مجله علمی پژوهان
دوره ۱۳، شماره ۴، تابستان ۱۳۹۴، صفحات ۹ تا ۱۸

مقاله پژوهشی

عملکرد منیزیم صفر جهت احیاء همزمان کروم شش ظرفیتی و نیترات در محلول های آبی

قربان عسگری[۱]، عبدالمطلب صیدمحمدی[۲]، قاسم آذریان[۳]، مجتبی زیوری مهرانفر[۴*]

۱. دانشیار مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۲. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۳. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، مرکز پژوهش دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۴. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز پژوهش دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۱/۱۷ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۴/۰۳/۲۰

چکیده

مقدمه: امروزه به دلیل فعالیت های مختلف صنعتی، فلزات سنگین به همراه آلاینده های شیمیایی و بیولوژیکی وارد منابع آبی شده و منجر به آلودگی وسیع این منابع می شوند. لذا در این مطالعه احیاء همزمان کروم شش ظرفیتی و نیترات با استفاده از منیزیم صفر گرانوله مورد پژوهش قرار گرفت.

روش کار: پژوهش حاضر یک مطالعه تجربی آزمایشگاهی است که به روش منقطع در ارلن های ۲۵۰ میلی لیتری و در دستگاه شیکر انکوباتور انجام گردیده و اثر متغیرهای pH، مقدار منیزیم صفر، غلظت اولیه کروم و نیترات، زمان تماس، دما و پتانسیل اکسیداسیون و احیاء مورد بررسی قرار گرفت. جهت اندازه گیری کروم از روش رنگ سنجی و برای اندازه گیری نیترات از روش احیاء کادمیوم به روش قرائت مستقیم استفاده گردید.

یافته‌ها: راندمان حذف کروم شش ظرفیتی و نیترات با افزایش مقدار منیزیم، غلظت اولیه آلاینده ها، زمان تماس و دما افزایش و با افزایش pH محلول کاهش یافت و بیشترین کارایی حذف در زمان ۶۰ دقیقه، pH=۳، غلظت منیزیم ۰/۷ g/L و با غلظت اولیه کروم و نیترات به میزان ۱۰۰ mg/L بدست آمد. نتایج نشان می دهد که دو آلاینده بر هم مداخله داشته که این امر باعث کاهش راندمان می شود بطوریکه احیاء کروم شش ظرفیتی و نیترات در شرایط بهینه به ترتیب از ۹۳/۸٪ و ۷۲٪ در روش احیاء مجزا به ۸۱٪ و ۴۶٪ در احیاء همزمان کاهش یافت.

نتیجه گیری: با توجه به اینکه در فاضلاب های صنعتی آلاینده های متعددی وجود دارد نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که فلز منیزیم صفر می تواند جهت حذف همزمان چند آلاینده بکار رود.

واژگان کلیدی: منیزیم صفر، کروم شش ظرفیتی، نیترات، احیاء همزمان

مقدمه

کاهش ذخایر آبی از یک سو و آلودگی منابع در دسترس توسط تخلیه انواع پساب های صنعتی و شهری و نیز فرآیندهای طبیعی از سوی دیگر در تشدید مشکلات تامین آب آشامیدنی سالم تاثیر به سزایی داشته است [۱]. از میان انواع مختلف آلاینده های موجود در محیط، آلودگی منابع آبی به انواع مختلف فلزات سمی (از جمله کروم، آرسنیک، جیوه، کادمیوم، نیکل، سرب و ...) بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است. از این رو در سالیان اخیر به دلیل اثبات اثرات بهداشتی و زیست محیطی این فلزات و اثرات سوء متعدد فیزیولوژیکی بر سلامت انسان و سایر موجودات زنده

* نویسنده مسئول: مجتبی زیوری مهرانفر، کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز پژوهش دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
تلفن: ۰۹۱۸۳۱۴۸۴۲۵ ایمیل: Zivarimehran@yahoo.com

[Downloaded from psj.umsha.ac.ir on 2026-11-16]

حذف این آلاینده ها مورد توجه جدی متخصصین بوده است [۲، ۳]. از مهم ترین فلزاتی که در راس فهرست آلاینده های سمی دارای اولویت از طرف آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا قرار دارد کروم شش ظرفیتی است [۴، ۵]. دامنه وسیع کاربرد این فلز به صورت سه ظرفیتی یا شش ظرفیتی در صنایعی نظیر آبکاری الکتریکی، شیشه سازی، قارچ کش ها، صنایع چرم سازی، رنگ، کودهای شیمیایی و ذوب فلزات سبب شده است سالانه مقادیر زیادی از آن به همراه فاضلاب یا سایر زائدات به محیط زیست تخلیه شده و وارد ارگانیسم های مختلف گردد [۶، ۷]. بر اساس استانداردهای آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا حد قابل قبول غلظت کروم شش ظرفیتی در فاضلاب های دفع شونده به آب های سطحی به مقدار ۰/۱ mg/L می باشد [۷].

یکی دیگر از آلاینده ها که طیف گسترده ای از آن در آب های سطحی و زیر زمینی وجود دارد نیترات می باشد که به دلیل استفاده بی رویه از انواع کودهای نیتروژنه طی انجام فعالیت های کشاورزی و دفع فاضلاب ها و زائدات صنعتی و بهداشتی وارد آبها می شود [۸، ۹]. سمیت نیترات موجود در آب برای انسان بیشتر به دلیل تبدیل آن به نیتریت است که باعث تبدیل هموگلوبین به مت هموگلوبین شده و باعث ایجاد بیماری مت هموگلوبینما (Methemoglobinema) می گردد که این ترکیب قادر نیست اکسیژن را به بافت ها حمل کند که در نتیجه موجب کمبود اکسیژن و سیانوزه شده و در غلظت های بالاتر باعث خفگی می گردد. همچنین مشخص شده است که نیترات با جذب ید رقابت می کند و در آب های سطحی باعث پدیده شکوفایی جلبک می شود [۹].

