

تصفیه فاضلاب خشکشویی با استفاده از فرایندهای انعقاد و شناورسازی الکتریکی و الکتروفنتون

مریم یزدی^۱، بینوش امین‌زاده^{۲*}، علی تراویان^۳

۱. کارشناس ارشد مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران Maryam.yazdee@gmail.com
۲. استادیار گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران atorabi@ut.ac.ir
۳. استاد گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۲/۳/۲۰ تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۲/۲/۲

چکیده

در تحقیق حاضر عملکرد فرایندهای انعقاد و شناورسازی الکتریکی با الکترودهای آلومینیومی و آهنی و فرایندهای الکتروفنتون، در تصفیه فاضلاب خشکشویی، تحت تأثیر متغیرهای شیمیایی و الکتروشیمیایی مانند pH، آرایش و تعداد الکترودها، چگالی جریان، زمان الکترولیز و غلظت پراکسید هیدروژن بررسی شد. پایلوت مورد استفاده شامل یک راکتور به حجم مفید ۳/۶ لیتر، منبع تقدیم و الکترودهای آهن یا آلومینیوم به ابعاد $18 \times 9 \times 10$ سانتی‌متر بود. با در نظر گرفتن مصرف انرژی، بهترین نتایج حذف با الکترودهای آلومینیومی در pH بینهایه برابر با ۵، مربوط به آرایش موازی با چهار الکترود، چگالی جریان ۱۲/۸۲ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و زمان الکترولیز ۳۰ دقیقه بود. در این شرایط بازده حذف COD، فسفات و کدورت به ترتیب برابر با ۹۸/۶، ۹۲/۸ و ۸۹/۲ درصد به دست آمد. در مورد الکترود آهنی در pH طبیعی فاضلاب (pH بینهایه)، بهترین نتایج حذف COD، فسفات و کدورت به ترتیب برابر با ۶۰ و ۴۷ درصد در آرایش سری تک‌قطبی با ۴ الکترود، چگالی جریان ۴/۲۷ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و زمان الکترولیز ۳۰ دقیقه حاصل شد. در فرایندهای الکتروفنتون در مقادیر بینهایه pH، چگالی جریان، زمان الکترولیز و غلظت پراکسید هیدروژن به ترتیب برابر با ۳/۱ و ۱/۶۴ کیلووات ساعت به ازای کیلوگرم COD حذف شده (بهمنزله آلاینده اصلی)، انرژی الکتریکی مصرف شد. طبق نتایج تحقیق عملکرد هر دو فرایندهای انعقاد و شناورسازی الکتریکی با الکتروفنتون در تصفیه فاضلاب خشکشویی مناسب بود، اما فرایندهای الکتروفنتون با توجه به بازده حذف مناسب آلاینده‌ها و مصرف انرژی الکتریکی به مراتب کمتر، موفق‌تر ظاهر شد.

کلیدواژه

الکتروفنتون، انعقاد و شناورسازی الکتریکی، فاضلاب خشکشویی، COD، فسفات.

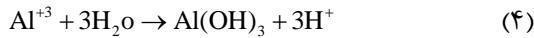
۱. سرآغاز

تخلیه می‌شوند (جانپور، ۱۳۸۸). تخلیه فاضلاب حاوی مواد شوینده در محیط‌زیست، به علت مؤلفه فسفر در دترجن‌تها، باعث وقوع پدیده مغذی شدن^۱ منابع آب پذیرنده می‌شود و در عین حال عملکرد فرایندهای انعقاد و لخته‌سازی، تهنشینی و فیلتراسیون آب در تصوفیه‌خانه‌ها را با مشکل مواجه می‌کند (Kneeper, et al., 2000). روش‌های متعارف تصوفیه مانند انعقاد شیمیایی،

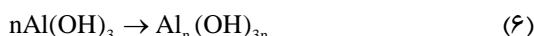
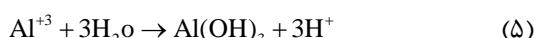
در سال‌های اخیر به علت افزایش جمعیت کشور، پیشرفت زندگی و ارتقای سطح بهداشت فردی و عمومی مردم، استفاده از مواد شوینده و پاک‌کننده افزایش یافته است. فاضلاب حاوی این مواد بهمنزله اصلی ترین منابع آلاینده محیط‌زیست، به صورت عمده از واحدهای خشکشویی سراسر کشور به سیستم فاضلاب شهری یا چاههای جذبی



در محلول:



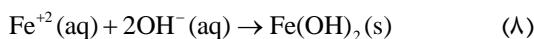
در مقادیر pH مناسب کاتیون‌های مونومریک Al^{+3} تولیدشده در آند، ابتدا به Al(OH)_3 تبدیل، سپس به پلی‌هیدروکسیدهایی به فرم $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ تبدیل می‌شوند (Mollah, et al., 2001).



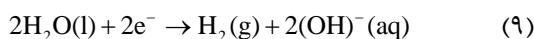
آهن طی اکسیداسیون در سل الکتروشیمیایی ترکیبات هیدروکسید آهن به فرم $\text{Fe}(\text{OH})_n$ را تولید می‌کند. در این ترکیب n می‌تواند برابر ۲ یا ۳ باشد. مکانیزم‌های زیر برای تولید هیدروکسید آهن طی فرایند انعقاد الکتریکی ارائه شده‌اند (Mollah, et al., 2001):

- مکانیزم اول

در آند:



در کاتد:

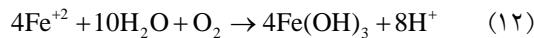
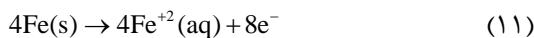


واکنش کلی:

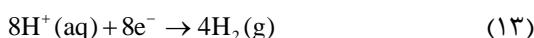


- مکانیزم دوم

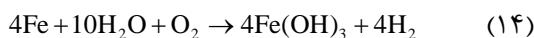
در آند:



در کاتد:



واکنش کلی:



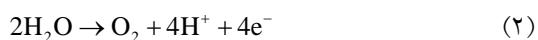
در سال‌های اخیر روش‌های اکسیداسیون پیشرفت‌های زیاده فتوون به طور وسیعی برای تصفیه فاضلاب به ویژه در مواردی که گونه‌های آلاینده از طریق فرایندهای فیزیکی-شیمیایی و بیولوژیکی به سختی حذف می‌شوند،

شناورسازی، اکسیداسیون شیمیایی، جذب یا ترکیبی از این فرایندها برای تصفیه فاضلاب خشکشویی تجربه شده‌اند، اما استفاده از یک روش ساده، ارزان، سازگار با محیط‌زیست و با کارایی مؤثر الزامی است (Wang, et al., 2009).

