

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی عمران

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی عمران - محیط زیست

حذف کروم شش ظرفیتی از آب آشامیدنی با فرآیند ترسیب شیمیایی

نگارنده: رضا عرب یار محمدی

استاد راهنما: دکتر رمضان واقعی

دی ۱۳۹۸

در این صفحه صورت جلسه دفاع را قرار دهید. لازم است پس از صحافی این صفحه مجدداً توسط دانشکده مهر گردد و استاد راهنما با امضای خود اصلاحات پایان نامه را تأیید کند.

تقدیم اثر

ماحصل آموختہ ایم را تقدیم می کنم

به خدایی که همه وجودم از آن اوست

و به کسانی که عشقان را در وجودم دمید

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پر مهر پدرم

به مادر عزیزتر از جانم

و خواهرانم که معنای عشق و امید با آن برایم تجلی می یابد

شکر و قدردانی

اکنون که به یاری پروردگار و راهنمایی اساتید بزرگوار موفق به پایان این رساله

شده‌ام وظیفه خود دانسه که نهایت سپاسگزاری را از زحمات اساتید فرهیخته و

فرزانه جناب دکتر رمضان واقعی که با

نکته‌های دلاویز و گفته‌های بلندشان، صحیفه‌های سخن را علم پرور نمودند و

همواره راه‌ها و راه‌کشای اینجانب در اتمام و اکمال این پایان نامه بوده اند تقدیر و

شکر نمایم.

همچنین بر خود لازم می‌دانم از جناب آقای

مهندس علی ابراهیمی به منظور کمک‌های بی‌دینشان کمال شکر را داشته باشم.

تهدنامه

اینجانب رضا عرب یارمحمدی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی عمران - محیط‌زیست دانشکده عمران دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه «حذف کروم شش ظرفیتی از آب آشامیدنی با روش ترسیب شیمیایی» تحت راهنمایی دکتر رمضان واقعی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود. استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

فلزات سنگین یکی از منابع آلوده کننده آب هستند، کروم جزء فلزات سنگین بسیار سمی و خطرناک است که غلظت بیش از ۵۰ میکروگرم در لیتر آن باعث آلودگی آب و سرطان‌زاست. کروم به‌طور طبیعی از راه مواد معدنی موجود در خاک به سفره‌های زیرزمینی و آب‌های سطحی نفوذ می‌کند. در این پژوهش حذف آلایندگی کروم (VI) از آب آشامیدنی به روش ترسیب شیمیایی با استفاده از مواد احیاء کننده و منعقد کننده‌ای مانند آهن دو ظرفیتی و آهنک مورد بررسی قرار گرفته است. در این تحقیق تأثیر پارامترهای متفاوت مانند غلظت بهینه آهن، قلیائیت مناسب، گرادیان سرعت اختلاط و زمان ته‌نشینی برای حذف کروم از محلول آبی به دو روش بهینه‌سازی مرحله‌ای و روش بهینه‌سازی تاگوچی بررسی شده است. تمامی آزمایش‌ها در دمای محیط آزمایشگاه در محدوده ۲۰ تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شده است. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که مهم‌ترین عامل تأثیرگذار در فرآیند حذف کروم، غلظت ماده احیاء کننده است اما این عامل به‌تنهایی کافی نمی‌باشد بلکه با توجه به مصرف قلیائیت، برای حذف بهتر و اقتصادی‌تر کروم باید قلیائیت کافی در محیط انجام واکنش وجود داشته‌باشد. برای بهینه‌سازی غلظت آهن فرو، ۴ نسبت استوکیومتری مختلف بررسی گردید. نتایج نشان داد که از بین نسبت‌های 0.5، 1، 1.5 و 2، نسبت استوکیومتری 1 اقتصادی‌ترین مقدار ماده احیاء کننده محسوب می‌شود. همچنین جهت ارزیابی شدت اختلاط، پارامتر گرادیان سرعت (G) با ۵ مقدار مختلف، مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج نشان داد، گرادیان بهینه هم از نظر اقتصادی و هم از نظر راندمان حذف کروم، مقدار 22.65 s^{-1} می‌باشد. علاوه بر این میزان بهینه قلیائیت افزوده شده به آب جهت حذف کروم $98-170 \text{ mg/L as CaCO}_3$ می‌باشد. همچنین زمان ته‌نشینی بهینه از یک تا سه ساعت تعیین گردید.

کلمات کلیدی: کروم شش ظرفیتی، آب آشامیدنی، ترسیب شیمیایی، فرآیند احیاء

فهرست مطالب

۵	فهرست اشکال
۵	فهرست جداول
۱	فصل اول : کلیات
۲	۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱ بیان مساله
۵	۱-۳ ضرورت انجام تحقیق
۶	۱-۴ اهداف تحقیق
۶	۱-۵ روش انجام تحقیق
۷	۱-۶ ساختار پایان نامه
۹	فصل دوم : مروری بر مطالعات پیشین
۱۰	۲-۱ مقدمه
۱۰	۲-۲ کروم
۱۱	۲-۲-۱ شیمی کروم
۱۵	۲-۲-۲ تماس های محیطی کروم
۱۶	۲-۲-۳ اثرات بهداشتی کروم
۱۷	۲-۲-۴ روش های حذف کروم از آب
۳۰	۲-۳ روش بهینه سازی تاگوچی
۳۱	۲-۳-۱ اصول روش تاگوچی
۳۱	۲-۳-۲ طراحی آزمایش به روش تاگوچی

۳۳..... ۲-۳-۳ مزایای روش تاگوچی

۳۳..... ۲-۳-۴ محدودیت‌های روش تاگوچی

۳۴..... ۲-۳-۵ تحلیل نتایج با روش تاگوچی

۳۴..... ۳-۲ مروری بر مطالعات پیشین

۴۱ فصل سوم: مواد و روش‌ها

۴۲..... ۳-۱ مقدمه

۴۲..... ۳-۲ مواد مورد استفاده در این تحقیق

۴۳..... ۳-۳ دستگاه‌های مورد استفاده در این تحقیق

۴۵..... ۳-۴ روش‌های انجام آزمایش

۴۵..... ۳-۴-۱ روند کلی آزمایش‌ها حذف کروم

۴۶..... ۳-۴-۲ روش‌های بهینه‌سازی آزمایش

۵۱ فصل چهارم: نتایج و بحث

۵۲..... ۴-۱ مقدمه

۵۲..... ۴-۲ نتایج تأثیر پارامترهای فیزیکو شیمیایی بر میزان حذف

۵۳..... ۴-۲-۱ نتایج تأثیر نسبت استوکیومتری آهن در قلیائیت ثابت

۵۴..... ۴-۲-۲ نتایج بررسی تأثیر قلیائیت

۵۶..... ۴-۲-۳ نتایج بررسی تأثیر گرادیان سرعت

۵۷..... ۴-۲-۳ تأثیر هم‌زمان نسبت‌های مختلف استوکیومتری آهن و قلیائیت‌های مختلف

۵۸..... ۴-۲-۴ نتایج بررسی سینتیک شیمیایی فرآیند حذف کروم

۶۰..... ۴-۲-۵ نتایج بهینه‌سازی آزمایش‌ها با روش تاگوچی

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۶۵

۵-۱ مقدمه ۶۶

۵-۲ جمع‌بندی نتایج حذف کروم در فرآیند ترسیب شیمیایی ۶۶

۵-۳ پیشنهادات جهت مطالعات آتی ۶۷

۶۸

مراجع

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱ نقش pH و شرایط اکسیداسیون بر ترکیبات کروم در آب ۱۳
- شکل ۱-۳ تصویر مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق ۴۳
- شکل ۲-۳ دستگاه جارتست شش سلولی ۴۳
- شکل ۳-۳ دستگاه طیفسنج جذب اتمی ۴۴
- شکل ۴-۳ کدورت سنج، ترازوی دیجیتال، pH متر، EC متر ۴۵
- شکل ۵-۳ محیط نرم افزار Minitab 18 ۴۸
- شکل ۱-۴ منحنی کالیبراسیون دستگاه طیفسنج جذب اتمی برای فلز کروم ۵۲
- شکل ۲-۴ درصد حذف کروم در نسبت‌های مختلف استوکیومتری آهن و قلیائیت ثابت (71.4 mg/L as CaCO₃) ۵۳
- شکل ۳-۴ کدورت در نسبت‌های مختلف استوکیومتری آهن ۵۴
- شکل ۴-۴ درصد حذف کروم در قلیائیت‌های مختلف ۵۵
- شکل ۵-۴ کدورت در قلیائیت‌های مختلف ۵۵
- شکل ۶-۴ تأثیر گرادیان سرعت بر حذف کروم ۵۶
- شکل ۷-۴ تأثیر گرادیان سرعت بر کدورت ۵۷
- شکل ۸-۴ تأثیر هم‌زمان نسبت‌های مختلف استوکیومتری و قلیائیت‌های مختلف در حذف کروم و کدورت ۵۸
- شکل ۹-۴ واکنش مرتبه صفر ۵۹
- شکل ۱۰-۴ واکنش مرتبه اول ۶۰
- شکل ۱۱-۴ واکنش مرتبه دوم ۶۰
- شکل ۱۲-۴ تأثیر سطوح فاکتورها در تحلیل نسبت (S/N) تاگوچی برای حذف کروم ۶۲
- شکل ۱۳-۴ تحلیل (S/N) تاگوچی برای حذف کروم ۶۳

فهرست جداول

جدول ۱-۳ جزئیات آزمایش‌های تاگوچی ۴۹

فصل اول: کلیات

۱-۱ مقدمه

آب یکی از مهم‌ترین و حیاتی‌ترین منابع جهان است. ادامه بقای نوع بشر کاملاً به در دسترس بودن آب باکیفیت و مطلوب وابسته است. تأمین منابع آب شیرین و آلودگی آن، به‌عنوان یکی از بزرگ‌ترین دغدغه‌های تمدن بشری از ابتدا تاکنون مطرح بوده است که بهداشت عمومی و سلامت محیط‌زیست را تهدید می‌کند [1].

با توجه به محدودیت منابع آب شیرین و ضرورت وجود آب در زندگی انسان، پیشگیری از آلودگی منابع آبی و در اختیار داشتن آبی باکیفیت مطلوب اهمیت بالایی پیدا می‌کند. در سال‌های اخیر به علت عدم آگاهی و کم‌توجهی بشر، میلیون‌ها تن از مواد سمی از طریق فاضلاب‌های صنعتی، شهری و کشاورزی و یا از طریق حل شدن و جدا شدن آن‌ها از رسوبات وارد منابع آب شیرین شده و باعث آلودگی این منابع گردیده است [2].

به هر نوع تغییر در خصوصیات هوا، خاک و آب که موجب تأثیر نامطلوب بر روی سلامت انسان، جانوران و محیط‌زیست گردد را آلودگی می‌گویند [3].

از جمله علل آلودگی منابع آب می‌توان به ورود مواد زائد صنعتی، کشاورزی، شیمیایی و سموم به آن اشاره کرد. آب‌هایی که به علل مختلف آلوده می‌شوند، علاوه بر آسیب رساندن به انسان، باعث آسیب به حیوانات، گیاهان و مشکلات و مخاطرات زیستی نیز می‌گردند [4].

آب‌های سطحی و زیرزمینی به دلیل تماس با محیط اطراف، ورود انواع مختلف فاضلاب‌های شهری و صنعتی و از همه مهم‌تر به دلیل حلالیت بالا برای انواع ترکیبات شیمیایی مختلف می‌توانند مقادیر متفاوتی از این ترکیبات را در خود داشته باشند. در صورتی که غلظت این ترکیبات از مقادیر تعیین شده برای یک مصرف خاص بالاتر نرود، این نوع آب‌ها می‌توانند بدون نگرانی در آن مصرف خاص مورد استفاده قرار گیرند [1].

کروم (VI) یکی از فلزات سمی است که اگر غلظت آن از مقدار مجاز $0/05$ میلی گرم در لیتر در آب بیشتر شود، برای سلامت انسان و جانوران ایجاد خطر می کند [5].

تحقیق حاضر باهدف مقایسه و بررسی روش ترسیب شیمیایی به وسیله آهن دو ظرفیتی و آهنک در حذف کروم (VI) از محلول های آبی و کاهش خطرات ناشی از کروم موجود در آب آشامیدنی بر روی سلامت انسان و بهبود کیفیت آب صورت گرفته است.

۱-۲ بیان مساله

رشد جمعیت و توسعه روزافزون صنایع باعث ورود آلاینده های خطرناک به محیط زیست شده است. فلزات سنگین از جمله آلاینده های مهمی هستند که امروزه غلظت آن ها در محیط زیست با گسترش شهرها و توسعه صنایع رابطه مستقیمی دارد [6]. فلزات سنگین از طریق منابع طبیعی و انسان تولید و وارد محیط می شوند. آلودگی خاک با فلزات، تخلیه فاضلاب صنعتی به آب های سطحی، استفاده از کودهای فسفاته و نزدیکی زمین های کشاورزی به معادن، از مهم ترین موارد آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین می باشد. این فلزات باعث آلودگی آب، هوا، خاک و منابع غذایی شده و به عنوان یک مخاطره بهداشتی، منجر به پایداری در محیط، تجمع زیستی و سمیت در گیاهان، حیوانات و انسان ها می شوند [7]. بسیاری از این عناصر نه تنها برای حیات بیولوژیکی ضروری نیستند، بلکه بعضی از آن ها بسیار سمی هستند. ارگانسیم های زنده به مقادیر بسیار کمی از فلزات سنگین برای ادامه رشد و بقا نیاز دارند که اصطلاحاً به آن ها عناصر جزئی^۱ می گویند. عناصری مانند کروم، آهن، کبالت، مس، منیزیم، مولیبدن، وانادیوم، استرانسیم و روی جزء عناصر ضروری هستند که اگر میزان آن ها از مقدار مورد نیاز و ضروری افزایش یابد، باعث اختلال در رشد می شود. سایر فلزات سنگین مانند جیوه، سرب و

1 -Trace elements

کادمیوم، عناصر حیاتی نبوده و اثرات سودمندی بر حیات ارگانسیم‌های زنده ندارند، به طوری که تجمع آن‌ها در بدن موجودات زنده به خصوص پستانداران باعث بیماری‌های خطرناکی می‌شود [6].

یکی از اساسی‌ترین مسائل در ارتباط با فلزات سنگین، عدم متابولیزه شدن آن‌ها در بدن می‌باشد. در واقع فلزات سنگین پس از ورود به بدن، دفع نشده بلکه در بافت‌هایی مثل چربی، عضلات، استخوان‌ها و مفاصل رسوب کرده و انباشته می‌شوند که همین امر موجب بروز بیماری‌ها و عوارض متعددی در بدن می‌شود. فلزات سنگین همچنین جایگزین دیگر املاح و مواد معدنی مورد نیاز در بدن می‌شوند. مثلاً در صورت کمبود روی در مواد غذایی، کادمیوم جایگزین آن می‌شود، از طرفی خاصیت تجمع پذیری فلزات سنگین در گیاهان و ورود آن‌ها به زنجیره غذایی، خطرات ناشی از آن‌ها را دوچندان می‌کند. با رشد صنعت و افزایش مصرف مواد شیمیایی، ورود آن‌ها در آب، خاک، هوا و آلوده شدن محیط، احتمال رویارویی انسان با خطرات ناشی از آن‌ها بیشتر نیز شده است. برخلاف آلاینده‌های آلی که اغلب به صورت بیولوژیکی تجزیه شده و به فرم‌های بی‌خطر تبدیل می‌شوند، فلزات سنگین پتانسیل تبدیل شدن به اجزای بی‌خطر را ندارند [7].

کروم یکی از فلزات سنگین است که وجود آن در منابع آب می‌تواند باعث بروز مشکلاتی جبران‌ناپذیری گردد. غلظت کروم کل از $0/05$ میلی‌گرم در لیتر در آب‌های آشامیدنی نباید تجاوز کند. یون کروم در سیگار، برخی مواد غذایی، هوا و در پساب‌های صنعتی وجود دارد. کروم شش ظرفیتی می‌تواند سبب ایجاد سرطان ریه شده و در صورتی که که کروم سه ظرفیتی می‌تواند در مقادیر جزئی مفید نیز باشد [1].

از جمله روش‌های پاک‌سازی آلودگی‌ها از محیط‌های آبی می‌توان به روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی اشاره کرد. در همین رابطه می‌توان ترسیب شیمیایی را به عنوان یکی از فرآیندهای فیزیکوشیمیایی در نظر گرفت [8].

با توجه به اهمیت بالای اثرات منفی وجود کروم در محلول‌های آبی، در تحقیق انجام‌شده روش ترسیب شیمیایی، با استفاده از غلظت‌های متفاوت آهن دو ظرفیتی و آهک موردبررسی قرار داده و به بهینه‌سازی این فرآیند پرداخته‌شده است.

۳-۱ ضرورت انجام تحقیق

پیشرفت صنعت و افزایش جمعیت نسل بشر موجب افزایش هرچه بیشتر مصرف آب گردیده است. به دلیل کمبود منابع آب شیرین، مراقبت و تصفیه این منابع اندک در برابر آلودگی‌ها امری بسیار مهم و ضروری می‌باشد. فلزات سنگین یکی از خطرناک‌ترین آلاینده‌هایی هستند که می‌توانند از طریق منابع معدنی و یا فعالیت‌های انسان به منابع آبی نفوذ نمایند و موجب آلودگی آن‌ها گردند.

کروم یکی از مهم‌ترین فلزات سنگین می‌باشد که به‌طور گسترده در پوسته زمین پراکنده است. کروم از عناصر واسطه گروه ۶ جدول تناوبی است که در طبیعت پراکندگی زیادی دارد. این فلز به‌طور تقریبی در دامنه وسیعی از pH در آب محلول می‌باشد و به این دلیل توانایی جابجایی در محیط‌زیست را دارد. کروم عنصری با ظرفیت‌های مختلف است که از متداول‌ترین آن‌ها می‌توان به کروم فلزی (کروم با ظرفیت صفر)، کروم سه‌ظرفیتی و شش ظرفیتی اشاره کرد که در صنایعی مانند آبکاری فلزات، تولید شیشه، سرامیک، دباغی، تولید رنگ و دستگاه‌های خنک‌کننده کاربرد فراوانی دارند. شکل سه‌ظرفیتی کروم نسبت به شکل شش ظرفیتی آن در طبیعت بیشتر یافت می‌شود. پایدارترین حالت کروم به شکل سه‌ظرفیتی است، بنابراین سنگ‌های معدنی کرومیت و فروکرومیت همگی دربردارنده حالت سه‌ظرفیتی این عنصر می‌باشند. شکل شش ظرفیتی این عنصر دومین فرم پایدار این ترکیب است. آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان ترکیبات کروم شش ظرفیتی را در گروه مواد سرطان‌زا طبقه‌بندی کرده است [5][6].

باوجود خطرات ناشی از حضور کروم در محیط‌های آبی برای انسان و محیط‌زیست به‌منظور تصفیه

بهتر کروم از آب، تحقیقات زیادی صورت گرفته است. از میان رایج‌ترین روش‌های حذف کروم می‌توان، تبادل یونی، جذب سطحی، فرآیندهای غشایی و ترسیب شیمیایی را نام برد [9].

در بین روش‌های مطرح‌شده، ترسیب شیمیایی با توجه به سهولت اجرایی، راندمان بالای حذف، هزینه بسیار کم و کارآیی بالا مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. به دلیل کمبود منابع آب شیرین، تبعات زیست‌محیطی و اهمیت بالای حذف عناصر سمی از منابع آب، انجام مطالعات و تحقیقات در زمینه حذف این عناصر ضرورت بالایی پیدا می‌کند.

۴-۱ اهداف تحقیق

هدف کلی این پژوهش عبارت است از: "حذف کروم شش ظرفیتی از آب آشامیدنی با فرآیند ترسیب شیمیایی".

