

ارزیابی کارایی فرایند الکتروشیمیایی در حذف کروم شش ظرفیتی از فاضلاب مصنوعی با استفاده از الکترودهای آهن و کربن

یعقوب حاجی زاده^۱، محسن رضایی^۲، یوسف پورعشق^۳، مرضیه وحید دستجردی^۴

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: فلزات سنگین موجود در فاضلاب‌های صنعتی از جمله کروم (VI)، از آلاینده‌های اصلی برای محیط زیست به شمار می‌رود. این تحقیق با هدف ارزیابی کارایی فرایند الکتروشیمیایی با مقایسه عملکرد دو الکتروده آهن و کربن جهت حذف کروم (VI) از پساب مصنوعی انجام گرفت. **روش‌ها:** یک سلول از جنس پلکسی گلاس با حجم ۱/۹۵ لیتر حاوی دو نوع الکتروده آهن و گرافیت هادی جریان برق هر کدام با ابعاد ۱۰×۳×۰/۱ سانتی‌متر (ضخامت×عرض×ارتفاع) طراحی و ساخته شد و مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش‌ها در شرایط مختلف pH، غلظت‌های ورودی کروم شش ظرفیتی، مقادیر مختلف الکترولیت و شدت متنوعی از جریان الکتریسیته، در زمان‌های ماند مشخص انجام گردید. سنجش کروم (VI) نمونه‌ها با استفاده از روش استاندارد دی فنیل هیدرازین انجام گرفت.

یافته‌ها: راندمان حذف حداکثر با الکتروده آهن و کربن به ترتیب در محدوده ۹۹/۸٪ و ۸۸/۳٪ مشاهده گردید. کمترین میزان کروم Cr^{+3} خروجی برای الکتروده آهن و در حدود ۰/۰۵ mg/l ثبت گردید.

نتیجه‌گیری: نتایج حاصله نشان داد که در بهره برداری از یک سلول الکتروشیمیایی، راندمان حذف کروم شش ظرفیتی بوسیله الکتروده آهن در شرایط فرآیندی یکسان بیشتر از الکتروده کربن است. به‌طور کلی این روش علی‌رغم مصرف زیاد انرژی الکتریکی، راندمان قابل قبولی در حذف کروم شش ظرفیتی از پساب‌های دست‌ساز در مقیاس آزمایشگاهی دارد و می‌تواند یکی از روش‌های بالقوه در حذف فلزات سنگین در مقیاس صنعتی باشد.

واژه‌های کلیدی: کروم شش ظرفیتی، پساب‌های صنعتی، تصفیه الکتروشیمیایی

ارجاع: حاجی‌زاده یعقوب، رضایی محسن، پورعشق یوسف، وحید دستجردی مرضیه. ارزیابی کارایی فرایند الکتروشیمیایی در حذف کروم شش ظرفیتی از فاضلاب مصنوعی با استفاده از الکترودهای آهن و کربن. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۳؛ ۱۰(۲): ۳۶۲-۳۷۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۲/۱۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۵/۲۹

Email: mohsen.rezaei@bk.ru

۱- استادیار، عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران.

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران (نویسنده مسؤول)

۳- دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

۴- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

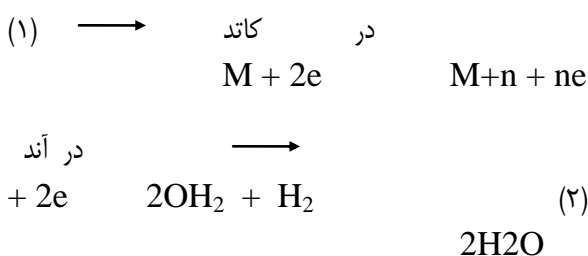
و سه ظرفیتی یافت می‌شوند (۲) و احتمالاً بیشترین ترکیبات کروم شش ظرفیتی در محلول‌های آبی $Cr_2O_7^{-2}$ ، Cr_2O ، $HCr_2O_4^-$ هستند (۳). مطالعات مختلف نشان داده که ترکیبات کروم سرطان‌زا و جهش‌زا هستند (۴-۶، ۱، ۲، ۱).

مقدمه

استفاده وسیع از فلزات سنگین بوسیله صنایع باعث تخلیه مقدار زیادی از این عناصر به محیط زیست شده است (۱). ترکیبات کروم در طبیعت عمدتاً به اشکال کروم شش ظرفیتی

هزینه تجهیزات و بهره‌برداری پایین سیستم، نیاز کم به مصرف مواد شیمیایی و متعاقب آن عدم تولید آلاینده‌های ثانویه و ارزانی نسبی می‌باشند (۱۱-۱۰، ۸، ۶). علی‌رغم مزایای ذکر شده این روش دارای معایبی همچون استفاده زیاد از انرژی الکتریکی تولید لجن زیاد و از دست رفتن الکترودها در اثر خوردگی می‌باشد (۱۲).

اصول کلی این روش به این صورت است که با اعمال جریان برق یون‌ها تحت شرایط الکتریکی تحمیلی به سمت الکتروده مخالف حرکت می‌کنند (۲). واکنش‌های اصلی الکتروشیمیایی که در آند و کاتد اتفاق می‌افتد در زیر خلاصه شده است:



در فرایند الکتروشیمیایی آلاینده‌های فلزی بصورت لخته‌های هیدروکسید رسوب کرده، جدا می‌شوند و آلاینده‌های آلی نیز به لخته‌های هیدروکسید تشکیل شده جذب می‌شوند. این دو مکانیسم به حذف انواع مختلفی از آلاینده‌ها کمک می‌کنند (۸). در سال‌های اخیر تحقیقات متنوعی بر روی استفاده از این روش و استفاده از مواد مختلف به عنوان الکتروده در رآکتور شیمیایی انجام گرفته است (۱۹-۱۳، ۸). هدف از این تحقیق بررسی کارایی سلول الکتروشیمیایی برای تصفیه کروم شش ظرفیتی از فاضلاب سنتتیک با استفاده از الکترودهای آهن و کربن و تحت شرایط مختلف فرآیندی می‌باشد.

روش‌ها

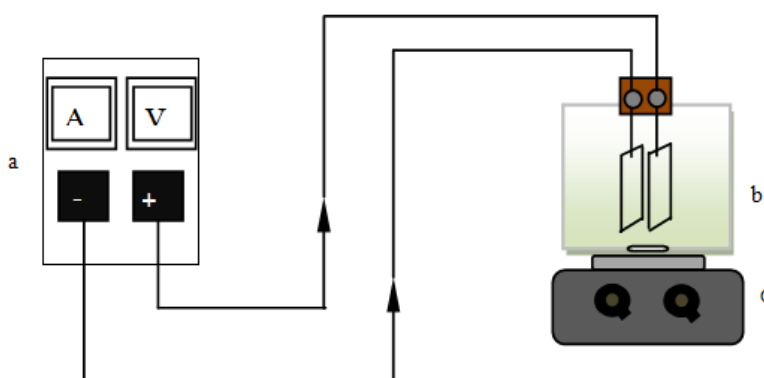
این تحقیق یک مطالعه تجربی بوده و در یک سیستم بسته در مقیاس آزمایشگاهی در محل آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اصفهان انجام گردید. به منظور این کار سلولی با ابعاد $13 \times 10 \times 15$ سانتی‌متر (طول \times عرض \times ارتفاع) با حجم $1/95$ لیتر از جنس پلکسی

آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا (USEPA)، غلظت اولیه کروم شش و سه ظرفیتی را برای تخلیه به منابع آبی به ترتیب 0.05 mg/l و 0.1 mg/l اعلام نموده است (۶، ۲). بر اساس این قانون تقریباً تمام صنایعی که از کروم برای فرایندهای صنعتی خود استفاده می‌کنند ملزم به اعمال پیش تصفیه پساب تولیدی قبل از تخلیه به محیط زیست می‌باشند (۲). کروم به طور وسیعی در صنایع فلزی، آبکاری، نوار مغناطیسی، رنگدانه، جوهر برای چاپ، دباغی، صفحه مدارهای چاپی، رنگ‌کاری، حفاظت چوب، تجهیزات الکتریکی و به عنوان کاتالیست کاربرد دارد، در نتیجه مقدار زیادی فاضلاب حاوی کروم به محیط زیست تخلیه می‌شود (۶-۴، ۲، ۱).

