

حذف کروم شش ظرفیتی از فاضلاب با استفاده از ضایعات آهن

علی اردو خانی^۱، رحیم آبرومند یامچی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران سازه‌های هیدرولیکی، دانشگاه پیام نور، تهران
(نویسنده مسئول) ۸۸۹۵۶۱۷۶ (۰۲۱) ordokhaniali@yahoo.com

۲- کارشناسی مهندسی عمران- آب و فاضلاب، دانشگاه صنعت آب و برق، کرمانشاه

(دریافت ۹۳/۱/۲۴ پذیرش ۹۳/۹/۲۳)

چکیده

کروم شش ظرفیتی از جمله فلزات سنگین موجود در پساب صنایع است که به شدت برای انسان و محیط زیست سمی است. تبدیل کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی باعث می‌شود گونه کرومی که قابلیت جابجایی بیشتر دارد و سمی تر است به شکل کمتر انتقال یافته و سمی تغییر یابد و لذا می‌تواند مفید باشد. فلزات صفر ظرفیتی مانند ضایعات آهن، می‌توانند به‌عنوان اهدا کنندگان الکترون برای تبدیل کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی به کار روند. در این مطالعه تأثیر pH بر ظرفیت ضایعات آهن برای کاهش کروم شش ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین میزان کاهش توسط ضایعات آهن در بازه زمانی آغازین آزمایش‌ها مشاهده شد به طوری که در pH پایین تر، حداکثر میزان کاهش توسط ضایعات آهن اتفاق افتاد. نتایج تجربی نشان داد که بالاترین میزان کاهش توسط ضایعات آهن در pH برابر ۲ حداکثر ۱۲/۵ میلی گرم کروم (VI) به ازای یک گرم ضایعات آهن است، و با افزایش pH به ۷/۳ تا ۱/۹ میلی گرم کروم (VI) به ازای یک گرم ضایعات آهن کاهش می‌یابد. در مجموع نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها مشخص ساخت که می‌توان از فرایند حذف کروم (VI) توسط ضایعات آهن به‌عنوان یک روش مؤثر در تصفیه فاضلاب استفاده کرد. با این حال، به‌منظور جلوگیری از خوردگی سریع ضایعات آهن توسط یون H^+ نباید pH فاضلاب بسیار اسیدی باشد.

واژه‌های کلیدی: کروم شش ظرفیتی، فلزات سنگین، ضایعات آهن، تصفیه فاضلاب

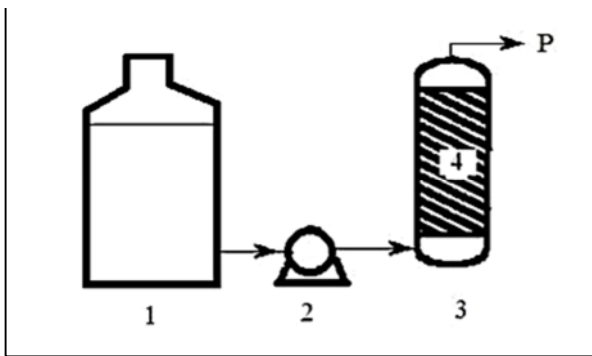
۱- مقدمه

سه ظرفیتی کمتر سمی بوده و به آسانی تحت شرایط قلیایی و یا حتی کمی اسیدی رسوب می‌کند [۱۰]. کروم سه ظرفیتی نیز ممکن است اثرات سمی داشته باشد [۱۱، ۱۲ و ۱۳]، اما با توجه به حلالیت کم هیدروکسید کروم در محدوده pH آبهای طبیعی معمولاً میزان آن بسیار کم است [۱۰]. کروم (VI) علاوه بر اثرات مضر بر روی موجودات زنده در آب، در طول زنجیره غذایی نیز تجمع یافته و ممکن است بر انسان‌ها تأثیر گذارد [۱۲]. لذا این فلز، به یک نگرانی عمده زیست محیطی برای آلودگی آب‌های طبیعی تبدیل شده است. تحقیقات مختلفی در خصوص حذف کروم (VI) از منابع آبی و پساب صنایع صورت گرفته و فناوری‌های متعددی در این خصوص شناخته شده است که می‌توان به جذب سطحی، احیا و ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، تبادل یونی و پالایش زیستی اشاره کرد [۱۴]. در این میان فرایندهای غشایی مانند اسمز معکوس و الکترودیالیز به علت هزینه‌های بالای فرایند، کاربرد محدودی دارند. پالایش زیستی با کاربرد گونه‌های باکتری نیز

استفاده وسیع از فلزات سنگین و ترکیبات آنها توسط صنایع مدرن منجر به تخلیه مقادیر زیادی از این آلاینده‌ها به آبهای پذیرنده شده است. در صورتی که این آلاینده‌ها وارد محیط شوند خطرات بهداشتی به دنبال خواهند داشت. در میان فلزات سنگین، کروم یکی از مهم‌ترین فلزاتی است که به‌طور گسترده در بسیاری از فرایندهای صنعتی از جمله صنعت آبکاری فلزات، نساجی، دباغی و چوب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. معمولاً در طبیعت کروم در دو حالت پایدار اکسیداسیون Cr(III) و Cr(VI) یافت می‌شود که هرکدام با رفتارهای متفاوت زیستی، سمیت و شیمیایی متمایز می‌شود [۲].