در تحقیق حاضر اهداف جزئی نیز مورد بررسی قرار می‌گیرد:

- بهینه‌سازی پارامترهای دخیل در فرآیند ترسیب شیمیایی نظیر غلظت ماده احیاکننده، تأثیر قلیائیت و اسیدیته آب و شدت اختلاط
- سینتیک فرآیند حذف کروم در فرایند احیاء- ترسیب شیمیایی
- مزایا و معایب این فرآیند برای تصفیه آب آشامیدنی

۵-۱ روش انجام تحقیق

مراحل انجام پژوهش حاضر به صورت زیر می‌باشد:

- ۱- مطالعه و بررسی تحقیقات پیشین
- ۲- انتخاب ماده منعقد کننده مناسب و بررسی اولیه قابلیت رسوب‌گذاری و حذف
- ۳- تهیه مواد شیمیایی

۴- انجام آزمایش‌های ترسیب و بهینه‌سازی فرآیند حذف به روش تاگوچی

۵- ترسیم نمودارها و تجزیه و تحلیل فرآیند ترسیب

۶- بحث و نتیجه‌گیری

۶-۱ ساختار پایان‌نامه

فصل اول: کلیات

در فصل اول کمبود منابع آب شیرین، آلودگی این منابع بر اثر فلزات سمی از جمله کروم و منابع آلاینده آب، بیان مساله و ضرورت انجام تحقیق، اهداف تحقیق، روش تحقیق و ساختار پایان‌نامه مورد بررسی قرار گرفته است.

فصل دوم: مروری بر تحقیقات پیشین

در این قسمت به معرفی کروم و روش‌های انتقال آن به منابع آب شیرین، تأثیرات کروم بر سلامت انسان و بیماری‌های ناشی از آن، فرآیند ترسیب و در پایان مروری بر تحقیقات پیشین در خصوص حذف کروم از محلول‌های آبی با روش‌های مختلف پرداخته شده است.

فصل سوم: مواد و روش‌ها

در این بخش به معرفی مواد، دستگاه‌ها و روش‌هایی که به منظور انجام آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند، پرداخته شده است.

فصل چهارم: نتایج و بحث

در این فصل به بیان نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها به صورت نمودارها، گراف‌ها و جداول و تحلیل و تفسیر علمی آن‌ها پرداخته شده است.

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

در این قسمت به جمع‌بندی و نتیجه‌گیری از تحقیق حاضر پرداخته شد و پیشنهادهایی جهت مطالعات و آزمایش‌های تکمیلی در آینده ارائه گردیده است.

فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین

۱-۲ مقدمه

با پیشرفت تمدن بشری، توسعه فناوری و ازدیاد روزافزون جمعیت نسل بشر، دنیا با مشکلی به نام آلودگی روبرو شده است که زندگی ساکنان کره زمین را تهدید می‌کند. آلودگی ناشی از انباشته شدن ترکیبات سمی پایدار مانند مواد شیمیایی، نمک‌ها، فلزات سنگین و مواد رادیواکتیو در خاک و آب بر روی رشد و سلامت جانوران و انسان‌ها تأثیرات نامطلوب دارند، به همین دلیل تصفیه و پاک‌سازی منابع آبی به یکی از مهم‌ترین نگرانی دانشمندان تبدیل گردیده است. اولین گام در هر تحقیق جمع-آوری اطلاعات لازم با مطالعه و بررسی تحقیقات پیشین سایر پژوهشگران می‌باشد. در این فصل ابتدا به معرفی کروم، اثرات کروم بر سلامت انسان، روش‌های حذف کروم از آب، معرفی روش بهینه‌سازی تاگوچی و در پایان این فصل مروری بر مطالعات پیشین در رابطه با حذف کروم از محلول‌های آبی صورت گرفته است.

۲-۲ کروم

کروم در سال ۱۷۹۸ توسط وائولین^۱ کشف شد. این عنصر با عدد اتمی ۲۴ و جرم اتمی ۵۱/۹۹۶ گرم در گروه ششم جدول تناوبی قرار دارد. چگالی آن ۷/۱۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب، نقطه جوش و ذوب کروم به ترتیب ۲۶۸۰ و ۱۸۷۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد [10][11]. فلز کروم بسیار سخت و به رنگ آبی-سفید می‌باشد. متداول‌ترین سنگ معدن کروم، کرومیت ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)^۲ می‌باشد که کروم در آن به شکل سه‌ظرفیتی وجود دارد در صورتی که کروم شش ظرفیتی در طبیعت به مقدار ناچیز موجود است [12].

1-Vaouelin

2- Chromite

۱-۲-۲ شیمی کروم

کروم شش ظرفیتی یک اکسیدانت بسیار قوی است که در حضور دهنده‌های الکترون نظیر مواد آلی و ترکیبات معدنی در حالت احیاء به کروم سه ظرفیتی تبدیل می‌شوند. متداول‌ترین شکل‌های کروم شش ظرفیتی در داخل آب‌های طبیعی و محیط در pH های نرمال شامل کرومات (CrO_4^{2-})^۱، هیدروژن کرومات (HCrO_4^-)^۲ و دی کرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)^۳ می‌باشند. کروم در آب‌های طبیعی یک رفتار ژئوشیمیایی منحصر به فرد دارد. متداول‌ترین شکل کروم در آب‌های طبیعی کروم سه ظرفیتی است که این شکل کروم قابلیت جابه‌جایی زیادی در محیط ندارد. در شرایط اکسیدکنندگی کروم به شکل شش ظرفیتی به صورت یون منفی کرومات وجود دارد. کرومات طبیعی بسیار نادر است مگر این‌که از طریق فاضلاب‌های صنعتی وارد منابع آب شود. اصولاً حضور کروم در آب‌ها بیشتر ناشی از منابع انسان‌ساز نظیر پساب‌های صنعتی می‌باشد. غلظت کروم در آب‌های زیرزمینی ناشی از منابع طبیعی معمولاً کمتر از ۱۰ میکروگرم در لیتر می‌باشد. حذف کروم شش ظرفیتی نسبت به سه ظرفیتی آن سخت‌تر و سمیت آن نیز بیشتر است. منشاء طبیعی وجود کروم در آب‌های زیرزمینی، با توجه به خصوصیات زمین‌شناسی به صورت زیر می‌باشد [10]:^۹:

- حوضه آبرفتی یا رسوبی خشک
- حوضه‌های حاوی سنگ معدن کرومیت
- آب‌های شور در حوضه‌های تبخیری
- اراضی حاوی سنگ‌های اولترامافیک^۴ و سرپنتینیت^۵

غلظت کروم به صورت طبیعی در آب‌های زیرزمینی به فاکتورهای زیر بستگی دارد [13]:

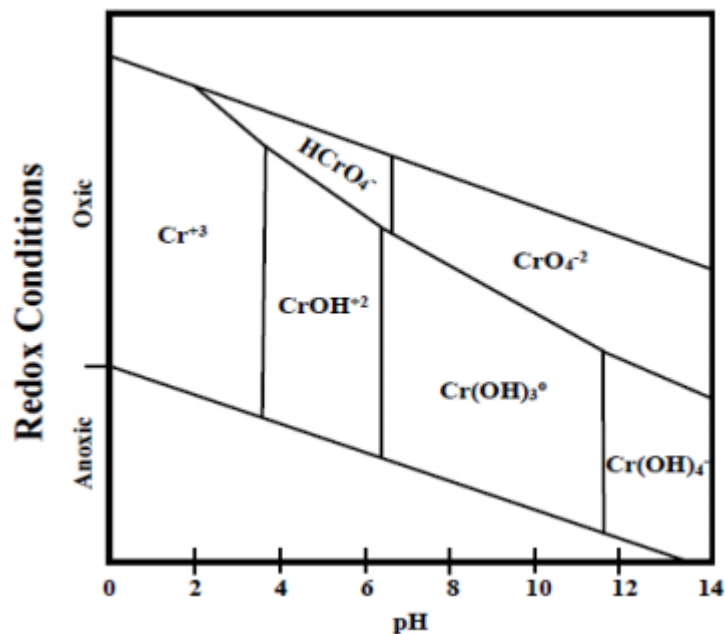
1-Chromate
2-Hydrogen Chromate
3-Di chromate
4-ultramafic
5-Serpentinite

- میزان انحلال کروم از سنگ بستر به صورت سه ظرفیتی و شش ظرفیتی
- اکسیداسیون کروم سه به شش ظرفیتی
- جذب کروم سه ظرفیتی در خاک یا مواد آلی
- رسوب کروم سه ظرفیتی

کروم از راه منابع مصنوعی مثل کارخانه‌های آبکاری فلزات، تأسیسات صنایع نساجی و دباغی وارد آب‌ها می‌شود. کروم همچنین توسط نشت از خاک وارد آب‌های زیرزمینی می‌شود. کروم موجود در آب می‌تواند کروم شش ظرفیتی یا سه ظرفیتی باشد. کروم شش ظرفیتی در نهایت درون محیط آبی توسط مواد آلی به کروم سه ظرفیتی احیاء می‌شود. میزان احیای کروم شش ظرفیتی به کروم سه-ظرفیتی بستگی به مقدار مواد آلی موجود در آب، pH و پتانسیل اکسیداسیون-احیاء آب دارد. چون معمولاً حلالیت کروم کم است، مقداری هم که در آب یافت می‌شود، معمولاً کم ($9.7 \mu\text{g/l}$) است. کروم هم به شکل رنگ‌های محلول و هم ذرات نامحلول و اغلب به صورت ترکیبات پیچیده شیمیایی وجود دارد. ظرفیت و شکل شیمیایی کروم در آب‌ها اسیدیته آب‌ها مربوط می‌شود. کروم سه ظرفیتی در pH خنثی تبدیل به هیدروکسید نامحلول می‌شود. کل مقدار کروم در آب خام معمولاً 10 میکروگرم در لیتر یا کمتر است، این مقدار به ندرت از 25 میکروگرم در لیتر تجاوز می‌نماید. حضور مقادیر بالای کروم به آب‌هایی که دارای سختی بالایی هستند، مربوط می‌شود. مقدار کروم در انتهای محل برداشت به طور معمول، فرقی با مقدار آن در منبع ندارد، شاید هم مقدار آن کمتر از مقدار منبع باشد [6].

پخش ترکیبات کروم سه ظرفیتی و شش ظرفیتی بستگی به پتانسیل اکسیداسیون-احیاء، pH، حضور ترکیبات اکسیدکننده یا احیاء کننده، سینتیک واکنش‌های اکسیداسیون-احیاء، تشکیل کمپلکس کروم سه ظرفیتی نمک‌های کروم سه ظرفیتی و غلظت کل کروم بستگی دارد. کروم شش ظرفیتی به آسانی توسط مواد آلی به کروم سه ظرفیتی تبدیل می‌شود و حضور آن در خاک اغلب نتیجه فعالیت‌های انسان می‌باشد. در آب، کروم سه ظرفیتی یک یون مثبتی است که هیدروکسیدها و

کمپلکس‌ها را تشکیل می‌دهد و در مقادیر pH نسبتاً بالا جذب می‌شود [6]. حضور گونه‌های شش ظرفیتی کروم در محیط آبی تابعی از pH است به نحوی که در pH بالاتر از ۷، یون کرومات و در دامنه pH ۱ تا ۶، هیدروژن کرومات غالب هستند (شکل ۱-۱). در محدوده pH طبیعی، کرومات، هیدروژن کرومات و دی کرومات، اجزاء قابل پیش‌بینی از اشکال کروم شش ظرفیتی در محیط‌های آبی هستند که کاملاً محلول می‌باشند [7].



شکل ۱-۱ نقش pH و شرایط اکسیداسیون بر ترکیبات کروم در آب

در آب‌های دارای اکسیژن (هوادهی شده) و یا کلر، کروم شش ظرفیتی غالب بوده و در آب‌های آشامیدنی به صورت آنیون محلول است. در غلظت‌های کم کروم در آب‌های آشامیدنی، معمولاً کروم شش ظرفیتی به صورت یون یک ظرفیتی هیدروژن کرومات در pH کمتر از ۶/۵ و یون دو ظرفیتی کرومات در pH بین ۶/۵ تا ۱۰ است. در آب‌های فاقد اکسیژن و یا غلظت کم آن، کروم سه ظرفیتی غالب است که بسته به pH، به صورت کاتیون (CrOH^{2+} , Cr^{3+} , CrOH_4^-) و حالت خنثی (Cr(OH)_3) وجود دارد. کروم سه ظرفیتی در pH ۷ تا ۱۰ نامحلول است (کمتر از ۲۰ میکروگرم در لیتر) و حداقل حلالیت آن در pH مساوی ۸ حدود ۱ میکروگرم در لیتر است [14].

به‌طور معمول در سیستم‌های جمع‌آوری، تصفیه و توزیع آب، کروم سه و شش ظرفیتی بر اساس یکسری واکنش‌ها قابل تبدیل به یکدیگر می‌باشند. سرعت و نحوه این واکنش‌ها به عواملی نظیر حضور اکسیدهای منگنز ($\alpha, \delta\text{-MnO}_2$)، اکسیژن محلول، کلر و آهن دو ظرفیتی و میزان pH آب وابسته است [14].

یکی از واکنش‌های اصلی و مهم، واکنش اکسیداسیون کروم سه‌ظرفیتی نامحلول و غیر سمی و تبدیل آن به کروم شش ظرفیتی محلول و سمی است. این واکنش ممکن است به‌صورت طبیعی در آب‌های زیرزمینی و در حضور اکسیژن و اکسیدهای منگنز اتفاق می‌افتد که می‌تواند به حضور غلظت‌های نسبتاً بالای کروم شش ظرفیتی در آب ورودی به سیستم‌های تصفیه و شبکه توزیع، منجر شود. با توجه به امکان حضور طبیعی کروم در آب، تلاش‌های زیادی برای درک مکانیسم‌های طبیعی اکسیداسیون کروم سه‌ظرفیتی و تشکیل کروم شش ظرفیتی انجام شده است. اعتقاد بر این است که اکسیدهای منگنز و اکسیژن تنها ترکیبات طبیعی هستند که قادر به تبدیل کروم سه به شش ظرفیتی هستند. نتایج مطالعات گذشته نشان می‌دهد که واکنش اکسیداسیون کروم سه‌ظرفیتی در حضور اکسیدهای منگنز نسبت به اکسیژن سریع‌تر است [14].

در صورت بروز واکنش‌های اکسیداسیون در حضور اکسیدهای منگنز، غلظت یون منگنز در آب افزایش می‌یابد. لذا اندازه‌گیری غلظت منگنز در آب‌های زیرزمینی می‌تواند به‌عنوان یک معیار ارزیابی استفاده شود. کلر و ترکیبات آن از دیگر ترکیبات رایج اکسیدکننده هستند که در سیستم‌های تصفیه و توزیع آب قادر به اکسیداسیون کروم می‌باشند. در مقابل، ترکیباتی نظیر آهن دو ظرفیتی، قلع و سولفیت‌ها قادر به احیاء کروم شش ظرفیتی سمی و محلول و تبدیل آن به کروم سه‌ظرفیتی می‌باشند. از این ویژگی جهت حذف کروم در بسیاری از سیستم‌های تصفیه آب استفاده شده است [14].

۲-۲-۲ تماس‌های محیطی کروم

میزان کروم در پوسته زمین 10-20 ppm می‌باشد. کروم، فلزی است که به‌طور طبیعی در آب نیز وجود دارد که این موضوع به عبور آب از رگه‌های کروم معدنی و حل شدن کروم موجود در بافت‌های زمین‌شناختی در آب می‌باشد. در بعضی از مناطق دنیا به علت مجاورت آب‌های زیرزمینی با منابع زمین‌شناختی دارای کروم، میزان آن در این آب‌ها بسیار بیشتر از مقدار طبیعی آن در نقاط دیگر است. به‌عنوان مثال میزان کروم در آب‌های زیرزمینی بیرجند در شرق ایران، نقاطی در چین و بعضی از مناطق کانادا بالاتر از حد معمول نسبت به سایر مناطق دیگر می‌باشد. آبرکاری با کروم و ذوب کروم و عملیات شیمیایی ممکن است اتمسفر را با کروم آلوده کند. علاوه بر این سوختن سوخت‌های، فسیلی، سوختن مواد زائد جامد و انتشار آلاینده‌های هوای خروجی از کارخانه سیمان باعث آلودگی اتمسفر به کروم می‌شود که این کروم می‌تواند توسط ریزش‌های جوی به منابع آبی وارد شود. کاربردهای دیگر آن، نمک کروم در صنعت چرم‌سازی، ساخت رنگ‌ها، مواد منفجره و کاغذسازی می‌باشد، که این صنایع نیز منجر به آلودگی آب‌ها می‌شوند[6].

در ایالات متحده گزارش کرده‌اند که میزان کروم در رودخانه‌ها بین ۱ تا ۱۰۰ میکروگرم در لیتر و به‌طور متوسط ۱۰ میکروگرم در لیتر می‌باشد. در کانادا در سال ۱۹۷۴ آب‌های سطحی و زیرزمینی بررسی شد، در ۹۹ درصد نمونه‌ها غلظت کروم زیر ۵۰ میکروگرم در لیتر نشان داده شده است. غلظت متوسط کروم در آب باران در گستره ۰/۲ تا ۱ میکروگرم در لیتر می‌باشد. غلظت طبیعی کروم در آب دریا ۰/۰۲ تا ۰/۰۵ میکروگرم در لیتر می‌باشد. غلظت کروم در دریاچه‌های زغال‌سنگ با عمق زیاد در گستره ۰/۶ تا ۳ میکروگرم در لیتر می‌باشد. میزان کروم در بیشتر آب‌های سطحی بین ۱ تا ۱۰ میکروگرم در لیتر اندازه‌گیری شده است. در آب‌های سطحی در ایالات متحده، کروم در مقادیر بالای ۸۴ میکروگرم در لیتر اندازه‌گیری شده بود. غلظت کروم در آب‌های سطحی ۰/۲ تا ۴۴ میکروگرم در لیتر و در رودخانه راین زیر ۱۰ میکروگرم در لیتر می‌باشد.

به‌طور کلی، غلظت کروم در آب‌های زیرزمینی، پایین می‌باشد (کمتر از ۱ میکروگرم در لیتر). در هلند، غلظت متوسط ۰/۷ و حداکثر ۵ میکروگرم در لیتر اندازه‌گیری شده است. در هند از ۱۴۷۳ نمونه آب چاه، ۵۰ درصد حاوی کمتر از ۲ میکروگرم در لیتر بود. در آب‌های زیرزمینی در ایالات‌متحده، مقادیر بالاتر از ۵۰ میکروگرم در لیتر گزارش شده است. در آب‌های زیرزمینی کم‌عمق، مقدار متوسط ۱۰-۲ میکروگرم در لیتر یافت شده بود. بیشتر منابع در ایالات‌متحده حاوی کروم کمتر از ۵ میکروگرم در لیتر می‌باشد. میزان کروم در ۱۷ منبع آب زیرزمینی و یک منبع آب سطحی در ایالات متحده بیشتر از ۵۰ میکروگرم در لیتر گزارش شده است [5].

سازمان بهداشت جهانی^۱ (WHO)، حداکثر مجاز توصیه‌شده برای کروم در آب آشامیدنی را ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است. آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا^۲ (USEPA) جهت جلوگیری از افزایش غلظت کروم در منابع آب، حد قابل‌قبول غلظت کروم شش ظرفیتی را در فاضلاب‌های دفع‌شونده به آب‌های سطحی، در حد ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر و جهت حفظ و ارتقاء سطح بهداشت عمومی جامعه، میزان قابل‌قبول آن را در آب‌های آشامیدنی را در حد ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است. حداکثر میزان مجاز کروم در آب آشامیدنی بر اساس نشریه ۱۰۵۳ سازمان ملی استاندارد ایران ۰/۰۵ میلی‌گرم می‌باشد [7][15].

۳-۲-۲ اثرات بهداشتی کروم

مقدار 0.2 mg/day کروم سه‌ظرفیتی ممکن است از لحاظ تغذیه‌ای ضروری، ایمن و نسبتاً بی‌ضرر باشد [6]. کروم سه‌ظرفیتی برای انسان سودمند است اما در حضور نمک‌های منگنز به یون کروم شش-ظرفیتی تبدیل می‌شود که برای انسان بسیار سمی و دفع آن به محیط‌زیست خطرناک است [7]. کروم شش‌ظرفیتی اثرات زیان‌آوری بر روی کبد، کلیه و ارگان‌های تنفسی با اثرات خونریزی، آماس پوست

1- World Health Organization

2- United States Environmental Protection Agency

و ایجاد زخم بر روی پوست برای مواجهه مزمن دارد. کروم هم از طریق گوارش و هم از طریق دستگاه تنفسی جذب می‌شود [6].

