



## حذف الکتروشیمیایی کروم شش ظرفیتی از فاضلاب توسط سیستم دو قطبی با الکترودهای پلاتین / آهن و آهن / نانوتیوب کربن

هوشیار حسینی<sup>۱</sup>، عباس رضایی<sup>۱\*</sup>، سید عنایت هاشمی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس تهران

<sup>۲</sup> گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر

(دریافت مقاله: ۹۱/۱۲/۶- پذیرش مقاله: ۹۲/۴/۹)

### چکیده

زمینه: فرآیند الکتروکواگولاسیون در دهه اخیر به دلیل کارایی بالا و انطباق بیشتر با محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است. علاوه بر این، الکتروکواگولاسیون دارای پتانسیل بسیار مطلوبی در تصفیه پساب‌های صنعتی با توجه به هزینه‌های مربوطه و اثرات محیط زیستی می‌باشد. هدف از این مطالعه ارزیابی حذف الکتروشیمیایی کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از الکترودهای پلاتین و نانوتیوب کربن بوده است.

مواد و روش‌ها: در این ارزیابی پارامترهای اصلی مانند اثر pH اولیه (۳-۹)، تغییرات غلظت کروم (۳۰۰-۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)، اثر حمایت کننده الکترولیتی (مانند NaCl، KCl، Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و KNO<sub>3</sub>) و مقدار دوز آن‌ها و دانسیته جریان (۲۰-۲ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع) مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها: دانسیته جریان ۱۲ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، pH ۳، زمان ۱۲۰ دقیقه، ۰/۵ درصد NaCl و غلظت کروم ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر بر یافته‌های آزمایشگاهی به‌عنوان شرایط بهینه تعیین شدند.

نتیجه‌گیری: سیستم الکتروشیمیایی دو قطبی با الکترودهای پلاتین / آهن و آهن / نانوتیوب کربن به طور مؤثری می‌تواند کروم شش ظرفیتی را از پساب حذف می‌کند.

واژگان کلیدی: حذف الکتروشیمیایی، کروم شش ظرفیتی، الکترو پلاتین، الکترو نانوتیوب کربن

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

## مقدمه

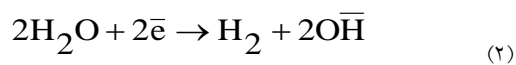
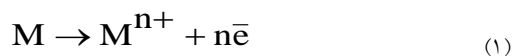
فلزات سنگین که در اثر فاضلاب‌های صنعتی، شهری و پسابهای کشاورزی انباشته می‌شوند، در برابر تجزیه شدن مقاوم می‌باشند و در بدن موجودات زنده تجمع یافته و وارد زنجیره غذایی انسان می‌شوند (۱).

کروم شش از سوی آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان، اتحادیه اروپا و برنامه سم‌شناسی ایالات متحده به‌عنوان عامل سرطان‌زا شناخته شده است. حد مجاز کروم برای تخلیه به آب‌های سطحی ۰/۱ و برای آب‌های آشامیدنی ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است (۲ و ۳). رایج‌ترین شکل کروم به‌صورت محلول در آب‌های طبیعی و در pH نرمال محیط به اشکال  $\text{CrO}_4^{2-}$ ،  $\text{HCrO}_4^-$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  گزارش شده است. کروم در بسیاری از صنایع به‌ویژه آب‌کاری، چرم‌سازی و دباغی، کنسروسازی، رنگ‌سازی و چوب به‌عنوان نگهدارنده کاربرد دارد (۳). ترکیبات کروم سمی است و باعث آسیب مخاط بینی، آسم، التهاب پوست، سرگیجه، زخم معده، تشنج و آسیب‌های کلیه می‌گردد و تجمع آن در بافت‌های حیوانی و گیاهی می‌تواند سبب بروز مخاطرات جدی شود. شکل شش ظرفیتی، سمی‌ترین حالت آن و شکل سه ظرفیتی آن دارای سمیت کمتر (۱۰۰۰-۵۰۰ برابر کمتر) و در عین حال ماده‌ای مغذی و ضروری برای بدن انسان (عاملی ضروری برای متابولیسم لیپید، پروتئین و چربی‌ها) می‌باشد و معمولاً به‌صورت رسوب دیده می‌شود و قابلیت خروج از فاز مایع را دارد (۳ و ۴). کروم در سیستم‌های گیاهی فعالیت آنزیمی و متابولیسمی را درگیر می‌نماید و اکسیژن فعال ایجاد می‌کند که این اکسیژن اکسیداتیو می‌تواند درختان و گیاهان را اکسید نماید (۵). چون بیشتر فلزات سنگین در واکنش‌های زیستی سلول‌های زنده دخالت می‌نمایند سبب اختلال فعالیت‌های

متابولیسمی می‌شوند. بنابراین این روش‌ها کمتر کاربرد دارد (۶).

