

ساخت پایلوت هیبرید فرایندهای نانوفیلتراسیون و میکروفیلتراسیون به منظور حذف کروم شش ظرفیتی از آب

مهدی کارگر^۱، قاسم ذوالفقاری^۲

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده علوم محیطی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران
۲- استادیار، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده علوم محیطی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران
(نویسنده مسئول) ghr_zolfaghari@yahoo.com

(دریافت ۹۵/۸/۱۰ پذیرش ۹۶/۶/۲۶)

چکیده

فلز سنگین کروم شش ظرفیتی یک ترکیب بسیار سمی است. این فلز مطابق استاندارد سازمان بهداشت جهانی در غلظت‌های بالاتر از ۵۰ میکروگرم در لیتر منجر به واکنش‌های آلرژیک، سرطان پوست، سرطان ریه، آسیب به کلیه‌ها، کبد و همچنین ایجاد تغییر شکل ژنتیکی DNA می‌شود. هدف از این پژوهش بررسی عملکرد سیستم هیبرید فرایندهای نانوفیلتراسیون و میکروفیلتراسیون به منظور حذف کروم شش ظرفیتی از آب بود. پایلوت شامل فیلترهای ۱ و ۵ میکرون، فیلتر شن، فیلتر کربن فعال و نانوفیلتر (NF 90-400) ساخته شد و تأثیر پارامترهای مختلف از قبیل pH، فشار، غلظت کروم، غلظت سولفات و جامدات محلول کل (TDS) بر راندمان حذف کروم شش ظرفیتی از آب آشامیدنی بررسی شد. پارامتر فشار در محدوده ۰/۱ تا ۰/۴ مگاپاسکال، pH در محدوده ۲ تا ۱۰، غلظت کروم شش ظرفیتی در ۱۰۰ تا ۴۰۰ میکروگرم در لیتر و محدوده غلظت سولفات محلول خوراک ۴۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر انتخاب شد. نتایج نشان داد که با افزایش pH، راندمان حذف کروم افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش فشار از ۰/۱ تا ۰/۴ مگاپاسکال، از میزان حذف کروم کاسته می‌شود. در مورد تأثیر غلظت کروم و غلظت سولفات، نتایج نشان دهنده کاهش میزان راندمان حذف با افزایش غلظت بود. سطح بهینه غلظت کروم شش ظرفیتی در حدود ۱۰۰ میکروگرم در لیتر، فشار ۰/۱ مگاپاسکال، pH برابر ۱۰ و غلظت سولفات در حدود ۴۰ میلی‌گرم در لیتر تعیین شد. به‌طور کلی نتایج ساخت پایلوت و اجرای آزمایش‌ها نشان داد که سیستم ارائه شده قابلیت حذف کروم از آب آشامیدنی (آب شهر و آب مقطر) را به میزان ۹۹ درصد دارد.

واژه‌های کلیدی: تصفیه آب، فرایندهای غشایی، نانوفیلتراسیون، کروم شش ظرفیتی، میکروفیلتراسیون، پایلوت هیبرید

۱- مقدمه

کروم بستگی دارد (Stoppler 1992; Brad et al. 2005). مطالعات نشان داده است که درجه سمیت عناصر به شکل شیمیایی آن وابسته است، کروم شش ظرفیتی به دلیل سمیت بالای آن در آب و نفوذپذیری سریع از طریق غشای بیولوژیکی از کروم سه ظرفیتی سمی‌تر است (Bachate et al. 2013). سمیت کروم ۶ ظرفیتی ۵۰۰ برابر کروم ۳ ظرفیتی می‌باشد (Altun & Pehlivan 2012) و ترکیبات آن شامل کرومات، بیکرومات و اسید کرومیک است. این سمیت بیشتر مربوط به قابلیت انحلال، جذب آسان و تجمع در بدن به ویژه در کلیه‌ها، معده و کبد است. بنابراین نمک کروم شش ظرفیتی به‌عنوان یک ترکیب بسیار سمی در مقایسه با

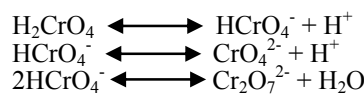
کروم فلز سنگینی است که به‌طور گسترده در بسیاری از صنایع مهندسی و شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است. کروم به‌طور معمول در سه شکل پایدار در محیط زیست با حالت‌های اکسیداسیون و ماهیت یونی مختلف وجود دارد. در سیستم‌های آبی به‌صورت سه ظرفیتی و شش ظرفیتی بوده غالباً به‌صورت کمپلکس شیمیایی وجود دارد. توزیع ترکیبات محتوی کروم شش ظرفیتی و سه ظرفیتی به پتانسیل اکسیداسیون - احیا، pH، حضور ترکیبات اکسید کننده و احیاء کننده، سینتیک واکنش‌های اکسیداسیون احیا تشکیل کمپلکس‌های Cr^{+3} یا نمک‌های نامحلول Cr^{+3} و کل غلظت

محلول و غلظت خوراک اولیه وابسته است (Taleb-Ahmed et al. 2002). حذف کروم در فاز اولیه با افزایش غلظت خوراک، کاهش می‌یابد و پس از آن با افزایش غلظت خوراک، ثابت می‌شود که به دلیل تغییر غلظت یون‌های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی در محلول خوراک است. در سال‌های اخیر فرایندهای مبتنی بر غشا و فرایندهای غشایی در سراسر جهان به منظور دستیابی به یک جداسازی مؤثر، مورد توجه قرار گرفته است و نقشی اساسی در تصفیه منابع آبی به منظور تهیه آب آشامیدنی دارد (Muthukrishnan & Guha 2006).

