

## Comparison of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{NaOH}$ on Hexavalent Chromium removal in drinking water treatment

R. Heydarzadeh<sup>1\*</sup>, M. Mohtasham<sup>2</sup>

1- Master of Environmental Engineering, Academic Member of Birjand University of Technology, Birjand, Iran.  
2- Msc in Water Resources Engineering, Khorasan South Province Water and Wastwater Authority, Iran.  
\*(Corresponding Author Email: heydarzadeh\_reza@yahoo.com)  
Received: 16-7-2014  
Accepted: 19-2-2015

## مقایسه اثر محلول شیرآهک و سود در حذف آلاینده کروم شش ظرفیتی از آب

رضا حیدرزاده<sup>۱\*</sup>، محسن محتشم<sup>۲</sup>

۱- کارشناس ارشد مهندسی عمران محیط زیست، عضو هیئت علمی دانشگاه صنعتی بیرجند.  
۲- کارشناس ارشد مهندسی منابع آب، شرکت آب و فاضلاب خراسان جنوبی.  
\*(نویسنده مسئول، (E-Mail: heydarzadeh\_reza@yahoo.com)  
تاریخ دریافت: ۹۳/۴/۲۵  
تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۳۰

### Abstract

In parts of desert regions in our country, groundwater is the only source of fresh water and due to geological formation, the concentration of hexavalent chromium in groundwater will reach beyond the allowed limits. Furthermore, previous studies showed that hexavalent chromium is a cancerous substance for humans and toxic for other organisms. In this study the removal of hexavalent chromium from drinking water using reclamation method which turns hexavalent chromium into Cr(III) using Fe(II) as a function of pH and amount of Fe(II) injection were investigated. The removal of hexavalent chromium (Cr(VI)) from drinking water using Fe(II) increased at pH 7.8-8.15, then any increase or decrease in pH led to decrease in the efficiency of hexavalent chromium removal. The pH adjustments were done by adding  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Solution and 0.1N NaOH. Results Showed that Cr(VI) reduction will be higher if we use  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution for pH adjustment instead of 0.1N NaOH. Not only  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution improves the Cr(VI) removal efficiency but also it increases the final turbidity of water and it should be noticed in drinking purposes. On the other hand,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution can be used because of its safety and lower cost.

**Keywords:** hexavalent Chromium removal, pH adjustment, reclamation,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ , water treatment.

### چکیده

در برخی از مناطق کویری کشورمان آب زیرزمینی تنها منبع تأمین آب شرب می‌باشد و به دلیل ساختار زمین‌شناسی، غلظت کروم شش ظرفیتی در آب زیرزمینی آن مناطق از حداکثر مجاز بیشتر است. از طرفی بسیاری از مطالعات گذشته نشان داده‌اند که کروم شش ظرفیتی یک عنصر ایجاد کننده سرطان در انسان است و بر روی سایر ارگانیزم‌ها نیز اثر سمی دارد. در این مطالعه حذف کروم شش ظرفیتی از آب شرب به روش احیاء به کروم سه ظرفیتی با استفاده از یون آهن دو ظرفیتی به عنوان تابعی از pH و مقدار تزریق آهن دو ظرفیتی در آزمایشات ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفته است. حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از یون آهن دو ظرفیتی در محدوده  $7/8 < \text{pH} < 8/15$  افزایش یافته و سپس هر گونه افزایش یا کاهش pH منجر به کاهش راندمان حذف کروم شش ظرفیت می‌گردد. تنظیم pH بوسیله افزودن محلول شیرآهک و سود 0/1 نرمال انجام شد و نتایج بدست آمده نشان داد که چنانچه برای تنظیم pH از محلول شیرآهک بجای سود استفاده شود، احیاء کروم شش ظرفیتی بیشتر خواهد بود. علاوه بر افزایش راندمان حذف کروم شش ظرفیتی، استفاده از محلول شیرآهک جهت تنظیم pH موجب افزایش کدورت نهایی آب نیز می‌گردد. این نکته باید در فرآیندهای تصفیه آب جهت مصارف شرب مدنظر قرار گیرد، اما به دلیل کم خطر بودن و هزینه کمتر، استفاده از محلول شیرآهک به جای سود می‌تواند مدنظر قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** حذف کروم شش ظرفیتی، تنظیم pH، احیاء، شیرآهک، فرسولفات، تصفیه آب.

متحرک هستند. از طرف دیگر در شرایط قلیایی تا اسیدی ضعیف کروم سه ظرفیتی می‌تواند به شکل  $Cr(OH)_3$  یا  $Fe_xCr_{1-x}(OH)_3$  ته‌نشین گردد (Fei و همکاران، ۲۰۰۳).

