Journal of Water and Wastewater Science and Engineering (JWWSE)
Vol. 4, No. 3, PP. 13-25, Autumn 2019
DOI: 10.22112/jwwse.2019.163648.1129

نشریه علمی
علوم و مهندسی آب و فاضلاب
سال چهارم، شماره ۳، صفحات ۱۳-۲۵، پاییز ۱۳۹۸

Review Paper

Application of Denitrification Wall in Nitrate Removal from Groundwater Aquifers

Hedieh Ahmadpari[1] and Seyyed Ebrahim Hashemi Garmdareh[2*]

1- M.Sc. Student of Irrigation and Drainage, Department of Irrigation and Drainage, Collage of Aburaihan, University of Tehran, Tehran, Iran.

2- Assistant Professor, Department of Irrigation and Drainage, Collage of Aburaihan, University of Tehran, Tehran, Iran.

* Corresponding author, Email: sehashemi@ut.ac.ir

Received: 20/01/2019
Revised: 09/07/2019
Accepted: 13/07/2019

Abstract

Groundwater nitrate pollution is nowadays one of the most important environmental issues with significant effect on human and environment health. Due to the importance of this vital water source, methods have been developed for purifying the groundwater contaminated with nitrate. One of the effective and long-lasting purification methods for groundwater contaminated with agricultural drains is the in-situ method of denitrification wall. The general concept of this technology is placing a denitrification wall with carbon material across the nitrate-contaminated groundwater pathway so that it can block the nitrate pollution as nitrate masses pass through the wall due to the groundwater natural hydraulic gradient. Despite widespread acceptance, there are still many unresolved issues regarding the long-term performance of denitrification walls which requires more understanding on the behavior, principles of design and construction methods of such walls. Accordingly the aim of this study was to fully investigate the technology and implementation of denitrification walls in all aspects. The method of this study was library type and the content, explored in simple expressions in different sections, is based on a descriptive-analytical approach to experimental and scientific experiences of this method on contaminated sites. Results showed that denitrification wall can be drilled underground either in form of funnel and gate or continuous configuration and the choice depends on the hydrological characteristics of the site and the cost of materials used in the wall. Also, when water flow contaminated with nitrate passes through the denitrification wall, nitrate pollution is treated with either adsorption or biological removal mechanisms or a combination of them. The right application of the denitrification wall can be economically efficient and the success of the system depends on the use of appropriate tools and solutions for accurate formulation of the problem in the real aquifer environment with its large dimensions and complexity. In this regard, numerical modeling and laboratory studies can help to achieve a detailed understanding of the problem in a real environment.

Keywords: Carbon materials, Denitrification wall, In situ purification, Natural hydraulic gradient, Nitrate pollution.

مقاله مروری

کاربرد دیواره دنیتریفیکاسیون در حذف نیترات از سفره‌های آب زیر زمینی

هدیه احمدپری[۱] و سید ابراهیم هاشمی گرمدره[۲*]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۲- استادیار گروه مهندسی آبیاری و زهکشی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

* نویسنده مسئول، ایمیل: sehashemi@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۳۰
تاریخ اصلاح: ۱۳۹۸/۰۴/۱۸
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۴/۲۲

چکیده

امروزه یکی از مهم‌ترین مسائل زیست‌محیطی، مسئله آلودگی نیتراتی آب زیرزمینی است که خطرات قابل‌ملاحظه‌ای را به سلامتی انسان و محیط‌زیست تحمیل می‌کند. به‌دلیل اهمیت این منبع حیاتی، روش‌هایی اتخاذ شده است که بتوان به‌کمک آن‌ها آب زیرزمینی آلوده به نیترات را تصفیه کرد. یکی از روش‌های تصفیه، روش تصفیه درجای دیواره دنیتریفیکاسیون است. دیواره دنیتریفیکاسیون روشی موثر و طولانی‌مدت برای حذف نیترات از سفره‌های آب‌های زیرزمینی آلوده و زهاب کشاورزی است. مفهوم کلی این فناوری، قراردادن دیواره دنیتریفیکاسیون که حاوی مواد کربنی درون خود است، در مقابل مسیر آب زیرزمینی آلوده به نیترات است تا درهنگامی که توده نیترات، تحت‌تاثیر شیب هیدرولیکی طبیعی خود از آن می‌گذرد، آلودگی نیتراتی را متوقف و تصفیه نماید. با وجود مقبولیت گسترده، هنوز موضوعات حل نشده بسیاری در مورد عملکرد طولانی‌مدت دیواره‌های دنیتریفیکاسیون وجود دارد که این امر تلاش بیشتری در جهت درک رفتار و اصول حاکم بر طراحی و روش‌های ساخت این دیواره‌ها را ایجاب می‌کند. هدف از این پژوهش بررسی کامل فناوری دیواره دنیتریفیکاسیون است تا آشنایی کامل با همه جوانب اجرایی این سیستم صورت‌گیرد. روش انجام این پژوهش از نوع کتابخانه‌ای بوده و مطالب براساس تجربیات اجرایی این‌روش در سایت‌های آلوده و بررسی‌های علمی و تجربی مختلف پیرامون این‌روش به شیوه توصیفی-تحلیلی در بخش‌های مختلف با بیان ساده مورد بررسی قرارگرفته است. نتایج نشان می‌دهد که دیواره دنیتریفیکاسیون به‌صورت‌های دیوار پیوسته و سیستم دریچه‌ای می‌تواند در زیر زمین حفر شود و انتخاب بین این دو پیکربندی بستگی به ویژگی‌های هیدرولوژیکی محوطه و هزینه مواد مورد استفاده در دیواره دنیتریفیکاسیون دارد. هم‌چنین هنگام عبور جریان آب آلوده به نیترات از دیواره دنیتریفیکاسیون، آلودگی نیتراتی توسط دو مکانیزم جذب سطحی، حذف بیولوژیکی و یا ترکیبی از آن‌ها تصفیه می‌شود. کاربرد اصولی دیواره دنیتریفیکاسیون می‌تواند از لحاظ اقتصادی مقرون به‌صرفه باشد و موفقیت این سیستم به‌دلیل بزرگ بودن ابعاد و پیچیدگی‌های محیط آبخوان، بستگی به استفاده از ابزار و راه‌کارهای درست برای درک دقیق مسئله در محیط واقعی دارد. مدل‌سازی‌های گوناگون عددی و مطالعات آزمایشگاهی می‌تواند در حصول درک دقیق مسئله در محیط واقعی کمک کننده باشد.

کلمات کلیدی: آلودگی نیتراتی، تصفیه درجا، دیواره دنیتریفیکاسیون، مواد کربنی، شیب هیدرولیکی طبیعی.

۱- مقدمه

تصور نادرست از افزایش عملکرد محصولات کشاورزی با مصرف بیشتر آب و کود شیمیایی سبب استفاده بی‌رویه از منابع آب و کود شده، به‌طوری که تداوم این امر علاوه بر خسارت‌های مالی و تشدید عدم تعادل عناصر غذایی در خاک، خطرات جدی را در رابطه با آلودگی خاک و آب، افزایش مقدار نیترات در آب و خاک را سبب شده است. نیترات به‌دلیل قابلیت حلالیت بسیار بالا و عدم نگهداشت توسط خاک، درصورت کاربرد زیاد و عدم جذب توسط گیاهان، در اثر نفوذ آب به خاک از طریق آبیاری و یا بارندگی به خارج از ناحیه ریشه حرکت می‌کند. در نتیجه این فرایند، غلظت نیترات آب‌های زیرزمینی در مناطق تحت کشت به‌سرعت افزایش می‌یابد (Jackson et al., 1973). امروزه نیترات به‌عنوان گسترده‌ترین آلاینده آب زیرزمینی در جهان معرفی شده‌است (Jafari et al., 2015). Galloway et al. (2003) افزایش غلظت نیترات در منابع آب زیرزمینی را بسیار نگران کننده گزارش کرده‌اند، زیرا از دیدگاه آن‌ها مقدار نیتراتی که انسان به محیط‌زیست اضافه می‌کند بیشتر از مقداری است که از طریق فرایند دنیتریفیکاسیون از اکوسیستم حذف می‌شود و در نهایت این امر منجر به تشدید حرکت نیترات به دریافت‌کننده‌های پایین دست در محیط‌زیست از قبیل دریاچه‌ها و مصب‌ها خواهد شد. به‌طوری که انتقال نیترات به آب زیرزمینی به‌طور کلی در تمامی سیستم‌های کشاورزی قابل مشاهده است.

غلظت‌های بالای نیترات منجر به سرطان معده، بیماری متموگلو بینامیا در نوزادان، عفونت در دستگاه‌های تنفسی و سقط جنین در انسان و دام می‌شود (Francis and Haynes, 1991; Tesoriero and Voss, 1997). لذا باید راه‌کاری اساسی برای نیترات‌زدایی از سفره‌های آب زیرزمینی ارائه شود. روش‌های نیترات‌زدایی آب‌های آلوده به دو دسته کلی درجا و غیردرجا تقسیم‌بندی می‌شوند. روش‌های درجا به انجام عمل تصفیه در محل آلودگی و روش‌های غیردرجا به‌صورت استخراج آلودگی از محل و انجام عمل تصفیه در خارج از محل اطلاق می‌شود (Khan et al., 2004). سیستم پمپاژ و تغذیه یکی از متداول‌ترین روش های تصفیه غیردرجا است. در این سیستم، پس از پمپاژ آب از چاه، به کمک روش‌هایی مانند الکترودیالیز و اسمز معکوس آب تصفیه شده و سپس مجدداً از طریق چاه تغذیه به آب‌های زیرزمینی تزریق می‌شود. اما این فرایند نیاز به تجهیزات پیشرفته، اپراتور متخصص و صرف انرژی زیاد است که منجر به گران شدن فرایند تصفیه می‌شود. اما روش‌های تصفیه درجا نسبت به روش-های غیردرجا اقتصادی‌تر بوده و پیچیدگی‌های آن‌ها را ندارند (Barrier and Table, 1998). روش‌های پمپاژ و تصفیه که متداول‌ترین روش‌های تصفیه آب‌های زیرزمینی به‌شمار می‌روند، دارای نقاط ضعف متعددی از جمله نیاز به حفاری‌های گسترده و مصرف مداوم و بالای انرژی برای پمپاژ آب هستند (Higgins and Olson, 2009). یکی از استراتژی‌های ممکن برای حذف نیترات از سفره‌های آب زیرزمینی استفاده از دیواره دنیتریفیکاسیون است. این تکنولوژی ابتدا توسط (Robertson and Cherry (1995 معرفی شده است. این دیوار بدین صورت ساخته می‌شود که ابتدا ترانشه‌ای به عمق کافی در زیر زمین حفر و سپس با مواد کربنی پر می‌شود. در حین عبور آب زیرزمینی از بدنه دیواره، مواد کربنی به‌عنوان منبع انرژی مورد نیاز دنیتریفیکاتورها درجهت تبدیل نیترات به گاز نیتروژن فعالیت می‌کند و سپس آب تصفیه شده از سمت دیگر دیواره خارج می‌شود (Long et al., 2011). نفوذپذیری دیواره باید به اندازه کافی باشد تا به جریان آب اجازه عبور از خود را به‌راحتی بدهد (Long et al., 2011). در این مقاله به بررسی دیواره دنیتریفیکاسیون برای حذف نیترات از سفره‌های آب زیرزمینی پرداخته شده است.