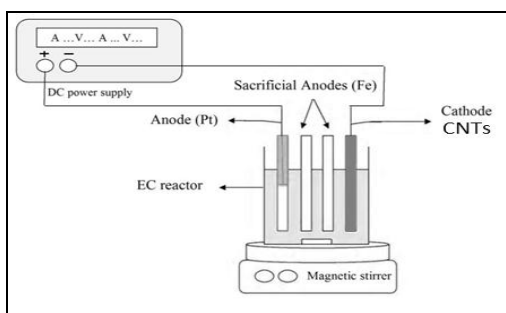
حذف کروم از آب و فاضلاب به‌وسیله روش‌های گوناگونی مانند روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی صورت می‌گیرد، از این دسته می‌توان اسمز معکوس، تبادل یون، الکترودیالیز، ترسیب شیمیایی، شناورسازی، جذب از محلول، جذب زیستی و جذب سطحی را بیان نمود. امروزه روش‌های الکتروشیمیایی به‌دلیل حضور ترکیبات سمی و مقاوم به تجزیه زیستی در پساب‌های صنعتی به‌عنوان گزینه‌ای مناسب جهت تصفیه فاضلاب‌ها بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. در بهره‌برداری از این فرایندها، نیاز به فرایندهای پیش تصفیه فیزیکی و شیمیایی و فیزیکی نمی‌باشد. در تصفیه الکتروشیمیایی کروم، دو روش مؤثر الکترولیز غشاء و ترسیب الکتروشیمیایی مطرح هستند (۵).

فرایند انعقاد الکتریکی به لحاظ داشتن ویژگی‌هایی همچون وسعت عمل برای تصفیه انواع پساب‌های صنعتی، طراحی ساده سیستم، هزینه کم راه‌اندازی و بهره‌برداری، عدم نیاز به مواد شیمیایی خاص و تولید کم لجن به‌عنوان یکی از تأثیرگذارترین روش‌های تصفیه معرفی شده است (۵ و ۷). از دیگر مزایای انعقاد الکتریکی در مقایسه با روش‌های سنتی، تولید لجنی با قابلیت ته‌نشینی مناسب و دارای فعالیت بالا است (۸) و (۹). با توجه به ویژگی‌های خاص هر الکتروود در احیای کروم (VI)، واکنش کلی در آند (رابطه ۱) و کاتد (رابطه ۲) به‌صورت زیر اتفاق می‌افتد (۹-۵).



بررسی‌های انجام شده نشان دهنده موفقیت

میلی متر) به عنوان آند و کاتد اصلی استفاده گردید. الکترودهای آزاد آهن به عنوان آندهای قربانی ( $3 \times 15 \times 0/2$  میلی متر) به صورت آرایش دو قطبی استفاده شدند. دستگاه همزن (Alfa, HS-۸۶۰) جهت ایجاد اختلاط در کل راکتور استفاده شد. فاصله بین الکترودها یک سانتی متری در نظر گرفته شد. همچنین به منظور فراهم سازی دانسیته جریان از منبع تغذیه جریان مستقیم مدل Iran ۸۰۵۱-TEK استفاده گردید.



شکل ۱) طرح شماتیک راکتور الکترودکواگولاسیون

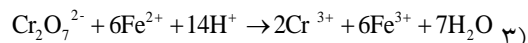
مواد نانوتیوب‌های کربن از پژوهشکده نفت با ویژگی‌های شکل ۲ و جدول ۱ خریداری شد.

جدول ۱) ویژگی‌های نانوتیوب‌های کربن

خریداری شده		
ویژگی	واحد	مقدار
طول	$\mu\text{M}$	۱۰
قطر	Nm	۱۰-۳۰
هدایت دمایی	w/mV	۱۵۰۰

الکتروود نانوتیوب کربن مورد نظر به شرح زیر تهیه گردید: (الف) یک صفحه شیشه‌ای سند بلاست شده به ابعاد  $3 \times 15 \times 0/2$  میلی متر به عنوان پایه الکترود تهیه گردید. (ب) نانوتیوب‌های کربن تهیه شده به مدت ۶ ساعت در اسید نیتریک ۷۰ درصد غرق شد و به مدت ۱ ساعت در  $120^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به منظور جداسازی نانو ذرات کربن سیاه و گرافیت قرار

الکترودهای آهن و آلومینیوم در احیای کروم است. در سیستم‌های الکتروشیمیایی، جنس الکترودها نقش اساسی در فرایند احیا دارند و استفاده از الکترودهای آهن در احیای کروم به عنوان مؤثرترین ماده گزارش شده است، زیرا در تعادل الکتروشیمیایی یون‌های آهن به عنوان عامل احیا کننده عمل می‌نمایند (رابطه ۳).