یون‌های کرومات می‌توانند توسط اکسیدهای آهن، آلومینیوم، منگنز، مواد معدنی رسی، خاک‌های طبیعی و کلئیدها جذب شوند. جذب کروم شش ظرفیتی یک واکنش ترکیبی سطحی است که بین یون‌های کرومات آبی از یک طرف و مکان‌های ویژه سطحی هیدروکسیل از طرف دیگر انجام می‌پذیرد. هر واحد ترکیب سطحی کروم شش ظرفیتی می‌تواند ۳ الی ۴ مکان سطح هیدروکسیل را پوشش دهد. این واکنش ترکیبی وابسته به pH است و در غلظت‌های کم کروم شش ظرفیتی، جذب کروم با کاهش pH افزایش پیدا می‌کند (Davis و همکاران، ۱۹۸۰؛ Bloon و همکاران، ۱۹۸۱). با توجه به حلالیت کم کروم در محدوده pH بین ۷ و ۸ می‌توان از این خاصیت و خواص جذب، انعقاد، فیلتراسیون و ...، کروم را از آب و پساب حذف نمود. روش‌های ذیل به طور معمول برای تصفیه آب‌های حاوی کروم و آلاینده‌های غیرآلی دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرند.

– احیاء و ترسیب

– تعویض یونی

– اسمز معکوس و سایر فعالیت‌های غشایی

– انعقاد با آهنک و جذب توسط کربن یا فیلتراسیون

– تخلیص با مواد حلال

– تبخیر و بازیافت الکترولیتی

– رسوب دادن شیمیایی و یا انعقاد با مواد شیمیایی

– روش‌های بیولوژیکی

در جدول (۱) کارایی فرآیندهای مختلف در حذف کروم از آب مقایسه شده است.

بسیاری از مطالعات گذشته نشان داده‌اند که کروم شش ظرفیتی<sup>۱</sup> یک عنصر ایجاد کننده سرطان در انسان است و بر روی سایر ارگانیزم‌ها نیز اثر سمی دارد، اما کروم سه ظرفیتی<sup>۲</sup> که شکل احیا شده کروم شش ظرفیتی است، برای سلامت انسان و حیوانات مورد نیاز می‌باشد (Gaughofer و همکاران، ۱۹۹۱). در طبیعت کروم شش ظرفیتی به صورت کاتیون‌های محلول در آب و خاک یافت می‌شود و می‌تواند به کروم سه ظرفیتی که اثر سمی کمتری دارد احیاء گردد. کروم سه ظرفیتی که می‌تواند در محیط‌های آبی به صورت محلول یا غیرمحلول باشد، قابلیت جابه جایی آن ۱۰۰ بار از کروم شش ظرفیتی کمتر است. کروم شش ظرفیتی می‌تواند در بدن انسان به آسانی به کروم پنج ظرفیتی<sup>۳</sup> احیاء گردد و شکل احیاء شده آن می‌تواند در بافت‌های بدن نفوذ و تجمع نماید و موجب رشد سرطانی سلول‌ها گردد (Kim و همکاران، ۲۰۰۲).

کروم شش ظرفیتی معمولاً در طبیعت به صورت یون کرومات<sup>۴</sup> وجود دارد. همه ساله در سراسر جهان صنایع مختلفی مانند چرم‌سازی، آبکاری فلزات و ... حدود ۲۳۹ هزار تن کرومات را در محیط زیست تخلیه می‌کنند. علاوه بر این در بسیاری از مناطق جهان ساختار زمین‌شناسی محل، حاوی کرومات و دیگر اشکال کروم شش ظرفیتی می‌باشد. کروم شش ظرفیتی تخلیه شده توسط صنایع و نیز ناشی از ساختار زمین‌شناسی زمین می‌تواند به آسانی به محیط‌های آبی نفوذ نموده و آب‌های طبیعی و اکوسیستم‌های موجود را آلوده نماید (Kim و همکاران، ۲۰۰۲).

در شرایط قلیایی تا اسیدی ضعیف، بسیاری از خاک‌ها کرومات، بی‌کرومات<sup>۵</sup> و دی‌کرومات<sup>۶</sup> را که حاوی کروم شش ظرفیتی هستند بطور موثر جذب نمی‌کنند و این مواد در محیط‌های زیرزمینی بسیار

جدول ۱- کارایی فرآیندهای مختلف در حذف کروم از آب

جذب			اکسیداسیون شیمیایی گندزدایی	فرآیندهای غشایی			تبادل یونی		سختی‌گیری با آهنک	انعقاد، ته‌نشینی و فیلتراسیون	هوادهی و زدایش با هوا	فرآیند نوع کروم
آلومیناتی فعال	پودر کربن فعال	گرانول کربن فعال		کروم‌زدایی	فیلتراسیون	اسمز معکوس	کاتیونی	آنیونی				
ضعیف	متوسط	متوسط تا خوب	متوسط	عالی	*	عالی	عالی	ضعیف	خوب تا عالی	خوب تا عالی	ضعیف	۳ ظرفیتی
ضعیف	متوسط	متوسط تا خوب	ضعیف	خوب تا عالی	*	خوب تا عالی	ضعیف	عالی	ضعیف	ضعیف	ضعیف	۶ ظرفیتی

ضعیف (حذف به میزان صفر تا ۲۰ درصد)، متوسط (حذف به میزان ۲۰ تا ۶۰ درصد)، خوب (حذف به میزان ۶۰ تا ۹۰ درصد)،