۲- معرفی دیواره دنیتریفیکاسیون

دیواره دنیتریفیکاسیون دیواری نفوذپذیر است که بر سر راه آب زیرزمینی آلوده به نیترات ساخته شده و آب آلوده پس از عبور از آن تصفیه می‌شود. در شکل ۱ نمایی از نحوه عملکرد دیواره دنیتریفیکاسیون نشان داده شده است. به‌طور کلی می‌توان گفت دیواره دنیتریفیکاسیون اصلی‌ترین روش دنیتریفیکاسیون درجای آب‌های زیرزمینی است که توسط مواد جامد کربنی مانند خرده چوب، کاه گندم، باگاس نیشکر، پوسته گردو و غیره پر می‌شود و در زیر سطح زمین در مسیر عبور آب زیرزمینی قرار می‌گیرد. پلوم نیترات آب زیرزمینی تحت گرادیان طبیعی از آن عبور می‌کند و حذف می‌شود. شکل ۲ نمایی از طرح‌های مختلف دیواره دنیتریفیکاسیون را نشان می‌دهد. در شکل ۲-الف، یک دیواره دنیتریفیکاسیون نشان داده شده که عمود بر مسیر جریان آلودگی نیتراتی قرار گرفته است. در شکل ۲-ب، یک دیواره دنیتریفیکاسیون نشان داده شده که عمود بر مسیر جریان آلودگی نیتراتی قرار گرفته است. این دیواره تا لایه غیر قابل نفوذ امتداد دارد و اجازه نمی‌دهد که آب از زیر آن حرکت کرده و به‌نحوی از فرار آلودگی نیتراتی جلوگیری می‌کند. در شکل ۲-پ، یک دیواره دنیتریفیکاسیون نشان داده شده که عمود بر مسیر جریان آلودگی نیتراتی قرار گرفته است. ولی چون ابعاد دیواره دنیتریفیکاسیون از ابعاد توده آلودگی نیتراتی کوچکتر است مقداری از جریان آلوده به نیترات از زیر دیواره عبور می‌کند. در شکل ۲-ت، یک دیواره دنیتریفیکاسیون بسیار نفوذپذیر نشان داده شده که به‌علت بالا بودن هدایت هیدرولیکی آن، آب زیرزمینی حاوی آلودگی نیتراتی

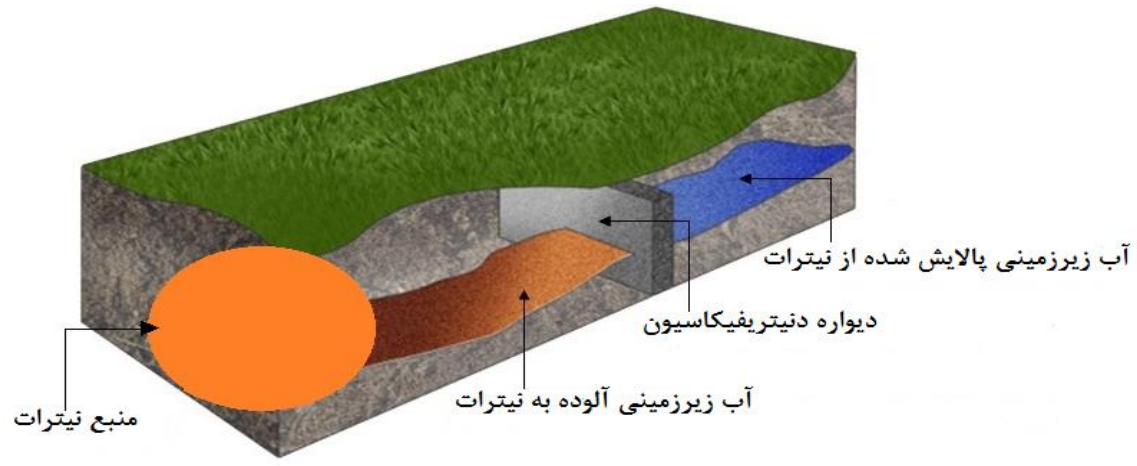
به‌سمت آن حرکت می‌کند. در شکل ۲-ث، دیواره‌های دنیتریفیکاسیون نشان داده شده که در دو طرف زهکش زیر زمینی قرار گرفته‌اند.

تاکنون تحقیقات زیادی بر روی دیواره دنیتریفیکاسیون انجام شده است که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود. Schipper et al. (2004) عملکرد یک دیواره دنیتریفیکاسیون را، در یک آبخوان متشکل از ماسه‌های درشت بررسی کردند. نتایج نشان داد که دیواره دنیتریفیکاسیون یک فناوری ارزان قیمت برای حذف نیترات از آب‌های زیرزمینی است. ولی برای آبخوان‌های متشکل از ماسه‌های درشت مناسب نیست چون موجب کاهش هدایت هیدرولیکی آبخوان می‌شود. Robertson et al. (2005) گزارش‌کردند که دیواره‌های دنیتریفیکاسیونی که کاملا از خاک اره یا خرده‌های چوب ساخته شده‌اند، می‌توانند هدایت هیدرولیکی اشباع بیش از ۱۰۰ متر در روز داشته باشند.

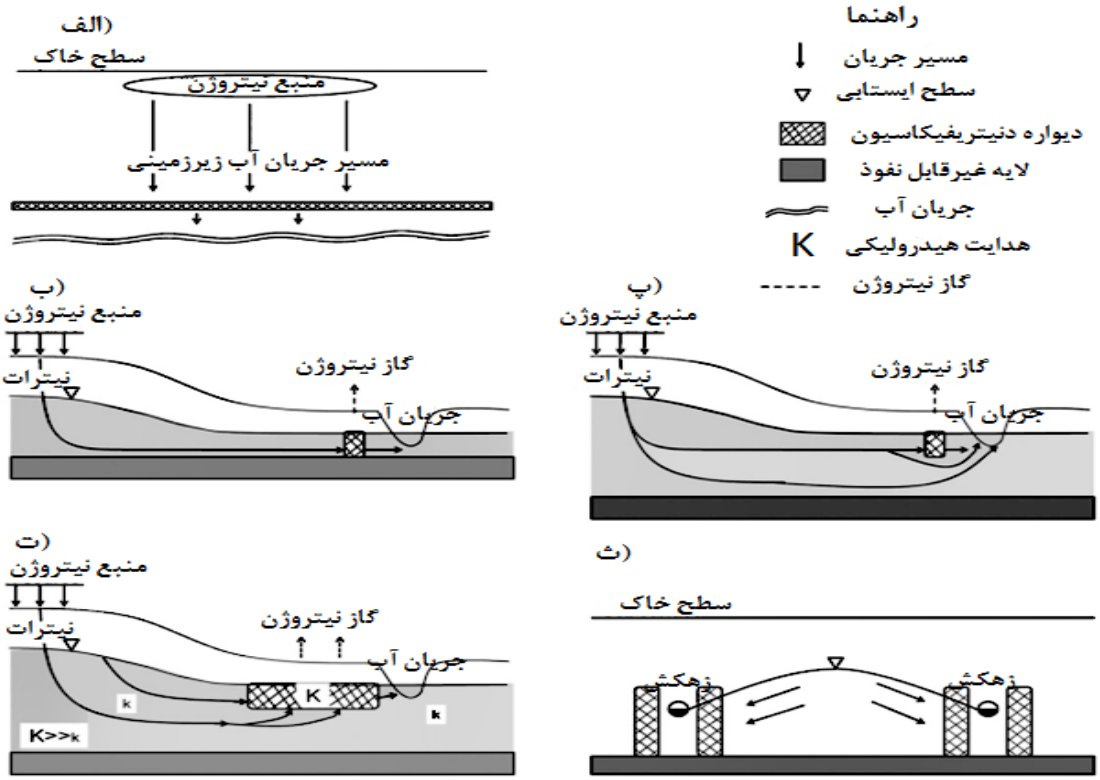
Jaynes et al. (2008) عملکرد دیواره دنیتریفیکاسیون را برای حذف نیترات از زهاب زهکش‌های زیرزمینی نصب شده در زمین‌های کشاورزی آیووا بررسی‌کردند. نتایج نشان داد که دیواره دنیتریفیکاسیون توانست ۵۵ درصد میزان نیترات ورودی به زهکش زیرزمینی را حذف کند. Robertson et al. (2008) در مطالعه‌ای در مقیاس آزمایشی با نصب دیواره دنیتریفیکاسیون که مخلوطی از شن و خاک اره بود به بررسی عملکرد طولانی مدت این نوع بیوراکتور در حذف نیترات پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که شدت حذف نیترات در سال ۱۵ نسبت به سال اول به‌میزان ۵۰ درصد کاهش یافت. Barkle et al. (2008) دو دیواره دنیتریفیکاسیون را در آبخوانی متشکل از ماسه‌های درشت قرار دادند و اثر مواد مورد استفاده در دیواره‌ها را بر هدایت هیدرولیکی بررسی‌کردند. درون یکی از دیواره‌ها تنها از خرده چوب و در یکی دیگر ترکیب خرده چوب با ماسه‌های آبخوان استفاده شد. نتایج نشان داد که در دیواره‌های دنیتریفیکاسیون حاوی خرده چوب و ترکیب خرده چوب با ماسه‌های آبخوان هدایت هیدرولیکی به‌ترتیب برابر ۳/۴ و ۲/۸ متر بر روز است. این محققین علت کاهش هدایت هیدرولیکی در دیواره دنیتریفیکاسیون حاوی ترکیب خرده چوب با ماسه‌های آبخوان را، چسبندگی ذرات ماسه با خرده چوب گزارش‌کردند.

Schipper et al. (2010) گزارش‌کردند که تفاوت بین هدایت هیدرولیکی اشباع در دیواره‌های دنیتریفیکاسیون و آبخوان‌های اطراف می‌تواند منجر به افت جریان نیترات و یا تقویت آن شود. Long et al. (2011) عملکرد یک دیواره دنیتریفیکاسیون را در حذف نیترات از آب زیرزمینی، پس از ۱۴ سال از نصب آن بررسی کردند. نتایج نشان داد که دیواره دنیتریفیکاسیون قادر به حذف ۹۲ درصد از نیترات ورودی است. برطبق این نتیجه پژوهشگران گزارش کردند که دیواره‌های دنیتریفیکاسیون راه‌حلی مقرون به‌صرفه برای حذف نیترات از آب‌های زیرزمینی هستند و می‌توانند بدون هیچ گونه تعمیر و نگهداری برای چندین سال موثر باشند.