امروزه روش انعقاد و شناورسازی الکتریکی با دارابودن ویژگی‌های لازم به مثابة جایگزین مناسب روش‌های متداول تصوفیه، استفاده می‌شود (Jiatuan, et al., 2003).

در روش انعقاد و شناورسازی الکتریکی به علت اعمال جریان الکتریکی به آندهای قربانی، آند دچار خوردگی می‌شود و هیدروکسیدهای فلزی منعقدکننده (مانند آلومینیوم هیدروکسید) را در محلول تولید می‌کند. این منعقدکننده‌ها به علت دارابودن سطح زیاد باعث جذب سریع ترکیبات آلی محلول و گیرانداختن ذرات کلوئیدی می‌شوند. در نهایت لخته‌های تشکیل شده از طریق رسوب‌گذاری یا شناورسازی به راحتی از محلول آبی حذف می‌شوند. از طرفی گاز هیدروژن تولید شده در کاتد، که به شکل حباب‌های ریز ظاهر می‌شود، به ذرات معلق می‌چسبد و آنها را به سمت بالای سلول الکتروشیمیایی Lawrence, et al., 2007; Wang, et al., 2009) کاهش COD در فرایند انعقاد و شناورسازی الکتریکی به علت حذف ذرات معلق و رسوب‌گذاری COD محلول از طریق مکانیزم‌های انعقاد الکتریکی، شناورسازی الکتریکی، اکسیداسیون مستقیم آندی، اکسیداسیون غیرمستقیم از طریق یون‌های کلرید، جذب از طریق به تله‌انداختن فیزیکی یا جذب الکترواستاتیک است (Farhadi, et al., 2012). واکنش‌های الکتروشیمیایی در صورت استفاده از الکتروود آلومینیوم مطابق معادلات شیمیایی زیرند (Mollah, et al., 2001)

در آند:



در کاتد:



بنابراین، همواره برای تولید میزان مناسبی از رادیکال‌های هیدروکسیل به غلظت بیشتری از یون‌های فرو احتیاج است (Yuksel, et al., 2009). در پژوهش‌های گذشته فرایندهای انعقاد و شناورسازی الکتریکی و الکتروفتون در تصفیه فاضلاب‌های مختلف کارایی مؤثری را در حذف آلاینده‌ها از خود نشان داده‌اند. از روش انعقاد و شناورسازی الکتریکی برای تصفیه فاضلاب حاوی آرسنیک (Gomes, et al., 2007)، آمونیوم و فسفات (Abdel Gwad, et al., 2011)، آفتکش‌ها (Mahvi, et al., 2011)، سیانید (Mousavi, et al., 2011) و تصفیه فاضلاب خروجی از کارخانه‌های نساجی (Kobya, et al., 2003) و کارخانه تولید کاغذ و سلولز (Boroski, et al., 2003) با کارایی بالا استفاده شده است. همچنین، کارایی بالای روش الکتروفتون در تصفیه فاضلاب صنایع دارویی (Farhadi, et al., 2012)؛ حذف COD از فاضلاب خروجی از صنایع دباغی (Kurt, et al., 2007) و تصفیه فاضلاب حاوی رنگ‌های آلی مصنوعی (Martinez & Brillas, 2008) گزارش شده است.

در تحقیق حاضر عملکرد فرایندهای انعقاد و شناورسازی الکتریکی با الکترودهای آهن و آلومینیومی و الکتروفتون برای تصفیه فاضلاب خشکشویی مقایسه شده است. اثر متغیرهای شیمیایی و الکتروشیمیایی مؤثر در هر دو فرایند مانند pH، تعداد و آرایش الکترودها، زمان الکترولیز، چگالی جریان و غلظت پراکسید هیدروژن اضافه شده بررسی شد و با در نظر گرفتن ملاحظات انرژی مقادیر بهینه آن‌ها برای رسیدن به بالاترین بازده حذف همزمان COD، فسفات و کدورت به دست آمد.

۲. مواد و روش بورسی

شکل ۱ شماتیک پایلوت مورد استفاده برای انجام آزمایش‌های ناپیوسته را نشان می‌دهد.

استفاده شده است (Farhadi, et al., 2012). فرایندهای اکسیداسیون فتون به دو صورت متعارف^۳ و الکتروشیمیایی^۴ برای سم‌زدایی ترکیبات آلی خطناک استفاده می‌شوند. کارکرد این فرایند بر اساس تولید اکسیدان قوی رادیکال هیدروکسیل ($\bullet\text{OH}$) است که با بیشتر آلاینده‌های آلی واکنش می‌دهد و آن‌ها را تخریب می‌کند (Qiang, et al., 2003; Farhadi, et al., 2012).

روش ترکیبی پراکسید هیدروژن-انعقاد الکتریکی یک روش مؤثر و ارزان است. در این روش پراکسید هیدروژن به سیستم انعقاد الکتریکی اضافه می‌شود و واکنش فتون را به وجود می‌آورد. پراکسید هیدروژن از خارج به سیستم اضافه می‌شود، در حالی که آند آهن قربانی شونده یون‌های Fe^{+2} را در محلول آزاد می‌کند. همچنین، با راهاندازی سل الکتروولیت یون‌های Fe^{+2} به صورت مداوم مجدداً در کاتد تولید می‌شوند (Yuksel, et al., 2009).

یون‌های Fe^{+2} متداول‌ترین یون‌های تولیدشده در راکتور انعقاد الکتریکی در اثر انحلال و تجزیه آهن است و در مقابل یون‌های OH^- در کاتد تولید می‌شوند. با اختلاط محلول، گونه‌های هیدروکسیدی تولید و با روش‌های جذب و رسوب‌گذاری باعث حذف آلاینده‌ها از محلول می‌شوند. پراکسید هیدروژن از طریق یون‌های Fe^{+2} در فعل و انفعالات شیمیایی در واکنش فتون قرار می‌گیرد و رادیکال‌های هیدروکسیل را، که یک اکسیدان قوی است، تولید می‌کند.

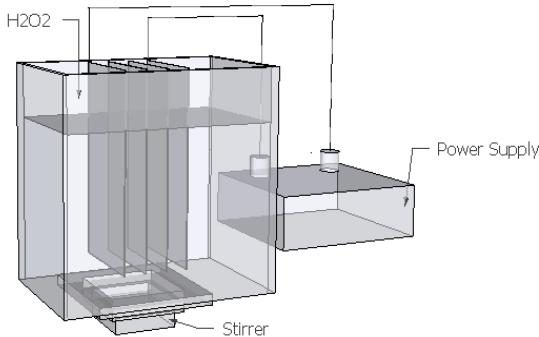


واکنش بالا با تولید مجدد یون‌های Fe^{+2} ، که از کاهش گونه‌های فریک از طریق پراکسید هیدروژن ایجاد می‌شوند، ادامه می‌یابد.