عالی (حذف میزان ۹۰ تا ۱۰۰ درصد)، \* غیرقابل اجرا / اطلاعات ناکافی

یکی از روش‌های نوین حذف کروم شش ظرفیتی، استفاده از نانو ذرات آهن می‌باشد که با جذب Cr(VI) روی آن‌ها و احیاء به Cr(III) صورت می‌پذیرد. در این روش راندمان حذف بدست آمده برای نانو ذرات، بالاتر از راندمان حذف برای براده آهن می‌باشد و احیاء Cr(VI) روی نانو ذرات، ۴/۸ برابر بیشتر از مقدار هم‌وزن آن از براده آهن بدست می‌آید (Sharma و همکاران، ۲۰۰۹). بسیاری از تکنیک‌های حذف کروم شش ظرفیتی شامل احیاء Cr(VI) به Cr(III) و به دنبال آن، ته‌نشینی هیدروکسیدهای Cr(III) می‌باشد. بعضی از احیاءکننده‌های بسیار مؤثر آهن فرو یا دوظرفیتی<sup>۷</sup> و پلی‌سولفیدکلسیم<sup>۸</sup> (Wazne و همکاران، ۲۰۰۷) و دی تیونیت سدیم<sup>۹</sup> (Ludwig، ۲۰۰۵) می‌باشد.

استفاده از آهن فرو جهت حذف کروم شش ظرفیتی به وسیله احیاء به کروم سه ظرفیتی و سپس ته‌نشین‌سازی آن، قبلاً به خوبی مورد مطالعه قرار گرفته است. در فرآیند احیاء، کروم شش ظرفیتی به وسیله یون آهن دوظرفیتی به کروم سه ظرفیتی احیاء می‌گردد و یون آهن دوظرفیتی به آهن سه ظرفیتی<sup>۱۰</sup> اکسید می‌شود و به سرعت تشکیل هیدروکسید آهن سه ظرفیتی می‌دهد.

سینتیک واکنش کرومات با یون‌های آهن فرو در گذشته مورد اندازه‌گیری قرار گرفته است. نتایج مطالعه مذکور نشانگر کاهش قابل ملاحظه غلظت کرومات و نرخ واکنش درجه ۲ و معادل  $K=55.2$  ( $M^{-1}S^{-1}$ ) برای احیاء کروم شش ظرفیتی می‌باشد. غلظت کروم شش ظرفیتی باقیمانده در محلول با افزایش نسبت آهن فرو به کرومات کاهش می‌یابد و بیانگر یک واکنش غیر استکیومتری به دلیل اکسیداسیون و pH قلیایی ضعیف محلول می‌باشد (Kim و

همکاران، ۲۰۰۲).

در مطالعه‌ای دیگر شکست ایزوتوپ کروم در حین احیاء Cr(VI) به وسیله Fe(II) محلول در محدوده‌های دما و pH محیط بررسی شده است. همچنین آشکارسازی Cr به وسیله Fe(II) در محیط‌های طبیعی به طرز متفاوتی از تجربیات قبلی احیاء Cr(VI) توسط Fe(II) مورد بررسی قرار گرفت (Dossing و همکاران، ۲۰۱۱). بعد از فرآیند احیاء، کروم سه ظرفیتی می‌تواند جذب گردد یا به صورت همزمان با هیدروکسید آهن ته‌نشین گردد (Guan و همکاران، ۲۰۱۱).

مواد آلی و غیرآلی موجود در آب می‌توانند با کروم سه ظرفیتی ترکیبات پیچیده‌ای تشکیل دهند که منجر به حلالیت بیشتر آن گردند. ثابت شده است که در غلظت‌های بالا، کروم سه ظرفیتی اثرات منفی بدی بر موجودات زنده دارد. به عنوان مثال، مقادیر زیاد Cr(III) می‌تواند منجر به آسیب دیدن DNA سلول‌ها شده و یا برخی نارسایی‌های تنفسی ایجاد نماید (Eastmond و همکاران، ۲۰۰۸). اکسیدکننده‌های طبیعی و گندزداها مانند کلر که اکسیدکننده‌های قوی هستند، می‌توانند ترکیبات پیچیده کروم سه ظرفیتی را مجدداً به کروم شش ظرفیتی اکسید کنند. بنابراین برای داشتن یک راندمان بالای حذف کروم، حذف هر دو یون شش ظرفیتی و سه ظرفیتی ضروری است (Guan و همکاران، ۲۰۱۱).

هدف از این مطالعه بررسی اثر نوع ماده تنظیم‌کننده pH در حذف کروم شش ظرفیتی از آب، با استفاده از احیاء به کروم سه ظرفیتی به وسیله یون آهن دوظرفیتی به عنوان تابعی از pH و مقدار تزریق یون آهن دوظرفیتی است. در این مطالعه تنظیم pH با استفاده از محلول شیرآهک<sup>۱۱</sup> و سود ۰/۱ نرمال<sup>۱۲</sup> انجام شده است.

## مواد و روش‌ها

### منطقه مورد مطالعه

در برخی از مناطق کویری کشورمان آب زیرزمینی تنها منبع تأمین آب شرب می‌باشد و به دلیل ساختار زمین‌شناسی، غلظت کروم شش ظرفیتی در آب زیرزمینی آن مناطق از حداکثر مجاز بیشتر می‌باشد. بر اساس استاندارد سازمان بهداشت جهانی، حداکثر مجاز کروم شش ظرفیتی در آب شرب 0.05mg/l اعلام شده است (WHO، ۲۰۱۱). در دشت بیرجند نیز به دلیل تغذیه دشت از تشکیلات افیولیتی ارتفاعات واقع در جنوب دشت، در برخی قسمت‌ها، آب زیرزمینی آلوده به کروم شش ظرفیتی با مقادیر بیشتر از حداکثر مجاز است و در صورت نیاز به استفاده از آن جهت مصارف شرب و بهداشت، تصفیه و حذف کروم شش ظرفیتی ضروری می‌باشد. این آزمایش بر روی آب یکی از چاه‌های دشت بیرجند که غلظت کروم شش ظرفیتی در آن 0.07mg/l بوده انجام شده است.