Schmidt and Clark (2012) تاثیر دیواره دنیتریفیکاسیون بر تصفیه‌ی پیوسته بارهای زیاد نیترات را بررسی‌کردند. در این تحقیق سرعت آب درون دیواره دنیتریفیکاسیون زیاد (۱/۷ متر در روز) و زمان ماند آن کوتاه (۱/۷-۱/۹ روز) بود. نتایج نشان داد که دیواره دنیتریفیکاسیون در روز حدود ۲۸ ± ۱۰۰ مترمکعب از آب زیرزمینی تصفیه می‌کند و به‌طور موثر حدود ۱۵۵ ±۲۲۸ کیلوگرم N در روز حذف می‌کند. این محققین گزارش کردند که دیواره‌های دنیتریفیکاسیون توانایی کاهش بارهای نیترات زیادی را برای مدت زمان طولانی دارند. Li et al. (2017) به‌منظور تصفیه آلودگی نیتراتی آب زیرزمینی از خرده چوب و گوگرد در یک دیواره دنیتریفیکاسیون استفاده کردند. نتایج نشان داد که در حین حذف نیترات مقدار کمی نیتریت و آمونیوم نیز تولید می‌شود. Gibert et al. (2008) گزارش کردند که چوب نرم[1]، پتانسیل آن را دارد که به‌عنوان ماده کربنی طبیعی در دیواره دنیتریفیکاسیون مورد استفاده قرار بگیرد و راندمان حذف نیترات خیلی خوبی (۹۸٪<) داشته باشد.



شکل ۱- تصفیه سفره آب زیرزمینی آلوده به نیترات با استفاده از دیواره دنیتریفیکاسیون (Thiruvenkatachari et al., 2008).



شکل ۲- تصویری از طرح‌های مختلف قرارگیری دیواره دنیتریفیکاسیون (Schipper et al., 2010)

۳- مکانیزم حذف نیترات در دیواره دنیتریفیکاسیون

هنگام عبور جریان آب آلوده به نیترات از دیواره دنیتریفیکاسیون، آلودگی نیتراتی توسط دو مکانیزم جذب سطحی، حذف بیولوژیکی و یا ترکیبی از آن‌ها تصفیه می‌شود. دو مکانیزم حذف نیترات در دیواره دنیتریفیکاسیون در زیر شرح داده شده است.

۳-۱- حذف نیترات به روش جذب سطحی

جذب سطحی فرایندی است که در آن یک ماده از محیط گاز یا مایع احاطه کننده‌اش بر روی یک سطح جامد تغلیظ شده و منجر به تشکیل لایه‌ای از مولکول‌ها یا اتم‌های تجمع‌یافته روی سطح جاذب می‌شود. سطحی که دو فاز را از هم جدا می‌کند به‌عنوان سطح تماس شناخته شده، خواص ویژه‌ای دارد و با قسمت‌های دیگر فاز تفاوت دارد (هاشمی، ۱۳۹۵). جذب سطحی به دو دسته جذب سطحی فیزیکی و جذب سطحی شیمیایی دسته‌بندی می‌شود. در جذب فیزیکی جاذبه بین سطح جاذب و مولکول‌های جذب شونده صرفا فیزیکی بوده و در واقع با نیروهای نسبتا ضعیف واندروالسی جذب سطحی صورت می‌گیرد. در جذب شیمیایی مولکول‌های جذب شده توسط برهمکنش‌های شیمیایی در سطح نگهداشته می‌شوند. در این حالت پیوندها قوی‌تر بوده و جدا کردن ماده جذب شده از سطح دشوارتر است (هاشمی، ۱۳۹۵). در فرایند جذب سطحی نیترات موجود در محلول توسط ماده جاذب استفاده شده در دیواره دنیتریفیکاسیون جذب می‌شود. در این حالت ماده جاذب باید از جنبه‌های زیر مورد بررسی قرار گیرد (شبیه‌زاده، ۱۳۹۵):

۱) ظرفیت جذب ماده جاذب: تخمین عمر مفید و دوره‌های تعویض مواد جاذب؛

۲) سینتیک واکنش‌های جذب: بررسی کارایی، تعیین ابعاد دیواره دنیتریفیکاسیون و زمان مجاورت.

فرایند جذب معمولا وابسته به سطح مخصوص مواد جاذب است. جاذب‌هایی مانند کربن فعال، بنتونیت فعال شده، تفاله برگ چای، بوهمیت، پوسته شلتوک، نانوآلومینای اصلاح شده و جاذب‌هایی مانند چیتوزان، نانومواد کربنی، بایوسالید، لیگنیت و غیره تاکنون مورد مطالعه قرار گرفته‌اند (شبیه‌زاده، ۱۳۹۵). تحقیقات زیادی در زمینه فرایند جذب سطحی در دیواره دنیتریفیکاسیون با موفقیت قابل‌ملاحظه‌ای انجام شده است. Li et al. (2014) به‌منظور تصفیه‌ی آلودگی نیتراتی آب زیرزمینی از زئولیت در یک دیواره دنیتریفیکاسیون استفاده کردند. نتایج نشان داد که راندمان حذف نیترات در دیواره دنیتریفیکاسیون ۹۷/۷ درصد است و حذف نیترات در دیواره دنیتریفیکاسیون ناشی‌از فرایند جذب سطحی بوده‌است.

قائمی‌نیا (۱۳۹۵) در پژوهشی کارایی دیواره دنیتریفیکاسیون را در حذف نیترات از آب‌های زیرزمینی بررسی‌کرد. این پژوهش در سه فاز کلی انجام گرفته است. در فاز اول، کربن فعال خام به‌وسیله اسید هیدروکلریک اصلاح شد و میزان جذب نیترات توسط آن نسبت به حالت خام کربن فعال بهبود چشمگیری نشان داد. به‌طوری‌که با اعمال محلولی با غلظت ۱۷۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات، برای کربن فعال اصلاح شده در بهترین حالت غلظت

نیترات در آب تا ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافت. این مقدار برای کربن فعال خام برابر ۸۵ میلی‌گرم بر لیتر بود. تصویربرداری SEM از نمونه کربن فعال نیز حاکی از آن بود که جذب نیترات توسط کربن فعال به‌صورت سطحی صورت گرفته است. در فاز دوم این پژوهش در یک مدل آب زیرزمینی در مقیاس آزمایشگاهی از کربن فعال اصلاح شده به‌عنوان بستر واکنش‌دهنده در دیواره دنیتریفیکاسیون به‌منظور جذب نیترات از آب استفاده شد و تاثیر پارامترهای pH، غلظت اولیه نیترات در جریان ورودی و نسبت میزان کربن فعال به ماسه در بستر، مورد ارزیابی قرار گرفت. در این بخش بهترین عملکرد بستر برابر ۲۹ ساعت و ظرفیت بهینه کربن برابر ۲/۰۷ میلی‌گرم نیترات بر گرم کربن تعیین شد. این مقادیر در pH برابر ۶/۸، غلظت اولیه ۱۳۵ میلی‌گرم بر لیتر و نسبت ماسه به کربن ۱ حاصل شد. در فاز سوم با اضافه‌کردن فرآیند الکتروکینتیک به دیواره دنیتریفیکاسیون در شرایط بهینه‌ای که در آزمایش‌های قبل تعیین شده بود، بستر واکنش‌دهنده در حین جذب نیترات از آب مورد احیا قرار گرفت و بدین ترتیب مدت زمان عملکرد بستر و همچنین ظرفیت جاذب افزایش قابل‌ملاحظه‌ای یافت. به‌طوری‌که در این آزمایش با اعمال اختلاف پتانسیلی به میزان ۳۰ ولت، مدت زمان عملکرد بستر از ۵۹ ساعت به ۱۱۱ ساعت و ظرفیت جاذب در حدود ۹۰ درصد افزایش یافت.

طبق مطالعات انجام شده، از میان مواد جاذب آهن صفرظرفیتی به‌دلیل قیمت پایین، اثر فعال و عدم سمیت ماده‌ای موثر در اصلاح آلودگی آب‌های زیرزمینی به‌شمار می‌رود. به‌همین‌دلیل این ماده بیشترین کاربرد را در حذف نیترات در دیواره دنیتریفیکاسیون داشته است (Huang and Zhang, 2004; Cheng et al., 1997; Araujoet al., 2016). آهن صفر ظرفیتی در pH پایین می‌تواند به سرعت نیترات را جذب کند اما این فرایند در pH طبیعی سریع نخواهد بود (Huang and Zhang, 2004; Cheng et al., 1997). خواهشی و همکاران (۱۳۹۱) در یک دیواره دنیتریفیکاسیون عملکرد پودر آهن صفرظرفیتی برای حذف نیترات بررسی‌کردند. نتایج نشان داد که پودر آهن صفر ظرفیتی ماده‌ای مناسب برای کاهش نیترات بوده و راندمان حذف نیترات حدود ۹۲/۸ درصد است. همچنین در مقادیر بالای پودر آهن صفر ظرفیتی به‌دلیل افزایش سایت‌های فعال در سطح آهن، راندمان حذف نیترات افزایش می‌یابد.

۳-۲- دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی

دنیتریفایرهای هتروتروفیک از رایج‌ترین دنیتریفایرها در طبیعت هستند، که عناصر کربن آلی را به عنوان منبع کربنی مصرف می‌کنند (Van Rijn et al., 2006). دنیتریفیکاسیون هتروتروفیک نسبت به اتوتروفیک به‌لحاظ اقتصادی به‌ویژه در مقیاس بزرگ، ارجحیت دارد و درنهایت نیترات را به گاز نیتروژن با انتخاب پذیری بالا کاهش می‌دهد (Ovez et al., 2006; Schipper et al., 2010). باکتری‌های دنیتریفایر اکثر منابع کربنی را به‌عنوان دهنده الکترون در مسیر حذف نیترات به نیتریت، اکسید نیتریک، اکسید نیتروژن و در نهایت به گاز نیتروژن، مصرف می‌کنند (تنگسیر، ۱۳۹۵). وجه تمایز دنیتریفایرهای هتروتروفیک با سایر میکروارگانیسم‌های خاک این است که قادرند در شرایط بی‌هوازی اکسیژن، نیترات‌ها را به جای اکسیژن به‌عنوان گیرنده نهایی الکترون مورد استفاده قراردهند. کلید تعیین‌کننده برای حذف نیترات، دسترسی باکتری‌های دنیتریفیکاتور به کربن است و هرگونه فرایندی که باکتری‌های دنیتریفیکاتور را از رقابت، برای دسترسی به کربن خارج کند موجب می‌شود میزان حذف نیترات در بیوراکتورهای دنیتریفیکاسیون کاهش پیدا کند (Schipper et al., 2010).