استفاده از فرایند نانوفیلتراسیون به منظور تصفیه منابع آبی نسبت به سایر سیستم‌های غشایی مقرون به صرفه‌تر است که این به دلیل بهره‌وری بالا در جداسازی ترکیبات توسط غشاءهای نانوفیلتر و توانایی در جداسازی مواد آلی و همچنین املاح معدنی می‌باشد (Aliane et al. 2001). نانوفیلتراسیون یک فرایند بسیار پیچیده و وابسته به اتفاقات میکرو هیدرودینامیک سطحی است که در سطح و در نانو حفره‌های غشا رخ می‌دهد. دفع از غشا NF ممکن است به مجموعه‌ای از اثرات فضایی، پتانسیل دونان، دی الکتریک و انتقال نسبت داده شود. غشاهای NF دارای منافذی با اندازه کوچک‌تر از ۱ نانومتر و وزن مولکولی برش^۲ کمتر از ۳۰۰ تا ۵۰۰ دالتون می‌باشند که قابلیت حذف مواد با اندازه ۰/۰۱ تا ۰/۰۰۱ میکرون را دارند (Choia et al. 2017; Lee et al 2016) و مکانسیم جداسازی آنها غربال شدن، پخش محلول و رانش است (Simon & Brusce 2003).

غشای NF معمولاً با بار منفی یا یک لایه انتخابی با ضخامت حدود ۱ میکرون بر روی یک لایه غشایی بسیار متخلخل، پوشش داده می‌شود که تمام خواص انتقال از طریق نفوذ و پتانسیل دونان صورت می‌گیرد. ماهیت بار سطح غشا اجازه جداسازی انتخابی فلزات سنگین و همچنین املاح معدنی در فشار نسبتاً پایین‌تر را نسبت به اسمز معکوس می‌دهد (Hilal et al. 2004; Ritchie & Bhattacharyya 2002). بسیاری از پژوهشگران تأثیر رفتار فیزیکوشیمیایی و pH در نانوفیلتر را بررسی کرده‌اند (Uyaka et al. 2008; Muthukrishnan 2008).

کروم سه ظرفیتی شناخته می‌شود. این عنصر سبب به وجود آمدن مشکلات سلامتی مختلفی از جمله خارش پوست، واکنش‌های آلرژیک، سرطان ریه، آسیب به کلیه‌ها، کبد و همچنین ایجاد تغییر شکل ژنتیکی DNA را باعث می‌شود (Religa et al. 2013; Piedra et al. 2014; Cervantes et al. 2001). اگر غلظت کروم در بدن به ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر برسد می‌تواند باعث مرگ شود. استاندارد آب آشامیدنی مبتنی بر ریسک از ۵۰ میکروگرم در لیتر برای کروم شش ظرفیتی بر طبق استاندارد سازمان بهداشت جهانی^۱ بیان شده است (WHO 2008). منابع اصلی کروم از شستشو در صنایع آبکاری، صنایع چرم و صنایع نگهدارنده چوب و رنگدانه‌ها حاصل می‌شود (Bohdziewicz 2000; Aliane et al. 2001). طیف گسترده‌ای از فناوری‌ها برای حذف کروم شش ظرفیتی از آب مورد بررسی قرار گرفته که از آن جمله می‌توان به کمپلکس‌های شیمیایی (Stasinakis et al. 2003)، جذب (Basha & Murthy 2007; Basha et al. 2008)، ته‌نشینی (Mohammad et al. 2015)، جداسازی مبتنی بر غشاء (Chiha et al. 2006; Kishore et al. 2003) و تبادل یونی (Galan et al. 2005) اشاره کرد. در بیشتر موارد، فرایند ته‌نشینی به سبب ماهیت تصفیه نسبتاً ساده، ترجیح داده می‌شوند. اما در این فرایند تمام کروم به صورت لجن خطرناک خارج می‌شود. گونه‌های یونی کروم شش ظرفیتی موجود در محلول آبی به شکل یون‌های اسید کرومات (HCrO_4^-)، کرومات (CrO_4^{2-}) و دی کرومات‌ها ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) هستند. معادلات شیمیایی به منظور جداسازی کروم شش ظرفیتی به صورت زیر است



هافیانی و همکاران حذف کروم شش ظرفیتی در pH‌های مختلف را مورد بررسی قرار دادند و پی بردند که حذف کروم تابع pH اولیه و غلظت یونی است (Hafiane et al. 2000). طالب احمد و همکاران تأثیر رفتار فیزیکی- شیمیایی کروم و نانوفیلتراسیون را مورد بررسی قرار دادند. این بررسی‌ها نشان داد که حذف کروم شش ظرفیتی به فشار موجود در عملیات، pH

² Molecular weight cut-off

¹ World Health Organization (WHO)

نانوغشای پلی آمیدی مارپیچی متصل می‌باشد. پایلوت هیبریدی ساخته شده، به شیرهای نمونه‌برداری، فشارسنج‌ها و فلومترهای تولید آب و تولید پساب مجهز شده است.

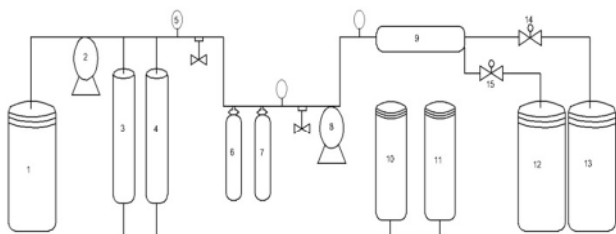


Fig. 1. Hybrid performance pilot for nano-filtration and micro-filtration processes

1. Water storage tank, 2. Pump, 3. Sand filter, 4. Activated carbon filter, 5. Barometer, 6- Microfilter, 5 micron, 7. Microfilter 1 micron, 8. High pressure pump, 9. NF 90-400, 10- Anti scalant storage, 11- Acid washing tank, 12. Waste tank, 13. Treated water tank, 14- Treated water flow meter, 15. Wastewater flow meter