میزان جذب کروم شش ظرفیتی در آب آشامیدنی ۹ بار بیشتر از جذب کروم سه ظرفیتی است. از عوارض مهم مسمومیت با کروم، احتمال سرطانزائی، اختلالات جهاز هاضمه و اختلالات عصبی گزارش شده است. تماس با کروم شش ظرفیتی سبب بیماری‌های پوستی می‌گردد. بعلاوه بیماری‌های پوستی شغلی در کارگران، سبب ایجاد زخم و سوراخ در دیواره بینی می‌گردد [6]. از جمله عوارض ناشی از مواجهه شغلی با ترکیبات کروم شش ظرفیتی می‌توان به تحریک پوست ایجاد زخم‌های پوستی، تحریک دستگاه تنفسی، زخم و سوراخ شدن تیغه بینی، ایجاد اختلالات کبدی و کلیوی اشاره کرد [7].

کروم در پوست، ماهیچه، چربی و بسیاری از بافت‌های بدن تجمع می‌یابد. ایجاد سرطان در حیوانات و انسان در اثر استنشاق کروم شش ظرفیتی نشان داده شده است، ولی سرطانزائی آن از طریق خوراکی تاکنون مشاهده نشده است. التهاب پوست و ایجاد زخم‌های پوستی از جمله اثرات ناشی از تماس کوتاه مدت با کروم بوده و صدمه به کبد، سیستم کلیوی و بافت‌های عصبی و التهاب پوست از اثرات درازمدت ناشی از تماس با کروم می‌باشند [6].

۴-۲-۲ روش‌های حذف کروم از آب

انتخاب یک روش مناسب برای حذف کروم یا سایر فلزات سنگین از آب یا فاضلاب، اغلب با چالش‌های زیادی روبروست، زیرا اغلب روش‌های موجود با توجه به هزینه-اثربخشی دارای مشکلاتی هستند [6]. امروزه روش‌های مختلفی برای حذف کروم استفاده می‌شود که بسته به هزینه-اثربخشی ممکن است در مکان‌های مختلف این روش‌ها متفاوت باشند [6][15].

❖ تکنولوژی‌های تصفیه در محل

- فلاشینگ خاک در محل

- حذف الکتروکینتیکی
- تکنولوژی‌های ایجاد مانع یا سد
- موانع شیمیایی قابل نفوذ
- تثبیت ژئوشیمیایی
- تزریق ملاس در ناحیه فعال

❖ تکنولوژی‌های حذف در خارج از محل

- تبادل یون
- جذب سطحی
- فرآیندهای غشایی
- فرآیندهای الکتروشیمیایی
- فرآیندهای فتوکاتالیستی
- ترسیب شیمیایی

آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا در قوانین و مقررات سال ۱۹۸۹ فرآیندهای تصفیه انعقاد-فیلتراسیون، تبادل یون، سبک‌ساز با آهک (فقط کروم سه‌ظرفیتی) و اسمز معکوس را به‌عنوان بهترین تکنولوژی در دسترس برای حذف کروم پیشنهاد کرده است. روش‌های دیگر حذف کروم شامل استخراج در حلال شیمیایی، استخراج الکتریکی، فرآیندهای غشایی، تبخیر، تقطیر و جامد نمودن، الکترودیالیز و جذب سطحی می‌باشد [9,15].

۱-۴-۲-۲ تکنولوژی‌های تصفیه در محل

- فلاشینگ خاک در محل

هدف این روش، استخراج کروم از ناحیه غیراشباع با استفاده از آب یا سایر حلال‌ها است که شامل تزریق آب به ناحیه غیراشباع، افزایش میزان آب در ناحیه آلوده و سپس استخراج و تصفیه آب و به دنبال آن تزریق دوباره آب به سفره می‌باشد. این روش در یک مطالعه در کوروالیس آمریکا در مقیاس واقعی در سال ۱۹۸۵ انجام شده است [9,15].

▪ حذف الکتروکینتیکی

شامل کاربرد ولتاژ پایین (۵۰ تا ۱۵۰ ولت) در آب‌های آلوده به کروم شش ظرفیتی می‌باشد. در این روش از الکترودها در عمق ۳ تا ۵ متری استفاده می‌شود [9,15].

▪ تکنولوژی‌های ایجاد مانع یا سد

در این روش، از یک سری موانع فیزیکی برای جلوگیری از انتشار آب‌های آلوده و یا تثبیت شیمیایی آلاینده‌ها استفاده می‌شود [9,15].

▪ موانع شیمیایی قابل نفوذ

موانع شیمیایی مانع حرکت آب زیرزمینی نمی‌شوند بلکه باعث عدم گسترش آلاینده‌ها می‌شوند. موادی که به‌عنوان مانع استفاده می‌شوند برای فیلتر کردن، احیاء و رسوب کروم شش ظرفیتی و همچنین کاهش سمیت و تحرک آن کاربرد دارند. سیستم‌های غیرفعال مانند استفاده از چاه‌های تصفیه قابل نفوذ می‌توانند برای محل‌هایی که آب زیرزمینی دارای سرعت جریان پایین است و رقیق‌سازی آلاینده استفاده شوند. در این چاه‌ها می‌توان از آهن صفر ظرفیتی، آهن دو ظرفیتی، سولفیت آهن و کلسیم به‌عنوان یک عامل احیاء کننده برای تبدیل کروم شش ظرفیتی به سه-ظرفیتی استفاده کرد. همچنین می‌توان جاذب‌هایی مثل زئولیت و پلیمرهای فعال نیز استفاده کرد [9].

▪ تثبیت ژئوشیمیایی

هدف این فناوری تبدیل کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی در آب‌های زیرزمینی با کاربرد ترکیبات سولفور نظیر سولفید و سولفیت می‌باشد. برای احیاء کروم شش ظرفیتی به سه ظرفیتی توسط سولفیدها نیاز به آهن دو ظرفیتی به‌عنوان کاتالیزور می‌باشد. بنابراین در سفره‌های آب زیرزمینی جایی که سولفید آهن وجود دارد احیاء کروم اغلب اتفاق می‌افتد. در این روش آب آلوده از منبع استخراج‌شده، تصفیه‌شده و دوباره به منبع تزریق می‌شود. این روش در مقیاس واقعی در کشورهای آمریکا، مالزی، هند، استرالیا و منطقه میشیگان کالیفرنیا مورد استفاده قرار گرفته است [9].

▪ تزریق ملاس در ناحیه فعال

تزریق یک محلول کربوهیدرات از قبیل ملاس، می‌تواند باعث افزایش احیاء کروم شش ظرفیتی به سه ظرفیتی توسط میکرو ارگانیزم‌ها شود. این کربوهیدرات‌ها به‌سرعت در سفره‌های آب زیرزمینی توسط باکتری‌های هتروتروف مصرف می‌شوند و بنابراین باعث کاهش اکسیژن محلول در آب می‌شوند و در نتیجه شرایط احیا را فراهم می‌کنند [9].

۲-۴-۲ تکنولوژی‌های حذف کروم در خارج از سفره آب

▪ تبادل یون

تبادل یون فرآیندی است که در آن یک ماده غیرمحلول، یون‌های مثبت یا منفی موجود در یک محلول را حذف کرده و باعث رهاسازی یون‌هایی با بار مشابه در محلول می‌شود، به‌طوری‌که تعادل شیمیایی محلول و ساختار رزین تبادل یون تغییر نمی‌کند. در هنگام انجام فرآیند، یون‌های موجود در محلول به داخل شبکه رزین نفوذ کرده و تبادل یون اتفاق می‌افتد [1].

تبادل یون در عملیات تصفیه آب و فاضلاب جهت حذف نیتروژن، فلزات سنگ و کل جامدات محلول استفاده شده است [17]. در فرآیند تبادل یون، یک رزین جامد، در محلول آب قرار می‌گیرد و واکنش جایگزینی اتفاق می‌افتد به‌طوری‌که رزین، یون‌های فلزات سنگین را جذب می‌کند و

یون‌های با بار یکسان را جایگزین آن‌ها می‌کند. این فرآیند به دلیل توانایی بازیافت یون‌های فلزات سنگین از رزین مورد توجه قرار گرفته است.

برای انجام تبادل یون یک بستری از مبادله کننده‌ی یونی باید استفاده شود به طوری که آب به طور مداوم به صورت جریان روبه بالا یا رو به پایین از میان این بستر عبور می‌کند و تبادل یون تا زمانی که رزین اشباع نشده اتفاق می‌افتد. مناسب‌ترین واکنش‌های تبادل یون آن دسته از واکنش‌هایی هستند که قابل برگشت بوده و رزین اشباع شده با استفاده از یک محلول غلیظ بتواند احیاء شود. همچنین تغییرات ساختاری در هنگام تبادل یون و احیاء در رزین مورد استفاده حاصل نشود. مزیت قابل برگشت بودن واکنش‌ها در این است که باعث می‌شود رزین بدون جایگزینی به مدت زیادی قابل استفاده باشد [1].

در میان روش‌های فیزیکوشیمیایی به کار برده شده برای حذف کروم، فرآیند تبادل یون به طور گسترده برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته است. از مزیت‌های آن، راندمان بالای حذف، ظرفیت بالای تصفیه و سرعت بالای حذف می‌باشد. از معایب فرآیندهای تبادل یون نیاز به احیاء رزین‌ها با مواد شیمیایی و در نتیجه ایجاد آلودگی ثانویه می‌باشد. متداول‌ترین تبادل کننده‌های کاتیونی برای کروم سه ظرفیتی با رزین‌های اسیدی قوی حاوی گروه‌های سولفوریک و رزین‌های اسیدی ضعیف با گروه‌های کربوکسیلیک اسید می‌باشند. در کل برای کروم سه ظرفیتی از رزین تبادل کاتیونی و برای کروم شش ظرفیتی از رزین تبادل آنیونی استفاده می‌شود [15][17].

▪ فرآیند جذب سطحی

فرآیند جذب سطحی در صنعت تصفیه آب، عمدتاً به منظور حذف ترکیبات آلی استفاده می‌شود [19]. بررسی‌ها نشان می‌دهد این فرآیند نقش مهمی در اصلاح کیفیت آب دارد به طوری که انواع مختلف جاذب‌ها برای حذف عوامل طعم و بو، عوامل سمی و جهش‌زا و حذف آلاینده‌های آلی و معدنی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [7]. جذب سطحی تجمع و تغلیظ مواد در یک سطح می‌باشد. این فرآیند در سطح میان دو فاز مانند مایع-مایع، گاز-مایع، گاز-جامد انجام می‌-

شود [17]. جذب سطحی بر اساس اصل چسبندگی عمل می‌نماید. برای آنکه جذب سطحی مؤثر باشد، ماده جاذب باید محدوده سطحی بی‌نهایت وسیعی را برای جذب ترکیبات شیمیایی آلاینده فراهم نماید. برای آنکه فرآیند از نظر ساخت و بهره‌برداری اقتصادی باشد، کل محدوده سطحی مواد جاذب مورد نیاز می‌بایستی در مخزنی با اندازه معقول قرار داده شوند. در دستیابی به این اهداف، مواد جاذب متخلخل بسیار مناسب‌اند [19].

در این روش حذف مواد آلاینده و تجمع آن در فاز جامد ممکن است به صورت شیمیایی یا فیزیکی انجام شود. در سیستم‌های تصفیه آب، جذب فیزیکی بسیار متداول بوده و جذب شیمیایی به ندرت رخ می‌دهد. بررسی ماهیت واکنش‌های مؤثر در فرآیند جذب نشان می‌دهد که جذب فیزیکی یک واکنش سریع و قابل برگشت است که تحت تأثیر نیروی جاذبه واندروالس انجام می‌گیرد. اما جذب شیمیایی یک واکنش اختصاصی است که برای انجام آن بایستی انتقال الکترون میان جاذب و آلاینده، صورت گیرد. این فرآیند اغلب یک واکنش غیرقابل برگشت در نظر گرفته می‌شود و در صورت برگشت پذیر بودن عامل جذب شونده به صورت تغییر شکل یافته وارد فاز مقابل می‌شود [7].

مزیت‌های فرآیند جذب سطحی با توجه به نوع و غلظت آلاینده شامل هزینه‌های کم، در دسترس بودن، کارایی مناسب و هزینه‌های پایین بهره‌برداری و نگهداری می‌باشد [9,15].

▪ فرآیندهای غشایی

فرآیندهای غشایی بر اساس نیروی محرکه مورداستفاده به دو گروه فرآیندهای فشاری و فرآیندهای الکتریکی تقسیم می‌شوند [19].

الف) فرآیندهای تحت فشار

فرآیندهای غشایی از روش‌های نوین جداسازی هستند که بدون استفاده از تغییر فاز، اجزاء مورد نظر را از سیال جدا می‌نمایند. دو خصوصیت اصلی غشاها یعنی توانایی قابل توجه در انجام انواع جداسازی‌ها و حداقل مصرف انرژی، عوامل گسترش روزافزون فرآیندهای غشایی می‌باشند.

غشاها کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف علمی و صنعتی دارند که از جمله می‌توان به تصفیه آب نظیر آب رودخانه، چشمه و چاه، تصفیه پساب‌های خانگی، تصفیه انواع پساب‌های صنعتی، شیرین کردن آب دریا و بهینه‌سازی محیط‌زیست اشاره نمود [17]. به‌طور کلی چهار فرآیند غشایی که از طریق اعمال فشار بر روی آب خام بهره‌برداری می‌شوند شامل موارد زیر هستند:

۱. میکروفیلتراسیون

فرآیندی است که در آن آب تحت فشار از میان یک غشاء منفذ دار عبور می‌کند. معمولاً غشاهای با اندازه ۰/۴۵ میکرون مورد استفاده قرار می‌گیرند. فرآیند میکروفیلتراسیون به‌عنوان یک روش تصفیه مقدماتی برای دیگر فرآیندهای غشایی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۲. اولترافیلتراسیون

فرآیندی است که در آن از یک غشاء با اندازه منافذ کوچک‌تر از ۰/۱ میکرون استفاده می‌شود. به‌منظور حذف کلوئیدها و ترکیباتی که دارای مولکول‌های بزرگی هستند، منافذ با اندازه کوچک‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرند. این فرآیند از کارایی خوبی در حذف نمک یا جامدات محلول برخوردار نیست اما باراندمان بالا برای حذف عمده ترکیبات شیمیایی آلی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

۳. نانوفیلتراسیون

فرآیندی است که در آن از غشاهایی استفاده می‌شود که حتی مولکول‌های کوچک‌تر از سیستم اولترافیلتراسیون را نیز از خود برگشت می‌دهند. این فرآیند عمدتاً به‌منظور سبک کردن آب و کاهش جامدات محلول کل مورد استفاده قرار می‌گیرد [19]. به کمک یک نانو غشا می‌توان نمک-های موجود در آب مانند یون‌های کلسیم و منیزیم را تا ۹۰ درصد کاهش داد و یا می‌توان عناصر فلزی سمی از جمله کروم شش ظرفیتی و آرسنیک را از آب حذف کرد.

فیلترهای نانوسرامیکی بیش از ۹۹/۹۹ درصد ویروس‌ها، باکتری‌ها، انگل‌ها، ترکیبات آلی طبیعی و کدورت را حذف می‌کند. همچنین دارای قابلیت حذف ۹۹/۹ درصد از نمک‌ها، مواد رادیواکتیو، فلزات سنگین از قبیل کروم، آرسنیک و سرب هستند [17].

۴. اسمز معکوس

یک فرآیند غشایی است که از بالاترین قابلیت دفع در بین کلیه فرآیندهای غشایی برخوردار است. غشاهای اسمز معکوس دارای اندازه منافذ خیلی پایینی بوده که می‌تواند یون‌ها را باراندمان بسیار بالا دفع کند. به همین خاطر، آب حاصل از این فرآیند از درجه خلوص بسیار بالایی برخوردار است. فرآیند اسمز معکوس در حذف بسیاری از ترکیبات شیمیایی غیر آلی، عمده ترکیبات شیمیایی آلی، رادیونوکلئیدها و میکروارگانیزم‌ها باراندمان‌های مختلف قابل بهره‌برداری است [17].

در این روش، فشاری بیشتر از فشار اسمزی آب در خلاف جهت اسمز معمولی در آب خام ورودی به کار گرفته می‌شود که سبب نفوذ مولکول‌های آب به صورت گزینش پذیری درون غشاء می‌گردد. در فرآیند اسمز معکوس، آب تغذیه پس از عبور از پمپ‌های فشارقوی وارد غشاهای نیمه‌تراوا شده و در نتیجه باعث جداسازی مواد محلول و نامحلول موجود در آب می‌شود.

قرار دادن یک غشاء نیمه‌تراوا بین دو فاز که باعث محدود شدن حرکت یون‌ها می‌شود می‌تواند جهت حذف کروم سه و شش ظرفیتی مورد استفاده قرار گیرد. اسمز معکوس راندمان بالایی در حذف کروم دارد. از مزایای فرآیندهای غشایی کارایی بالا، بهره‌برداری آسان و فضای مورد نیاز کم می‌باشد. از معایب فرآیندهای غشایی هزینه بالا، گرفتگی غشاءها و میزان جریان عبوری پایین و پیچیدگی این فرآیندها می‌باشد. فرآیند نانوفیلتراسیون نیز یکی از فرآیندهایی است که برای حذف کروم سه و شش ظرفیتی از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است [7,15].

ب) فرآیندهای الکتریکی

دو فرآیند الکترودیالیز و الکترودیالیز معکوس از جمله فرآیندهای غشایی بوده که برای خالص- سازی یک جریان آب با استفاده از جریان الکتریکی مورد استفاده قرار می‌گیرند [19].

۱. الکترودیالیز

فرآیندی است که در آن در نتیجه وجود یک جریان الکتریکی مستقیم در محلول، یون‌ها از میان غشاء عبور می‌کنند. جریان الکتریکی، یون‌ها را از میان غشاء از سمت محلول رقیق به سمت محلول غلیظ هدایت می‌کند. به عبارت دیگر، الکترودیالیز به جداسازی اجزای باردار (یون‌ها) به کمک جریان الکتریسیته از آب اطلاق می‌شود. آب مورد تصفیه در فرآیند دیالیز نیاز به پیش تصفیه داشته و لازم است کلیه جامدات معلق و مواد آلی محلول آن جدا شوند [19]. این فرآیند را می‌توان در فاضلاب‌های رقیق و احیاء حوضچه‌های آندی کردن کروم، اسید کرومیک و بازیافت مس استفاده کرد [21].

۲. الکترودیالیز معکوس

فرآیندی مشابه الکترودیالیز است، با این اختلاف که جهت جریان مستقیم به صورت متناوب معکوس می‌شود. معکوس کردن جهت جریان سبب حرکت عکس یون‌ها بین اجزاء معدنی می‌شود که بدین ترتیب امکان شستشوی خودکار مواد تشکیل‌دهنده پوسته را از سطح غشاء فراهم می‌آورد [19].

▪ فرآیندهای الکتروشیمیایی

برای افزایش میزان حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب‌های آلوده می‌توان از یک پتانسیل الکتریکی برای بهبود فرآیند ترسیب شیمیایی متداول استفاده نمود [15,19].

▪ فرآیندهای فتوکاتالیستی

فرآیندهای فتوکاتالیستی باعث تخریب سریع و مؤثر آلاینده‌های زیست‌محیطی آلی می‌شوند. باین حال در خصوص حذف کروم شش ظرفیتی می‌توان از فرآیندهای فتوکاتالیستی جهت احیاء نوری این آلاینده و تبدیل آن به کروم سه ظرفیتی استفاده نمود [20].

