

Journal of Water and Wastewater, Vol. 34, No. 1, pp: 25-48

Performance of the Uncoated Titanium Anode in the Chemical Oxygen Demand Removal of Industrial Wastewaters; (a Case Study on the Electrochemical Treatment of the Textile Effluent at the Pre-Pilot Scale)

S. Eftekhari¹, Sh. Ghasemi^{2*}, M. Hashempour³, A. Torkian⁴, M. Mirzai⁵, S. M. Borghei⁶

1. MSc. Student, Environment Group, Dept. of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran
2. Assist. Prof., Environment Group, Energy, Water and Environment Institute, Sharif University of Technology, Tehran, Iran
(Corresponding Author) sh.ghasemi@sharif.edu
3. Research Fellow, Water Group, Energy, Water and Environment Institute, Sharif University of Technology, Tehran, Iran
4. Assoc. Prof., Water Group, Energy, Water and Environment Institute, Sharif University of Technology, Tehran, Iran
5. Instructor, Water Group, Energy, Water and Environment Institute, Sharif University of Technology, Tehran, Iran
6. Prof., Environment Group, Dept. of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

(Received Aug. 16, 2022 Accepted Oct. 4, 2022)

To cite this article:

Eftekhari, S., Ghasemi, Sh., Hashempour, M., Torkian, A., Mirzai, M., Borghei, S. M. 2023. "Performance of the uncoated titanium anode in the chemical oxygen demand removal of industrial wastewaters; (a case study on the electrochemical treatment of the textile effluent at the pre-pilot scale)" Journal of Water and Wastewater, 34(1), 25-48. Doi: 10.22093/wwj.2022.353528.3280. (In Persian)

Abstract

In the current work, the capability of uncoated titanium anode in the electrochemical treatment of textile wastewater has been investigated with the aim of simultaneously benefiting from electrooxidation and electrocoagulation treatment processes. In the present work, the feasibility of using uncoated titanium anodes for wastewater treatment is studied in an electrochemical pre-pilot set-up with polymeric casing and an electrical supply power of 150 W, operated under galvanostatic regime in batch mode, focusing on the current density as the main subject of assessment, and its performance is evaluated using metrics such as chemical oxygen demand removal and specific energy consumption. A noticeable finding of this work, is the flexibility of the set-up to combine the electrocoagulation and electro-oxidation mechanisms with the current density as the controlling parameter, leading to a remarkable decontamination capability, so that reductions in the total chemical oxygen demand as large as 75–80% in the neutral and 90–95%



in the acidic environments were achieved. At low current densities ($< 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), the anodic corrosion was limited and the electro-oxidation was the dominant wastewater treatment mechanism. At high current densities ($> 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), the anodic corrosion was accelerated and the dominant wastewater treatment mechanism was switched to electrocoagulation. Along with the chemical oxygen demand removal capability, the energetic cost-effectiveness of the set-up was a major concern, particularly from the industrial point of view, which was assessed in both neutral and acidic environments, and it was realized optimization occurred at $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, so that the specific energy consumption and the rate specific energy consumption, were both minimized at this current density, in respective order, $8.9 \text{ kWh}/\text{kgCOD}$ and $3.52 \text{ kWh}/\text{kgCOD}/\text{h}$ in neutral, and $10 \text{ kWh}/\text{kgCOD}$ and $2.34 \text{ kWh}/\text{kgCOD}/\text{h}$ in acidic environments.

Keywords: Advanced Oxidation Methods, Chemical Oxygen Demand Removal, Electrooxidation, Electrocoagulation, Titanium, Corrosion.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۴، شماره ۱، صفحه: ۴۸-۲۵

کارایی آند تیتانیم بدون پوشش در کاهش اکسیژن خواهی شیمیایی پساب صنعتی (مطالعه موردی تصفیه پساب نساجی در سامانه پیش پایلوت تصفیه الکتروشیمیایی)

سجاد افتخاری^۱، شهناز قاسمی^{۲*}، مزدک هاشم پور^۳، ایوب ترکیان^۴، محمد میرزایی^۵، سید مهدی برقی^۶