شکل ۱- پایلوت اجرایی هیبرید فرایندهای نانوفیلتراسیون و

میکروفیلتراسیون

۱- مخزن ذخیره، ۲- پمپ، ۳- فیلتر شن، ۴- فیلتر کربن فعال، ۵- فشارسنج، ۶- میکروفیلتر پلی پروپیلن ۵ میکرون، ۷- میکروفیلتر پلی پروپیلن ۱ میکرون، ۸- پمپ فشار بالا، ۹- نانوفیلتر، ۱۰- مخزن آنتی اسکالانت، ۱۱- مخزن شستشوی اسید، ۱۲- مخزن ذخیره پساب، ۱۳- مخزن آب تولیدی، ۱۴- فلومتر تولید آب، ۱۵- فلومتر تولید پساب

۲-۳- آزمایش‌های فیلتراسیون

آزمایش‌ها پس از شستشوی کامل پایلوت هیبریدی آغاز شد. محلول کروم شش ظرفیتی با توجه به غلظت خوراک مورد نظر در مخزن خوراک به حجم ۱۱۰ لیتری ساخته شد و پس از عبور از یک مخزن فیلتر شنی و یک مخزن فیلتر کربن فعال وارد فیلترهای ۱ و ۵ میکرون شد. با عبور جریان آب از مخازن فیلتر شنی و فیلتر کربن فعال حذف TSS و کلر آزاد احتمالی در آب انجام شد. پس از آن جریان آب وارد پمپ فشار بالا شد و فشار آن به فشار عملیاتی مورد نظر رسید و به غشای نانوفیلتر وارد شد. قبل از فیلتر کربن فعال و بعد از فیلترهای ۱ و ۵ میکرونی، فشارسنج تعبیه شده است تا در صورت افت فشار بیش از حد (افت فشار نشان دهنده گرفتگی فیلترهای میکرونی می‌باشد) نسبت به تعویض فیلترها اقدام شود. پس از عبور آب حاوی کروم شش ظرفیتی از فیلترهای تعبیه شده، کدورت و مواد معلق آن به اندازه کافی گرفته شد و آماده

پژوهش‌ها نشان داده است که دفع به قدرت یونی و pH آب (تا ۸۰ درصد در pH برابر با ۸) بستگی دارد (Hilal et al. 2004). بسیاری از پژوهش‌ها به منظور حذف کروم برای غلظت‌های ۵ تا ۲۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، که بالاتر از سطح موجود در منابع آب آشامیدنی هستند انجام گرفته است. بنابراین، فقدان اطلاعات در مورد حذف کروم توسط نانوفیلتر برای سطوح آب آشامیدنی (۰/۵-۱/۰) میلی‌گرم در لیتر وجود دارد. بنابراین، هدف اصلی پژوهش حاضر بررسی رفتار نانوفیلتر به منظور حذف کروم شش ظرفیتی از آب آشامیدنی بود. برای رسیدن به این هدف، اثرات عوامل مهم مؤثر، یعنی فشار، pH، غلظت کروم شش ظرفیتی، غلظت سولفات و جامدات محلول کل^۱ را برای حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانوفیلتر مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- روش تحلیل

غلظت گونه‌های مختلف کروم در محلول خوراک کروم و محلول نفوذ در شرایط مختلف pH با دستگاه طیف سنج جذب اتمی از نوع پیشرفته Contraa-700 مورد تحلیل قرار گرفت. تنظیم pH با استفاده از NaOH و HCl صورت گرفت. مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه NaOH ، $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، Na_2SO_4 و HCl بود که از شرکت مرک^۲ و با درصد خلوص بیش از ۹۹/۹۹ درصد خریداری شد. محلول کروم با استفاده از آب مقطر چهار بار تقطیر آماده شد. همچنین محلولی از کروم با آب شهر نیز آماده شد و مورد آزمایش قرار گرفت.

۲-۲- ساخت پایلوت

تمام آزمایش‌ها در مقیاس پایلوت، در یک واحد هیبرید غشایی ساخته شده مجهز به یک غشاء مارپیچی پلی آمیدی از نوع نانوفیلتر ۴۰۰-۹۰ انجام گرفت. شکل ۱ دیاگرام شماتیکی پایلوت هیبریدی مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد که شامل دو عدد پمپ، یک پمپ تغذیه کم فشار به فیلتر شن، فیلتر کربن فعال، دو عدد فیلتر ۱ و ۵ میکرون و دیگری پمپ تغذیه فشار بالا به

¹ Total Dissolved Solids (TDS)

² Merck

افزايش غلظت به ۴۰۰ میکروگرم در لیتر به مقدار ۹۸/۵۸ درصد کاهش یافت. بنابراین میزان درصد حذف با افزايش غلظت اولیه کاهش می‌یابد. این گونه می‌توان بیان کرد که با عبور محلول خوراک اولیه از سطح غشای نانوفیلتر به مرور یک لایه ناهمگن در دیواره درونی سطح غشا ایجاد می‌شود که با افزايش غلظت کروم در مخزن خوراک و عبور آن از نانوفیلتر، ضخامت این لایه به سرعت افزايش یافته و به اصطلاح پلاریزاسیون غلظتی رخ می‌دهد که موجب محدود شدن جریان عبوری و در نتیجه کاهش راندمان می‌شود. در پژوهش‌های دیگر نیز راندمان حذف کروم شش ظرفیتی از آب به وسیله نانوغشای پلی آمیدی بررسی شده است و نتایجی مشابه این پژوهش حاصل شده است و مشخص شده که با افزايش غلظت کروم شش ظرفیتی، راندمان حذف آن کاهش می‌یابد (Muthukrishnan & Guha 2008; Hafiane et al. 2000).