اکسیژن محلول در آب ممکن است به میکروب‌های هوازی اجازه دهد که باکتری‌های دنیتریفیکاتور را از رقابت برای دسترسی به کربن خارج کند (Rivett et al., 2008). احتمال وقوع این مشکل بیشتر در زمان ماند کوتاه است و در دیواره دنیتریفیکاسیون بزرگ با زمان ماند طولانی این نگرانی کمتر وجود دارد (Schipper et al., 2010). آزمایش میدانی نشان داده است که حذف نیترات در دیواره دنیتریفیکاسیون در ابتدا به‌علت بالا بودن اکسیژن محلول در آب و زمان ماند نسبتا کوتاه ناچیز است (Healy et al., 2006). تحقیقات مختلفی در زمینه فرایند دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی در دیواره دنیتریفیکاسیون با موفقیت قابل‌ملاحظه‌ای انجام شده است. Robertson et al. (2000) عملکرد چهار دیواره دنیتریفیکاسیون متشکل از مالچ چوب، خاک اره، کمپوست برگ را در هفت سال مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد در دیواره‌های دنیتریفیکاسیون مورد مطالعه در طول این هفت سال ۲ تا ۳ درصد از کربن مواد به‌کار رفته در دیواره‌ها توسط دنیتریفایرهای هترتروف مصرف شده است. این دیواره‌ها قادر به حذف نیترات با راندمان بالا برای حداقل ۱۰ سال بدون پرکردن دوباره سیستم از مواد کربنی خواهند بود.

Soejima et al. (2002) عملکرد یک دیواره دنیتریفیکاسیون را در حذف نیترات از آب زیرزمینی منطقه‌ای در کشور ژاپن بررسی‌کردند. در این دیواره از پلاستیک ویژه‌ای که توسط میکروارگانیسم‌ها قابل مصرف است استفاده شد. نتایج نشان داد که بعد از گذشت ۴ ماه از ایجاد دیواره دنیتریفیکاسیون، حذف کامل نیترات در چاه‌های مشاهده‌ای پایین دست اتفاق افتاد. Huang et al. (2015) به‌منظور حذف آلودگی نیتراتی از آب زیرزمینی از یک دیواره دنیتریفیکاسیون دو لایه (یک لایه دنیتریفیکاسیون هترتروف و لایه دیگری دنیتریفیکاسیون اتوتروف) استفاده کردند. در یکی از لایه‌ها از ترکیب چوب کاج و

شن (دنیتریفیکاسیون هترتروف) و در دیگری از آهن (دنیتریفیکاسیون اتوتروف) استفاده شد. نتایج نشان داد که راندمان حذف نیترات در این دیواره بیشتر از ۹۱ درصد است.

Zhang et al. (2015) تاثیر سنگ فسفات را بر حذف نیترات از آب زیرزمینی در دیواره دنیتریفیکاسیون بررسی‌کردند. نتایج نشان داد که سنگ فسفات در آب فسفر آزاد می‌کند و فسفر آزاد شده موجب رشد باکتری‌های دنیتریفایر می‌شود و از این طریق باعث افزایش دنیتریفیکاسیون در دیواره دنیتریفیکاسیون می‌شود. Robertson and Cherry (1995) عملکرد یک دیواره دنیتریفیکاسیون را در حذف نیترات از آب مورد بررسی قرار دادند. در این دیواره از خاک اره به عنوان ماده کربنی استفاده شد. نتایج نشان داد در طول یک سال آزمایش، عملکرد دیواره دنیتریفیکاسیون در حذف نیترات موفقیت آمیز بوده است. میزان حذف نیترات حدود ۶۰ تا ۱۰۰ درصد میزان ورودی نیترات بود. همچنین این محققین گزارش‌کردند که دیواره دنیتریفیکاسیون پتانسیل آن را دارد که برای چندین دهه بدون پرکردن دوباره سیستم از مواد کربنی به‌راحتی به‌کار خود ادامه دهند.

Schipper and Vojvodic (1998, 2000, 2001) با حفر یک ترانشه و پر کردن آن با خاک اره به‌عنوان دیواره دنیتریفیکاسیون، توانستند نیتروژن نیتراته آب زیرزمینی از ۵ تا ۱۶ میلی‌گرم در لیتر را به کمتر از ۲ میلی‌گرم در لیتر کاهش دهند. Benyoucef et al. (2013) از سبوس غلات[۲] به‌منظور حذف آلودگی نیتراتی از آب زیرزمینی در یک دیواره دنیتریفیکاسیون استفاده کردند. این محققین عملکرد این ماده را به‌عنوان فیلتر زیستی و همچنین اثر زمان ماند هیدرولیکی و pH را بر فرایند حذف نیترات بررسی‌کردند. نتایج نشان داد که سبوس غلات عملکرد مناسبی در حذف نیترات از آب زیرزمینی دارد و زمان ماند هیدرولیکی و pH دو پارامتر موثر بر فرایند حذف نیترات هستند، به‌گونه‌ای که بیشترین راندمان حذف نیترات در زمان هیدرولیکی ۱۰۰ دقیقه و pH بین ۷/۵-۷/۹ رخ می‌دهد.

Capodici et al. (2014) عملکرد خاک اره، چوب کاج، چوب پنبه و تفاله زیتون[۳] را برای استفاده در دیواره دنیتریفیکاسیون مورد بررسی قرار دادند. در هر دیواره دنیتریفیکاسیون از ترکیب خاک زراعی و مواد مذکور به‌منظور افزایش باکتری‌های هترتروف برای ارتقای دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی استفاده شد. نتایج نشان داد که تمام مواد مورد استفاده در دیواره دنیتریفیکاسیون راندمان حذف نیترات بالایی دارند و در میان چهار مواد مورد مطالعه، تفاله زیتون بیشترین راندمان حذف نیترات را دارد. Li et al. (2017) عملکرد ساقه‌ی ذرت را به‌عنوان ماده‌ی کربنی در دیواره دنیتریفیکاسیون به‌منظور حذف نیترات از آب‌های زیرزمینی مورد آزمایش قرار دادند. نتایج نشان داد که ساقه ذرت پتانسیل آن را دارد که به‌عنوان ماده‌ی کربنی در دیواره دنیتریفیکاسیون مورد استفاده قرار بگیرد و راندمان حذف نیترات خیلی خوبی (>۹۵٪) داشته باشد.

۴- مزایا و معایب دیواره دنیتریفیکاسیون

از جمله مزایای کلی این سیستم که استفاده از آن‌را به‌عنوان یک سیستم نوین برای حذف نیترات از سفره‌های آب زیرزمینی توجیه می‌کند، می‌توان به موارد زیر اشاره کرد (Carey et al., 2002; Powell et al., 1998; Puls, 2006):

- کل فرایند تصفیه در زیر زمین اتفاق افتاده و پخش آلودگی در محیط وجود ندارد، چرا که نیترات به سطح زمین آورده نمی‌شود.
- فرایند تصفیه یک فرایند خودبه‌خودی بوده یعنی آب تحت گرادیان هیدرولیکی خود از دیوار عبور می‌کند و احتیاج به پمپ کردن یا صرف انرژی برای عبور دادن آب از دیوار نیست.
- هزینه کارکرد و نگهداری آن پایین است.
- احتیاج به هیچ سازه رو زمینی یا بازدید هر روزه برای پایش ندارد.
- هنگامی که تصفیه در حال انجام است، زمین سطحی محل آلوده می‌تواند مورد استفاده مقتضی قرار گیرد.

هرچند دیواره‌های دنیتریفیکاسیون در حال‌حاضر به‌عنوان یک گزینه برای تصفیه آلودگی نیترات در آب‌های زیرزمینی مورد آزمایش قرار گرفته‌اند (Elgood et al., 2010). با این حال استفاده از این تکنولوژی با محدودیت‌هایی به‌شرح زیر روبه‌رو است (Jirasko and Vanicek, 2008; Carey et al., 2002; Powell et al., 1998; Puls, 2006):

- آلودگی نیتراتی آب زیرزمینی تنها زمانی می‌تواند تصفیه شود که در جهت دیواره در جریان باشد.
- این سیستم نیاز به تعیین خصوصیات مناسب و دقیق محل دیواره دنیتریفیکاسیون، آبخوان و شرایط هیدروژئولوژیکی پیش از نصب دیواره دنیتریفیکاسیون دارد
- اطلاعات محدودی در مورد دوام دیواره‌های دنیتریفیکاسیون در دسترس است.
- مواد درون دیواره دنیتریفیکاسیون ممکن است در حین عملکرد نیاز به تعویض پیدا کنند.

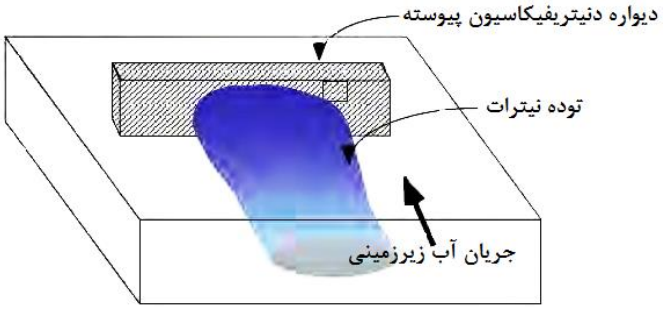
۵- ساختار دیواره دنیتریفیکاسیون

دیواره دنیتریفیکاسیون به دو صورت می‌تواند در زیر زمین حفر شود: به‌صورت دیوار پیوسته[۴] و به‌صورت سیستم دریچه‌ای[۵] یا به اصطلاح قیفی شکل (Madzin et al., 2016; Ashok et al., 2015). انتخاب بین این دو پیکربندی بستگی به ویژگی‌های

هیدرولوژیکی محوطه و هزینه مواد مورد استفاده در دیواره دنیتریفیکاسیون دارد. زمانی که مواد مورد استفاده در دیواره دنیتریفیکاسیون گران‌قیمت باشد سیستم دریچه‌ای استفاده می‌شود، زیرا این سیستم نیازمند مواد کمتری است (Della Rocca et al., 2007; Smith et al., 2003). در حالی‌که هزینه ساخت سیستم پیوسته خیلی کمتر از سیستم دریچه‌ای است. بنابراین با توجه به‌میزان حذف نیترات موردنظر باید تعادلی بین هزینه ساخت دیواره و هزینه مواد مورد استفاده برقرار شود (Rocca et al., 2007; Kunke, 2008).

