

کارایی فرآیند الکترواکسیداسیون در تصفیه فاضلاب کارخانه های کشمش پاک کنی شهرستان ملایر

علیرضا رحمانی^۱، سمانه شانه ساز^۲، کاظم گودینی^۳، قاسم آذریان^{۴*}

۱. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۲. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز پژوهش دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۳. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایلام، ایلام، ایران
۴. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، مرکز پژوهش دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۷/۰۵

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۴/۰۹/۲۰

چکیده

مقدمه: تولید و فرآوری کشمش در نواحی مختلف و بر اساس شرایط آب و هوایی و تکنولوژی هر منطقه، متفاوت است. به همین دلیل کمیت و کیفیت فاضلاب تولیدی از تغییرات محسوسی برخوردار می باشد. لذا در این مطالعه جهت تصفیه فاضلاب آن از یک فرآیند الکتروشیمیایی ساده و دوستدار محیط زیست استفاده گردید.

روش کار: مطالعه تجربی حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و در راکتوری با جریان منقطع و حجم مؤثر ۸۰ میلی لیتر انجام گرفت و فاضلاب یکی از کارگاه های کشمش پاک کنی ملایر با استفاده از الکترودهای دی اکسید سرب و طی فرآیند الکترواکسیداسیون مورد تصفیه قرار گرفت. جهت بررسی میزان کارایی این فرآیند در حذف مواد آلی، COD نمونه قبل و بعد از فرآیند مورد آزمایش قرار گرفت و تأثیر پارامترهای pH، شدت جریان الکتریکی و مدت زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفته و انرژی الکتریکی مصرفی اندازه گیری گردید. **یافته ها:** نتایج تحقیق نشان داد که در pH=۳، شدت جریان الکتریکی برابر با ۴۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و مدت زمان ۳۶۰ دقیقه، این روش قادر به حذف ۸۶ درصد COD بوده، به گونه ایی که افزایش شدت جریان الکتریکی و مدت زمان واکنش منجر به افزایش راندمان حذف می گردد و در شرایط بهینه میزان مصرف انرژی الکتریکی به میزان ۵/۴ کیلووات ساعت به ازای هر کیلوگرم COD می باشد.

نتیجه گیری: با توجه به بار بسیار بالای فاضلاب مورد مطالعه، این سیستم علیرغم راندمان بالا فقط می تواند به عنوان یک فرآیند پیش تصفیه بکار گرفته شود و پساب حاصل نیازمند تصفیه تکمیلی جهت تأمین استانداردهای زیست محیطی می باشد.

واژگان کلیدی: الکترواکسیداسیون، الکتروود دی اکسید سرب، فاضلاب، کارخانه های کشمش پاک کنی، ملایر

مقدمه

صادرات کشمش در بازارهای بین المللی، ارتقای کیفیت و بسته بندی آن می باشد و بر همین اساس طی چند سال اخیر کارخانجات کشمش پاک کنی زیادی در شهرستان ملایر در جنوب شرقی استان همدان تأسیس گردیده است که عمدتاً فاقد سیستم تصفیه فاضلاب بوده و فاضلاب خام آن مستقیماً به محیط زیست تخلیه می گردد [۱، ۲]. ریاحی

صنعت کشمش پاک کنی از نوع صنایع فصلی است که فاضلاب تولیدی آن، دارای بار آلودگی زیادی می باشد. کشمش یکی از انواع خشکبار است که پس از تأمین نیازهای داخل کشور، به کشورهای دیگر صادر می گردد. لازمه ی رشد

نویسنده مسئول: قاسم آذریان، دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، مرکز پژوهش دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
تلفن: ۰۹۱۸۳۱۱۷۷۵۷
ایمیل: Gh_azarian@yahoo.com