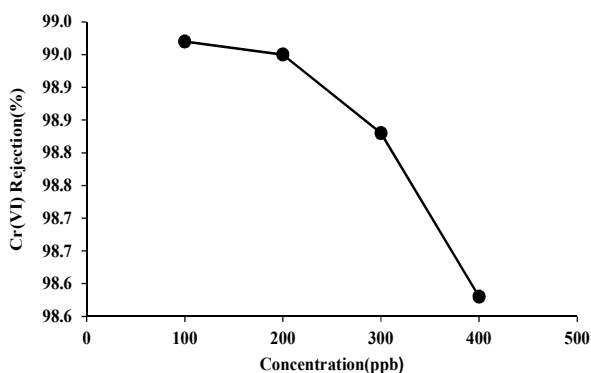


Fig. 2. The effect of initial concentration on Cr(VI) removal by NF 90-400

شکل ۲- بررسی اثر تغییرات غلظت کروم شش ظرفیتی بر راندمان حذف آن توسط نانوفیلتر NF 90-400

۳-۲- بررسی اثر فشار بر راندمان حذف کروم شش ظرفیتی شکل ۳ درصد راندمان حذف کروم از آب نسبت به فشارهای محلول خوراک در فشار ۱، ۲، ۳ و ۴ بار را نشان می‌دهد. در این مرحله با ثابت نگهداشتن غلظت معادل ۴۰۰ میکروگرم در لیتر و pH معادل ۶/۳، تغییرات فشار در حذف کروم شش ظرفیتی بررسی شد. نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها جهت بررسی فشار در شکل ۳ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در فشار ۴ بار، راندمان حذف معادل ۹۶/۲۱ درصد بود و با کاهش فشار به ۱

عبور از غشا بود. فشار مورد نیاز خوراک غشا توسط یک پمپ فشار بالا تأمین شد. در مسیر ورودی و خروجی غشای نانوفیلتر نیز فشارسنج نصب شد تا در صورت افت فشار بیش از حد که نشان دهنده گرفتگی آن است، غشا شستشو شود. در مسیر آب ورودی و آب غلیظ نیز فلومتر نصب شد تا به کمک آن دبی‌های خوراک و آب نفوذی اندازه‌گیری شود. سطوح مختلف انجام آزمایش‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. با تغییر یکی از پارامترها و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها آزمایش‌ها انجام شد. به‌طور کلی برای محلول‌های ساخته شده با آب مقطر ۱۶ آزمایش انجام شد. چهار آزمایش نیز روی آب شهر انجام شد به این شکل که محلول خوراک با آب شهر در مقدار ۴۴۸/۲، ۳۴۸/۲، ۲۴۸/۲، ۱۴۸/۲ میکروگرم در لیتر به‌عنوان خوراک ورودی در نظر گرفته شد.

جدول ۱- حالت‌های انجام آزمایش‌ها

Table 1. Experimenting modes

Parameter	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
Cr Concentration (mg/L)	0.1	1	4	40
Pressure (bar)	0.2	2	6	100
pH	0.3	3	8	400
Sulfate (mg/L)	0.4	4	10	500

۳- نتایج و بحث

رفتار جداسازی کروم شش ظرفیتی در فرایندهای هیبریدی، تحت شرایط عملیاتی مختلف از جمله فشار، غلظت خوراک، pH، غلظت سولفات و TDS مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱- بررسی اثر تغییرات غلظت کروم شش ظرفیتی بر راندمان حذف آن

شکل ۲ درصد راندمان حذف کروم از آب نسبت به غلظت‌های محلول خوراک در غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میکروگرم در لیتر را نشان می‌دهد. در این مرحله با ثابت نگه داشتن فشار معادل ۱ بار و pH معادل ۶/۳، تغییرات غلظت در حذف کروم شش ظرفیتی بررسی شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در غلظت ۱۰۰ میکروگرم در لیتر کروم، راندمان ۹۸/۹۷ درصد بود و با

که با افزایش pH، یون‌های دو ظرفیتی کروم ($\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_7$) تشکیل می‌شود. این یون‌ها معمولاً در pH بیش از ۷ حضور دارند. اصولاً کروم شش ظرفیتی به شکل اسید کرومیک در pH های بسیار اسیدی وجود دارد و بلافاصله به هیدروژن کرومات اسیدی HCrO_4^- در غلظت‌های مختلف و تا pH معادل ۶/۵ تبدیل می‌شود. غلظت یون دو ظرفیتی دی کرومات بسته به غلظت ورودی و شرایط pH متفاوت است. غلظت یون دی کرومات با افزایش میزان یون کرومات و افزایش pH کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان این چنین تحلیل کرد که در شرایط قلیایی، اسید کرومیک به‌عنوان کروم شش ظرفیتی تجزیه شده و موجب افزایش یون‌های دو ظرفیتی کروم می‌شود. همچنین وجود یون‌های دو ظرفیتی کروم شش ظرفیتی در pH های قلیایی موجب افزایش بار منفی غشا شده و در نتیجه میزان رانش ناشی از وجود یون‌های هم بار بیشتر می‌شود و راندمان حذف کروم افزایش می‌یابد. این نتایج با نتایج حاصل از تحقیق موتوکریشنال و همکاران (Muthukrishnan & Guha 2008)، هافیانی و همکاران (Hafiane et al. 2000) و باریک بین و همکاران (Barikbin et al. 2012) نیز مطابقت دارد.