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه محیط زیست، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
- ۲- استادیار، گروه محیط زیست، پژوهشکده علوم و فناوری های انرژی، آب و محیط زیست، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
(نویسنده مسئول) sh.ghasemi@sharif.edu
- ۳- پسادکتر، گروه آب، پژوهشکده علوم و فناوری های انرژی، آب و محیط زیست، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
- ۴- دانشیار، گروه آب، پژوهشکده علوم و فناوری های انرژی، آب و محیط زیست، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
- ۵- مربی، گروه آب، پژوهشکده علوم و فناوری های انرژی، آب و محیط زیست، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
- ۶- استاد، گروه محیط زیست، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

(دریافت ۱۴۰۱/۵/۲۵ پذیرش ۱۴۰۱/۷/۱۲)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

افتخاری، س.، قاسمی، ش.، هاشم پور، م.، ترکیان، ا.، میرزایی، م.، برقی، س. م.، ۱۴۰۲، "کارایی آند تیتانیم بدون پوشش در کاهش اکسیژن خواهی شیمیایی پساب صنعتی (مطالعه موردی تصفیه پساب نساجی در سامانه پیش پایلوت تصفیه الکتروشیمیایی)"

مجله آب و فاضلاب، ۳۴(۱)، ۴۸-۲۵. Doi: 10.22093/wwj.2022.353528.3280

چکیده

در این پژوهش، قابلیت فلز تیتانیم بدون پوشش به عنوان آند در سامانه تصفیه الکتروشیمیایی پساب، با استفاده از نمونه موردی پساب صنعت نساجی، با هدف بهره مندی هم زمان از فرایندهای تصفیه ای الکترواکسیداسیون و الکتروانفکاد بررسی شد. در این پژوهش، امکان سنجی استفاده از آند تیتانیم بدون پوشش در یک سامانه پیش پایلوت تصفیه الکتروشیمیایی انجام شد که بدنه ای پلیمری و منبع تغذیه ای با توان اسمی ۱۵۰ W داشت و تحت رژیم الکتریکی گالوانواستاتیک و رژیم فرایندی تصفیه چرخشی بهره برداری شد و با تمرکز بر دانسیته جریان به عنوان پارامتر مطالعاتی محوری، جنبه های الکتروشیمیایی، محیط زیستی و اقتصادی تصفیه، با اتکا به شاخص های درصد حذف آلاینده و میزان انرژی مصرفی ویژه، بررسی شد. مسئله حائز اهمیت در یافته های این پژوهش، انعطاف این سامانه در تلفیق مکانیسم های الکترواکسیداسیون و الکتروانفکاد بود که در کنار قابلیت کنترل به وسیله پارامتر دانسیته جریان، باعث قدرت تصفیه زیادی شد، به شکلی که حذف اکسیژن خواهی شیمیایی از فازهای مایع و جامد در محدوده ۷۵ تا ۸۰ درصد در محیط خنثی و ۹۰ تا ۹۵ درصد در محیط اسیدی، امکان پذیر شد. در دانسیته جریان های بسیار پایین ($100 \mu A/cm^2$)، میزان خوردگی ناچیز بود و فرایند غالب تصفیه الکتروشیمیایی، الکترواکسیداسیون تشخیص داده



شد. در دانسیته جریان‌های بالا ($>100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)، نرخ خوردگی افزایش یافته و الکتروانعدقاد به فرایند غالب تصفیه الکتروشیمیایی تبدیل شد. در کنار توان نهایی تصفیه، مقرون‌به‌صرفه بودن کارکرد سامانه از منظر انرژی، مسئله مهم دیگری از دیدگاه صنعتی بود که در محیط‌های خنثی و اسیدی بررسی و مشخص شد که در دانسیته جریان $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ بیشینه می‌شود، به شکلی که هر دو معیار انرژی مصرفی ویژه و انرژی مصرفی ویژه نرخ‌ی به مقدار کمینه خود، به ترتیب $8/9 \text{ kWh}/\text{kgCOD}$ و $3/52 \text{ kWh}/\text{kgCOD/h}$ در محیط خنثی و $10 \text{ kWh}/\text{kgCOD}$ و $2/34 \text{ kWh}/\text{kgCOD/h}$ در محیط اسیدی رسیدند.