کروم شش ظرفیتی برای انسان‌ها، حیوانات، گیاهان و میکروارگانیسم‌ها سمی است [۸-۳]. از آنجا که این فلز تحرک قابل توجهی در محیط‌های خاکی دارد، از قابلیت بالایی برای آلودگی آب‌های زیرزمینی برخوردار است [۹]. از سوی دیگر کروم

یونیزه شسته شد. نمونه‌های پساب در فواصل زمانی منظم برای تعیین غلظت کروم (VI) تجزیه و تحلیل شدند. کروم شش ظرفیتی با روش رنگ سنجی ۵،۱ دی فنیل کربازاید^۲ (جذب رنگ بنفش در طول موج ۵۴۰ نانومتر در یک سانتی‌متر طول سلول شیشه‌ای) با استفاده از اسپکتروفتومتر مدل جاسکو^۳ اندازه‌گیری شد [۲۵]. pH محلول نیز با استفاده از دستگاه pH متر اینولب^۴ اندازه‌گیری شد. شکل ۱ نمای کلی از سیستم تصفیه مورد استفاده را نشان می‌دهد.



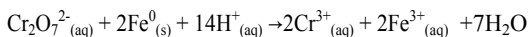
شکل ۱- نمای کلی سیستم تصفیه

(۱) مخزن ذخیره سازی محلول کروم (VI)، (۲) پمپ پرستالتیک، (۳) ستون شیشه‌ای، (۴) ضایعات آهن، (p) محل نمونه برداری

۳- نتایج و بحث

احیاء کروم (VI) به وسیله Fe^0 ، تولید آهن فریک Fe^{3+} و یون Cr^{3+} می‌کند، که Cr^{3+} می‌تواند طبق رابطه زیر با ته‌نشینی حذف شود [۲۶].

(۱)



در این مطالعه، زمان کل آزمایش به واحدهای ۲۴ ساعته تقسیم شد. جرم کاهش کروم شش ظرفیتی ($M_{Cr(VI)}$) و ظرفیت کاهش ضایعات آهن (RC_{SI}) محاسبه شده برای هر واحد زمانی، طبق روابط زیر قابل محاسبه است

$$M_{Cr(VI)} = (10 - C_E) \times 0.3 \times 24 (mg) \quad (2)$$

$$RC_{SI} = \frac{M_{Cr(VI)}}{M_{SI}} (mg Cr(VI)/g scrap iron) \quad (3)$$

که در روابط بالا

$M_{Cr(VI)}$ غلظت کروم (VI) ورودی برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، C_E غلظت متوسط کروم (VI) بر حسب میلی‌گرم در لیتر در خروجی

روشی مؤثر و اقتصادی است که به دلیل استفاده از مواد سمی باکتری کش در جایگاه‌های دفع برای کنترل مواد زائد محدود خواهد شد. احیاء شیمیایی یک روش سریع و مؤثر است که در این روش از عوامل کاهنده مانند Fe^0 ، Fe^{3+} ، H_2S به منظور تبدیل کروم (VI) به کروم (III) و سپس ترسیب شیمیایی استفاده می‌شود [۱۹-۱۵]. در بین فلزات استفاده از Fe^0 به دلیل فراوانی، ارزانی، غیر سمی بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده‌ها به عنوان یک فرایند تصفیه در اولویت قرار دارد [۲۴-۲۰]. هدف از این مطالعه، بررسی امکان کاهش کروم (VI) به کروم (III) با استفاده از ضایعات آهن و همچنین بررسی اثر pH بر ظرفیت این ضایعات در کاهش کروم (VI) در یک سیستم بود.