تا به حال روش‌های متعددی به منظور حذف کروم از فاضلاب مورد مطالعه قرار گرفته است. انعقاد شیمیایی، جذب روی جاذب‌ها (مانند کربن فعال)، تبادل یون، تثبیت به وسیله غشای میکروبی، فرایندهای غشایی (اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس و غیره)، استخراج حلال و روش‌های الکتروشیمیایی (ترسیب و لخته‌سازی الکتروشیمیایی و غیره) از جمله این روش‌ها هستند (۷، ۲، ۱). اگرچه این روش‌ها در حذف کروم از محلول‌های آبی کاملاً رضایت‌بخش هستند ولی مشکلات رو به افزایش این روش‌ها استفاده از تجهیزات زیاد، انرژی بالا، افزایش هزینه، تولید آلودگی ثانویه و پساب سمی است (۹-۲، ۸). با توجه به پیشرفت دانش بشری در دهه‌های اخیر در زمینه تصفیه پساب، روش‌های کارآمدتر با راندمان بالاتر تحت عنوان تصفیه پیشرفته جهت تصفیه پساب مورد استفاده قرار گرفته است. فرایندهای تصفیه پیشرفته فاضلاب از جمله روش‌های الکتروشیمیایی، دارای مزایای متعددی هستند که مهم‌ترین آن‌ها سازگاری با محیط زیست، چند منظوره بودن، بازدهی انرژی، ایمن بودن، انتخاب‌گری، سازگار با ماشینی شدن، راهبری آسان و سادگی بهره‌برداری، سرعت بالا، زمان ماند کوتاه جهت حذف آلاینده‌ها، کاهش تولید لجن به دلیل کم آب بودن لجن تولیدی، نیاز به فضای اندک جهت نصب تجهیزات، عدم نیاز به تنظیم خصوصیات شیمیایی فاضلاب،

شامل pH (در محدوده ۲ تا ۸)، دانسیته جریان (در محدوده ۱۰ تا ۴۰ ولت)، زمان واکنش (در محدوده ۱۵ تا ۶۵ دقیقه)، الکترولیت NaCl (در محدوده ۱ تا ۴ g/l) و غلظت‌های اولیه متفاوت کروم (VI) (در محدوده ۱۰۰ تا ۴۰۰ mg/l) انجام گردید.

گلاس و الکترودهایی از جنس آهن و کربن هادی جریان برق هرکدام با ابعاد $10 \times 3 \times 0.1$ سانتی‌متر (ارتفاع \times عرض \times ضخامت) با مساحت مستغرق ۲۷ سانتی‌متر مربع طراحی، ساخت و مورد بهره‌برداری قرار گرفت. فرآیند تصفیه الکتروشیمیایی با استفاده از عناصر آهن و کربن به عنوان الکتروود با هدف تعیین بهترین و کارآمدترین نوع الکتروود در شرایط مختلفی از آزمایش با تغییر پارامترهایی



شکل ۱. شماتیک فرایند الکتروشیمیایی. (a) منبع تغذیه، (b) سلول الکتروشیمیایی و (c) همزن مغناطیسی.

به نتایج مطالعات اخیر در این زمینه فاصله ۱ سانتیمتر به عنوان فاصله مناسب مابین دو الکتروود برای تمامی آزمایش‌ها انتخاب گردید. همچنین فاصله الکتروودها از کف سلول، ۲ سانتیمتر در نظر گرفته شد. تمامی آزمایش‌ها در دمای اتاق (25°C) با یک تنظیم‌کننده دما انجام گردید. در هر مرحله از آزمایش میزان مشخصی از دی کرومات پتاسیم ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) را در آب مقطر حل نموده و در نهایت ۱/۵ لیتر از محلول کروم شش ظرفیتی با غلظت مشخص به داخل سلول الکتروشیمیایی تزریق شد. در تمامی آزمایش‌ها، اختلاط محلول از طریق همزن مگنتیک با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه انجام شد. پس از گذشت مدت زمان لازم برای اتمام هر بار آزمایش با استفاده از پیت مدرج اقدام به نمونه‌برداری کرده و نمونه‌ها جهت جداسازی جامدات تشکیل شده در طی آزمایش

جهت تعیین پارامترهای بهینه تأثیرگذار در عملکرد فرایند الکتروشیمیایی، آزمایش‌ها در دو مرحله مختلف اجرا گردید. در مرحله اول از دو الکتروود آهن به عنوان تنها الکترودهای (آهن به عنوان آند و کاتد) انجام‌دهنده عمل تصفیه استفاده شد و این مرحله خود در چهار گام اجرا گردید. در مرحله دوم نیز فقط از دو الکتروود کربن جهت تصفیه استفاده شد که این مرحله نیز همانند مرحله اول در چهار گام مشابه به انجام رسید. در گام اول تا سوم برای هر دو مرحله به ترتیب pH، دانسیته جریان و میزان الکترولیت بهینه، انتخاب شدند و در گام چهارم آزمایش، اثر غلظت‌های مختلف کروم ورودی در شرایط بهینه‌ی بدست آمده در گام‌های قبل مورد آزمایش قرار گرفت. بعد از هر مرحله از آزمایش الکتروودها با اسید سولفوریک ۱ مولار و آب شستشو داده و تمیز شدند. با توجه

مقادیر افزایش pH در مطالعه حاضر در تمامی آزمایش‌هایی که در شرایط ثابتی از غلظت ورودی کروم، شدت جریان و میزان الکترولیت به منظور تعیین pH بهینه انجام گردیدند، مقادیر مختلفی را نشان دادند. در آزمایش‌هایی که در pH اولیه ۲ انجام شدند پس از ۶۰ دقیقه از فرایند، میزان افزایش pH برای هر دو الکتروود آهن و کربن به‌طور کلی حداکثر تا حدود ۵ افزایش یافت. در این مرحله از آزمایش‌ها رویت رسوبات هیدروکسید کروم نسبتاً کمتر از آزمایش‌های دیگری بود که با pH اولیه بالاتر از ۲ انجام گردیدند و این رسوبات پس از ۴۰ دقیقه از فرایند مشاهده شدند. حداکثر افزایش pH در pH اولیه ۴، در آزمایش‌هایی که در این pH ۴ به انجام رسیدند معمولاً تا حدود ۷ بود. ترسیب هیدروکسیدهای کروم در این pH حدوداً پس از ۲۵ دقیقه شروع شد. در آزمایش‌هایی که در pH اولیه ۶ ادامه یافتند افزایش pH حداکثر تا ۹ افزایش یافت و رویت رسوبات هیدروکسید کروم در این مرحله تقریباً پس از ۲۰ دقیقه شروع شد. در pH اولیه ۸ بیشترین میزان رسوب مشاهده شد و افزایش pH برای دو الکتروود تا حدود ۱۱/۴ امکان‌پذیر شد.