▪ فرآیند انعقاد و لخته سازی

انعقاد و لخته سازی یک فرآیند دومرحله‌ای است که در مرحله اول خنثی‌سازی بار الکتریکی کلوئیدها و ناپایدارسازی این ذرات اتفاق افتاده و در مرحله بعد ذرات ناپایدار شده به هم چسبیده و لخته‌های درشت قابل ته‌نشینی تشکیل می‌شود [1].

انعقاد به‌عنوان یکی از مهم‌ترین واکنش‌های فیزیکی-شیمیایی مورد استفاده در تصفیه آب و فاضلاب، قادر به ترسیب یون‌ها (فلزات سنگین) و حذف کلوئیدها (آلی و معدنی) است [17]. هدف فرآیند انعقاد، ناپایدارسازی سیستم‌های کلوئیدی است. در سیستم‌های تصفیه آب این فرآیند در واحد اختلاط تند^۱ و در نتیجه افزودن نمک‌های فلزی نظیر سولفات آلومینیم^۲ ($Al_2(SO_4)_3$) و کلروفریک^۳ ($FeCl_3$) انجام می‌شود. سپس در مرحله لخته سازی در نتیجه اختلاط آرام جریان آب، ذرات کلوئیدی به هم برخورد کرده، به هم چسبیده و لخته‌های درشت و قابل ته‌نشینی تشکیل می‌شود. در مرحله اختلاط کند نیز ایجاد تنش برشی یا گرادیان سرعت برای تماس بین ذرات و چسبیدن آن‌ها به یکدیگر لازم است. حذف آلاینده‌ها نظیر کلوئیدها و یا مواد آلی از طریق فرآیند انعقاد و لخته سازی تحت تأثیر پارامترهای مختلفی نظیر درجه حرارت، pH، قلیائیت و نوع ماده منعقد کننده قرار می‌گیرد [1].

آلاینده‌هایی که با فرآیند انعقاد و لخته سازی قابل حذف می‌باشند را می‌توان با فرآیند انعقاد الکتریکی یا الکتروکواگولاسیون^۴ نیز حذف نمود. این فرایند، روش تصفیه نوینی است که جهت تصفیه آب شستشوی معکوس فیلترها، تصفیه فاضلاب و آب‌های صنعتی بکار گرفته می‌شود. این فناوری قادر به حذف آلاینده‌هایی است که زدایش آن‌ها توسط فیلتراسیون و فرآیندهای متداول شیمیایی نظیر امولسیون‌های نفتی، هیدروکربن‌های صنایع پتروشیمی، مواد معلق و فلزات

1-Rapid mixing
2- Aluminum sulfate
3-Chlorferic
4 Electrocoagulation

سنگین امکان پذیر نیست. الکتروکواگولاسیون به طور مؤثری مواد معلق با اندازه‌های زیرمیکرونی را حذف می‌کند، امولسیون‌هایی نظیر روغن و چربی را شکسته و فلزات سنگین موجود در آب و فاضلاب را اکسید می‌نماید درحالی که نیاز به استفاده از فیلتر و افزودن مواد شیمیایی نیست [17].

▪ فرآیند احیاء-ترسیب شیمیایی

یکی از رایج‌ترین روش‌های حذف کروم، ترسیب شیمیایی آن به صورت هیدروکسید کروم است. روش ته‌نشینی هیدروکسیدی بر اساس حلالیت پایین هیدروکسیدهای فلزی در حالت قلیایی، شکل می‌گیرد. در صورتی که فلزات به فاز جامد برسند، توسط فرآیندهای فیزیکی مانند ته‌نشینی، شناورسازی و فیلتراسیون از آب یا فاضلاب جدا می‌شوند. کروم را تنها در حالت سه‌ظرفیتی می‌توان ته‌نشین کرد [21].

ترسیب شیمیایی با آلوم، آهک، سولفات فریک و سولفات فرو ممکن است راندمان حذف کروم را به ۹۰ درصد برساند که راندمان حذف در این فرآیند، بسته به ظرفیت کروم (شش ظرفیتی یا سه‌ظرفیتی) و میزان pH بهره‌برداری متغیر است. pH بهینه برای بسیاری از فلزات از آن جهت بااهمیت است. که حلالیت هیدروکسیدهای فلزی در نزدیکی pH بهینه ممکن است ناگهان تغییر کند. کروم سه‌ظرفیتی مثال مناسبی برای این منظور است [6].

فاکتورهای متعددی بر عملکرد واحد ته‌نشینی با یون هیدروکسید تأثیرگذار است. از مهم‌ترین این فاکتورها می‌توان به دما، قدرت یونی، تشکیل کمپلکس، شکل‌گیری فازهای جامد دیگر، قلیابیت و بافرها اشاره کرد [21].

در روش ترسیب شیمیایی، کروم شش ظرفیتی ابتدا به کروم سه‌ظرفیتی احیاء شده و سپس به صورت هیدروکسید یا سولفید از محیط خارج می‌شود. در این روش، ابتدا کروم شش ظرفیتی به وسیله عوامل احیاء کننده مانند دی‌اکسید گوگرد^۱ (SO_2)، بی‌سولفیت سدیم^۲ ($NaHSO_3$)،

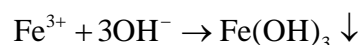
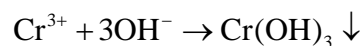
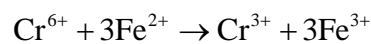
1- Sul f ur di ox i de

2-Sodi umsul fi t e

متابی سولفیت سدیم^۱ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$)، هیدروسولفیت سدیم^۲ (NaHS) و سولفات آهن (II)^۳ (FeSO_4)، به کروم سه ظرفیتی احیاء می‌شود. دی‌اکسید گوگرد شاید اقتصادی‌ترین ماده احیاء کننده بوده و عمل احیاء در pH حدود ۲ بهترین نتیجه را می‌دهد و در pH حدود ۵، سرعت واکنش پایین است. در مرحله بعد با اضافه کردن سود یا آهک، کروم سه ظرفیتی به هیدروکسید کروم تبدیل شده که در pH حدود ۸/۷ بیشترین رسوب کروم سه ظرفیتی اتفاق می‌افتد [19,15]. در مواقعی که سولفات فرو به عنوان ماده احیاء کننده بکار می‌رود، Fe^{2+} به Fe^{3+} اکسید می‌شود. اگر متابی سولفیت یا دی‌اکسید سولفور بکار برده شود، رادیکال SO_2^- به SO_4^{2-} تبدیل می‌شود و یون فرو به فریک، اکسید می‌شود. یون فرو در یک واکنش اکسیداسیون-احیاء با کروم شش ظرفیتی واکنش داده و به کروم سه ظرفیتی تبدیل می‌شود و یون فرو به فریک، اکسید می‌شود. مصرف سولفات فرو به عنوان یک ماده احیاء کننده دارای این ایراد است که در مواقع افزودن قلیا، لجن آلوده کننده $\text{Fe}(\text{OH})_3$ تشکیل می‌شود [22].

در فرآیند ترکیبی احیاء-انعقاد-فیلتراسیون، در ابتدا کروم شش ظرفیتی در نتیجه افزودن آهن دو ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی احیاء می‌شود. در این مرحله، آهن دو ظرفیتی به وسیله انتقال الکترون ناشی از احیاء کروم شش ظرفیتی و به وسیله اکسیژن محلول موجود در آب به آهن سه-ظرفیتی اکسید می‌شود [23].

برای حذف کروم ۶ از آب ابتدا با تزریق سولفات فرس^۴ و آهک، کروم ۶ به کروم ۳ احیاء شده و سپس به شکل هیدرواکسید رسوب می‌نماید.



1- Sodium metabisulfite

2-Sodium Hydrosulphite

3-Iron sulphate

4-Ferrous Sulphate

به تجربه ثابت شده است که جهت حذف کروم ۶ باید بیشتر از مقادیر استوکیومتری واکنش فوق، یون آهن به آب اضافه نمود [23,24].

کروم ۶ ظرفیتی^۱ (یعنی کروم در حالت اکسیداسیون یا عدد اکسیداسیونی +6 که معمولاً به شکل Cr(VI) نوشته می‌شود) در غلظت‌های بسیار ناچیز در برخی آب‌های زیرزمینی یافت می‌شود. برای تصفیه این کروم از آب غالباً ابتدا با سولفات فرو کروم ۶ Cr(VI) را به کروم ۳ Cr(III) احیا می‌نمایند. در این حالت اکسیداسیونی فلز کروم به شدت به شکل رسوب هیدرواکسید کروم (Cr(OH)₃(s)) درمی‌آید و ته‌نشین می‌شود. این روش تصفیه کم‌هزینه‌ترین و جذاب‌ترین روش حذف کروم از آب و فاضلاب محسوب می‌شود، اولاً به دلیل اینکه کروم ۳ در مقادیر ناچیز ضرری برای سلامت انسان ندارد و ثانیاً به دلیل اینکه رسوب Cr(OH)₃(s) به راحتی با ته‌نشینی ساده و یا فیلتراسیون از آب جدا می‌شود. فرم غالب کروم شش ظرفیتی در شرایط اسیدی خیلی خفیف به فرم شیمیایی یون بی‌کرومات^۲ (HCrO₄⁻) در آب می‌باشد. واکنش این یون با یون آهن فرس (Fe²⁺) منجر به تولید رسوب هیدرواکسید کروم (Cr(OH)₃(s)) و رسوب هیدرواکسید آهن (Fe(OH)₃(s)) با واکنش ذیل می‌شود:



آهن فرس یک احیاکننده بسیار قوی محسوب می‌شود. لذا می‌تواند با راندمان بالایی در فرایند احیای فلزات نظیر کروم مورد استفاده قرار گیرد. در شرایط خنثی و یا قلیایی خیلی خفیف آهن فریک تولید شده به شدت نامحلول بوده و به سرعت به شکل هیدرواکسید آهن رسوب می‌نماید. همچنین کروم به شکل سه ظرفیتی احیا می‌شود که این ترکیب به شدت تمایل به جذب روی رسوبات و یا ترسیب توأمان با رسوبات هیدرواکسید فلزی دارد.



1-Hexavalent chromium

2-Bichromate ion

در آزمایش‌ها انجام‌شده در این تحقیق، غلظت‌های آهن مورد استفاده ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ برابر استوکیومتری آهن بررسی شده است.

۳-۲ روش بهینه‌سازی تاگوچی

طراحی آزمایش‌ها یکی از مهم‌ترین روش‌های تجزیه و تحلیل علمی و ابزاری قدرتمند برای مطالعه و کنترل کیفیت تولیدات صنعتی است. برای طراحی آزمایش‌ها روش‌های متنوعی با مزایا و معایب خاص خود وجود دارند، اما از میان این روش‌ها روش تاگوچی از اهمیت و شهرت خاصی در دنیا برخوردار است. ژاپن پس از جنگ جهانی دوم، نیاز به بازسازی داشت. اما در آن شرایط با کمبود بسیار زیاد مواد خام، تجهیزات باکیفیت و مهندسان حرفه‌ای مواجه بود و شروع به رقابت برای تولید محصولات موردنیاز خود باکیفیت بالا نمود. دکتر جنیچی تاگوچی در آن زمان مهندس در آزمایشگاه‌های ارتباطات الکتریکی، مسئول توسعه محصولات مخابراتی ویژه بود. وی یک روش برخورد با مسئله را در شرایط بحرانی ابداع کرد. او بیشتر در فلسفه آزمایش‌ها و نظم و به‌کارگیری روش برخورد مناسب با مسئله سهم دارد تا فرمولاسیون ریاضی. طرح تاگوچی به دلیل استفاده از آرایه‌های متعامد تعداد نمونه‌ها (آزمایش‌ها)، هزینه اجرا و زمان انجام آزمایش‌ها را به شدت کاهش می‌دهد. به علاوه، این روش می‌تواند نقطه بهینه سیستم را حتی زمانی که آزمایش آن انجام نشده است پیش‌بینی و برآورد کند. با این‌که طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوچی در صنایع مختلفی کاربرد دارد اما به‌طور معمول این روش برای کنترل کیفیت به صورت برون‌خطی استفاده می‌شود. به‌طور کلی، یکی از بهترین روش‌های مورد استفاده که اجرای آن در صنایع مختلف به موفقیت منجر شده است، طراحی آزمایش‌ها تاگوچی است.

۱-۳-۲ اصول روش تاگوچی

روش‌های متداول موجود معمولاً به بازرسی و کنترل کیفیت در حین فرآیند تولید و یا بعد از تولید محصول توجه می‌کنند اما روش تاگوچی به طراحی محصولی باکیفیت در هنگام طراحی فرآیند تأکید دارد. در واقع تاگوچی اعتقاد داشت که بهترین راه بهبود محصول، ایجاد کیفیت در خود آن است. اساس روش تاگوچی از سه ایده ناشی می‌شود، در واقع بر سه اصل مفهومی و ساده زیر استوار است:

❖ کیفیت موردنظر نباید در طی فرآیند ساخت محصول بررسی شود، بلکه باید آن را هنگام تولید محصول طراحی کرده و در آن ایجاد کنیم.

❖ تأثیر عواملی را که نمی‌توانیم کنترل کنیم را کاهش داده و محصول را در برابر فاکتورهای محیطی غیرقابل کنترل ایمن‌سازیم.

❖ میزان ضرر و زیان به صورت تابع انحراف از حالت استاندارد (کیفیتی که برای ما مطلوب است) اندازه‌گیری می‌شود.

تاگوچی بر این باور بود که نمی‌توان با بازرسی یک محصول کیفیت را به آن برگرداند و این عمل باید در هنگام طراحی انجام گیرد. علاوه بر این، طراحی محصول باید به اندازه‌ای قوی باشد که بتوان آن را در برابر عوامل غیرقابل کنترل محیطی حفظ کرد. در این روش عمر قطعات تولیدی را با تعیین یک مقدار مشخص در خواص قطعات با کمترین انحراف، می‌توان افزایش داد. تاگوچی معتقد است، فرآیند بهبود کیفیت نیازمند تلاشی مداوم و مستمر است. وی به‌طور مستمر بر کاهش تغییر و انحراف از مقدار مشخصه تأکید دارد.

۲-۳-۲ طراحی آزمایش به روش تاگوچی

فرآیند سه مرحله‌ای زیر جهت رسیدن به کیفیت مطلوب با استفاده از طراحی، توسط تاگوچی پیشنهاد شد:

❖ طراحی سیستم‌ها

❖ طراحی پارامترها

❖ طراحی تلورانس

- طراحی سیستم‌ها:

تمرکز طراحی سیستم بر روی فاکتورهای طراحی، شامل طراحی و آزمایش یک سیستم بر اساس تشخیص مهندس درزمینهٔ مواد، قطعات و پارامترهای فرآیند بر پایه‌ی تکنولوژی موردنظر است. طراحی سیستم به تعیین سطوح کاری فاکتورهای طراحی کمک می‌کند.

- طراحی پارامترها:

تعیین سطوح فاکتورهایی که باعث ایجاد بهترین عملکرد از محصول موردنظر می‌شود به طراحی پارامترها مربوط است.

- طراحی تلورانس:

این مرحله برای تنظیم دقیق نتایج طراحی پارامتر استفاده می‌شود. به عبارت دیگر، مرحله‌ای است که کیفیت محصول خروجی در اثر محدود کردن تلورانس فاکتورهایی که تأثیر عمده‌ای بر کیفیت محصول دارند، افزایش می‌یابد.

روش تاگوچی با استفاده از آرایه‌های متعامد، تعداد آزمایش‌ها را بسیار کاهش داده است. این آرایه‌ها از بین تعداد کل آزمایش‌ها با ویژگی خاص موردنظر در روش فاکتوریل کامل انتخاب می‌شوند. روش تاگوچی با استفاده از محاسبات مربوط به آزمایش‌های آرایه، می‌تواند شرایط بهینه و جواب را در شرایط بهینه تعیین کند و در مرحله آخر صحت آن با انجام آزمایش تأییدکننده¹ تکرار آزمایش در شرایط بهینه و تأیید تکرارپذیری جواب به دست می‌آید. بنابراین روش تاگوچی ادعا نمی‌کند که جواب بهینه حتماً در آزمایش‌های انتخاب شده موجود است.

1- Confirming test

۳-۳-۲ مزایای روش تاگوچی

روش تاگوچی در طراحی آزمایش‌ها از مزایای ذیل برخوردار است:

- ❖ کاهش تعداد آزمایش‌ها و هزینه‌ها
- ❖ امکان بررسی فاکتورهای گسسته (نوع ماده، رنگ قطعه و ...)
- ❖ تعیین سهم فاکتورها
- ❖ امکان تخمین نتایج در شرایط بهینه
- ❖ امکان تخمین نتایج در سطوح دلخواه
- ❖ تعیین سهم خطا
- ❖ تعیین سهم اثرات متقابل در نظر گرفته شده
- ❖ امکان به دست آوردن هم‌زمان شرایط بهینه برای چندین پاسخ
- ❖ امکان بررسی فاکتورهایی با سطوح مختلف
- ❖ بررسی تعداد فاکتورهای نامحدود

۳-۳-۴ محدودیت‌های روش تاگوچی

روش تاگوچی علی‌رغم مزایای زیاد دارای یک سری محدودیت‌هایی در طراحی آزمایش‌ها می‌باشد:

- ❖ عدم بررسی کلیه اثرات متقابل در بعضی مواقع
- ❖ نیاز به تنظیم زمان با در نظر گرفتن توسعه فرآیند
- ❖ تنها زمانی می‌تواند مؤثر عمل کند که قبلاً در طراحی سیستم محصول اعمال شده باشد
- ❖ در بعضی موارد روش‌های کلاسیک بهتر عمل می‌کنند

۵-۳-۲ تحلیل نتایج با روش تاگوچی

دو روش عمده و متفاوت توسط تاگوچی برای انجام و تکمیل تحلیل‌ها پیشنهاد می‌شود:

- ❖ روش استاندارد: در این روش نتیجه یک آزمایش یا مقدار میانگین نتیجه به دست آمده از تکرار یک موقعیت آزمایش از طریق تحلیل واریانس، پردازش می‌شود.
- ❖ استفاده از نسبت سیگنال به نویز: استفاده از نسبت سیگنال به نویز برای مراحل یکسان در تحلیل به شدت برای آزمایش‌ها همراه با تکرار توصیه می‌شود [26].

۲-۳ مروری بر مطالعات پیشین

تحقیقی در سال ۲۰۰۳ توسط باررا دیاز و همکاران با عنوان سنجش شیمیایی و الکتروشیمیایی در مورد فرآیند حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی انجام گرفت. دو روش برای حذف کروم شش ظرفیتی از فاضلاب صنعتی استفاده شد. اگرچه هر دو بر اساس یک واکنش کلی یکسان صورت می‌پذیرند. نحوه افزودن مقدار موردنیاز آهن دو ظرفیتی به فاضلاب برای هر روش متفاوت است. در روش شیمیایی آهن دو ظرفیتی از طریق حل شدن $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ در آب تأمین می‌شود. در حالی که در فرآیند الکتروشیمیایی یون‌های آهن به‌طور مستقیم در محلول با انحلال آندی تشکیل می‌شوند. پس از فرآیند احیاء، یون‌های آهن سه‌ظرفیتی و کروم سه‌ظرفیتی به صورت رسوب هیدروکسید نامحلول رسوب می‌کنند. در هر دو حالت تغییر pH اتفاق می‌افتد. مهم‌ترین مزیت در فرآیند الکتروشیمیایی میزان لجن تولیدی نسبت به فرآیند شیمیایی است که در حدود ۵۰ درصد کمتر می‌باشد [27].

در تحقیقی که در سال ۲۰۰۵ توسط کین و همکاران صورت پذیرفت است در مقیاس پایلوت از سولفات فرو برای تبدیل کروم شش ظرفیتی به کروم سه‌ظرفیتی در آب‌های زیرزمینی استفاده شد و سپس فرآیند انعقاد و فیلتراسیون انجام شده است. این فرآیند می‌تواند غلظت کروم را از ۱۰۰ میکروگرم در لیتر به کمتر از ۵ میکروگرم در لیتر برسد [28].