### مواد شیمیایی و وسایل

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایشات با درجه خلوص بالا و کلیه محلول‌ها با استفاده از آب مقطر تهیه شدند. محلول سولفات فرو برای هر سری از آزمایشات به صورت تازه با استفاده از پودر  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  با درجه خلوص ۵۵٪ تهیه گردید. pH نمونه‌ها با استفاده از محلول شیر آهک تهیه شده از پودر آهک با درجه خلوص ۹۶٪ و همچنین سود ۰/۱ نرمال تنظیم گردید.

### روش کار

آزمایشات به طور ناپیوسته و بر روی نمونه‌های یک لیتری آب زیرزمینی با غلظت کروم شش ظرفیتی برابر با 0.07mg/l انجام شده است. pH نمونه‌ها با استفاده از محلول شیر آهک و سود ۰/۱ نرمال تا مقدار مورد نظر تنظیم گردید. برای بررسی مقدار حذف کروم شش ظرفیتی، مقادیر مختلفی از سولفات فرو که از ۱ تا ۶ میلی‌گرم متغیر بود، جهت انجام واکنش به نمونه‌های آب حاوی کروم شش ظرفیتی با pH تنظیم شده اضافه گردید. به منظور ایجاد اختلاط لازم، نمونه‌ها

به وسیله‌ی یک همزن با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه مخلوط گردیدند. تمام آزمایشات در در یک حمام آب با دمای ثابت ۲۰ C° انجام شدند. در پایان هر آزمایش، غلظت کروم شش ظرفیتی با استفاده از روش رنگ‌سنجی تعیین گردید. در این آزمایش یک نمونه ۲۵ میلی‌لیتری از آب با ۰/۵ میلی‌لیتر محلول ۱/۵ دی‌فنیل کار بازاید<sup>۱۳</sup> (که از حل کردن ۲۵۰ میلی‌گرم DPC در ۵۰ میلی‌لیتر استون و افزودن ۱ تا ۲ قطره اسید نیتریک غلیظ<sup>۱۴</sup> جهت رساندن pH به ۱±۰/۳ بدست می‌آید) مخلوط می‌گردد. جهت مشخص شدن کامل رنگ، ۵ دقیقه به نمونه زمان داده می‌شود. جذب رنگ آن در طول موج ۵۴۰ نانومتر به وسیله اسپکترومتر مدل GENESYS100UV اندازه‌گیری شد (Franson, ۱۹۸۹). همچنین pH و کدورت نهایی هر نمونه نیز اندازه‌گیری شد. قدرت کروم شش ظرفیتی در اکسید کردن از اکسیژن بیشتر است.

## نتایج و بحث

### – استفاده از محلول شیر آهک به عنوان محلول تنظیم کننده pH در احیا کروم شش ظرفیتی به وسیله آهن دوظرفیتی

راندمان حذف کروم شش ظرفیتی بوسیله آهن دوظرفیتی در محدوده ۷/۷ < pH < ۸/۱۵ به وسیله مقادیر مختلف آهن دوظرفیتی بررسی شد. در شکل (۱) راندمان حذف کروم شش ظرفیتی و تغییرات کدورت با افزایش pH به وسیله محلول شیرآهک در مقادیر مختلف تزریق Fe(II) نشان داده شده است. با توجه به شکل، حداکثر حذف کروم در محدوده ۷/۸ ≤ pH ≤ ۷/۹ می‌باشد. افزایش بیشتر pH به وسیله افزایش محلول شیرآهک منجر به کاهش راندمان حذف کروم شش ظرفیتی و از سوی دیگر افزایش کدورت نهایی شده است. حذف کروم به شدت به pH و مقدار تزریق آهن دوظرفیتی

در pH ≥ ۸ و در حضور اکسیژن محلول، آهن دوظرفیتی، کروم شش ظرفیتی را خیلی سریع احیاء می‌کند (Fendorf و Li, ۱۹۹۶). اما در محدوده pH < ۱۰ اکسیژن محلول خیلی سریع آهن دوظرفیتی Fe(II) را اکسید می‌کند (Stumm و Morgan, ۱۹۹۶). از آنجا که تمام آزمایشات این مطالعه در محدوده pH ≥ ۸/۵ انجام شد، مقدار اکسیژن محلول<sup>۱۵</sup> اندازه‌گیری نشده است.