یون‌های فرو سریع‌تر از آنکه تولید شوند مصرف می‌شوند. علاوه بر این یون‌ها به سرعت از طریق رادیکال‌های هیدروکسیل با یک نرخ ثابت تخریب می‌شوند.

فاضلاب از محلول‌های یک دهم نرمال اسید سولفوریک یا سدیم هیدروکسید با درجه آزمایشگاهی استفاده می‌شد. در زمان الکترولیز درجه حرارت (با دمای اولیه 25 ± 2 درجه سانتی‌گراد) و pH کنترل نمی‌شد، اما مقادیر اولیه و نهایی آن‌ها اندازه‌گیری می‌شدند. با دستگاه pH متر مدل 691 ساخت شرکت Metrohm اندازه‌گیری pH نمونه‌ها و با اسپکتروفوتومتر DR5000 ساخت شرکت HACH و COD و FOTONIC SENSION 378 ساخت شرکت HACH طریق دستگاه اندازه‌گیری شد. کدورت آن‌ها نیز با استفاده از دستگاه کدورت‌سنج قابل حمل HI 93703 ساخت شرکت HANNA Instruments آنالیز شد. کل مواد جامد محلول (TDS) و هدایت الکتریکی نمونه‌ها از طریق دستگاه 378 SensION ساخت شرکت HACH اندازه‌گیری شد. برای انجام فرایند الکتروفتوزن نیز از پراکسید هیدروژن با خلوص ۳۵ درصد و چگالی $1/13$ میلی‌گرم بر لیتر ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. طول زمان الکترولیز بسته به مرحله تحقیق متغیر بود، اما زمان تنه‌شینی فاضلاب تصویف شده برای تمامی مراحل ثابت و برابر با یک ساعت در نظر گرفته شد.



شکل ۱. شماتیک پایلوت استفاده شده در تحقیق

پایلوت شامل راکتور انعقاد الکتریکی از جنس پلکسی‌گلس با ابعاد $20 \times 12 \times 20$ سانتی‌متر و حجم مفید $3/6$ لیتر، منبع تغذیه مستقیم با دامنه ولتاژ -60 - 0 ولت و جریان 5 - 0 آمپر و الکترودهای قربانی از جنس آهن و آلومینیوم و در ابعاد $18 \times 9 \times 0/1$ سانتی‌متر با سطح مؤثر 117 سانتی‌متر مربع و فاصله داخلی 2 سانتی‌متر بود. برای اختلاط بهتر محاویات راکتور، پایلوت به یک همزن مغناطیسی مججه بود.

فاضلاب مورد آزمایش به صورت روزانه از خروجی فاضلاب یک واحد خشکشویی واقع در خیابان طالقانی تهران جمع‌آوری می‌شد. جدول ۱ مشخصات شیمیایی فاضلاب مورد آزمایش را نشان می‌دهد. برای تنظیم pH

جدول ۱. مشخصات فاضلاب خشکشویی استفاده شده در آزمایش‌ها

میانگین	گستره تغییرات	متغیرها
۷/۹	۶/۶۲ - ۹/۰۹	pH
۶۷۶	۳۸۲ - ۱۱۰۴	اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (mg/lit)
۵۰/۷	۲۵/۵ - ۹۷	فسفات (PO ₄ -P) (mg/lit)
۱۳۴	۵۶ - ۲۴۰	کدورت (FTU)
۱۰۰۳	۴۲۴ - ۱۵۰۶	هدایت الکتریکی (μS/cm)
۴۹۵	۲۱۲ - ۷۵۳	کل جامدات محلول (mg/lit)

(2002). در فرایند انعقاد و شناورسازی الکتریکی با الکترودهای آهن و آلومینیوم آزمایش‌ها در گستره pH از ۴ تا ۱۰ انجام شدند. شکل ۲ اثر pH اولیه بر تغییرات حذف COD در این فرایند را برای هر دو الکترود نشان می‌دهد. مطابق شکل ۲ در مورد الکترود آهن، با افزایش pH از ۴ تا ۷ (pH خشی)، بازده حذف COD در حدود ۱۰ درصد زیاد شد و به

۳. نتایج

۱.۳. فرایند انعقاد و شناورسازی الکتریکی

۲.۳. اثر pH

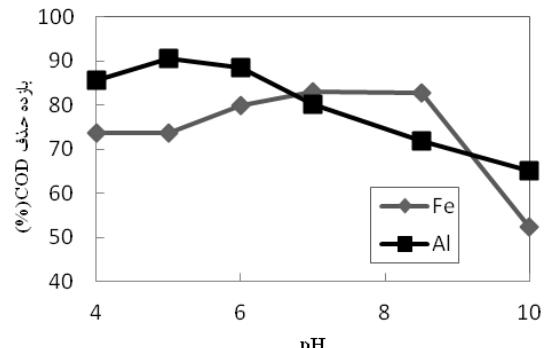
اثر مثبت تنظیم pH فاضلاب در افزایش کارایی فرایند انعقاد و شناورسازی الکتریکی به دفعات گزارش شده است (Jiantuan, et al., 2004; Wang, et al., 2009; Holt, et al., 2009).

شده که این ترکیب موجب کاهش بازده حذف COD می شود (Wang, et al., 2009; Mollah, et al., 2001). در پژوهشی که وانگ و همکاران روی فاضلاب خشکشویی با الکترودهای آلومینیومی انجام دادند بهترین بازده حذف COD در pH ۵/۱ به دست آمد (Wang, et al., 2009).