انتخاب یک روش مناسب برای حذف کروم یا سایر فلزات سنگین و نیترات از آب یا فاضلاب اغلب با چالش های متعددی روبرو است زیرا اغلب روش های موجود با توجه به نسبت هزینه به اثر بخشی مناسب نبوده و دارای مشکلاتی هستند [۱۰]. روش های مختلف حذف کروم شش ظرفیتی از محیط های آبی (شامل استخراج در حلال، تبادل یون، استخراج الکتریکی، ترسیب شیمیایی، جذب و فرآیندهای غشایی) به دلیل حجم زیاد مواد مورد نیاز و عدم حذف کامل فلزات سنگین، هزینه بالا و مشکل دفع پساب حاوی فلز با محدودیت هایی روبر می باشند [۱۱-۱۳]. مهمترین روش های حذف نیترات شامل دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی، تبادل یون، اسمز معکوس، الترافیلتراسیون، الکترودیالیز، کربن فعال و کاهش شیمیایی می باشند. این روش ها اگرچه بطور موثری نیترات را حذف می کنند ولی در عوض بسیار گران و پرهزینه هستند [۱۴].

اخیراً فرآیندهای احیاء شیمیایی به منظور حذف بسیاری از آلاینده های آلی و معدنی با استفاده از فلزاتی نظیر آلومینیم (Al^o) و آهن (Fe^o) مورد توجه قرار گرفته است. در حین کاربرد این روش، طبق معادلات ۱ و۲، Al^o به یون Al^{3+} و Fe^o به آهن فرو (Fe^{2+}) اکسید شده و از این طریق باعث احیاء آلاینده مورد نظر می شوند [۱۵]. منیزیم با ظرفیت صفر یک فلز غیر سمی و دوستدار محیط زیست است که دارای پتانسیل احیاء بالا (۲/۳۶۳) در مقایسه با آهن صفر (۰/۴۴) و آلومینیم صفر (۱/۶۷۶) می باشد [۱۶]. همچنین ثابت حلالیت هیدروکسید منیزیم صفر خیلی بالاتر از آهن است [۱۷] لذا به نظر می رسد که می تواند در احیاء کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی و احیاء نیترات به گاز ازت گزینه موثری باشد. در این پژوهش جهت جلوگیری از ایجاد باقیمانده در محلول، واکنشگر به صورت گرانول استفاده گردید در نتیجه به راحتی احیاء شده و با اندازه گیری مقدار منیزیم در نمونه ها در شرایط بهینه مشخص گردید که باقیمانده ای بجا نگذاشته است.

$$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al^o \qquad E^o = -1.676\ V \qquad (۱)$$

$$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe^o \qquad E^o = -0.44\ V \qquad (۲)$$

$$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg^o \qquad E^o = -2.363\ V \qquad (۳)$$

با عنایت به خصوصیات منحصر به فرد منیزیم، از جمله راندمان بالا در حذف آلاینده ها، هزینه های پایین سرمایه گذاری و عملیاتی و سادگی فرآیند، در این مطالعه عملکرد منیزیم صفر در حذف همزمان کروم شش ظرفیتی و نیترات مورد بررسی قرار گرفته و همچنین تاثیر عوامل مختلف همچون تغییرات pH، مقدار اولیه منیزیم، زمان تماس، غلظت اولیه کروم و نیترات، اثر دما و تغییرات پتانسیل اکسیداسیون و احیاء نمونه ها به صورت منقطع مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار

مطالعه تجربی_آزمایشگاهی حاضر در آزمایشگاه گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام گردید. منیزیم فلزی گرانوله با درجه خلوص ۹۹٪ (در اندازه ۲ میلی متر، ضریب یکنواختی۲، جرم مولکولی ۳۱/۲۴ g/mol و سطح ویژه (۰/۱۸۰ m^2/g) از شرکت مرک آلمان خریداری گردید و بدون هر گونه

[Downloaded from psj.umsha.ac.ir on 2026-11-16]

پیش تصفیه ای قبل از استفاده با آب مقطر مورد شستشو قرار گرفت. غلظت های مورد استفاده کروم شش ظرفیتی و نیترات به ترتیب از محلول ۱۰۰۰mg/L دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) و ۱۰۰۰mg/L نیترات پتاسیم خریداری شده از شرکت مرک تهیه و در مراحل مختلف آزمایش استفاده شد. برای تنظیم pH از اسید کلریدریک یک نرمال و هیدروکسید سدیم یک مولار خریداری شده از شرکت مرک آلمان با خلوص آزمایشگاهی استفاده شد.

مکانیسم فرآیند احیاء همزمان نیترات و کروم توسط منیزیم صفر ظرفیتی را می توان بدین صورت توضیح داد که در شرایط اسیدی لایه اکسید ایجاد شده حل شده و سطح منیزیم صفر ظرفیتی در معرض واکنش قرار می گیرد. سطح فعال منیزیم صفر با آزاد سازی دو الکترون به منیزیم دو ظرفیتی (Mg^{2+}) اکسید شده که به احیاء یون نیترات به آمونیوم یا گاز نیتروژن مطابق با روابط زیر منجر می شود. بعلاوه در شرایط اسیدی یون H^+ می تواند با دریافت دو الکترون آزاد شده از Mg° به گاز هیدروژن احیا شده و از این طریق نیترات را به گاز نیتروژن و آمونیاک و کروم شش ظرفیتی را به کروم سه ظرفیتی احیاء نماید [۱۸].