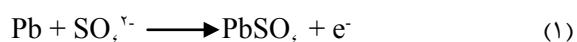
۸۸ درصد و ۹۵ درصد حذف شدند [۲]. طبق بررسی های بعمل آمده تصفیه فاضلاب کارخانجات کشمش پاک کنی توسط فرآیند EO تاکنون صورت نگرفته است، لذا با توجه به کارایی این تکنیک در تخریب و معدنی سازی ترکیبات آلی، در این مطالعه کارایی این فرآیند در تصفیه فاضلاب کارخانه کشمش پاک کنی شهرستان ملایر، مورد بررسی قرار گرفته است. در فرآیند EO مواد آلی بر روی سطح آندهایی مانند پلاتین (Pt)، کربن شیشه ای (Glassy Carbon)، الماس (Boron-Doped Diamond; BDD) و اکسیدهای فلزی از قبیل PbO_2 ، SnO_2 ، RuO_2 ، IrO_2 و... اکسید می گردد [۶]. آندهای کلاسیک مانند Pt و کربن از بازدهی پایینی برخوردار بوده که دلیل این امر تشکیل O_2 بجای تخریب مواد آلی می باشد. این در صورتی است که آندهای چند بعدی پایدار (Dimensionally Stable Anodes; DSAs) برای تخریب آلاینده های آلی مطلوبتر بوده و کارایی انرژی بالاتری ایجاد می نماید [۶]. این آندها به دو دسته آندهای فعال و غیر فعال تقسیم می شوند که دلیل این امر ساختار شیمیایی الکتروود مورد نظر می باشد. در آندهای فعال ترکیبات آلی بر روی جایگاه های اکسیداسیون فلزی ($MOx+1$) با خاصیت اکسیدکنندگی بالا اکسید می شوند (مانند RuO_2 و IrO_2)، که به طور انتخابی مواد آلی را اکسید می نمایند. آندهای غیر فعال جایگاه های اکسیداسیون با خاصیت اکسیدکنندگی بالا ندارند اما مواد آلی توسط رادیکال هیدروکسیلی که بر روی آن جذب شده است اکسید می شوند (مانند SnO_2 و PbO_2)، این آندها توانایی اکسیداسیون کامل مواد آلی را ندارند [۱۱]. رادیکال هیدروکسیل با پتانسیل اکسیداسیون $E(OH/H_2O) = 2.80 V_{vs}$ دومین گونه اکسیدکننده قوی شناخته شده بعد از فلورین و یک اکسیدکننده دوستدار محیط زیست می باشد [۱۲] که می تواند مواد آلی را به طور غیر انتخابی و به طور کامل اکسید نماید. برخلاف مطالعات گذشته که از الکترودهای گران قیمتی مانند BDD و... برای تصفیه فاضلاب صنایع غذایی استفاده شده است [۱۱-۱۳]. در این مطالعه از آند دی اکسید سرب که ارزان قیمت بوده و آماده سازی آن سریع و آسان می باشد و از مقاومت الکتریکی پایین و مقاومت شیمیایی بالایی برخوردار است جهت تصفیه فاضلاب کارگاههای کشمش پاک کنی ملایر و حذف مواد آلی استفاده شده و متغیرهای فرآیند EO مانند pH، شدت جریان الکتریکی و مدت زمان واکنش بهینه گردیدند. در نهایت از نقاط بهینه متغیرهای بدست آمده جهت محاسبه

خرم و همکارانش در سال ۱۳۸۸ در مطالعه ای در خصوص بررسی کیفی فاضلاب صنایع بسته بندی و کشمش پاک کنی شهرستان ملایر دریافتند که میزان فاضلاب تولیدی هر کارگاه معادل ۵۰۰ متر مکعب در ماه می باشد که دارای بار آلودگی و همچنین میزان کلی فرم های مدفوعی بسیار زیادی بوده که هیچ ارتباطی با فاضلاب انسانی نداشته و ناشی از بار آلودگی محصولات خام ورودی به کارگاه می باشد [۸]. طبق بررسیهای به عمل آمده متأسفانه مطالعات خاصی در زمینه تصفیه فاضلاب این کارخانجات صورت نگرفته است و طی بررسی متون و منابع صورت گرفته، تنها مطالعه ای که در زمینه تصفیه فاضلاب این کارگاهها انجام شده است مطالعه اردکانی و همکاران (سال ۱۳۹۴) با استفاده از فرآیند الکتروکواگولاسیون می باشد [۲]. ترکیبات فاضلاب این صنعت مربوط به شستشوی کشمش بوده و عمدتاً شامل ترکیبات آلی و قندهای موجود در کشمش می باشد و با عنایت به نوسانات بار آلی و حجمی بسیار بالای آن به نظر می آید که روشهای سنتی در تأمین ثبات راندمان لازم، از توانایی لازم برخوردار نبوده و نیازمند پیش تصفیه یا تصفیه اضافی پساب حاصل از این فرآیندها می باشند. به علاوه اینکه روشهای بیولوژیکی به دلیل نیاز به زمان سازگاری برای تصفیه این فاضلابها که به صورت فصلی و مقطعی تولید می شوند مناسب نمی باشد. از روش های رو به توسعه که در طی سال های اخیر در تصفیه ی فاضلاب های صنعتی و فاضلاب های حاوی آلاینده های آلی مورد توجه قرار گرفته است، روش الکتروشیمیایی می باشد [۲-۶]. در فرآیندهای الکتروشیمیایی با استفاده از جریان الکتریکی اعمالی، علاوه بر اکسید و احیاء آلاینده، به ترتیب در سطح آند و کاتد عوامل فعال در محیط های آبی آزاد می شود. که این عوامل در فرآیندهای مختلف متفاوت است و می تواند شامل ترکیبات اکسند (مانند رادیکال هیدروکسیل) در اکسایش الکتریکی (Electro-Oxidation; EO) یا یونهای فلزی (عوامل تولید کننده مواد منعقد کننده مانند آهن و آلومینیوم) در انعقاد الکتریکی (Electro-Coagulation; EC) باشد [۳-۷]. در سالهای اخیر تحقیقات گسترده ای بر روی استفاده از روش الکتروشیمیایی در تصفیه فاضلاب های صنایع غذایی انجام گرفته است [۸-۱۰]. تنها مطالعه صورت گرفته در زمینه کاربرد روشهای الکتروشیمیایی در تصفیه فاضلاب کارخانجات کشمش پاک کنی مربوط به کاربرد روش الکتروکواگولاسیون می باشد که در این مطالعه COD و TSS به ترتیب به مقدار

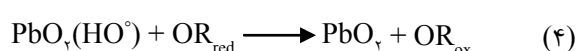
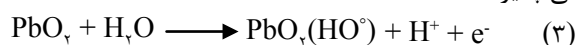
مقدار مصرف انرژی و درجه انجام واکنش استفاده گردید.