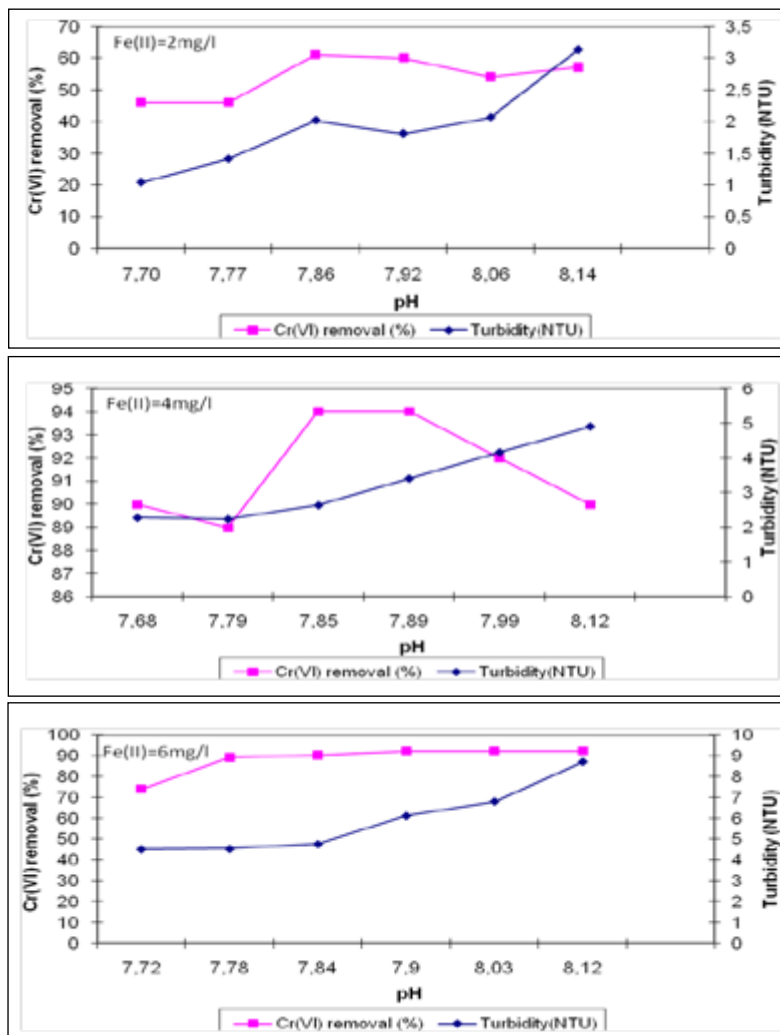
این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و بصورت ناپیوسته انجام شد و امکان اجرای آن به صورت پیوسته و جهت تصفیه آب شهر فراهم نشد؛ ولی می‌توان این روش را به صورت پیوسته و با تزریق شیر آهک جهت تنظیم pH و سپس تزریق محلول سولفات فرو جهت احیاء کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی در آب استحصالی از چاه انجام داد. بدیهی است که امکان وقوع برخی مشکلات در روش پیوسته وجود دارد که باید مورد بررسی و چاره اندیشی قرار گیرند.

وابسته است. نتایج مقایسه‌ای تغییرات راندمان حذف کروم شش ظرفیتی و تغییرات کدورت در مقادیر مختلف تزریق Fe(II) و pH های متفاوت در جدول (۲) آمده است. در مقادیر مختلف Fe(II) حذف کروم با افزایش pH به مقدار حداکثر خود می‌رسد و سپس با افزایش مجدد pH کاهش می‌یابد، زیرا کمترین حلالیت کروم در محدوده ۷ < pH < ۸ است و با افزایش pH به مقادیر بیش از ۸ حلالیت آن بیشتر و در نتیجه راندمان حذف آن کاهش می‌یابد. بیشترین راندمان حذف کروم شش ظرفیتی برابر ۶۰٪ در pH=۷/۸ و مقدار تزریق Fe(II) برابر ۲mg/l بدست می‌آید. در این شرایط کدورت نهایی حاصل برابر 2NTU است. در همان pH=۷/۸ و مقادیر تزریق Fe(II) برابر ۴ و ۶ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف کروم شش ظرفیتی به ترتیب برابر ۹۲٪ و ۹۰٪ و کدورت نهایی نیز به ترتیب 2.6NTU و 4.8NTU می‌باشد.

جدول ۲- راندمان حذف کروم شش ظرفیتی (%) و کدورت نهایی (NTU) با استفاده از مقادیر

مختلف آهن دوظرفیتی و محلول شیرآهک

کدورت نهایی (NTU)			راندمان حذف کروم شش ظرفیتی (%)			pH
مقدار تزریق Fe(II)			مقدار تزریق Fe(II)			
6mg/l	4mg/l	2mg/l	6mg/l	4mg/l	2mg/l	
۴/۵	۲/۲۷	۱/۰۴	۷۴	۹۰	۴۶	۷/۷۰
۴/۵۲	۲/۲۳	۱/۴۱	۸۹	۸۹	۴۶	۷/۷۸
۴/۷۵	۲/۶۳	۲/۰۲	۹۰	۹۴	۶۱	۷/۸۵
۶/۱	۳/۴	۱/۸۱	۹۲	۹۴	۶۰	۷/۹۰
۶/۸	۴/۱۶	۲/۰۷	۹۲	۹۲	۵۴	۸/۰۳
۸/۷	۴/۹	۳/۱۳	۹۲	۹۰	۵۷	۸/۱۳