۳.۰.۳ اثر آرایش و تعداد الکترودها

تعداد و آرایش الکترودها از عوامل مؤثر در عملکرد فرایند انعقاد و شناورسازی الکتریکی است (Wang, et al., 2009; Mollah, et al., 2001). در این رابطه یک سری آزمایش با آرایش های مختلف الکترودها (موازی، سری تکقطبی و سری دوقطبی) و با تعداد متفاوت آنها (۲ تا ۶ الکترود) انجام شد. pH بهینه مورد استفاده در این مرحله برای الکترود آهنی، pH طبیعی فاضلاب (حدود خشی) است. برای الکترود آلومینیومی مقدار این پارامتر برابر با ۵ تنظیم شد. انتخاب آرایش بهینه برای ادامه آزمایش ها بر اساس میزان بازده حذف همزمان COD، فسفات، کدورت و ملاحظات انرژی بود. شکل های ۳ و ۴ به ترتیب مقادیر بازده حذف آلاینده ها را در شرایط مختلف عملیاتی برای الکترودهای آهن و آلومینیوم نشان می دهند. با توجه به شکل ۳، در مورد الکترود آهن آرایش سری تکقطبی نتایج بهتری را در میزان بازده حذف COD و کدورت نسبت به آرایش موازی (به ترتیب با افزایش ۱۱ و ۳۳ درصد بازده) از خود نشان داد. از طرفی با افزایش تعداد الکترود از ۲ به ۴، بازده حذف آلاینده ها زیاد شد، اما اختلاف چندانی میان نتایج ۴ و ۶ الکترود وجود نداشت. بنابراین، ۴ الکترود آهنی با آرایش سری تکقطبی بهمنزله حالت بهینه انتخاب شد. در این آرایش بازده حذف COD، فسفات و کدورت به ترتیب برابر با ۷۰/۸، ۷۰/۵ و ۶۷/۵ درصد به دست آمد. مطابق شکل ۴ برای الکترود آلومینیوم در تمامی آرایش ها بیش از ۹۵ درصد حذف فسفات به وقوع پیوست. برای کدورت نتایج حذف در بازه ۷۲-۸۵ درصد

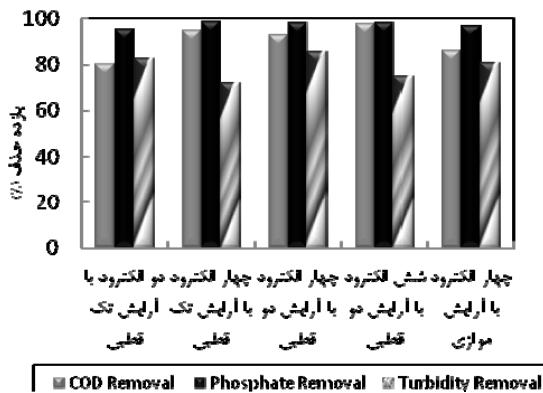
حداکثر مقدار خود، برابر با ۸۲/۱ درصد رسید. اما با افزایش pH، بازده حذف COD کاهش یافت. فرهادی و همکاران نیز در حذف COD فاضلاب صنایع دارویی با استفاده از الکترودهای آهنی، در pH خشی به بالاترین درصد Farhadi, et al., (حدود ۴۲ درصد) رسیدند (2012). یون Fe^{3+} ناشی از اکسایش Fe^{2+} تولید شده در آند آهنی، تحت شرایط اسیدی ترکیبات هیدراته Fe(OH)^{2+} و Fe(OH)^+ و Fe(OH)_3 را به وجود می آورد. در صورتی که این یون، در شرایطی که حالت قلیایی برقرار باشد، باعث تشکیل ترکیبات Fe(OH)^- و Fe(OH)_4^- شود، این ترکیبات به دلیل دارابودن شارژ منفی اثر معکوسی در عملکرد فرایند دارند (Mollah, et al., 2001).



شکل ۲. اثر pH فاضلاب در بازده حذف COD در فرایند انعقاد و شناورسازی الکتریکی (زمان الکترولیز ۳۰ دقیقه و چگالی جریان ۸/۵۴ میلی آمپر بر سانتی متر مربع)

در مورد الکترود آلومینیوم، میزان pH بهینه برای رسیدن به حداکثر درصد حذف COD (حدود ۹۰/۷ درصد)، تا حدود ۵ تنظیم شد. با افزایش pH، بازده حذف COD به صورت محسوسی کاهش یافت. این روند کاهش بازده، در pH های کمتر از ۵ نیز مشاهده شد. یون Al^{3+} در بازه pH های بین ۵ تا ۹ هیدرولیز و پلیمریزه می شود. ترکیبات منعقدکننده مؤثر Al(OH)^{2+} , Al(OH)_3 , $\text{Al}_2(\text{OH})_5^{4+}$ و $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$ حاصل این واکنش ها به COD می روند که با تولید بسیار باعث حذف فاضلاب می شوند. کاهش بازده حذف COD در pH های کم، به علت غالب بودن حضور یون های Al^{3+} آپوشیده است، از طرفی افزایش pH باعث تولید ترکیب Al(OH)_4^- می شود.

خصوص فسفات جنس الکترود تأثیری در میزان بازده حذف (بالای ۹۵ درصد در تمامی آرایش‌ها) از خود نشان نداد. فاضلاب خروجی از آزمایش با الکترودهای آلومینیومی شفاف و بدون رنگ بوده است، در حالی که فاضلاب تصفیه شده با الکترودهای آهنی به علت یون‌های Fe^{+2} و Fe^{+3} دارای رنگ بود. از روش انعقاد الکتریکی با دو جنس الکترود آلومینیوم و آهن (۵ الکترود با آرایش سری دوقطبی) در حذف آلاینده‌ها از فاضلاب رستوران استفاده کردند. در تحقیق چن و همکاران بیش از ۹۰ درصد از آلاینده‌های فاضلاب رستوران با استفاده از الکترودهای آهن و آلومینیوم حذف شد و در کاهش غلظت COD، الکترودهای آلومینیومی و آهنی عملکرد مشابهی از خود نشان دادند (Chen, et al. 2000).

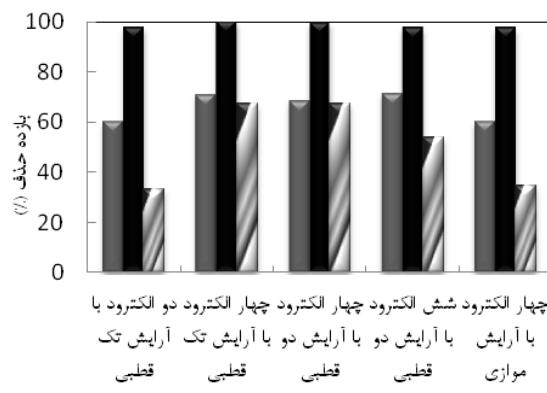


شکل ۴. اثر آرایش و تعداد الکترود آلومینیوم در کارایی حذف COD، فسفات و کدورت در فرایند انعقاد و شناورسازی الکتریکی pH ۸/۵۴ میلیآمپر بر سانتی‌متر مربع و زمان ۳۰ دقیقه الکتروولیز

زیاد می‌کند. از طرفی با افزایش چگالی جریان حباب‌های بیشتر و ریزتری تولید می‌شود که در مقایسه با حباب‌های بزرگ‌تر سطح مؤثر و زمان ماند بیشتری دارند و در حذف آلاینده‌ها مؤثرتر عمل می‌کنند (Malakootian & Yousefi, 2009). نرخ تولید بیشتر حباب‌های آزادشده در کاتد به اختلاط بهتر فاضلاب و رشد بیشتر لخته‌های تهشیش منجر و در نهایت باعث افزایش جذب آلاینده‌ها به لخته‌ها می‌شود (Moussavi, et al., 2011). به دست آوردن مقدار