روش کار

این تحقیق یک مطالعه ی تجربی بوده که در یک سیستم منقطع در مقیاس آزمایشگاهی و در یک راکتور استوانه ای کوچک ۱۰۰ میلی لیتری با حجم مؤثر ۸۰ میلی لیتر انجام گردید. نمونه فاضلاب مورد استفاده در این مطالعه از فاضلاب دفعی کارخانه ی کاشمش پاک کنی برداشت گردید. فاضلاب مورد مطالعه دارای COD=۱۵۰۰۰-۲۲۰۰۰ mg/L، pH=۶/۵، TSS=۱۳۹۰۰-۱۹۴۰۰ mg/L بود. نمونه ها با بطری های پلی اتیلن و تحت شرایط دمایی ۴°C به آزمایشگاه منتقل گردید. جهت انجام آزمایشات، از الکترودهای Pb/PbO_۲ و استیل زنگ نزن به ترتیب به عنوان آند و کاتد استفاده گردید. هنگام قرار گرفتن الکترودها در داخل فاضلاب سطح مؤثر الکترودها دی اکسید سرب به اندازه ۲۵ سانتی مترمربع بود. برای تهیه الکترودها Pb/PbO_۲ میله های Pb در اسید سولفوریک ۱۰ درصد قرار داده شد و به ازای هر سانتی متر مربع سطح الکترودها در درجه حرارت ۲۵°C و به مدت ۹۰ دقیقه، شدت جریان الکتریکی ۱۰ mA/cm^۲ اعمال گردید و لایه ی دی اکسید سرب، طبق واکنش های زیر، بر سطح الکترودها تشکیل گردید. [۶]



طبق واکنش ۳ رادیکال هیدروکسیل از الکترولیز آب در سطح آند تشکیل می گردد که به صورت فیزیکی به سطح الکترودها چسبیده و فرآیند تخریب مواد آلی موجود در فاضلاب کارخانجات کاشمش پاک کنی (Organic matter;) را انجام می دهد. این واکنشها تا هنگامی که جریان الکتریکی به سل اعمال می شود به صورت پیوسته صورت می پذیرد [۶، ۱۲].



طبق شکل ۱ الکترودها به صورت عمودی به تعداد دو عدد آند Pb/PbO_۲ و ۱ عدد کاتد استیل زنگ نزن با فاصله ی ۱ cm بصورت تک قطبی در داخل سل قرار گرفتند و در هنگام واکنش، اختلاطی با سرعت ۳۰۰ rpm توسط همزن مغناطیسی ایجاد گردید. از یک منبع جریان برق مستقیم، جهت تأمین انرژی الکتریکی، از یک ولت متر و آمپر متر جهت اندازه گیری ولتاژ و جریان الکتریکی و از هیدروکسید

سدیم و اسید سولفوریک برای تنظیم pH استفاده گردید. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این طرح از شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۹ درصد خریداری گردید و برای تهیه محلولها از آب مقطر استفاده شد. تصفیه فاضلاب در راکتور الکتروشیمیایی با شدت جریان الکتریکی بین ۱۰ تا ۸۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، pH=۳-۹ و زمان ماند ۳۰ تا ۴۲۰ دقیقه انجام گردید و کلیه متغیرها به روش یک متغیر در هر لحظه و با تغییر متغیر مورد مطالعه در مقادیر ثابت سایر پارامترها بهینه گردیدند [۱۴]. از شاخص اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) برای تعیین میزان حذف مواد آلی استفاده گردید. به گونه ای که در پایان واکنش، COD به روش رفلکس باز، بر اساس روش استاندارد کتاب استاندارد متد مورد اندازه گیری قرار گرفت و برای تعیین درجه تصفیه فاضلاب، درصد کاهش COD طبق فرمول زیر محاسبه گردید [۱۵].

$$R(\%) = \frac{(\text{COD}_i - \text{COD}_f)}{\text{COD}_i} \times 100 \quad (۵)$$

در اینجا COD_f و COD_i به ترتیب COD فاضلاب خام و فاضلاب تصفیه شده در زمان t می باشد. شدت جریان الکتریکی (میلی آمپر بر سانتی متر مربع) نیز از رابطه ی زیر به دست آمد.

$$I/S = \text{شدت جریان الکتریکی} \quad (۶)$$

در اینجا I جریان الکتریکی ورودی به سل (میلی آمپر) و S سطح کل آند (سانتیمتر مربع) می باشد.

کارایی انرژی لحظه ای (Instantaneous Current Efficiency; ICE) و هزینه انرژی الکتریکی (Electrochemical Energy Consumption; EEC) به ترتیب توسط معادله (۷) و (۸) محاسبه گردید [۱۶].

$$\text{ICE} = \frac{[\text{COD}_i - \text{COD}_{i+\Delta t}]}{\Delta \text{COD}} \times \text{FV} \quad (۷)$$

$$\text{EEC} = \frac{\text{VIt}}{3600 \times 10^3} \times \frac{1}{\Delta \text{COD} \times V_R \times 10^{-3}} \quad (۸)$$

در اینجا F ثابت فارادی (۹۶۴۸۵/۳ کولن بر مول)، V_R حجم محلول (لیتر)، ΔCOD اختلاف COD در فاضلاب خام و فاضلاب تصفیه شده (میلی گرم بر لیتر)، I شدت جریان الکتریکی کاربردی (A)، V متوسط ولتاژ ورودی (V) به سل الکتروشیمیایی و t زمان الکترولیز است.