۵-۱- ساختار پیوسته

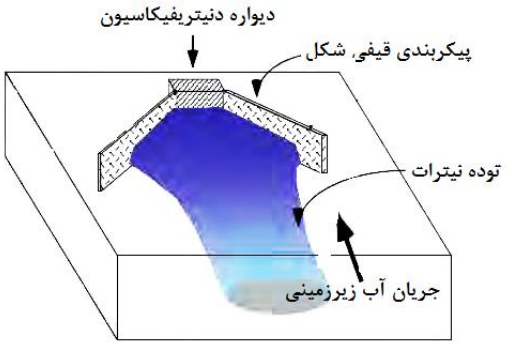
نوع پیکربندی پیوسته دیواره دنیتریفیکاسیون که شکل اجرای آن به‌صورت یک شیار حفر شده و با مواد واکنشی پر می‌شود، شامل یک ناحیه واکنشی تنها است که در مقابل توده نیترات قرار می‌گیرد (Madzin et al., 2016). آلودگی نیتراتی جریان پس از عبور از دیواره دنیتریفیکاسیون حذف یا کم می‌شود. نکته قابل‌توجه در مورد این سیستم این است که ابعاد دیواره دنیتریفیکاسیون باید از ابعاد توده نیترات در عرض و ارتفاع بزرگتر باشد تا تمام توده‌ی نیترات از دیواره دنیتریفیکاسیون عبور کند و از فرار آلودگی نیتراتی از زیر و اطراف دیواره دنیتریفیکاسیون جلوگیری شود (Smith et al., 2003; Kunke, 2008). یک نکته ضروری در طراحی پیکربندی پیوسته دیواره دنیتریفیکاسیون توجه به میزان نفوذپذیری ماده پرکننده دیواره است که باید از نفوذپذیری خاک اطراف کمتر نباشد تا تغییری در رژیم جریان آب زیرزمینی اتفاق نیفتد. بنابراین درصورت طراحی و اجرای مناسب، این نوع پیکربندی کمترین اثر را بر روی رژیم جریان آب زیرزمینی خواهد داشت (Barrier and Table, 1998; Kunke, 2008). پلان این نوع پیکربندی در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳- پیکربندی پیوسته دیواره دنیتریفیکاسیون در برابر جریان آب زیرزمینی آلوده به نیترات (Barrier and Table, 1998).

۵-۲- ساختار دریچه‌ای یا قیفی شکل

این سیستم شامل یک دریچه نفوذپذیر (ناحیه واکنشی یا همان دیواره دنیتریفیکاسیون) است که بین دو دیواره نفوذناپذیر قرار می‌گیرد و این دیواره‌ها توده‌ی نیترات را به‌سمت دریچه هدایت می‌کنند (Barrier and Table, 1998). در حقیقت در پیکربندی قیفی‌شکل دیواره دنیتریفیکاسیون، دو دیواره غیرقابل‌نفوذ مانند دو بال در اطراف دیواره دنیتریفیکاسیون قرار می‌گیرند. این دو دیواره مانند یک قیف آب آلوده به نیترات را به‌سمت دیواره دنیتریفیکاسیون انتقال می‌دهند. آب آلوده به‌سمت دیواره دینیتریفیکاسیون حرکت می‌کند و عمل دنیتریفیکاسیون در آن‌جا رخ می‌دهد (Della Rocca et al., 2007; Ashok et al., 2015). در حقیقت این نوع پیکربندی از فرار آلودگی نیتراتی جلوگیری می‌کند و آرایش آلودگی را در جلوی دیواره دنیتریفیکاسیون قرار می‌دهد تا عمل دنیتریفیکاسیون به‌خوبی انجام شود. این سیستم می‌تواند رژیم جریان آب زیرزمینی را تحت تاثیر قرار دهد. دو دیواره نفوذناپذیر جریان آب زیرزمینی را محدود می‌کنند، که این باعث می‌شود سطح آب زیرزمینی در جلوی دیواره دنیتریفیکاسیون افزایش و در پشت آن کاهش پیدا کند (Della Rocca et al., 2007; Barrier and Table, 1998). پلان این نوع پیکربندی در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- پیکربندی قیفی شکل دیواره دنیتریفیکاسیون در برابر جریان آب زیرزمینی آلوده به نیترات (Barrier and Table, 1998)

۶- طراحی دیواره دنیتریفیکاسیون

به‌طور کلی طراحی دیواره دنیتریفیکاسیون شامل تعدادی مراحل متوالی است که شامل ارزیابی فنی و اقتصادی اولیه تعیین مشخصات مکانی که دیواره دنیتریفیکاسیون قرار است در آن‌جا ساخته شود، انتخاب مواد مورد استفاده در دیواره دنیتریفیکاسیون، مطالعه قابلیت حذف نیترات (آزمایش‌های Batch tests و Column tests)، طراحی مهندسی، انتخاب روش اجرا، تدوین طرح نظارت و تحلیل اقتصادی است (Obiri-Nyarko et al., 2014; King et al., 2012). یکی از جنبه‌های کلیدی طراحی دیواره دنیتریفیکاسیون درک خوبی از خصوصیات محوطه و آبخوان است که شامل زمین‌شناسی محوطه و هیدرولوژی آبخوان است. بررسی پخش افقی و عمودی توده نیترات، جهت و سرعت جریان آب زیرزمینی و مسیرهای جریان ترجیحی به‌همان اندازه مهم هستند (Perry, 2008). پس از این‌که مواد مورد استفاده در دیواره انتخاب شدند؛ ابعاد، محل و جهت قرارگیری دیواره باید تعیین شوند. دو پارامتر مهم که متقابلا به‌هم وابسته‌اند، عرض ناحیه جذب و زمان ماند است. زمان ماند به‌عنوان زمان لازم برای تماس آب زیرزمینی آلوده به نیترات و مواد مورد استفاده در دیواره دنیتریفیکاسیون برای رسیدن به میزان حذف مورد نظر است (Perry, 2008). زمان ماند (t_{res}) واکنش مرتبه اول می‌تواند توسط معادله (۱) تعیین شود (Carey et al., 2002; Ott, 2000; Gillham et al., 2010):

$$t_{res} = \frac{-\ln \frac{C_t}{C_o}}{k} \qquad (۱)$$

که C_t: غلظت نیترات جریان در پایین‌دست دیواره دنیتریفیکاسیون، C_o: غلظت نیترات جریان ورودی به دیواره دنیتریفیکاسیون و k: نرخ واکنش هستند. نرخ واکنش به‌شکل متعارف از تحلیل آزمون‌های ستونی آزمایشگاهی برای واکنش درجه اول به‌دست می‌آید. طراحی دیواره باید زمان ماند کافی برای تصفیه نیترات را تامین کند. برای تخمین زمان ماند، غلظت بیشینه نیترات، سرعت بیشینه و یک نرخ تاخیر محافظه‌کارانه (برای تجزیه) باید درنظر گرفته شود (Erto et al., 2011; Henry et al., 2008). بعد از این‌که پارامترهای هندسی دیواره دنیتریفیکاسیون همراه با مواد مورد استفاده در دیواره انتخاب شدند، نیاز است که عملکرد دیواره دنیتریفیکاسیون در طی زمان مشخص شود. عملکرد دیواره دنیتریفیکاسیون در طی زمان می‌تواند با شبیه‌سازی توسط مدل‌های عددی پیشبینی شود (Obiri-Nyarko et al., 2014).

۶-۱- مواد مورد استفاده در دیواره دنیتریفیکاسیون

موادی که در دیواره دنیتریفیکاسیون از آن‌ها استفاده می‌شود باید با محیط سازگار باشند. یعنی، محصول واکنش این ماده و نیترات، نباید هیچ گونه اثر بدی روی طبیعت اطراف خود بگذارد. هم‌چنین خود آن ماده نباید به یک منبع آلودگی در آینده تبدیل شود. برای این‌که هزینه‌های ناشی از دیواره دنیتریفیکاسیون در حداقل مقدار نگه داشته شود، باید موادی را انتخاب کرد که دوام طولانی داشته و در طول زمان در اثر واکنش زوال پیدا نکنند. ماده مورد نظر باید کمترین مزاحمت را برای حرکت آب درون خود فراهم کند، یعنی اندازه دانه‌های آن طوری باشد که از مسدود شدن آن با مواد آلاینده پیشگیری شود. معمولا از دانه‌بندی با اندازه یکسان و اندازه متوسط برای این‌کار استفاده می‌شود. در نهایت نوع مواد باید طوری باشد که در تماس با بدن کارگران، برای آن‌ها مشکلی ایجاد نکند (Carey et al., 2002). از جمله موادی که در دیواره دنیتریفیکاسیون مورد استفاده قرار گرفته‌اند، می‌توان به خاک اره، شلتوک برنج، برگ نخل خرما و پوشال جو اشاره کرد (Hashemi et al., 2011; Robertson et al., 2005; Schipper and Vojvodic-Vokovic, 1998, 2000, 2001; Robertson et al., 2008; Robertson and Cherry, 1995). در انتخاب مواد برای دیواره دنیتریفیکاسیون باید به نکاتی از جمله کارایی آن در حذف نیترات، در دسترس بودن و تا حد امکان ارزان قیمت بودن آن توجه کرد (Schipper et al., 2010).

۶-۲- تعویض مواد مورد استفاده در دیواره دنیتریفیکاسیون

با گذشت زمان مواد مورد استفاده در دیواره دنیتریفیکاسیون خاصیت خود را کم‌کم از دست می‌دهند و کیفیت تصفیه آلودگی نیتراتی آب زیرزمینی کاهش پیدا می‌کند. از این رو مواد مورد استفاده در دیواره دنیتریفیکاسیون را از زیر خاک درمی‌آورند و آن را با مواد جدید جایگزین می‌کنند (Madzin et al., 2016).

۶-۳- مشخصات جریان آب زیرزمینی محل نصب دیواره دنیتریفیکاسیون

مانند تمام روش‌های دیگر تصفیه آب زیرزمینی، ابتدا باید اطلاعات کافی در زمینه مشخصات هیدروژئولوژیکی محل نصب دیواره دنیتریفیکاسیون جمع آوری شود، تا درک مناسبی از الگوی حرکت جریان آب زیرزمینی و توده آلودگی نیتراتی به‌دست‌آید. این مطلب در مورد دیواره دنیتریفیکاسیون اهمیت ویژه‌ای پیدا می‌کند. چرا که تمام توده آلودگی باید به‌سمت محل مواد کربنی حرکت کند و از آن‌جایی‌که سیستم تصفیه در دیواره دنیتریفیکاسیون به‌صورت خودبه‌خودی است (Naftz et al., 2002). لذا مکان قرارگیری آن باید طوری باشد که آب تحت

گرادیان هیدرولیکی خود به‌سمت آن حرکت کند. اطلاعاتی که در این زمینه باید به‌دست‌آید شامل سطح پیزومتریک آب، ضریب هدایت هیدرولیکی، تخلخل خاک و تغییرات فصلی درجهت جریان در اثر عواملی مثل اضافه شدن آب (Recharge) به سفره آب زیرزمینی، است (Benner et al., 2001). هم‌چنین اطلاع از تاثیر سیستم‌های پمپاژ بزرگ مانند: چاه‌های معمولی و چاه‌هایی که برای پمپ کردن آب آلوده و تصفیه آن استفاده می‌شوند، مفید است (Hatt et al., 2006).