قرار گرفت و در این بین عملکرد آرایش موازی با ۸۰/۵ درصد بازده حذف در مقایسه با میزان حداقل بازده حذف کدورت (۸۵ درصد)، رضایت‌بخش بود. در مورد COD بازده حذف آلاینده‌ها در آرایش‌های سری (با حداقل ۴ الکترود) در مقایسه با آرایش‌های موازی با افزایش ۸ درصدی همراه بود، اما این ازدیاد به بهای مصرف چندین برابر انژری (حدود ۵ تا ۶ برابر) به دست آمد. از این رو آرایش موازی با ۴ الکترود به منزله آرایش بهینه برای صفحات آلومینیومی انتخاب شد. در این آرایش بازده حذف COD، فسفات و کدورت به ترتیب به ۹۶/۶، ۸۵/۹ و ۸۰/۵ درصد رسید.

در مقایسه جنس الکترود، بازده حذف COD و کدورت در هر پنج آرایش برای الکترودهای آلومینیومی حدود ۲۰ درصد بالاتر از الکترودهای آهنی بود. در

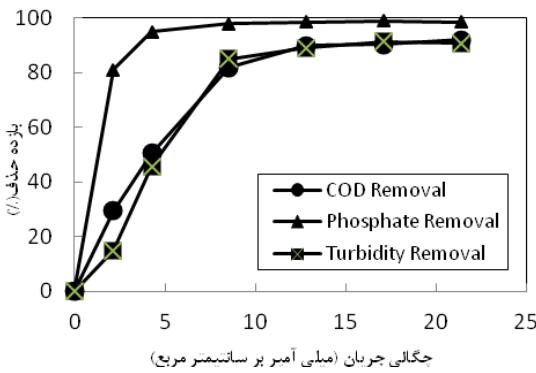


شکل ۳. اثر آرایش و تعداد الکترود آهن در کارایی حذف COD، فسفات و کدورت در فرایند انعقاد و شناورسازی الکتریکی pH ۸/۵۴ میلیآمپر بر سانتی‌متر مربع و زمان ۳۰ دقیقه الکتروولیز

۴.۳. اثر چگالی جریان

شکل‌های ۵ و ۶ نتایج بازده حذف COD، فسفات و کدورت را در چگالی جریان صفر تا ۲۱/۳۶ میلیآمپر بر سانتی‌متر مربع (معادل با جریان صفر الی ۲/۵ آمپر)، برای الکترودهای آهن و آلومینیوم نمایش می‌دهند. با افزایش چگالی جریان مقدار فلز اکسیدشده افزایش می‌یابد. این افزایش به تولید لخته‌های هیدروکسیدی منعقد کننده با میزان جذب بالا منجر می‌شود و بازده حذف آلاینده‌ها را

چگالی جریان بهینه انتخاب شد. مطابق شکل ۶ هنگام استفاده از الکترودهای آلومینیومی تقریباً در تمام مقادیر چگالی جریان بازده حذف فسفات با دامنه ۹۸/۹-۸۱ درصد قابل قبول بود. در صورتی که در مورد COD و کدورت تا چگالی جریان ۴/۲۷ میلی آمپر بر سانتی متر مربع (معادل نیم آمپر) بازده حذف نسبتاً پایین بود. با افزایش چگالی جریان از ۴/۲۷ تا ۱۲/۸۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، بازده حذف COD از ۵۰/۵ به ۹۰ درصد و بازده حذف کدورت از ۴۵/۷ به ۸۹/۲ درصد رسید. با وجود این به علت ملاحظات مصرف انرژی و افزایش ناچیز بازده حذف این آلاینده‌ها در چگالی‌های جریان بالاتر از ۱۲/۸۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع (معادل ۱/۵ آمپر)، این چگالی جریان به مثابه مقدار بهینه تعیین شد.

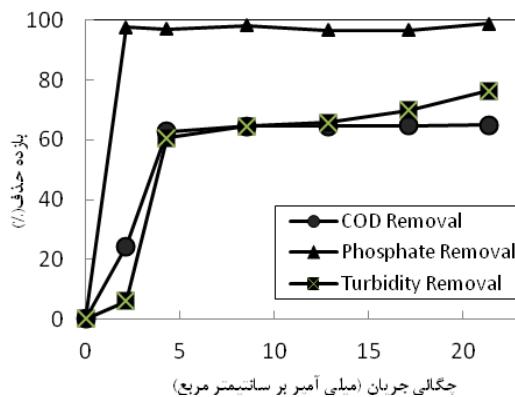


شکل ۶. اثر چگالی جریان بر بازده حذف COD، فسفات و کدورت در فرایند انعقاد و شناورسازی الکتریکی با الکترودهای آلومینیومی

نہ تنها غلظت Fe^{3+} محلول را کاهش می‌دهد و مانع واکنش بین Fe^{3+} و H_2O_2 می‌شود، بلکه به علت اندودکردن اندک سطح الکترود از احیای Fe^{2+} نیز جلوگیری به عمل می‌آورد. در شرایط اسیدی Fe^{3+} می‌تواند هیدراته شود و ترکیباتی مانند Fe(OH)^{2+} $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{4+}$ و $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ را در سیستم انعقاد الکتریکی به وجود آورد. ترکیبات یونی مانند $\text{Fe}(\text{OH})^4^-$ و $\text{Fe}(\text{OH})^6^-$ در محیط قلیایی به وجود می‌آیند. در یک محلول حاوی Fe^{3+} هموژن و در شرایط اسیدی واکنش‌های عمده هیدرولیزی به شرح زیرند:

بهینه چگالی جریان در فرایند انعقاد و شناورسازی الکتریکی اهمیت زیادی دارد، زیرا با اعمال جریان الکتریکی زیادی به سلول الکتروشیمیایی مقادیر زیادی از انرژی الکتریکی از طریق افزایش دمای فاضلاب هدر می‌رود (Lawrence, et al., 2007).