فرایندهای انعقاد الکتریکی به دو صورت تک قطبی و دو قطبی بهره‌برداری می‌گردند که هر کدام در شرایط ویژه ای کاربرد دارند. در استفاده از سیستم دو قطبی افزایش راندمان، ایجاد و توزیع بهتر دانسیته جریان و کاهش زمان احیای کروم گزارش شده است (۱۱) و (۱۲). در سیستم‌های دو قطبی به دلیل توزیع بهتر جریان در الکترولیت و مزایای آن، شرایط بهتری برای احیا فراهم می‌گردد، از این رو نیاز به اختلاط را کاهش می‌دهد. این بررسی با هدف ارزیابی حذف الکتروشیمیایی کروم (VI) از محلول آبی با استفاده از سیستم الکترودی دو قطبی طراحی و انجام شد. از دیگر جنبه‌های نوآوری این مطالعه نسبت به سایر بررسی‌ها، استفاده همزمان الکترودهای پلاتین و نانوتیوب کربن به شکل دو قطبی می‌باشد که جهت احیای کروم شش ظرفیتی استفاده شده است و تاکنون در بررسی دیگری ارائه نشده است.

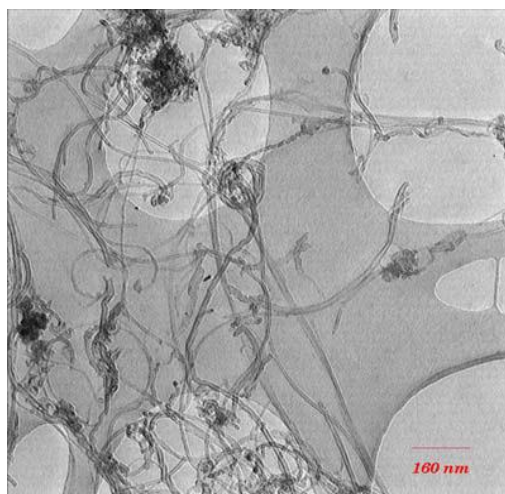
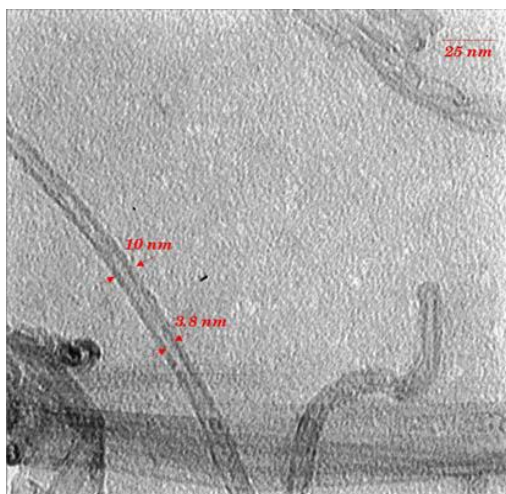
## مواد و روش‌ها

### مشخصات راکتور

شکل ۱ شماتیک راکتور الکترودکواگولاسیون مورد استفاده را نشان می‌دهد. راهبری فرآیند به صورت ناپیوسته انجام شد. در این فرآیند از بشری  $0/5$  لیتری به عنوان راکتور و الکترودهای پلاتین ( $2 \times 6 \times 0/2$  میلی متر) و نانوتیوب کربن ( $3 \times 15 \times 0/4$ )

گرفت. (ج) مخلوط پلی وینیل کلراید با نانوتیوب کربن با نسبت وزنی ۳۰ درصد به ۷۰ درصد از این ترکیبات تهیه گردید و سپس بر روی تیغه شیشه‌ای پخش گردید. (د) مخلوط فراهم شده در ۸۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد (۷).

۱۴/۱۴ گرم از پودر خشک دی کرومات پتاسیم  $K_2Cr_2O_7$  با ترازوی دیجیتال وزن و در یک لیتر آب مقطر حل گردید (۷). غلظت کروم شش ظرفیتی در محلول فراهم شده ۵۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر بود.



شکل ۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی ترانس‌میشن از نانوتیوب‌های کربن چند لایه

## آنالیز

غلظت کروم شش ظرفیتی با روش اسپکتروفوتومتری (Raylight UV ۹۲۰۰, USA) معرف او ۵ دی فنیل کاربازید در طول موج ۵۴۰ نانو انجام پذیرفت (۷). در تعیین میزان انحلال آند، مقدار تئوریک انحلال بر حسب قانون فارادی به فرم زیر محاسبه گردید. همچنین میزان انحلال عملی با اندازه‌گیری وزنی با ترازوی دیجیتال انجام گرفت (۱۲).

$$4) W_A = I \cdot t \cdot m / n \cdot F$$

WA میزان انحلال آند (g)

I جریان (A)، t=زمان (s)

m وزن مولکولی (g/mol)

F ثابت فارادی (۹۶۴۸۵As/mol)

n تعداد الکترون‌های آزاد شده به‌ازای هر بار انحلال است (مثال:  $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$ ).