$$Mg^{\circ} \rightarrow Mg^{2+} + 2e^- \quad (۴)$$

$$NO_3^- + 2H^+ + Mg^{\circ} \rightarrow NO_2^- + H_2O + Mg^{2+} \quad (۵)$$

$$2NO_3^- + 12H^+ + 5Mg^{\circ} \rightarrow N_2 + 6H_2O + 5Mg^{2+} \quad (۶)$$

$$NO_3^- + 10H^+ + 4Mg^{\circ} \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O + 4Mg^{2+} \quad (۷)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (۸)$$

$$2NO_3^- + 5H_2 \rightarrow N_2 + 4H_2O + 2OH^- \quad (۹)$$

$$NO_3^- + 4H_2 \rightarrow NH_3 + 2H_2O + OH^- \quad (۱۰)$$

کروم شش ظرفیتی نیز در محیط اسیدی و در حضور منیزیم صفر ظرفیتی طی سه واکنش انتقال تک الکترونی به کروم سه ظرفیتی تبدیل می شود.

$$Cr(VI) e^- \rightarrow Cr(V) e^- \rightarrow Cr(IV) e^- \rightarrow Cr(III) \quad (۱۲)$$

$$2H_2O + 4H^+ \rightarrow O_2 + 4H^+ \quad (۱۳)$$

به منظور بررسی متغیرها تمامی آزمایشات در یک سیستم منقطع در ارلن های به حجم ۲۵۰ میلی لیتری پوشیده شده با فویل آلومینیومی و در شرایط هوازی که حاوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول نیترات و کروم شش ظرفیتی بود انجام گرفت و در ادامه منیزیم صفر ظرفیتی به محلول اضافه گردید و در شیکر انکوباتور قرار داده و اختلاط ۱۲۰ دور در دقیقه اعمال شد. درجه حرارت نمونه توسط خود شیکر انکوباتور تنظیم گردید. برای آنالیز شیمیایی بعد از شیک دادن، نمونه ها را به حالت سکون در آورده و بعد از اینکه فلز منیزیم گرانوله ته نشین شد از قسمت بالای محلول با پی پت نمونه برداری گردید. در ادامه مراحل مختلف انجام آزمایشات به شرح ذیل می باشد.

بررسی تاثیر pH محیط: به منظور تعیین تاثیر تغییرات pH بر کارایی حذف کروم و نیترات در غلظت ثابت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، با استفاده از اسید کلریدریک ۱ نرمال و سود ۱ مولار pH را در مقادیر ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ تنظیم نموده و به هر یک از ظروف مقدار ۰/۷ گرم در لیتر گرانول منیزیم با ظرفیت صفر اضافه شد. بشرها را پس از پوشاندن با فویل آلومینیومی در شیکر انکوباتور به مدت ۶۰ دقیقه شیک داده و سپس عملیات نمونه برداری و قرائت غلظت کروم شش ظرفیتی و نیترات باقیمانده انجام شد.

بررسی تاثیر دوز منیزیم با ظرفیت صفر: پس از تعیین pH بهینه، در غلظت اولیه کروم و نیترات به میزان ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، مقادیر مختلف منیزیم با ظرفیت صفر (۰/۱۵، ۰/۳۵، ۰/۵، ۰/۷، ۱ و ۲g/L) به ظروف واکنش اضافه نموده و مجددا مراحل انجام واکنش در انکوباتور و نمونه برداری همانند روش قبل انجام گردید.

بررسی تاثیر غلظت اولیه کروم و نیترات: غلظت های متفاوت کروم و نیترات (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰mg/L) در مقادیر بهینه pH محیط و مقدار منیزیم صفر ظرفیتی جهت تعیین تاثیر غلظت اولیه کروم و نیترات مورد بررسی قرار گرفت.

بررسی تاثیر زمان تماس: در این مرحله از انجام آزمایشات به منظور بررسی تاثیر زمان تماس بر کارایی احیاء کروم و نیترات پس از بهینه سازی pH محیط و مقدار منیزیم صفر و غلظت آلاینده ها، نمونه ها در فواصل زمانی مختلف (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه) شیک داده شده و غلظت کروم و نیترات باقیمانده اندازه گیری گردید.

بررسی تاثیر دما: در ادامه آزمایشات، نمونه ها در مقادیر بهینه غلظت اولیه، pH و منیزیم صفر با تنظیم دمای شیکر انکوباتور در دامنه (۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ °C) و تاثیر آن بر سرعت انجام واکنش بعد از ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت و غلظت باقیمانده کروم شش و نیترات تعیین گردید [۱۸].

بررسی تغییرات پتانسیل اکسیداسیون و احیاء: به منظور بررسی تغییرات پتانسیل اکسیداسیون، احیاء در همه آزمایشات از دستگاه ORP سنج استفاده شد. پتانسیل اکسیداسیون و احیاء به روش یک متغیر در هر لحظه و با تغییر متغیر مورد مطالعه در مقادیر ثابت سایر پارامترها بهینه شدند [۱۹]. همه آزمایشات دو بار تکرار گردید

[Downloaded from psj.umsha.ac.ir on 2026-11-16]

و مقدار میانگین گزارش شد. با توجه به اینکه واکنش نیترات با منیزیم صفر باعث افزایش pH در طی فرایند می گردد لذا در طول بهینه سازی کلیه متغیر ها pH نمونه ها با بافرهای مربوطه ثابت نگه داشته شد. راندمان حذف کروم و نیترات به وسیله فرمول زیر محاسبه گردید.

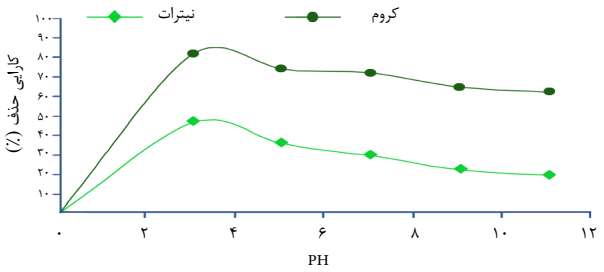
$$R(\%)=\frac{C_i-C_t}{C_i}\times 100 \qquad (۴)$$

در این فرمول Ci و Ct غلظت های اولیه و نهایی کروم شش ظرفیتی و نیترات در محلول می باشد.