در مطالعه‌ای در سال ۲۰۰۶ توسط جونیاپون و همکاران با موضوع حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی توسط خرده‌های ضایعات آهن انجام شد، در هر دو فاضلاب مصنوعی، حاوی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر کروم شش ظرفیتی و فاضلاب آبکاری کروم بررسی شد. شرایط مؤثر برای از بین بردن کروم شش ظرفیتی، pH 3، اندازه ذرات آهن ۳۵ - ۲۰۰ مش، سرعت همزن در ۲۵۰ دور در دقیقه، زمان تماس با ۱۸۰ دقیقه بود. مقدار دوز آهن ۱ گرم. با توجه به نتایج آزمایش، تقریباً کل کروم شش ظرفیتی به کروم سه‌ظرفیتی تبدیل شد. کروم سه‌ظرفیتی و آهن کل موجود در محلول آبی با ته‌نشینی با محلول‌های قلیایی حذف شدند. در این کار از هیدروکسید سدیم و هیدروکسید کلسیم استفاده شد. مشخص شد که استفاده از هیدروکسید سدیم نسبت به هیدروکسید کلسیم مؤثرتر است. ثابت سرعت واکنش از نتایج زیر واکنش مرتبه اول محاسبه شد. علاوه بر این، مشخص شد که نیکل و مس موجود در محلول آبی بر کاهش کروم شش ظرفیتی تأثیر نمی‌گذارد [29].

در تحقیقی در سال ۲۰۰۷ که باهدف حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از تبادل یونی و احیاء با انعقاد و فیلتراسیون توسط مگگریگور و همکاران صورت پذیرفته است رزین‌های مورد استفاده در این مطالعه Duolite A7 و SIR-700 است. دبی مورد استفاده $1.89 \text{ M}^3/\text{m}$ بوده و غلظت کروم از ۴۰ میکروگرم به کمتر از ۵ میکروگرم در لیتر رسیده است [30].

مطالعه‌ای در سال ۲۰۱۰ توسط گوان و همکاران در رابطه با حذف هم‌زمان کروم و آرسنات از آب‌های زیرزمینی آلوده توسط سولفات آهن انجام پذیرفت، در این تحقیق حذف کروم و آرسنات توسط آهن دو ظرفیتی به‌عنوان تابعی از pH، غلظت اولیه آهن و نسبت اولیه کروم شش ظرفیتی به آرسنات در تست‌های ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. حضور آرسنات راندمان حذف کروم توسط آهن دو ظرفیتی را کاهش داد، درحالی‌که حضور کرومات به‌طور قابل‌توجهی راندمان حذف آرسنات توسط آهن دو ظرفیتی در pH ۶ تا ۸ را افزایش داد. در صورت عدم وجود آرسنات، حذف کروم توسط آهن دو ظرفیتی با افزایش pH از ۴ به ۷ به حداکثر افزایش یافت و با افزایش بیشتر pH کاهش یافت. افزایش مقدار غلظت آهن دو ظرفیتی باعث بهبود در حذف کروم شد و بهبود حذف کروم در شرایط

قلیایی نسبت به شرایط اسیدی بیشتر قابل توجه بود. حذف کروم توسط آهن دو ظرفیتی در شرایط خنثی و قلیایی نسبت به شرایط اسیدی به دلیل وجود ۱۰ میکرو مول در لیتر آرسنات به میزان بیشتری کاهش یافت. حضور ۲۰ میکرو مول در لیتر آرسنات حذف کمی از کروم توسط آهن دو ظرفیتی در pH ۳/۹ تا ۵/۸ را بهبود بخشید، اما در pH ۶/۷ تا ۹/۸ اثرات مخربی داشت. حذف آرسنات با توجه به وجود ۱۰ میکرو مول در لیتر کرومات در دوز آهن دو ظرفیتی ۲۰ تا ۶۰ میکرو مول در لیتر به طور قابل توجهی در pH ۴ تا ۹ بهبود یافت. افزایش غلظت کرومات از ۱۰ تا ۲۰ میکرو مول در لیتر منجر به بهبود بیشتر در حذف آرسنات در pH ۴ تا ۴/۶ هنگامی که دوز آهن دو ظرفیتی ۳۰ تا ۶۰ میکرو مول در لیتر بود، شد [31].

تحقیقی در سال ۲۰۱۲ توسط راماکریشنشیا و پارتیما باهدف حذف کروم شش ظرفیتی از فاضلاب صنعتی با استفاده از روش ترسیب شیمیایی انجام گرفته است. در این مطالعه به منظور دستیابی به راندمان حذف ۱۰۰ درصد از حذف کروم کل (شش ظرفیتی و سه ظرفیتی) از پساب مصنوعی و صنعتی با استفاده از مواد شیمیایی انجام شد. این مطالعه در سه مرحله انجام شد. در فاز ۱، pH بهینه، دوز مؤثر و زمان واکنش با استفاده از سدیم متابیزولفیت^۱ به عنوان ماده احیاکننده کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی بهینه شد. در نتیجه، pH ۲ و دوز ۸۰ میلی گرم در لیتر به عنوان بهینه سازی شده برای احیای کروم شش ظرفیتی به دست آمد. مطالعات فاز ۲ به منظور بررسی پتانسیل عوامل رسوب دهنده در حذف کروم سه ظرفیتی انجام شد. در مطالعات فاز ۲، شرایط بهینه برای عوامل رسوب گذاری مختلف به دست آمد. در فاز ۳ آزمایش ها در فاضلاب های صنعتی برای از بین بردن کروم شش ظرفیتی و سه ظرفیتی با شرایط بهینه عملکرد از فاز ۱ و فاز ۲ به دست آمد. نتایج حاصل از فاز ۳ در فاضلاب صنعتی نتایج به دست آمده از نمونه مصنوعی به جز کلرید فریک نشان داد. ترکیب هیدروکسید سدیم و هیدروکسید کلسیم با دوز ۱۰۰ میلی گرم در لیتر در pH ۷ بهترین

1-Sodium Metabisulphite

ماده رسوب‌دهنده است. حجم لجن تولیدشده توسط همان در مقایسه با سایر عوامل رسوب‌دهنده بسیار کم است [32].

مطالعه‌ای توسط وانگ و همکاران در سال ۲۰۱۲ با موضوع احیای کروم شش ظرفیتی توسط آهن قراضه، طولانی‌مدت در سیستم بستر ثابت مستمر مورد بررسی قرار گرفت. اثرات pH، زمان تماس با بستر خالی و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر احیای کروم شش ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که pH، زمان تماس با بستر خالی و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی، به‌طور قابل توجهی بر احیای ظرفیت کروم مؤثرند. نتایج ارائه‌شده در اینجا حاکی از آن است که کروم شش ظرفیتی در محلول آبی با استفاده از آهن ضایعات می‌تواند به‌طور مؤثر احیاء شود. این فناوری احیاء ممکن است در تصفیه آب آشامیدنی که حاوی مقادیر کمی از یون‌های کروم شش ظرفیتی می‌باشد، استفاده شود [33].

بر اساس نتایج مطالعات انجام‌شده توسط برویت و ردی در سال ۲۰۱۳، میزان ۱/۵ تا ۲/۵ میلی‌گرم در لیتر آهن برای احیاء ۱۰۰ میکروگرم در لیتر کروم شش ظرفیتی و حذف آن تا حد کمتر از ۵ میکروگرم در لیتر کافی است. کروم سه‌ظرفیتی سپس طی فرآیند ترسیب مجزا و یا هم‌زمان با آهن سه‌ظرفیتی و جذب بر روی لخته‌های آهن سه‌ظرفیتی از محلول حذف می‌شود. ذرات آهن سه‌ظرفیتی و کروم سه‌ظرفیتی طی عمل هوادهی و انعقاد (با افزودن پلیمر) به لخته‌های درشت‌تری تبدیل می‌شوند. در نهایت، ذرات از طریق فیلتراسیون از آب حذف می‌شوند. عمل فیلتراسیون از طریق کاربرد فیلترهای شنی و یا فیلتراسیون غشایی (میکروفیلتراسیون) امکان‌پذیر است [20].

پژوهشی در سال ۲۰۱۸ توسط دومینز و همکاران با موضوع "حذف کروم از آب آشامیدنی با انعقاد به کمک اکسیداسیون: شیمیایی در مقابل الکتروکواگولاسیون" انجام شد. در این تحقیق فرآیندهای انعقاد شیمیایی^۱ (CC) و الکتروکواگولاسیون^۲ (EC) با استفاده از آهن به‌عنوان ماده منعقد کننده در

1-Chemical Coagulation

2-Electrocoagulation

آب آلوده با غلظت نسبتاً بالایی از کروم کل (۱۹ میلی‌گرم در لیتر) مقایسه شدند. از یک مدل نیمه‌پیوسته متشکل از EC، CC و به دنبال آن مراحل لخته سازی، رسوب‌زدایی و فیلتراسیون شن و ماسه برای خارج کردن کروم کل از آب به‌منظور دستیابی به آب آشامیدنی استفاده شد. نسبت آهن به کروم بزرگ‌تر مساوی ۳ برای رسیدن به بهترین کار آیی تصفیه با استفاده از EC و CC موردنیاز بود. بیش از ۹۹ درصد کروم کل حذف شد و غلظت باقیمانده کروم کل زیر ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر (مقدار مجاز توصیه‌شده توسط WHO) با استفاده از هر دو روش به دست آمد. باین‌حال، در روش CC غلظت مواد جامد محلول را بالاتر از دستورالعمل برای آب آشامیدنی افزایش داد. این مطالعه مقایسه‌ای نشان می‌دهد که EC یک جایگزین مناسب برای CC برای از بین بردن کروم است، با این مزیت که یون‌های دیگری به آب اضافه نمی‌شوند و در نتیجه از افزودن یک مرحله تصفیه دیگر برای از بین بردن آن‌ها جلوگیری می‌کنند [34].

مطالعه‌ای در سال ۲۰۱۹ توسط ذولفقاری و کارگر باهدف نانوفیلتراسیون و میکروفیلتراسیون برای از بین بردن کروم، کل مواد جامد محلول و سولفات از آب انجام‌گرفته است. این مطالعه به‌منظور ارزیابی عملکرد سیستم ترکیبی فرآیندهای نانوفیلتراسیون و میکروفیلتراسیون در از بین بردن کروم شش ظرفیتی و سولفات از آب انجام شد. برای این کار، یک مدل ترکیبی ساخته شد که شامل فیلترهای ۱ میکرومتر و ۵ میکرومتر، فیلتر شن و ماسه، فیلترهای کربن فعال‌شده و یک نانو فیلتر است. اثر پارامترهای مختلف در حذف کروم شش ظرفیتی از آب آلوده و آب آشامیدنی مانند pH، فشار، غلظت کروم، غلظت سولفات و مواد جامد محلول را مطالعه شد. پارامترهای انتخاب‌شده به شرح زیر بودند: فشار: ۰/۱ تا ۰/۴ مگا پاسکال، pH: 2-10، غلظت کروم شش ظرفیتی ۰/۱ تا ۰/۴ میلی‌گرم در لیتر، و غلظت سولفات: ۴۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر. طبق نتایج به‌دست‌آمده، با افزایش pH کار آیی حذف کروم افزایش‌یافته است، درحالی‌که با افزایش فشار از ۰/۱ به ۰/۴ مگا پاسکال میزان حذف کروم کاهش‌یافته است. علاوه بر این، افزایش غلظت سولفات منجر به کاهش روند راندمان حذف شد. طبق یافته‌های این تحقیق، مدل ترکیبی ساخته‌شده قادر است کروم و سولفات را به میزان استاندارد

سازمان بهداشت جهانی (WHO¹) کاهش دهد ($Cr(VI) = 0.05$) میلی‌گرم در لیتر و سولفات (500) میلی‌گرم در لیتر). شرایط بهینه برای از بین بردن کروم شش ظرفیتی شامل غلظت اولیه کروم، $0/1$ میلی‌گرم در لیتر، فشار $0/1$ مگا پاسکال، pH برابر 10 و غلظت سولفات 40 میلی‌گرم در لیتر است [35].

فصل سوم: مواد و روش‌ها

۱-۳ مقدمه

برای رسیدن به اهداف و نتایج مطلوب در هر پژوهشی، استفاده از مواد و روش‌های مناسب و مطابق با استانداردهای بین‌المللی نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کند. این بخش به معرفی مواد مورد استفاده، ساخت مدل آزمایشگاهی و روند انجام آزمایش‌ها ترسیب اختصاص یافته است.

۲-۳ مواد مورد استفاده در این تحقیق

مشخصات مواد مورد استفاده در تمامی آزمایش‌های این تحقیق به شرح ذیل می‌باشد:

- **کرومات پتاسیم^۱**: دارای جرم مولی ۱۹۴/۱۹ گرم بر مول می‌باشد که از شرکت مرک^۲ آلمان خریداری شده است. از این ماده شیمیایی برای ایجاد آب آلوده مصنوعی به کروم شش ظرفیتی استفاده شده است.

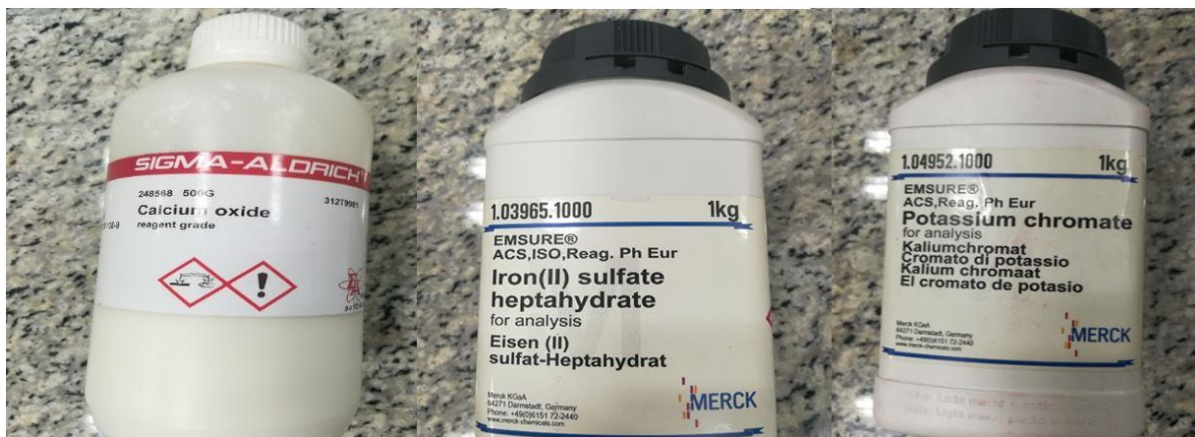
- **سولفات آهن (II)**: دارای جرم مولی ۲۷۸/۰۲ گرم بر مول می‌باشد که از شرکت مرک آلمان خریداری شده است. از این ماده شیمیایی به‌عنوان ماده احیاکننده کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی و همچنین ماده منعقد کننده استفاده شده است.

- **آهک (کلسیم اکسید)**: دارای جرم مولی ۵۶/۰۷۷ گرم بر مول می‌باشد که از شرکت سیگما^۳ آلمان خریداری شده است. این ماده به‌عنوان یک ترکیب قلیایی ارزان قیمت مورد استفاده قرار گرفته است. تصویر مواد فوق در شکل ۱-۳ ارائه شده است.

1-Potassium chromate

2-MERCK

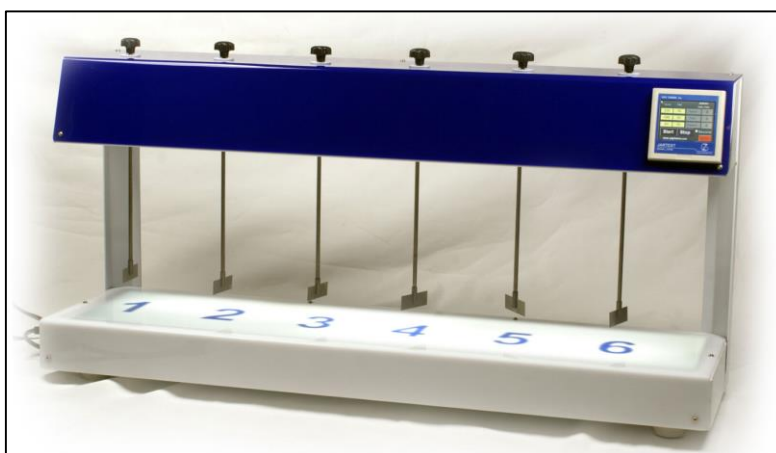
3-SIGMA



شکل ۱-۳ تصویر مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق

۳-۳ دستگاه‌های مورد استفاده در این تحقیق

- جارتست شش سلولی: مدل JTR90، ساخت شرکت زاگ شیمی! در روش ترسیب شیمیایی مهم‌ترین مکانیسم حذف، فرآیند انعقاد و لخته‌سازی می‌باشد. تمامی محلول‌های آزمایش به حجم یک لیتر توسط دستگاه جارتست برای انجام فرآیندهای اختلاط سریع و آرام مورد استفاده قرار گرفته است. در شکل ۲-۳ تصویر دستگاه جارتست ارائه شده است.



شکل ۲-۳ دستگاه جارتست شش سلولی

- طیف‌سنج جذب اتمی: اندازه‌گیری شدت نور در طول موج‌های مختلف توسط اسپکتروفوتومترها^۱ انجام می‌شود. بررسی میزان جذب نور توسط اتم‌ها در طول موج مختص هر عنصر به‌وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر جذب اتمی صورت می‌گیرد. در این روش میزان غلظت با استفاده از مقدار جذب نور تعیین می‌شود. محلول ساخته‌شده از طریق مجرای باریکی بر روی شعله‌ای که از سوختن هوا و گاز استیلن^۲ (C₂H₂) و یا استیلن و نیتروز اکساید^۳ (N₂O) است، ریخته شده و بخار می‌گردد، در این زمان تحت تابش لامپ هالو کاتد مخصوص عنصر مورد آزمایش قرار می‌گیرند و عدد جذب توسط دستگاه تعیین می‌شود [36]. برای تعیین غلظت فلز کروم در محلول‌های نمونه از دستگاه AA 670 ساخت شرکت Shimadzu کشور ژاپن استفاده شد. در شکل (۳-۳) تصویر دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی قرار داده شده است.



شکل ۳-۳ دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی

-ترازوی دیجیتال: برای وزن کردن مقادیر آزمایش از ترازوی WTW- KERN and Sohn GmbH ساخت کشور آلمان استفاده شده است.

1-Spectrophotometers
2-Acetylene
3-Nitrogen dioxide

- اندازه‌گیر pH: تمامی pH های اندازه‌گیری شده در این تحقیق توسط pH متر رومیزی، ساخت کارخانه WTW-InoLab کشور آلمان انجام شده است.

- هدایت سنج الکتریکی (EC متر): مقادیر EC ثبت شده در این پژوهش از EC متر رومیزی ساخت کارخانه WTW-InoLab کشور آلمان گرفته شده است.

- دستگاه کدورت سنج: مقادیر کدورت اندازه‌گیری شده توسط کدورت‌سنج ساخت کارخانه Lavibond کشور آلمان صورت پذیرفته است. در شکل (۳-۴) تصاویر ترازوی دیجیتال، pH متر، EC متر و کدورت سنج مشاهده می‌شود.



شکل ۳-۴ کدورت‌سنج، ترازوی دیجیتال، pH متر، EC متر

۳-۴ روش‌های انجام آزمایش

۳-۴-۱ روند کلی آزمایش‌ها حذف کروم

ابتدا برای تولید آب آلوده به کروم با غلظت 20 ppm، پتاسیم کرومات را به میزان ۷۴/۶۹ میلی‌گرم وزن کرده و با آب مقطر به حجم یک لیتر رسانده شد، سپس محلول‌های آلوده کروم را در دستگاه

1-Electrical Conductivity meter

2-Turbidity meter

جارتست قرار داده و در تمامی آزمایش‌ها گرادیان سرعت در اختلاط سریع برابر با 253 s^{-1} می‌باشد، بر اساس نوع آزمایش نسبت‌های مختلف آهن و آهنک به محلول اضافه می‌گردد و در مرحله اختلاط آرام برای ایجاد لخته و رسوب‌گذاری، گرادیان‌های سرعت (s^{-1})، $14/7$ ، $22/6$ ، $31/6$ ، $41/6$ و $89/5$ بررسی شده است. پس از ۱۵ دقیقه اختلاط آرام به محلول، زمان‌های ته‌نشینی مختلف اعم از ۱، ۳، ۱۰ و ۲۴ ساعت به محلول داده شده، تا فرآیند رسوب‌گذاری تکمیل گردد. تمامی آزمایش‌ها در شرایط دمایی آزمایشگاهی، در محدوده ۲۰ تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. بعد از اتمام فرآیند رسوب-گذاری با استفاده از دستگاه‌های کدورت سنج، اندازه‌گیر pH، هدایت‌سنج الکتریکی و طیف‌سنج جذب اتمی، هریک از پارامترهای موردنظر اندازه‌گیری شده است.