## طراحی آزمایش

با توجه به پارامترها و متغیرهای اصلی فرایند الکتروشیمیایی، آزمایش‌های مد نظر جهت ارزیابی فرایند در حذف کروم از پساب به‌صورت جدول ۲ طراحی شدند.

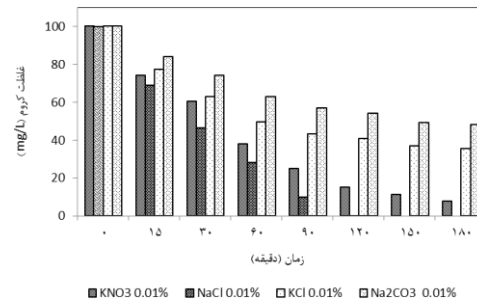
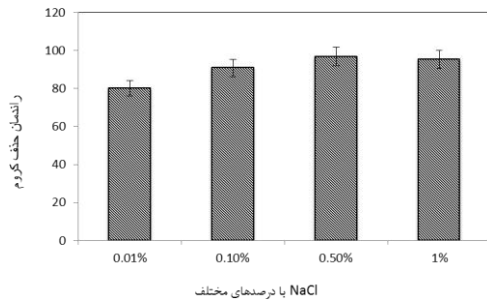
## یافته‌ها

متغیرهای اصلی مورد نظر (جدول ۲) در شکل‌های ۳-۹ ارائه شده است. این متغیرها شامل اثر نوع الکترولیت حمایت کننده (شکل ۳)، اثر مقدار نمک (شکل ۴)، اثر غلظت اولیه کروم (شکل ۵)، اثر دانسیته جریان (شکل ۶)، تعیین اثر pH اولیه (شکل ۷)، میزان انحلال الکتروود (شکل ۸) و اثر فاصله بین الکتروودها (شکل ۹) می‌باشند.

جدول ۲) شرایط آزمایش با توجه به متغیرهای اصلی فرآیند

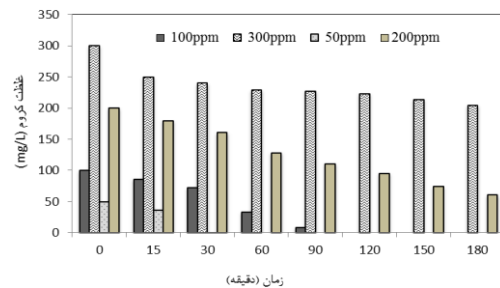
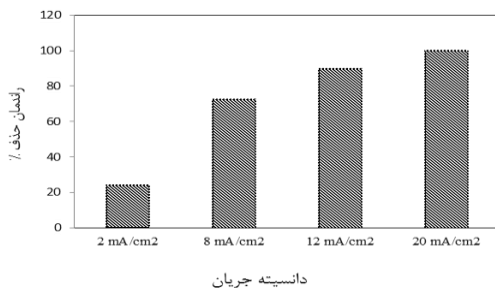
ردیف	آزمایش	دانشیه جریان (میلی آمپر بر سانتی متر مربع)	نمک (%)	زمان (ساعت)	غلظت کروم (میلی گرم بر لیتر)
۱	اثر حمایت کننده الکترولیتی*	-	۰/۰۱	۲	۱۰۰
۲	اثر مقدار نمک	۱۵	۰/۰۱ و ۰/۰۵	۲	۱۰۰
۳	اثر غلظت اولیه کروم	۱۵	۰/۱	۲	۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰
۴	اثر دانشیه جریان	۲۰-۱۲-۸-۲	۰/۱	۲	۱۰۰
۵	اثر pH اولیه	۱۲	۰/۱	۲	۱۰۰
۶	اثر فاصله بین الکترودها	۱۲	۰/۱	۲	۱۰۰
۷	میزان انحلال آند	۱۲	۰/۱	۲	۱۰۰

\*حمایت کننده های الکترولیتی:  $\text{NaCl}$ ،  $\text{KCl}$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{KNO}_3$



شکل ۴) کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با درصدهای مختلفی از  $\text{NaCl}$  در طی زمان ۱۲۰ دقیقه (شرایط: غلظت کروم ۱۰۰ mg/L، ولتاژ ثابت ۱۰ ولت، pH ۶/۶)

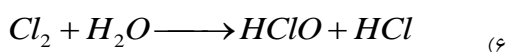
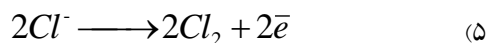
شکل ۳) میزان کروم شش ظرفیتی باقی مانده بر حسب میلی گرم بر لیتر در حالت های مختلف از الکترولیت حمایت کننده در زمان ۱۸۰ دقیقه (شرایط: غلظت کروم ۱۰۰ mg/L، ولتاژ ۱۰ ولت، pH ۶/۶)