۲- مواد و روش‌ها

در این مطالعه ضایعات تراشه‌های آهن که از غربال ۲/۵ میلی‌متر عبور کرده و در روی غربال ۱/۵ میلی‌متر باقی می‌ماند (بر اساس نتایج آزمایشگاه میکروسکوپ‌های پروبی روبشی (SPM) دانشگاه علم و صنعت ایران) به عنوان عامل کاهش کروم (VI) مورد استفاده قرار گرفت. محلول استوک کروم شش ظرفیتی با حل کردن ۲۸/۲۹ گرم $K_2Cr_2O_7$ در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر یونیزه آماده شد. سپس محلول‌های خوراک کروم (VI) با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر با رقیق کردن محلول استوک آماده شد. برای تنظیم pH این محلول H_2SO_4 غلیظ مورد استفاده قرار گرفت. تمام محصولات شیمیایی مورد استفاده از درجه AR بودند. لوازم و مواد آزمایشگاهی مورد استفاده شامل ستون شیشه‌ای پر شده با ضایعات آهن، پمپ پرستالتیک^۱ و مخزن ذخیره‌سازی محلول کروم (VI) بود. ستون شیشه‌ای (قطر داخلی ۲ سانتی‌متر، ارتفاع ۱۲ سانتی‌متر) با ضایعات آهن تا ارتفاع ۶ سانتی‌متر پر شد و اثر pH محلول خوراک در ظرفیت کاهش ضایعات آهن در محدوده pH بین ۲ تا ۷/۳ در یک سیستم پیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. محلول خوراک کروم (VI) در طول ستون با استفاده از یک پمپ پرستالتیک IP08 از پایین به بالا منتقل شد. غلظت اولیه کروم (VI) ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، جرم اولیه ضایعات آهن ۳۰ گرم و میزان پمپاژ با نرخ ثابت ۰/۳ لیتر بر ساعت در طول مطالعه منظور و تمام آزمایش‌ها در دمای ۲۴ درجه سلسیوس انجام شد. برای حفظ قدرت یونی ثابت از مخلوط الکترولیت (Ca^{2+} 50 ppm، 20 ppm HCO_3^- ، 104 ppm Na^+ ، 128 ppm Cl^- ، 293 ppm Mg^{2+}) استفاده شد [۲۵]. قبل از هر آزمایش برای حذف آثار کروم و آهن تا pH خنثی، ستون در هیدروکلراید ۳۵ درصد غوطه‌ور و با آب مقطر

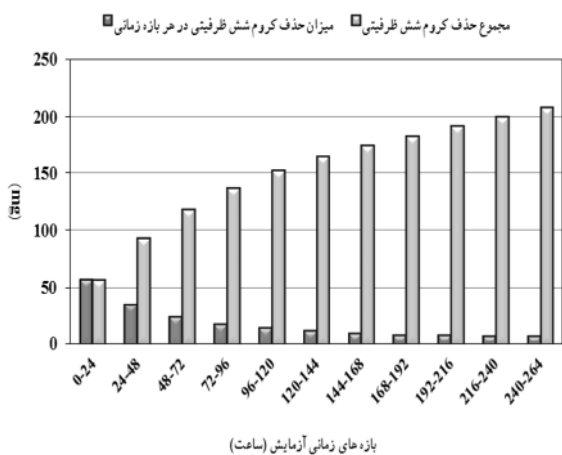
¹ Peristaltic

² 1,5-Diphenylcarbazide Colorimetric Method

³ V750 Jasco

⁴ Inolab

غیرفعال شدن سطح ضایعات آهن مانع انتقال الکترون از Fe⁰ به کروم (VI) و منجر به کاهش میزان حذف کروم (VI) می‌شود. غیرفعال شدن سطح ضایعات آهن علاوه بر کاهش RC_{SI} به طور مداوم منجر به افزایش غلظت کروم (VI) در ستون پساب می‌شود. با توجه به نتایج آزمایش در شکل ۲ می‌توان گفت که بیشترین واکنش کروم (VI) در طول ۲۴ ساعت اول رخ داده است. همچنین در اولین بازه زمانی آزمایش M_{Cr(VI)} بالاترین مقدار (۵۷/۹ میلی‌گرم) را داشته و پس از آن به طور مداوم در طول آزمایش همانطور که در شکل ۳ ارائه شده کاهش یافته است. میزان کاهش M_{Cr(VI)} در ابتدای زمان آزمایش قابل توجه و در پایان تقریباً ناچیز بود. علی‌رغم غیرفعال شدن سطح ضایعات آهن و کاهش M_{Cr(VI)}، با گذشت زمان حجم TM_{Cr(VI)} به میزان ۲۰۸/۲ میلی‌گرم تا انتهای آزمایش به طور مداوم افزایش یافته، که در شکل ۳ ارائه شده است. آزمایش در pH برابر ۷/۳ پس از در نظر گرفتن نه بازه زمانی، هنگامی که مقدار RC_{SI} و M_{Cr(VI)} به یک حالت پایدار به ترتیب در حدود ۰/۳ میلی‌گرم کروم (VI) در هر گرم ضایعات آهن و ۸/۲ میلی‌گرم رسیده بود، پایان یافت.