دانستن تغییرات لایه‌های مختلف زمین در محل نصب دیواره دنیتریفیکاسیون هم بسیار مهم است. به‌عنوان مثال در صورتی‌که یک لایه با نفوذپذیری بالا بین دو لایه نفوذناپذیر قرار گرفته باشد، مقدار زیادی از آب به‌همراه توده نیترات از آن عبور می‌کند. بنابراین دیواره دنیتریفیکاسیون باید حتما به‌صورت قائم کل ضخامت این لایه را پوشش دهد. نکته مهم دیگر این است که طی عملیات حفاری مواد موجود در لایه‌های نفوذناپذیر، نباید در لایه نفوذپذیر که آب از آن عبور می‌کند پخش شوند، که این می‌تواند عبور آب را با مشکل مواجه سازد (Della Rocca et al., 2007). برای دیواره دنیتریفیکاسیون شار نیترات به اصول دارسی و آلودگی نیتراتی آب زیرزمینی وابسته است. اگر یک دیواره دنیتریفیکاسیون در مکانی قرار داده شود که غلظت نیترات جریان آب زیر زمینی کم باشد سرعت حذف نیترات نیز به علت محدودیت نیترات بسیار کم است (Schipper et al., 2010). از این‌رو، تعدادی از ویژگی‌های آبخوان باید مورد بررسی قرار گیرد تا پارامترهای طراحی و مکان مناسب دیواره دنیتریفیکاسیون تعیین شود. تفاوت بین هدایت هیدرولیکی اشباع دیواره دنیتریفیکاسیون و آبخوان مجاور می‌تواند موجب کاهش یا افزایش شار نیترات به درون دیواره شود (Schipper et al., 2004).

Robertson et al. (2005) گزارش‌کردند که دیواره‌ای که کاملا از تراشه‌های چوب تشکیل شده است هدایت هیدرولیکی بسیار بالایی دارد و هدایت هیدرولیکی آن از ۱۰۰ متر در روز تجاوز می‌کند و می‌تواند موجب همگرایی جریان آب زیر زمینی و بالا آمدن آن و هم‌چنین افزایش جهت جریان در عرض دیواره شود. در مطالعات متعددی برای ارائه درک ماهیت جریان آب زیرزمینی در داخل و اطراف دیواره دنیتریفیکاسیون با توجه به انواع هندسه و ویژگی‌های نفوذپذیری از شبیه‌سازی مدل استفاده شده است (Benner et al., 2001; Robertson et al., 2005, 2007). در این مطالعات آزمایش‌های میدانی نیز به‌منظور سنجش اعتبار شبیه‌سازی مدل انجام شده است. مطالعات کنونی بیشتر در مقیاس کوچک انجام شده و نیاز است برای درک بهتر ماهیت جریان آب زیرزمینی در داخل و اطراف دیواره دنیتریفیکاسیون، این مطالعات در مقیاس بزرگتری انجام شود.

۷- مشخصات شیمیایی آب زیرزمینی و نوع واکنش‌های شیمیایی

وضعیت شیمیایی آب زیرزمینی و نوع واکنشی که در دیواره دنیتریفیکاسیون رخ می‌دهد، می‌تواند منجربه تغییرات مختلفی در غلظت نیترات شود، که قبل از نصب دیواره دنیتریفیکاسیون باید مورد بررسی قرار گیرد. برخی از این واکنش‌ها منجر کاهش کارایی دیواره دنیتریفیکاسیون و همچنین کاهش زمان ماند می‌شود (Naftz et al., 2002). زمان ماند به‌معنی زمانی است که آلودگی نیتراتی درون دیواره دنیتریفیکاسیون حرکت می‌کند. به‌عبارت بهتر، زمانی است که آلودگی نیتراتی در معرض تصفیه توسط مواد کربنی قرار دارد. در حقیقت زمان ماند فاکتور مهمی در طراحی ضخامت دیواره دنیتریفیکاسیون برای رسیدن به غلظت استاندارد است. یعنی ضخامت دیواره دنیتریفیکاسیون طوری طراحی می‌شود تا زمان ماند کافی را برای آلودگی نیتراتی، برای رسیدن به غلظت استاندارد فراهم کند (Hatt et al., 2006). البته قابل‌ذکر است که با داشتن مشخصات محل با انجام دو آزمایش می‌توان نوع مواد کربنی، توانایی آن‌ها در حذف آلودگی نیتراتی، میزان دوام آن‌ها و هم‌چنین زمان لازم برای نصف کردن میزان آلودگی نیتراتی را به‌دست‌آورد (Benner et al., 2001). این آزمایش‌ها شامل دو دسته Batch test و Column test هستند، که در زیر توضیح داده می‌شوند.

۷-۱- آزمایش ستونی[۶]

آزمایش ستونی برای به‌دست‌آوردن نرخ حذف نیترات، در شرایطی شبیه به چیزی که در محل، انتظار مواجه با آن وجود دارد، مفید است. این نرخ مبنای به‌دست‌آوردن پارامترهایی است که در محاسبه زمان ماند به‌کار می‌آیند (Benner et al., 2001 Hatt et al., 2006). با داشتن زمان ماند و سرعت جریان آب زیرزمینی می‌توان ضخامت دیواره دنیتریفیکاسیون را به‌دست‌آورد. هم‌چنین در طول این آزمایش می‌توان از مقاطع مختلف نمونه‌گیری کرده و تغییرات حاصله در غلظت نیترات موجود در آب را بررسی کرد (Benner et al., 2001).

۷-۲- آزمایش پیمانه‌ای[۷]

این آزمایش مناسب‌ترین آزمایش برای بررسی رفتار مواد کربنی مختلف است. نتیجه این آزمایش دربردارنده سرعت تصفیه مواد مختلف بوده که منجر به انتخاب بهترین گزینه برای انجام آزمایشات تکمیلی یا استفاده در محل می‌شود. این آزمایش معمولا ارزانتر، سریع‌تر و ساده‌تر از آزمایش ستونی بوده و اجازه مقایسه سریع مشخصات مختلف مواد را به کاربر می‌دهد. روند انجام این آزمایش بسیار ساده است (Benner et al., 2001). فرض

کنید قرار است بین دو ماده کربنی یکی انتخاب شود. روند کار به‌این صورت است که ابتدا مواد موردنظر را در بطری‌های جداگانه و هم‌اندازه در چند لایه قرار داده، سپس آن‌ها با آبی که از محل دیواره دنیتریفیکاسیون به‌همراه آورده است پر کرده و آلودگی نیتراتی در محل با غلظت مشخص و برابر درون بطری‌ها ریخته می‌شود. سپس این بطری‌ها در دستگاه لرزاننده‌ای به مدت طولانی (شاید چند روز) قرار داده و لرزانده می‌شود. هم‌زمان غلظت نیترات در داخل هر بطری مانیتور می‌شود. به‌محض رسیدن به نصف غلظت اولیه، دستگاه را متوقف کرده و مدت زمان آزمایش ثبت می‌شود. همین‌کار را برای مواد کربنی دیگر هم انجام داده و زمان آن‌ها نیز ثبت می‌شود (Benner et al., 2001; Hatt et al., 2006).

۸- تاثیر گسترش توده نیترات بر عملکرد دیواره دنیتریفیکاسیون

برای انتخاب بهینه مواد کربنی لازم است غلظت آلاینده ورودی به دیواره دنیتریفیکاسیون به‌طور تقریبی دانسته شود. بنابراین پیش‌بینی گسترش توده نیترات با زمان و مکان بسیار مهم است. تقریبا امکان تخمین گسترش توده نیترات را می‌توان تنها در ساخت مدل عددی جریان و انتقال، جست (Soejima and Imamura, 2002). با داشتن نتایج مدل‌سازی عددی می‌توان تقریب خوبی از وسعت ابر آلودگی نیتراتی و غلظت آن در دست داشت و عملکرد دیواره دنیتریفیکاسیون را بهبود بخشید (Jirasko and Vanicek, 2008). Hosseini et al. (2011) گزارش کردند که افزایش غلظت اولیه نیترات و سرعت آب منفذی در دیواره دنیتریفیکاسیون اثر بازدارنده‌ای بر فرایند حذف نیترات دارد.

۸-۱- زمان لازم برای نیترات‌زدایی از سفره آب زیر زمینی

زمان لازم برای نیترات‌زدایی از سفره آب زیرزمینی به دو فاکتور سرعت حرکت آب در زیر زمین و غلظت نیترات در سفره آب زیرزمینی بستگی دارد که از مکانی به مکان دیگر تغییر می‌کند. در حقیقت آب زیرزمینی می‌تواند با سرعت چند اینچ تا چند صد فوت در سال حرکت کند که این بستگی به مشخصات محل دارد (Naftz et al., 2002).

۸-۲- روش‌های نصب دیواره‌های دنیتریفیکاسیون

دیواره‌های دنیتریفیکاسیون به‌صورت ترانشه‌های عمیقی با کمک بیل‌های مکانیکی بزرگ حفر می‌شود و سپس آن‌ها را با مواد مناسبی همچون مواد کربنی پر می‌کنند (Schipper and Vojvodic-Vokovic, 1998, 2000, 2001). روش‌های مختلفی که تا امروز برای نصب دیواره‌های دنیتریفیکاسیون از آن‌ها استفاده شده محدود هستند. در بیشتر جاها از روش ساده‌ای شامل یک مرحله خاک‌برداری یا حفاری و سپس پر کردن مواد کربنی در کانال حفاری شده استفاده می‌کنند. از میان روش‌های دیگری که در این زمینه توسعه یافته‌اند، می‌توان به استفاده از ماشین ترنچر، جت با فشار بالا[8] و اختلاط خاک در عمق[9] و روش شکستگی هیدرولیکی[10] اشاره کرد (Della Rocca et al., 2007). این‌که بتوان یک روش را به‌عنوان بهترین روش انتخاب و از آن در همه پروژه‌ها استفاده کرد، ممکن نیست. در حقیقت پس از کنار هم قرار دادن پارامترهایی مثل عمق مورد نیاز، ضخامت مواد کربنی، جنس لایه‌های مختلف و پایداری خاک محل در برابر حفاری، بهترین گزینه انتخاب می‌شود (Soejima and Imamura, 2002).

