ماندن دارد (Liu et al. 2015) لذا این پارامترهای عملیاتی باید به گونه ای تنظیم و بهینه گردند که دستیابی به سینتیک سریع و ظرفیت بالای جذب الکترودی نمک در طول فرآیند CDI ممکن شود.

#### ۴-۲ جنس مواد مورد استفاده برای ساخت الکترودها

مواد سازنده الکترودها بطور گسترده ای که شامل کربن فعال و مشتقات آن، هواژل کربنی (کربن اسفنجی)، نانو لوله های کربنی گرافن و کربن براساس ترکیب با مواد دیگر (از جمله اکسید تیتانیوم، اکسید روی و ...) مورد توجه و بررسی بوده اند (Han 2013; Zhao 2013). ظرفیت جذب الکترودها عامل اساسی است که عملکرد CDI را به شدت تحت تأثیر قرار می دهد که خود متکی بر عملکرد مواد سازنده الکترودها و روشهای ساخت آنهاست (Wang et al. 2015). بر اساس اصل ظرفیت لایه دو گانه الکتریکی، فناوری CDI مستقیماً وابسته به مساحت سطح ویژه و هدایت توده جرم الکترودها است. از طرفی سطح کل الکترودها اساساً توسط اندازه حفرات و شکل و ساختار آنها تعیین می گردد (Gu et al. 2015). بنابراین برای سیستم های CDI، خواص زیر برای مواد الکترودی به منظور جداسازی کارآمدتر یونها پیشنهاد شده است (Chung et al. 2015):

- ۱- مساحت سطح ویژه بالا برای مکانهای سطحی بیشتر که یونها بتوانند جذب گردند.
- ۲- هدایت الکتریکی بالا برای انتقال الکترون وقتی که پتانسیلی در سراسر الکترودها اعمال می گردد.
- ۳- سرعت سریع فرآیند جذب و دفع (شارژ و دشارژ) برای داشتن سینتیک خوب جذب یونها بر سطح الکترودها.
- ۴- آب دوستی سطح الکترودها برای ایجاد تماس جذب بین الکترولیت و الکترودها.

#### ۴-۳ مقایسه فناوری CDI با دیگر فناوریهای نمکزدایی (یون زدایی) از منظر انرژی مورد نیاز و

##### ملاحظات H.S.E

هر چند در موضوع نیترات زدایی از آب با استفاده از روش یون زدایی خازنی، مقایسه ای مستقل بین این روش با دیگر روشهای مرسوم یون زدایی صورت نگرفته است (چرا که هدف اصلی، نمک زدایی به معنی حذف NaCl است و در کنار

آن اهداف فرعی چون نیترات ، فسفات ، آرسنیک و آمونیوم زدایی نیز دنبال می شود) اما مقایسه انجام شده در این بخش از منظر نمک زدایی و در موضوع مصرف انرژی و ملاحظات H.S.E ذکر می گردد. در جدول (۳)، مقایسه فناوری CDI با سایر روشهای نمک زدایی از منظر انرژی مصرفی مورد نیاز برای هر فرآیند، ارائه شده است.

جدول ۳: مقایسه فناوری CDI با سایر روشهای نمک زدایی از منظر انرژی مصرفی مورد نیاز (Demirer et al. 2013)

انرژی مورد نیاز ( $\text{kWh}/\text{m}^3$ )	نوع فناوری نمک زدایی
۲/۹ - ۳/۷	اسمز معکوس
۴	تبخیر ناگهانی چند مرحله ای <sup>۱</sup>
۵	تقطیر چند مرحله ای <sup>۲</sup>
۱/۱ - ۲	یون زدایی ظرفیتی (خازنی)

در جدول (۴) نیز مقایسه انواع فناوری های نمک زدایی با فناوری CDI ادعا شده توسط شرکت "رتیکل"<sup>۳</sup> از بعد انرژی مصرفی و هزینه نمک زدایی مشاهده می شود که صرفه اقتصادی فناوری یون زدایی ارائه شده توسط شرکت مذکور را بیان می دارد.