شکل ۳- میزان حذف کروم (VI) در برابر زمان در pH=۷/۳

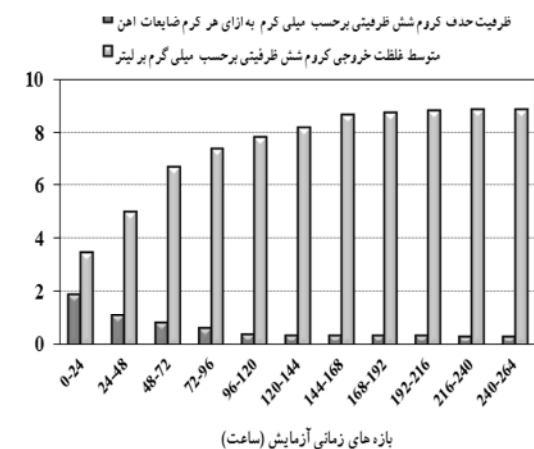
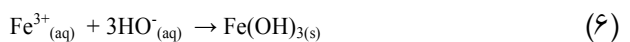
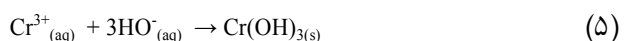
در pH برابر ۵/۱ درست مثل ۷/۳، در شروع آزمایش و در اولین بازه زمانی، بالاترین مقدار RC_{SI} (۲/۲ میلی‌گرم کروم (VI) به ازای هر گرم ضایعات آهن) مشاهده شد و پس از آن با گذشت زمان RC_{SI} به طور مداوم تا انتهای آزمایش کاهش یافت (شکل ۴). با این حال، این نکته وجود دارد که مقدار اولیه RC_{SI} در pH برابر ۷/۳ بیشتر از مقدار اولیه مشاهده شده در pH برابر ۷/۳ است. همانطور که در شکل ۵ ارائه شده است، M_{Cr(VI)} نیز از مقدار اولیه ۶۶/۹ میلی‌گرم به طور مداوم در طول زمان در آزمایش کاهش یافته است. با این حال برخلاف pH=۷/۳، این کاهش در فواصل زمانی دارای اختلاف کمتری است. در pH=۵/۱ در مقایسه

ستون در ۲۴ ساعت، نرخ جریان حجمی ۰/۳ لیتر بر ساعت، واحد زمان ۲۴ ساعت و M_{SI} (g) جرم ضایعات آهن پر شده در ستون برابر ۳۰ گرم است. مجموع جرم کاهش کروم (VI)، در آزمایش طبق رابطه زیر محاسبه شد

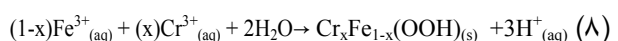
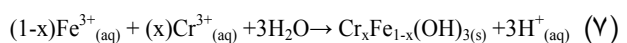
$$TM_{Cr(VI)} = \sum_{i=1}^n M_{Cr(VI)}^i \quad (4)$$

که در آن TM_{Cr(VI)} مجموع جرم کاهش کروم (VI) و n عدد واحد زمان آزمایش است.

در آزمایش بالاترین حجم RC_{SI} (۱/۹ میلی‌گرم کروم (VI) به ازای هر گرم ضایعات آهن) در اولین واحد زمانی در pH برابر ۷/۳ مشاهده شد که در شکل ۲ دیده می‌شود و پس از آن تا انتهای آزمایش میزان آن به طور مداوم کاهش یافت. کاهش RC_{SI} به دلیل کاهش فعالیت سطح ضایعات آهن بود که مطابق روابط زیر تعیین شد [۱۶، ۱۷ و ۲۷]

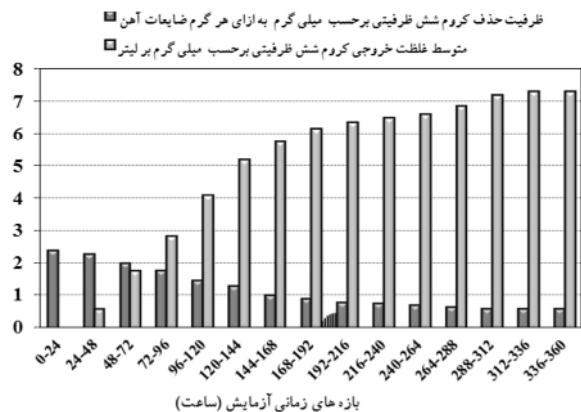


شکل ۲- ظرفیت حذف ضایعات آهن (RC_{SI}) و غلظت متوسط کروم (VI) خروجی در برابر زمان در pH=۷/۳

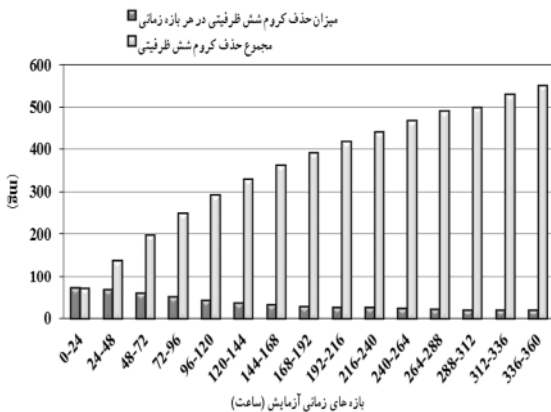


که X از ۰ تا ۱ متغیر است.

سطح ضایعات آهن، کروم شش ظرفیتی در ستون پساب بالا رفت و $M_{Cr(VI)}$ و RC_{SI} به طور مداوم با گذشت زمان کاهش یافت که در ابتدای آزمایش این روند به میزان قابل توجه و در پایان کمتر دیده شد (شکل های ۶ و ۷). مقدار $TM_{Cr(VI)}$ با گذشت زمان به طور مداوم افزایش یافت و در پایان آزمایش، همانطور که در شکل ۷ ارائه شده به رقم $۵۴۴/۱$ میلی گرم رسید. در $pH=۳/۳$ ، $TM_{Cr(VI)}$ بیشتر از $pH=۵/۱$ یا $pH=۷/۳$ بود که در شکل های ۳، ۵ و ۷ قابل مشاهده است. با این حال، یک عامل مهم که باید در نظر گرفت، روند کاهش مقدار $TM_{Cr(VI)}$ ثبت شده تا لحظه بالا رفتن کروم (VI) است.