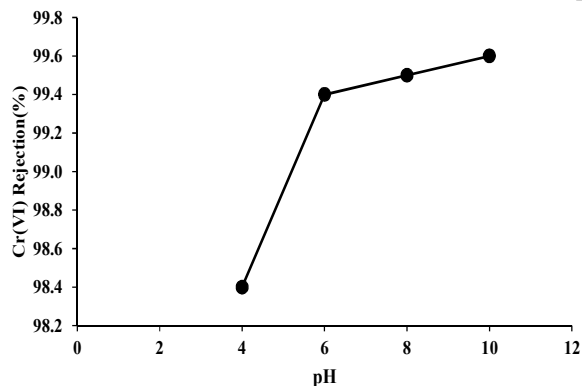


Fig. 4. The effect of pH on Cr(VI) removal by NF 90-400

شکل ۴- بررسی اثر pH بر راندمان حذف کروم شش ظرفیتی توسط نانوفیلتر NF 90-400

۳-۴- بررسی اثر غلظت سولفات بر راندمان حذف کروم شش ظرفیتی

شکل ۵ درصد راندمان حذف کروم از آب نسبت به غلظت‌های سولفات محلول خوراک در غلظت‌های ۴۰، ۱۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰

بار، راندمان حذف به ۹۹/۶ درصد افزایش یافت. می‌توان این گونه تحلیل کرد که با افزایش فشار در یک غلظت ورودی، میزان آب عبوری از منافذ ریز غشا افزایش یافته و به تبع آن یون‌های کروم بیشتری روی غشا باقی می‌مانند و نمی‌توانند از منافذ آن عبور نمایند که باعث بروز پدیده پلاریزاسیون غلظتی در فشارهای بالا و افزایش مقاومت غشا می‌شود و در نتیجه غلظت خروجی کروم در یک غلظت اولیه معین با افزایش فشار، کاهش می‌یابد. در پژوهش انجام شده توسط رن و همکاران، اشاره شد که اثر فشار اعمال شده در فشارهای بالاتر از ۴ بار جهت حذف کروم شش ظرفیتی بسیار ناچیز می‌باشد (Ren et al. 2010). لذا نتیجه به‌دست آمده با نتایج پژوهشگران فوق همخوانی دارد.

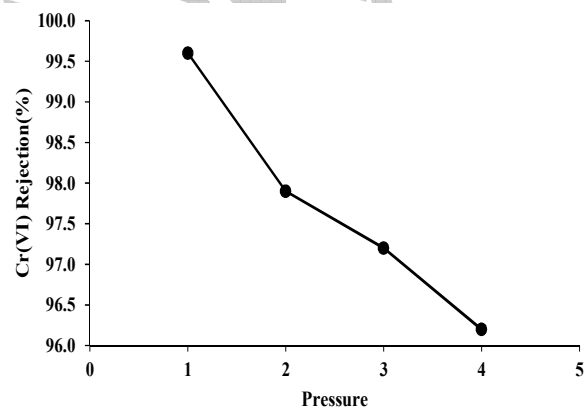


Fig. 3. The effect of pressure on Cr(VI) removal by NF 90-400

شکل ۳- بررسی اثر فشار بر راندمان حذف کروم شش ظرفیتی توسط نانوفیلتر NF 90-400

۳-۳- بررسی اثر pH بر راندمان حذف کروم شش ظرفیتی همانطور که از شکل ۴ مشخص است، pH بازی باعث افزایش درصد حذف کروم ۶ ظرفیتی می‌شود به طوری که بیشترین میزان حذف با غلظت ۴۰۰ میکروگرم در لیتر کروم در pH معادل ۱۰ و فشار ۱ بار به‌دست آمد. اصولاً نتایج حاصل از نمودار چنین تعبیر می‌شود که با افزایش pH، راندمان حذف کروم شش ظرفیتی افزایش می‌یابد. نتایج حاصله اینطور نشان می‌دهد که با افزایش میزان pH از ۴ تا ۱۰، درصد حذف کروم شش ظرفیتی از حدود ۹۸/۴ درصد به بالای ۹۹/۶ درصد ارتقا یافته است. یکی از دلایل اینکه با افزایش pH راندمان حذف کروم افزایش می‌یابد این است

۳۴۸/۲ و ۴۴۸/۲ میکروگرم در لیتر را نشان می‌دهد. در این مرحله با ثابت نگه‌داشتن پارامترهای فشار معادل ۱ بار و pH معادل ۸، تغییرات غلظت در حذف کروم شش ظرفیتی بررسی شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در غلظت ۱۴۸/۲ میکروگرم در لیتر کروم، راندمان ۹۹/۲۹ درصد بوده و با افزایش غلظت به ۴۴۸/۲ میکروگرم در لیتر به مقدار ۹۸/۷۳ درصد کاهش یافت. بنابراین میزان درصد حذف کروم شش ظرفیتی با افزایش غلظت اولیه کاهش می‌یابد. می‌توان این‌طور بیان کرد که وقتی میزان غلظت یون‌های کروم شش ظرفیتی در محلول خوراک افزایش می‌یابد، به دلیل کاهش دافعه الکترواستاتیک، تجمع یون‌ها در سطح غشا افزایش می‌یابد و با توجه به اینکه وجود یون‌های کروم در آب واقعی نیز موجب تشدید این حالت می‌شود، در نتیجه فشار اسمزی زیاد شده و کارایی حذف کروم در غشای نانوفیلتر کاهش می‌یابد. نتایج به دست آمده، با کار پژوهشگران دیگر نیز همخوانی دارد (Bruggen & Vandecasteele 2003).