۲-۴-۳ روش‌های بهینه‌سازی آزمایش

در این مطالعه برای بهینه‌سازی آزمایش‌های حذف کروم از دو روش بهینه‌سازی مرحله‌ای و روش بهینه‌سازی تاگوچی استفاده شده است.

۲-۴-۳-۱ روش بهینه‌سازی مرحله‌ای برای حذف کروم از محلول آبی

در این روش به بررسی پارامترهای تأثیرگذار بر حذف کروم پرداخته شد و در تمامی آزمایش‌ها از غلظت اولیه کروم به میزان ۲۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده گردید و در هر مرحله یکی از پارامترهای مؤثر بهینه گردید.

- بررسی تأثیر نسبت استوکیومتری آهن در قلیائیت ثابت

در این سری آزمایش‌ها با ثابت در نظر گرفتن گرادیان سرعت (22.6 s^{-1}) و زمان ته‌نشینی (۳ ساعت) و قلیائیت ($71.4 \text{ mg/L as CaCO}_3$) به‌عنوان پیس فرض شروع، تأثیر نسبت استوکیومتری با ۴ آزمایش متفاوت موردبررسی قرار گرفت. نسبت‌های مختلف استوکیومتری آهن شامل $0/5$ ، 1 ، $1/5$ و 2 می‌باشد.

- بررسی تأثیر قلیائیت

در این سری آزمایش‌ها با ثابت در نظر گرفتن گرادیان سرعت (22.6 s^{-1})، زمان ته‌نشینی (۳ ساعت) و نسبت استوکیومتری آهن (۱) با انجام ۱۰ آزمایش با قلیائیت‌های متفاوت، تأثیر آن بر میزان حذف کروم بررسی شد. قلیائیت‌های مختلف عبارت‌اند از $۷۱/۴$ ، $۹۸/۲$ ، $۱۱۶/۱$ ، $۱۳۳/۹$ ، $۱۵۱/۸$ ، $۱۶۹/۶$ ، $۱۸۷/۵$ ، $۲۱۴/۳$ ، $۲۳۲/۱$ و $۲۶۷/۹$ (mg/L as CaCO_3).

- بررسی تأثیر گرادیان سرعت

در این سری از آزمایش‌ها با ثابت در نظر گرفتن زمان ته‌نشینی (۳ ساعت)، نسبت استوکیومتری آهن (۱) و قلیائیت ($169.6 \text{ mg/L as CaCO}_3$)، تأثیر گرادیان سرعت در ۴ آزمایش موردبررسی قرار گرفت تا گرادیان سرعت بهینه از نظر اقتصادی و میزان حذف کروم تعیین گردد. گرادیان‌های سرعت موردبررسی $۱۴/۷۱$ ، $۲۲/۶۵$ ، $۳۱/۶۵$ و $۴۱/۶۱$ (s^{-1}) می‌باشد.

- بررسی تأثیر هم‌زمان نسبت استوکیومتری آهن و قلیائیت‌های متفاوت

در این سری آزمایش‌ها با ثابت در نظر گرفتن گرادیان سرعت (22.6 s^{-1}) و زمان ته‌نشینی (۳ ساعت)، تأثیر نسبت استوکیومتری آهن ($۰/۵$ ، ۱ ، $۱/۵$ و ۲) و قلیائیت‌های متفاوت ($۹۲/۹$ ، $۱۵۱/۸$ ، $۲۰۸/۹$ و $۲۶۷/۹$ (mg/L as CaCO_3))، در ۴ آزمایش موردبررسی قرار گرفت.

۲-۲-۴-۳ بهینه‌سازی آزمایش‌ها با روش تاگوچی

روش مورد استفاده در این تحقیق، روش تاگوچی و نرم‌افزار مورد استفاده Minitab 18 می‌باشد. در طراحی آزمایش‌ها تاگوچی با توجه به وجود ۴ فاکتور تأثیرگذار در فرآیند حذف کروم از محلول آبی که عبارت‌اند از:

- نسبت استوکیومتری آهن: $۰/۵$ ، ۱ ، $۱/۵$ و ۲ .
- نسبت استوکیومتری آهن: ۱ ، $۱/۵$ ، ۲ و ۳ .

- گرادیان سرعت (s^{-1}): ۱۴/۷۱، ۲۲/۶۵، ۴۱/۶۱ و ۸۹/۵۳.

- زمان ته‌نشینی برحسب ساعت (hr): ۱، ۳، ۱۰ و ۲۴.

از آرایش $L16(4^4)$ در نرم‌افزار Minitab 18 استفاده گردید که جزئیات آن در جدول (۳-۱) و محیط نرم‌افزار در شکل ۳-۵ نشان داده شده است.

Session

Taguchi Design

Design Summary

Taguchi Array L16(4^4)
 Factors: 4
 Runs: 16

Worksheet 1 ***

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19
	زمان ته‌نشینی	گرادیان سرعت	استوکومتری آهک	استوکومتری آهن															
4	24	89.53	3.0	0.5															
5	10	22.65	1.0	1.0															
6	24	14.71	1.5	1.0															
7	1	89.53	2.0	1.0															
8	3	41.61	3.0	1.0															
9	24	41.61	1.0	1.5															
10	10	89.53	1.5	1.5															
11	3	14.71	2.0	1.5															
12	1	22.65	3.0	1.5															
13	3	89.53	1.0	2.0															
14	1	41.61	1.5	2.0															
15	24	22.65	2.0	2.0															
16	10	14.71	3.0	2.0															

شکل ۳-۵ محیط نرم‌افزار Minitab 18

جدول ۳-۱ جزئیات آزمایش‌های تاگوجی

شماره آزمایش	نسبت استوکیومتری آهن	نسبت استوکیومتری آهک	گرادیان سرعت (s^{-1})	زمان ته‌نشینی (hr)
۱	۰/۵	۱	۱۴/۷۱	۱
۲	۰/۵	۱/۵	۲۲/۶۵	۳
۳	۰/۵	۲	۴۱/۶۱	۱۰
۴	۰/۵	۳	۸۹/۵۳	۲۴
۵	۱	۱	۲۲/۶۵	۱۰
۶	۱	۱/۵	۱۴/۷۱	۲۴
۷	۱	۲	۸۹/۵۳	۱
۸	۱	۳	۴۱/۶۱	۳
۹	۱/۵	۱	۴۱/۶۱	۲۴
۱۰	۱/۵	۱/۵	۸۹/۵۳	۱۰
۱۱	۱/۵	۲	۱۴/۷۱	۳
۱۲	۱/۵	۳	۲۲/۶۵	۱
۱۳	۲	۱	۸۹/۵۳	۳
۱۴	۲	۱/۵	۴۱/۶۱	۱
۱۵	۲	۲	۲۲/۶۵	۲۴
۱۶	۲	۳	۱۴/۷۱	۱۰

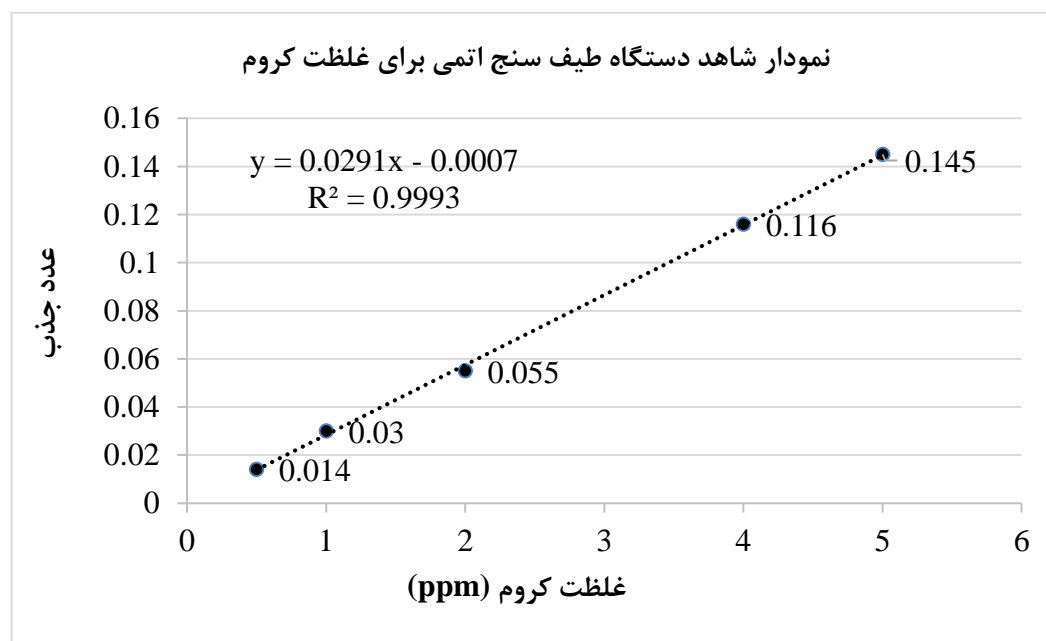
فصل چهارم: نتایج و بحث

۴-۱ مقدمه

هدف اصلی از انجام تحقیق حاضر، حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی به روش ترسیب شیمیایی و بررسی تأثیر میزان غلظت آهن، قلیائیت، گرادیان سرعت و زمان ته‌نشینی در انجام واکنش در حذف کروم بوده است. طراحی آزمایش‌ها به دو روش بهینه‌سازی مرحله‌ای و روش بهینه‌سازی تاگوچی با استفاده از نرم‌افزار Minitab 18 صورت گرفته است. در این بخش نتایج به‌دست‌آمده مورد تحلیل و بررسی قرار گرفته و نتایج حاصل از آزمایش‌ها به‌صورت گراف‌های متعدد جهت تفسیر علمی داده‌ها بیان شده است.

۴-۲ نتایج تأثیر پارامترهای فیزیکو شیمیایی بر میزان حذف

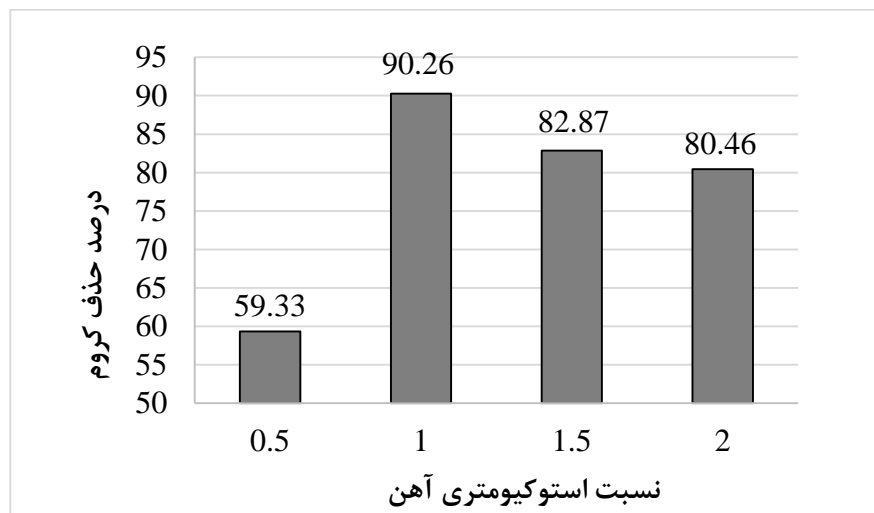
ابتدا برای اندازه‌گیری مقادیر کروم با استفاده از دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی ۵ نمونه به‌عنوان شاهد دستگاه آماده‌سازی گردید که منحنی کالیبراسیون آن به‌صورت شکل ۴-۱ می‌باشد.



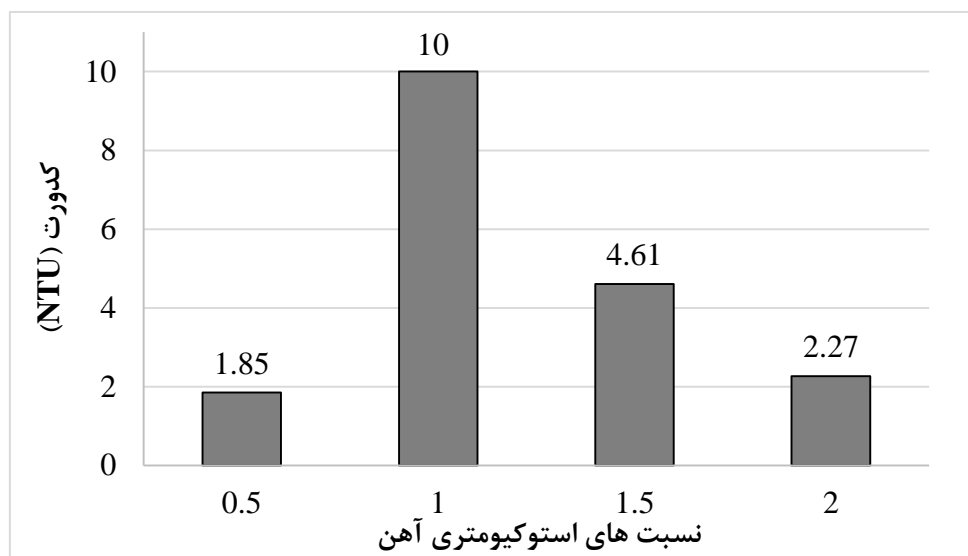
شکل ۴-۱ منحنی کالیبراسیون دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی برای فلز کروم

۱-۲-۴ نتایج تأثیر نسبت استوکیومتری آهن در قلیائیت ثابت

آزمایش‌های این مرحله در نسبت‌های استوکیومتری مختلف آهن شامل ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲، قلیائیت (71.4 mg/L as CaCO₃)، گرادیان سرعت (22.6 s⁻¹) و زمان ته‌نشینی (۳ ساعت) انجام شده است. غلظت اولیه کروم در این آزمایش‌ها ۲۰ میلی‌گرم در لیتر بوده است. نتایج نشان می‌دهند شکل ۲-۴ بالاترین میزان حذف با قلیائیت ثابت (71.4 mg/L as CaCO₃) در نسبت استوکیومتری آهن معادل ۱ اتفاق می‌افتد، با توجه به اینکه آهن یک عامل بسیار تأثیرگذار در حذف کروم است اما با افزایش میزان آهن درصد حذف کروم در این آزمایش کاهش یافته است، این اتفاق به‌وضوح نشان می‌دهد که حضور آهن به‌تنهایی در فرآیند حذف کروم کافی نیست زیرا در این فرآیند قلیائیت مصرف می‌شود تا حذف بهبود یابد، پس میزان ثابت قلیائیت (71.4 mg/L as CaCO₃) برای نسبت‌های مختلف آهن کافی نیست. میزان کدورت پس از ته‌نشینی نیز در این آزمایش بررسی شد و نتایج آن در شکل ۳-۴ نشان می‌دهند که بالاترین کدورت در نسبت استوکیومتری آهن معادل ۱، برابر 10 NTU اندازه‌گیری شده است که بالاتر از حد مجاز استاندارد آب آشامیدنی می‌باشد. بر اساس استاندارد ۱۰۵۳ ایران، کدورت مجاز آب آشامیدنی کمتر از 5 NTU می‌باشد [15].



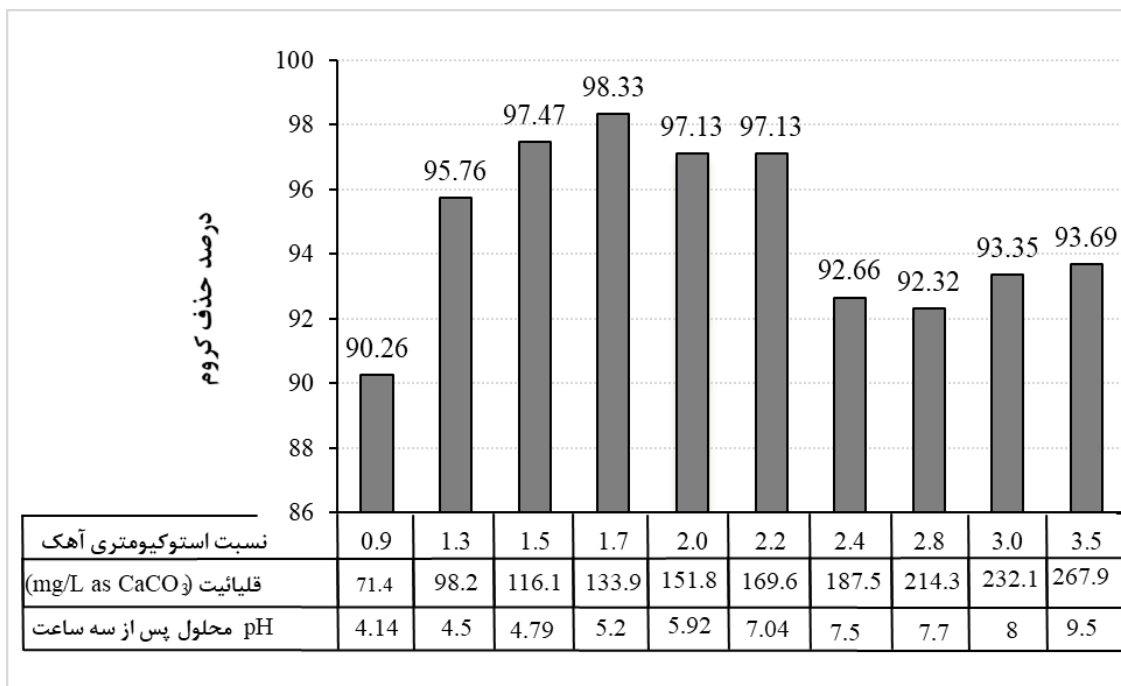
شکل ۲-۴ درصد حذف کروم در نسبت‌های مختلف استوکیومتری آهن و قلیائیت ثابت (71.4 mg/L as CaCO₃)



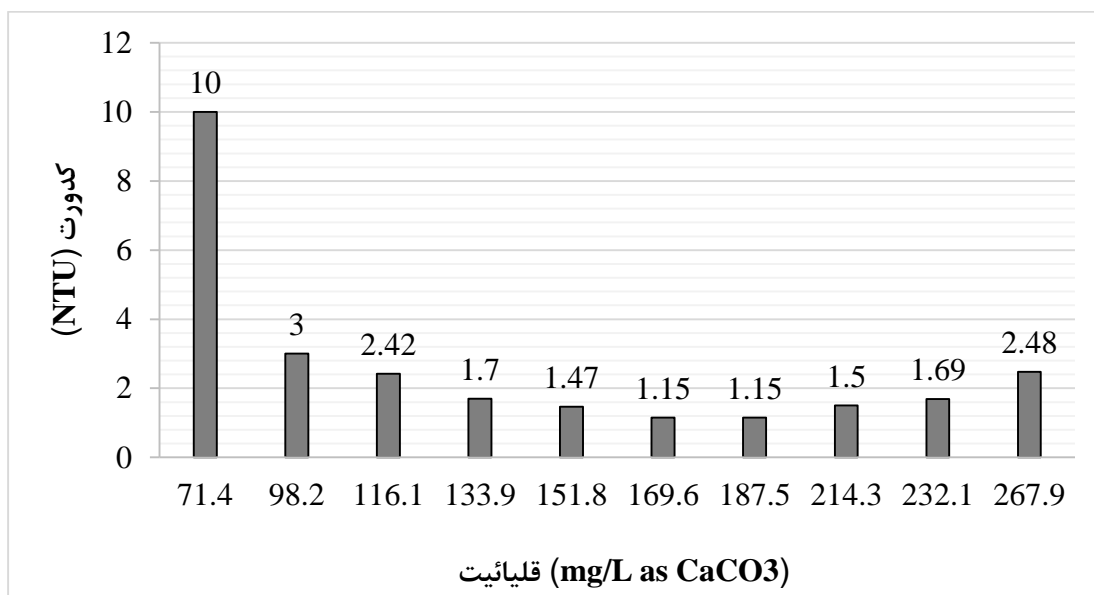
شکل ۳-۴ کدورت در نسبت‌های مختلف استوکیومتری آهن

۲-۲-۴ نتایج بررسی تأثیر قلیائیت

مقادیر گرادیان سرعت (22.6 s^{-1})، نسبت استوکیومتری آهن (۱) و زمان ته‌نشینی (۳ ساعت) در این آزمایش‌ها ثابت در نظر گرفته شدند و قلیائیت‌های مختلف $۷۱/۴$ ، $۹۸/۲$ ، $۱۱۶/۱$ ، $۱۳۳/۹$ ، $۱۶۹/۱۵۱$ ، $۱۸۷/۵$ ، $۲۱۴/۳$ ، $۲۳۲/۱$ و $۲۶۷/۹$ (mg/L as CaCO_3) در ۱۰ آزمایش مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهند، شکل ۴-۴ بیشترین راندمان حذف در قلیائیت ۹۸ تا ۱۷۰ mg/L (as CaCO_3) صورت می‌پذیرند که معادل نسبت‌های استوکیومتری آهک $۱/۳$ تا $۲/۲$ می‌باشند. قلیائیت $169.6 \text{ mg/L as CaCO}_3$ به‌عنوان قلیائیت بهینه انتخاب گردیده است زیرا در این قلیائیت، pH آب در محدوده مجاز pH استاندارد آب آشامیدنی قرار دارد. بر اساس استاندارد ۱۰۵۳ محدوده مجاز pH آب آشامیدنی بین $۶/۵$ تا $۸/۵$ می‌باشد [15]. کدورت نیز در این ۱۰ آزمایش بررسی گردید، همان‌طور که در شکل ۴-۵ مشاهده می‌شود، در تمامی قلیائیت‌ها به‌جز قلیائیت ($71.4 \text{ mg/L as CaCO}_3$) مقادیر کدورت در محدوده حد مجاز آب آشامیدنی قرار دارد.