شکل ۶) اثر دانشیه جریان بر کارایی حذف الکتروشیمیایی کروم شش ظرفیتی (شرایط: غلظت کروم ۱۰۰ mg/L، دانشیه جریان ۲۰-۲ mA/cm2، pH ۶/۶)

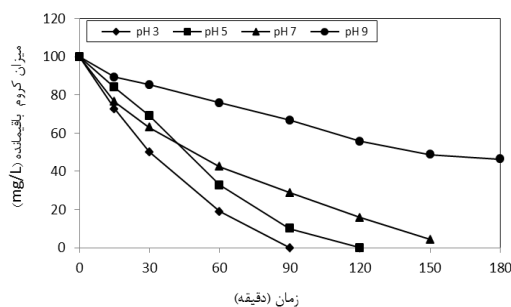
شکل ۵) غلظت کروم شش ظرفیتی باقیمانده طی فرآیند الکتروکواگولاسیون (شرایط: غلظت کروم ۳۰۰-۵۰ mg/L، دانشیه جریان ۱۵ mA/cm2، pH ۶/۶)

بالاترین راندمان حذف با الکترولیت NaCl رخ داده است. به طور کلی می‌توان راندمان حذف کروم در حضور هر کدام از الکترولیت‌ها را به صورت  $\text{NaCl} > \text{KNO}_3 > \text{KCl} > \text{Na}_2\text{CO}_3$  نشان داد. کروم باقی‌مانده در پایان زمان ۱۰۰ دقیقه برای نمک NaCl صفر یا غیر قابل تشخیص تعیین گردید. کمترین راندمان حذف و جریان موجود در مدار برای  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  تعیین شده است. محققانی مانند هیلدمن (Heidmann)، دانشور و ختایی اضافه شدن یون کلراید، سولفات و نیترات را جهت افزایش هدایت الکتریکی پیشنهاد نموده‌اند (۸ و ۹). استفاده از NaCl در بیشتر موارد نتایج بهتری را نشان داده است. واکنش‌هایی NaCl در سطح آند بر مبنای روابط ۵ و ۶ صورت می‌گیرد (۱۲).

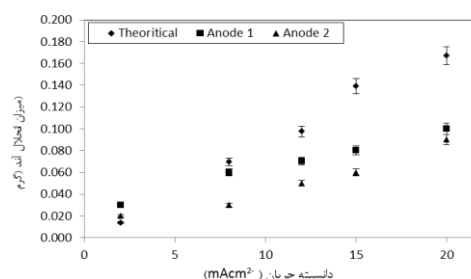


NaCl پس از هیدرولیز در محیط آبی در اثر اکسیداسیون آندی یون‌های کلر و الکترون آزاد می‌نماید. الکترون‌های آزاد شده نیز در فرآیند احیاء می‌تواند مؤثر باشند. جریان عبوری در محیط آبی مانند پساب در اثر مهاجرت یون‌ها به سوی الکتروود با بار مخالف رخ می‌دهد و NaCl به دلیل شعاع کمتر سدیم و کلر نسبت به دیگر یون‌ها مانند پتاسیم، کربنات یا نیترات سرعت یونش و تحرک بیشتری دارد و در نتیجه جریان بیشتری از پساب عبور می‌کند. کشمیرزاده و همکاران (۲۰۱۰) گزارش کردند که بیشترین هدایت الکتریکی با استفاده از غلظت‌های بالای NaCl اتفاق می‌افتد که می‌توان آن را علت مؤثری در راندمان بالا با توجه به حداقل زمان مصرف انرژی بیان نمود (۱۳).

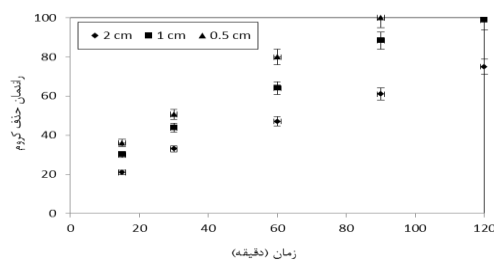
در شکل ۴ رفتار احیائی کروم در مقادیر مختلفی از



شکل ۷) اثر pH اولیه بر کارایی حذف الکتروشیمیایی کروم شش ظرفیتی (شرایط: غلظت کروم ۱۰۰ mg/L، دانسیته جریان ۱۲ mA/cm<sup>2</sup>، pH ۳-۹)



شکل ۸) میزان انحلال آند در شرایط آزمایشگاهی و تئوریک (شرایط: غلظت کروم ۱۰۰ mg/L، دانسیته جریان ۲۰-۲۰۰ mA/cm<sup>2</sup>، pH ۶/۶)