برای الکترودهای آهنی (شکل ۵) بازده حذف COD، فسفات و کدورت تا چگالی جریان ۴/۲۷ میلی آمپر بر سانتی متر مربع (معادل ۰/۵ آمپر) به صورت قابل ملاحظه‌ای رشد داشت و به ترتیب به میزان ۶۲/۸، ۹۷ و ۶۰/۶۷ درصد رسید. در چگالی‌های جریان بالاتر بازده حذف آلاینده‌ها تقریباً ثابت ماند، اما دمای فاضلاب افزایش یافت (از ۲۷ درجه به ۴۱/۵ درجه سانتی گراد). بنابراین، چگالی جریان ۴/۲۷ میلی آمپر بر سانتی متر مربع بهمنزله



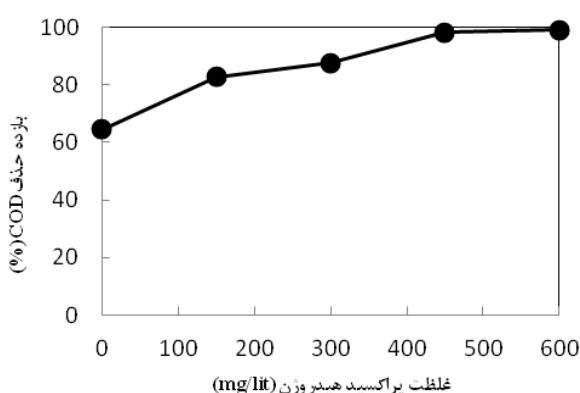
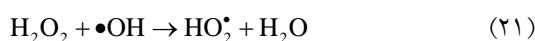
شکل ۵. اثر چگالی جریان بر بازده حذف COD، فسفات و کدورت در فرایند انعقاد و شناورسازی الکتریکی با الکترودهای آهنی

۴. فرایند الکترووفتون

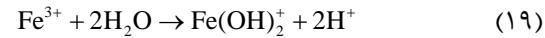
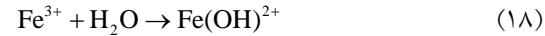
4.1. اثر pH

برای بررسی اثر pH در عملکرد فرایند الکترووفتون، یک سری آزمایش در pHهای اولیه بین ۲ تا ۹ انجام شد که نتایج آن در شکل ۷ نشان داده شده است. مطابق شکل ۷، حداقل بازده حذف COD (۷۹/۳ درصد) در pH حدود ۳ به دست آمد که با تحقیقات قبلی در این مورد مطابقت دارد (Farhadi, et al., 2012; Zhao, et al., 2012). در pHهای بالاتر یون‌های Fe^{3+} شروع به رسوب کردن به شکل جامد بلوری و بسی شکل ۳ Fe(OH)_3 می‌کنند. تشکیل

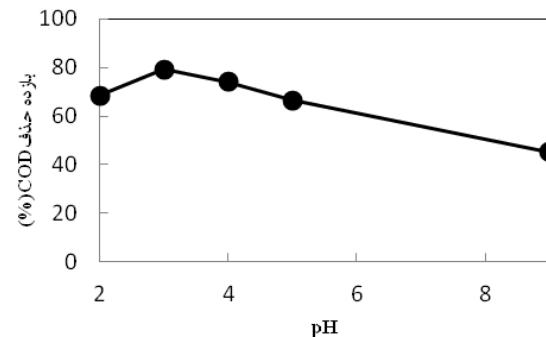
فتون و انعقاد الکتریکی قرار می‌گیرد. پراکسید هیدروژن اضافه شده به فاضلاب باعث تولید رادیکال هیدروکسیل در محلول و موجب پیشرفت فرایند تصفیه می‌شود، از طرفی با توجه به واکنش ۲۱ غلظت بالای پراکسید هیدروژن رادیکال هیدروکسیل را مصرف می‌کند و باعث کاهش غلظت آن در محلول می‌شود. شکل ۸ اثر غلظت پراکسید هیدروژن در بازده حذف COD در فرایند الکتروفتوتان را در شرایط آزمایش نشان می‌دهد. مطابق شکل با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از صفر تا ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازده حذف COD از ۶۴/۵ به ۸۲/۶ درصد رسید. بیشترکردن غلظت اولیه پراکسید هیدروژن تا ۲ برابر (۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) تنها ۵ درصد بازده حذف COD را بالا برده که از لحاظ اقتصادی مقرر نبود. از این رو مقدار بهینه غلظت پراکسید هیدروژن برای ادامه آزمایش‌ها ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شد. فرهادی و همکاران از فرایند الکتروفتوتان برای تصفیه پساب صنایع دارویی استفاده کردند و حداقل بازده حذف COD (۴۲/۲ درصد) را در زمان الکترولیز ۳۰ دقیقه، ولتاژ ۴۰ ولت و غلظت بهینه ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر پراکسید هیدروژن به دست آورden (Farhadi, et al., 2012).



شکل ۸. اثر غلظت پراکسید هیدروژن در بازده حذف COD در فرایند الکتروفتوتان (pH بهینه، زمان الکترولیز ۳۰ دقیقه و چگالی جریان ۴/۲۷ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع)



ترکیبات تشکیل شده به فرم Fe(OH)_n جامد، در $\text{pH} < 3$ و به شکل سوسپانسیون ژلاتینی در محلول حضور دارند که قادرند از طریق روش‌های کمپلکس‌سازی یا جذب الکترواستاتیک همراه با انعقاد آلینده‌ها را از Farhadi, et al., 2012; Yuksel, et al., 2009 در پژوهش ژائو و همکارانش در pH ۲، ۳، ۴ و ۶/۵، فرایند الکتروفتوتان بالاترین درصد حذف COD (۶۵/۵ درصد) را در pH برابر با ۳ و زمان الکترولیز ۱۰ دقیقه داشت که با نتایج به دست آمده در این تحقیق مطابقت دارد (Zhao, et al., 2012).



شکل ۷. اثر pH فاضلاب در بازده حذف COD در فرایند الکتروفتوتان

(زمان الکترولیز ۳۰ دقیقه و چگالی جریان ۴/۲۷ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر پراکسید هیدروژن)

۴.۲.۴ اثر غلظت پراکسید هیدروژن

تعیین مقدار بهینه غلظت پراکسید هیدروژن در فرایند الکتروفتوتان به علت هزینه تهیه آن و آثار معکوسی که ممکن است بر عملکرد فرایند بگذارد، ضروری است. استفاده از غلظت کم پراکسید هیدروژن باعث کاهش بازده حذف COD می‌شود و مقادیر اضافی آن نیز تأثیر معکوس در روند فرایند می‌گذارد (Farhadi, et al., 2012). در فرایند الکتروفتوتان فاضلاب همزمان در معرض دو فرایند