واژه‌های کلیدی: فرایندهای اکسایش پیشرفته، حذف اکسیژن‌خواهی شیمیایی، الکترواکسیداسیون، الکتروانعدقاد، تیتانیم، خوردگی

۱- مقدمه

روند فزاینده رشد جمعیت و توسعه صنعتی، در کنار تغییرات اقلیمی منبعث از آنها، دسترسی به آب سالم و مناسب را به لحاظ کمی و کیفی به چالشی جدی در سطح جهان تبدیل کرده است. بنابراین مدیریت بهینه منابع آبی و استفاده از منابع نامتعارف آب، حداقل از آغاز قرن ۲۱ میلادی، اهمیت بسیاری یافته است. منابع آب نامتعارف منابعی هستند که به‌طور معمول قابل استفاده نیستند و به‌کارگیری آنها نیازمند انجام فرایندهای تصفیه است. فرایندهای مختلف بیولوژیکی تصفیه به‌طور گسترده برای تصفیه پساب‌های حاوی آلاینده‌های مختلف بیولوژیکی، معدنی، آلی و میکروپلاستیک‌ها استفاده شده‌اند (Grady Jr et al., 2011). Padervand et al., 2020 اما این روش‌ها قادر به تصفیه پساب‌های دارای آلاینده‌های مقاوم به فرایندهای تخریب زیستی (به‌ویژه پساب‌های صنعتی) نیستند.

یکی از خانواده فرایندهای تصفیه پساب که قادر به حذف بسیاری از آلاینده‌های آلی و معدنی مقاوم به فرایندهای تخریب‌زیستی (آلی و معدنی) است، فرایندهای الکتروشیمیایی تصفیه بوده که طیف گسترده‌ای از روش‌ها را با محور مشترک نیاز به یک سامانه الکتروشیمیایی (الکترو-الکترولیت-الکتریسته) برای تصفیه شامل می‌شود (Comninellis and Chen, 2010). Martínez-Huitle et al., 2018

به‌طور کلی، فرایندهای الکتروشیمیایی تصفیه متشکل از سه زیر مجموعه روش‌های تبدیلی^۱ (الکترواکسیداسیون^۲ و الکترواحیا^۳)، جدایشی^۴ (الکترودیالیز^۵ و یون‌زدایی خازنی^۶) و ترکیبی^۷

^۱ Conversion Methods

^۲ Electro-Oxidation

^۳ Electro-Reduction

^۴ Separation Methods

(الکتروانعدقاد^۸، فوتوالکتروکاتالیز^۹، الکتروفتون^{۱۰}، الکتروگندزدایی^{۱۱}) هستند (Sillanpää and Shestakova, 2017a).

روش‌های ترکیبی به‌طور معمول به مواردی گفته می‌شود که در آن واحد بیش از یک فرایند الکتروشیمیایی (چه تبدیلی و چه جدایشی) برای تصفیه استفاده می‌شود. خانواده دیگری از فرایندهای تصفیه آب و پساب که قادر به حذف آلاینده‌های مقاوم در برابر تخریب زیستی (به‌ویژه آلاینده‌های آلی)، تجلی‌یافته در اکسیژن‌خواهی شیمیایی پساب^{۱۲} می‌باشند، فرایندهای اکسایش پیشرفته^{۱۳} هستند که در سال‌های اخیر نیز مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند. این خانواده نیز طیف وسیعی از روش‌های تصفیه شیمیایی (فتون^{۱۴})، الکتروشیمیایی (الکترواکسیداسیون و الکتروفتون)، نوری (فوتوکاتالیز و فوتوالکتروکاتالیز) و صوتی (سونولیز^{۱۵}) را شامل می‌شود (Anglada et al., 2009, Babuponnusami and Muthukumar, 2014, Rhimi et al., 2022).

تصور غالب در خصوص مکانیسم عملکرد این فرایندها، مبتنی بر تولید گونه‌های اکسیدکننده بسیار قوی مانند رادیکال‌های هیدروکسیل (OH)، سولفات (SO₄⁻)، سوپراکسید (O₂⁻)، هیدروپروکسیل (HO₂[•]) و آلکوکسیل (RO) است (Chaplin, 2014, Oturan and Aaron, 2014).