نتایج مربوط به اعمال شدت جریان‌های مختلف در نمودارهای ۲b و ۳b ترسیم شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در غلظت ورودی و مقدار الکترولیت ثابت، جریان ۳ آمپر از راندمان حذف Cr^{6+} بالاتری در هر دو مرحله بهره‌برداری برخوردار است و با اعمال میزان جریان پایین‌تر میزان حذف کاهش یافته است تا این‌که در جریان ۱ آمپر راندمان در مدت زمان ۱۵ دقیقه برای دو مرحله بهره‌برداری با الکتروود آهن و کربن به ترتیب در حدود ۹۲٪ و ۵۸/۵٪ رسیده است. حداکثر غلظت Cr^{3+} برای دو الکتروود آهن و کربن در فاز دوم آزمایش در جریان ۱ آمپر بوده مدت زمان ۶۰ دقیقه بوده که به ترتیب در حدود ۳/۱۵ و ۱۵/۵ mg/l به دست آمد. غلظت آهن محلول در همین شرایط برای الکتروود آهن در حدود ۷۳ mg/l ثبت گردید. نتایج مربوط Cr^{+3} و آهن محلول در پساب خروجی در جدول ۱ و ۲ ارایه شده است.

با استفاده از صافی غشایی ۰/۴ میکرونی فیلتر شدند. غلظت کروم شش ظرفیتی در تمامی نمونه‌های فیلترشده براساس دستورالعمل کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب با بهره‌گیری از روش دی‌فنیل‌هیدرازین و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری (DR5000-HACH (LANGE Co. تعیین مقدار شد (۲۰). سنجش Cr^{3+} و آهن محلول با استفاده از روش جذب اتمی (Perkin Elmer) انجام شد. برای محاسبه راندمان حذف (X) از معادله زیر استفاده گردید:

$$X (\%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100$$

در این فرمول C_0 غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و C غلظت کروم شش ظرفیتی در زمان t است. جریان برق بوسیله یک منبع تغذیه ترانسفورماتور (مبدل جریان متناوب به جریان مستقیم) تأمین شد. pH نمونه‌ها از طریق pH متر (مدل 1500-Cyberscan Co.) اندازه‌گیری شد و برای تنظیم pH از اسید سولفوریک ۱۰٪ و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال استفاده گردید. شماتیک فرآیند در شکل ۱ نشان داده شده است.

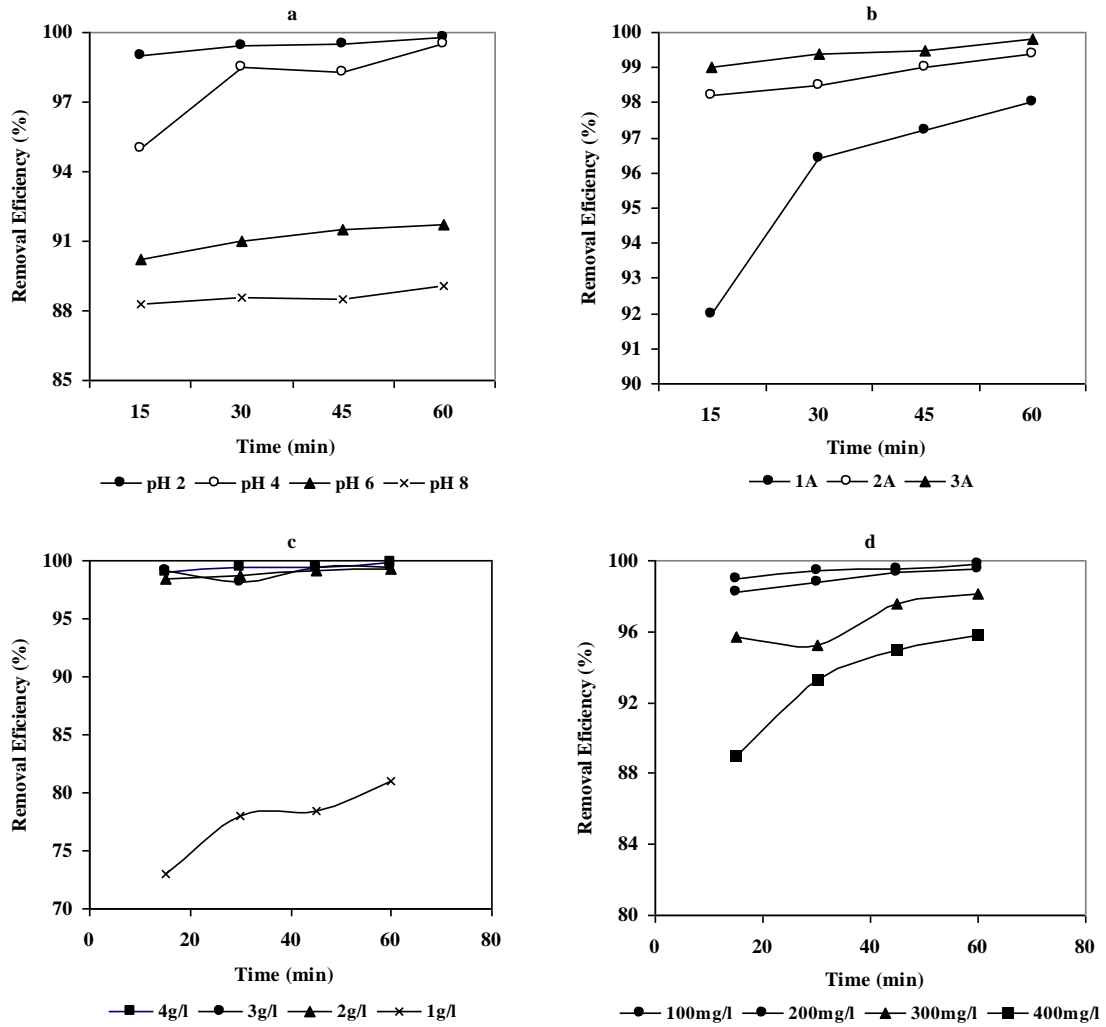
یافته‌ها

از مجموع در pH اولیه ۲ میزان حذف و احیای Cr^{6+} در هر دو مرحله بهره‌برداری، از درصد بالایی نسبت به pH‌های بالاتر از آن برخوردار است. مطابق نمودارهای ۲a و ۳a میزان حذف کروم در این pH برای دو مرحله آزمایش به ترتیب در حدود ۹۹/۸٪ و ۸۸/۳٪ ثبت گردید. کمترین مقادیر Cr^{+3} در پساب خروجی از سیستم در دو مرحله آزمایش با الکتروود آهن و کربن به ترتیب در حدود ۰/۰۵ و ۱/۱۷ mg/l در pH اولیه ۸ و زمان ماند ۶۰ دقیقه به‌دست آمد. کمترین غلظت آهن محلول در پساب خروجی برای الکتروود آهن در حدود ۱ mg/l در pH اولیه ۸ با غلظت ورودی کروم ۱۰۰ mg/l، شدت جریان ۳ آمپر، میزان الکترولیت ۴ g/l و در زمان ماند ۱۵ دقیقه ثبت گردید. نتایج مربوط Cr^{+3} و آهن محلول در پساب خروجی در جدول ۱ و ۲ ارایه شده است.