جدول ۴: مقایسه انواع فناوری های نمک زدایی با فناوری ادعا شده شرکت Reticle (Nesbitt. 2009)

فناوری	انرژی مصرفی ( $\text{wh}/\text{lit}$ )	انرژی مصرفی ( $\text{kWh}/1000 \text{ gal}$ )	هزینه انرژی برای یون زدایی ( $\text{US\$ } 0.08 / \text{kWh}$ )
تقطیر	۵۳	۲۰۰/۶	۱۶
اسمز معکوس	۹/۳	۳۵/۲	۲/۸
یون زدایی ظرفیتی توسط سیستم Reticle	۰/۳۴	۱/۲۹	۰/۱۱

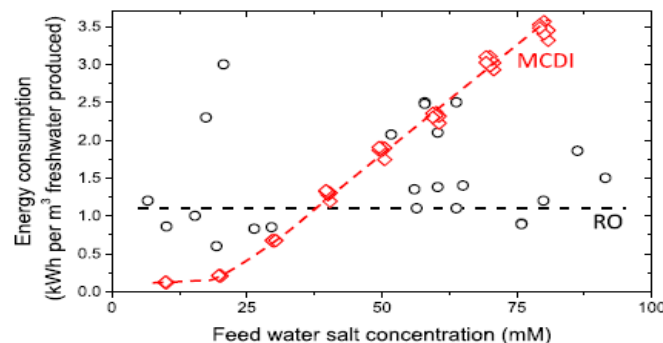
در شکل (۳) مقایسه فناوری MCDI با RO از بعد مصرف انرژی با توجه با افزایش غلظت نمک در خوراک ورودی به هر دو سیستم مشاهده می شود. همانطور که ملاحظه می شود تا غلظت ۲۵ میلی مول نمک موجود در خوراک، برتری سیستم MCDI در انرژی مصرفی کمتر نسبت به سیستم RO دیده می شود. در محدوده بیش از این غلظت، سیستم های RO از بعد مصرف انرژی برتری دارند (Porada et al. 2013).

<sup>1</sup> Multi-stage flash distillation

<sup>2</sup> Multiple-effect distillation

<sup>3</sup> Reticle





شکل ۳: مقایسه فناوری MCDI با RO از بعد مصرف انرژی با توجه با افزایش غلظت نمک در خوراک ورودی به هر دو سیستم (Porada. et al. 2013).

اکثر تاسیسات نمک زدایی در مقیاس صنعتی، انرژی مورد نیاز خود را از احتراق سوخت‌های فسیلی دریافت می‌کنند که ضمن تولید آب آشامیدنی، باعث تولید و نشر گاز CO<sub>2</sub> به عنوان عامل تخریب محیط زیست نیز می‌شوند. از طرفی تولید پسابهای شوراب با ۳ تا ۴ برابر غلظت نسبت به آب خوراک استحصالی از دریا، و تزریق آن به دریا یا سفره های آب زیر زمینی بعنوان روشهای مدیریت پساب، آثار زیان بار جدی بر محیط زیست وارد می‌کنند. "مک لاگن" و همکاران در سال ۱۹۸۰ میلادی ملاحظات H.S.E را برای کارخانجات نمک‌زدایی با فرآیندهای RO، MSF و ED با استفاده از روشهای تجزیه و تحلیل مقدار اثرات شاخص‌های موردنظر، انجام دادند. آنها با استفاده از مقیاس کمی امتیازدهی {H=۳، بالا، M=۲ (متوسط) و L=۱ (پایین)} مبادرت به ارزیابی فناوریهای مذکور نمودند و نتیجه‌گیری کردند که فناوری‌های RO و ED از نقطه نظر H.S.E بر فرآیند MSF ارجحیت دارند (جدول ۵) (Sabri. 1980).