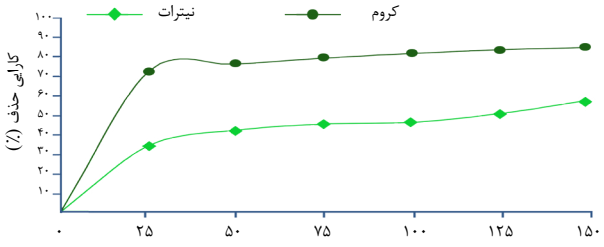
کلیه آنالیزهای صورت گرفته بر اساس استاندارد متد می باشد. برای تعیین و اندازه گیری کروم از روش رنگ سنجی در حضور نشانگر ۱ و ۵ دی فنیل کاربازاید در محیط اسیدی و با استفاده از اسپکتروفتومتر مدل DR ۵۰۰۰ در طول موج ۵۴۰ نانومتر استفاده شد [۲۰] و برای اندازه گیری نیترات از روش پیشنهادی شرکت Hach طبق متد ۸۰۳۹ (روش احیاء کادمیوم) به روش قرائت مستقیم به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر استفاده گردید. به منظور اندازه گیری پتانسیل اکسیداسیون و احیاء از دستگاه ORP سنج مدل HQ۴۰d ساخت کشور آلمان و جهت اختلاط نمونه ها از دستگاه شیکر انکوباتور مدل (Pars Azma-Iran) استفاده شد. از pH متر مدل (Hach ۱ Sension) جهت تنظیم pH استفاده گردید.

یافته ها

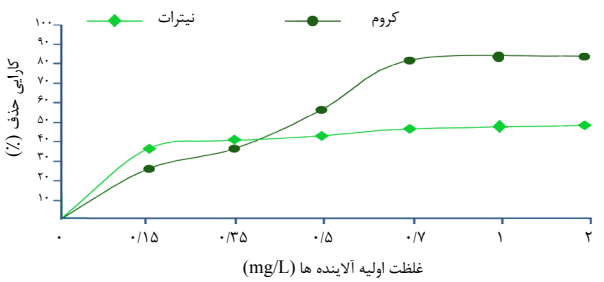
احیاء نیترات با منیزیم صفر در ابتدا باعث افزایش pH شده که به همین خاطر باعث کاهش راندمان می شد لذا جهت پیشگیری از این حالت در همه آزمایش ها برای ثابت نگه داشتن pH از بافر استفاده گردید. نتایج بررسی اثر pH بر حذف همزمان کروم شش ظرفیتی و نیترات در حضور ۰/۷ گرم در لیتر گرانول فلز منیزیم صفر ظرفیتی در نمودار ۱ نشان داده شده است. همانطوری که مشاهده می گردد با افزایش pH کارایی حذف هر دو آلاینده کاهش یافته است. بطوریکه در pH های۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ کارایی حذف کروم به ترتیب ۸۱٪، ۷۳٪، ۷۱٪، ۶۴٪ و ۶۱/۵٪ و کارایی حذف نیترات به ترتیب ۴۶٪، ۳۵٪، ۲۹٪، ۲۲٪ و ۱۹٪ بدست آمد. همانطوری که مشاهده می شود pH بهینه برای هر دو آلاینده pH های اسیدی (pH=۳) می باشد. نتایج بررسی تاثیر مقدار منیزیم بر حذف همزمان کروم شش ظرفیتی و نیترات در pH بهینه ۳ نشان داد (نمودار ۲) که با افزایش مقدار منیزیم راندمان حذف افزایش می یابد بطوریکه با افزایش مقدار منیزیم از ۰/۱۵، ۰/۳۵، ۰/۵، ۰/۷، ۱ و ۲ گرم در لیتر کارایی حذف کروم شش ظرفیتی به ترتیب ۷۲٪، ۷۵/۶٪، ۷۸/۶٪، ۸۱٪، ۸۳٪ و ۸۴/۲٪ و کارایی حذف نیترات به ترتیب ۳۴٪، ۴۲٪، ۴۵٪، ۴۶٪، ۵۰٪ و ۵۷٪ بدست آمد. با در نظر گرفتن مسائل اقتصادی در هر دو آلاینده بهترین راندمان در مقدار منیزیم صفر ۰/۷ گرم در لیتر بدست آمد. پس از تعیین pH و مقدار بهینه منیزیم، تاثیر غلظت اولیه کروم شش و نیترات بطور همزمان بر کارایی احیاء مورد بررسی قرار گرفت. همانطوری که از نمودار ۳ مشخص است با افزایش غلظت اولیه در هر دو آلاینده کارایی حذف آنها افزایش یافته است. بطوریکه با افزایش غلظت از ۲۵، ۵۰، ۷۵ ، ۱۰۰ و۱۵۰ میلی گرم در لیتر کارایی حذف کروم شش ظرفیتی به ترتیب ۲۶٪، ۳۶/۲٪، ۵۶٪، ۸۱٪ و ۸۳٪ و نیترات به ترتیب ۳۶٪، ۴۰٪، ۴۲/۶٪، ۴۶٪ و ۴۸٪ بدست آمد.



