

حذف خواست اکسیژن شیمیایی (COD) فاضلاب با استفاده از روش الکتروشیمیایی

کبری رمضانی^۱، سوسن روشن ضمیر^{۱*}، محمدحسن ایکانی^۲

۱- تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، پژوهشکده سبز

۲- تهران، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده صنایع شیمیایی

پست الکترونیکی: rowshanzamir@iust.ac.ir

چکیده

اکثر فاضلاب‌های صنعتی دارای مقادیر بسیار بالایی نمک هستند. تصفیه فاضلاب‌های نمکی ساده نمی‌باشد. روش‌های زیستی برای این آب‌ها به علت بازدارندگی نمک در رشد میکروبی خیلی رضایت‌بخش نیست. اما فاضلاب‌های نمکی به علت وجود آنیون‌ها و کاتیون‌ها، هدایت بالایی دارند و لذا استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی، مناسب می‌باشد. در این تحقیق، استفاده از روش الکتروشیمیایی در تصفیه فاضلاب و پارامترهای مؤثر بر راندمان روش الکتروشیمیایی در حذف COD نظیر هدایت فاضلاب، pH و دانسیته جریان، دما و غلظت، مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

کلمات کلیدی: روش الکتروشیمیایی، خواست اکسیژن شیمیایی، فاضلاب نمکی، تصفیه فاضلاب

مقدمه

پسماندهای آلی، منبع اصلی کاهش مواد اکسیژنه آب‌ها هستند. اکسیژن محلول مهم‌ترین ضرورت سلامت اکوسیستم آبی هستند. گرچه مقدار اکسیژن محلول در نوسان است؛ اما مقادیر زیادی پسماندهای آلی زیست‌تخریب‌پذیر به دلیل فعالیت‌های صنعتی نظیر آسیاب‌های کاغذ و واحدهای فرآوری غذا وارد آب می‌شود. پسماندهای آلی از تخلیه فاضلاب‌های واحدهای تصفیه پسماندهای صنعتی و شهری، خطوط فاضلاب، مخازن عفونی و فاضلاب شهری و کشاورزی وارد توده‌های آب می‌شوند.

ضایعات زیست‌تخریب‌پذیر توسط باکتری‌ها که اکسیژن محلول در آب

را مصرف می‌کنند، تجزیه می‌شوند. وقتی مقدار ضایعات آلی از حد تحمل بیشتر شود، رشد باکتری‌ها افزایش و اکسیژن سریع‌تر از فرایندهای طبیعی کاهش می‌یابد؛ در نتیجه، یک توده آب دارای رنگ، طعم و بوی نامطبوع می‌شود.

خواست اکسیژن توسط باکتری به BOD^۱ معروف است که اندازه‌گیری معمول کیفیت آب است. علاوه بر این، بعضی از مواد کاهنده اکسیژن، واکنش‌های شیمیایی هستند که به اکسیژن بیشتر در آب نیاز دارند و موجب COD^۲ می‌شوند. مقادیر بالای BOD و COD کیفیت نامطلوب آب را نشان می‌دهند. میزان COD برای تصفیه فاضلاب‌های دارای

1. Biological Oxygen Demand
2. Chemical Oxygen Demand

فاضلاب دباغی به مقدار زیادی به نوع فرایند دباغی، مقدار آب مورد استفاده، فرایند نگهداری پوست، ظرفیت فرآوری پوست و... بستگی دارد. تصفیه فاضلاب دباغی یک مشکل مهم زیست‌محیطی و تکنولوژیکی می‌باشد. در واقع، بعد از تصفیه‌های متداول، فاضلاب‌ها هنوز محدوده‌های مورد نیاز را برای بعضی پارامترها نظیر COD، نمک‌ها، آمونیاک و سرفکتانت‌ها ندارند. روش‌های تصفیه بیولوژیک متداول برای خارج‌سازی کامل آلاینده‌های دباغی کافی نمی‌باشد. علاوه بر این، روش‌های تصفیه بیولوژیک فاضلاب‌های دارای ترکیبات سمی و پایدار به پرپود زمانی طولانی برای خارج‌سازی آلاینده‌ها نیاز دارد. سینتیک فرایندهای الکتروشیمیایی ۱۰۰ برابر سریع‌تر از فرایند اکسایش بیولوژیک است. تعداد زیادی از آلاینده‌ها نظیر نیتريت، بنزن، فنل‌ها، کلروفنل‌ها، رنگ‌ها، فرم‌آلدییدها، سیانیدها، تولوئن و الکل‌ها بطور مؤثری توسط تکنیک‌های الکتروشیمیایی خارج می‌شوند. به نظر می‌رسد که تصفیه الکتروشیمیایی یک روش خوب برای اکثر واحدهای دباغی می‌باشد. میزان انرژی مورد نیاز برای خارج‌سازی آلاینده‌ها در تصفیه فاضلاب توسط فرایند الکتروشیمیایی در جدول (۱) داده شده است [۹].