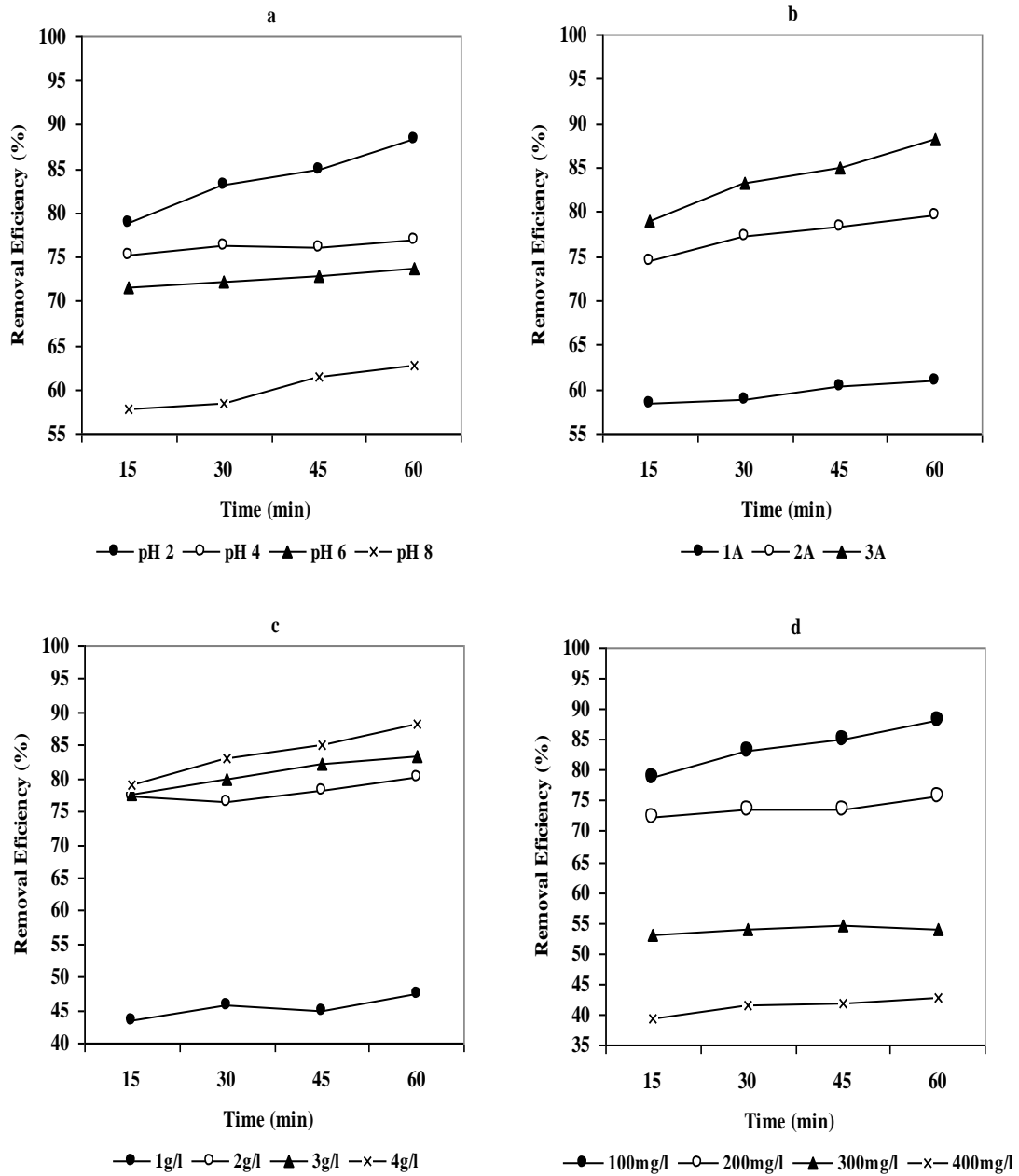
اولیه بر عملکرد فرایند الکتروشیمیایی در حذف کروم شش ظرفیتی در غلظت کروم ورودی 100mg/l ، جریان ۳ آمپر و الکترولیت ورودی 4g/l (b) اثر دانسیته جریان بر عملکرد فرایند الکتروشیمیایی در حذف کروم شش ظرفیتی در pH اولیه ۲، غلظت کروم ورودی 100mg/l و الکترولیت ورودی 4g/l (c). اثر میزان الکترولیت اضافه شده بر عملکرد فرایند الکتروشیمیایی در حذف کروم شش ظرفیتی در pH اولیه ۲، غلظت کروم ورودی 100mg/l و جریان ۳ آمپر. (d) اثر غلظت‌های مختلف از کروم شش ظرفیتی ورودی بر روی عملکرد فرایند الکتروشیمیایی در ظرفیتی در pH اولیه ۲، جریان ۳ آمپر و الکترولیت ورودی 4g/l . اثر pH اولیه بر عملکرد فرایند الکتروشیمیایی در حذف کروم شش ظرفیتی در غلظت کروم ورودی 100mg/l ، جریان ۳ آمپر و الکترولیت ورودی 4g/l (b). اثر دانسیته جریان بر عملکرد فرایند الکتروشیمیایی در حذف کروم شش ظرفیتی در pH اولیه ۲، غلظت کروم ورودی 100mg/l و الکترولیت ورودی 4g/l (c). اثر میزان الکترولیت اضافه شده بر عملکرد فرایند الکتروشیمیایی در حذف کروم شش ظرفیتی در pH اولیه ۲، غلظت کروم ورودی 100mg/l و جریان ۳ آمپر. (d) اثر غلظت‌های مختلف از کروم شش ظرفیتی ورودی بر روی عملکرد فرایند الکتروشیمیایی در ظرفیتی در pH اولیه ۲، جریان ۳ آمپر و الکترولیت ورودی 4g/l .

نمودارهای ۲c و ۳c اثر الکترولیت را در حذف کروم نشان می‌دهد. بالاترین راندمان حذف برای دو الکتروود آهن و کربن در غلظت الکترولیت ورودی ۴ گرم بر لیتر و به ترتیب در حدود $88/3$ و $99/8$ درصد مشاهده گردید. بالاترین میزان Cr^{3+} در آزمایش‌هایی که در این غلظت از الکترولیت مصرفی، پس از ۶۰ دقیقه سپری شدن فرآیند، برای الکتروود آهن و کربن ثبت شد به ترتیب در حدود $1/6$ و $6/8\text{mg/l}$ بود. میزان آهن محلول نیز پس از مدت زمان ۶۰ دقیقه و با میزان الکترولیت 1g/l عدد بالایی را نسبت به غلظت‌های دیگر الکترولیت نشان داد و در حدود 72mg/l به دست آمد. جدول ۱ و ۲ نتایج مربوط به Cr^{3+} و آهن محلول در پساب خروجی را نشان می‌دهد.