نمودار ۱. تاثیر pH بر کارایی احیاء همزمان کروم (VI) و نیترات (مقدار فلز منیزیم g/L ۰/۷، دمای ۲۵ °C در زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت اولیه کروم و نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر)



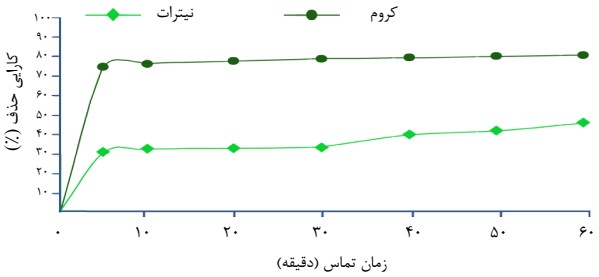
نمودار ۲. تاثیر مقدار فلز منیزیم بر کارایی حذف همزمان کروم(VI) و نیترات (pH=۳ ، دمای ۲۵ °C ، در زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت اولیه کروم و نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر)



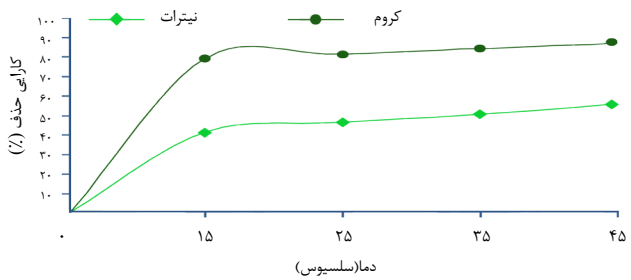
نمودار ۳. تاثیر غلظت اولیه کروم (VI) و نیترات بر کارایی حذف همزمان (مقدار فلز منیزیم g/L ۰/۷ ، pH=۳ ، دمای ۲۵ °C در زمان تماس ۶۰ دقیقه)

[Downloaded from psj.umsha.ac.ir on 2026-11-16]

نمودار ۴ نتایج بررسی اثر زمان تماس در حذف همزمان کروم شش ظرفیتی و نیترات در فاصله زمانی ۵ تا ۶۰ دقیقه را نشان می دهد. نتایج نشان می دهد راندمان حذف همزمان کروم شش ظرفیتی و نیترات با افزایش زمان تماس افزایش می یابد بطوریکه با افزایش زمان تماس از ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه کارایی حذف کروم شش ظرفیتی به ترتیب ۷۴/۹٪، ۷۷/۳٪، ۷۸/۵٪، ۷۹/۵٪، ۸۰٪، ۸۰/۷٪ و ۸۱ ٪ و نیترات به ترتیب ۳۱٪، ۳۲/۵٪، ۳۳٪، ۳۴٪، ۴۰٪، ۴۲٪ و ۴۶٪ می باشد. با توجه به اینکه زمان تماس ۶۰ دقیقه کارایی حذف بیشتری در هر دو آلاینده دارد به عنوان بهینه در نظر گرفته شد. پس از تعیین نقاط بهینه pH، غلظت اولیه آلاینده، زمان تماس و مقدار منیزیم، تاثیر دما بر کارایی احیاء همزمان کروم شش و نیترات مورد مطالعه قرار گرفت. طبق نمودار ۵ با افزایش دما کارایی حذف کروم شش ظرفیتی و نیترات افزایش یافته به طوری که با افزایش دما از ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد کارایی حذف کروم شش ظرفیتی به ترتیب ۷۸/۷٪، ۸۱٪، ۸۳/۸٪ و ۸۶/۴٪ و نیترات به ترتیب ۴۱٪، ۴۶٪، ۵۰٪ و ۵۵٪ بدست آمد. در شرایط بهینه تغییرات پتانسیل اکسیداسیون و احیاء در سیستم مورد مطالعه در زمان های تماس (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه) اندازه گیری گردید. روند تغییرات پتانسیل اکسیداسیون و احیاء نشان می دهد که با افزایش زمان تماس محیط احیایی تر شده است. بطوریکه پتانسیل اکسیداسیون و احیاء در ابتدا ۲۷۵/۲+ و با افزایش زمان تماس از ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه به ترتیب ۱۵۸/۳-، ۱۶۵/۸-، ۱۹۱/۷-، ۲۰۲/۸-، ۱۸۷/۲-، ۱۹۶/۳- و ۲۰۸/۹- کاهش یافته است. در این مطالعه در شرایط بهینه سایر متغییرها احیاء مجزا و احیاء همزمان کروم شش ظرفیتی و نیترات با هم مقایسه شد و مشخص گردید که دو آلاینده بر هم مداخله داشته که باعث کاهش راندمان هم شده اند. احیاء کروم شش ظرفیتی و نیترات در شرایط بهینه به ترتیب از ۹۳/۸٪ و ۷۲٪ در روش احیاء مجزا به ۸۱٪ و ۴۶٪ در احیاء همزمان کاهش یافته است. نتایج نشان می دهد که در احیاء همزمان نسبت به احیاء مجزا، کروم ۱۲/۸٪ و نیترات ۲۶٪ کارایی حذفشان کاهش یافته است.



نمودار ۴. تاثیر زمان تماس بر کارایی حذف همزمان کروم (VI) و نیترات (مقدار فلز منیزیم ۰/۷ g/L ، pH=۳ ، دمای ۲۵ °C و غلظت اولیه کروم و نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر)



نمودار ۵. تاثیر دما بر کارایی حذف همزمان کروم (VI) و نیترات (مقدار فلز منیزیم ۰/۷ g/L ، pH=۳ ، دمای ۲۵ °C و غلظت اولیه کروم و نیترات ۱۰۰ میلی گرم در لیتر)

بحث

از فاکتورهای بسیار کلیدی و موثر در واکنش های اکسیداسیون و احیاء کروم و نیترات در حضور منیزیوم صفر می توان به pH، مقدار واکنشگر، غلظت اولیه کروم و نیترات، زمان تماس، دما و پتانسیل اکسیداسیون و احیاء اشاره نمود لذا در این مطالعه به طور جداگانه به بررسی این متغیرها پرداخته شد. اگرچه تاثیر pH اولیه محیط به نوع فرآیند و نوع آلاینده بستگی دارد. طبق نمودار ۱ نتایج این مطالعه نشان می دهد که احیاء کروم و نیترات در محیط اسیدی با سرعت بیشتری نسبت به محیط خنثی و قلیایی انجام می شود. دلیل این امر به خاطر این است که هیچ رسوبی در سطح منیزیم صفر ظرفیتی تشکیل نمی شود و سطح فلز مستقیماً در معرض آلاینده قرار گرفته و با آزادسازی مقدار الکترون زیاد عمل احیاء آلاینده سریع اتفاق می افتد [۲۱]. از طرف دیگر دلیل سرعت پایین احیاء کروم و نیترات در محیط قلیایی به دلیل ایجاد کمپلکس منیزیم و هیدرات های نیترات و کروم بر سطح منیزیم صفر می باشد [۲۲، ۲۳]. طی مطالعه ای که شائو فنگ و همکارانشان در سال ۲۰۰۵ بر روی حذف کروم با استفاده از نانو ذرات آهن انجام دادند به نتایج مشابه با این مطالعه دست یافتند. این محققین گزارش کردند که کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با کاهش pH