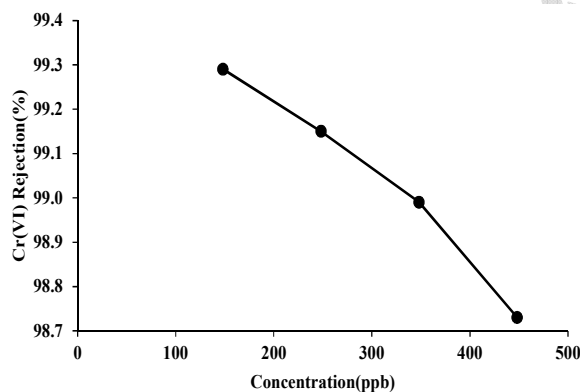


Fig. 6. Removal efficiency of Cr(VI) from real water samples by micro-filtration and nano-filtration hybrid system

شکل ۶- راندمان حذف کروم شش ظرفیتی از نمونه‌های آب واقعی با سیستم هیبریدی میکروفیلتراسیون و نانوفیلتراسیون

۳-۶- بررسی اثر راندمان حذف TDS در غلظت‌های مختلف کروم شش ظرفیتی

شکل ۷ اثر راندمان حذف TDS در غلظت‌های کروم ۶ ظرفیتی در محدوده ۱۰۰ تا ۴۰۰ میکروگرم در لیتر در pH معادل ۶/۳ و دمای محیط را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت‌های کروم شش ظرفیتی در محلول خوراک، درصد راندمان حذف TDS افزایش می‌یابد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در این

میلی‌گرم در لیتر را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۵ در این مرحله با ثابت نگه‌داشتن پارامترهای فشار معادل ۱ بار، غلظت کروم معادل ۴۰۰ میکروگرم در لیتر و pH برابر ۶/۳، تغییرات غلظت در حذف کروم شش ظرفیتی بررسی شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در غلظت ۴۰ میلی‌گرم در لیتر سولفات، راندمان ۹۹/۳ درصد بود و با افزایش غلظت به ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر به مقدار ۹۹ درصد کاهش یافت. افزایش غلظت سولفات به کاهش راندمان حذف کروم شش ظرفیتی منجر شد که این پدیده را می‌توان به دلیل وجود بار منفی غشا و نیروی الکترواستاتیک و پس‌زنی یون‌ها توسط غشا مرتبط دانست که موجب دفع منفی یون کرومات شده و میزان حذف کروم شش ظرفیتی بالاتر می‌رود ولی با افزایش غلظت یونی محلول معمولاً دفع یون‌ها کاهش می‌یابد و یون‌های کرومات به دلیل پلاریزاسیون غلظتی از غشا عبور نموده و درصد حذف کاهش می‌یابد. این نتایج با نتایج یون و همکاران، کوتی و همکاران نیز مطابقت دارد (Yoon et al. 2009; Kouti et al. 2004). با توجه به اطلاعات به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از غشای نانوفیلتراسیون روش بسیار مناسبی به منظور حذف همزمان کروم شش ظرفیتی و سولفات (در غلظت پایین) از منابع آبی است (Barikbin et al. 2012).

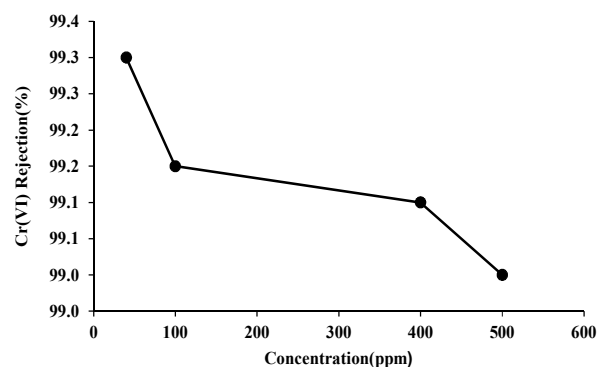


Fig. 5. The effect of sulfate concentration on Cr(VI) removal by NF 90-400

شکل ۵- بررسی اثر غلظت سولفات بر راندمان حذف کروم شش ظرفیتی توسط نانوفیلتر NF 90-400

۳-۵- راندمان حذف با سیستم هیبریدی نمونه‌های آب واقعی (آب شرب شهر سبزوار)

شکل ۶ درصد راندمان حذف کروم از نمونه‌های آب واقعی نسبت به غلظت‌های محلول خوراک در غلظت ۱۴۸/۲، ۲۴۸/۲،

شده بر روی سطح نانوفیلتر و پدیده پلاریزاسیون غلظتی، راندمان حذف TDS افزایش می‌یابد (Kozłowski & Walkowiak 2002). بنابراین چنین استنباط می‌شود که افزایش غلظت کروم شش ظرفیتی سبب افزایش راندمان حذف کل املاح محلول موجود در آب می‌شود. به عبارت دیگر NF 90-400 قابلیت حذف بالایی برای آنیون‌ها و کاتیون‌های موجود در آب را دارد. پژوهش باریک بین و همکاران، افزایش میزان درصد حذف TDS با افزایش غلظت کروم را تأیید می‌کند (Barikbin et al. 2012).

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، عملکرد یک پایلوت هیبریدی نانوفیلتراسیون و میکروفیلتراسیون به منظور حذف کروم شش ظرفیتی از آب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد با افزایش غلظت سولفات در محلول خوراک از غلظت ۴۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر، حذف کروم به آرامی کاهش می‌یابد. در pH برابر ۱۰ و فشار ۱ بار، راندمان بهینه حذف کروم ۹۹/۶ درصد بود. لذا pH قلیایی بهینه‌ترین شرایط برای حذف کروم شش ظرفیتی است. در شرایط مصنوعی نیز زمانی که تنها کروم شش ظرفیتی در محلول مخزن خوراک وجود داشت و از پایلوت هیبریدی عبور داده شد، با افزایش غلظت، درصد حذف کروم شش ظرفیتی کاهش یافت. اعمال فشار ۱ و ۴ بار، بیشترین و کمترین درصد حذف کروم شش ظرفیتی را در غلظت ثابت ۴۰۰ میکروگرم در لیتر به همراه داشت. با توجه به یافته‌ها پژوهش، غشای نانوفیلتر بیشتر به ویژگی‌ها و خصوصیات اسمز معکوس نزدیک است و پایلوت هیبریدی ساخته شده قادر است میزان کروم را به زیر حد استاندارد برساند.