نمونه‌ای از دستگاه آزمایشگاهی برای اعمال فرایند الکتروشیمیایی بر روی نمونه‌های دباغی در شکل (۱) ارائه شده است.

مواد سمی بسیار مفید است و در خصوص پسماندهایی که با میکروارگانیسم‌ها اکسید می‌شوند، اطلاعاتی نمی‌دهد [۱].

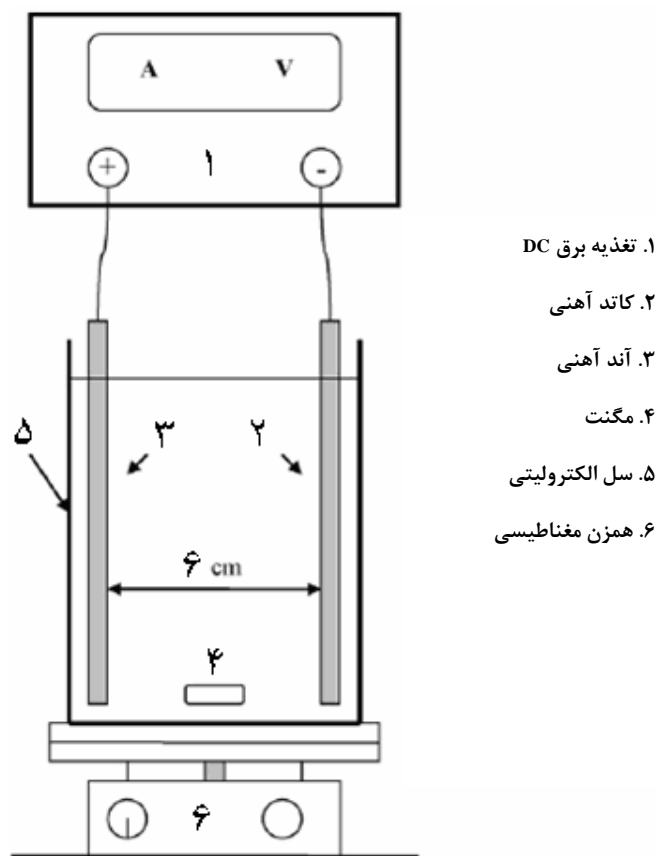
فاضلاب‌های صنعتی با توجه به منشأ آلودگی، می‌تواند شامل انواع مختلف آلودگی باشد. نظیر فاضلاب‌های روغنی، فاضلاب‌های شور، فاضلاب‌های حاوی مواد آلی و... با شناخت نوع آلودگی می‌توان روش‌های حذف آنها را بررسی کرد. روش‌های الکتروشیمیایی در بسیاری از موارد می‌تواند نسبت به روش بیولوژیکی، ارجح باشد. برای مثال، در فاضلاب‌های شور، به دلیل اثرات بازدارنده شوری زیاد روی رشد میکروارگانیسم‌ها در تصفیه فاضلاب، روش الکتروشیمیایی مناسب‌تر است [۲]. با در نظر گرفتن این حقیقت که الکترون، عامل اصلی انتقال و یک عامل پاک می‌باشد، فایده ذاتی این روش، سازش‌پذیری زیست‌محیطی آن است [۳]. در این تحقیق، تأثیر پارامترهای مختلف نظیر pH، غلظت اولیه آلودگی، دانسیته جریان، مواد افزودنی مختلف به الکترولیت، دما و جنس الکتروود بررسی شده است.

مطالعه موردی: حذف COD از واحدهای دباغی

رهاشدن فاضلاب دباغی‌ها در منابع آب طبیعی موجب افزایش آلودگی زیست‌محیطی و مخاطرات سلامتی می‌شود. مشخصات

جدول ۱- میزان انرژی واحد برای خارج‌سازی آلاینده‌ها از تصفیه فاضلاب توسط فرایند الکتروشیمیایی [۹]