[Downloaded from psj.umsha.ac.ir on 2026-11-16]

افزایش می یابد به طوریکه در pH<۵ سطح نانو ذرات آهن به سرعت خورده شده و کارایی حذف به شدت افزایش می یابد و در pH>۸ به دلیل ایجاد کمپلکس های هیدروکسید آهن بر روی سطح فلز کارایی حذف به شدت کاهش می یابد [۲۴]. بر اساس نمودار ۲ با افزایش مقدار ماده واکنشگر میزان الکترون آزاد شده افزایش یافته و در نتیجه مقدار بیشتری آلاینده (در اینجا کروم و نیترات) احیاء می شود [۲۱]. گرچه با افزایش مقدار منیزیم سرعت احیاء افزایش می یابد اما با بالا رفتن غلظت ماده واکنشگر از حد بهینه راندمان حذف آلاینده ها کاهش محسوسی یافته که ناشی از احیایی شدن محیط می باشد [۲۵]. مرتضوی و همکاران در سال ۲۰۱۱ بر روی احیاء شیمیایی نیترات به وسیله ذرات بی متالیک منیزیم - مس در محلول های آبی تحقیقی انجام دادند و نشان دادند که با افزایش دوز واکنشگر مساحت سطح احیاء افزایش یافته و در نتیجه کارایی حذف افزایش می یابد [۲۶]. با افزایش غلظت اولیه کروم و نیترات راندمان حذف افزایش می یابد (نمودار ۳) که علت آن بالا بودن پتانسیل اکسیداسیون و احیاء فلز منیزیم و ایجاد محیط کاملاً احیاء می باشد [۲۷]. مطالعه ای توسط Kumar و همکاران در سال ۲۰۰۶ بر روی دنیتریفیکاسیون شیمیایی آب با استفاده از پودر منیزیم با ظرفیت صفر جهت حذف نیترات در راکتور منقطع انجام شد. نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده کارایی حذف افزایش می یابد بطوری که با افزایش غلظت از ۳۰ به ۱۰۰ میلی گرم در لیتر کارایی حذف از ۵۴٪ به ۷۳٪ افزایش یافت [۱۸]. مطالعه Chun و همکارانشان در سال ۲۰۰۴ بر روی حذف کروم شش ظرفیتی به وسیله کاه گندم اصلاح شده با آهن نشان داد که در شرایط ثابت در غلظت بین ۵۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر با افزایش غلظت تا ۷۰ میلی گرم در لیتر راندمان افزایش و بین ۷۰ تا ۸۰ میلی گرم در لیتر راندمان ثابت و بین ۸۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر راندمان کاهش می یابد [۲۸]. زمان تماس یکی از پارامترهای مهمی است که در اغلب واکنش های شیمیایی با افزایش آن کارایی حذف آلاینده افزایش می یابد. با افزایش زمان تماس، بیشترین مقدار حذف کروم و نیترات در ۵ دقیقه اول اتفاق می افتد. گرچه روند حذف این آلاینده ها با افزایش زمان تماس با سرعت کمی صورت می گیرد اما با افزایش زمان تماس روند حذف این آلاینده ها روند صعودی دارد (شکل ۴). زمان کم احیاء کروم شش ظرفیتی و نیترات توسط فلز منیزیم صفر ظرفیتی در عمل منجر به کوچک شدن حجم واحدهای تصفیه شده که به لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه تر می باشد [۱۸]. Bansal و همکاران در سال ۲۰۰۹ در مطالعه ای که بر روی حذف کروم شش ظرفیتی به وسیله ضایعات کشاورزی انجام دادند، نشان دادند که با افزایش زمان تماس کارایی حذف افزایش می یابد بطوریکه با افزایش زمان تماس از ۱۰ به ۱۸۰ دقیقه کارایی حذف افزایش یافته است. دلیل افزایش راندمان به این خاطر می باشد که در زمان تماس بیشتر آلاینده و واکنشگر زمان بیشتری جهت واکنش با هم دارند [۲۹]. در مطالعه حاضر همانطوری که در شکل ۵ نیز مشاهده می شود با افزایش دما میزان احیاء کروم شش ظرفیتی و نیترات افزایش یافته است. هر چند با افزایش دما در اغلب فرآیندهای جذب راندمان کاهش می یابد اما عموماً افزایش دما باعث افزایش سرعت واکنش های شیمیایی بخصوص در فرآیندهای اکسیداسیون و احیاء می شود [۱۸، ۳۰]. مطالعه Wang و همکاران در سال ۲۰۱۰ بر روی احیاء کروم شش ظرفیتی بوسیله کربوکسی متیل سلولز اصلاح شده با نانو ذرات آهن نشان داد که با افزایش دما راندمان حذف افزایش می یابد. در فرآیندهای اکسیداسیون و احیاء با افزایش دما سرعت واکنش افزایش یافته، احیاء محیط بیشتر شده و در نتیجه الکترون بیشتری آزاد می شود و کارایی حذف افزایش می یابد [۳۱]. روند تغییرات پتانسیل اکسیداسیون و احیاء در محیط می تواند نشانه سرعت انجام واکنش باشد [۳۲، ۳۳]. در فرآیند حذف کروم و نیترات در فاصله زمانی ۰ تا ۶۰ دقیقه مقدار پتانسیل اکسیداسیون و احیاء در ابتدا بالا بوده و با افزایش زمان تماس به شدت کاهش یافته است که نشان دهنده وجود محیط کاملاً احیاء می باشد که همین امر باعث افزایش کارایی حذف آلاینده ها می شود. نتایج مقایسه احیاء کروم شش ظرفیتی و نیترات بصورت مجزا و همزمان در شرایط بهینه نشان می دهد که دو آلاینده بر هم مداخله داشته و باعث کاهش راندمان هم شده اند. در احیاء همزمان نسبت به احیاء مجزا، کروم ۱۲/۸٪ و نیترات ۲۶٪ راندمان شان کاهش یافته است. بررسی منابع نشان می دهد کروم شش ظرفیتی به عنوان یک عامل مداخله گر در احیاء نیترات می باشد [۳۰].