جدول ۵: ارزیابی کیفی آثار زیست محیطی مربوط به فناوریهای نمک زدایی (Sabri. 1980)

* CDI	ED	MSF	RO	فناوریها اثرات H.S.E
۰	۱	۲	۳	سر و صدا
۱	۲	۳	۲	میزان پساب خروجی
۱	۱	۳	۱	تولید آب ناخالص: همراه با عناصر میکرو
۰	۲	۳	۲	همراه با مواد سمی
۰	۲	۳	۱	آلودگی هوا
۱	۲	۳	۱	ریسک صنعتی
۳	۱۰	۱۷	۱۰	جمع امتیاز
* مبتنی بر مطالعات نویسندگان این مقاله می باشد.				

## ۵- نتیجه گیری

فناوری یون زدایی ظرفیتی (خازنی) با برخورداری از ویژگیهایی چون سازگاری با محیط زیست، نصب و راه اندازی آسان و عدم پیچیدگی در بهره برداری و تعمیر و نگهداری، مصرف انرژی کم و عدم نیاز به مواد شیمیایی آلاینده برای عملیات تمیز کاری و قابلیت استفاده در سیستم های هیبریدی تصفیه آب، توجهات بسیاری را به خود جلب کرده است. کاربردهای این فناوری در نمک زدایی آب های لب شور و شور و نیز حذف گزینشی انواع انیونها یا کاتیونها در بهبود

<sup>1</sup>. Mclagan & Sabri

بهداشت آب قابل شرب، یا تولید آبهای فوق خالص زمینه توجه به این فناوری از سوی مراکز علمی- دانشگاهی و موسسات تحقیقاتی در سطح جهان و از جمله کشور ایران را به خود جلب کرده است. با توجه به وجود منابع آب غیر متعارف لب شور در بخشهای مرکزی یا جنوب کشور که با کمبود آب قابل شرب مواجه هستند، این فناوری می تواند بعنوان جایگزین مناسبی برای دیگر روشهای رایج تصفیه آب باشد.

## ۶- قدردانی

بدینوسیله از همکاری خانم پریسا کرمی مهر در تهیه این مقاله، تشکر به عمل می آید.

## ۷- مراجع

ترابیان، ع.، حسنی، ا. ح.، سماک عابدی، م.، (۱۳۸۵)، "مقایسه حذف نیترات از آب آشامیدنی به دو روش اسمز معکوس و تبادل یونی"، علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره هشتم، شماره ۳، پاییز، صفحات ۲۸-۲۱.  
توانا، م.، رهنمایی، س. م.، (۱۳۹۲)، "مروری بر تکنولوژی الکتروشیمیایی در حذف نیترژن آمونیاک، نیترات و کل کربن آلی از پساب"، اولین همایش و نمایشگاه تخصصی محیط زیست، انرژی و صنعت پاک، دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران، ۱۲-۱۱ آذر ماه.

حسینی، س. م.، خالقی، م.، عطایی آشتیانی، ب.، و باقری محقق، م. م.، (۱۳۹۰)، "مطالعه آزمایشگاهی کاهش نیترات از آب شرب با استفاده از نانو ذرات دو فلزی آهن - مس"، نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)، جلد ۲۵، شماره ۱، فروردین - اردیبهشت، ص ۹۴-۱۰۳.