^۵ Electro-Dialysis

^۶ Capacitive Deionization

^۷ Combined Methods

^۸ Electro-Coagulation

^۹ Photoelectrocatalysis

^{۱۰} Electro-Fenton

^{۱۱} Electro-Disinfection

^{۱۲} Chemical Oxygen Demand (COD)

^{۱۳} Advanced Oxidation Processes (AOP)

^{۱۴} Fenton Process

^{۱۵} Sonolysis



الکترواکسیداسیون، آندهای قابل استفاده در الکتروانقصاد پیچیدگی کمتری داشته و عمده نیازمندی آنها، رسانایی الکتریکی خوب، انحلال پذیری آندی آسان و قیمت کم است. در عمده فعالیت‌های صنعتی و پژوهشی، آندهای مناسب الکتروانقصاد، آهن و آلومینیم هستند، هرچند از فلزات دیگری مانند روی، مس و منیزیم نیز (به صورت مستقیم یا آلیاژی) استفاده شده است (An et al., 2017, Khandegar and Saroha, 2013, Emamjomeh and Sivakumar, 2009, Garcia-Segura et al., 2017)

طیف گسترده‌ای از پساب‌های ناساجی، غذایی، کاغذسازی، پتروشیمی، حاوی آلاینده‌های آلی و معدنی، میکروپلاستیک و پر/پلی فلوروآلکیل‌ها^۲، تاکنون به روش الکتروانقصاد و با اتکا به الکترودهایی مانند موارد فوق، تصفیه شده‌اند (Kabdaşlı et al., 2012) همچنین گزارش‌هایی نه چندان پرشمار در خصوص استفاده از تیتانیم به عنوان آند الکتروانقصاد موجود است (Chen and Deng, 2012, Ge et al., 2004, Ozbey Unal et al., 2019, Safwat, 2020, Pirkarami et al., 2013, Gönder et al., 2019, El-Ghenymy et al., 2020, Murugananthan et al., 2004)

تیتانیم به عنوان مرسوم‌ترین پایه برای پوشش‌دهی لایه‌های MMO برای کاربردهای آندی الکتروشیمیایی مختلف از جمله تصفیه الکترواکسیداسیونی آب/پساب شناخته می‌شود. با این وجود، استفاده مستقیم از فلز تیتانیم در کاربردهای آندی در پژوهش‌های کمتری دیده می‌شود که البته پیش فرض‌های منطقی‌ای مانند امکان بروز خوردگی آندی به خصوص در دانسیته جریان‌های بالا و یا محدودیت خواص الکتروکاتالیستی تیتانیم بدون پوشش، برای آن قابل تصور است. با این وجود، صرف وجود چنین پیش فرض‌هایی، توجیه‌کننده عدم بررسی علمی آن نیست، به ویژه با در نظر داشتن هزینه زیاد تولید الکترودهای MMO که به طور معمول مربوط به ایجاد پوشش است. بنابراین بررسی نظام‌مند و انتقادی مسئله فوق به صورت یک امکان‌سنجی، مفید و ضروری به نظر می‌رسد. به خصوص در کاربردهایی مانند تصفیه الکترواکسیداسیونی پساب که استفاده از دانسیته جریان بالا یک ضرورت علمی نبوده و به طور معمول ماهیت فرایندی و اقتصادی دارد. در تباین با الکترواکسیداسیون، استفاده از فلز بی‌پوشش به عنوان آند الکتروانقصاد نه تنها مشکلی ندارد، بلکه حتی به نوعی

فرایند الکترواکسیداسیون یکی از زیرگروه‌های الکتروشیمیایی فرایندهای AOP است که قادر به تخریب کسر بالایی از آلاینده‌های آلی درون پساب و یا حذف آنها با ایجاد حداقلی گونه‌های ثانویه است (Chaplin, 2014, Mousset et al., 2019).

دانسیته جریان، pH و رسانایی الکتریکی الکترولیت، غلظت و نوع آلاینده، جنس و معماری الکترودها، برخی از پارامترهای عملیاتی مهم در این فرایند هستند. الکتروانقصاد روش الکتروشیمیایی دیگری برای تصفیه است که مبتنی بر انحلال الکتروشیمیایی یک آند فداشونده، ورود یون‌های فلزی ناشی از انحلال آن به پساب و برهم‌کنش آنها با آلاینده‌های کولوئیدی درون پساب برای از بین بردن پایداری الکتروستاتیکی و رسوب‌دهی آنها است (Vepsäläinen and Sillanpää, 2020).