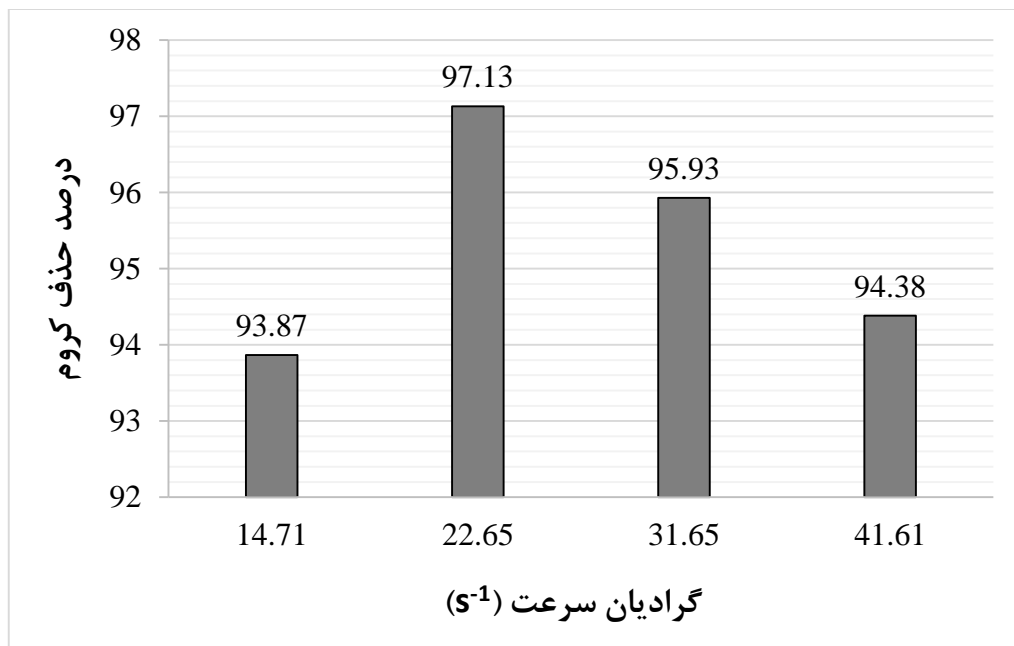
شکل ۴-۴ درصد حذف کروم در قلیائیت‌های مختلف



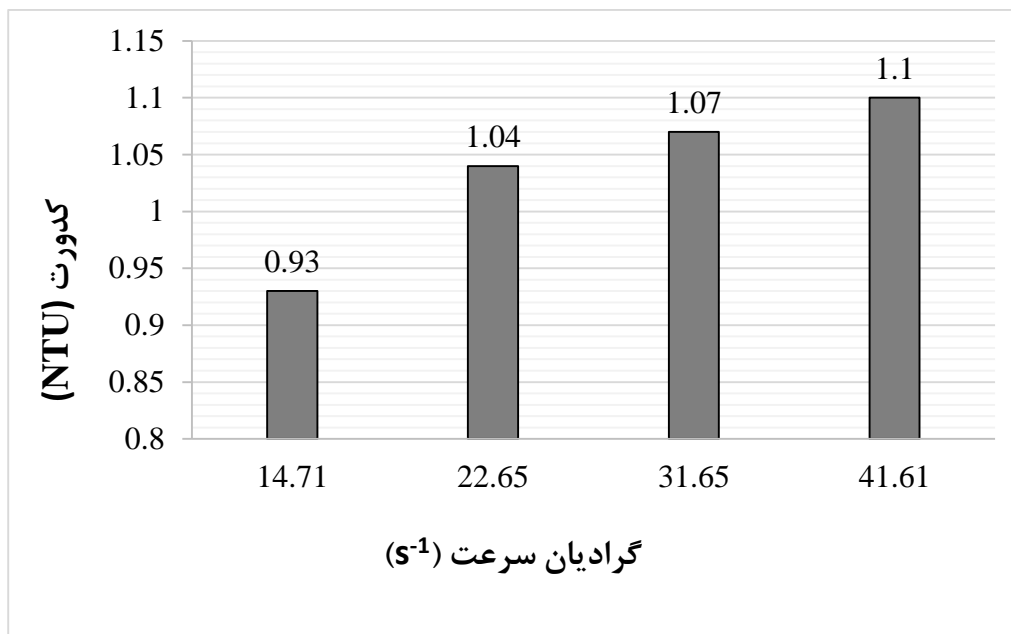
شکل ۴-۵ کدورت در قلیائیت‌های مختلف

۳-۲-۴ نتایج بررسی تأثیر گرادیان سرعت

مقادیر نسبت استوکيومتری آهن (۱)، (169.6 mg/L as CaCO₃) و زمان ته‌نشینی (۳ ساعت) ثابت در نظر گرفته شده است و ۴ آزمایش با گرادیان‌های سرعت ۱۴/۷۱، ۲۲/۶۵، ۳۱/۶۵ و ۴۱/۶۱ (s⁻¹) انجام شده است. نتایج این آزمایش‌ها نشان می‌دهند شکل ۴-۶ که بهترین گرادیان سرعت برای حذف کروم 22.65 s⁻¹ می‌باشد، به همین دلیل حالت بهینه هم از نظر حذف کروم و هم از نظر اقتصادی این گرادیان سرعت در نظر گرفته شده است که در اکثر آزمایش‌های این تحقیق از آن استفاده گردیده است. در این ۴ آزمایش همان‌طور که در شکل ۴-۷ ارائه شده است مقادیر کدورت همگی در محدوده مجاز قرار دارند، و با تغییرات گرادیان سرعت، مقادیر کدورت بسیار کم تغییر می‌کنند.



شکل ۴-۶ تأثیر گرادیان سرعت بر حذف کروم

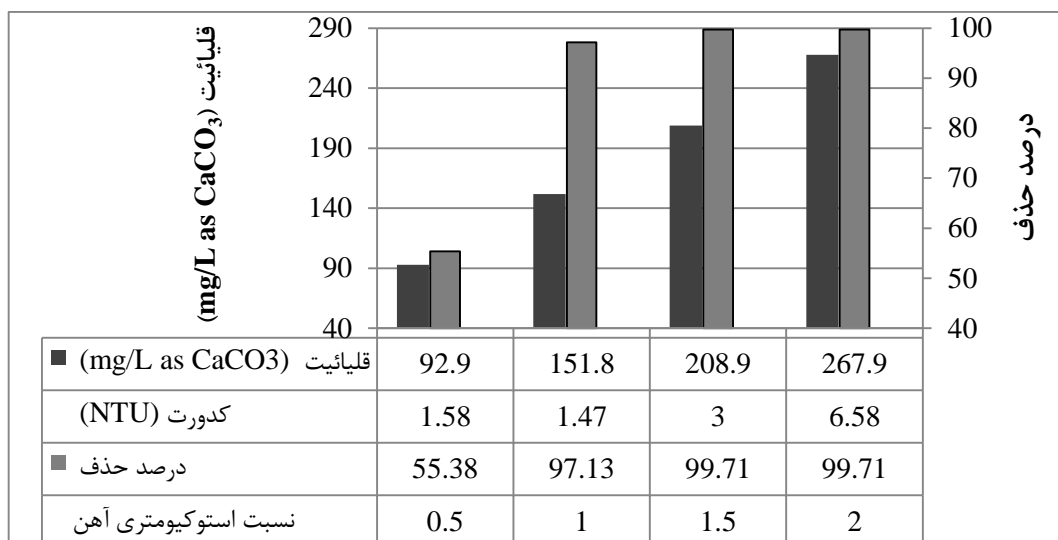


شکل ۴-۷ تأثیر گرادیان سرعت بر کدورت

۳-۲-۴ تأثیر هم‌زمان نسبت‌های مختلف استوکیومتری آهن و

قلیائیت‌های مختلف

نسبت استوکیومتری آهن (۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲) و قلیائیت‌های متفاوت ۹۲/۹، ۱۵۱/۸، ۲۰۸/۹ و ۲۶۷/۹ (mg/L as CaCO₃)، در ۴ آزمایش مورد بررسی قرار گرفت. در تمامی این ۴ آزمایش مقادیر گرادیان سرعت ($22/6 s^{-1}$) و زمان ته‌نشینی (۳ ساعت) ثابت در نظر گرفته شده است. نتایج حاصل در شکل (۴-۸) نشان می‌دهند که در نسبت‌های استوکیومتری آهن ۱، ۱/۵ و ۲ و قلیائیت‌های ۱۵۱/۸، ۲۰۸/۹ و ۲۶۷/۹ بیشترین درصد حذف اتفاق افتاده است اما در نسبت استوکیومتری آهن ۲، کدورت از مقدار مجاز بیشتر است. با توجه به نتایج به دست آمده واضح است از نظر اقتصادی و همچنین راندمان حذف بهترین مقدار آهن برای حذف کروم همان نسبت استوکیومتری ۱ می‌باشد و مقدار قلیائیت لازم از ۹۲/۹ تا ۱۵۱/۸ بهترین عملکرد را در حذف کروم دارد.



شکل ۴-۸ تأثیر هم‌زمان نسبت‌های مختلف استوکیومتری و قلیائیت‌های مختلف در حذف کروم و کدورت

۴-۲-۴ نتایج بررسی سینتیک شیمیایی فرآیند حذف کروم

سینتیک شیمیایی، مطالعه تندی، یا سرعت واکنش‌های شیمیایی است. با مطالعه عوامل مؤثر بر سرعت واکنش می‌توان به مکانیسم واکنش پی برد. سرعت واکنش‌ها معمولاً به غلظت مواد واکنش دهنده بستگی دارد. برای اغلب واکنش‌ها، بالا بودن غلظت مواد واکنش‌دهنده به معنی بالا بودن سرعت واکنش است. با مصرف مواد واکنش‌دهنده، از سرعت واکنش کاسته می‌شود. سرعت در ابتدای واکنش را سرعت اولیه می‌نامند [37]. با توجه به معادلات ریاضی بین سرعت واکنش و غلظت مواد واکنش‌دهنده سه نوع درجه واکنش مورد بحث قرار می‌گیرند.

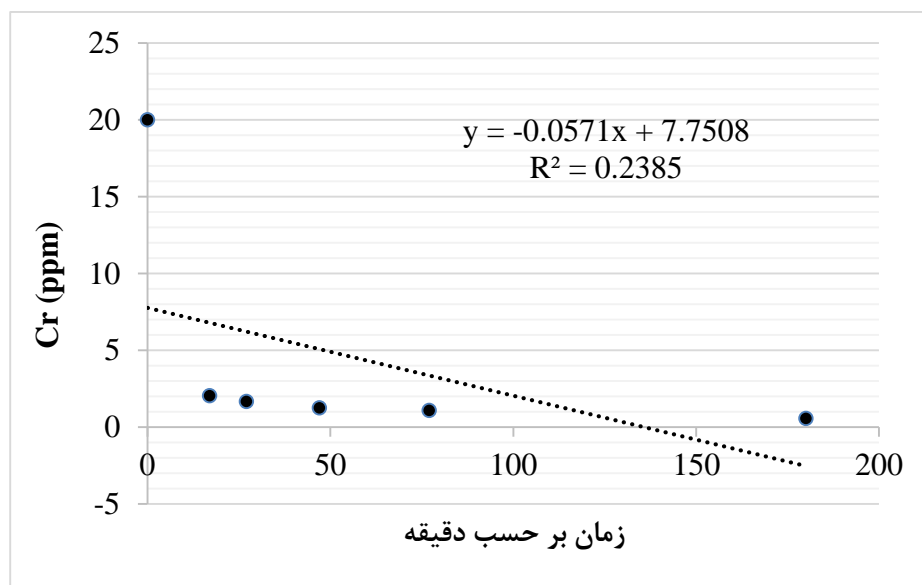
- واکنش‌های مرتبه صفر: $c = c_0 - kt$

- واکنش مرتبه یک: $c = c_0 e^{-kt}$

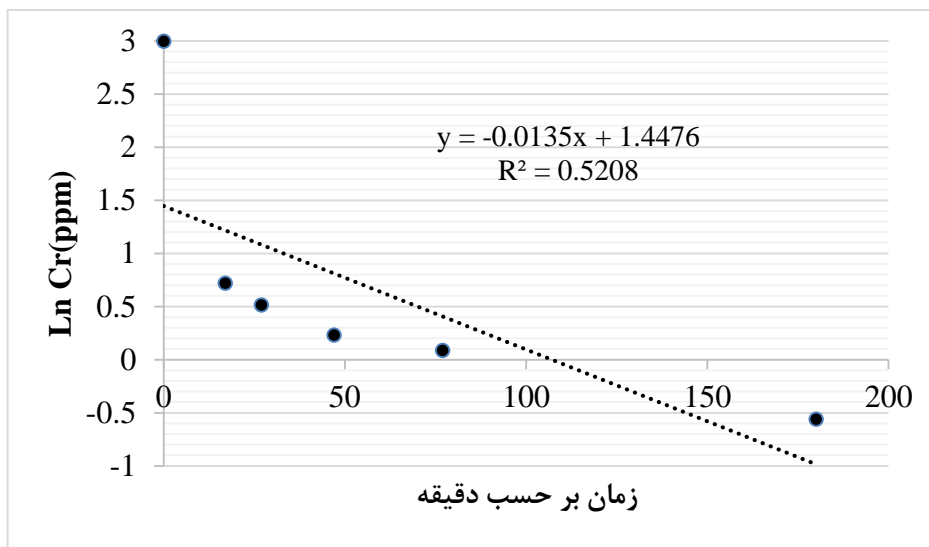
- واکنش مرتبه دو: $\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$

C غلظت ماده، C_0 غلظت اولیه، t زمان انجام واکنش و k نیز ثابت واکنش می باشد [38].

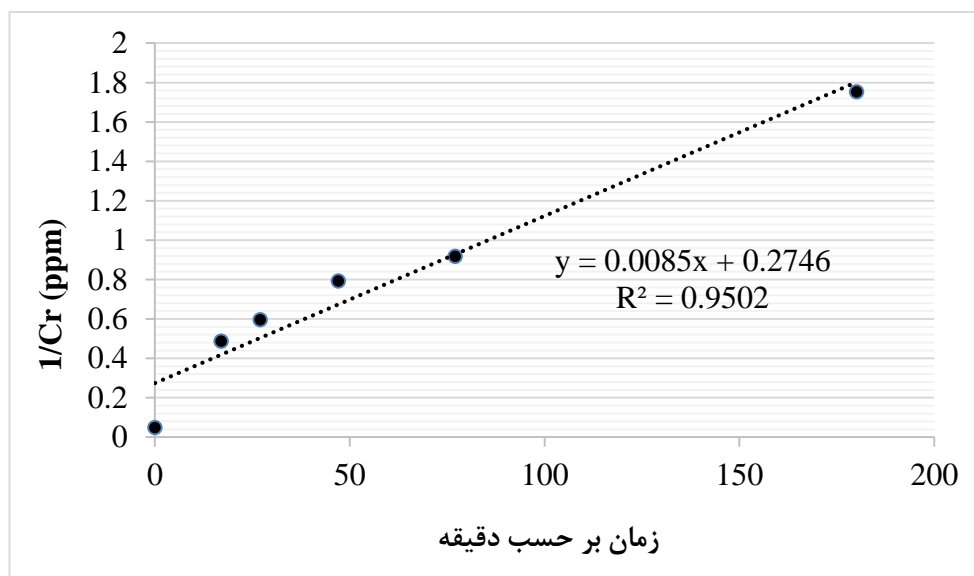
برای بررسی سینتیک آزمایش این تحقیق ۵ نمونه از حالت بهینه آزمایش حذف (زمان ته نشینی ۳ ساعت، نسبت استوکیومتری آهن ۱، قلیائیت $187.5 \text{ mg/L as CaCO}_3$ و گرادیان سرعت $22/65$)، در دقایق ۱۷، ۲۷، ۳۷، ۴۷ و ۱۸۰ برداشت شد و پس از اندازه گیری میزان غلظت کروم نتایج آن برای تعیین مرتبه واکنش بررسی گردید، که در شکل های ۴-۹، ۴-۱۰ و ۴-۱۱ قابل مشاهده است. با توجه به این نتایج مشخص شد که سینتیک حذف کروم از مرتبه دو پیروی می کند.



شکل ۴-۹ واکنش مرتبه صفر



شکل ۴-۱۰ واکنش مرتبه اول



شکل ۴-۱۱ واکنش مرتبه دوم

۴-۲-۵ نتایج بهینه‌سازی آزمایش‌ها با روش تاگوچی

یکی از روش‌های تاگوچی برای انجام آزمایش و تحلیل آن‌ها، استفاده از نسبت سیگنال به نویز (S/N) می‌باشد. این تحلیل با استفاده از تغییرات نتایج، بهترین و قوی‌ترین شرایط کاری را تعیین می‌کند. این نسبت، پراکندگی حول یک مقدار مشخصه را بیان می‌کند هرچه نسبت فوق بیشتر باشد پراکندگی کمتر است [26].