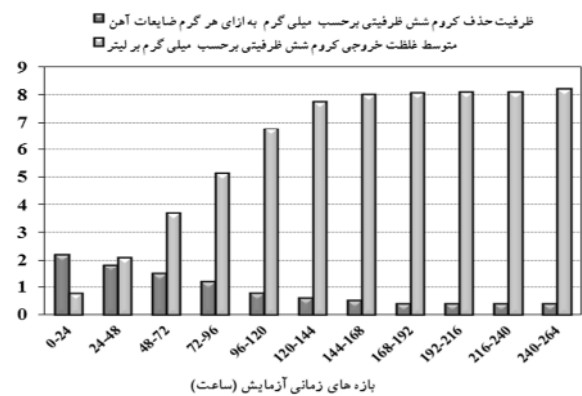
شکل ۶- ظرفیت حذف ضایعات آهن (RC_{SI}) و غلظت متوسط کروم (VI) خروجی در برابر زمان در $pH=۳/۳$



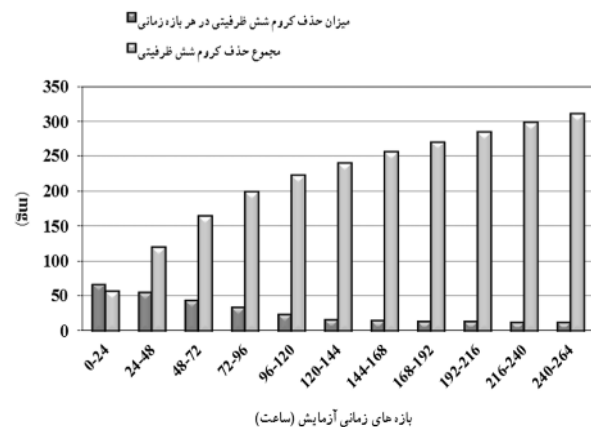
شکل ۷- میزان حذف کروم (VI) در برابر زمان در $pH=۳/۳$

در $pH=۲/۵$ در طول هشت بازه اولیه زمان از این آزمایش همانطور که در شکل ۸ دیده می شود، پساب عاری از کروم (VI) بود. بنابراین، حداکثر مقدار RC_{SI} $۲/۴$ میلی گرم کروم (VI) به ازای هر گرم ضایعات آهن و حداکثر مقدار $M_{Cr(VI)}$ ۷۲ میلی گرم در ۱۹۲ ساعت اولیه آزمایش ستون ثبت شد که در شکل های ۸ و ۹ ارائه شده، پس از آن در اثر غیرفعال شدن سطح ضایعات آهن، بالا رفتن کروم (VI) در پساب رخ داد که این فرایند منجر به

با $pH=۷/۳$ مقدار بیشتری RC_{SI} و $M_{Cr(VI)}$ مشاهده شد که می تواند با تأثیر نیروی دفعه بارها در pH های بالا که باعث کاهش سطح تماس و در نتیجه کاهش واکنش در $pH=۷/۳$ می شود و در مقابل، شدت پایین تر فرایند غیرفعال شدن سطح ضایعات آهن در $۵/۱ = pH$ توضیح داده شود. درست مانند $pH=۷/۳$ ، مقدار $TM_{Cr(VI)}$ به طور مداوم با گذشت زمان در انتهای آزمایش تا $۳۱۲/۳$ میلی گرم افزایش یافت (شکل ۵). همانطور که در شکل های ۳ و ۵ قابل مشاهده است $TM_{Cr(VI)}$ در $pH=۵/۱$ بیشتر از $pH=۷/۳$ بود. آزمایش در $pH=۷/۳$ پس از در نظر گرفتن نه بازه زمانی پایان یافت.



شکل ۴- ظرفیت حذف ضایعات آهن (RC_{SI}) و غلظت متوسط کروم (VI) خروجی در برابر زمان در $pH=۵/۱$



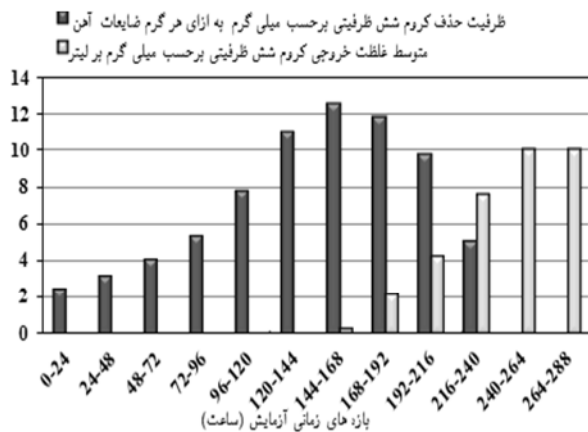
شکل ۵- میزان حذف کروم (VI) در برابر زمان در $pH=۵/۱$