با وجود اینکه مکانیسم عمل الکتروانقصاد متمرکز بر ذرات کولوئیدی است، آلاینده‌های محلول در آب (اعم از معدنی و آلی) نیز می‌توانند با جذب سطحی روی لخته‌ها و یا گاهی واکنش شیمیایی با آنها، از پساب خارج شوند. پارامترهای عملیاتی مهم در این فرایند بسیار شبیه به الکترواکسیداسیون هستند (Barrera-Díaz et al., 2018).

الکترودهای به کار رفته در سیستم الکترواکسیداسیون باید خاصیت الکتروکاتالیستی مناسبی برای تسهیل وقوع واکنش هدف و نیز اضافه ولتاژ قابل توجه در برابر واکنش‌های مزاحم (به عنوان مثال در سیستم تصفیه پساب، تصاعد اکسیژن و کلر)، در طیف وسیعی از پنجره پتانسیلی داشته باشند. در عمده فعالیت‌های صنعتی و پژوهشی، آندهای مناسب الکترواکسیداسیون، با پوشش‌دهی لایه کاتالیستی اکسید فلزاتی مانند قلع، آنتیموان، سرب، نیکل، ایریدیم و تانتالم، یا اکسید ترکیبی چنین فلزاتی^۱ روی پایه تیتانیم تولید می‌شوند. طیف گسترده‌ای از پساب‌های شیمیایی، پتروشیمی، دارویی، کاغذسازی، ناساجی، رنگرزی، غذایی و نوشیدنی، لبنی، شیرابه زباله و فاضلاب شهری، تاکنون به روش الکترواکسیداسیون و با اتکا به الکترودهایی مانند موارد فوق، تصفیه شده‌اند (Garcia-Segura et al., 2018).

یک چالش عمده در استفاده از این الکترودها، هزینه تولید آنها در مقیاس صنعتی و نیمه‌صنعتی است. در قیاس با

² Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)

¹ Mixed Metal Oxides (MMO)



تحلیل مکانیسم‌ها، ارائه نظریات پایه‌ای جدید در زمینه الکتروشیمی تصفیه یا به آزمون گذاشتن نظریات پیشین، ارائه مدل‌های سینتیکی و یا ترمودینامیکی، نبود. بنابراین هرگاه که نیاز به توجیه و تفسیر مشاهدات بر اساس مسائل پایه‌ای مانند موارد بیان شده بود، به مستندسازی تفسیر ارائه شده به منابع موجه، بسنده شد. آنچه به اختصار در خصوص یافته‌های این پژوهش قابل بیان است، قدرت زیاد سامانه تصفیه الکتروشیمیایی با آند تیتانیم بدون پوشش است که فراتر از پیش‌بینی بود (در محدوده ۷۵ تا ۸۰ درصد در محیط خنثی، و ۹۰ تا ۹۵ درصد در محیط اسیدی). در دانسیته جریان‌های بسیار پایین ($100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)، میزان خوردگی ناچیز بود و فرایند غالب تصفیه الکتروشیمیایی، الکترواکسیداسیون تشخیص داده شد. در دانسیته جریان‌های بیشتر ($100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)، نرخ خوردگی افزایش یافته و الکتروانعدقاد به فرایند غالب تصفیه الکتروشیمیایی تبدیل شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد استفاده شده

مواد استفاده شده در این پژوهش عبارت‌اند: از اسید سولفوریک (H_2SO_4) ۹۷ درصد، هیدروکسید سدیم (NaOH)، اسید اگزالیک ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)، سولفات نقره (Ag_2SO_4)، دی‌کرومات پتاسیم ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)، سولفات جیوه (HgSO_4) و پتاسیم هیدروژن فتالات ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) (همگی از شرکت مرک^۲ آلمان). توری تیتانیم گرید ۲ و توری فولاد ضدزنگ ۳۰۴ از فروشگاه‌های معمول تأمین آلیاژهای صنعتی (بدون قابلیت تشخیص برند، اما با گواهی ترکیب شیمیایی) تهیه شد.

۲-۲- اطلاعات دستگاهی

در این پژوهش، ارزیابی COD برای پساب خام و پساب‌های تصفیه شده توسط سامانه تصفیه الکتروشیمیایی، به روش رفلاکس بسته^۳ (Bridgewater et al., 2017) و با استفاده از راکتور ۲۵ خانه‌ای COD برند هک^۴ آمریکا و همچنین طیف‌سنجی، انجام شد. هر جا در متن نیازی به تفکیک COD محلول^۵ و COD کل^۱ باشد،

ضروری است. این مسئله ارتباطی به جنس آند نداشته و معمولاً به دلیل نیاز به انحلال الکتروشیمیایی و خوردگی آند، از جمله تیتانیم است.