References

- Aliane, A., Bounatiro, N., Cherif, A.T. & Akretche, D.E., 2001, "Removal of chromium from aqueous solution by complexation - ultrafiltration using a water-soluble macroligand", *Water Research*, 35(9) 2320-2326.
- Altun, T. & Pehlivan, E., 2012, "Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells", *Food Chemistry*, 132(2), 693-700.
- Bachate, S.P., Nandre, V.S., Ghatpande, N.S. & Kodam, K.M., 2013, "Simultaneous reduction of Cr (VI) and oxidation of As (III) by Bacillus firmus TE7 isolated from tannery effluent", *Chemosphere*, 90(8), 2273-2280.
- Barikbin, B., Mortazavi, B. & Moussavi, G., 2012, "Removal of hexavalent chromium and total dissolved solids from water using nanofiltration", *Proc. International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering*, 43 (29), 140-143.

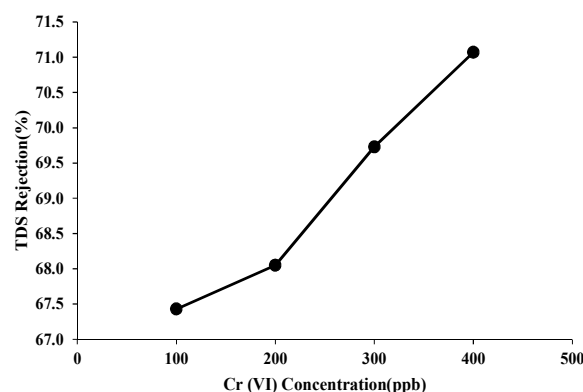


Fig. 7. The effect of Total Dissolved Solids (TDS) on Cr(VI) removal by NF 90-400

شکل ۷- بررسی اثر TDS در راندمان حذف کروم شش ظرفیتی در غلظت‌های مختلف توسط نانوفیلتر NF 90-400

مرحله با افزایش غلظت کروم در محلول خوراک در محدوده (۱۰۰ تا ۴۰۰ میکروگرم در لیتر) و ثابت نگه داشتن فشار معادل ۱ بار و pH معادل ۶/۳، درصد راندمان حذف TDS مورد بررسی قرار گرفت. در غلظت ۱۰۰ میکروگرم در لیتر کروم، راندمان حذف TDS ۶۷/۴۳ درصد بود و با افزایش غلظت به ۴۰۰ میکروگرم در لیتر به مقدار ۷۱/۰۷ درصد افزایش یافت. بنابراین میزان درصد حذف TDS با افزایش غلظت اولیه کروم افزایش می‌یابد. وجود یون‌های سولفات، منیزیم، سدیم و کلسیم سبب افزایش TDS در آب می‌شوند. این یون‌ها بر روی غشای نانوفیلتر بیش از ۵۰ درصد تجمع می‌یابند (Kosutic et al. 2004). افزایش کروم شش ظرفیتی و وجود این یون‌ها می‌تواند باعث افزایش میزان TDS در آب شود که این پدیده به سبب کاهش لایه الکتریکی موجود بر روی غشای می‌دهد و در نتیجه راندمان حذف کروم شش ظرفیتی کاهش می‌یابد. بنابراین با توجه به تجمع یون‌های ذکر

- Basha, S. & Murthy, Z.V.P., 2007, "Kinetic and equilibrium models for biosorption of Cr(VI) on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*", *Process Biochemistry*, 42(11),1521-1529.
- Basha, S., Murthy, Z.V.P. & Jha, B., 2008, "Biosorption of hexavalent chromium by chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*", *Chemical Engineering Journal*, 137(3), 480-488.
- Bohdziewicz, J., 2000, "Removal of chromium ions (VI) from underground water in the hybrid complexation-ultrafiltration process", *Desalination*, 129 227-235.
- Brad, H.B., Kim, C., Kramar, U. & Stuben, D., 2005, *Interactions of heavy metals in the environment: Origin, interaction and remediation*, London Elsevier Ltd., UK.
- Bruggen, B. & Vandecasteele, C., 2003, "Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: Overview of possible applications in the drinking water industry", *Environmental Pollution*, 122(3), 435-445.
- Cervantes, C., Silvia, J.C.G., Felix, D., Herminia, G.C., Juan Carlos, L.T. & Rafael, M.S., 2001, "Interactions of chromium with microorganism and plants", *FEMS Microbiology Reviews*, 25, 335-347.
- Chiha, M., Samar, M.H. & Hamdaoui, O., 2006, "Extraction of chromium(VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM)", *Desalination*, 194(1-3), 69-80.
- Choi, W., Jeon, S. & Kwon, S.J., 2017, "Thin film composite reverse osmosis membranes prepared via layered interfacial polymerization", *Journal of Membrane Science*, 527, 121-128.
- Galan, B., Castaneda, D. & Ortiz, I., 2005, "Removal and recovery of Cr(VI) from polluted ground waters: A comparative study of ion-exchange technologies", *Water Research*, 39(18), 4317-4324.
- Hafiane, A., Lemordant, D. & Dhahbi, M., 2000, "Removal of hexavalent chromium by nanofiltration", *Desalination*, 130(3), 305-312.
- Hilal, N., Al-Zoubi, H., Darwish N.A., Mohammad, A.W. & AbuArabi, M.A., 2004, "Comprehensive review of nanofiltration: Treatment, pretreatment, modeling, and atomic force microscopy", *Desalination*, 170(4) 281-308.
- Kishore, N., Sachan, S., Rai, K. N. & Kumar, A., 2003, "Synthesis and characterization of a nanofiltration carbon membrane derived from phenol-formaldehyde resin", *Carbon*, 41(15), 2961-2972.
- Kosutic, K., Novak, I., Sipos, L. & Kunst, B., 2004, "Removal of sulfates and other inorganics from potable water by nanofiltration membranes of characterized porosity", *Separation and Purification Technology*, 37(3) 177-185.
- Kouti, K., Novak, I., Sipos, L. & Kunst, B., 2004, "Removal of sulfates and other inorganics from potable water by nanofiltration membranes of characterized porosity", *Separation and Purification Technology*, 37(3), 177-185.
- Kozlowski, C.A. & Walkowiak, W., 2002. "Removal of chromium (VI) from aqueous solution by polymer inclusion membranes", *Water Research*, 36(19), 4870-4876.
- Lee, A., Elamb, J. & Darling, S., 2016, "Membrane materials for water purification: Design, development, and application", *Environmental Science: Water Research and Technology*, 2, 17-42.
- Mohammad, A.W., Teow, Y.H., Ang, W.L., Chung, Y.T. & Oatley-Radcliffe, L. & Hilal, N., 2015, "Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects", *Desalination*, 356, 226-254.