یافته ها

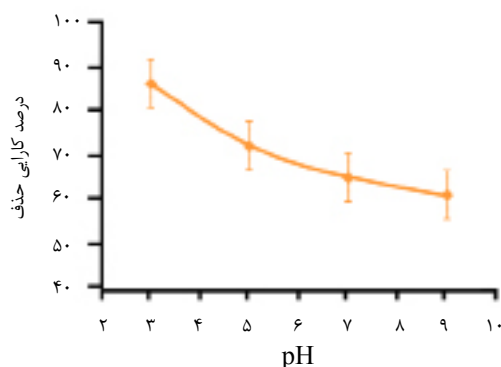
تأثیر pH بر فرآیند تصفیه ی فاضلاب کارگاه های کاشمش

گردد.

بررسی اثر زمان ماند نشان می دهد افزایش زمان ماند در محدوده زمانی ۳۰ تا ۴۲۰ دقیقه در شرایط ثابت $\text{pH}=3$ و شدت جریان الکتریکی 40 mA/cm^2 ، با افزایش راندمان همراه است و با شدت جریان بهینه بالاترین راندمان حذف COD در زمان ماند ۳۷۵ دقیقه به مقدار ۸۶ درصد بدست می آید (نمودار ۳ الف). در زمانهای بالاتر از این مقدار راندمان حذف COD افزایش پیدا نمی کند و افزایش زمان ماند بدون حذف بیشتر، با افزایش مصرف انرژی همراه است. در حالت بهینه شدت جریان الکتریکی و pH ، در محدوده زمان ماند بین ۳۰ تا ۴۲۰ دقیقه، واکنش درجه یک طبق معادله ۹ برای معدنی شدن مواد آلی بر اساس میزان حذف COD محاسبه گردید و نتایج در نمودار ۳ ب آورده شد [۱۶].

$$\ln \left[\frac{C_t}{C_0} \right] = K_a t \quad (9)$$

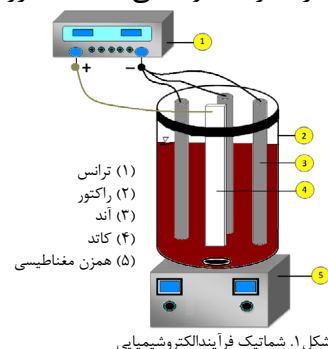
در اینجا K_a ثابت تخریب و t زمان واکنش می باشد. همانطوری که مشاهده می شود واکنش تخریب مواد آلی با واکنش درجه یک و با ضریب تصحیح ۰/۹۹ انجام می گیرد. انرژی مصرفی از معادله ۸ برای مقادیر نمودار ۳ الف محاسبه و نتایج آن در نمودار ۳ ج ارائه گردید. همانطوری که ملاحظه می شود افزایش انرژی مصرفی با شدت جریان الکتریکی ورودی و متوسط ولتاژ عبوری از سل الکتروشیمیایی ارتباط مستقیمی داشته و برای شدت جریان الکتریکی اپتیمم 40 mA/cm^2 و برای زمان ماند بین ۳۰-۴۲۰ دقیقه، بین $5/1-14/4 \text{ kWh/kg COD}$ متغیر می باشد. در ۹۰ دقیقه اول، میزان انرژی مصرفی بین $14/4-15/2 \text{ kWh/kg COD}$ می باشد. اما بعد از ۹۰ دقیقه این روند کاهش یافته، به طوری که در زمان ۱۲۰ دقیقه روند مصرف انرژی کاهش

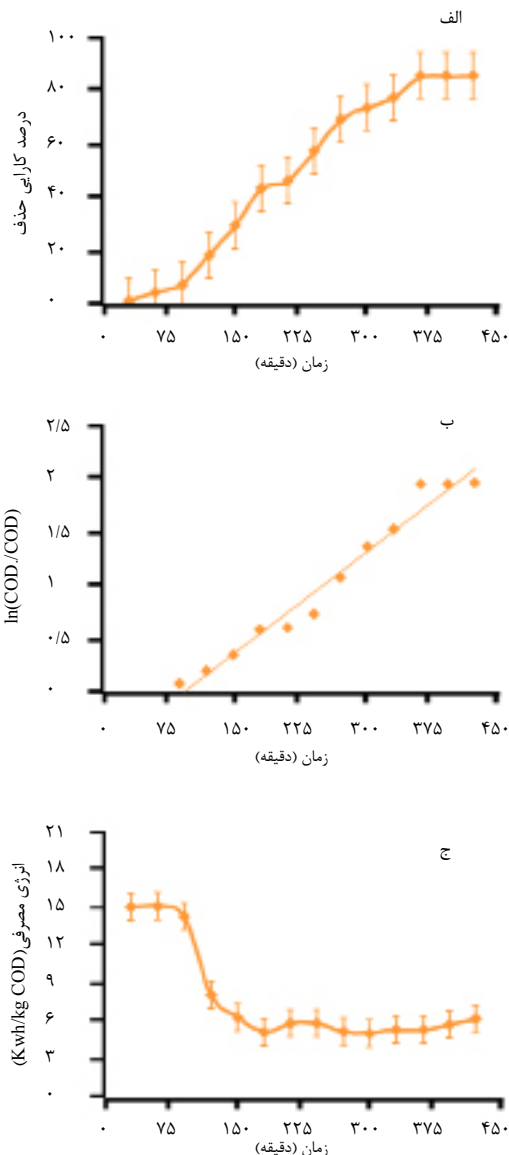


نمودار ۳ ب. تأثیر تغییرات pH در تصفیه فاضلاب کارخانه ی کشمش پاک کنی (حذف COD) در شرایط ثابت شدت جریان الکتریکی 40 mA/cm^2 و مدت زمان ۳۶۰ دقیقه طی فرآیند الکترواکسیداسیون