در این پژوهش، کارایی آند تیتانیم غیرآلیاژی بدون پوشش (در شکل ورق گسترده توری سان^۱) درون یک سامانه پیش‌پیلوت تصفیه الکتروشیمیایی برای بهره‌مندی هم‌زمان از فرایندهای تصفیه‌ای الکترواکسیداسیون و الکتروانعدقاد، ارزیابی شد. بنابر اطلاعات حاصل از مرور منابع، تاکنون پژوهشی نظام‌مند با هدف شناسایی شواهدی از چگونگی هم‌پوشانی فرایندهای تصفیه‌ای فوق یا درجه مشارکت هر یک در تصفیه به صورت تابعی از پارامترهای راهبری سامانه الکتروشیمیایی، گزارش نشده است. در این پژوهش، این مهم، با بررسی جنبه‌های الکتروشیمیایی، محیط‌زیستی و اقتصادی استفاده از آند تیتانیم برای تصفیه الکتروشیمیایی، با اتکا به شاخص‌های مرسوم مانند درصد حذف آلاینده، انرژی مصرفی ویژه (میزان انرژی مصرفی به‌ازای حذف هر واحد COD) و نیز معرفی پارامتر جدید انرژی مصرفی ویژه نرخ (انرژی مصرفی ویژه به‌ازای هر واحد نرخ تصفیه)، بررسی شد. ارزیابی تصفیه‌پذیری پساب، با انجام آزمایش‌های تصفیه در دانسیته جریان‌ها و pH‌های متفاوت و نیز اندازه‌گیری کاهش COD در بازه‌های زمانی مختلف، انجام شد. همچنین محاسبه میزان خوردگی تیتانیم پس از هر یک از شرایط آزمایشی فوق، از مراحل انجام این پژوهش بود.

به‌طور ویژه در این پژوهش، پارامتر دانسیته جریان با دقت نظر بیشتری ارزیابی شد، چون مسائل مهم و پرشماری مانند نرخ تصفیه، انرژی مصرفی ویژه، موازنه میان نرخ تصفیه و مقرون به‌صرفگی انرژی پایه آن، سطوح پتانسیلی الکترودها و ارتباط آن با توان تصفیه (درجه مقاومت گونه‌های آلاینده پساب به تخریب الکتروشیمیایی)، محدودیت‌های انتقال جرم و دانسیته جریان حدی، رژیم و مکانیسم غالب تصفیه و سهم فرایندهای مزاحم الکتروشیمیایی، همه به شکلی جدی به دانسیته جریان وابسته هستند (Sillanpää and Shestakova, 2017b, Martínez-Huitile and Ferro, 2006).

نگاه غالب حاکم بر این پژوهش، دید کاربرد محور مهندسی و با هدف ارزیابی کلی کارایی آند تیتانیم برای کاربرد فوق با اتکا بر شماری از پارامترهای کمی و کیفی بود و مسائل پایه‌ای تری مانند

² Merck

³ Closed Reflux Method

⁴ Hach

⁵ Soluble COD

¹ Expanded Sheet



جدول ۱- مشخصات پساب صنعتی نساجی استفاده شده در تست‌های تصفیه

Table 1. Characteristics of the textile wastewater used for treatment

Parameter	Unit	Amount
Chemical oxygen demand	ppm	600
pH	-	7.5
Electrical conductivity	mS/cm	6.00
Color intensity	Pt/Co	1430

به تانک پساب و یک پمپ دیافراگمی (مدل HF-8367، ایران) که توانایی تأمین دبی $1/3$ L/min را دارد، متصل است (شکل ۲). مدخل‌های ورودی و خروجی راکتور به شکل مخروطی که یال‌های آنها به دو گوشه صفحات الکترودی می‌رسند، طراحی شد (شکل ۳). وجود این مخروط‌ها باعث می‌شود سیال هنگام ورود به راکتور، در اثر نیروی مومنتوم پمپ با فشار به کف راکتور برخورد کرده و در نتیجه مطابق با هدایت مخروط‌ها، به‌طور یکنواخت در کل حجم ناحیه الکترودی راکتور پخش شود. چیدمان الکترودها و همچنین طول و عرض طراحی شده برای نشیمنگاه آنها، به نحوی است که کل فضای الکترودی محفظه (ناحیه غیرمخروطی)، از الکترودها پر شده و در نتیجه اتلاف الکترولیت و همچنین جریان کنارگذر به حداقل خود برسد.