۸-۳- پایش

پایش به دو صورت کنترل انطباقی[11] و کنترل عملکرد[12] انجام می‌گیرد. جمع‌آوری اطلاعات از محل نصب دیواره دنیتریفیکاسیون به‌منظور پاسخ به این سوال: آیا غلظت نیترات در نقاط مختلف محل نصب دیواره دنیتریفیکاسیون با غلظت‌هایی که در طراحی مدنظر بوده است، مطابقت دارد یا خیر؟ انجام می‌شود. از این‌رو به این روش کنترل انطباقی می‌گویند. تمرکز در این نوع مانیتورینگ بیشتر روی خود محل نصب دیواره دنیتریفیکاسیون است. یعنی پایش در نقاط مختلف محل نصب دیواره دنیتریفیکاسیون انجام می‌شود و نه در دیواره دنیتریفیکاسیون. در روش کنترل انطباقی طراحی چاه‌ها یا نقاط پایش و نحوه نمونه‌گیری از آب زیرزمینی بسیار مهم است (Ott, 2000). در روش کنترل عملکرد تمرکز روی خود سیستم دیواره دنیتریفیکاسیون است. هدف از این کنترل، ارزیابی عملکرد دیواره دنیتریفیکاسیون باتوجه به طراحی آن است. کنترل عملکرد دیواره دنیتریفیکاسیون شامل ارزیابی فیزیکی، شیمیایی و معدنی پارامترها در طول زمان است. این کنترل باید بتواند نصب صحیح دیواره دنیتریفیکاسیون را تایید کند. هم‌چنین کاهش خاصیت مواد درون دیواره دنیتریفیکاسیون، کاهش نفوذپذیری مواد درون دیواره، کاهش زمان ماند هیدرولیکی در محدوده دیواره و نشت یا دور زدن آلودگی نیتراتی در دیوارهای هدایت‌کننده را ردیابی کند. علاوه‌بر موارد ذکر شده کنترل محصول واکنش تجزیه در دیواره دنیتریفیکاسیون، رسوبات و پارامترهای هیدرولوژیکی نیز مهم است. درنهایت دانستن مکانیزم‌های مختلف رفع آلودگی نیتراتی در محدوده دیواره دنیتریفیکاسیون مانند تجزیه، تبدیل و بی‌حرکت کردن توده نیتراتی در تفسیر عملکرد و کنترل کارایی دیواره دنیتریفیکاسیون موثر است (Ott, 2000).

۸-۴- بررسی اقتصادی دیواره دنیتریفیکاسیون

مخارج اصلی و اساسی در ساختن دیواره دنیتریفیکاسیون مربوط به به‌دست‌آوردن مشخصات محل، انجام آزمایشات مختلف مانند آزمایش ستونی و پیمانه‌ای، طراحی و ساخت دیواره دنیتریفیکاسیون است، که همه در ابتدای پروژه انجام می‌شود (Benner et al., 2001). از آن‌جایی که احتیاجی به پمپ کردن آب آلوده به نیترات به سطح زمین برای تصفیه آن نیست و آب تحت گرادیان هیدرولیکی خود از دیواره دنیتریفیکاسیون عبور کرده و تصفیه می‌شود، پس احتیاج به هیچ هزینه‌ای برای تامین انرژی نیست. از طرف دیگر از آن‌جایی که ماده زائدی ایجاد نمی شود، احتیاجی به دفن مواد زائد در مدفن‌ها نیز نیست. هیچ قسمتی شکسته نشده و سازه‌ای برای مانیتور کردن در روی زمین ساخته نمی‌شود. همه این‌ها باعث می‌شود مخارج بعدی تنها شامل پایش سالانه و نگهداری و تعمیرات دیواره دنیتریفیکاسیون باشد (Benner et al., 2001). دوره بازگشت تعمیرات به دوام دیواره دنیتریفیکاسیون بستگی داشته که می‌تواند از ۱۰سال نیز تجاوز کند. در حقیقت به‌دلیل جدید بودن فناوری، میزان دوام برخی مواد درون دیواره و زمان لازم برای تعویض آن‌ها هنوز مشخص نیست (Naftz et al., 2002).

۹- نتیجه‌گیری

در پاکسازی آلودگی نیتراتی آب‌های زیرزمینی از روش‌ها و فناوری‌های مختلفی استفاده می‌شود. روش‌های پاکسازی در برخی مناطق پرهزینه بوده و با صرف انرژی زیادی انجام می‌شوند. گاه این روش‌ها آن‌طور که باید، موثر واقع نمی‌شوند و ممکن است اثرات ناسازگاری نیز بر محیط و اکوسیستم طبیعی منطقه داشته باشند. بنابراین در انتخاب روش مناسب برای پاکسازی منابع آب زیرزمینی باید بسیار دقیق عمل نمود و شرایط مختلف محیط را درنظر گرفت. مدیریت مناطق آلوده برحسب شرایط محیطی و میزان آلودگی نیتراتی ممکن است عملیات پاکسازی را به‌صورت‌های برجا و نابرجا اجرا نماید. در سیستم برجا، فناوری مرسوم و رایج مورد استفاده برای پاکسازی آب‌های زیرزمینی آلوده، سیستم پمپاژ و تصفیه بوده است. در روش پمپاژ و تصفیه آلودگی نیتراتی به‌همراه آب زیرزمینی به بیرون از آبخوان پمپاژ شده و در روی سطح زمین با تکنیک‌های خالص تصفیه می‌شود، پاکسازی یک محل با استفاده از این روش ممکن است سال‌ها زمان نیاز داشته باشد. بنابراین این روش به‌دلیل پیچیدگی‌های زیاد عملیاتی، عدم کارایی مناسب در مناطق وسیع آلوده و اعمال هزینه‌های احتمالی زیاد در برخی مناطق استفاده چندانی نداشته است. استفاده از دیواره دنیتریفیکاسیون از لحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه است. چون برای نیتراتزدایی از آب زیرزمینی به انرژی نیاز ندارد (دیواره دنیتریفیکاسیون با جریان طبیعی آب زیرزمینی هماهنگ است و نیازی به پمپاژ ندارد). از آن‌جایی که دیواره دنیتریفیکاسیون نیاز به تجهیزاتی در سطح زمین ندارد و در زیر زمین کار خود را انجام می‌دهد، هزینه نگهداری تاسیسات آن بسیار پایین است. همچنین استفاده از برخی مواد ارزان قیمت و در دسترس از جمله خاک اره، کاه گندم و جو، برگ درخت خرما و شلتوک برنج در دیواره دنیتریفیکاسیون باعث پایین آوردن هزینه کل آن می‌شود. از این‌رو دیواره دنیتریفیکاسیون با توجه به مزایای آن در بسیاری از کشورها مورد استفاده قرار گرفته است. برای طراحی مطمئن یک دیواره دنیتریفیکاسیون نیاز به اطلاعات دقیقی است که مدل‌سازی‌های گوناگون عددی و مطالعات آزمایشگاهی می‌تواند درحصول این اطلاعات کمک کننده باشد. یکی از مسائل مهمی که در مورد این روش وجود دارد طول عمر دیواره دنیتریفیکاسیون است. ایجاد رسوب، گرفتگی منافذ و کاهش توان واکنش از عواملی است که طول عمر این دیواره را تحت‌تاثیر قرار می‌دهد. یافتن روش‌هایی مقرون به‌صرفه برای احیای این دیواره از جمله موضوعاتی است که می‌تواند مورد توجه قرار گیرد. از آن‌جایی که در ایران نیز، آب زیرزمینی از ارزش بخصوصی برخوردار است می‌توان از روش دیواره دنیتریفیکاسیون برای حذف آلودگی نیتراتی آب زیرزمینی استفاده کرد.

۱۰- پی‌نوشت‌ها

1- Softwood
2- Brewer's spent grain
3- Olive pomace
4- Continuous
5- Funnel and Gate
6- Column test
7- Batch test
8- High Pressure Jetting
9- Deep Soil Mixing
10- Hydraulic fracturing
11- Compliance monitoring
12- Performance monitoring

۱۱- مراجع

تنگسیر، س.، (۱۳۹۶)، "تأثیر شوری آب آبیاری بر عملکرد دیوار دنیتریفیکاسیون کربنی در حذف نیترات زهاب زهکش‌های زیرزمینی"، پایان‌نامه دکتری، گروه علوم مهندسی آب، دانشگاه شهید چمران اهواز، ایران.

خواهشی، ش.، دودانگه، ا.، و سعیدی، م.، (۱۳۹۱)، "استفاده از تکنولوژی دیواره واکنش‌دهنده نفوذپذیردر تصفیه کروم شش ظرفیتی و نیترات از آب"، *ششمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط‌زیست*، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران، تهران.

شبیه‌زاده، آ.، (۱۳۹۵)، "رفع آلودگی خاک‌های آلوده با استفاده از مانع تراوای واکنش‌پذیر کربن فعال"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته

مهندسی عمران-محیط زیست، دانشکده فنی و مهندسی، موسسه آموزش عالی عمران و توسعه (غیرانتفاعی-غیردولتی).

قائمی‌نیا، م.، (۱۳۹۵)، "کارایی موانع واکنش‌دهنده نفوذپذیر (PRB) در حذف نیترات از آب‌های زیرزمینی"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی عمران-محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس.

هاشمی، س.ا.، (۱۳۹۵)، "بررسی حذف نیترات از زه‌آب اراضی شالیزاری مازنداران توسط فیلترهای زیستی"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی آب، دانشکده مهندسی زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری.

Araujo, R., Castro, A.C.M., Baptista, J.S., and Fiuza, A., (2016), "Nanosized iron based permeable reactive barriers for nitrate removal–Systematic review", *Physics and Chemistry of the Earth*, Parts A/B/C, 94, 29-34.

Ashok, V., and Hait, S., (2015), "Remediation of nitrate-contaminated water by solid-phase denitrification process, A review", *Environmental Science and Pollution Research*, 22(11), 8075-8093.

Barkle, G.F., Schipper, L.A., Burgess, C.P., and Painter, B.D., (2008), "In situ mixing of organic matter decreases hydraulic conductivity of denitrification walls in sand aquifers", *Groundwater Monitoring and Remediation*, 28(1), 57-64.

Barrier, P.R., and Table, W., (1998), *Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation*, EPA/600/R.98/125, September.

Benner, S.G., Blowes, D.W., and Molson, J.W.H., (2001), "Modeling preferential flow in reactive barriers: Implications for performance and design", *Groundwater*, 39(3), 371-379.

Benyoucef, N., Cheikh, A., Drouiche, N., Lounici, H., Mameri, N., and Abdi, N., (2013), "Denitrification of groundwater using Brewer's spent grain as biofilter media", *Ecological Engineering*, 52, 70-74.

Capodici, M., Morici, C., and Viviani, G., (2014), "Batch test evaluation of four organic substrates suitable for biological groundwater denitrification", *Chemical Engineering*, 38(3), 43-48.

Carey, M.A., Fretwell, B.A., Mosley, N.G., and Smith, J.W.N., (2002), "Guidance on the use of permeable reactive barriers for remediating contaminated groundwater", *National Groundwater and Contaminated Land Centre Report NC*, 1, p. 51.

Cheng, I.F., Muftikian, R., Fernando, Q., and Korte, N., (1997), "Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron", Chemosphere, 35(11), 2689-2695.

Della Rocca, C., Belgiorno, V. and Meriç, S., (2007), "Overview of in-situ applicable nitrate removal processes", *Desalination*, 204(1-3), 46-62.

Elgood, Z., Robertson, W.D., Schiff, S.L., and Elgood, R., (2010), "Nitrate removal and greenhouse gas production in a stream-bed denitrifying bioreactor", *Ecological Engineering*, 36(11), 1575-1580.