- Muthukrishnan, M. & Guha, B.K., 2008. "Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration", *Desalination*, 219(1), 171-178.
- Muthukrishnan, M. & Guha, B.K., 2006, "Heavy metal separation by using surface modified nanofiltration membrane", *Desalination*, 200, 351-353.
- Piedra, E., Álvarez, R. & Luque, S., 2014, "Hexavalent chromium removal from chromium plating rinsing water with membrane technology", *Desalination and Water Treatment*, 53(6), 1431-1439.
- Religa, P., Kowalik-Klimczak, A. & Gierycz, P., 2013, "Study on the behavior of nanofiltration membranes using for chromium(III) recovery from salt mixture solution", *Desalination*, 315, 115-123.
- Ren, X., Zhao, C., Songshan, D., Wang, T., Luan, Z., Wang, J. & Hou, D. 2010. "Fabrication of asymmetric poly (m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane for chromium(VI) removal", *Desalination*, 22(9), 1335-1341.
- Ritchie, S.M.C. & Bhattacharyya, D., 2002, "Membrane-based hybrid processes for high water recovery and selective inorganic pollutant separation", *Journal of Hazardous Materials*, 92(1) 21-32.
- Simon, J., & Brusce, J., 2003, *Membranes for industrial wastewater recovery and re-use*, London Elsevier Ltd., UK.
- Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S. & Lekkas, T.D., 2003, "Speciation of chromium in wastewater and sludge by extraction with liquid anion exchanger amberlite LA-2 and electrothermal atomic absorption spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 478, 119-127.
- Stoppler, M., 1992, *Hazardous metals in the environment techniques instrumentation in analytical chemistry*, Elsevier, Amsterdam.
- Taleb-Ahmed, M., Taha, S., Maachi, R. & Dorange, G., 2002, "The influence of physico-chemistry on the retention of chromium ions during nanofiltration", *Desalination*, 145(1-3), 103-108.
- Uyaka, V., Koyuncu, I., Oktem, I., Mehmet, I., Cakmakci, M. & Toroz, I., 2008, "Removal of trihalomethanes from drinking water by nanofiltration membranes", *Journal of Hazardous Materials*, 152, 789-794.
- WHO, 2008, *Guidelines for drinking water quality*, World Health Organization, Geneva.
- Yoon, J., Amy, G., Chung, J. Sohn, J., & Yoon, Y., 2009, "Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes", *Chemosphere*, 77 (2), 228-235.

Hybrid Nano-filtration and Micro-filtration Pilot Processes for the Removal of Chromium from Water

M. Kargar¹, Gh. Zolfaghari²

1. Former Graduate Student of Environmental Engineering, Department of Environmental Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

2. Assist. Prof. of Environmental Engineering, Department of Environmental Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

(Corresponding Author) ghr_zolfaghari@yahoo.com

(Received Oct. 31, 2016 Accepted Sep. 17, 2017)

Abstract

Heavy metal hexavalent chromium is known as a highly toxic compound and based on World Health Organization standards in concentrations greater than 50 micrograms per liter would lead to diseases such as allergic reactions, skin cancer, lung cancer, damage to the kidneys and liver, and also changes in the shape of the DNA genetic. The aim of this study was to evaluate the performance of the hybrid system of nano-filtration and micro-filtration processes to remove hexavalent chromium from water. Pilot implementation of 1 and 5 micron filters, sand filters, activated carbon filters, and NF (NF 90-400) was built. The effects of various parameters such as pH, pressure, concentration of chromium, concentration of sulfate and total dissolved solids (TDS) were studied on the removal of hexavalent chromium from drinking water. Pressure was changed from 0.1 to 0.4 MPa, pH was set in the range of 2 to 10, the concentration of hexavalent chromium was in the range of 100 to 400 micrograms per liter and the concentration of sulfate oral solution was changed between 40 and 500 milligrams per liter. The results showed that the efficiency of chromium removal increased as pH was increased. The removal of chromium dropped when the pressure was increased from 0.1 to 0.4 MPa. In addition, a decreasing trend was observed in removal efficiency by increasing the concentration of chrome and sulfate. Optimal levels of hexavalent chromium concentration was 100 micrograms per liter. For pressure, pH, and sulfate concentration the optimal levels were 0.1 Mpa, 10 and 40 milligrams per liter, respectively. In general, pilot and experimental results showed that the system provided the ability to remove chromium in drinking water (tap water and distilled water) at a rate of 99%.

Keywords: Water Treatment, Membrane, Nanofiltration, Hexavalent Chromium, Micro-filtration, Hybrid Pilot.