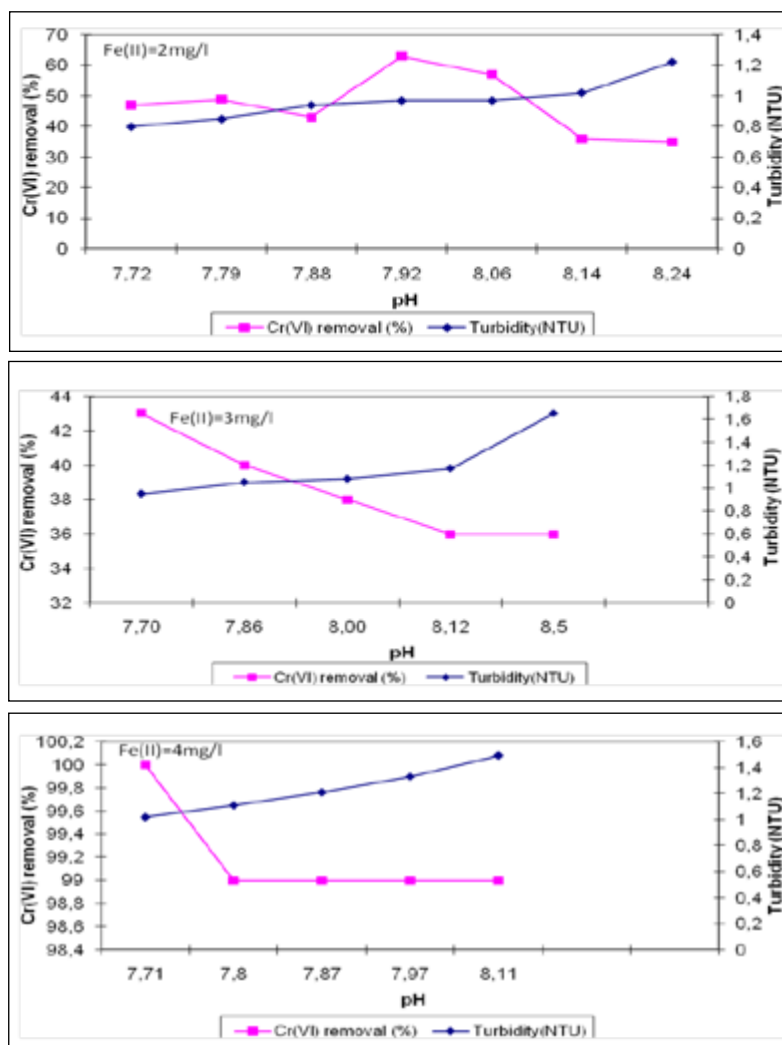


شکل ۱- راندمان حذف کروم شش ظرفیتی و کدورت نهایی در مقادیر مختلف تزریق آهن دوظرفیتی و استفاده از محلول شیرآهک

حذف Cr(VI) حداکثر برابر ۴۳٪ در  $pH = 7/7$  خواهد شد، هر گونه افزایش  $pH$  بیش از این مقدار منجر به کاهش راندمان حذف Cr(VI) و افزایش کدورت نهایی خواهد شد. همچنین برای تزریق Fe(II) به میزان 4mg/L، حداکثر راندمان حذف Cr(VI) را برابر ۹۹٪ در  $pH = 7/7$  نشان می‌دهد، کدورت نهایی نیز در این شرایط برابر 1NTU خواهد بود. در این مقدار تزریق Fe(II)، افزایش  $pH$  اثر قابل ملاحظه‌ای در حذف کروم شش ظرفیتی نداشته و فقط منجر به افزایش کدورت نهایی می‌شود. نتایج مقایسه‌ای تغییرات راندمان حذف کروم شش ظرفیتی و تغییرات کدورت در مقادیر مختلف تزریق Fe(II) و  $pH$ های متفاوت و سود ۰/۱ نرمال به عنوان محلول تنظیم‌کننده  $pH$  در جدول (۳) آمده است.

### استفاده از سود ۰/۱ نرمال به عنوان محلول تنظیم‌کننده $pH$ در احیاء کروم شش ظرفیتی به وسیله آهن دو ظرفیتی

راندمان حذف کروم شش ظرفیتی بوسیله آهن دوظرفیتی در محدوده  $7/7 < pH < 8/5$  و با استفاده از مقادیر مختلف تزریق Fe(II) نیز مورد آزمایش قرار گرفت. در شکل (۲) راندمان حذف کروم شش ظرفیتی و تغییرات کدورت با افزایش  $pH$  به وسیله سود ۰/۱ نرمال در مقادیر مختلف تزریق Fe(II) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل مشاهده می‌شود، حداکثر راندمان حذف کروم شش ظرفیتی در محدوده  $7/9 \leq pH \leq 8/5$  با استفاده از مقدار تزریق Fe(II) برابر 2mg/l برابر ۶۳٪ به دست می‌آید و کدورت نهایی متناظر برابر 1NTU می‌باشد. افزودن Fe(II) به میزان 3mg/l منجر به راندمان



شکل ۲- راندمان حذف کروم شش ظرفیتی و کدورت نهایی در مقادیر مختلف تزریق آهن دو ظرفیتی و استفاده از سود ۰/۱ نرمال