- Alkuran, Mohammad. 2009. 'Power supply considerations for capacitive deionization water purification systems', Doctoral dissertation, Faculty in Engineering, City University of New York.
- Chung, Sangho, Hanbit Kang, Joey D Ocon, Jae Kwang Lee, and Jaeyoung Lee. 2015. 'Enhanced electrical and mass transfer characteristics of acid-treated carbon nanotubes for capacitive deionization', Current Applied Physics, 15: 1539-44.
- Della Rocca, Claudio, Vincenzo Belgiorno, and Sureyya Meriç. 2007. 'Overview of in-situ applicable nitrate removal processes', Desalination, 204: 46-62.
- Demirer ON, Clifton RL, Perez CAR, Naylor R, Hidrovo C. 2013. 'Characterization of Ion Transport and Sorption in a Carbon Based Porous Electrode for Desalination Purposes'. Journal of Fluids Engineering.;135(4):041201.
- Gu, Xiaoyu, Meng Hu, Zhengshan Du, Jian Huang, and Chaoyang Wang. 2015. 'Fabrication of mesoporous graphene electrodes with enhanced capacitive deionization', Electrochimica Acta, 182: 183-91.
- Han, Linchen. 2013. 'Evaluation of Nanoporous Electrode Materials for Ion Removal and Energy Recovery in Water Treatment by Capacitive Deionization', Carnegie Mellon University.
- Hojjat Ansari, Milad, and Jalal Basiri Parsa. 2016. 'Removal of nitrate from water by conducting polyaniline via electrically switching ion exchange method in a dual cell reactor: Optimizing and modeling', Separation and Purification Technology, 169: 158-70.
- ISIRI (Institute of Standard and Industrial Research of Iran), (1997), "Specifications for Drinking Water".
- Jensen, VB, JL Darby, C Seidel, and C Gorman. 2012. 'Drinking water treatment for nitrate', Book Drinking Water Treatment for Nitrate vol. Technical Report, 6.
- Kim, Yu-Jin, and Jae-Hwan Choi. 2012. 'Selective removal of nitrate ion using a novel composite carbon electrode in capacitive deionization', Water research, 46: 6033-39.
- Kim, Yu-Jin, Jin-Hyun Kim, and Jae-Hwan Choi. 2013. 'Selective removal of nitrate ions by controlling the applied current in membrane capacitive deionization (MCDI)', Journal of membrane science, 429: 52-57.
- Kim, J., You, S., Kim, H., Bae, B., Kim, Y and Park, S. 2014. 'Removal efficiency of high concentration wastewater using Capacitive Deionization Process', IAP2014-CDI-part-conference-book.pdf.
- Lado, Julio J, Rodolfo E Pérez-Roa, Jesse J Wouters, M Isabel Tejedor-Tejedor, Cade Federspill, Juan M Ortiz, and Marc A Anderson. 2017. 'Removal of nitrate by asymmetric capacitive deionization', Separation and Purification Technology, 183: 145-52.
- Lee, Jae-Hun, Wi-Sup Bae, and Jae-Hwan Choi. 2010. 'Electrode reactions and adsorption/desorption performance related to the applied potential in a capacitive deionization process', Desalination, 258: 159-63.