نتایج مربوط به غلظت ورودی در نمودارهای ۲d و ۳d ارایه شده است. در غلظت ورودی 400mg/l کمترین میزان احیای Cr^{6+} در هر دو مرحله از آزمایش با الکتروود آهن و کربن در فاز چهارم مشاهده شد که به ترتیب در حدود 89% و $39/4\%$ در زمان واکنش ۱۵ دقیقه ثبت گردید. با افزایش در غلظت ورودی Cr^{6+} ، غلظت Cr^{3+} خروجی از سیستم تغییر چندانی نیافت به طوری که در غلظت ورودی 400mg/l میزان آن پس از ۶۰ دقیقه برای الکتروود آهن و کربن به ترتیب به $1/19$ و $5/23\text{mg/l}$ رسید. میزان آهن محلول در پساب خروجی در مورد الکتروود آهن در حدود $78/8\text{g/l}$ به دست آمد. اثر pH



شکل ۲. نتایج حاصل از الکتروود آهن-آهن (a)



شکل ۳. نتایج حاصل از الکتروود کربن-کربن

جدول ۱. میانگین غلظت کروم سه ظرفیتی و آهن محلول در پساب خروجی از سلول الکتروشیمیایی در زمان‌های ماند مختلف و شرایط فرایندی مختلف برای الکتروود آهن.

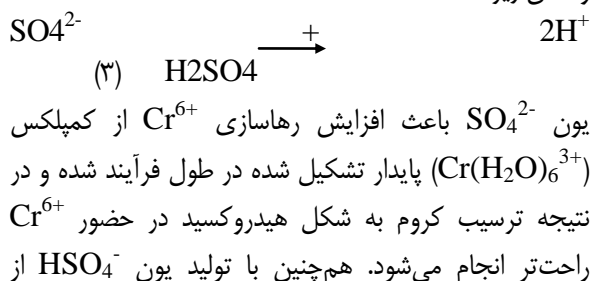
غلظت خروجی کروم سه ظرفیتی و آهن محلول (میلیگرم بر لیتر) در زمان ماند مختلف (دقیقه)				پارامتر	شرایط آزمایش	مرحله آزمایش
۰/۹۱	۱/۱۶	۲/۴	۳/۷	Cr ³⁺	pH=۲	مرحله اول
۷۸/۸	۷۲	۷۰	۴۰	Fe ²⁺		(تعیین pH بهینه)
۰/۵۳	۰/۷	۰/۹۴	۱/۱۴	Cr ³⁺	pH=۴	
۵۲/۳	۲۵/۷	۲۲/۷	۱۵/۵	Fe ²⁺		
۰/۲	۰/۲۷	۰/۳۵	۰/۳۶	Cr ³⁺	pH=۶	
۱۸/۸	۱۴/۶	۱۲/۴	۵/۵	Fe ²⁺		
۰/۰۵	۰/۱۷	۰/۴۲	۰/۴۴	Cr ³⁺	pH=۸	
۱۴/۹	۶/۲	۳	۱/۷	Fe ²⁺		
۲/۴	۳/۶	۷/۸۶	۱۲/۷	Cr ³⁺	۲ آمپر	مرحله دوم
۶۸	۵۷/۵	۵۷	۵۲	Fe ²⁺		(تعیین شدت جریان بهینه)
۳/۱۵	۵/۳	۸/۴	۱۴/۸	Cr ³⁺	۱ آمپر	
۷۳	۷۱	۷۰	۶۵/۵	Fe ²⁺		
۱/۱	۳/۱۶	۳/۵	۶/۲	Cr ³⁺	۳g/l	مرحله سوم
۶۶	۶۶	۵۷	۱۳/۷	Fe ²⁺		(تعیین میزان اکتروولیت بهینه)
۱/۳	۲/۵	۳/۷	۵/۸	Cr ³⁺	۲g/l	
۶۸	۶۵/۶	۶۵	۶۴	Fe ²⁺		
۱/۶	۳/۲	۴/۲	۵/۹	Cr ³⁺	۱g/l	
۷۲	۷۱/۵	۷۱	۷۰/۶	Fe ²⁺		
۰/۷	۱/۵	۲/۹	۳/۴	Cr ³⁺	۲۰۰mg/l	مرحله چهارم
۶۹	۶۸/۶	۶۷/۴	۶۵/۳	Fe ²⁺		(اعمال غلظت‌های مختلف Cr ⁺⁶)
۱/۱	۱/۸۶	۲/۸	۳/۲	Cr ³⁺	۳۰۰mg/l	
۶۸/۵	۶۵/۶	۶۰/۲	۵۰/۸	Fe ²⁺		
۱/۱۹	۱/۳	۲/۵	۴/۴	Cr ³⁺	۴۰۰mg/l	
۶۶	۶۶	۶۲/۳	۵۹/۵	Fe ²⁺		

توجه: تعیین pH بهینه در شدت جریان ۳ آمپر، میزان اکتروولیت ۴ g/l و غلظت کروم ۱۰۰ mg/l انجام شده است

جدول ۲. میانگین غلظت کروم سه ظرفیتی در پساب خروجی از سلول الکتروشیمیایی در زمان های ماند مختلف و شرایط فرآیندی مختلف برای الکتروود کربن.

غلظت خروجی کروم سه ظرفیتی و آهن محلول (میلیگرم بر لیتر) در زمان ماند مختلف (دقیقه)				پارامتر	شرایط آزمایش	مرحله آزمایش
۳/۶۷	۴/۳۳	۶/۱	۷/۲	Cr ³⁺	pH=۲	مرحله اول
۲	۲/۶	۳/۴	۳/۸	Cr ³⁺	pH=۴	(تعیین pH بهینه)
۱/۸۳	۱/۶	۲/۹	۳/۶	Cr ³⁺	pH=۶	
۱/۱۷	۱/۳۲	۲/۴۲	۲/۴۵	Cr ³⁺	pH=۸	
۸/۲	۹/۴	۱۳/۸	۱۸/۶	Cr ³⁺	۲ آمپر	مرحله دوم
۱۵/۵	۱۶/۴	۱۹/۶۵	۲۵/۷	Cr ³⁺	۱ آمپر	(تعیین شدت جریان بهینه)
۵/۳	۵/۹	۷/۷	۹/۲	Cr ³⁺	۳g/l	
۶/۳	۷/۶۳	۱۰/۵	۱۰/۶	Cr ³⁺	۲g/l	مرحله سوم
۶/۸	۸/۱۵	۸/۳	۱۰/۹	Cr ³⁺	۱g/l	(تعیین میزان اکترولیت بهینه)
۴/۱	۶/۴	۶/۶	۸/۴۳	Cr ³⁺	۲۰۰mg/l	مرحله چهارم
۴/۹	۶/۸۳	۷/۲	۹/۳	Cr ³⁺	۳۰۰mg/l	(اعمال غلظت های مختلف)
۵/۲۳	۶/۶	۷/۴۷	۸/۵	Cr ³⁺	۴۰۰mg/l	(Cr ⁺⁶)