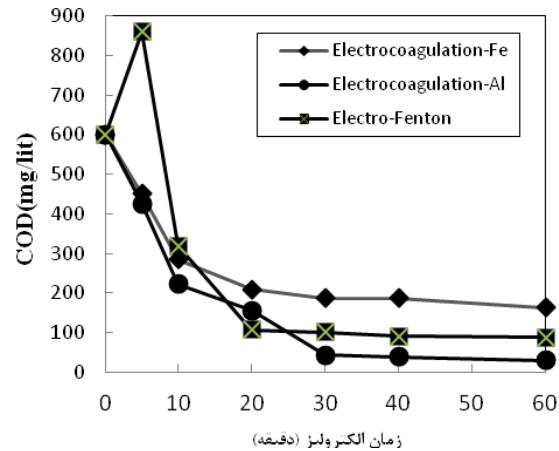
دقیقه اول تا ۸۶۰ میلی گرم بر لیتر زیاد شد که احتمالاً به علت شکسته شدن بعضی ترکیبات پیچیده فاضلاب به گونه های ساده تر بود. با طولانی تر شدن زمان الکتروولیز تا ۲۰ دقیقه غلظت COD باقیمانده تا ۱۰۶ میلی گرم بر لیتر (معادل با بازده حذف $82/3$ درصد) کاهش یافت. افزایش قابل ملاحظه بازده حذف COD در مقایسه با شرایط مشابه آن در فرایند انعقاد الکتریکی (۶۵/۱ درصد در زمان الکتروولیز ۲۰ دقیقه) تولید رادیکال هیدروکسیل و وقوع واکنش فتوتون را تأیید کرد. در زمان های الکتروولیز بیش از ۲۰ دقیقه غلظت COD باقیمانده کاهش قابل ملاحظه می نداشت. بنابراین، بهترین زمان الکتروولیز برای فرایندهای انعقاد و شناورسازی الکتریکی با الکترودهای آهن و آلومینیوم ۳۰ دقیقه و برای فرایند الکتروفتون ۲۰ دقیقه تعیین شد.

۲.۵ مصرف انرژی الکتریکی

هزینه انرژی الکتریکی مصرفی از اساسی ترین پارامترهای اقتصادی در انتخاب فرایند انعقاد الکتریکی است. میزان انرژی الکتریکی مصرفی بر حسب کیلووات ساعت مطابق با قانون ژول از رابطه زیر به دست می آید:

$$(22) \quad V \times I \times t = \text{انرژی الکتریکی مصرفی}$$

در این رابطه: V ولتاژ اعمال شده به سلول الکتروشیمیایی (ولت)، I جریان الکتریکی (آمپر) و t زمان الکتروولیز (ساعت) است (Wang, et al., 2009). در تحقیق حاضر از مصرف انرژی الکتریکی ویژه که برابر انرژی الکتریکی مصرف شده در واحد کیلو گرم بار آلاینده COD حذف شده (به عنوان آلاینده اصلی) است، به مثابة شاخص مقایسه استفاده شده است. جدول ۲ میزان انرژی الکتریکی مصرفی ویژه و بازده حذف COD را برای فرایندهای انعقاد و شناورسازی الکتریکی با آهن، آلومینیوم و الکتروفتون در شرایط بهینه هر فرایند نمایش می دهد. مطابق جدول کمترین بازده حذف (۶۹ درصد) و بیشترین مصرف انرژی ویژه ($3/4$ کیلووات ساعت به ازای COD حذف شده)



شکل ۹. اثر زمان الکتروولیز در بازده حذف COD در فرایندهای انعقاد و شناورسازی الکتریکی با الکترودهای آهن و آلومینیوم و الکتروفتون (شرایط بهینه برای هر فرایند)

۵. مقایسه فرایند انعقاد و شناورسازی الکتریکی و الکتروفتون

۱.۰ زمان الکتروولیز

شکل ۹ تغییرات غلظت COD فاضلاب تصفیه شده را بر حسب زمان الکتروولیز برای فرایندهای انعقاد و شناورسازی الکتریکی و الکتروفتون در شرایط آزمایش بهینه نشان می دهد. در فرایند انعقاد الکتریکی، افزایش زمان الکتروولیز تا ۳۰ دقیقه به کاهش قابل ملاحظه ای در غلظت COD (از ۶۰۰ تا ۴۳ و ۱۸۶ میلی گرم در لیتر به ترتیب معادل با بازده $92/8$ و 69 درصد برای الکترودهای آلومینیوم و آهن) منجر شد. در زمان های الکتروولیز بیش از ۳۰ دقیقه این روند کاهشی مشاهده نشد. به طور معمول افزایش زمان الکتروولیز به تولید بیشتر لخته های هیدروکسید فلزی با نقش منعقد کننده در محلول منجر می شود. در زمان های الکتروولیز کوتاه مدت هیچ منعقد کننده ای تشکیل نمی شود، در عین حال در زمان های الکتروولیز بلند مدت لخته های حجیمی تشکیل می شوند که به شکستن لخته های کوچک تر تمایل دارند. از طرف دیگر زمان های الکتروولیز بلند مدت به علت مصرف بیشتر انرژی الکتریکی از لحظه ای اقتصادی مقرر به صرفه نیستند (تکستان و همکاران، ۱۳۹۰).

در فرایند الکتروفتون غلظت COD باقیمانده در ۵

اگرچه بازده حذف COD در مقایسه با فرایند الکتروفتون با ۱۰/۵ درصد افزایش همراه بود (۹۲/۸ در مقابل ۸۲/۳ درصد)، این افزایش بازده به بهای ۲ برابر شدن مصرف انرژی در مقایسه با فرایند الکتروفتون به دست آمد که قطعاً این مسئله در انتخاب نهایی فرایند تأثیرگذار است.

مربوط به فرایند انعقاد و شناورسازی الکتریکی با استفاده از الکترودهای آهن بود. موقع واکنش فنتون در فرایند الکتروفتون ضمن افزایش ۱۳ درصد بازده حذف، مصرف انرژی را به کمتر از نصف کاهش داد. در عین حال در فرایند انعقاد و شناورسازی الکتریکی با الکترود آلومینیوم،

جدول ۲. مقایسه بازده حذف COD و میزان مصرف انرژی در فرایندهای انعقاد و شناورسازی الکتریکی و الکتروفتون

فرایند	بازده حذف COD (%)	COD باقیمانده (mg/lit)	انرژی الکتریکی ویژه (kWh/kg COD)
انعقاد الکتریکی با الکترود آلومینیوم	۹۲/۸	۴۳	۳/۱
انعقاد الکتریکی با الکترود آهن	۶۹	۱۸۶	۳/۴
الکتروفتون	۸۲/۳	۱۰۶	۱/۶۴

COD به ۸۲/۳ درصد (۱۳ درصد بیشتر از فرایند انعقاد و شناورسازی الکتریکی با الکترود آهنی) رسید. فرایند الکتروفتون با کاهش حدود ۵۰ درصد انرژی الکتریکی مصرفی نسبت به فرایند انعقاد و شناورسازی الکتریکی، به لحاظ مصرف انرژی نیز بسیار با صرفه‌تر عمل کرد. در انتخاب نهایی فرایند علاوه بر هزینه انرژی مصرفی، پارامترهای متعدد دیگری از جمله هزینه تهیه الکترودها و مواد شیمیایی، دفع لجن تولیدی و غیره دخیل‌اند، اما اختلاف قابل توجه انرژی مصرفی در فرایند الکتروفتون نسبت به فرایند انعقاد و شناورسازی الکتریکی، لزوم توجه بیشتر به این فرایند را در امر تصفیه یا پیش تصفیه فاضلاب‌های صنعتی ایجاد می‌کند.