جدول ۳- راندمان حذف کروم شش ظرفیتی (%) و کدورت نهایی (NTU) با استفاده از مقادیر مختلف آهن دو ظرفیتی و سود ۰/۱ نرمال

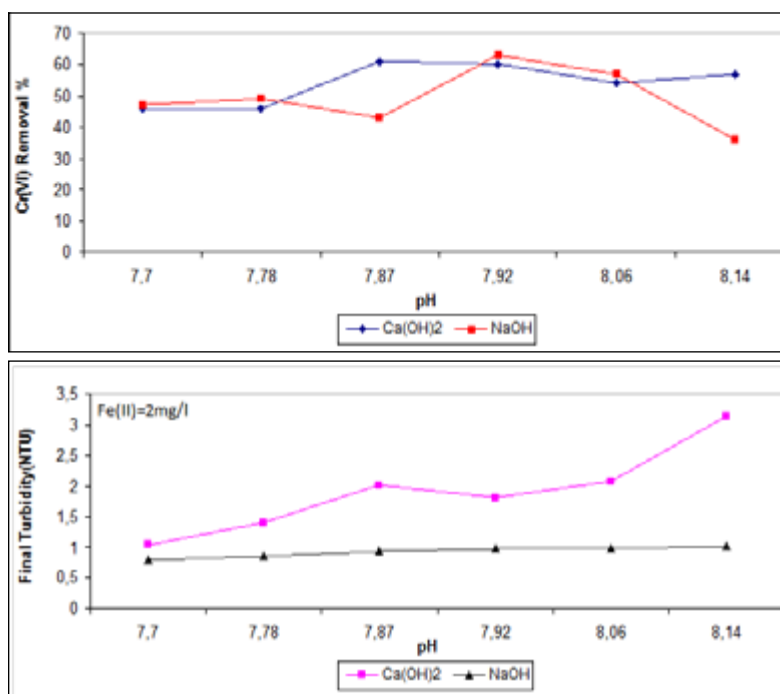
کدورت نهایی (NTU)			راندمان حذف کروم شش ظرفیتی (%)			pH
مقدار تزریق Fe(II)			مقدار تزریق Fe(II)			
4mg/l	3mg/l	2mg/l	4mg/l	3mg/l	2mg/l	
۱/۰۲	۰/۹۵	۰/۸	۱۰۰	۴۳	۴۷	۷/۷۱
۱/۲۱	۱/۰۵	۰/۹۴	۹۹	۴۰	۴۳	۷/۸۷
۱/۳۳	۱/۰۸	۰/۹۷	۹۹	۳۸	۶۳	۷/۹۶
۱/۴۹	۱/۱۷	۱/۰۲	۹۹	۳۶	۳۶	۸/۱۲
۲/۱۸	۱/۶۵	۱/۶	۹۹	۳۶	۷	۸/۵۰

### مقایسه استفاده از محلول شیرآهک و سود به عنوان محلول تنظیم کننده pH در راندمان حذف کروم شش ظرفیتی

همانگونه که در شکل‌های (۱) و (۲) دیده می‌شود، افزایش مقدار تزریق Fe(II) به 4mg/l و بیشتر منجر به افزایش راندمان حذف Cr(VI) تا بیش از ۹۰٪ خواهد شد. از سوی دیگر این مقادیر Fe(II) سبب افزایش کدورت نهایی به بالاتر از 2NTU می‌شود. بنابراین بهترین مقدار تزریق Fe(II) برای کاهش مقدار Cr(VI) به کمتر از حداکثر غلظت مجاز (0.05mg/l) و اجتناب از افزایش کدورت، 2mg/l می‌باشد. در شکل (۳) راندمان حذف Cr(VI) (الف) و کدورت نهایی پس از حذف Cr(VI) (ب) با استفاده از Fe(II) 2mg/l به عنوان ماده احیاء کننده در محدوده  $7/7 < pH < 8/15$  با استفاده از محلول شیرآهک و سود ۰/۱ نرمال به عنوان محلول‌های تنظیم کننده pH مقایسه شده است. همانگونه که در شکل (۳،الف) مشاهده می‌شود در محدوده  $7/8 \geq pH \geq 7/9$  و  $8/05 \geq pH \geq 8/14$  راندمان

حذف Cr(VI) برای هر دو محلول تنظیم کننده pH یکسان می‌باشد؛ اما در محدوده  $7/8 < pH < 7/9$  و  $8/05 < pH < 8/15$  استفاده از محلول شیرآهک به عنوان محلول تنظیم کننده pH راندمان بالاتری در حذف Cr(VI) نسبت به استفاده از سود به دست می‌دهد. در  $pH=7/9$  و  $pH=8/15$  این تفاوت راندمان حدود ۲۰٪ می‌باشد که مقدار قابل ملاحظه‌ای است. از طرفی در شکل (۳، ب) مشاهده می‌شود که در  $pH=8/15$  و با استفاده از محلول شیرآهک به عنوان محلول تنظیم کننده pH، حداکثر کدورت نهایی حدود 3NTU می‌باشد که این مقدار از حداکثر مقدار مجاز بر اساس استاندارد آب شرب ایران (به میزان 5NTU) کمتر است.