نتیجه گیری

بر اساس یافته های این مطالعه فلز منیزیم صفر ظرفیتی از پتانسیل بالایی در احیاء همزمان کروم شش ظرفیتی و نیترات از محیط های آبی برخوردار بوده و کارایی حذف

[Downloaded from psj.umsha.ac.ir on 2026-11-16]

همزمان کروم شش و نیترات در حضور این واکنشگر قوی به عوامل متعدد از جمله pH، مقدار ماده احیاء کننده، غلظت اولیه کروم و نیترات و دما بستگی دارد به گونه ای که بهترین راندمان حذف همزمان کروم و نیترات در pH اسیدی ۳، ۰/۷ گرم در لیتر منیزیم صفر ظرفیتی، دمای ۴۵ درجه سانتی گراد و زمان تماس ۶۰ دقیقه بدست آمد. لذا با عنایت به سادگی فرآیند، این روش بر روش های پیچیده سنتی حذف کروم و نیترات ارجعیت دارد و با توجه به اینکه کارایی حذف همزمان دو آلاینده کروم شش ظرفیتی و نیترات بالا است و در فاضلاب ها بخصوص در فاضلاب های صنعتی آلاینده های متعددی وجود دارد از فلز منیزیم صفر می توان جهت حذف همزمان چند آلاینده استفاده نمود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مراتب سپاس و تشکر فائقه خود را از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان جهت تامین اعتبار مالی پروژه در قالب پایان نامه دوره کارشناسی ارشد (طرح شماره ۹۰۱۲۱۶۴۶۵۸) ابراز می دارد.

تضاد منافع

این مطالعه برای نویسندگان هیچ گونه تضاد منافعی نداشته است.

References

1. Mollah MYA, Schennach R, Parga JR, Cocke DL. Electrocoagulation (EC) – science and applications. Journal of Hazardous Materials. 2001;84(1):29-41.

2. Rodriguez LA, Maschio LJ, da Silva RE, da Silva MLCP. Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution by hydrous zirconium oxide. Journal of Hazardous Materials. 2010;173(1):630-636.

3. Memon AR, Schroder P. Implications of metal accumulation mechanisms to pHytoremediation. Environmental Science and Pollution Research. 2009;16(2):162-175.

4. Bayramoğlu G, Arica MY. Adsorption of Cr (VI) onto PEI immobilized acrylate-based magnetic beads: Isotherms, kinetics and thermodynamics study. Chemical Engineering Journal. 2008;139(1):20-28.

5. Choi HD, Cho JM, Baek K, Yang JS, Lee JY. Influence of cationic surfactant on adsorption of Cr (VI) onto activated carbon. Journal of Hazardous Materials. 2009;161(2):1565-1568.

6. Ghanizadeh G, Asgari G, Seid Mohammadi AM, Ghaneian MT. Kinetics and isotherm studies of hexavalent chromium adsorption from water using bone charcoal. Fresenius Environmental Bulletin. 2012;21(5a):1296-1302.

7. Chen S, Yue Q, Gao B, Xu X. Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr (VI) using modified wheat residue. Journal of Colloid and Interface Science. 2010;349(1):256-264.

8. lmasri MN, Kaluarachchi JJ. Assessment and management of long-term nitrate pollution of ground water in agriculture-dominated watersheds. Journal of Hydrology. 2004;295(1):225-245.

9. Wolfe AH, Patz JA. Reactive nitrogen and human health: acute and long-term implications. AMBIO: A Journal of the Human Environment. 2002;31(2):120-125.

10. Jain M, Garg VK, Kadirvelu K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous medium onto carbonaceous adsorbents prepared from waste biomass. Journal of Environmental Management. 2010;91(4):949-457.

11. Zimmermann AC, Mecabo A, Fagundes T, Rodrigues CA. Adsorption of Cr (VI) using Fe-crosslinked chitosan complex (Ch-Fe). Journal of Hazardous Materials. 2010;179(1):192-196.

12. Chan R, Watari T, Inoue K, Torikai T, Yada

[Downloaded from psj.umsha.ac.ir on 2026-11-16]