۹۹/۸٪ برای الکتروود آهن ثبت گردید. همان طور که در نمودارهای ۱a و ۲a مشاهده می‌کنیم در pH ۸، درصد حذف و احیای کروم کمتر است که ظاهراً علت احیای کمتر کروم در این pH، کاهش تولید یون‌های H⁺ و همچنین نبود اسید سولفوریک است. در مورد استفاده از هر دو الکتروود آهن و کربن بصورت جداگانه، علت احیای بالای کروم+Cr⁶⁺ در pH اسیدی بدلیل وجود یون‌های H⁺ زیاد و همچنین اسید سولفوریک اضافه شده به فرآیند به منظور کاهش pH و تولید یون SO₄²⁻ طبق واکنش زیر است:



بحث

اثر pH بر فرایند

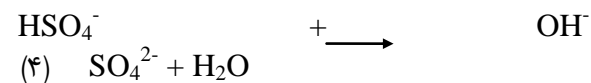
یکی از مهم‌ترین پارامترهایی مؤثر بر عملکرد فرایند الکتروشیمیایی pH است. اثر pH در حذف کروم شش ظرفیتی در pH اولیه ۲ تا ۸ با غلظت ثابت Cr⁶⁺ ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، الکترولیت ۴ گرم بر لیتر و جریان ۳ آمپر مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از این مطالعه و همچنین مطالعات دیگر انجام یافته در زمینه حذف کروم+Cr⁶⁺ نشان می‌دهد که در pH اولیه اسیدی احیای Cr⁶⁺ به Cr³⁺ تقویت می‌شود. مطابق با نمودارهای ۱a و ۲a، در pH اولیه ۲ میزان حذف و احیای Cr⁶⁺ از درصد بالایی نسبت به pHهای بالاتر از آن برخوردار است. یافته‌های مطالعات دیگر انجام‌گرفته تأییدکننده نتایج این مطالعه است (۱، ۲، ۴، ۶، ۲۱). با این وجود ناریانان و همکاران نتایج مخالفی با مطالعات اخیر به دست آوردند (۲۲). بالاترین میزان حذف Cr⁶⁺ در مطالعه حاضر در حدود

فرایند بدلیل تشکیل رسوب هیدروکسید کروم سه ظرفیتی از سیستم خارج شده و با افزایش زمان ماند کم می‌شود و بدین طریق میزان کروم کل خروجی از سیستم کاهش می‌یابد. افزایش آهن محلول در طول تمامی آزمایش‌ها، به دلیل اکسیداسیون آهن فلزی به آهن دو ظرفیتی طی فرایند الکتروشیمیایی، طبق واکنش ۵ رخ می‌دهد. آهن دو ظرفیتی در مقادیر pH بالاتر (حدود ۶) تبدیل به آهن سه ظرفیتی شده و بصورت هیدروکسید آهن (Fe(OH)₃) از پساب خروجی جدا شده و رسوب می‌کند. اثر pH بر آهن خروجی از سیستم را این چنین می‌توان توضیح داد که در آزمایش‌هایی که با pH ۲ انجام شده‌اند غلظت آهن محلول در پساب عدد بالایی را نشان داد. علت آن عدم تشکیل مناسب رسوبات Fe(OH)₃ در pH اولیه و نهایی پایین در این مرحله از آزمایش‌ها بود. همچنین دلیل دیگر بالا بودن میزان آهن در پساب در pH پایین، احتمالاً به علت پایین بودن Cr⁶⁺ در محلول است. Cr⁶⁺ باعث اکسید Fe²⁺ به Fe³⁺ شده (۶) بنابراین میزان آهن محلول در پساب خروجی را کاهش می‌دهد. همان‌طور که pH اولیه بالا در کاهش کروم کل خروجی مؤثر بود، همچنین در کاهش غلظت آهن محلول نیز تأثیر مهمی داشت.

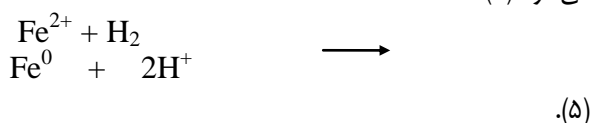
اثر شدت جریان الکتریکی بر فرایند

اثر شدت جریان الکتریکی در حذف Cr⁶⁺ در جریان ۱ تا ۳ آمپر و در غلظت ثابت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از Cr⁶⁺ ورودی، الکترولیت ۴ گرم بر لیتر و pH ثابت ۲ بررسی گردید. همان‌طور که در بخش قبل ذکر شد، بالاترین راندمان حذف برای الکترود آهن و کربن به ترتیب در حدود ۹۹/۸٪ و ۸۸/۳٪ به دست آمد. این روند افزایش راندمان با افزایش جریان الکتریکی در مطالعات دیگر نیز مشاهده می‌شود (۶، ۴، ۱). به‌عنوان مثال در مطالعه‌ای که توسط Rana و همکاران به منظور حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از الکترودهای کربن انجام گردید، در بالاترین شدت جریان (۱/۵ A h) بیشترین راندمان حذف (بیش از ۹۵٪) در تمامی pHها مشاهده گردید. مودهن و همکاران با کاربرد روش

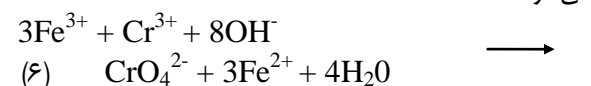
واکنش SO₄²⁻ با آب طی واکنش زیر احیای Cr³⁺ به Cr⁶⁺ در حضور این یون کاتالیز می‌شود (۱).



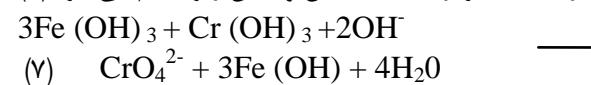
وقتی که از آهن به عنوان الکترود در سلول استفاده می‌شود آهن فلزی (Fe⁰) نیز به فرایند احیای Cr⁶⁺ کمک می‌کند. در pH کمتر از ۷/۵ آهن طبق واکنش زیر به Fe²⁺ اکسید می‌شود (۴):



آهن Fe²⁺ نیز باعث احیای Cr⁶⁺ می‌شود (۷). در pH کمتر از ۷/۵ احیای Cr⁶⁺ توسط Fe²⁺ طبق واکنش زیر انجام می‌شود:



در pH بالاتر از ۷/۵ احیا طبق واکنش زیر انجام می‌گیرد (۶):



در pH طول فرایند الکتروشیمیایی افزایش می‌یابد. افزایش pH در شرایط اسیدی (pH اولیه ۲) به مراتب کمتر از شرایط قلیایی اتفاق می‌افتد (مقادیر نشان داده نشده است). افزایش pH به‌طور کلی بدلیل تولید OH⁻ در الکترود کاتد و حضور هیدروکسیدهای فلزی تشکیل شده در آند که بطور کامل ترسیب نیافته‌اند رخ می‌دهد. OH طبق واکنش (۲) در یک سلول الکتروشیمیایی تولید می‌شود (۴).