در نتیجه با توجه به شکل (۳، الف) حداکثر راندمان حذف Cr(VI) در حدود  $pH=7/9$  و با استفاده از محلول شیرآهک به عنوان محلول تنظیم کننده pH بدست می‌آید؛ در این شرایط کدورت نهایی حدود 2NTU می‌باشد که قابل قبول است.



شکل ۳- (الف) مقایسه راندمان حذف کروم شش ظرفیتی و (ب) کدورت نهایی پس از تزریق Fe(II) 2mg/l به عنوان ماده احیاء کننده و محلول شیرآهک (Ca(OH)<sub>2</sub>) و سود (NaOH) به عنوان محلول تنظیم کننده pH

### بحث و نتیجه گیری

این آزمایش در مورد مهمترین شکل کروم شش ظرفیتی (یون کرومات) و در محدوده  $7/7 < pH < 8/18$  انجام شده است. این

مطالعه نشان می‌دهد که راندمان حذف Cr(VI) به وسیله احیاء به Cr(III) به میزان pH و مقدار تزریق Fe(II) بستگی دارد. همچنین سود ۰/۱ نرمال و محلول شیرآهک به عنوان تنظیم کننده pH مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان داد که در محدوده  $8/15 > pH > 7/7$

## پی نوشت

1 - Cr(VI)	9 - NaHSO <sub>3</sub>
2 - Cr(III)	10- Fe(III)
3 - Cr(V)	11- Ca(OH) <sub>2</sub>
4 - CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12- NaOH
5 - HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	13 - DPC
6 - Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	14 - HNO <sub>3</sub>
7 - Fe(II)	15 - DO
8 - CaS <sub>5</sub>	

استفاده از محلول شیر آهک به عنوان تنظیم کننده pH راندمان بهتری نسبت به استفاده از سود در حذف Cr(VI) دارد. از طرف دیگر استفاده از محلول شیرآهک منجر به افزایش کدروت نهایی تا 3NTU می شود که کمتر از حداکثر مقدار مجاز بر اساس استاندارد آب شرب ایران می باشد. در نهایت می توان گفت استفاده از محلول شیرآهک برای تنظیم pH نه تنها اثر بهتری در حذف کروم شش ظرفیتی از آب شرب در محدوده pH قلیایی ضعیف با استفاده از Fe(II) دارد، بلکه به دلیل ایمنی و هزینه کمتر نسبت به محلول سود ارجحیت دارد.

## سپاسگزاری

در این قسمت محقق مراتب قدردانی خود را از مدیریت و پرسنل

شرکت آب و فاضلاب خراسان جنوبی که شرایط انجام این تحقیق را مهیا نمودند اعلام می کند.

## منابع

- Guan X., Dong H., Ma J. and Lo I.M. 2011. Simultaneous removal of chromium and arsenate from contaminated groundwater by ferrous sulfate: Batch uptake behavior. *Journal of Environmental sciences*, 23(3): 372-380.
- Kim S.D., Park k.S. and Gu M.B. 2002. Toxicity of hexavalent chromium to *Daphnia magna*: influence of reduction by ferrous iron. *Journal of Hazardous material*, 93(2): 155-164.
- Sharma Y.C., Srivastava V., Singh V.K., Kaul S.N. and Weng C.H. 2009. Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater, *Environ technol.* 30(6): 583-609.
- Stumm W. and Morgan J.J. 1996. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural waters*. 3rd Edition, Wiley, New York, P.683.
- Su C. and Ludwig R.D. 2005. Treatment of hexavalent chromium in chromite ore processing solid waste using a mixed reductant solution of ferrous sulfate and sodium dithionite, *Environ.Sci.Technol.* 39: 6208-6216.
- Wazne M., Moon D.H., Jagupilla S.C., Christodulatos C., Dermants D. and Chrysochoou M. 2007. Remediation of chromite ore processing residue using ferrous sulfate and calcium polysulfide. *Geoscience Journal*. 11(2): 105-110.
- WHO. 2011. 4th ed., *Guidelines for drinking-water quality*.
- مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران. ۱۳۸۸. استاندارد ۱۰۵۳: آب آشامیدنی - ویژگی های فیزیکی و شیمیایی
- Dossing L.N., Dideriksen K., Stipp S.L.S. and Frei R. 2011. Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron: A process of chromium isotope fractionation and its relevance to natural environments. *Chemical geology*, 285: 157-166.
- Eastmond D.A., MacGregor J.T. and Slesinski R.S. 2008. Trivalent Chromium: Assessing the Genotoxic Risk of an Essential Trace Element and Widely Used Human and Animal Nutritional Supplement. *Critical Reviews in Toxicology*, 38(3): 173-190.
- Fei L., Honghan c. and Yonggang L. 2003. Removal of Cr+6 from groundwater by using zero valence iron in the laboratory. *Chemical speciation and Bioavailability*, P.14.
- Fendorf S.E. and Li G. 1996. Kinetics of Chromate Reduction by Ferrous Iron. *Environ Sci Technol*, 30: 1614-1617.
- Franson M.H. (Ed). 1989. *standard Methods for Examination of water and wastewater*. 17th Edition. American public Health Association. Washington, DC.
- Gaughofer j., Bianchi i. and Merian. E. (Ed.), 1991. *Chromium*, vol 1, VHC, Weinheim, P.853.