در آزمایش های انجام شده در pH برابر $۳/۳$ در اولین بازه زمانی، در پساب خروجی کروم شش ظرفیتی تشخیص داده نشد (شکل ۶). از این رو، برای اولین بار در این مطالعه، کروم (VI) در طول ۲۴ ساعت اول آزمایش کاملاً حذف شده بود و در نتیجه حداکثر مقدار RC_{SI} $۲/۴$ میلی گرم کروم (VI) به ازای هر گرم ضایعات آهن) و حداکثر مقدار $M_{Cr(VI)}$ ۷۲ میلی گرم) در واحد زمان، از این آزمایش به دست آمد. پس از آن در اثر غیرفعال شدن

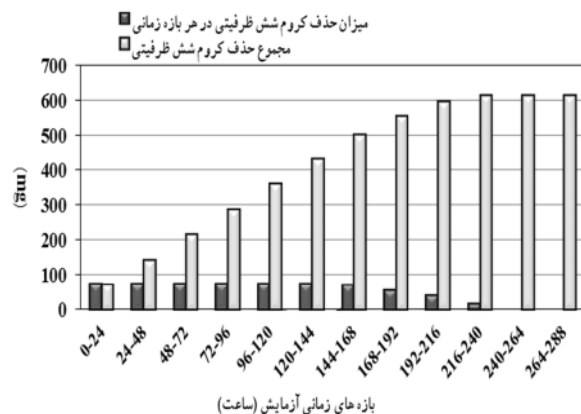
بیشترین مقدار برابر ۲/۴ میلی‌گرم کروم (VI) به ازای هر گرم ضایعات آهن باشد. اما هنگام آزمایش در pH=۲ دو پدیده در داخل ستون مشاهده شد: یکی ایجاد گاز H₂ در محلول و دیگری کاهش جرم ضایعات آهن پر شده در طول زمان (شکل ۱۲). این امر نشان می‌دهد با توجه به رابطه زیر در pH ≤ ۲ کاهش H⁺ به‌عنوان واکنش غالب به خوردگی ضایعات آهن کمک می‌کند [۲۶]



بنابراین، در pH=۲ مقدار RC_{SI} با توجه به رابطه ۳ محاسبه شده اما، به جای استفاده از یک مقدار ثابت (۳۰ گرم) از ضایعات آهن برای پرکردن ستون، مقادیر مختلفی با توجه به شکل ۱۲ استفاده شده است. در نتیجه، در طول ۱۶۸ ساعت اول، همانطور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است کاهش کروم (VI) با افزایش RC_{SI} تا ۱۲/۵ میلی‌گرم کروم (VI) به ازای هر گرم ضایعات آهن همراه



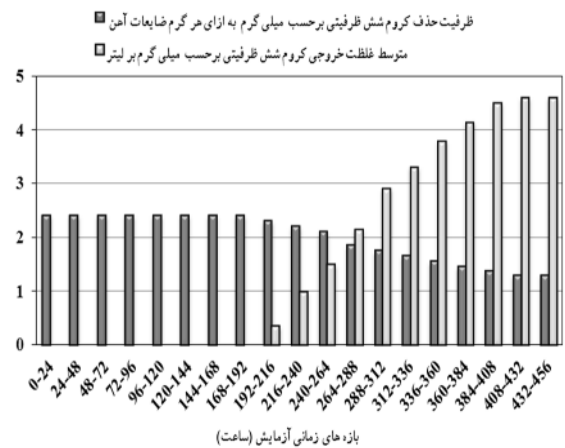
شکل ۱۰- ظرفیت حذف ضایعات آهن (RC_{SI}) و غلظت متوسط کروم (VI) خروجی در برابر زمان در pH=۲



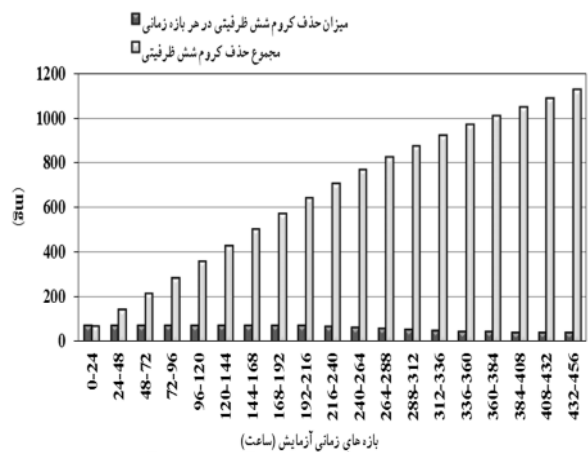
شکل ۱۱- میزان حذف کروم (VI) در برابر زمان در pH=۲

کاهش مداوم RC_{SI} و M_{CR(VI)} تا پایان آزمایش شد. با گذشت زمان مقدار M_{CR(VI)} به‌طور مداوم تا ۱۱۳۱ میلی‌گرم در پایان آزمایش افزایش یافت که در شکل ۹ ارائه شده است. به هر حال در pH=۲/۵، M_{CR(VI)} ثابت شده تا لحظه بالا رفتن کروم (VI)، ۵۷۶ میلی‌گرم بود که بسیار بیشتر از مقدار pH=۳/۳ در ۷۲ میلی‌گرم بود (شکل‌های ۷ و ۹). آزمایش در pH=۲/۵ پس از هفده بازه زمانی، کامل در نظر گرفته شد.