همان‌طور که ذکر شد میزان احیای Cr⁶⁺ در pH ۲ بیشتر است ولی در مقابل، مشاهده‌ی رسوبات سفید رنگ هیدروکسید کروم (Cr(OH)₃) و رسوبات قهوه‌ای رنگ هیدروکسید آهن (Fe(OH)₃) در شرایط قلیایی نسبت به شرایط اسیدی بیشتر بود. بنابراین حذف کروم کل در pH قلیایی بیشتر از pH اسیدی اتفاق افتاد. برخی محققین از جمله Mohan و Rana نیز به این نتیجه رسیدند (۶، ۱). مقادیر Cr³⁺ و آهن محلول خروجی از سیستم برای هر دو الکترود در جدول ۱ و ۲ خلاصه شده است. Cr³⁺ در طی

در مقیاس صنعتی مشکل تصفیه و دفع لجن را ایجاد خواهد کرد، لذا افزایش کنترولیت تا حد ۴ g/l در این مطالعه با حجم کوچک پایلوت صرفاً جنبه مطالعاتی داشته و در مقیاس‌های بزرگ صنعتی بایستی به این نکته توجه زیادی را معطوف کرد. با افزایش میزان کنترولیت، غلظت Cr^{3+} و در نتیجه کروم کل در خروجی کاهش یافت. با توجه به افزایش کم pH در طول فرآیند در آزمایش‌هایی که در غلظت کنترولیت ۱ g/l انجام شد، Cr^{3+} خروجی در مورد هر دو الکتروود نسبتاً افزایش یافت. با توجه به نتایج مربوط به اثر شدت جریان بر روی تغییرات غلظت خروجی Cr^{3+} می‌توان گفت که تأثیر تغییرات کنترولیت روی آن بیشتر از تأثیر شدت جریان است.

اثر غلظت کروم ورودی

اثر غلظت ورودی Cr^{6+} در غلظت‌های ورودی ۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در غلظت کنترولیت ورودی ثابت ۴ گرم بر لیتر، جریان ثابت ۳ آمپر و pH ثابت ۲ مطالعه شد. نمودارها بطور واضح نشان می‌دهند که در غلظت‌های ورودی پایین‌تر، راندمان حذف Cr^{6+} در مقدار ماکزیمم خود قرار دارد نتایج حاصل در مطالعه حاضر با مطالعاتی که توسط محققین دیگر انجام گرفته مطابقت دارد. رانا و همکاران در تحقیقات خود نشان دادند که درصد حذف کروم در غلظت‌های ورودی پایین، حداکثر است اگرچه در pH ۲ میزان حذف را در تمامی غلظت‌های ورودی در شدت جریان پایین، بیش از ۹۸ درصد مشاهده کردند. در مطالعه حاضر نیز در مورد الکتروود آهن مقادیر حذف در تمامی غلظت‌های ورودی تقریباً مشابه یکدیگر و در حد قابل قبول می‌باشند. راندمان بالا برای الکتروود آهن احتمالاً مربوط به غلظت بالای آهن فلزی و متعاقباً آهن دوظرفیتی در محلول نسبت به زمانی باشد که از الکتروود کربن استفاده شده است.

لازم به ذکر است که اگرچه مقادیر راندمان حذف در مطالعات مختلف به دلیل شرایط متفاوت آزمایش با هم تفاوت دارد ولی علی‌رغم این تفاوت در راندمان، تغییرات راندمان حذف از روند مشابهی در اغلب این مطالعات برخوردار است. با افزایش در غلظت ورودی Cr^{6+} ، غلظت Cr^{3+} خروجی از سیستم تغییر چندانی نیافت. در این شرایط به دلیل اینکه میزان Cr^{6+} ورودی

الکتروشیمیایی در حذف کروم با استفاده از الکتروود آهن و الکتروودهای دیگر به این نتیجه رسیدند که در دانسیته جریان بالا ($2A/dm^2$) راندمان احیای Cr^{6+} نسبت به دانسیته‌های پایین‌تر تقویت می‌شود.

با توجه به نتایج بدست آمده در مطالعه حاضر و اغلب مطالعات دیگر خصوصاً مودهن و همکاران، مشاهده گردید که با افزایش شدت جریان، زمان مورد نیاز جهت تصفیه نیز کاهش می‌یابد. در شرایط آزمایش (غلظت کروم ورودی، pH و میزان کنترولیت) ثابت جهت تعیین شدت جریان بهینه، غلظت Cr^{3+} در پساب در شدت جریان ۱ آمپر عدد بالاتری نسبت به شدت جریان ۲ و ۳ آمپر نشان داد. این نتیجه برای هر دو الکتروود نشان داد که در شدت جریان پایین به دلیل این که pH در طول فرآیند کمتر افزایش می‌یابد، بنابراین میزان Cr^{3+} نیز کمتر قابل حذف بود. آهن محلول به علت وجود Cr^{6+} در شدت جریان‌های پایین‌تر و اکسیداسیون بیشتر آن به آهن سه ظرفیتی در پساب خروجی نسبت به جریان ۳ آمپر، کمتر مشاهده شد.

اثر کنترولیت بر فرآیند

کنترولیت مورد استفاده در این مطالعه کلرید سدیم (NaCl) بوده و در غلظت‌های ۱ تا ۴ گرم بر لیتر در غلظت ثابت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از Cr^{6+} ورودی، جریان ثابت ۳ آمپر و pH ثابت ۲ به سلول الکتروشیمیایی اضافه گردید و نتایج با هم مقایسه شدند. NaCl به این علت استفاده شد که یون‌های کلراید هم هدایت الکتریکی محلول را افزایش می‌دهند و هم از غیرفعال شدن سطح الکتروودها بدلیل حذف لایه‌های اکسید تشکیل شده روی سطح الکتروود جلوگیری می‌کنند. اگرچه در حضور این یون‌ها حلالیت یون‌های Cr^{3+} افزایش می‌یابد و این امر احتمالاً در کاهش راندمان حذف کروم کل تأثیر منفی می‌گذارد ولی در عین حال این اثر منفی در غلظت‌های بالاتری (بیش از ۱۰/۳۷ mM) از NaCl تأثیر بیشتری دارد و اثر آن در غلظت‌های پایین قابل اغماض است (۴).

هرچند غلظت بالایی از NaCl اضافه شده باعث افزایش در لجن تولیدی در انتهای فرایند شده و چه بسا در کاربرد این روش

پایین‌تر از مقدار بهینه نیز راندمان قابل قبولی را نسبت به الکتروود کربن از خود نشان داد بنابراین به عنوان یک الکتروود مقرون به صرفه می‌تواند در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گیرد. با در نظر گرفتن مقدار مجاز خروجی Cr^{3+} از پساب‌های صنعتی و با توجه به نتایج حاصل شده در این مطالعه می‌توان نتیجه گرفت که الکتروود آهن این مقدار استاندارد خروجی را تأمین کرده و عملکرد کلی آن بهتر از الکتروود کربن است.

تشکر و قدردانی

با توجه به اینکه اجرای این مطالعه بصورت طرح تحقیقاتی از نظر مالی از طرف معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی اصفهان حمایت گردید لذا نویسندگان مقاله از آن معاونت معاونت محترم جهت همکاری صمیمانه شان سپاس‌گذاری می‌نمایند.

بالا بود و از طرف دیگر احتمالاً مدت زمان ۶۰ دقیقه برای احیای کامل این مقدار به Cr^{3+} کافی نبود بنابراین کروم کل اغلب به شکل Cr^{6+} در پساب خروجی ظاهر شد. میزان آهن محلول موجود در پساب با افزایش غلظت کروم ورودی نسبت به غلظت‌های ورودی پایین و شرایط ثابت آزمایش برای الکتروود آهن، احتمالاً به علت افزایش اکسیداسیون Fe^0 و Fe^{2+} به Fe^{3+} در حضور Cr^{6+} ، نسبتاً کاهش یافت، ولی در هر حال نتایج حاصل از غلظت‌های ورودی مختلف تقریباً مشابه هستند.