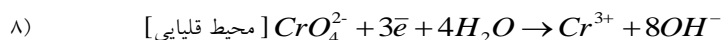
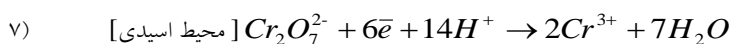
شکل ۹) اثر فاصله بین الکتروودها بر کارایی حذف الکتروشیمیایی کروم شش ظرفیتی (شرایط: غلظت کروم ۱۰۰ mg/L، دانسیته جریان ۱۲ mA/cm<sup>2</sup>، pH ۶/۶)

## بحث

از مباحث مورد توجه در راهبری فرآیندهای الکتروکواگولاسیون مصرف انرژی الکتریکی می‌باشد که استفاده از آن را به چالش می‌کشاند. در این زمینه بسیاری محققان با بهینه‌سازی میزان پتانسیل اعمال شده و کاهش مقاومت داخلی الکترولیت با استفاده از نمک‌هایی چون NaCl، KCl، سنگ فسفات و خاکستر سعی در حل مشکل داشته‌اند. در شکل ۳

می‌توان دریافت که با افزایش جریان و یا دانسیته جریان عبوری که آن نیز تحت افزایش ولتاژ اعمال شده از دستگاه می‌باشد، راندمان‌های بیشتری بدست می‌آید. در این آزمایش دانسیته جریان ۲۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به دلیل تأمین شرایط مناسب از لحاظ میزان کروم احیاء شده (حدود ۱۰۰ درصد) به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید. بنابر قانون فارادی مقدار تئوریک انحلال الکترودی با افزایش زمان و دانسیته جریان اعمال شده رابطه مستقیم دارد. با افزایش دانسیته جریان مقدار کمپلکس رها شده و الکترون آزاد شده افزایش یافته و راندمان بالاتری را به واسطه افزایش سرعت فرآیند به همراه دارد (۱۵).

در این مرحله اثر فاکتور pH (۳-۹) بر کارایی فرآیند الکتروکواگولاسیون مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷). بر اساس نتایج حاصله، میزان باقی‌مانده کروم شش ظرفیتی در pH ۳ و ۵ در زمان کمتر از ۱۲۰ دقیقه به صفر رسیده است. در pH های بالا (۷ و ۹) مقدار بالاتری از کروم باقی‌مانده در پساب وجود دارد. در فرآیند الکتروشیمیایی حذف کروم pH محیط از فاکتورهای مهم به شمار می‌رود و علاوه بر اثر بر روی حضور نوع ترکیب آهن، در شکل‌گیری نوع ترکیب غالب کروم تأثیرگذار است. کروم شش ظرفیتی بسته به شرایط اسیدی یا قلیایی به شکل روابط ۷ و ۸ به فرم سه ظرفیتی در فرآیند الکتروکواگولاسیون کاهش می‌یابد.



فرآیند انحلال آند با آسانی بیشتری صورت می‌گیرد و فرآیند با سرعت بیشتری انجام می‌پذیرد. از این رو

نمک NaCl (۰/۱، ۰/۱، ۰/۵ و ۱ درصد) ارائه شده است. بیشترین راندمان به دست آمده برای بیشترین دوز نمک تعیین شد. از این رو، NaCl با مقدار ۰/۵ درصد به عنوان بهینه‌ترین شرایط فرآیند الکتروکواگولاسیون انتخاب می‌گردد.

شکل ۵ روند کلی احیاء و حذف الکتروشیمیایی غلظت‌های مختلف کروم را نشان می‌دهد. بر مبنای تغییرات کروم ارائه شده در این نمودار می‌توان دریافت که راندمان حذف ۱۰۰ درصد برای غلظت‌های پایین ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در کمتر از زمان ۱۲۰ دقیقه رخ داده است. از دلایل این پدیده می‌توان به سطح دسترس کاتدی بیشتر برای تعداد یون کروم موجود اشاره نمود. با افزایش غلظت اولیه کروم، راندمان حذف کاهش یافته به گونه‌ای که حداکثر راندمان حذف در غلظت‌های ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب به ۶۰/۷ و ۳۱/۸ درصد در طی زمان ۱۸۰ دقیقه رسیده است. بنابراین می‌توان غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر را به عنوان غلظت بهینه در شرایط فوق در نظر گرفت. در مطالعه یا روند حذف کروم با توجه به غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ارزیابی و گزارش شده است که با افزایش غلظت کروم شش ظرفیتی از ۱۰۰ تا ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر برای حذف ۱۰۰ درصد کروم نیاز به زمان‌های بیشتری است و در زمانی مشخص راندمان حذف غلظت‌های پایین کروم، بیشتر می‌باشد (۱۴).

با توجه به عملکرد دانسیته جریان اعمالی (شکل ۶)،

با توجه به روابط فوق می‌توان نتیجه‌گیری نمود که احیاء کروم در pH های پایین به دلیل حضور پروتون،

الکتروشیمیایی داشته باشند. به طور کلی راندمان حذف با افزایش فاصله به دلیل کاهش میزان جریان در فاصله بین الکترودی و نرخ کمتر تولید مواد کوآگولانت کاهش می‌یابد.