آزمایش‌های انجام شده در pH=۲ همانطور که در شکل ۱۰ ارائه شده است، نشان داد که کروم (VI) در طول شش بازه زمانی ابتدایی از این آزمایش به‌طور کامل کاهش یافته بود. از این رو، حداکثر مقدار M_{CR(VI)} (۷۲ میلی‌گرم) در طول شش بازه زمانی ابتدایی از آزمایش ستون ثابت شد (شکل ۱۱).



شکل ۸- ظرفیت حذف ضایعات آهن (RC_{SI}) و غلظت متوسط کروم (VI) خروجی در برابر زمان در pH=۲/۵

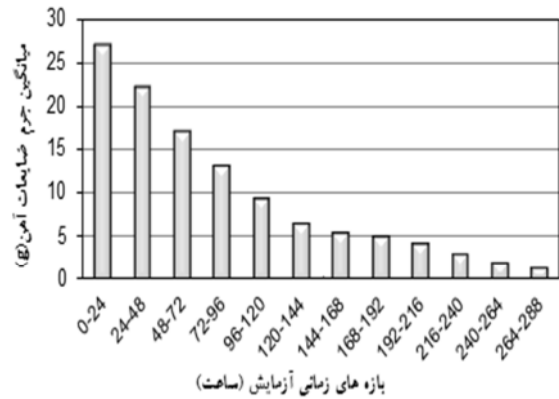


شکل ۹- میزان حذف کروم (VI) در برابر زمان در pH=۲/۵

به‌طور معمول، در همان شش بازه زمانی که M_{CR(VI)} دارای بیشترین مقدار و ثابت بود، مقدار RC_{SI} نیز باید ثابت و دارای

۴- نتیجه‌گیری

این مطالعه نشان می‌دهد با توجه به فراوانی و ارزانی Fe^0 ، این فلز جاذبی قوی و مقرون به صرفه برای حذف آلودگی کروم از پساب صنایع و ورود آن به محیط زیست است. در این فرایند ظرفیت کاهش ضایعات آهن رابطه مستقیم با pH محلول دارد. در طول محدوده pH بین ۲ تا ۷/۳، RC_{SI} با کاهش pH اولیه محلول افزایش یافت. بالاترین RC_{SI} برابر ۱۲/۵ میلی گرم کروم (VI) به ازای هر گرم ضایعات آهن در pH برابر ۲ بود، که تقریباً هفت برابر بیشتر از حالت $pH=7/3$ بود. با وجود این واقعیت، $TM_{Cr(VI)}$ ثبت شده تا لحظه بالارفتن کروم (VI) به ترتیب برابر خواهد بود با: $pH=2/5 < pH=2 < pH=3/3$. همچنین حداکثر $TM_{Cr(VI)}$ در $pH=2/5$ است نه در $pH=2$ که دلیل آن افزایش مشارکت یون H^+ در خوردگی ضایعات آهن در $pH=2$ است، که منجر به کاهش قابل توجهی از جرم ضایعات آهن می‌شود. بر این اساس pH بهینه محلول برابر با ۲/۶ است. ظرفیت کاهش تحت شرایط اسیدی قوی، بیشتر شد، بنابراین حذف کروم (VI) توسط ضایعات آهن می‌تواند به آسانی و به خصوص در تصفیه فاضلاب با pH پایین استفاده شود. با این حال، به منظور جلوگیری از خوردگی سریع ضایعات آهن توسط یون H^+ نباید pH فاضلاب بسیار اسیدی باشد.



شکل ۱۲- میانگین جرم ضایعات آهن پر شده در $pH=2$

بود. پس از آن، RC_{SI} به طور مداوم با گذشت زمان کاهش یافت و پس از ۲۴۰ ساعت به صفر رسید. $TM_{Cr(VI)}$ ثبت شده تا لحظه بالارفتن کروم (VI) در $pH=2$ (432 میلی گرم) کمتر از $pH=2/5$ (576 میلی گرم)، اما بیشتر از $pH=3/3$ (72 میلی گرم) بود، که در شکل های ۷، ۹ و ۱۱ قابل مشاهده است. RC_{SI} و $M_{Cr(VI)}$ مشاهده شده در $pH=2$ فاقد مقادیر ثابت هستند. آزمایش در $pH=2$ پس از یازده بازه زمانی، هنگامی که غلظت کروم (VI) در ستون پساب برابر غلظت در ورودی جریان ستون شد، کامل در نظر گرفته شد.