M. Evaluation of wheat straw and barley straw carbon for Cr (VI) adsorption. Separation and Purification Technology. 2009;65(3):331-336.
13. Wu Y, Zhang S, Guo X, Huang H. Adsorption of chromium (III) on lignin. Bioresource Technology. 2008;99(16):7709-77015.
14. Tofighy MA, Mohammadi T. Nitrate removal from water using functionalized carbon nanotube sheets. Journal of Hazardous Materials. 2012;90:1815-1822.
15. Gautam SK, Suresh S. Dechlorination of DDT, DDD and DDE in soil (slurry) pHase using magnesium/palladium system. Journal of Colloid and Interface Science. 2006;304(1):144-151.
16. Mohan D, Pittman CU. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. Journal of Hazardous Materials. 2006;137(2):762–811.
17. Kumar PA, Chakraborty S. Fixed-bed column study for hexavalent chromium removal and recovery by short-chain polyaniline synthesized on jute fiber. Journal of Hazardous Materials. 2009;162(2):1086-1098.
18. Kumar M, Chakraborty S. Chemical denitrification of water by zero-valent magnesium powder. Journal of Hazardous Materials. 2006;135(1):112-121.
19. Godini K, Azarian G, Rahmani AR, Zolghadrnasab H. Treatment of waste sludge: A cmparison between anodic oxidation and electro-Fenton processes. Journal of Research in Health Sciences. 2013;13(2):188-193.
20. APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed. washington DC:American Public Health Association; 2005.
21. Daneshvar N, Salari D, Aber S. Chromium adsorption and Cr (VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake. Journal of Hazardous Materials. 2002;94(1):49-61.
22. Altundogan HS. Cr (VI) removal from aqueous solution by iron (III) hydroxide-loaded sugar beet pulp. Process Biochemistry. 2005;40(3):1443-1452.
23. Rana P, Mohan N, Rajagopal C. Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes. Water Research. 2004;38(12):2811-2820.
24. Shao-feng NIU, Yong LIU, Xin-hua XU, Zhang-hua LOU. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by iron nanoparticles. Journal of Zhejiang University Science B. 2005;6(10):1022–1027.
25. Luk GK, Au-Yeung WC. Experimental investigation on the chemical reduction of nitrate from groundwater. Advances in Environmental Research. 2002;6(4):441-453.
26. Mortazavi SB, Ramavandi B, Moussavi G. Chemical reduction kinetics of nitrate in aqueous solution by Mg/Cu bimetallic particles. Environmental Technology. 2011;32(3):251-260.
27. Erdem M, Gur F, Tumen F. Cr (VI) reduction in aqueous solutions by siderite. Journal of Hazardous Materials. 2004;113(1):217-222.
28. Chun L, Hongzhang C, Zuohu L. Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw. Process Biochemistry. 2004;39(5):541-545.
29. Bansal M, Singh D, Garg VK. A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons. Journal of Hazardous Materials. 2009;171(1):83–92.
30. Karaoglu MH, Zor S, Ugurlu M. Biosorption of Cr (III) from solutions using vineyard pruning waste. Chemical Engineering Journal. 2010;159(1):98-106.
31. Wang Q, Qian H, Yang Y, Zhang Z, Naman C, Xu X. Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent

[Downloaded from psj.umsha.ac.ir on 2026-11-16]

iron nanoparticles. Journal of Contaminant Hydrology. 2010;114(1):35-42.

32. Gautam SK, Suresh S. Studies on dechlorination of DDT (1, 1, 1-trichloro-2, 2-bis (4-chloro pHenyl) ethane) using magnesium/ palladium bimetallic system. Journal of Hazardous Materials. 2007;139(1):146-153.

33. Engelmann MD, Doyle JG, Cheng IF. The complete dechlorination of DDT by magnesium/ palladium bimetallic particles. Chemos pHere. 2001;43(2):195-198.

[Downloaded from psj.umsha.ac.ir on 2026-11-16]

Pajouhan Scientific Journal Vol 13, No 4, Summer 2015

Research Article

Performance of granular zero-valent magnesium in simultaneous reduction of hexa-valent chromium and nitrate in aqueous solutions

Ghorban Asgari[1], Abdol Motaleb Seid Mohammadi[2], Ghasem Azarian[3], Mojtaba Zivari Mehranfar[4*]

1. Associate Professor of Environmental Health Engineering, Social Determinants of Health Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.
2. Assistant Professor of Environmental Health Engineering, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
3. Ph.D. Student in Environmental Health Engineering, Students Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
4. MSc in Environmental Health Engineering, Students Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

Recieved: 6 Apr. 2015 Accepted: 10 Jun. 2015

Abstract

Introduction: Nowadays, owing to industrial activities heavy metals alongside chemical and physical pollutants are discharged to the environment resulting in extensive pollution of water bodies. Thus, simultaneous reduction of hexa-valent chromium and nitrate using granular zero-valent magnesium was studied.

Methods: The current experimental study was conducted in 250 ml erlens on a shaker as bench scale. The effects of pH, zero-valent magnesium concentration, initial concentration of chromium and nitrate, contact time, temperature and reduction-oxidation potential were studied. In order to measure chromium and nitrate, the methods of colorimetric and cadmium reduction were applied by using direct reading.

Results: The efficiency of hexa-valent chromium and nitrate removal increased with increasing magnesium concentration, initial concentration of pollutants, contact time and temperature, while it decreased when there was an increase in pH value. The highest efficiency was reached in the following conditions: pH=3, magnesium concentration=0.7 g/L, and initial chromium concentration=100 mg/L. The findings showed that the two pollutants interface each other leading to a decrease in the efficiency as the reduction of hexa-valent chromium and nitrate decreased to, respectively, 93.8 and 72% at the optimum conditions and 81 and 46% at the separate simultaneous reduction.

Conclusion: Considering there are various pollutants in industrial wastewaters, the results of this study illustrated that zero-valent magnesium can be applied to remove several pollutants simultaneously.

Keywords: Zerovalet magnesium, Hexavalent chromium, Nitrate, Simultaneous reduction

[Downloaded from psj.umsha.ac.ir on 2026-11-16]

* **Coresponding Author**: **Mojtaba Zivari Mehranfar**, MSc in Environmental Health Engineering, Students Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

Email: Zivarimehran@yahoo.com Tel:+989183148425

Please cite this article as: Asgari G, Seid Mohammadi AM, Azarian G, Zivari Mehranfar M. [Investigation of granular zero-valent magnesium performance in simultaneous reduction of hexa-valent chromium and nitrate in aqueous solutions]. *Pajouhan Scientific Journal.* 2015;13(4):9-18