- Li, Miao, Chuanping Feng, Zhenya Zhang, Rui Zhao, Xiaohui Lei, Rongzhi Chen, and Norio Sugiura. 2009. 'Application of an electrochemical-ion exchange reactor for ammonia removal', *Electrochimica Acta*, 55: 159-64.
- Liu, Danyang, Kuan Huang, Leijie Xie, and Hao L Tang. 2015. 'Relation between operating parameters and desalination performance of capacitive deionization with activated carbon electrodes', *Environmental Science: Water Research & Technology*, 1: 516-22.
- Liu, Yong, Chunyang Nie, Xinjuan Liu, Xingtao Xu, Zhuo Sun, and Likun Pan. 2015. 'Review on carbon-based composite materials for capacitive deionization', *Rsc Advances*, 5: 15205-25.
- Nesbitt C.C. 2009. 'Advances in Capacitive Deionization Using ReticuleCarbon', University of Nevada, Reno, carln@unr.edu & Reticule.Inc, carl.nesbitt@reticulecarbon.com.
- Toxic Substances Portal – Nitrate and Nitrite: ToxFAQs™ for Nitrate and Nitrite. 2015. Agency for Toxic Substances & Disease Registry, www.atsdr.cdc.gov/toxFAQs
- Porada, S, R Zhao, A Van Der Wal, V Presser, and PM Biesheuvel. 2013. 'Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization', *Progress in Materials Science*, 58: 1388-442.
- Rommerskirchen, Alexandra, Youri Gendel, and Matthias Wessling. 2015. 'Single module flow-electrode capacitive deionization for continuous water desalination', *Electrochemistry Communications*, 60: 34-37.
- Sabri Z A .1980. 'Safety and environmental impact of fossil fueled desalination plants', *Proceedings of the 7th International Symposium on Fresh Water from the Sea*, vol. 1, 99.
- Shelp, G.S., Seed, L.P., Pargaru, I., Yetman, D. D. , Motto, J. M., 2011. 'Capacitive Deionization for the Removal of Total Dissolved Solids from Waste Waters: High Water Recoveries Coupled with High Ion Removal Efficiency'. ENPAR Technologies, Inc.,
- Suss, ME, Slawomir Porada, Xiaowei Sun, PM Biesheuvel, Jeyong Yoon, and Volker Presser. 2015. 'Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?', *Energy & Environmental Science*, 8: 2296-319.
- Tang, Wangwang, Peter Kovalsky, Di He, and T David Waite. 2015. 'Fluoride and nitrate removal from brackish groundwaters by batch-mode capacitive deionization', *Water research*, 84: 342-49.
- Youssef P, Al-Dadah R, Mahmoud S. 2014. 'Comparative analysis of desalination technologies'. *Energy Procedia*.:61:2604-7.
- Wang, Yue, Xinyu Han, Ruguo Wang, Shichang Xu, and Jixiao Wang. 2015. 'Preparation optimization on the coating-type polypyrrole/carbon nanotube composite electrode for capacitive deionization', *Electrochimica Acta*, 182: 81-88.
- Weinstein, L, and R Dash. 2013. 'Capacitive Deionization: Challenges and Opportunities', *Desalination and water reuse*, United states.
- WHO, Edition, Fourth. 2011. 'Guidelines for drinking-water quality'.
- Xu, Jie, Yuan Pu, Wei-Kang Qi, Xiao Jin Yang, Yang Tang, Pingyu Wan, and Adrian Fisher. 2017. 'Chemical removal of nitrate from water by aluminum-iron alloys', *Chemosphere*, 166: 197-202.
- Yeo, Jin-Hee, and Jae-Hwan Choi. 2013. 'Enhancement of nitrate removal from a solution of mixed nitrate, chloride and sulfate ions using a nitrate-selective carbon electrode', *Desalination*, 320: 10-16.
- Zhao, Ran. 2013. *Theory and operation of capacitive deionization systems*. Doctoral dissertation, Wageningen University.

## **“A review of nitrate removal of water methodes with emphasis On technology capacitive deionization”**

**Reza Fateminia<sup>1</sup> Soosan Rowshanzamir\*<sup>2</sup>**

**1-PhD Student, School of chemical engineering, Iran University of Science and  
Technology, fateminia@pidmco.ir**

**2- Associate Professor, School of chemical engineering, Iran University of Science**

**and Technology, rowshanzamir @iust.ac.ir**

### **Abstract**

Concentration of nitrate in groundwater and surface aquifers has been increasing over the past decades owing to production of industrial and Non-industrial wastewater and high levels of the use of nitrogen fertilizers which enter water resources. Excess levels of nitrate in drinking water or water resources can cause blue baby syndrome (methemoglobinoma), stomach cancer, esophageal cancer and carcinogenicity hazard of nitrosamine and other diseases. There are various methods such as physiochemical removal, biological denitrification, ion exchange, reverse osmosis, electro dialysis, chemical reduction and capacitive deionization (CDI) for nitrate removal from water, which the most commonly are biological denitrification, ion exchange and reverse osmosis. In this paper, it is attempted meanwhile to review the common methods of nitrate removal from water, to describe CDI method which is based on performance of an electrochemical system.

**Keywords: water, nitrate removal, capacitive deionization process**