نوع فاضلاب	فرایند	زمان واکنش (ساعت)	UED(kWh/kg) آلودگی حذف‌شده	درصد حذف آلودگی
فاضلاب‌های سنتزی	الکترو- شیمیایی، آند و کاتد: RuO ₂	-	۱۸۸۰	فنول (۹۹/۷٪)
فاضلاب‌های سنتزی	الکترو- شیمیایی، آند و کاتد: RuO ₂	-	۲۱۱۲	COD (۸۸/۹٪)
فاضلاب‌های پالایشگاهی	الکترو- شیمیایی، آند و کاتد: RuO ₂	-	-	COD (۷۰/۱٪)
رنگرزی نساجی	الکترو- منعقدسازی، آند: آهن، کاتد: استیل	-	۴/۷	رنگ (۷۵٪)
رنگرزی نساجی	الکترو- منعقدسازی، آند: آهن، کاتد: استیل	-	۷/۵۷	رنگ (۹۸٪)
آفت‌کش متیلن- پاراتیون در محلول آبی	الکترو- شیمیایی، آند: Pt/Ti: کاتد: SS۳۰۴	-	۸-۱۸	COD (۸۰٪)
فاضلاب رنگرزی	الکترو- منعقدسازی، آند: العاس پوشانده‌شده با بور(BBD)، کاتد: SS	۲	۱۵/۰	COD (۹۰٪)
فاضلاب رنگرزی	الکترو- منعقدسازی، آند: BBD، کاتد: SS	-	۲۰/۱	COD (۸۹٪)
فاضلاب رنگرزی	الکترو- منعقدسازی، آند و کاتد: فولاد نرم	-	۵۰	COD (۹۸٪)
فاضلاب خانگی	الکترو- شیمیایی، آند: Pt/Ti: کاتد: SS۳۰۴	۱	۱۲/۴	COD (۸۹٪)
صنعت روغن زیتون	الکترو- شیمیایی، آند: Pt/Ti	۱	۱/۳	COD (۴۱٪)
صنعت روغن زیتون	کاتد: SS۳۰۴	۱۰	۱۲/۳	COD (۹۳٪)



شکل ۱- دستگاه آزمایشگاهی برای تصفیه الکتروشیمیایی فاضلاب دباغی [۹]

می‌شود و حذف COD به میزان ۵۵٪ در pH های بین ۴ تا ۶ ملاحظه می‌گردد [۲].

در فرایند الکترولیز بنزیل الکل در آب دیونیزه مشاهده می‌شود که هدایت الکتریکی محلول با افزایش pH، افزایش می‌یابد [۴].

۲- غلظت اولیه آلودگی

نتایج تصفیه فاضلاب روغنی نشان می‌دهد که غلظت روغن، فاکتور مهمی می‌باشد. با دانسیته ثابت جریان در یک زمان مشخص، بازده حذف آلودگی با افزایش غلظت، کاهش می‌یابد. همانطور که در شکل (۳) ملاحظه می‌گردد، با افزایش غلظت روغن در فاضلاب، بازده فرایند تصفیه کاهش می‌یابد [۵].

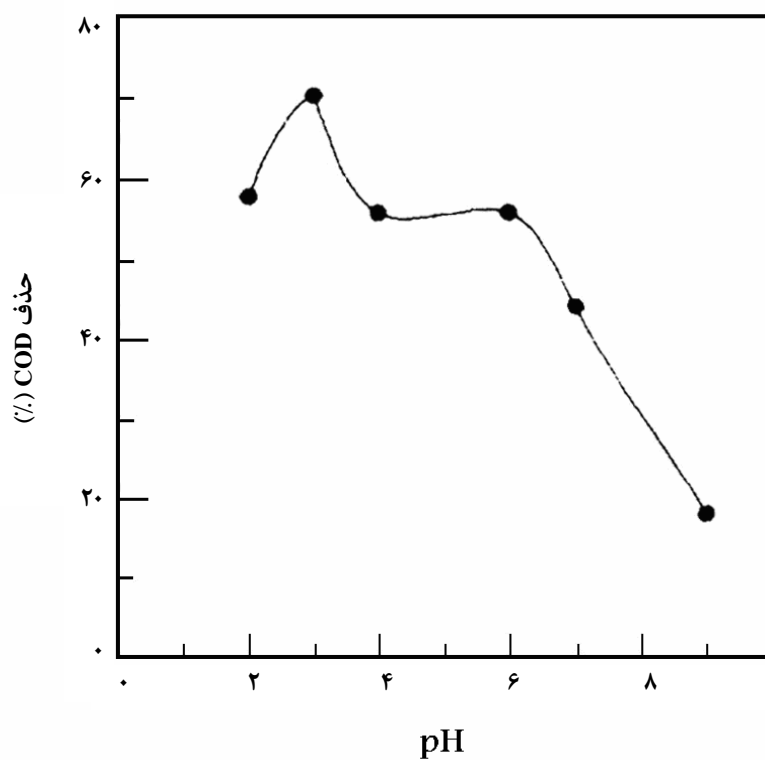
همچنین اثر میزان غلظت اولیه فنول در فاضلاب شور در شکل (۴) آورده شده است [۲].

بررسی‌های آزمایشگاهی نشان داده است که بیش از ۷۰٪ COD در pH=3 خارج می‌شود و در pH خنثی بیش از ۶۰٪ COD خارج شده است. فرایند در ۱۰ دقیقه انجام می‌شود در صورتی که فرایندهای بیولوژیک و شیمیایی بسیار طولانی هستند. از آنجا که pH اسیدی، موجب خوردگی می‌شود، pH خنثی ترجیح داده می‌شود. مصرف انرژی فرایند تصفیه الکتروشیمیایی فاضلاب دباغی ۳/۸ کیلووات ساعت به ازای هر کیلوگرم COD می‌باشد [۹].

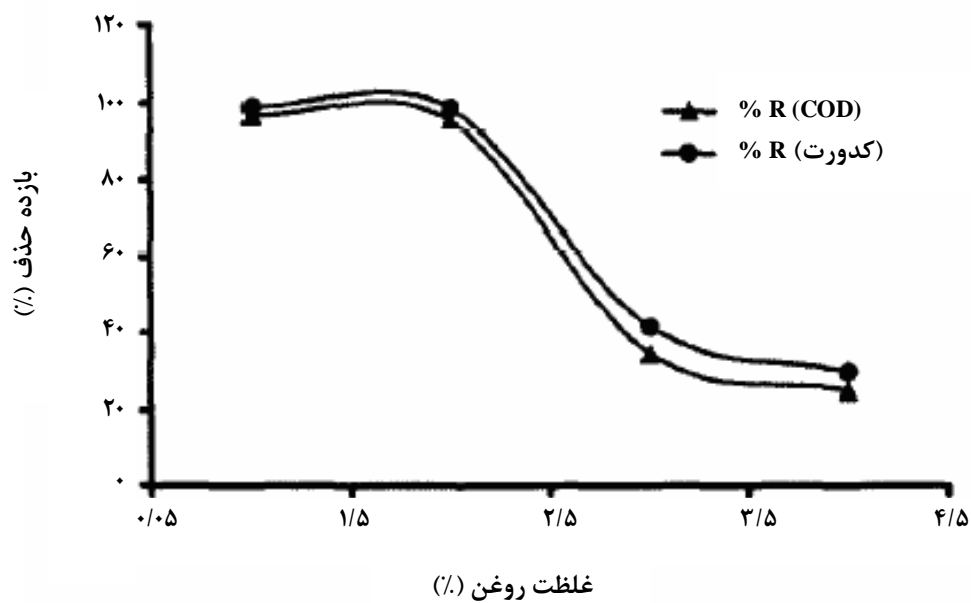
تأثیر پارامترهای مختلف بر میزان حذف COD

۱- اثر pH

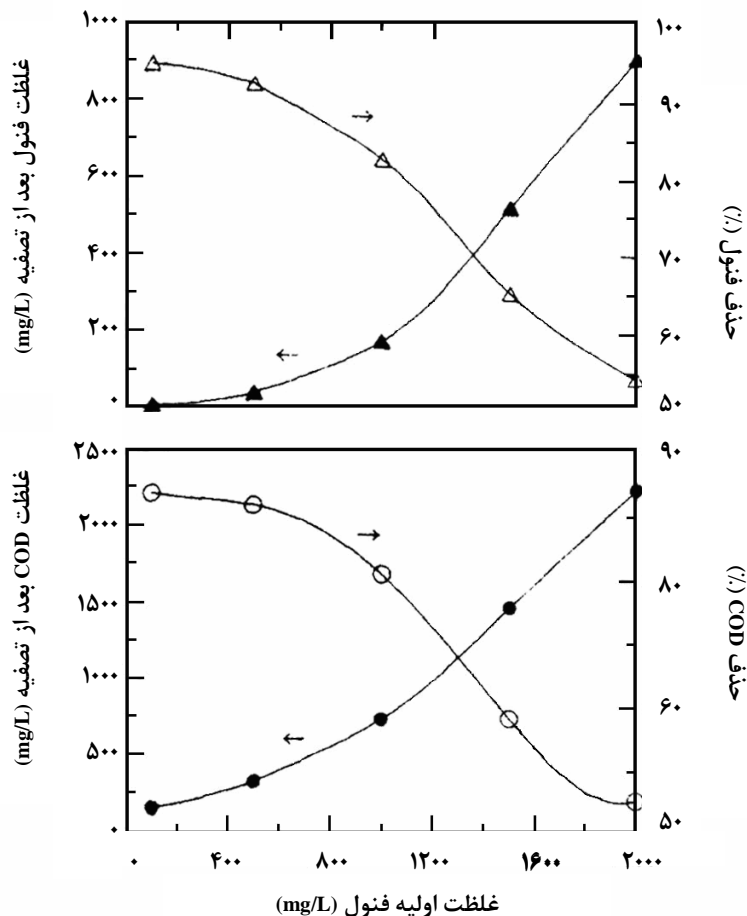
pH فاضلاب، اغلب نقش مهمی در فرایند تصفیه فاضلاب بازی می‌کند. در شکل (۲)، تأثیر pH بر میزان حذف COD، مشاهده می‌شود. همانطور که مشاهده می‌شود، یک پیک ۷۰٪ در pH حدود ۳ مشاهده



شکل ۲- میزان حذف الکتروشیمیایی COD به صورت تابعی از pH با $60 \text{ mg.l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ، $2/5 \text{ A}$ ، شوری ۱٪ [۲]



شکل ۳- اثر غلظت امولسیون روغن روی بازده حذف [۵]



شکل ۴- حذف الکتروشیمیایی COD به عنوان تابعی از غلظت اولیه فنول در H_2O_2 60 mg.l^{-1} .

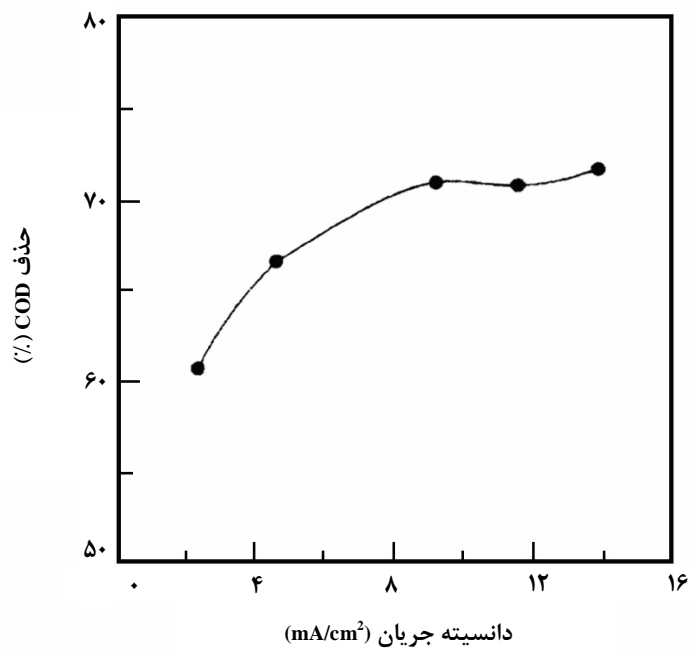
دانسیتته جریان ۲/۵A، شوری ۱٪ و pH برابر با ۳ [۲]

۳- اثر دانسیته جریان

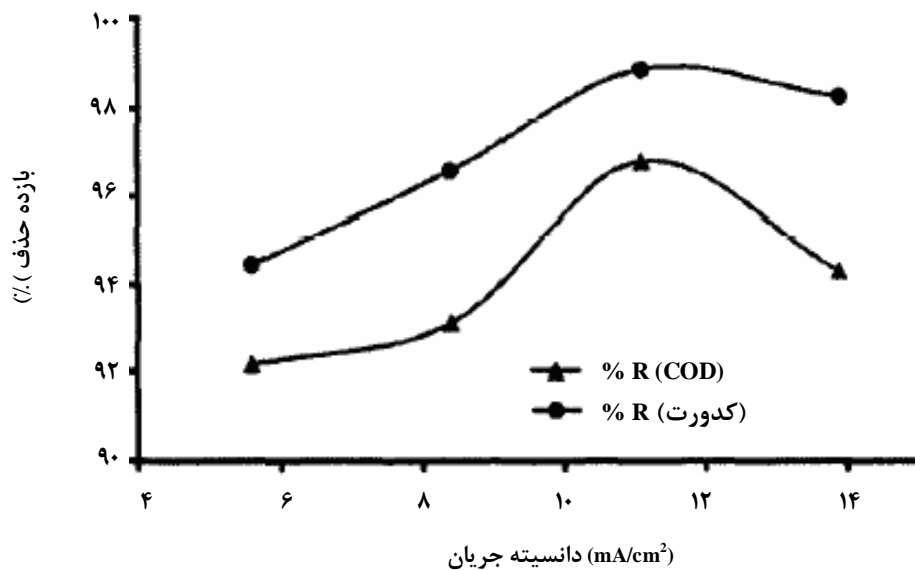
دانسیته جریان نیز بر بازده فرایند الکتروشیمیایی مؤثر است. در یک فاضلاب شور همانطور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، میزان حذف COD با افزایش دانسیته جریان، افزایش می‌یابد [۲]. در نوعی فاضلاب روغنی، همانطور که در شکل (۶) ملاحظه می‌گردد، مقدار بهینه برای دانسیته جریان وجود دارد [۵]. در نمونه دیگری از فاضلاب روغنی همانطور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، در دانسیته جریان کم، میزان حذف COD تا زمان مشخصی، بیشتر است؛ اما با گذشت زمان بازده دانسیته جریان بیشتر، بالاتر است. سرعت کم حذف COD با دانسیته جریان بالا در زمان‌های اولیه را می‌توان به وقوع واکنش‌های جانبی (نظیر آزادسازی گازهای Cl_2

O_2 و H_2) نسبت داد.

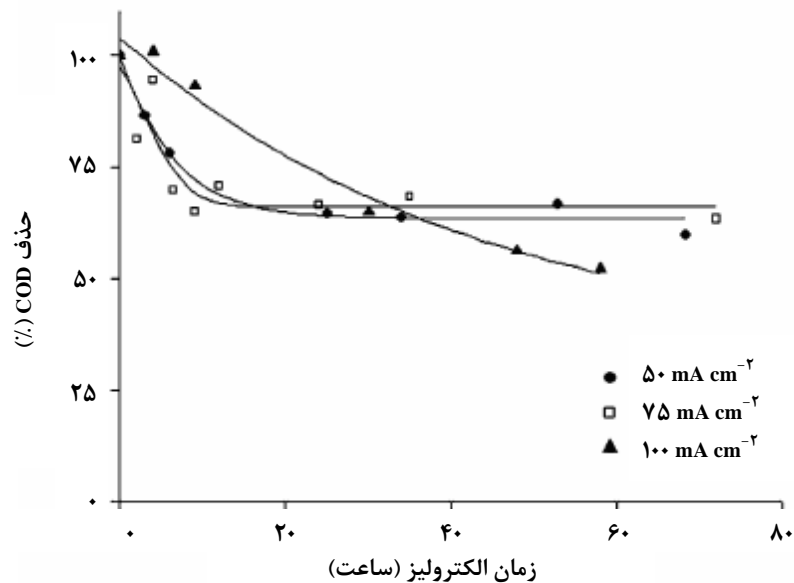
در حالت کلی، افزایش دانسیته جریان باعث افزایش بازده الکترولیز می‌شود [۷]. فرایند لخته‌سازی الکتریکی، قادر است مقادیر زیادی هیدروکربن‌ها را از فاضلاب حذف کند؛ اما سرعت حذف، وابسته به دانسیته جریان می‌باشد. زمانی که کمترین دانسیته جریان برای بیشترین غلظت آلاینده بکار رود، بازده حذف بطور خطی با زمان، افزایش می‌یابد؛ اما سرعت کم افزایش دانسیته، به این معنی است که مایع نمی‌تواند در زمان تعیین شده، تصفیه شود. اگرچه با دانسیته جریان بالا، تصفیه فاضلاب بطور مؤثر، علیرغم غلظت زیاد، انجام می‌شود [۷].



شکل ۵- حذف الکتروشیمیایی COD به عنوان تابعی از دانسیته جریان در $60 \text{ mg.l}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ ، $2/5\text{A}$ دانسیته جریان، شوری ۱٪ و pH برابر با ۳ [۲]



شکل ۶- اثر دانسیته جریان روی بازده حذف [۵]



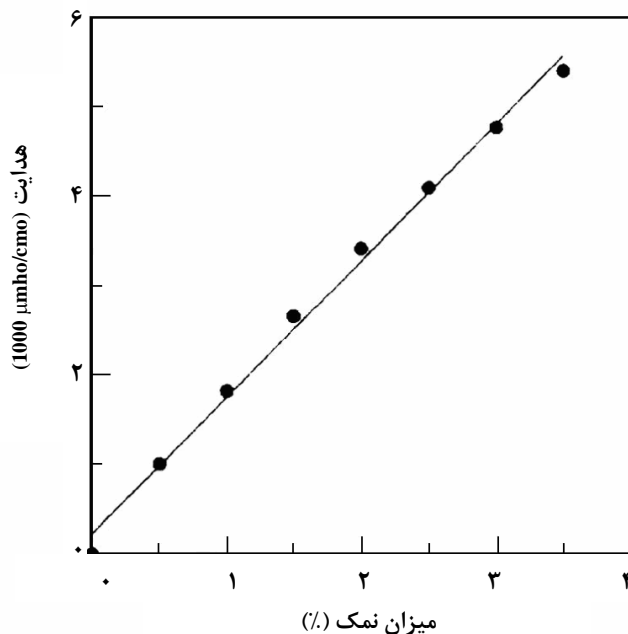
شکل ۷- اثر دانسیته جریان روی حذف COD در الکترولیز کنترل شده، غلظت نمونه (در 0/5 M H₂SO₄):

4980 mg.l⁻¹ COD (315 mg.l⁻¹ COD)، T=25°C، سطح الکترود [7] 8cm²

است، حضور نمک است. همانطور که در شکل (8) مشاهده می شود با

۴- اثر مواد افزودنی مختلف

یکی از عواملی که در تصفیه فاضلاب از طریق الکتروشیمیایی مؤثر افزایش نمک، میزان هدایت الکتریکی محلول بالاتر می رود.



شکل ۸- هدایت نمونه‌ای از فاضلاب شور به عنوان تابعی از شوری آب [۲]

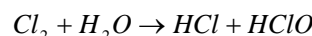
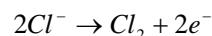
می‌شود. هدایت بالای الکترولیت پلیمری و ضخامت کم آن، منجر به افت بسیار کم ولتاژ می‌شود [۴].

هدایت الکتریکی محلول را می‌توان با اضافه کردن سدیم سولفات (Na_2SO_4)، افزایش داد. بازده فرایند الکتروشیمیایی را نیز می‌توان با اضافه کردن عوامل لخته‌ساز در فاضلاب‌های روغنی، افزایش داد. سه نوع عامل لخته‌ساز عبارتند از: یک عامل آلی (پلی اکریلیک آمید غیریونی) و دو عامل غیرآلی (فربک سولفات و آلومینیوم سولفات هیدراته). فرایندهای الکتروشیمیایی تنها در امولسیون‌های رقیق، بازده مناسبی دارد. برای رفع این نقص و افزایش بازده، فرایندهای الکتروشیمیایی را بایستی با فرایندهای شیمیایی دیگری نظیر لخته‌سازی، جفت کرد [۵].

۵- اثر دما

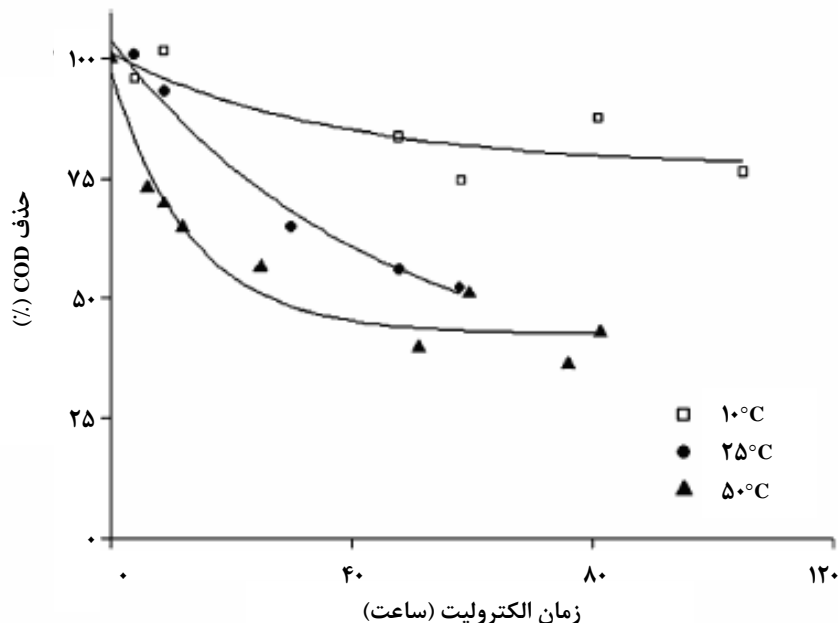
در یک فاضلاب روغنی همانطوری که در شکل (۹) نشان داده شده است، با افزایش دما، بازده حذف COD، افزایش می‌یابد.

همچنین به علت وجود یون Cl^- در محلول می‌تواند در آند احیا گردیده و تبدیل به اسیدهیپوکلرو شود که خود به‌عنوان عامل اکساینده قوی می‌باشد.



همچنین، افزودن ماده H_2O_2 به محلول، بر میزان حذف COD مؤثر است [۲].

آب‌های فرایندی با هدایت خیلی پایین در صنعت به عنوان آب‌های فوق خالص در صنایع نیمه‌هادی‌ها و دارویی کاربرد دارد. همین‌طور آب باران و آب‌های شستشو ممکن است هدایت الکتریکی پایینی داشته باشند و نتوان از روش‌های الکتروشیمیایی متداول و با ولتاژ مناسب آنها را تصفیه کرد. برای الکترولیز چنین آب‌هایی، الکترولیت پلیمری جامد SPE^۱ بکار می‌رود. در این تکنولوژی، یک لایه بسیار نازک از پلیمر جامد بین آند و کاتد ساندویچ می‌شود. جریان بین الکترودها از بین الکترولیت جامد برقرار می‌شود. بطوری که در سطح الکترودها واکنش الکتروشیمیایی بین آب و اجزای حل‌شده در آن، انجام



شکل ۹- اثر دما روی حذف COD در الکترولیز کنترل شده. غلظت نمونه (در $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$): 4980 mg.l^{-1}

(315 mg.l^{-1} COD), $T=25^\circ\text{C}$, سطح الکترودها 8 cm^2 [۶]

مراجع

- [1] Edward S. Rubin, "Introduction to Engineering & the Environment", MacGraw-Hill, (2001).
- [2] Sheng. H. Lin et al., "Salin waste water treatment by electrochemical method", Wat. Res. Vol. 32, No. 4, pages 1059-1066, (1998).
- [3] K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder "Electrochemical approach to environmental problems the process industry", Electrochimica Acta, Volume 45, Issues 15-16, Pages 2575-2594, (3 May 2000).
- [4] Alexander Kraft, Manuela Stadelmann, Maja Wünsche, Manfred Blaschke, "Electrochemical destruction of organic substances in deionized water using diamond anodes and a solid polymer electrolyte", Electrochemistry Communications, Volume 8, Issue 1, Pages 155-158, (January 2006).
- [5] N.Moulai Mostafa, M.Tir, Coupling "Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment. Optimization of the operating conditions", Desalination, Volume 161, Issue 2, Pages 115-121, (20 February 2004).
- [6] Marcos R.G. Santos, Marilia O.F. Goulart, Josealdo Tonholo, Carmem L.P.S. Zanta, "The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater", Chemosphere, Volume 64, Issue 3, Pages 393-399, (June 2006).
- [7] Manuel Carmona, Mohamed Khemis, Jean-Pierre Leclerc, François Lapique, "A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique", Chemical Engineering Science, Volume 61, Issue 4, Pages 1237-1246, (February 2006).
- [8] I. Tröster, M. Fryda, D. Herrmann, L. Schäfer, W. Hänni, A. Perret, M. Blaschke, A. Kraft, M. Stadelmann, "Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem electrodes", Diamond and Related Materials, Volume 11, Issues 3-6, Pages 640-645, (March-June 2002).
- [9] Ugur Kurt, Omer Apaydin, M. Talha Gonullu, "Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process", Journal of Hazardous Materials 143, Pages 33-40, (2007).

سه توجیه برای این افزایش بازده در دماهای بالا می‌تواند چنین باشد:

- ۱- احتمال وقوع واکنش‌هایی که منجر به آزادسازی گاز می‌شود، افزایش می‌یابد و بنابراین شناورسازی الکتریکی (به علت تشکیل حباب‌های بسیار ریز که قطرات روغن را به سطح آب می‌رسانند) بیشتر می‌شود.
- ۲- اکسیداسیون ترکیبات آلی در الکتروود ممکن است با در نظر گرفتن پارامترهای سینتیکی، افزایش یابد.
- ۳- پیوستگی ذرات سوسپانسیون ممکن است به آسانی شکسته شود. بنابراین حلالیت مواد افزایش یافته و اکسیداسیون مستقیم در سطح الکتروود، بهتر انجام شود [۶].

۶- جنس الکتروود

در بسیاری از روش‌های الکتروشیمیایی، یک آند قابل حل نظیر آهن یا آلومینیوم با یک کاتد خنثی استفاده می‌شود [۵]. در این زمینه، قابلیت تصفیه فاضلاب به روش الکتروشیمیایی به علت فقدان مواد مناسب برای الکتروود، هنوز فراگیر نشده است. الکتروودهای الماس بازده جریان تا ۱۰۰٪ دارند و پتانسیل بالایی در تصفیه فاضلاب دارا می‌باشند. بطور خاص، اضافه ولتاژ بالا قبل از شکافت ملکول‌های آب، منجر به اکسیداسیون غیرمستقیم آلاینده‌ها از طریق تولید رادیکال هیدروکسیل که مستقیماً از آب بدست می‌آید، می‌شود. با آزمایشات کاربردی صنعتی، این روش پیشرفته اکسیداسیون در تصفیه فاضلاب، بسیار مناسب بوده است [۸].

نتیجه‌گیری

در این مقاله، بررسی پارامترهای مختلف مؤثر در حذف COD به روش الکتروشیمیایی ارائه شده است. تأثیر پارامتری نظیر pH باید کاملاً روی فرایند مشخص شده و بهترین pH با توجه به نوع آلاینده فاضلاب، مشخص گردد. دانسیته جریان یکی از مهم‌ترین پارامترها می‌باشد که معمولاً با افزایش آن، میزان حذف COD، افزایش می‌یابد. افزودن مواد افزودنی به الکتروولیت راه مناسبی برای پیشبرد فرایند الکتروشیمیایی در جهت مطلوب می‌باشد و انعطاف‌پذیری و پتانسیل انجام مطالعات بیشتر در این فرایند را نشان می‌دهد. دما و جنس الکتروود نیز از پارامترهایی است که بر این فرایند مؤثر است. با تنظیم هریک از این پارامترها می‌توان بهترین عملکرد را از فرایند الکتروشیمیایی ایجاد کرد.