یادداشت

- 1- Eutrofication
- 2- Advanced Oxidation Process
- 3- Conventional Fenton
- 4- Electrochemical Fenton

تشکر و قدردانی

انجام این تحقیق بدون امکانات آزمایشگاه دانشکده محیط‌زیست دانشگاه تهران میسر نبود. بدین وسیله از مساعدت‌های به عمل آمده تشکر و قدردانی می‌شود.

بر اساس نتایج به دست آمده فرایندهای انعقاد و شناورسازی الکتریکی و الکتروفتون فرایندهای مؤثری برای تصفیه فاضلاب خشکشویی به شمار می‌روند. با در نظر گرفتن ملاحظات انرژی، برای الکترود آلومینیوم، آرایش موازی با چگالی جریان ۱۲/۸۲ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع در pH بهینه فاضلاب و زمان الکتروولیز ۳۰ دقیقه بهترین بازده حذف COD، فسفات و کدورت به ترتیب برابر با ۹۲/۸ و ۸۹/۲ درصد را به همراه داشت. برای الکترود آهن، آرایش سری تک‌قطبی با چگالی جریان ۴/۲۷ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع در pH طبیعی فاضلاب و زمان الکتروولیز ۳۰ دقیقه توانست بازده حذف COD، فسفات و کدورت را به ترتیب به مقادیر ۶۹ و ۶۰ درصد برساند که علاوه بر بالاترین انرژی الکتریکی مصرفی ویژه نسبت به الکترود آلومینیوم بازده پایین‌تری را نیز به همراه داشت. اضافه کردن پراکسید هیدروژن به فاضلاب با غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و انجام واکنش فنتون (در حضور الکترودهای آهنی) باعث افزایش بازده حذف COD و کاهش زمان الکتروولیز شد. در فرایند الکتروفتون با همان آرایش سری تک‌قطبی و چگالی جریان ۴/۲۷ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع در pH بهینه برابر با ۳ و زمان الکتروولیز ۲۰ دقیقه، بازده حذف

منابع

- تکستان، ا.، و همکاران. ۱۳۹۰. «بررسی کارایی فرایند الکتروکواگلوبیون در حذف COD از فاضلاب ماشین لباسشویی با استفاده از الکترودهای آلومینیوم»، پنجمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط‌زیست، تهران.
- جانپور، ف. ۱۳۸۸. «بررسی امکان استفاده از فرایند انعقاد الکتریکی در تصفیه فاضلاب ماشین‌های شوینده خانگی»، علی ترابیان، غلامرضا نبی بیدهندی، پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد، مهندسی عمران- محیط‌زیست، دانشگاه تهران.
- Abdel-Gwad, S., et al. 2012. Removal of some pesticides from the simulated wastewater by electrocoagulation method using iron electrodes, Int. J. Electrochem. Sci., 7, pp. 6654-6665.
- Boroski, M., et al. 2003. The effect of operational parameters on electrocoagulation-flotation process followed by photocatalysis applied to the decontamination of water effluents from cellulose and paper factory, Journal of Hazardous Materials, 160, pp. 135-141.
- Chen, X., G., Chen, p., Yue. 2000. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, Separation and Purification Technology, 19, pp.65-76.
- Farhadi, S., B., Aminzadeh, A., Torabian. 2012. Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation, photoelectrocoagulation, peroxy- electrocoagulation and peroxy- photoelectrocoagulation processes, Journal of Hazardous Materials, 219, pp. 35-42.
- Gomes, J., et al. 2007. Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products, Journal of Hazardous Materials, 139, pp. 220-231.
- Holt, P., G., Barton, M., Wark. 2002. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, Colloids and surfaces, 211, pp. 233-248.
- Jiantuan, G., et al. 2004. New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater, Separation and Purification Technology, 36, pp. 33-39.
- Knepper, Th., D., Barcelo, P., De Voogt. 2000. Analysis and fate of surfactants in the aquatic environment, volume 40.
- Kobya, M., O., Taner, M., Bayramoglu. 2003. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes, Journal of Hazardous Materials, 100, pp. 163-178.
- Kurt, U., O., Apaydin. 2007. Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by electro-fenton process, Journal of Hazardous Materials, pp.3391-3396.
- Lawrence, K., T., Yung, K., Nazih. 2007. Advanced Physicochemical Treatment Technologies, Handbook of Environmental Engineering, volume 5.
- Mahvi, A.H., et al. 2011. Performance evaluation of a continuous bipolar electrocoagulation/electrooxidation-electroflotation (ECEO-EF) reactor designed for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater effluent, Journal of Hazardous Materials, 192, pp. 1267-1274.
- Malakootian, M., N., Yousefi. 2009. The efficiency of electrocoagulation process using aluminum electrodes in removal of hardness from water, Iran J. Environ. Health. Sci. Eng., Vol. 6, pp. 131-136.
- Martinez-Huitie, C., E., Brillas. 2008. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods, Applied Catalysis, 87, pp. 105-145.
- Mollah, M.Y., et al. 2001. Electrocoagulation (EC)- science and applications, Journal of Hazardous Materials, B84, pp. 29-41.
- Moussavi, Gh., F., Majidi, M., Farzadkia,. 2011. The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process, Desalination, 280, pp. 127-133.
- Qiang, Z., J., Chang, C., Huang. 2003. Electrochemical regeneration of Fe⁺² in fenton oxidation processes, Water Research, 37, pp.1308-1319.
- Wang, C., W., Chou, Y., Kuo. 2009. Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/ electroflotation, Journal of Hazardous Materials, 164, pp. 81-86.

Yuksel, E., A., Sengil, M., Ozacar. 2009. The removal of sodium dodecyl sulfate in synthetic wastewater by peroxy-electrocoagulation method, Chemical Engineering Journal, 152, pp. 347-353.

Zhao, X., B., Zhang, H., Liu. 2012. Transformation characteristics of refractory pollutants in plugboard wastewater by an optimal electrocoagulation and electro-fenton processes, Chemosphere, 87, pp. 631-636.