پاک کنی با استفاده از فرآیند EO در شرایط ثابت شدت جریان الکتریکی 40 mA/cm^2 ، مدت زمان 360 min و در محدوده pH ۳ تا ۹ انجام گردید (نمودار ۱). نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که تغییر pH اولیه ی محلول، بازده حذف COD را تحت تأثیر قرار داده و با افزایش pH از ۳ تا ۹ به تدریج راندمان حذف کاهش می یابد. به عبارت دیگر در pH اسیدی راندمان حذف COD بهتر صورت می گیرد. به گونه ای که در pH ۳، ۵، ۷ و ۹، فرآیند EO به ترتیب باعث حذف ۸۶، ۷۲، ۶۵ و ۶۱ درصد COD می گردد. لذا برای ادامه کار از pH اسیدی استفاده گردید.

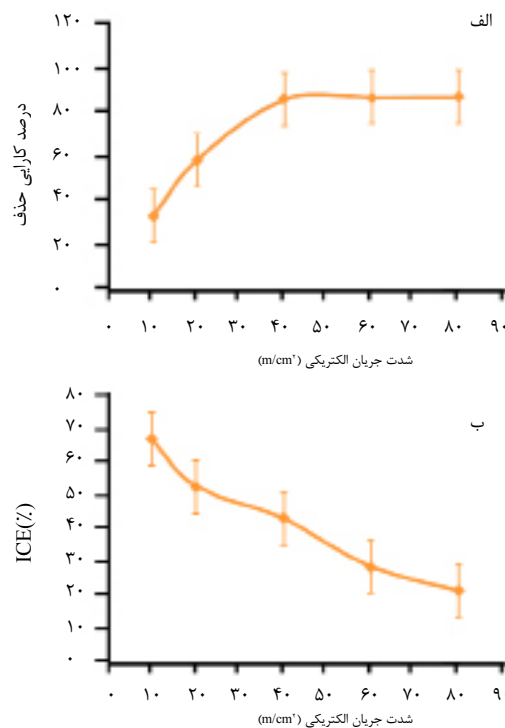
نتایج بررسی تأثیر شدت جریان الکتریکی بر حذف COD در شرایط $\text{pH}=3$ و مدت زمان ۳۶۰ دقیقه در نمودار ۲ الف آورده شده است. حداقل کارایی فرآیند در شدت جریان 10 mA/cm^2 و حداکثر کارایی آن در شدت جریان 40 mA/cm^2 بود. همانطوری که مشاهده می شود، با افزایش شدت جریان الکتریکی حذف COD افزایش می یابد. میزان اپتیمم شدت جریان الکتریکی 40 mA/cm^2 بدست آمد و حذف COD، در این شدت جریان الکتریکی اپتیمم ۸۵ درصد می باشد. افزایش شدت جریان به بیش از این مقدار تا 80 mA/cm^2 ، علاوه بر عدم حذف بیشتر مواد آلی، باعث افزایش میزان انرژی الکتریکی مصرفی می شود. نمودار ۲ ب مقدار ICE را برای شرایط ذکر شده در نمودار ۲ الف را نشان می دهد. همانطوری که ملاحظه می شود، با افزایش شدت جریان الکتریکی از مقدار ۱۰ به 80 mA/cm^2 مقدار ICE کاهش پیدا می کند، به نحوی که در شدت جریان الکتریکی 10 mA/cm^2 ، ICE $66/8$ درصد بوده و با کاربرد شدت جریان الکتریکی 80 mA/cm^2 این مقدار به $21/6$ درصد تنزل پیدا کرد که نشان دهنده این است که در شدت جریان الکتریکی پایین کسر بیشتری از جریان اعمالی صرف تخریب مواد آلی می شود. این به گونه ای است که در شدت جریانهای الکتریکی بالا بخش اعظم جریان الکتریکی صرف واکنشهای غیر از تخریب مواد آلی مانند الکترولیز آب می





نمودار ۳. الف) تأثیر تغییرات مدت زمان واکنش در تصفیه فاضلاب کارخانه کاشمش پاک کنی، (ب) درجه انجام واکنش الکتروشیمیایی در تخریب مواد آلی و (ج) انرژی الکتریکی مصرفی طی فرآیند الکترواکسیداسیون در شرایط ثابت $pH=3$ و شدت جریان الکتریکی 40 mA/cm^2

پیدا کرده و در زمان ۴۲۰ دقیقه بین kWh/kg COD $8/1 - 5/2$ متغیر است. در حالت اپتیمم کلیه متغیرها (شدت جریان الکتریکی 40 mA/cm^2 ، $pH=3$ و زمان ماند ۳۷۵ دقیقه مقدار مصرف انرژی در حدود $5/4 \text{ kWh/kg COD}$ می باشد. با عنایت به اینکه مکانیسم اصلی فرآیند، تخریب مواد آلی و تبدیل آن به مواد معدنی می باشد، طی فرآیند لجن آلی تولید نمی شود و محلول و رسوبات تولیدی از نظر وجود سرب بارها مورد آزمایش قرار گرفت که محلول عاری از سرب بود.