نتیجه‌گیری

با مشاهده راندمان بالای الکتروود آهن نسبت به الکتروود کربن در حذف کروم شش ظرفیتی و در نهایت کروم کل از پساب دست‌ساز می‌توان نتیجه گرفت الکتروود آهن توان بیشتری در تصفیه پساب‌های صنعتی آلوده به کروم داشته و با توجه به اینکه در شدت جریان‌های الکتریکی و مقادیر الکترولیت

References

1. Rana P, Mohan N, Rajagopal C. Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes. *Water Research*. 2004; 38 (12): 2811-20.
2. Liu Y-X, Yuan D-X, Yan J-M, Li Q-L, Ouyang T. Electrochemical removal of chromium from aqueous solutions using electrodes of stainless steel nets coated with single wall carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials* 2011; 186 (1): 473-80.
3. Barrera-Diaz C, Palomar-Pardave M, Romero-Romo M, Martinez S. Chemical and electrochemical considerations on the removal process of hexavalent chromium from aqueous media. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003; 33 (1): 61-71.
4. Golder AK, Chanda AK, Samanta AN, Ray S. Removal of hexavalent chromium by electrochemical reduction-precipitation: Investigation of process performance and reaction stoichiometry. *Separation and Purification Technology* 2011; 76 (3): 345-50.
5. Lakshmipathiraj P, Bhaskar Raju G, Raviatul Basariya M, Parvathy S, Prabhakar S. Removal of Cr (VI) by electrochemical reduction. *Separation and Purification Technology* 2008; 60 (1): 96-102.
6. Mouedhen G, Feki M, De Petris-Wery M, Ayedi HF. Electrochemical removal of Cr (VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 168 (2-3): 983-91.
7. Mukhopadhyay B, Sundquist J, Schmitz RJ. Removal of Cr(VI) from Cr-contaminated groundwater through electrochemical addition of Fe(II). *Journal of Environmental Management* 2007; 82 (1): 66-76.
8. Aber S, Amani-Ghadim AR, Mirzajani V. Removal of Cr (VI) from polluted solutions by electrocoagulation: Modeling of experimental results using artificial neural network. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 171 (1-3): 484-90.
9. Nanseu-Njiki CP, Tchamango SR, Ngom PC, Darchen A, Ngameni E. Mercury(II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 168 (2-3): 1430-6.

10. Alizadeh T, Ganjali MR, Zare M. Application of an Hg²⁺ selective imprinted polymer as a new modifying agent for the preparation of a novel highly selective and sensitive electrochemical sensor for the determination of ultratrace mercury ions. *Analytica Chimica Acta* 2011; 689 (1): 52-9.
11. Montoya MR, Pintado S, Mellado JMR. Electrochemical reduction of imazamethabenz methyl on mercury and carbon electrodes. *Electrochimica Acta* 2010; 55 (9): 3164-70.
12. Barakat M. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* 2011; 4 (4): 361-77.
13. Almaguer-Busso G, Velasco-Martinez G, Carreno-Aguilera G, Gutierrez-Granados S, Torres-Reyes E, Alatorre-Ordaz A. A comparative study of global hexavalent chromium removal by chemical and electrochemical processes. *Electrochemistry Communications* 2009; 11 (6): 1097-100.
14. Martinez SA, Rodriguez MG, Aguilar R, Soto G. Removal of chromium hexavalent from rinsing chromating waters electrochemical reduction in a laboratory pilot plant. *Water Science and Technology* 2004; 49 (1): 115-22.
15. Martinez SA, Rodriguez MG, Barrera C. A kinetic model that describes removal of chromium VI from rinsing waters of the metal finishing industry by electrochemical processes. *Water Science and Technology* 2000; 42 (5-6): 55-61.
16. Martinez-Delgadillo SA, Rodriguez-Rosales MG, Aguilar-Lopez R, Soto-Crotes G. Performance evaluation of electrochemical reactors for the removal of Cr (VI) from wastewater. *Ingenieria Hidraulica En Mexico* 2004; 19 (4): 97-103.
17. Rodríguez R MG, Mendoza V, Puebla H, Martínez D SA. Removal of Cr (VI) from wastewaters at semi-industrial electrochemical reactors with rotating ring electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 163 (2-3): 1221-9.
18. Vasudevan S, Lakshmi J, Vanathi R. Electrochemical Coagulation for Chromium Removal: Process Optimization, Kinetics, Isotherms and Sludge Characterization. *Clean-Soil Air Water* 2010; 38 (1): 9-16.
19. Wu W, Peng J-J. Linear control of electrochemical tubular reactor system—Removal of Cr (VI) from wastewaters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2011; 42 (3): 498-505.
20. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington, DC: American Public Health Association; 1992.
21. Mahvi AH, Bazrafshan E, Mesdaghinia AR, Naseri S, Vaezi F. Chromium (Cr+6) Removal from Aqueous Environments by Electrocoagulation Process Using Aluminum Electrodes. *Journal of water and wastewater* 2007; 18(2): 28-34.
22. Vivek Narayanan N, Ganesan M. Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for the enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation. *Journal of hazardous materials* 2009; 161 (1): 575-80.

Heavy metals in industrial wastewater especially chromium (VI) are considered as the main environmental pollutants

Yaghoub Hajizadeh ¹, Mohsen Rezaei ², Yousof Poureshgh ³, Marziyeh Vahid Dastjerdi ⁴

Original Article

Abstract

Background: Heavy metals in industrial wastewater especially chromium (VI) are considered as the main environmental pollutants.

Methods: Electrochemical cell made of plexiglass with a volume of 1.95 lit was used. Iron and graphite electrodes, electricity conductor, each with dimensions of 0.1×3×10 cm (width×length×height) were designed and built. Tests were carried out in various conditions of pH, concentrations of input chromium (VI), different amounts of electrolytes, electric currents and retention times. Measurement of samples was performed using of diphenylhydrazine method.

Findings: Maximum removal efficiency for iron and carbon electrodes at about 99.8% and 88.3% was observed, respectively. The lowest among of Cr⁺³ in efficiency wastewater of system was recorded about 0.05 mg/l for Fe electrode.

Conclusion: The results showed that the operation of the electrochemical cell, efficiency removal of Cr (VI) by iron electrode in the same process conditions is more than carbon electrode. Generally, despite in this method removal efficiency of hexavalent chromium from synthetic wastewater is acceptable however consume a lot of electrical energy. Thus, electrochemical method is usable for the removal of heavy metals in industrial scale.

Keywords: Hexavalent Chromium, Industrial Wastewater, Electrochemical Treatment

Citation: Hajizadeh Y, Rezaei M, Poureshgh Y, Vahid Dastjerdi M. **Heavy metals in industrial wastewater especially chromium (VI) are considered as the main environmental pollutants.** J Health Syst Res 2014; 10(2): 362-375

Received date: 20.08.2013

Accept date: 01.03.2014

1. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran
2. MSc Student, Department of Environmental Health Engineering, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran (Corresponding Author) Email: mohsen.rezaei@bk.ru
3. PhD Student, Department of Environmental Health Engineering, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran.
4. Department of Environmental Health Engineering, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran