



Nickel Removal from Industrial Wastewater Using Electrocoagulation Process

Zahra Karimidavani^{1*}, Mohsen Moshtaghi²

¹Faculty Member, Department of Chemical, Petroleum and Gas Engineering. Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran.

²MSc, Department of Chemical, Petroleum and Gas Engineering. Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

Article Type:

Original Research

Received: 08.30.2022

Revised: 10.18.2022

Accepted: 10.25.2022

Keyword:

Heavy Meta
Wastewater
Removal Efficiency
Nickel
Electrocoagulation

*Corresponding Author:

Zahra Karimidavani

Email: zkarimidavani@tvu.ac.ir

ABSTRACT

Electrocoagulation (EC) process is an economical and environmental option for water and wastewater treatment systems. In the present study, a laboratory-scale electrocoagulation unit with a volume of 1.2 liters, equipped with iron and aluminum electrodes with dimensions of 1×50×120 mm, was used to remove nickel. Influence of the electrode type and distance, initial concentration, voltage, and pH on the nickel removal efficiency were studied in addition to reaction kinetics. Energy and electrode consumptions of these mentioned arrangements were obtained for different current intensities. The results demonstrated that the Ni removal efficiency changed from 93.7% to 98.1% by electrocoagulation using different arrangements of iron and aluminum electrodes at 20 V and 60 min. EC with an Fe(+)/Al(-) electrode pair after 60 min was able to achieve a 93.7% removal efficiency at 20 V, pH 7, and 250 mg/l initial concentration. The present study demonstrated that nickel removal increased with increasing voltage, pH and initial concentration. The increase in current intensity led to an increase in the energy consumption, which was obtained less for the pair of iron electrodes than other arrangements. Corresponding electrode consumptions of iron and aluminum anodes were determined as 0.87-1.31 and 0.28-0.45 kg/m³, respectively. In addition, the first-order model demonstrated an acceptable agreement with the experimental data.



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

World population growth and water resources depletion have made wastewater recovery an urgency. The presence of heavy metals in wastewater is known as a serious environmental problem. Nickel is a heavy metal that is classified as moderate pollution intensity. Industrial sources such as printing, silver refineries, battery manufacturing, petrochemicals, and particularly electroplating industries are subjected to nickel metal. In addition, the increasing amounts of toxic pollutants in groundwater above the threshold raises questions on the efficiency of current wastewater treatments. Various techniques have been employed for the treatment of heavy metals, including physicochemical, electrochemical, bioremediation techniques.

Electrocoagulation (EC) is based on the electrochemical method of decontamination. Simple operation, high efficiency, environmental friendliness, low cost, and the lack of need to add chemicals to promote coagulation are some advantages of the EC process. This method is an adsorption-, precipitation-, and flotation-based procedure. Basically, the physicochemical phenomena in EC can be summarized as anodic oxidation and cathodic reduction, generation and migration of flocculating agents in the aqueous phase, coagulation and adsorption of pollutants on flocculating agents, and electro-flotation of coagulated aggregates. The success of this technology depends on various parameters such as current density, electrode material and its arrangement, temperature, initial pH, conductivity, electrolysis time, and reaction kinetics.

The objective of this study was to comprehensively investigate the application of electrocoagulation to remove nickel from rich industrial wastewater. The influence of operational parameters on the nickel removal efficiency using EC was examined and an energy and electrode consumption study was carried out. Furthermore, the reaction kinetic study was carried out using electrolysis time data.

Methodology

Different concentrations of synthetic nickel wastewater were prepared using $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merc Co.). The pH of the wastewater was set by 0.1 M H_2SO_4 and NaOH. The electrocoagulation system consisted of two electrode sheets as the sacrificial anode and cathode with a DC power supply providing voltage in the range of 0-30 V and electrical current in the range of 0-5 A. Aluminum and iron electrodes (5 cm width \times 12 cm length \times 1 mm thickness) were placed in an electrochemical cell containing 1.2 L of solution sample polluted with nickel and the reaction was conducted potentiostatically. The electrode distance was different in the range of 1-3 cm.

The batch reactor was placed on a magnetic stirrer and started with constant stirring at the entire test. Every 10 min sample was taken from the middle of the container for metal concentration measurement. Finally, all samples were centrifuged at a rate of 2000 rpm for 10 minutes. The nickel concentration before and after treatment was determined by the ContrAA 240 Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) in each sample. All experiments were performed in triplicate at room temperature.

Nickel removal efficiency was determined by equation (1) as follows:

$$\% \text{ Removal} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

where C_0 and C_f are initial and final nickel concentration, respectively. In order to determine energy (E in kWh/kg Ni removed) and electrode (m in kg/m³) consumption following equations were used:

$$E = \frac{UIt}{Vd} \quad (2)$$

$$m_{\text{electrode}} = \frac{I \times t \times 3600 \times MW}{ZFV} \quad (3)$$

Results and discussion

Electrode material and distance

The electrode material is an important parameter influencing the performance of the EC process. To examine this effect, the experiments were performed between Fe(+)/Fe(-), Al(+)/Al(-), Fe(+)/Al(-) and Al(+)/Fe(-) states. Figure 1(a) shows the difference of nickel removal efficiency between these electrode arrangements. Compared with aluminum electrodes, iron electrodes needed less residence time to achieve specified removal efficiency. In addition, they were more economical in terms of energy and electrode consumption. This is also well demonstrated in Figure 1(b).

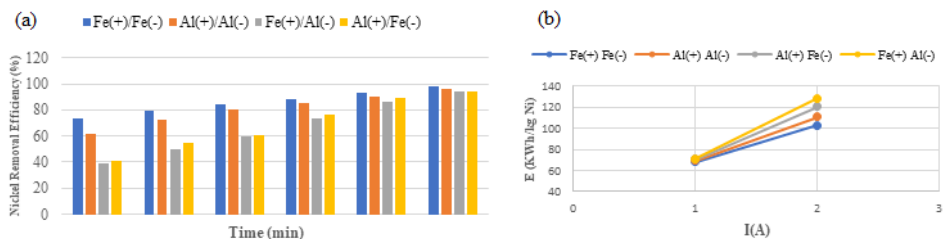


Figure 1. The influence of electrode arrangement on the (a) Ni removal efficiency and (b) energy consumption.

The electrode distance can also affect the EC reactions. By increasing the distance between each pair of anode and cathode electrodes, solution resistance and thereby applied voltage increased. Thus, considering constant electrolyte volume, the removal efficiency decreased due to decrease in ions density and electrostatic attraction. The results of the present study led to the recommendation of the electrode distance of 1 cm as optimal.

Nickel concentration, Initial pH, and Voltage

According to the nickel concentration in SPGC wastewater, the effect of initial concentration in the range of 5-500 mg/l was studied on the Ni removal. The results are

plotted in Figure 2(a). Additionally, the observations of experiments at different pH levels are presented in Figure 2(b). The highest removal efficiency was obtained at pH 10.

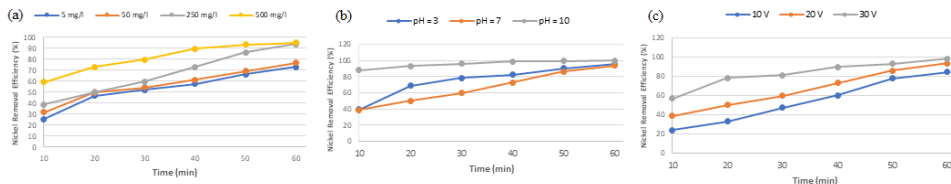


Figure 2. Variations of Ni removal efficiency with (a) Ni concentration, (b) initial pH, and (c) voltage.

The EC voltage can apply its effect through factors such as the coagulant dosage rate, hydrogen bubbles production rate, and the flocks size. Figure 2(c) shows the results of nickel removal efficiency versus different voltages from 10 to 30 V.

Kinetic study

It has been established that reaction kinetics is also crucial and controlling parameters in wastewater treatment provides understanding of the reaction progress, pollutant removal rate, and system design and modeling. In the current research, three kinetic models were considered for nickel removal in EC batch process. According to the results in Table 1, the first-order model represented an acceptable agreement with the experimental data.

Table 1. Regression coefficients and reaction rate constants for the considered kinetic models.

Pseudo-First Order		Second order		First order	
$k_3 (min^{-1})$	R^2	$k_2 (L/mg \cdot min)$	R^2	$k_1 (min^{-1})$	R^2
-0.0591	0.9785	0.0011	0.8329	-0.0509	0.9914

Conclusion

The present study attempted to investigate applicability of an electrocoagulation process in the nickel treatment of industrial wastewater. The influence of variables such as electrode material and distance, concentration, initial pH, and voltage on the removal efficiency was investigated in addition to energy and electrode consumption. The results demonstrated that the nickel removal efficiency was obtained between 93.7% to 98.1% for the different electrode arrangements by EC at 20 V and 60 min. Among them, a pair of iron electrodes showed greater removal efficiency and less energy consumption. It was concluded that increasing the initial concentration, pH, and voltage impacts the process efficiency favourably. Furthermore, the reaction kinetic study demonstrated that the first-order model had an acceptable agreement with the experimental data.



مدرسه عالی تخصصی فناوری
دانشگاه حرفه‌ای

کارافان

فصلنامه علمی دانشگاه فنی و حرفه‌ای

پاییز ۱۴۰۱، دوره ۱۹، شماره ۳، ۵۶۹-۵۵۳

آدرس نشریه: <https://karafan.tvu.ac.ir/>

doi:10.48301/KSSA.2022.353077.2219



حذف نیکل از پساب‌های صنعتی با استفاده از روش الکتروکواگولاسیون

زهرا کریمی دوانی^{*۱}، محسن مشتاقی^۲

- ۱- عضو هیأت علمی، گروه مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران.
۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران.

اطلاعات مقاله

چکیده

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۶/۰۸

بازنگری مقاله: ۱۴۰۱/۰۷/۲۶

پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۰۸/۰۳

کلید واژگان:

فلز سنگین

پساب

راندمان حذف

نیکل

انفقاد الکتروکواگولاسیون

فرایند انعقاد الکتروکواگولاسیون از لحاظ اقتصادی و زیست‌محیطی، انتخابی مناسب برای سیستم‌های تصفیه آب و پساب است. در این مطالعه از یک واحد الکتروکواگولاسیون در مقیاس آزمایشگاهی به حجم تقریبی ۱/۲ لیتر، مجهز به الکترودهایی از جنس آهن و آلومینیوم به ابعاد $120 \times 50 \times 1$ میلی‌متر به‌منظور حذف نیکل استفاده شد. تأثیر جنس و فاصله الکترودها، غلظت اولیه، ولتاژ جریان، و pH محیط بر راندمان حذف نیکل و همچنین سینتیک واکنش بررسی شد. مقادیر مصرف انرژی و الکتروده نیز برای جفت الکترودهای مذکور در شدت جریان‌های مختلف به‌دست آمد. نتایج کار نشان داد که با استفاده از چینش‌های مختلف الکترودهای آهن و آلومینیوم، راندمان حذف نیکل بین ۹۳/۷ تا ۹۸/۱ درصد توسط فرایند الکتروکواگولاسیون در ولتاژ جریان ۲۰ ولت و زمان تماس ۶۰ دقیقه به‌دست می‌آید. راندمان حذف ۹۳/۷ درصد برای الکتروده $Fe(+)/Al(-)$ با فاصله ۱ cm پس از ۶۰ دقیقه در ۲۰ ولت، pH ۷ و غلظت اولیه 250 mg/l حاصل شد. نتایج این مطالعه حاکی از آن است که راندمان حذف با افزایش ولتاژ، pH و غلظت اولیه افزایش می‌یابد. با افزایش شدت جریان نیز میزان انرژی مصرفی افزایش یافت و برای جفت الکترودهای آهنی کمتر از سایر حالات به‌دست آمد. میزان الکتروده مصرفی در این بازه جریان برای آندهای آهن و آلومینیوم به‌ترتیب 1.31 kg/m^3 و 0.87 kg/m^3 و 0.45 kg/m^3 به‌دست آمد. همچنین پس از بررسی سینتیک واکنش نشان داده شد که مدل واکنش درجه اول تطابق خوبی با داده‌های تجربی دارد.

*نویسنده مسئول: زهرا کریمی دوانی

پست الکترونیکی:

zkarimidavani@tvu.ac.ir



©2022 the authors. Published by Technical and Vocational University, Tehran, Iran. This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International (CC BY-NC License) (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

شاپای الکترونیکی: ۲۵۳۸-۴۴۳۰

شاپای چاپی: ۲۳۸۲-۹۷۹۶

مقدمه

محدودیت منابع آب و تأثیرات زیست‌محیطی پساب آلوده بر سلامت موجودات زنده یکی از دغدغه‌های غیرقابل انکار امروزی است [۱]. از این رو آلودگی آب و بازیافت آن یکی از بزرگ‌ترین معضلات زیست‌محیطی در قرن حاضر هستند. یک گروه عمده از آلاینده‌های محیطی، یون‌های فلزی سنگین مانند نیکل، کادمیوم، مس، جیوه، آرسنیک، سرب، کروم و روی هستند که به‌عنوان آلاینده‌های غیرآلی شناخته می‌شوند. بیشتر یون‌های فلزی برای موجودات زنده سمی و مضرند و منجر به ایجاد خطرات جدی در سلامت محیط‌زیست می‌شوند. حلالیت زیاد آن‌ها در محیط‌های آبی سبب می‌شود تا به راحتی بتوانند توسط حیوانات و گیاهان جذب شوند و از طریق زنجیره غذایی در بدن انسان تجمع یابند. آن‌ها می‌توانند باعث بروز سرطان، مشکلات جدی در رشد و سیستم عصبی و تا حد زیادی مرگ شوند [۲؛ ۳]. بنابراین، وجود فلزات سنگین در فاضلاب یکی از مشکلات جدی زیست‌محیطی محسوب می‌شود.

نیکل فلزی سنگین با شدت آلودگی متوسط است [۴]. نیکل در آب‌های سطحی موجود است و وجود کمی از آن برای تولید گلبول‌های قرمز خون در بدن لازم است. با این حال، حضور طولانی مدت این فلز می‌تواند موجب بروز مشکلات جدی شود. بیشترین سمیت مربوط به ترکیبات کربونیل نیکل است که به دلیل فعالیت‌های صنعتی پدید می‌آید. نیکل در پساب صنایع مختلفی از قبیل تولید رنگ، معدن‌کاری، نیروگاه‌ها، تولید باتری، پتروشیمی، و به‌ویژه صنایع آب‌کاری یافت می‌شود [۵؛ ۶]. سازمان حفاظت محیط زیست ایران و سازمان بهداشت جهانی (WHO) استانداردهای ملی و بین‌المللی برای بیشترین غلظت مجاز فلز نیکل در پساب بر حسب میلی‌گرم در لیتر (mg/L) را به ترتیب ۲ و ۰/۲ تعیین کرده‌اند [۷-۹].

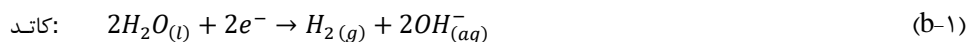
در این راستا از روش‌های تصفیه آب به‌عنوان راهکاری مستقیم برای کاهش تأثیرات زیان‌بار آلاینده‌ها استفاده می‌شود. در بین تمام این فناوری‌ها، روش‌های فیزیکوشیمیایی پرکاربردترین هستند زیرا از قرن‌ها پیش برای قابل شرب کردن آب برای انسان شناخته و استفاده شده‌اند. روش‌های مختلفی از جمله ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، فیلتراسیون غشایی، جذب سطحی و تصفیه الکتروشیمیایی برای به‌حداقل رساندن خطرات ناشی از آلاینده‌های فلزات سنگین پیشنهاد شده‌است [۱۰؛ ۱۱]. انتخاب روش تصفیه به هدف و بودجه مالی بستگی دارد. برای مثال روش‌های الکتروشیمیایی با مصرف مواد شیمیایی و تولید لجن کم شناخته می‌شوند. سادگی، کم‌هزینه بودن و قابلیت بهبود کانی‌سازی کل آلاینده‌های سمی از دیگر ویژگی‌های آن‌ها می‌باشد [۱۲]. از طرفی، روش‌های بیولوژیکی علی‌رغم تولید لجن، به دلیل راندمان بالا و هزینه عملیاتی پایین آن متمایز است. همچنین به دلیل جذب کمتر ذرات محلول در دیواره سلولی بیوفیلم‌های توسعه‌یافته توسط میکروارگانیسم‌ها، امکان تصفیه حجم بیشتری از پساب فراهم می‌شود [۱۳]. به‌طور کلی انتخاب فرایندهای کندی که پساب ثانویه تولید می‌کنند و نیاز به افزودن مواد شیمیایی غیرقابل‌بازایی دارند، مطلوب نیست. شماری از روش‌های به‌کاررفته برای تصفیه و حذف نیکل به همراه مزایا و معایب‌شان در جدول ۱ فهرست شده‌اند.

جدول ۱. مقایسه روش‌های بکاررفته برای حذف نیکل [۱۴].

فناوری به‌کاررفته	مزایا	معایب
جذب سطحی	ساده، کم‌هزینه و آسان در طراحی و عملیات	جاذب‌های سنتی کارایی کمی دارند، نیاز به مواد جایگزین
ترسیب شیمیایی	تجهیزات ساده، کم‌هزینه، و امکان حذف فلز با غلظت بالا در حجم زیادی از آب	حجم زیاد لجن تولیدی
فیلتراسیون غشایی	مصرف انرژی کم، عملیات پیوسته، کارایی بالا، حذف گزینشی آلاینده، طراحی مدولار، بهره‌برداری و نگهداری آسان، قابلیت جداسازی، خالص‌سازی و تصفیه ذرات در مخلوط‌های پیچیده	وابستگی زیاد به جنس، طراحی و فرمولاسیون غشا

فناوری به‌کاررفته	مزایا	معایب
تبادل یونی	گزینش‌پذیری بالا، احیا مواد، و حجم کم لجن تولیدی	بستگی به ساختار رزین دارد
انعقاد الکتروکواگولاسیون	عملیات ساده، کارایی بالا، سازگار با محیط زیست، کم‌هزینه و امکان اتوماسیون کامل	تعویض الکتروود آند مصرف‌شده، هزینه برق بالا، غیرفعال- شدن کاتد، افزایش هدایت الکتریکی آب تصفیه‌شده
فلوتاسیون الکتریکی	عملکرد بالا، سادگی در عملیات و اتوماسیون، تولید لجن دارای خواص ساختاری و مکانیکی خوب، نیاز نداشتن به واکنشگر، تأثیر ضدباکتری بالای جریان الکتریکی	مصرف انرژی بالا، غیرفعال شدن الکترودها
ترسیب الکتروشیمیایی	کارایی بالا، کم‌هزینه، آلاینده‌ی کم، استفاده مجدد از مواد	نیاز به افزودن مواد شیمیایی، نیاز به عملیات پس‌تصفیه برای تخلیه مناسب
الکترودیالیز	عملیات پیوسته، نیاز نداشتن به مرحله احیا و افزودن دیگر مواد شیمیایی، حداقل کردن حجم لجن باقی‌مانده، مصرف انرژی پایین	هزینه بالای الکترودها
بیوراکتورهای بی‌هوازی	کم‌هزینه، سازگار با محیط زیست، تولید لجن کم، استفاده نکردن از مواد شیمیایی	نیاز به کنترل متغیرهای عملیاتی مانند pH و دما، بسترها و مواد مغذی می‌توانند موجب افزایش هزینه شوند.

روش الکتروکواگولاسیون (EC) یا انعقاد الکتریکی که از روش الکتروشیمیایی الکترولیز استفاده می‌کند، یکی از کارآمدترین و اقتصادی‌ترین روش‌های تصفیه پساب محسوب می‌شود. از مزایای استفاده از EC می‌توان به راندمان بالای حذف ذرات، مرکز تصفیه کوچک، هزینه کم، سهولت استفاده، لجن تولیدی کم، حداقل نیاز مواد شیمیایی و امکان اتوماسیون کامل اشاره کرد [۱۵]. در فرایند انعقاد الکتروکواگولاسیون هیچ ماده شیمیایی برای تشکیل عوامل منعقدکننده افزوده نمی‌شود. این امر در اثر اکسایش الکترودهای فلزی رخ می‌دهد. محلول پساب از طریق الکترودهای کاتد و آند که عموماً آهنی یا آلومینیومی هستند، تحت یک میدان جریان الکتریکی مستقیم (DC) قرار می‌گیرد. اختلاف پتانسیل الکتریکی بین الکترودهای کاتدی و آندی سبب اکسایش آب به یون H^+ و گاز اکسیژن و اکسایش فلز و تولید کاتیون‌های آن می‌شود. به‌طور هم‌زمان کاهش آب در کاتد و تولید یون OH^- و گاز هیدروژن اتفاق می‌افتد. یون‌های آزادشده بار ذرات آلاینده را خنثی و فرایند انعقاد الکتریکی را آغاز می‌کنند. اساساً می‌توان پدیده‌های فیزیکوشیمیایی موجود در این فرایند را بدین صورت خلاصه کرد: ۱- اکسایش آندی و کاهش کاتدی ۲- تولید و انتقال عوامل منعقدکننده در فاز آبی ۳- انعقاد و جذب سطحی آلاینده‌ها روی عوامل منعقدکننده و ۴- الکتروفلوتاسیون یا ته‌نشینی توده‌های منعقدشده [۱۵]. واکنش‌های اصلی سیستم را بدون توجه به جنس الکتروود می‌توان به صورت معادله‌های (a-1) تا (c-1) نشان داد [۱۵]:



برخی از پارامترهایی که بر راندمان فرایند EC مؤثرند عبارتند از: چگالی جریان، جنس، آرایش و فاصله بین الکترودها، غلظت اولیه، دما، pH اولیه، رسانایی، زمان الکترولیز و سرعت [۵؛ ۶؛ ۱۲؛ ۱۳؛ ۱۵]. از آنجایی که نرخ انعقاد ذرات عامل کنترل کننده فرایند است؛ تعیین ثابت سینتیکی فرایند برای افزایش مقیاس و تجاری سازی ضروری است [۱۶]. در این مطالعه تأثیر عوامل مختلفی چون جنس و فاصله بین الکترودها، اختلاف پتانسیل الکتریکی، غلظت و pH اولیه بر راندمان حذف نیکل از محلول های آبی سنتزی با استفاده از روش انعقاد الکتروکواگولاسیون سنجیده شده است. میزان انرژی و الکترو مصرفی نیز برای چینش های الکترودی مختلف برآورد شد. همچنین اثر زمان الکترولیز در این فرایند در قالب مطالعه سینتیکی و یافتن ثابت سرعت واکنش مناسب بررسی شده است. این کار در یک رآکتور ناپیوسته^۱ در مقیاس آزمایشگاهی صورت گرفت که در آن آب آلوده به عنوان الکترولیت و ورقه های آهنی و آلومینیومی به عنوان الکترو استفاده شده است. عوامل منعقد کننده توسط واکنش های الکتروشیمیایی به صورت درجا با اعمال اختلاف پتانسیل مناسب بین دو الکترو در آب آلوده، تولید شدند.

روش شناسی

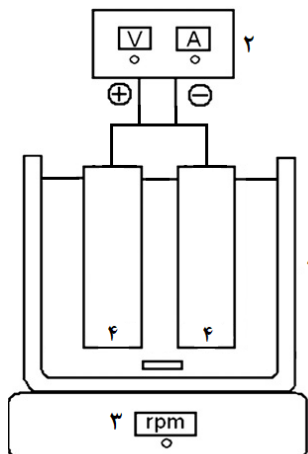
مواد

پساب نیکل با حل کردن ۲/۲۴ گرم از کلرید نیکل ۶آبه [NiCl₂.6H₂O (Merk Co.)] با وزن مولکولی ۲۳۷/۷ گرم بر مول که قبلاً به مدت ۳ الی ۴ ساعت در دمای ۸۰°C در آون خشک شده است، در آب دیونیزه و رساندن حجم آن به یک لیتر تهیه شد. محلول های هیدروکسید سدیم ۱ نرمال و اسید سولفوریک ۱ نرمال نیز برای تنظیم pH در غلظت های مختلف نیکل استفاده شدند.

سلول الکتروکواگولاسیون

مطالعه حاضر در یک رآکتور با جریان ناپیوسته در آزمایشگاه انجام گردید که طرح شماتیک آن در شکل ۱ نشان داده شده است. در این پژوهش، پساب مورد نظر ابتدا درون رآکتوری از جنس شیشه با حجم مؤثر ۱/۳ لیتر وارد شد. سپس دو الکترو با استفاده از جریان برق فعال شدند و در نتیجه عوامل منعقد کننده در آند و کاتد متصاعد شد. الکتروها از جنس آهن و آلومینیوم به ابعاد ۱۲۰×۵۰×۱ mm به صورت شناور در رآکتور قرار گرفتند. در هر مرحله الکتروها به مولد جریان الکتروسیسته از نوع DC (مدل AD-PS۸۰۸) متصل شدند. با چسبیدن عوامل منعقد کننده به مواد آلاینده و تشکیل لخته، آن ها به کمک گاز هیدروژن به سطح آمدند و شناور شدند. در هر بار آزمایش، ۱/۲ لیتر از محلول تهیه شده به داخل سل ریخته شد و روی همزن مغناطیسی با دور ثابت قرار گرفت. حین آزمایش، هر ۱۰ دقیقه نمونه ای از وسط ظرف گرفته شد. پیش از انجام هر آزمایش، pH نمونه ها با pH متر (مدل Metrohm ۷۴۴) اندازه گیری شد و سپس سایر متغیرهای آزمایش مطالعه شدند. پس از پایان آزمایش، همه نمونه ها با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ گردید. سپس میزان حذف فلز در هر نمونه به کمک دستگاه طیف سنج جذب اتمی (مدل ContrAA ۲۴۰) با حد تشخیص ۱ ppm تعیین شد. تمامی آزمایش ها سه بار تکرار و در دمای اتاق انجام شدند.

¹ Batch reactor



شکل ۱. طرح شماتیک سیستم الکتروکواگولاسیون استفاده شده: (۱) راکتور ناپیوسته، (۲) منبع تغذیه، (۳) همزن مغناطیسی و (۴) الکترودهای آند و کاتد.

روش‌های تحلیلی

درصد راندمان حذف نیکل از پساب با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شده است:

$$\% \text{ Removal} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در آن C_0 و C_f به ترتیب غلظت اولیه نیکل و غلظت نهایی نیکل پس از فرایند EC است. همچنین میزان انرژی مصرفی برحسب کیلووات ساعت بر کیلوگرم نیکل حذف شده توسط رابطه (۳) به دست می‌آید:

$$E = \frac{Ult}{Vd} \quad (3)$$

که در آن E انرژی مصرفی، U ولتاژ به کاررفته برحسب ولت، I جریان برحسب آمپر، t زمان الکترولیز برحسب ساعت، V حجم محلول برحسب لیتر و d مقدار نیکل حذف شده برحسب گرم بر لیتر است. همچنین با استفاده از قانون فارادی در رابطه (۴)، میزان مصرف الکتروود در واحد حجم محلول تخمین زده می‌شود.

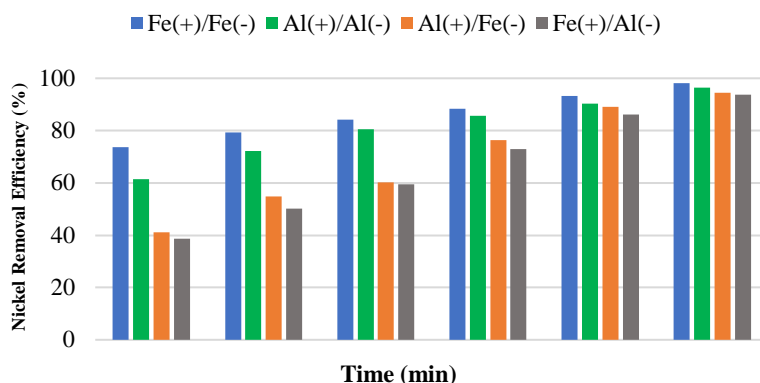
$$m_{\text{electrode}} = \frac{I \times t \times 3600 \times MW}{ZFV} \quad (4)$$

در رابطه (۴)، $m_{\text{electrode}}$ مصرف الکتروود برحسب kg/m^3 ، MW جرم مولکولی الکتروود برحسب گرم بر مول، Z هم‌ارزی شیمیایی و F ثابت فارادی ($\frac{96487}{mol}$) است.

نتایج و بحث

اثر جنس و فاصله بین الکترودها

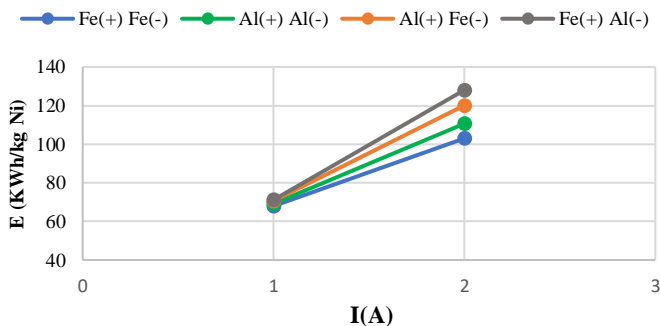
یکی از مراحل مهم و تأثیرگذار در کارایی فرایند EC انتخاب جنس الکترودها است. اغلب از الکترودهای آهنی و آلومینیومی به علت سمی نبودن، ارزان و در دسترس بودن و خواص انعقادی یون‌های چندظرفیتی آن‌ها در این فرایند استفاده می‌شود [۱۷]. در این کار تأثیر جفت الکترودهای آهن (+) / آهن (-)، آلومینیوم (+) / آلومینیوم (-)، آلومینیوم (+) / آهن (-) و آهن (+) / آلومینیوم (-) بر حذف نیکل از نمونه‌های آبی تهیه‌شده در آزمایشگاه بررسی شده‌است. بدین منظور فاصله بین الکترودهای کاتد و آند ۱۰ میلی‌متر گرفته و نتایج در شرایط ولتاژ، pH و غلظت اولیه یکسان بر حسب زمان رسم شد. شکل ۲ تفاوت در کارایی فرایند EC را برای آرایش‌های الکترودی مذکور نشان می‌دهد.



شکل ۲. مقایسه تأثیر جنس الکترودها بر راندمان حذف نیکل.

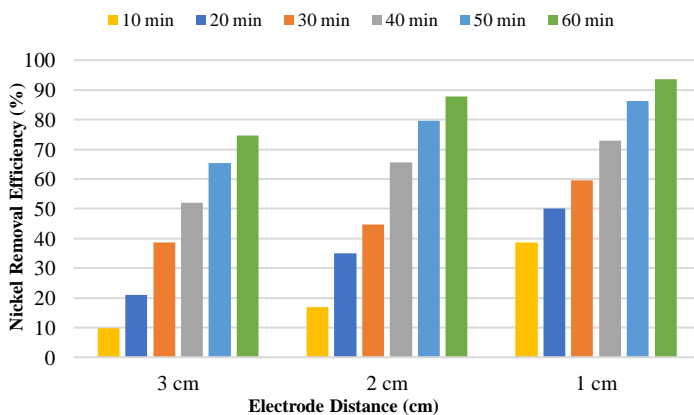
با توجه به نتایج حاصل‌شده می‌توان گفت که نوع الکترود مصرفی، تأثیر معناداری بر راندمان حذف نیکل دارد. در این بین، جفت الکترود آهن-آند-آهن کاتد باعث افزایش مقدار یون‌های آهن و هیدروکسید تولیدشده در آند و کاتد می‌شود و در نتیجه غلظت هیدروکسید آهن که عامل اصلی حذف نیکل است، افزایش می‌یابد. همچنین می‌توان پیشنهاد داد که راندمان حذف EC توسط یک جفت الکترود آهن یا آلومینیوم مشابه بهتر از جفت الکترودهای غیریکسان آن-هاست. این امر می‌تواند به دلیل تفاوت در ساختار فلزی آلومینیوم و آهن و همچنین تفاوت در ساختار و ماهیت لخته‌های شکل‌گرفته و آلاینده‌های موجود باشد. بنابراین با تغییر حالت جنس کاتد و آند، راندمان فرایند می‌تواند متفاوت باشد. الکترودهای آهنی در مقایسه با الکترودهای آلومینیومی به زمان‌ماند کمتری برای رسیدن به راندمان خوب حذف نیاز دارند. علاوه بر این، از لحاظ مصرف انرژی و الکترود نیز مقرون‌به‌صرفه‌ترند.

در شکل ۳ مقادیر مصرف انرژی و الکترود برای حالت‌های مختلف آرایش الکترودی در این کار در شرایط ولتاژ، pH و غلظت اولیه یکسان بعد از حصول راندمان برابر خلاصه شده‌است. همان‌طور که انتظار می‌رفت با افزایش شدت جریان، میزان انرژی مصرفی نیز افزایش یافته‌است. زمان لازم برای حذف مشخص فلز نیز با افزایش جریان کاهش یافت. انرژی مصرفی برحسب کیلووات‌ساعت بر کیلوگرم نیکل حذف‌شده برای جفت الکترودهای آهنی کمتر از سایر حالات به‌دست آمد. میزان الکترود مصرفی نیز در این بازه جریان برای الکترودهای آهن آند و آلومینیوم آند به ترتیب ۰/۸۷-۱/۳۱ و ۰/۲۸-۲/۴۵ کیلوگرم بر مترمکعب محلول پساب تصفیه‌شده حاصل شد.



شکل ۳. انرژی و الکتروود مصرفی برای چینش‌های مختلف در pH خنثی، ۲۰ ولت و راندمان حذف مشخص.

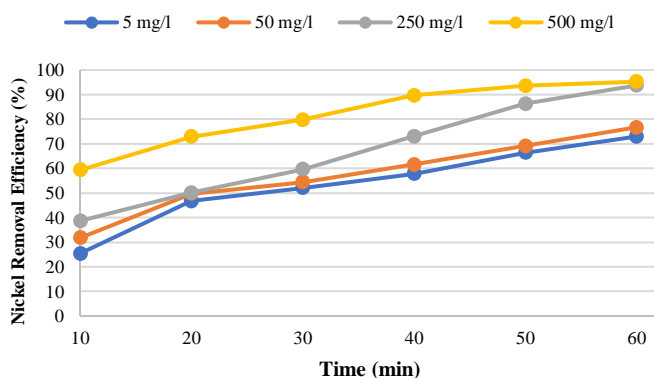
فاصله بین الکتروودها نیز می‌تواند بر واکنش‌های فرایند انعقاد الکتریکی تأثیرگذار باشد. با افزایش فاصله بین هر جفت الکتروود آند و کاتد، در اثر افزایش مقاومت محلول، ولتاژ اعمالی نیز افزایش می‌یابد. با ثابت ماندن مقدار الکتروولیت و افزایش فاصله الکتروودها، به علت کاهش تراکم یون‌ها با پلیمرهای هیدروکسی و در نتیجه کاهش جاذبه الکتروستاتیکی، راندمان حذف کاهش می‌یابد [۱۸]. در این کار برای ۱۲۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی نیکل با غلظت ۲۵۰ mg/L با الکتروودهای Fe-Al به ابعاد ۱۲۰×۵۰×۱ mm و زمان الکتروولیز ۶۰ دقیقه و جریان ۲۰ ولت مشاهده شد که در نظر گرفتن ۱ سانتی‌متر فاصله بین الکتروودها باعث حصول راندمان حذف ۹۳/۷ درصد گردید و با افزایش این مقدار به ۲ و ۳ سانتی‌متر به ترتیب راندمان حذف به ۸۷/۸۴ درصد و ۷۴/۶۷ درصد رسید (شکل ۴). بنابراین فاصله ۱ سانتی‌متر به عنوان فاصله بهینه بین آند و کاتد در فرایند EC لحاظ شد.



شکل ۴. مقایسه تأثیر فاصله بین الکتروودها بر راندمان حذف نیکل.

تأثیر غلظت اولیه

از آن جایی که یک نمونه فاضلاب صنعتی^۱ عموماً حاوی ۲۵۰ تا ۶۰۰ میلی گرم در لیتر فلز نیکل می باشد؛ در این کار چهار غلظت ۵، ۲۵۰ و ۵۰۰ میلی گرم در لیتر آزمایش شدند. مشاهده شد که با افزایش میزان غلظت نیکل در محلول، راندمان حذف آن نیز افزایش می یابد. در واقع برای محلولی با حجم مشخص، فرایند انعقاد الکتروکواگولاسیون باعث ایجاد مقدار مشخصی از لخته های هیدروکسید آهن می شود. این لخته های پلیمری به کمک خاصیت جذب سطحی موجب حذف سورفکتانت ها از محلول می شوند. شکل ۵ نتایج بررسی پارامتر غلظت اولیه را برای ۱۲۰۰ میلی لیتر فاضلاب حاوی نیکل با الکترودهای Fe - Al به ابعاد ۱۲۰×۵۰×۱ mm و به فاصله ۱ سانتی متر از یکدیگر در مدت زمان ۶۰ دقیقه نشان می دهد.

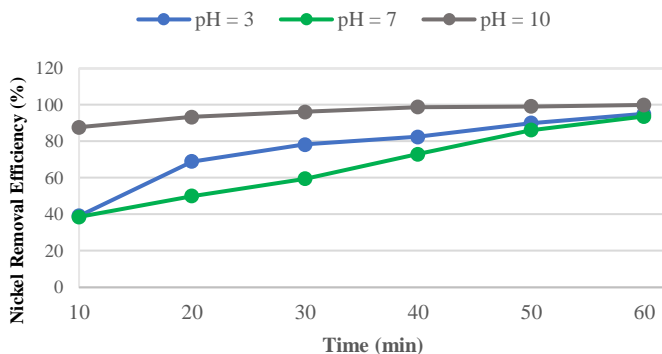


شکل ۵. بررسی تأثیر غلظت اولیه بر راندمان حذف نیکل.

تأثیر pH اولیه

pH محیط یکی از عوامل مؤثر بر راندمان حذف سورفکتانت های آنیونی در فرایند انعقاد الکتروکواگولاسیون است. نتایج پژوهش های قبلی در این زمینه نشان داده است که تأثیر pH اولیه محیط بسته به نوع فرایند مورد استفاده و نوع آلاینده بسیار متفاوت است [۱۹]. در این کار برای بررسی تأثیر pH بر روند حذف فلز نیکل در فرایند انعقاد الکتریکی، pH های ۳، ۷ و ۱۰ انتخاب شده است. نتایج در شکل ۶ آورده شده است. راندمان حذف نیکل برای سیستم مذکور در pH های ۳، ۷ و ۱۰ به ترتیب ۹۵/۱۵، ۹۳/۷ و ۱۰۰ درصد است. مشاهده شد که در pH های بالا راندمان حذف افزایش و هرچه به سمت pH های اسیدی پیش می رویم راندمان کاهش می یابد. افزایش راندمان حذف فلز در pH قلیایی ممکن است به رسوب هیدروکسیدهای فلزی در کاند نسبت داده شود. در pH پایین، اکسایش Fe(II) به Fe(III) و در نتیجه حذف فلز کاهش می یابد؛ در حالی که تمایل به این تبدیل و پلیمریزاسیون در pH قلیایی بیشتر است. بنابراین تشکیل پلیمرهای کلئیدی هیدروکسیل دار شده و یک رسوب نامحلول از اکسید آهن هیدراته منجر به افزایش راندمان حذف می گردد [۲۰].

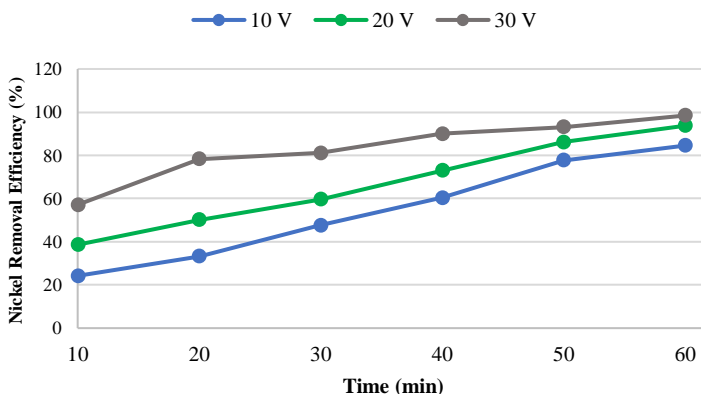
^۱ فاضلاب پالایشگاه گازی مجتمع گاز پارس جنوبی (SPGC)



شکل ۶. بررسی تأثیر pH بر راندمان حذف نیکل.

تأثیر ولتاژ

مطالعه حاضر نتایج به دست آمده از تأثیر اختلاف پتانسیل الکتریکی را در ولتاژ ۱۰، ۲۰ و ۳۰ ولت در شکل ۷ نشان می‌دهد. در این فرایند اختلاف پتانسیل الکتریکی تأثیر خود را از طریق آند قربانی و اندازه حباب‌های تولید شده بر فرایند حذف فلز سنگین نیکل اعمال می‌کند. افزایش ولتاژ موجب افزایش حباب گاز هیدروژن تولیدی در کاتد می‌شود و با کوچک تر شدن اندازه حباب‌ها و افزایش دانسیته آن‌ها شرایط برای جداسازی لخته‌ها نیز بهبود می‌یابد. همان‌طور که انتظار می‌رفت مشاهده شد که برای یک زمان واکنش معین، راندمان حذف با افزایش ولتاژ به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. از طرفی با کاهش میزان ولتاژ، باید زمان مورد نیاز برای دستیابی به راندمان حذف مشابه افزایش یابد که این امر نیز در مطالعه حاضر مشاهده شد.



شکل ۷. بررسی تأثیر اختلاف پتانسیل الکتریکی بر راندمان حذف نیکل.

با افزایش دانسیته جریان الکتریکی در محدوده ۱۰ تا ۳۰ ولت برای این سیستم ناپیوسته شامل ۱۲۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی نیکل با غلظت ۲۵۰ mg/L با الکترودهای Fe-Al به ابعاد ۱۲۰ × ۵۰ × ۱ mm و به فاصله ۱ سانتی‌متر از یکدیگر در مدت زمان ۶۰ دقیقه، درصد حذف نیکل از ۸۴/۵۱ به ۹۸/۴۳ درصد افزایش یافت. برای حصول راندمان

حذف ۹۴ درصدی در ۲۰ و ۳۰ ولت، به ترتیب ۶۰ و ۵۰ دقیقه زمان لازم است. البته باید در نظر داشت که در یک ساعت، افزایش ولتاژ تنها منجر به افزایش جزئی راندمان حذف نیکل شد. از طرفی این افزایش ولتاژ باعث افزایش مصرف انرژی و الکتروود می شود. سرعت انحلال الکتروود Fe و Al با افزایش ولتاژ جریان افزایش می یابد. از این رو با در نظر گرفتن جنبه اقتصادی و با بررسی نمودارهای حاصل، اختلاف پتانسیل ۲۰ ولت در مدت زمان ۶۰ دقیقه به عنوان ولتاژ جریان بهینه در آزمایش های بعدی انتخاب شد.

بررسی سینتیک واکنش

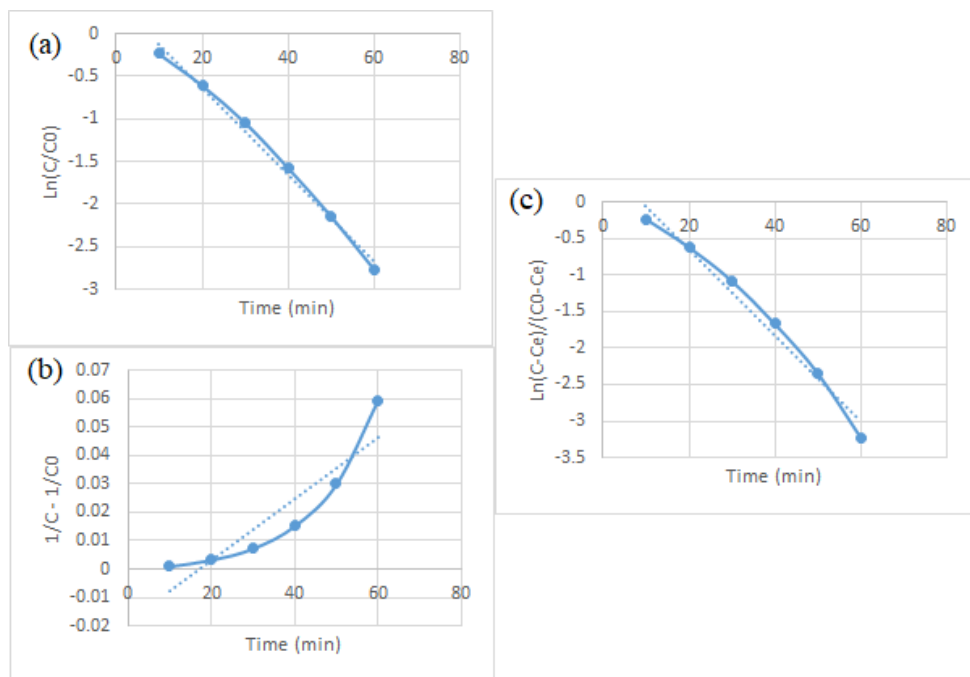
سینتیک واکنش یکی از عوامل مهم و کنترل کننده در تصفیه فاضلاب است که اطلاعات مفیدی در خصوص روند واکنش، سرعت حذف آلاینده ها و طراحی و مدل سازی سیستم به دست می دهد [۲۱]. در این تحقیق مدل واکنش درجه اول، درجه دوم و شبه درجه اول مطالعه شد که به ترتیب توسط معادلات (۵) تا (۷) تعریف شده اند:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (6)$$

$$\ln \frac{C - C_e}{C_0 - C_e} = -k_3 t \quad (7)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه و C_e غلظت تعادلی برحسب mg/L ، k_1 ثابت سرعت واکنش درجه اول برحسب min^{-1} ، k_2 ثابت سرعت واکنش درجه دوم برحسب L/mg.min ، و k_3 ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول برحسب min^{-1} است. برای تخمین بهترین مدل سینتیکی که داده های تجربی را برازش می کند، از یک خط راست استفاده شده است.



شکل ۸. رسم مدل‌های سینتیکی برحسب زمان در فرایند حذف نیکل: (a) درجه اول، (b) درجه دوم، (c) شبه درجه اول.

سه مدل سینتیکی مذکور در شکل ۸ برحسب زمان برای حذف نیکل رسم شده‌است. در جدول ۲ نیز ضرایب رگرسیون و ثابت‌های سرعت واکنش را برای هر یک از مدل‌ها ارائه شده‌است. به‌طور کلی، مدل واکنش درجه اول تطابق قابل‌قبولی با داده‌های تجربی دارد. ثابت k برای هر یک از مدل‌ها توسط شیب نمودارها محاسبه شده‌است.

جدول ۲. ضرایب رگرسیون و ثابت‌های سرعت واکنش برای مدل‌های سینتیکی حذف نیکل.

شبه درجه اول		درجه دوم		درجه اول	
$k_3(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_2(L/mg.min)$	R^2	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2
-۰/۰۵۹۱	۰/۹۷۸۵	۰/۰۰۱۱	۰/۸۳۲۹	-۰/۰۵۰۹	۰/۹۹۱۴

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر حذف فلز سنگین نیکل از فاضلاب صنعتی توسط یک فرایند ناپیوسته الکتروکواگولاسیون بررسی شد. تأثیر عواملی مانند جنس و فاصله الکترودها، غلظت اولیه، ولتاژ جریان، pH محیط و همچنین سینتیک واکنش مطالعه شد. نتایج نشان داد که انعقاد الکتروکواگولاسیون می‌تواند در کاهش و حذف نیکل بسیار مؤثر عمل کند. حذف نیکل به‌صورت رسوب هیدروکسید توسط یون‌های هیدروکسید تولیدشده در کاتد از طریق الکترولیز آب و رسوب همزمان با هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم رخ می‌دهد. نتایج کار نشان داد که راندمان حذف نیکل بین ۹۳/۷ تا ۹۸/۱ درصد توسط انعقاد الکتروکواگولاسیون در ولتاژ جریان ۲۰ ولت و زمان تماس ۶۰ دقیقه با استفاده از چینش‌های مختلف

الکترودهای آهن و آلومینیوم به دست می آید که بیانگر تأثیر جنس الکتروود در این فرایند است. جفت الکتروود آهن یا آلومینیوم مشابه بهتر از جفت الکترودهای غیریکسان آنها برای حذف نیکل از فاضلاب صنعتی عمل کردند. میزان انرژی و الکتروود مصرفی نیز برای چینش های مذکور در شدت جریان های ۱A و ۲A به دست آمد. با افزایش ولتاژ، نرخ تشکیل لخته های هیدروکسید آهن و آلومینیوم و در نتیجه راندمان حذف نیکل افزایش یافت. بیشترین میزان حذف نیکل در ۱۰ pH به دست آمد. وجود غلظت اولیه زیاد نیکل در پساب نیز به سود کارایی بیشتر این فرایند است. همچنین پس از بررسی سینتیک واکنش نشان داده شد که مدل واکنش درجه اول تطابق خوبی با داده های تجربی دارد.

در نتیجه فرایند EC یک روش تصفیه کارآمد برای حذف یون های فلزی سنگین نیکل از فاضلاب صنعتی است. در واقع باید یک فرایند EC پیوسته در مقیاس پیلوت به همراه رویکرد مناسب برای مدیریت لجن طراحی و مشخص شود که نیازمند ارزیابی دقیقی هم از نظر مسایل زیست محیطی و هم اقتصادی می باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می دانند که از حمایت های معنوی مدیریت محترم پژوهش و فناوری منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس در این پژوهش قدردانی کنند.

References

- [1] Holtappels, D., Fortuna, K., Lavigne, R., & Wagemans, J. (2021). The future of phage biocontrol in integrated plant protection for sustainable crop production. *Current Opinion in Biotechnology*, 68, 60-71. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2020.08.016>
- [2] Altaf, M., Yamin, N., Muhammad, G., Raza, M. A., Shahid, M., & Ashraf, R. S. (2021). Electroanalytical Techniques for the Remediation of Heavy Metals from Wastewater. In Inamuddin, M. I. Ahamed, & E. Lichtfouse (Eds.), *Water Pollution and Remediation: Heavy Metals*. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-52421-0_14
- [3] Wang, Z., Xue, J., Li, Y., Shen, Q., Li, Q., Zhang, X., Liu, X., & Jia, H. (2022). Robust Fe₂₊-doped nickel-iron layered double hydroxide electrode for electrocatalytic reduction of hexavalent chromium by pulsed potential method. *Journal of Materials Science & Technology*, 110, 73-83. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.08.086>
- [4] Boroon, S. (2009). *Heavy metal adsorption using functionalized carbon nanotubes* [Master, Tehran University]. Iran.
- [5] Mobasherpour, I., Salahi, E., & Ebrahimi, M. (2012). Removal of divalent nickel cations from aqueous solution by multi-walled carbon nano tubes: equilibrium and kinetic processes. *Research on Chemical Intermediates*, 38(9), 2205-2222. <https://doi.org/10.1007/s11164-012-0537-6>
- [6] Yang, S., Li, J., Shao, D., Hu, J., & Wang, X. (2009). Adsorption of Ni(II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: Effect of contact time, pH, foreign ions and PAA. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 109-116. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.003>
- [7] United States Environmental Protection Agency. (2018). *2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables* (EPA 822-F-18-001). USEPA. <https://www.epa.gov/system/files/documents/2022-01/dwtable2018.pdf>
- [8] World Health Organization. (2011). *Guidelines for Drinking-water Quality* (4 ed.). World Health Organization https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44584/9789241548151_eng.pdf

- [9] Goodarzi, J. (2012). *Investigation of the removal possibility of chromium, nickel, zinc heavy metals from electroplating industries wastewater by electro-coagulation method* [Master, Islamic Azad University Science and Research Branch of Tehran]. Iran.
- [10] Fakharzadeh, M. (2021). Removal of Zinc from Wastewater Using Green Pea Pods as Bio-adsorbent. *Karafan Quarterly Scientific Journal*, 18(1), 223-235. <https://doi.org/10.48301/kssa.2021.131059>
- [11] Houshmand, F., & Nazari, M. (2022). Removal of trace amounts of heavy metals using silica aerogel nanocomposite with ionic liquid and graphene oxide: Optimization By Response Surface Methodology. *Karafan Quarterly Scientific Journal*, (-), -. <https://doi.org/10.48301/kssa.2022.324646.1944>
- [12] Rajoria, S., Vashishtha, M., & Sangal, V. K. (2021). Review on the treatment of electroplating industry wastewater by electrochemical methods. *Materials Today: Proceedings*, 47, 1472-1479. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.165>
- [13] Alwan, G. (2012). Simulation and Optimization of a Continuous Biochemical Reactor. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 3(6), 1-7. <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000142>
- [14] Costa, J. M., Costa, J. G. D. R. D., & Almeida Neto, A. F. D. (2022). Techniques of nickel(II) removal from electroplating industry wastewater: Overview and trends. *Journal of Water Process Engineering*, 46, 102593. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102593>
- [15] Moosavirad, S. M., & Hasanzadeh-Sablouei, A. (2020). Removal of cadmium from the leaching solution using electrocoagulation. *Environment and Water Engineering*, 6(4), 415-429. <https://doi.org/10.22034/jewe.2020.238951.1388>
- [16] Den, W., & Huang, C. (2006). Electrocoagulation of Silica Nanoparticles in Wafer Polishing Wastewater by a Multichannel Flow Reactor: A Kinetic Study. *Journal of Environmental Engineering*, 132(12), 1651-1658. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2006\)132:12\(1651\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:12(1651))
- [17] Pearse, M. J. (2003). Historical use and future development of chemicals for solid-liquid separation in the mineral processing industry. *Minerals Engineering*, 16(2), 103-108. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(02\)00288-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00288-1)
- [18] Nasrullah, M., Singh, L., & Wahid, Z. (2012). Treatment of sewage by electrocoagulation and the effect of high current density. *Energy Environ Eng*, 1(1), 27-31. https://www.researchgate.net/publication/285023284_Treatment_of_sewage_by_electrocoagulation_and_the_effect_of_high_current_density
- [19] Mahvi, A. H., Bazrafshan, E., Mesdaghinia, A. R., Naseri, S., & Vaezi, F. (2007). Chromium (Cr+6) Removal from Aqueous Environments by Electrocoagulation Process Using Aluminum Electrodes. *Journal of Water and Wastewater*, 18(2), 28-34. https://www.wvjournal.ir/article_2429.html?lang=en
- [20] Escobar, C., Soto-Salazar, C., & Inés Toral, M. (2006). Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater. *Journal of Environmental Management*, 81(4), 384-391. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.11.012>
- [21] Zhao, J., Liu, J., Li, N., Wang, W., Nan, J., Zhao, Z., & Cui, F. (2016). Highly efficient removal of bivalent heavy metals from aqueous systems by magnetic porous Fe₃O₄-MnO₂: Adsorption behavior and process study. *Chemical Engineering Journal*, 304, 737-746. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.003>