نمودار ۴. الف) تأثیر تغییرات شدت جریان الکتریکی در تصفیه فاضلاب کارخانه کاشمش پاک کنی و (ب) کارایی انرژی لحظه ای (ICE)، در شرایط ثابت $pH=3$ و مدت زمان ماند ۳۶۰ min طی فرآیند الکترواکسیداسیون

بحث

می باشد. همچنین با افزایش pH واکنش پولیمیریزاسیون افزایش می یابد [۱۷]. مطالعات دیگر در زمینه استفاده از فرآیندهای الکتروشیمیایی در تصفیه فاضلاب سایر صنایع نیز نشان می دهد که pH اسیدی برای تصفیه این فاضلاب ها مناسبتر از pH های خنثی و قلیایی می باشد، که نشان دهنده این است که تخریب مواد آلی در محیط های اسیدی بهتر از محیط های قلیایی و خنثی صورت می گیرد [۱۸، ۶]. شدت جریان الکتریکی جزء مهمترین متغیرها در فرآیندهای الکتروشیمیایی می باشد که می توان از آن برای کنترل نرخ واکنشهای الکتروشیمیایی استفاده کرد. به علاوه اینکه

تاکنون مطالعات زیادی در خصوص بررسی اثر تغییرات pH اولیه بر میزان حذف آلاینده ها توسط فرآیندهای الکتروشیمی انجام گرفته است و در هر یک از آن ها به نقش پر اهمیت و اثر محسوس این پارامتر بر میزان حذف آلاینده ها اشاره شده است [۳-۸]. نمودار ۱ بیانگر این است که کارایی فرآیند الکتروشیمی در حذف COD فاضلاب کارخانه ی کاشمش پاک کنی، با pH محلول رابطه عکس داشته و در شرایط اسیدی عملکرد بهتری دارد. به طوریکه حداکثر راندمان حذف، در pH برابر با $8/3$ درصد به دست می آید. دلیل این امر عملکرد بهتر رادیکالهای HO^\bullet در محیط های اسیدی

زمان الکترولیز، کاهش مواد آلی و ایجاد مواد پایدار و غیر قابل تجزیه الکتروشیمیایی، نرخ اکسیداسیون مواد آلی را در انتهای واکنش کاهش می دهد. مطالعات Basha و همکاران ۲۰۱۰ و نیز Sirés و همکاران ۲۰۰۸ نشان می دهد که در طی فرآیند الکترولیز واکنشهای مضرمانند اکسیداسیون PbO_2 به O_2 و O_3 رخ داده که از پیشرفت تجزیه مواد آلی فاضلاب ممانعت به عمل می آورند [۲۲، ۲۳]. بر اساس نمودار ۳ ب واکنش تخریب مواد آلی از واکنش درجه یک پیروی می کند و با شدت جریان الکتریکی، زمان ماند، pH و غلظت آلاینده ارتباط مستقیم دارد. با توجه به نمودار ۳ ج هزینه انرژی الکتریکی مصرفی به ازای هر کیلوگرم COD، در حالت اپتیمم کلیه متغیرها اقتصادی است و فرآیند EO به دلیل سادگی راهبری و عدم نیاز به تجهیزات پیشرفته، می تواند به عنوان گزینه بسیار مناسب برای پیش تصفیه این گونه از فاضلابها باشد. اما به دلیل عدم تأمین استانداردهای دفع پساب و COD باقیمانده بالا در پساب، که به بیش از ۲۴۰۰ میلی گرم در لیتر می رسد، این سیستم نیازمند تصفیه تکمیلی می باشد. در مطالعه اخیر که توسط اردکانی و همکاران صورت گرفته است از فرآیند EC با استفاده از الکترودهای آهن و آلومینیم برای تصفیه فاضلاب صنایع کاشمش پاک کنی استفاده شده است که در این مطالعه نیز به دلیل عدم تصفیه کامل فاضلاب مورد مطالعه بر استفاده از فرآیندهای دیگر، برای تصفیه کامل آن توصیه شده است [۲]. بر خلاف فرآیند EC در فرآیند EO لجن آلی تولید نمی شود [۳، ۶] و با توجه به اینکه مکانیسم اصلی حذف مواد آلی تخریب توسط رادیکالهای هیدروکسیل می باشد، آند قربانی نمی شود و در صورتی که الکترودهی اکسید سرب به درستی تولید شود این الکترودهی از مقاومت بسیار خوبی برخوردار است و از طرف دیگر با توجه به استفاده از شدت جریانهای الکتریکی پایین در این مطالعه، و به استناد آزمایشات صورت گرفته، پساب تولیدی عاری از سرب می باشد.

نتیجه گیری

نتایج این پژوهش بیانگر این است که کارایی فرآیند EO در تصفیه فاضلاب کارخانه کاشمش پاک کنی به پارامترهای بهره برداری از جمله pH، شدت جریان الکتریکی و مدت زمان واکنش وابسته است. در بهترین شرایط بهره برداری 40 mA/cm^2 شدت جریان الکتریکی، $\text{pH}=3$ و مدت زمان

کارایی الکترودهی به شدت جریان الکتریکی کاربردی وابسته است [۴-۸]. همانطور که در نمودار ۲ الف مشاهده می گردد، با افزایش شدت جریان الکتریکی از 10 تا 40 mA/cm^2 به تدریج کارایی فرآیند در حذف COD افزایش یافته تا جایی که در شدت جریان الکتریکی 40 mA/cm^2 به حداکثر مقدار خود می رسد. افزایش شدت جریان الکتریکی با افزایش انرژی الکتریکی مصرفی همراه بوده و افزایش آن از مقدار اپتیمم باعث به هدر رفتن انرژی (بیشتر به صورت گرما) شده و افزایش دمای محلول را موجب می گردد. گرچه افزایش دما باعث افزایش نرخ واکنش الکتروشیمیایی می گردد و افزایش خیلی زیاد آن در شدت جریانهای الکتریکی خیلی بالا در عمل میکروب کشی دخالت می کند، اما اقتصادی نبوده و با افزایش شدت جریان الکتریکی حذف بیشتری از COD مشاهده نمی شود که نشان از وجود ترکیبات پایدار در برابر تجزیه الکتروشیمیایی می باشد. طبق مطالعات Curteanu و همکاران ۲۰۱۴ و نیز Ruiz و همکاران ۲۰۱۱، استفاده از شدت جریانهای الکتریکی بالاتر از مقادیر بهینه، به دلیل افزایش الکترولیز ملکول آب و تولید اکسیژن به جای تولید رادیکال هیدروکسیل، مطلوب نمی باشد. لذا در شدت جریانهای الکتریکی بالا افزایشی در راندمان مشاهده نمی شود [۲۰، ۲۱]. ICE بالا در شدت جریانهای الکتریکی پایین و کاهش آن در شدت جریانهای الکتریکی بالا طبق نمودار ۲ ب نشان دهنده این است که با کاربرد شدت جریانهای الکتریکی پایین درصد بیشتری از مقدار جریان الکتریکی صرف واکنش تخریب می شود، اما با افزایش مقدار شدت جریان الکتریکی قسمت اعظم شدت جریان کاربردی صرف واکنشهای مضر و غیر مفید می شود و یا اینکه به دلیل مقاومت الکترولیت، تبدیل به حرارت شده و به هدر می رود. بر اساس نمودار ۳ الف با افزایش زمان ماند کارایی فرآیند در کاهش COD تا مقطعی افزایش یافته و در زمان ۳۶۰ دقیقه، حداکثر کاهش COD اتفاق افتاده و در زمان ماندهای بالاتر حذف بیشتری از COD مشاهده نمی شود. دلیل این امر را می توان بدین صورت تشریح کرد که با افزایش زمان ماند تولید رادیکالهای هیدروکسیل بیشتر شده، تجزیه ترکیبات ساده در مراحل اولیه به سرعت به پیش می رود، اما به مرور زمان حتی با افزایش تولید عوامل اکسیدکننده، محصولات فرعی تولید شده و نیز ترکیبات مقاوم در برابر تجزیه الکتروشیمیایی به کندی اکسید می گردند. این امر توسط مطالعات دیگر نیز تأیید شده است [۶، ۱۶]. در طول

تشکر و قدردانی

نویسندگان، سپاس خود را از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان جهت تأمین اعتبار مالی پروژه ابراز می دارند.

تضاد منافع

این مطالعه برای نویسندگان هیچ گونه تضاد منافی نداشته است.

۳۶۰ دقیقه، میزان حذف COD به میزان ۸۶ درصد می باشد. با توجه به عدم تصفیه کامل فاضلاب مورد مطالعه به دلیل بار بسیار بالای آن، در مجموع با توجه به نتایج حاصله، فرایند EO می تواند به عنوان یک روش سازگار با محیط زیست در تصفیه فاضلابهای صنعتی و مخصوصاً برای کاهش غلظت و آمادگی آن برای ورود به سایر واحدهای تصفیه، مورد استفاده قرار گیرد.

References

- Riahi Khorram M, Nafea M, Hashemi M. Investigation of the wastewater quality of a raisin cleaning factory in the city of Malayer. 12th Congress on Environmental Health; Tehran 2008. (Persian)
- Ardakani S, Jafari M, Ehteshami M. Evaluation of efficiency of electrochemical process for COD and TSS removal from raisin finishing wastewater, Journal of Environmental Science and Technology. In press. (Persian)
- Asgari G, Ahmadzadeh A, Mehralipour J. Investigation of performance of Snail Shell as a coagulant aid in turbidity removal in aqueous solutions using electro-coagulation process by aluminum electrodes. Pajouhan Scientific Journal. 2014;12(4):35-42. (Persian)
- Azarian GH, Mesdaghinia AR, Vaezi F, Nabizadeh R, Nematollahi D. Algae Removal by Electro-coagulation Process, Application for Treatment of the Effluent from an Industrial Wastewater Treatment Plant. Iranian Journal of Public Health. 2007;36(4):57-64.
- Basiri Parsa J, Rezaei M, Soleymani AR. Electrochemical oxidation of an azo dye in aqueous media investigation of operational parameters and kinetics. Journal of Hazardous Materials. 2009;168(2-3):997-1003.
- Rahmani AR, Godini K, Nematollahi D, Azarian G. Electrochemical oxidation of activated sludge by using direct and indirect anodic oxidation. Desalination and Water Treatment. 2015;56(8):2234-2245.
- Deng Y, Englehardt JD. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. Journal of Waste Management. 2007;27(3):380-388.
- Frenkel VS, Cummings GA, Maillacheruvu KY, Tang WZ. Food-Processing Wastes. Journal of Water Environment Research. 2015;87(10):1360-1372.
- Barrera-Díaz C, Roa-Morales G, Avila-Córdoba L, Pavón-Silva T, Bilyeu B. Electrochemical treatment applied to food-processing industrial wastewater. Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research. 2006;45(1):34-38.
- Chen G, Chen X, Yue PL. Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. Journal of Environmental Engineering. 2000;126(9):858-863.
- Basha CA, Chithra E, Sripriyalakshmi NK. Electro-degradation and biological oxidation of nonbiodegradable organic contaminants. Journal of Chemical Engineering. 2009;149(3):25-34.
- Rahmani H, Gholami M, Mahvi AH, Alimohammadi M, Azarian G, Esrafil A, Farzadkia M. Tinidazole removal from aqueous solution by sonolysis in the presence of hydrogen peroxide. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 2014;92(3):341-346.

13. He Y, Huang W, Chen R, Zhang W, Lin H. Enhanced electrochemical oxidation of organic pollutants by boron-doped diamond based on porous titanium. *Journal of Separation and Purification Technology*. 2015;149:124-131.
14. Asgari G, Seid Mohammadi A, Azarian G, Zivari Mehranfar M. Performance of granular zero-valent magnesium in simultaneous reduction of hexa-valent chromium and nitrate in aqueous solutions. *Pajouhan Scientific Journal*. 2015;13(4):9-18. (Persian)
15. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 12ed. Washington DC: American Public Health Association;2005.
16. Rahmani AR, Nematollahi D, Azarian G, Godini K, Berizi Z. Activated sludge treatment by electro-Fenton process: Parameter optimization and degradation mechanism. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2015;32(8):1570-1577.
17. Song SH, Fan J, He Z, Zhan L, Liu ZH, Chen J, Xinhua X. Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes. *Journal of Electrochimica Acta*. 2010;55(11):3606-3613.
18. Godini K, Azarian G, Rahmani AR, Zolghadrasab H. Treatment of Waste Sludge: A Comparison between Anodic Oxidation and Electro-Fenton Processes. *Journal of Research in Health Sciences*. 2013;13(2):188-193.
19. Martinez-huitle CA, De Battisti A, Reyna S, Cerro-lopez M, Quiro MA. Removal of the pesticide methamidophos from aqueous solutions by electrooxidation using Pb/PbO₂, Ti/SnO₂, and Si/BDD electrodes. *Journal of Environmental Science Technology*. 2008;42(18):6929-6935.
20. Curteanu S, Godini K, Piuleac CG, Azarian G, Rahmani AR, Butnariu C. Electro-Oxidation method applied for activated sludge treatment: experiment and simulation based on supervised machine learning methods. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014;53(12):4902-4912.
21. Ruiz EJ, Arias C, Brillas E, Hernández-ramírez A, Peralt-hernández J. Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere*. 2011;82:495-501.
22. Basha CA, Soloman P, Velan M, Miranda LR, Balasubramanian N, Siva R. Electrochemical degradation of specialty chemical industry effluent. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;176(1):154-164.
23. Sirés I, Brillas E, Cerisola G, Panizza M. Comparative depollution of mecoprop aqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and PbO₂ as high oxidation power anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008;613(2):151-159.

Electro-oxidation process performance in treatment of the effluent from a raisin cleaning factory in Malayer city

Alireza Rahmani¹, Samaneh Shanesaz², Kazem Godini³, Ghasem Azarian^{4*}

1. Professor of Environmental Health Engineering, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
2. MSc of Environmental Health Engineering, Students Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
3. MSc of Environmental Health Engineering, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran
4. Ph.D. Student of Environmental Health Engineering, Students Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

Received: 27 Sep. 2015

Accepted: 11 Dec. 2015

Abstract

Introduction: Production and processing of raisin varies in different areas and is based on weather conditions and technological devices of each region. Therefore, generated wastewaters are very changeable in terms of quantity and quality. The objective of this study, thus, was to investigate the efficiency of the electrochemical process, which is an environmentally benign and simple technique, in the effluent of a raisin cleaning factory.

Methods: The present experimental study was conducted, at a laboratory scale, in a reactor with an effective liquid volume of 80 ml. Wastewater from a raisin cleaning factory was treated by using lead dioxide electrodes during an electro-oxidation. In order to determine the efficiency of this process in organic materials removal, chemical oxygen demand (COD) of the samples was measured before and after of each run. Moreover, the effects of parameters such as pH, current density, and reaction time were studied and consumed electrical power was calculated.

Results: It was found that, by this method, 86% of COD was removed at the following conditions: pH 3, current density 40 mA/cm² and reaction time 360 min in a way that the efficiency went up with increasing both time and current density. Furthermore, at optimum conditions, the amount of electrical energy consumption was 5.4 kW/h COD.

Conclusion: Considering the high loading rate of the studied wastewater, despite having high efficiency, this system can only be applied as a pretreatment step and the effluent from this process requires further treatment to meet the environmental standards.

Keywords: Electro-oxidation, PbO₂ electrode, Wastewater, Raisin cleaning factory, Malayer

* Corresponding Author: Ghassem Azarian, Ph.D. Student of Environmental Health Engineering, Students Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
Email: Gh_azarian@yahoo.com Tel: +989183117757

Please cite this article as: Rahmani A, Shanesaz S, Godini K, Azarian G, . [Investigation of electro-oxidation process performance in treatment of the effluent from a raisin cleaning factory in Malayer City]. *Pajouhan Scientific Journal*. 2015;14(1):30-38