۵- مراجع

1. Kumar, J., Ray, P.A., and Chakraborty, M. (2007). "Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel." *J. of Hazardous Materials*, 143 (1-2), 24-32.
2. Kimbrough, D. E., Cohen, Y., and Winer, A. M. (1999). "A critical assessment of chromium in the environment." *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 29, 1-46.
3. Costa, M. (2003). "Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water." *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 188, 1-5.
4. Shrivastava, R., Upreti, R. K., Seth, P. K., and Chaturvedi, U. C. (2002). "Effects of chromium on the immune system." *FEMS Immun. Medical Microbiol.*, 34, 1-7.
5. Naimo, T. J. (1995). "A review of the effects of heavy metals on freshwater mussels." *Ecotoxicol.*, 4, 341-362.
6. Bagchi, D., Stohs, S. J., and Downs, B. W. (2002). "Cytotoxicity and oxidative mechanisms of different forms of chromium." *Toxicol.*, 180, 5-22.
7. Cieslak-Golonka, M. (1995). "Toxic and mutagenic effects of chromium(VI). A review." *Polyhedron*, 15, 3667-3689.
8. Cohen, M. D., Kargacin, B., and Klein, C. B. (1993). "Mechanisms of chromium carcinogenicity and toxicity." *Crit. Rev. Toxicol.*, 23, 255-281.
9. Richard, F. C., and Bourg, A. C. M. (1991). "Aqueous geochemistry of chromium: A review." *Wat. Res.*, 25, 807.
10. Rai, D., Sass, B. M., and Moore, D. A. (1987). "Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide." *Inorg. Chem.*, 26, 345-349.
11. Cerulli, J., Grabe, D. W., Gauthier, I., Malone, M., and McGoldrick, M. D. (1998). "Chromium picolinate toxicity." *Ann. Pharmacother*, 32, 428-431.

12. Stearns, M. D., Silveira, M. S., and Wolf, K. K. (2002). "Chromium (III) tris (picolinate) is mutagenic at the hypoxanthine (guanine) phosphoribosyltransferase locus in Chinese hamster ovary cells." *Mutat.Res.*, 513, 135-142.
13. Kareus, S. A., Kelley, C., Walton, H. S., and Sinclair, P. R. (2001). "Release of Cr(III) from Cr(III) picolinate upon metabolic activation." *J. Hazard. Mater.*, 84, 163-174.
14. Suwannee, J., and Weerapong, S. (2009). "Removal of hexavalent chromium aqueous solutions by scrap iron fillings." *Kmitl. J. Tech. Sci.* 6(1), 1-12.
15. Shao-feng Niu, Yong Liu, Xin-hua Xu, and Zhang-hua Lou. (2005). "Removal of hexavalent chromium aqueous solutions by iron nano particles." *Zhejiang. J. Univ. Sci.* 6(10), 1022-1027.
16. Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Tilton, R.D., and Lowry, G.V. (2007). "Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron." *Dispersions. J. Environ.Tech. Sci.*, 41(1), 284-290.
17. Huijing Qian, Yanjun Wu, Yong Liu, and Xinhua Xu. (2008). "Kinetics of hexavalent chromium reduction by iron metal." *China. J. Environ. Engin. Sci.*, 2(1), 51-56.
18. Powell, R. M., Puls, R. W., Hightower, S. K., and Sabatini, D. A. (1995). "Coupled iron corrosion and chromate reduction: Mechanisms for subsurface remediation." *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1913-1922.
19. Mullet, M., Boursiquot, S., and Ehrhardt, J. J. (2004). "Removal of hexavalent chromium from solutions by mackinawite, tetragonal FeS." *Coll. Surf. A: Physicochem. Engineer. Aspects*, 244, 77-85.
20. Patterson, R. R., Fendorf, S., and Fendorf, M. (2002). "Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide." *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2039-2044.
21. Kim, J., Jung, P. K., Moon, H. S., and Chon, C. M. (2002). "Reduction of hexavalent chromium by pyrite-rich andesite in different anionic solutions." *Environ. Geol.*, 42, 642-648.
22. Eacy, L. E., and Rai, D. (1989). "Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25° C." *Am. J. Sci.*, 289, 180-213.
23. Anderson, J. N., Bolto, B. A., and Pawlowski, L. A. (1984). "A method for chromate removal from cooling tower blowdown water." *Nucl.Chem. Waste Manag.*, 5, 125-129.
24. Kendelewicz, T., Liu, P., Doyle, C. S., and Brown, Jr., G. E. (2000). "Spectroscopic study of the interaction of aqueous Cr(VI) with Fe₃O₄(111) surfaces." *Surf. Sci.*, 469, 144-163.
25. APHA, AWWA, WEF. (1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th Ed., United Book Press, Inc., Baltimore.
26. Ozer, A., Altundogan, H. S., Erdem, M., and Tumen, F. (1997). "A study on the Cr(VI) removal from aqueous solutions by steel wool." *Env. Pollution*, 97, 107-112.
27. Chen, S. S., Hsu, B. C., and Hung, L. W. (2008). "Chromate reduction by waste iron from electroplating wastewater using plug flow reactor." *J. Hazard. Mater.*, 152, 1092-1097.