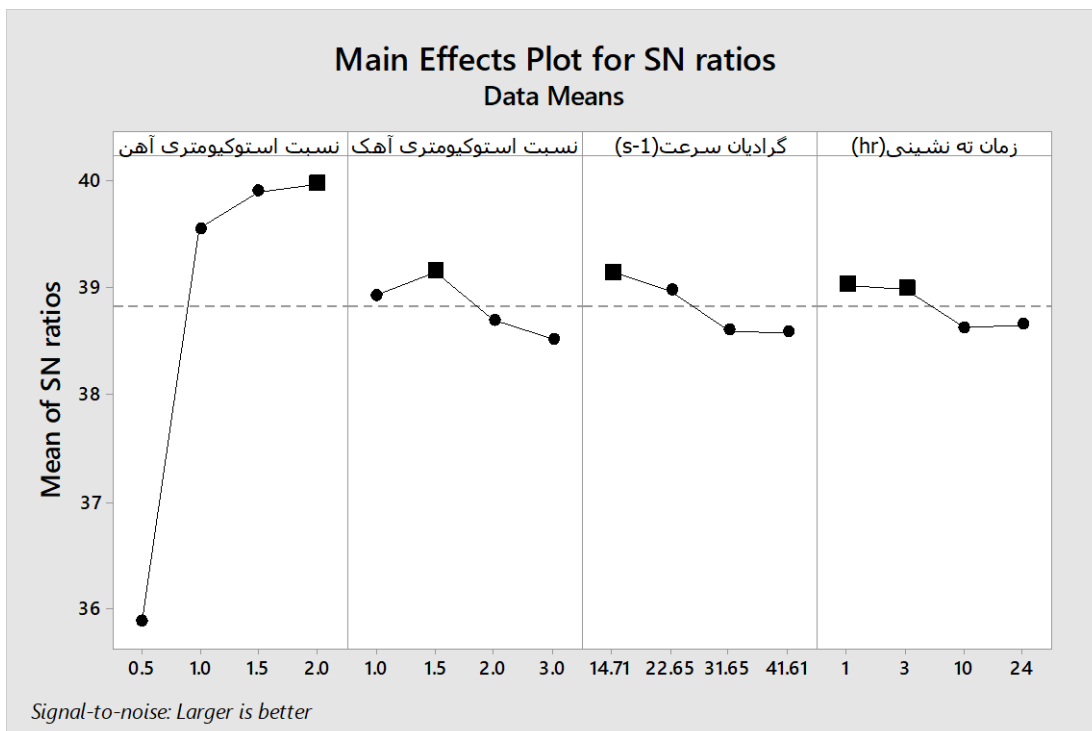
با توجه به روش تاگوچی و نرم افزار Minitab 18 نتایج به دست آمده در شکل ۴-۱۲ نشان می دهند:

- **نسبت آهن استوکیومتری:** نمودار این قسمت شامل بررسی ۴ نسبت استوکیومتری ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ می باشد. نسبت ۰/۵ دارای کمترین سیگنال به نویز است که طبق نظر تاگوچی این حالت مورد قبول واقع نمی باشد. اختلاف نسبت های ۱، ۱/۵ و ۲ بسیار اندک می باشد که نشان می دهد هر سه نسبت دارای S/N بالایی هستند، با این حال بهترین حالت از نظر تاگوچی نسبت استوکیومتری آهن ۲ می باشد.

- **نسبت استوکیومتری آهنک:** در این نمودار به بررسی ۴ نسبت استوکیومتری آهنک ۱، ۱/۵، ۲ و ۳ پرداخته شده است. نسب ۳ کمترین میزان سیگنال به نویز را دارد و از نظر تاگوچی غیر قابل قبول است. نسبت های ۱ و ۲ از نسبت ۳ بهتر می باشند ولی بهترین نسبت سیگنال به نویز در نسبت استوکیومتری ۱/۵ مشهود است، که با توجه به روش تاگوچی این نسبت بهینه ترین نسبت مورد استفاده در آهنک است.

- **گرادیان سرعت:** نمودار گرادیان سرعت در ۴ مقدار S^{-1} 14.71, 22.65, 31.65, 41.61 بررسی شده است. همان طور که در شکل مشخص است کمترین مقادیر S/N مربوط به 31.65 و 41.61 است که از نظر تاگوچی غیر قابل قبول می باشند و نسبت های 22.65 و 14.71 اختلاف بسیار کمی از نظر نسبت سیگنال به نویز دارا می باشند. بهترین مقدار گرادیان سرعت از نظر تاگوچی مقدار 14.71 است.

- **زمان ته نشینی:** زمان ته نشینی در این بخش در ۴ زمان متفاوت شامل ۱، ۳، ۱۰ و ۲۴ مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به نمودار نسبت سیگنال به نویز در ساعت های ۱۰ و ۲۴ به کمترین مقدار خود می رسد و نشان می دهد این زمان ها از نظر تاگوچی قابل قبول نیستند. اختلاف نسبت سیگنال به نویز بین ساعت ۱ و ۳ در حدود ۰/۰۳ می باشد با این حال زمان ۱ ساعت از نظر تاگوچی بهترین حالت در بین زمان های ته نشینی دیگر است.



شکل ۴-۱۲ تأثیر سطوح فاکتورها در تحلیل نسبت (S/N) تاگوچی برای حذف کروم

با توجه به تحلیل (S/N) که در شکل (۴-۱۳) نشان داده شده است نسبت استوکيومتری آهن با Rank یک و درصد مشارکت ۷۲/۰۶ بیشترین و زمان ته نشینی با Rank چهار و درصد مشارکت ۷/۰۳ کمترین تأثیر را در فرآیند حذف کروم دارند.

Minitab - Final kham.MPJ - [Session]

File Edit Data Calc Stat Graph Editor Tools Window Help Assistant

Taguchi Design

Design Summary

Taguchi Array L16(4⁴)
 Factors: 4
 Runs: 16

Columns of L16(4⁵) array: 1 2 3 4

Taguchi Analysis: زمان ته نشینی(hr), نسبت ... رعت versus درصد حذف کروم

Response Table for Signal to Noise Ratios

Larger is better

Level	نسبت استوکيومتری آهن	نسبت استوکيومتری آهک	(s-1) گرادیان سرعت	زمان ته نشینی (hr)
1	35.87	38.93	39.14	39.03
2	39.55	39.15	38.97	38.99
3	39.90	38.70	38.60	38.63
4	39.98	38.52	38.59	38.65
Delta	4.10	0.63	0.56	0.40
Rank	1	2	3	4

شکل ۴-۱۳ تحلیل (S/N) تاگوچی برای حذف کروم

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۱-۵ مقدمه

در این بخش به جمع‌بندی نتایج حاصل از تحقیق حاضر پرداخته شده است. نتایج تأثیر پارامترهای مختلف بر فرآیند ترسیب شیمیایی جهت حذف کروم شش ظرفیتی، سینتیک آزمایش و بررسی بهینه‌ترین حالت حذف با استفاده از روش تاگوچی در نرم‌افزار Minitab 18 جمع‌بندی و ارائه گردیده است. در پایان پیشنهاداتی پیرامون تحقیقات آتی ارائه شده است.

۲-۵ جمع‌بندی نتایج حذف کروم در فرآیند ترسیب شیمیایی

در این تحقیق به منظور حذف کروم از محلول‌های آبی از روش ترسیب شیمیایی استفاده شد. تحقیق حاضر باهدف بررسی تأثیر پارامترهای نسبت استوکیومتری آهن، قلیائیت، گرادیان سرعت، زمان ته‌نشینی و سینتیک آزمایش انجام گرفت. همچنین بررسی بهینه‌ترین حالت حذف با استفاده از روش تاگوچی در نرم‌افزار Minitab 18 انجام گردید. تمامی آزمایش‌ها در دمای محیط آزمایشگاه در حدود ۲۰ تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد و با غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم در لیتر از آلاینده کروم انجام شد. نتایج تحقیق حاضر به‌قرار زیر جمع‌بندی گردیده است.

۱- بررسی تأثیر نسبت استوکیومتری آهن نشان داد که زمانی که این نسبت ۰/۵ باشد و قلیائیت ثابت باشد راندمان حذف ۶۰ درصد می‌باشد و در نسبت ۱، ۱/۵ و ۲ این راندمان حذف تا ۱۰۰ درصد هم افزایش می‌یابد که این بیانگر این نکته است که بهترین نسبت استوکیومتری آهن از نسبت ۱ به بالا می‌باشد ولی آهن به‌تنهایی کافی نیست.

۲- ارزیابی تأثیر قلیائیت معلوم ساخت که در فرآیند حذف پس از اضافه کردن آهن pH آب به سمت اسیدی می‌رود و با اضافه شدن قلیائیت و مصرف آن روند حذف بهبود می‌یابد. بهترین میزان قلیائیت را اگر معادل نسبت آهک اضافه‌شده در نظر بگیریم در محدوده ۱/۳ تا ۲/۲ نسبت استوکیومتری آهک می‌باشد.

- ۳- بررسی تأثیر گرادیان سرعت در بهینه‌سازی مرحله‌ای نشان داد که بهترین گرادیان سرعت 22.65 s^{-1} با حذف بالای ۹۷ درصد می‌باشد اما در روش بهینه‌سازی تاگوچی بهترین گرادیان سرعت 14.71 s^{-1} در نظر گرفته شده است که از نظر اقتصادی نیز این گرادیان مقرون به صرفه می‌باشد.
- ۴- بررسی زمان ته‌نشینی در روش تاگوچی انجام شد و بهترین زمان از ۱ ساعت تا ۳ ساعت معرفی گردیده است.
- ۵- ارزیابی سینتیک این تحقیق مشخص کرد که فرآیند حذف در این آزمایش از سینتیک مرتبه دوم پیروی می‌کند.
- ۶- بررسی بهینه‌ترین حالت حذف در روش تاگوچی با استفاده از نرم‌افزار Minitab 18 انجام شد و بهترین پارامترهای مؤثر در حذف عبارت‌اند از: نسبت استوکیومتری آهن ۲، نسبت استوکیومتری آهک ۱/۵، گرادیان سرعت $14.71 s^{-1}$ و زمان ته‌نشینی ۱ ساعت.

۳-۵ پیشنهادات جهت مطالعات آتی

پیشنهادات جهت انجام مطالعات آتی به شرح زیر می‌باشد:

- بررسی حذف کروم توسط ترسیب شیمیایی با استفاده از منعقدکننده‌های دیگر و قلیاهای مختلف
- بررسی حذف هم‌زمان کروم با فلزات سنگین دیگر توسط فرآیند ترسیب شیمیایی
- بررسی و مطالعه لجن تولیدی و روش‌های کاهش حجم لجن
- بررسی اثر تغییرات دما در این آزمایش

- [۱] غنی‌زاده، ق.، خدادادی، م و قانعیان، م.، (۱۳۹۴). "مدیریت کیفیت آب". انتشارات آثار سبحان.
- [2] M. Sadeq Salman. (2009) "Removal of Sulfate from Waste Water by Activated Carbon".
- [3] H. S. Peavy, D. R. Rowe, and G. Tchobanoglous. (1985) "*ENVIRONMENTAL ENGINEERING*". McGraw-Hill Book Co (McGraw-Hill Ser in Water Resour and Environ Eng).
- [۴] عرفان‌منش م و افیونی م.، (۱۳۹۴). "آلودگی محیط‌زیست (آب، خاک و هوا)، چاپ یازدهم، انتشارات ارکان دانش، اصفهان، فصل ۸، صفحه ۱۶۹ و فصل ۱۲، صفحه ۲۸۴.
- [5] United States. Environmental Protection Agency. (2018). "*Office of Water. 2004 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories*". United States Environmental Protection Agency, Office of Water.
- [۶] جمشیدی، ب.، (۱۳۹۱)، پایان‌نامه ارشد، "بررسی کار آبی خاکستر میوه درخت زیتون تلخ در حذف کروم شش ظرفیتی از فاضلاب سنتزی صنعت آبکاری".، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات درمانی شهید صدوقی یزد.
- [۷] امراللهی، م.، (۱۳۹۰)، پایان‌نامه ارشد، "بررسی کارآی نانوذرات آلومینای اصلاح شده با لیگاند شیف باز در حذف کروم ۶ ظرفیتی از محلول آبی".، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات درمانی شهید صدوقی یزد.
- [8] Metcalf & Eddy Inc., G. Tchobanoglous, F. L. Burton, and H. D. Stensel, "Wastewater Engineering, Treatment and Reuse. (2003) " *Wastewater Engineering - Treatment and Reuse*, 4th ed., McGraw-Hill, pp. 383–405.
- [9] B. Soediono. (2000) "In Situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Chromium".
- [۱۰] باریک بین، ب.، (۱۳۷۶)، پایان‌نامه ارشد، "بررسی وضعیت کیفی و کمی در منابع آب آشامیدنی شهر بیرجند و ارائه راه حل مناسب جهت حذف کروم".، دانشکده بهداشت، دانشگاه تهران.
- [11] WHO, (2008) "Guidelines for Drinking-water Quality SECOND ADDENDUM TO THIRD EDITION WHO Library Cataloguing-in-Publication Data," pp. 17–19.
- [۱۲] اسدی، م و فردوسی، م.، (۱۳۷۱)، "مدیریت مواد زائد و خطرناک".، سازمان حفاظت از محیط‌زیست، چاپ اول، تهران.

[13] J. A. Jacobs, W. E. Motzer, D. W. Abbott, and J. Guertin, "Chromium sampling and analysis. (2004) " in *Chromium(VI) Handbook*, J. Guertin, J. A. Jacobs, and C. P. Avakian, Eds. CRC Press, pp. 235–273.

[14] O. M. Hill and L. Ut. (2014) "State of the Science of Hexavalent Chromium in Drinking Water State of the Science of Hexavalent Chromium in Drinking Water Updated May 2012 Prepared by: Laurie McNeill and Joan McLean Utah Water Research Laboratory Marc Edwards and Jeffrey Parks Virgini," no. November.

[۱۵] نشریه استاندارد ۱۰۵۳، آب آشامیدنی - ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی، مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، تجدیدنظر پنجم، ۱۳۸۸.

[16] E. Hawley, R. Deeb, and M. Kavanaugh. (2004) "*Treatment technologies for chromium (VI)*".

[۱۷] محوی، ا و قلیزاده، ع.، (۱۳۹۴)، "فرآیندها و تکنولوژی‌های نوین تصفیه فاضلاب"، چاپ اول، انتشارات اندیشه ماندگار، تهران.

[18] M. Owlad, M. K. Aroua, W. A. W. Daud, and S. Baroutian. (2009) "Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: A review," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 200, no. 1–4, pp. 59–77, Jun.

[۱۹] ززولی، م.، علیزاده، م.، بذرافشان، ا و زارعی، ا.، (۱۳۹۴)، "تصفیه آب: اصول نظری و عملی بهره‌برداری و معیارهای طراحی"، چاپ اول، انتشارات سخن گستر، مشهد.

[20] M. V. Bvrith and V. B. Reddy. (2013) "An Overview on Research Trends in Remediation of Chromium," *Res. J. Recent Sci. Res. J. Recent Sci*, vol. 2, no. July 2016, pp. 71–83.

[۲۱] یزدانبخش، ا. و قارلقی، م.، (۱۳۹۳)، "راهنمای جامع تصفیه فاضلاب‌های صنعتی و خطرناک"، چاپ اول. انتشارات خانیران، مشهد.

[۲۲] عظیمی‌قالیباف، ا.، ترکیان، ا. و جعفرزاده، م.، (۱۳۸۰)، "تصفیه فاضلاب‌های صنعتی"، جلد اول، هفت آسمان: شرکت شهرک‌های صنعتی، تهران.

[23] "Malcolm Pirnie. Experimental Design for Hexavalent Chromium Removal using Reduction with Ferrous Sulfate, Coagulation, and Filtration (RCF) Process: A Demonstration-Scale Study. Glendale Water and Power. 141 North Glendale Ave, 4th Floor, Glendale, CA 912."

[24] D. Hammerton, "Principles of Water Quality. (1985) " *J. Arid Environ.*, vol. 9, no. 2, p. 187.

[25] J. Mines, Richard O. (2014) "*Environmental Engineering: Principles and Practice*".

[۲۶] بابایی، ن.، (۱۳۹۴)، "روش تاگوچی برای بهینه‌سازی سنجش مقادیر ناچیز کادمیوم در گیاهان توسط طیف بینی جذب اتمی"، دانشگاه پیام نور مرکز تهران شرق.

- [27] M. R.-R. and S. M. BARRERA-DI´AZ, M. PALOMAR-PARDAVE´. (2013) "Chemical and electrochemical considerations on the removal process of hexavalent chromium from aqueous media," *J. Appl. Electrochem.*, pp. 61–71.
- [28] G. Qin, M. J. McGuire, N. K. Blute, C. Seidel, and L. Fong. (2005) "Hexavalent chromium removal by reduction with ferrous sulfate, coagulation, and filtration: A pilot-scale study," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 16, pp. 6321–6327.
- [29] S. Junyapoon, S. Weerapong, C. Road, and L. District. (2006) "Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by scrap iron filings," *Kmitl Sci. Tech. J.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–12.
- [30] M. J. McGuire, N. K. Blute, G. Qin, P. Kavounas, D. Froelich, and L. Fong. (2007) "Hexavalent Chromium Removal Using Anion Exchange and Reduction With Coagulation and Filtration," *Water Res. Found. Proj. #3167*, p. 140.
- [31] X. Guan, H. Dong, J. Ma, and I. M. C. Lo. (2011) "Simultaneous removal of chromium and arsenate from contaminated groundwater by ferrous sulfate: Batch uptake behavior," *J. Environ. Sci.*, vol. 23, no. 3, pp. 372–380.
- [32] C. R. Ramakrishnaiah and B. Prathima. (2012) "Hexavalent Chromium Removal From Industrial Wastewater By Chemical Precipitation Method," *Int. J. Eng. Res. Appl.*, vol. 2, no. 2, pp. 599–603.
- [33] Y. Wang, X. Wang, X. Wang, M. Liu, S. Xia, and D. Yin. (2012) "Reduction of hexavalent chromium with scrap iron in a fixed bed reactor," *Front. Environ. Sci. Eng.*, vol. 6, no. 6, pp. 761–769.
- [34] A. Martín-Domínguez *et al.* (2018) "Chromium removal from drinking water by redox-assisted coagulation: Chemical versus electrocoagulation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 200, pp. 266–272.
- [35] G. Zolfaghari and M. Kargar, "MethodsX Nano filtration and micro filtration for the removal of chromium , total dissolved solids , and sulfate from water. (2019) " *Fac. Environ. Sci.*, vol. 6, no. January, pp. 549–557.
- [۳۶] شكري، ح.، (۱۳۹۶). "سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی نیکل فریت-اکسید تیتانیوم و کاربرد آن در حذف کادمیوم و کروم از محلول های آبی". دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند.
- [37] M. Mortimer and O. University. (2002) "*Chemical Kinetics and Mechanism*", Volume 1. Royal Society of Chemistry.
- [38] S. C. Chapra. (2008) "*Surface water-quality modeling*". Waveland Press.

Abstract

Heavy metals are one of the sources of contaminants in water. Hexavalent chromium is one of the very toxic and hazardous heavy metal that exceeding its concentration in drinking water from 50 ppb causes water pollution and carcinogenicity. Naturally dissolution of chromium minerals in water is the common sources of chromium in groundwater and surface water.

In this study, the removal of chromium from drinking water by precipitation using reducing and coagulant agents such as ferrous iron and lime have been investigated. In this research, the effect of different parameters such as optimum ferrous iron concentration, effective alkalinity, velocity gradient and retention time for chromium removal from aqueous solution were investigated by tow optimization methods such as step by step and Taguchi approaches. All experiments were performed at laboratory temperature in the range of 20 to 25 ° C.

The results of pilot study showed that the most critical factor in the chromium precipitation process is the concentration of the reducing agent but this factor alone is not sufficient and due to the consumption of alkalinity, sufficient alkalinity is the second important factor for better and more economical removal of chromium. To optimize ferrous iron concentration, four different stoichiometric ratios were investigated. The results showed that from 0.5, 1, 1.5 and 2 stoichiometric ratios, the ratio of 1 is the most economical ferrous reducing agent concentration. Also, to evaluate the mixing intensity, the velocity gradient parameter (G) with 5 different values was evaluated. The results showed that the optimum gradient was 22.65 s⁻¹ for both economically and chromium removal efficiency aspects. In addition, the optimum amount of alkalinity addition to water to remove chromium is 98-170 mg / L as CaCO₃. The optimum sedimentation time was also determined from one to three hours.

Keywords: Hexavalent chromium, drinking water, chemical precipitation, reduction process.



Shahrood University of
Technology

Faculty of Civil Engineering

M.Sc. Thesis in Civil and Environmental Engineering

Removal of hexavalent chromium from drinking water by chemical precipitation process

By: Reza Arabyarmohamadi

Supervisor:
Dr. Ramazan Vagheei

January 2020