اسکوبار (Escobar) و همکاران (۲۰۰۶) گزارش کردند که راندمان حذف الکتروشیمیایی در فاصله کم بین الکترودی به دلیل نرخ بالاتر واکنش احیاء، بیشتر می‌باشد (۱۹). کیم (Kim) و همکاران (۲۰۰۲) در تصفیه پساب نساجی اثر فاصله بین الکترودی را از ۰/۵ تا ۵ سانتی‌متری مورد ارزیابی قرار دادند و مشاهده نمودند که با افزایش فاصله بین الکترودی به دلیل افزایش مقاومت الکتریکی پساب در حد فاصل آند-کاتد راندمان تصفیه کاهش می‌یابد (۲۰). البته راهبری فرآیند الکتروکوآگولاسیون با فاصله الکترودی کم مشکلات مربوط به تمیزسازی الکتروود را نیز به همراه دارد.

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق فرآیند الکتروکوآگولاسیون جهت احیاء و حذف کروم شش ظرفیتی به صورت ناپیوسته و به صورت دو قطبی مطالعه گردید. پارامترهایی مانند آرایش الکتروودی، اثرات حمایت‌کننده‌های الکترولیتی و مقدار آن، اثر pH اولیه، تغییرات غلظت اولیه و انحلال الکتروود مورد ارزیابی قرار گرفتند. با توجه به یافته‌ها شرایط بهینه به صورت زیر تعیین گردید.

۱- بهترین شرایط برای عبور جریان توسط NaCl با غلظت ۰/۵ درصد حاصل گردید.

۲- pHهای اسیدی ۳ دارای بیشترین راندمان بود.

۳- در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر حداکثر احیاء الکتروشیمیایی اتفاق افتاد.

۴- در دانسیته جریان ۲۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع راندمان حداکثر بود.

انتظار می‌رود راندمان حذف کروم با کاهش pH افزایش یابد (نمودار ۷). در بررسی‌هایی که بنسال (Bansal) و همکاران (۲۰۰۱) بر روی حذف کروم با ترکیبات آهن انجام دادند، گزارش نمودند که فرآیند حذف کروم شش ظرفیتی در محدوده ۴-۷/۱۶ pH بهتر و سریع‌تر از pHهای بالاتر رخ می‌دهد (۱۶ و ۱۷). در مطالعات زاروئل (Zaroual) و همکاران (۲۰۰۹) حداکثر راندمان حذف کروم به کمک مدل حذف الکتروشیمیایی کروم در شرایط بهینه و pH ۴/۲۳ برابر ۹۱ درصد گزارش گردید (۱۸).

به منظور تعیین میزان انحلال آندهای قربانی با آرایش دو قطبی Pt-Fe/Fe-CNT در مقایسه با شرایط تئوریک و برای مدت زمان ۱۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد. میزان انحلال مواد آندی (آندهای قربانی آهن) را در مقایسه با شرایط تئوریک در شکل ۸ ارائه شده است. بر مبنای اطلاعات حاصله می‌توان نتیجه گرفت که میزان انحلال آندی‌های قربانی کمتر از شرایط تئوریک بوده است و همچنین میزان انحلال کمتری برای آند جانبی دوم (در الکتروود آهن و آهن) اندازه‌گیری شده که دورتر از آند اصلی و نزدیک به کاتد قرار دارد. اگر چه میزان انحلال در آندها به دلیل فاصله بین آن‌ها و کاتد اصلی، متفاوت است اما تغییرات حاصله در وضعیتی تقریباً یکسان صورت پذیرفته است.

در شکل ۹ با تغییرات فاصله بین الکتروودها می‌توان بیان کرد که راندمان بالاتر احیاء الکتروشیمیایی کروم، در فاصله‌های کمتر الکتروودها به دست آمده است. بنابراین فاصله ۰/۵ سانتی‌متری به عنوان فاصله بهینه تعیین می‌گردد. اگر چه احتمال تداخل واکنش‌های مداخله‌گر و اکسیداسیون در ناحیه آندی می‌تواند بر فاصله‌های کم الکتروودی اثر منفی بر احیاء