Erto, A., Lancia, A., Bortone, I., Di Nardo, A., Di Natale, M., and Musmarra, D., (2011), "A procedure to design a Permeable Adsorptive Barrier (PAB) for contaminated groundwater remediation", *Journal of Environmental Management*, 92(1), 23-30.

Francis, G.S., and Haynes, R.J., (1991), "The leaching and chemical transformations of surface-applied urea under flood irrigation", *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 28(2), 139-146.

Gibert, O., Pomierny, S., Rowe, I., and Kalin, R.M., (2008), "Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in a denitrification permeable reactive barrier (PRB)", *Bioresource Technology*, 99(16), 7587-7596.

Gillham, R.W., Vogan, J., Gui, L., Duchene, M., and Son, J., (2010), "Iron barrier walls for chlorinated solvent remediation", In: In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes (pp. 537-571), Springer, New York, NY.

Hashemi, S.E., Heidarpour, M., and Mostafazadeh-Fard, B., (2011), "Nitrate removal using different carbon substrates in a laboratory model", *Water Science and Technology*, 63(11), 2700-2706.

Hatt, B.E., Siriwardene, N., Deletic, A., and Fletcher, T.D., (2006), "Filter media for stormwater treatment and recycling: The influence of hydraulic properties of flow on pollutant removal", *Water Science and Technology*, 54(6-7), 263-271.

Healy, M.G., Rodgers, M., and Mulqueen, J., (2006), "Denitrification of a nitrate-rich synthetic wastewater using various wood-based media materials", *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 41(5), 779-788.

Henry, B.M., Perlmutter, M.W., and Downey, D.C., (2009), "Permeable organic biowalls for remediation of perchlorate in groundwater", In: In Situ Bioremediation of Perchlorate in Groundwater (pp. 177-197), Springer, New York, NY.

Higgins, M.R., and Olson, T.M., (2009), "Life-cycle case study comparison of permeable reactive barrier versus pump-and-treat remediation", *Environmental Science and Technology*, 43(24), 9432-9438.

Hosseini, S.M., Ataie Ashtiani, B., and Kholghi, M., (2011), "Bench-scaled Nano-Fe0 permeable reactive barrier for nitrate removal", *Groundwater Monitoring and Remediation*, 31(4), 82-94.

Huang, G., Huang, Y., Hu, H., Liu, F., Zhang, Y., and Deng, R., (2015), "Remediation of nitrate–nitrogen contaminated groundwater using a pilot-scale two-layer heterotrophic–autotrophic denitrification permeable reactive barrier with spongy iron/pine bark", *Chemosphere*, 130, 8-16.

Huang, Y.H., and Zhang, T.C., (2004), "Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder", *Water Research*, 38(11), 2631-2642.

Jackson, W.A., Asmussen, L.E., Hauser, E.W., and White, A.W., (1973), "Nitrate in surface and subsurface flow from a small agricultural watershed", *Journal of Environmental Quality*, 2(4), 480-482.

Jafari, S.J., Moussavi, G., and Yaghmaeian, K., (2015), "High-rate biological denitrification in the cyclic rotating-bed biological reactor: effect of, nitrate concentration and salinity and the phylogenetic analysis of denitrifiers", *Bioresource Technology*, 197, 482-488.

Jaynes, D.B., Kaspar, T.C., Moorman, T.B., and Parkin, T.B., (2008), "In situ bioreactors and deep drain-pipe installation to reduce nitrate losses in artificially drained fields", *Journal of Environmental Quality*, 37(2), 429-436.

Jirasko, D., Vanicek, I., (2008), "Permeable Reactive Barrier (PRB) and its influence on groundwater regime", Czech Technical University in Prague, Prague, Czech Republic, Construction on brownfields, 145-154.

King, A., Jensen, V., Fogg, G.E., and Harter, T., (2012), "Groundwater remediation and management for nitrate", Technical Report 5 in: Addressing Nitrate in California's Drinking Water with a Focus on Tulare Lake Basin and Salinas Valley Groundwater, Report for the State Water Resources Control Board Report to the Legislature, Center for Watershed Sciences, University of California, Davis.

Kunke, J., Bonsall, J., Coughlan, A., Ken Foreman, C.

Robertson, W.D., Ptacek, C.J., and Brown, S.J., (2007), "Aquifer nitrate and perchlorate remediation using a wood particle layer", *Groundwater Monitoring and Remediation*, 27, 85-95.

Robertson, W.D., Vogan, J.L., and Lombardo, P.S., (2008), "Nitrate removal rates in a 15-year-old Permeable Reactive Barrier treating septic system nitrate", *Groundwater Monitoring and Remediation*, 28(3), 65-72.

Robertson, W.D., Yeung, N., VanDriel, P.W., and Lombardo, P.S., (2005), "High-permeability layers for remediation of groundwater; go wide, not deep", *Groundwater*, 43(4), 574-581.

Schipper, L., and Vojvodić-Vuković, M., (1998), "Nitrate removal from groundwater using a denitrification wall amended with sawdust: field trial", *Journal of Environmental Quality*, 27(3), 664-668.

Schipper, L.A., and Vojvodić-Vuković, M., (2000), "Nitrate removal from groundwater and denitrification rates in a porous treatment wall amended with sawdust", *Ecological Engineering*, 14(3), 269-278.

Schipper, L.A., and Vojvodić-Vuković, M., (2001), "Five years of nitrate removal, denitrification and carbon dynamics in a denitrification wall", *Water Research*, 35(14), 3473-3477.

Schipper, L.A., Barkle, G.F., Burgess, C.P., and Vojvodic-Vukovic, M., (2001), "Denitrification walls: Successes and limitations", In: *AGU Spring Meeting Abstracts*.

Schipper, L.A., Barkle, G.F., Hadfield, J.C., Vojvodic-Vukovic, M., and Burgess, C.P., (2004), "Hydraulic constraints on the performance of a groundwater denitrification wall for nitrate removal from shallow groundwater", *Journal of Contaminant Hydrology*, 69(3), 263-279.

Schipper, L.A., Robertson, W.D., Gold, A.J., Jaynes, D.B., and Cameron, S.C., (2010), "Denitrifying bioreactors: An approach for reducing nitrate loads to receiving waters", *Ecological Engineering*, 36(11), 1532-1543.

Schmidt, C.A., and Clark, M.W., (2012), "Efficacy of a denitrification wall to treat continuously high nitrate loads", *Ecological Engineering*, 42, 203-211.

Smith, J.W.N., Boshoff, G., and Bone, B.D., (2003), "Good practice guidance on permeable reactive barriers for remediating polluted groundwater, and a review of their use in the UK", *Land Contamination and Reclamation*, 11(4), 411-418.

Soejima, T., Itoh, M., and Imamura, S., (2002) "In situ remediation of nitrate-contaminated ground water using a Permeable Reactive Barrier", In *Proceedings of the Fourth International Congress on Environmental Geotechnics*, pp. 811-816.

Tesoriero, A.J., and Voss, F.D., (1997), "Predicting the probability of elevated nitrate concentrations in the Puget Sound Basin: Implications for aquifer susceptibility and vulnerability", *Groundwater*, 35(6), 1029-1039.

Thiruvenkatachari, R., Vigneswaran, S., and Naidu, R., (2008), "Permeable Reactive Barrier for groundwater remediation", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14(2), 145-156.

Van Rijn, J., Tal, Y., and Schreier, H.J., (2006), "Denitrification in recirculating systems: theory and applications", *Aquacultural Engineering*, 34(3), 364-376.

Zhang, J., Hao, C., Feng, C., Hao, H., Zhang, B. and Lei, Z., (2015), "Effect of phosphate rock on denitrification in a nitrate-polluted groundwater remediation system", *Desalination and Water Treatment*, 54(1), 265-274.

(2008), "The fate of nitrate entering a NITREXTM Permeable Reactive Barrier", Semester in Environmental Science Independent Project, Ecosystem Center, Marine Biological Laboratory, Woods Hole, Massachusetts, USA., pp.1-22.

Li, R., Feng, C., Chen, N., Zhang, B., Hao, C., Peng, T., and Zhu, X., (2014), A bench-scale denitrification wall for simulating the in-situ treatment of nitrate-contaminated groundwater", *Ecological Engineering*, 73, 536-544.

Li, R., Feng, C., Xi, B., Chen, N., Jiang, Y., Zhao, Y., and Zhao, B., (2017), "Nitrate removal efficiency of a mixotrophic denitrification wall for nitrate-polluted groundwater in situ remediation", *Ecological Engineering*, 106, 523-531.

Li, T., Li, W., Feng, C., and Hu, W., (2017) "In-situ biological denitrification using pretreated maize stalks as carbon source for nitrate-contaminated groundwater remediation", *Water Science and Technology: Water Supply*, 17(1), 1-9.

Long, L.M., Schipper, L.A., and Bruesewitz, D.A., (2011), "Long-term nitrate removal in a denitrification wall", *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 140(3), 514-520.

Madzin, Z., Faradiella, S.M., and Nurjaliah, S., (2016), "Passive in situ remediation using permeable reactive barrier for groundwater treatment", *Pertanika Journal of Scholarly Research Reviews*, 2(2), 1-11.

Naftz, D., Morrison, S.J., Fuller, C.C., and Davis, J.A., (Eds.), (2002), *Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers: Applications to radionuclides, trace metals, and nutrients*, Academic Press.

Obiri-Nyarko, F., Grajales-Mesa, S.J., and Malina, G., (2014), "An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation", *Chemosphere*, 111, 243-259.

Ott, N., (2000), *Permeable reactive barriers for inorganics*, USEPA, Washington DC.

Ovez, B., Ozgen, S., and Yuksel, M., (2006), "Biological denitrification in drinking water using Glycyrrhiza glabra and Arunda donax as the carbon source", *Process Biochemistry*, 41(7), 1539-1544.

Perry, S., (2008), "Treating nitrate and perchlorate the natural way using Permeable Reactive Barriers", *Washington State Department of Health, AWWA WQTC Conference Proceedings.*

Powell, R.M., Puls, R.W., Blowes, D.W., Gillham, R.W., and Schultz, D., (1998), "Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation", National Service Center for Environmental Publications (NSCEP), pp.1-102.

Puls, R.W., (2006), "Long-term performance of Permeable Reactive Barriers: Lessons learned on design, contaminant treatment, longevity, performance Mmonitoring and cost: An overview", In: *Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation*, pp. 221-229, Springer, Dordrecht.

Rivett, M.O., Buss, S.R., Morgan, P., Smith, J.W., and Bemment, C.D., (2008), "Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes", *Water Research*, 42(16), 4215-4232.

Robertson, W.D., and Cherry, J.A., (1995), "In situ denitrification of septic-system nitrate using reactive porous media barriers: field trials", *Groundwater*, 33(1), 99-111.

Robertson, W.D., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., and Cherry, J.A., (2000), "Long-term performance of in situ reactive barriers for nitrate remediation", *Groundwater*, 38(5), 689-695.