## References:

1. Abedi Z, Khalesi MK, Eskandari SK. Comparison of cadmium and chromium bioconcentration factors between scaled and scale less fish species: common carp (*Cyprinus carpio*) and sutchi (striped) catfish (*Pangasius hypophthalmus*). ISMJ. In press 2012.
2. Karadede H. Concentration of Heavy Metal in water, sediment and fish species from the Ataturke Dam Lake Turkey, Chemosphere 2004; 41:1371-1376.
3. Beyersmann D. Effects of carcinogenic metals on gene expression. Toxicol Lett 2002; 127(1-3): 63-8.
4. Alvarez P, Blanco C, Granda M. The adsorption of chromium (VI) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues. J Hazard Mater 2007; 144(1-2): 400-5.
5. Movahed A, Dehghan A, Haji Hosseini R, et al. Evaluation of heavy metals in the tissues of different species of shrimps collected from coastal waters of Bushehr, Persian Gulf. ISMJ 2013; 16(2): 100-9.
6. Karadede-Akin H, Ünlü E. Heavy Metal Concentrations in Water, Sediment, Fish and Some Benthic Organisms from Tigris River, Turkey. Environ Monit Assess 2007; 131(1-3): 323-37.
7. Gupta VK, Ali I, Saleh TA, et al. Chromium removal from water by activated carbon developed from waste rubber tires. Environ Sci Pollut Res Int 2013; 20(3): 1261-8.
8. Lee HY, Baek JK, Jang SW, et al. Characteristics of carbon-coated graphite prepared from mixture of graphite and polyvinyl chloride as anode materials for lithium ion batteries. J Power Sources 2001; 101(2): 206-12.
9. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed. Washington DC: APHA: 1905.
10. Heidmann I, Calmano W. Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. J Hazard Mater 2008; 152(3): 934-41.
11. Daneshvar N, Khataee AR, Amani Ghadim AR, et al. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). J Hazard Mater 2007; 148(3): 566-72.
12. Lakshmi pathiraj P, Bhaskar Raju G, Raviatul Basariya M, et al. Removal of Cr (VI) by electrochemical reduction. Sep Purif Technol 2008; 60(1): 96-102.
13. Rezaee A, Hossini H, Masoumbeigi H, et al. Simultaneous Removal of Hexavalent Chromium and Nitrate from Wastewater using Electrocoagulation Method. IJESD 2011; 2: 294-8.
14. Keshmirizadeh E, Yousefi S, Rofouei MK. An investigation on the new operational parameter effective in Cr(VI) removal efficiency: A study on electrocoagulation by alternating pulse current. J Hazard Mater 2011; 190(1-3): 119-124.
15. Gao P, Chen X, Shen F, et al. Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter. Sep Purif Technol 2005; 43(2): 117-23.
16. Schlautman MA, Han I. Effects of pH and dissolved oxygen on the reduction of hexavalent chromium by dissolved ferrous iron in poorly buffered aqueous systems. Wat Res 2001; 35(6): 1534-46.
17. Bansal M, Diwan S, Garg VK. Use of chemically treated sawdust for chromium removal from aqueous solutions: effect of process parameters. Int J Environ Waste Manag 2012; 10(2-3): 190-200.
18. Zaroual Z, Chaair H, Essadki AH, et al. Optimizing the removal of trivalent chromium by electrocoagulation using experimental design. Chem Eng J 2009; 148(2-3): 488-95.
19. Escobar C, Soto-Salazar C, Toral MI. Optimization of the Electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural water and simulated waste waters. J Environ Manage 2006; 81(4): 384-91.
20. Kim TH, Park C, Shin EB, et al. Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. Desalination 2002; 150(2): 165-75.

Original Article

# Electrochemical removal of hexavalent chromium from wastewater using Platinum-Iron/Iron-carbon nanotubes and bipolar Electrodes

H. Hossini<sup>1</sup>, A. Rezaee<sup>1\*</sup>, SE. Hashemi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, IRAN.*

<sup>2</sup> *Environmental Health Engineering Group, Faculty of Medical Sciences, Bushehr University of Medical Science, Bushehr, IRAN*

(Received 24 Feb, 2013      Accepted 30 Jun, 2013)

## *Abstract*

**Background:** In recent decades, electrocoagulation (EC) has engrossed much attention as an environmental-friendly and effectiveness process. In addition, the EC process is a potential suitable way for treatment of wastewater with concern to costs and environment. The object of this study was electrochemical evaluation of chromium removal from industrial wastewater using Platinum and carbon nanotubes electrodes.

**Materials and Methods:** The effect of key variables including pH (3–9), hexavalent chromium concentration (50–300 mg/l), supporting electrolyte (NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and KNO<sub>3</sub>) and its dosage, Oxidation-Reduction variations, sludge generation rate and current density (2–20 mA/cm<sup>2</sup>) was determined.

**Results:** Based on experimental data, optimum conditions were determined in 20, 120 min, pH 3, NaCl 0.5% and 100 mg/L initial concentration of chromium.

**Conclusions:** Removal of hexavalent chromium from the wastewater could be successfully performed using Platinum-Iron/Iron-carbon nanotubes and bipolar Electrodes.

**Keyword:** Electrochemical removal, hexavalent chromium, platinum electrode, carbon nanotubes electrode.

\*Address for correspondence: Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, IRAN. E-mail: rezaee@modares.ac.ir