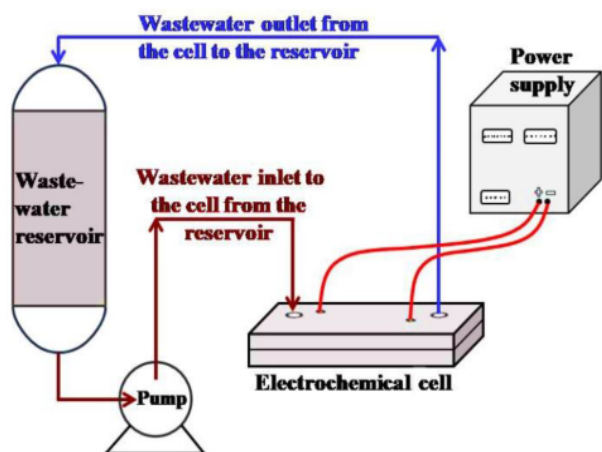


Fig. 1. Schematic of the electrochemical wastewater treatment set-up

شکل ۱- نمای کلی سامانه تصفیه الکتروشیمیایی

همان‌جا به آن اشاره خواهد شد، در غیر این صورت منظور از COD به صورت عام، پروتکل و محلول‌های هاضم شیمیایی استفاده شده در استاندارد COD بیان شده که با پروتکل و مواد مورد توصیه شرکت هک برای استفاده از راکتور مطرح شده انطباق دارند، دارای توان اکسندگی کافی برای برآورد COD کل هستند.

برای طیف‌سنجی از دستگاه طیف‌سنج نور مرئی-ماورای بنفش پرکین‌المر (Perkin Elmer lambda 25 uv-vis)، (آمریکا استفاده شد که دارای دو نگاه‌دارنده ویال، یکی برای نمونه مورد بررسی و یکی برای نمونه شاهد فاقد COD است. برای اندازه‌گیری pH از دستگاه مترآم (Metrohm 827 pH lab)، (سوئیس با دقت 0.01 واحد pH و برای اندازه‌گیری رسانایی آب از دستگاه مترآم (Metrohm 912 EC lab)، (سوئیس) با دقت 1 درصد خوانش در محدوده رسانایی‌های بیش از 1 و 0.5 درصد خوانش در محدوده رسانایی‌های کمتر از 1 mS/cm استفاده شد. برای وزن‌سنجی از ترازوی آزمایشگاهی رادوگ (Radwag, R2)، (لهستان) استفاده شد. این ترازو قابلیت اندازه‌گیری تا 240 گرم با دقت 0.1 میلی‌گرم را دارد. همچنین برای مشاهدات میکروسکوپی الکترو تیتانیم برای تشخیص خوردگی، از دستگاه میکروسکوپ نوری اولیمپوس (Olympus, Z61)، ژاپن) استفاده شد.

۲-۳- اطلاعات پساب و سامانه تصفیه

در این پژوهش، از پساب صنعت نساجی یک واحد تولیدی در غرب تهران (نساجی و رنگرزی پارچه‌های پلی‌استر) استفاده شد. خواص مهم و اندازه‌گیری شده این پساب در جدول ۱ مشخص شده است. نمایی از کل سامانه تصفیه الکتروشیمیایی در شکل ۱ نشان داده شده است.

سلول تصفیه، با بدنه ساخته شده از پلی‌پروپیلن، یک راکتور قابل استفاده در رژیم‌های فرایندی تک-عبور^۲ و پیوسته/چرخشی^۳ است که به لحاظ الکتریکی به یک منبع تغذیه (آرما، ARMA, APS-351، ایران)، با توانایی تأمین اختلاف پتانسیل 30 V و جریان 5 A (توان اسمی 150 W) و به لحاظ هیدرولیکی

¹ Total COD Including Solid Phases and Particulates

² Single-Pass

³ Batch



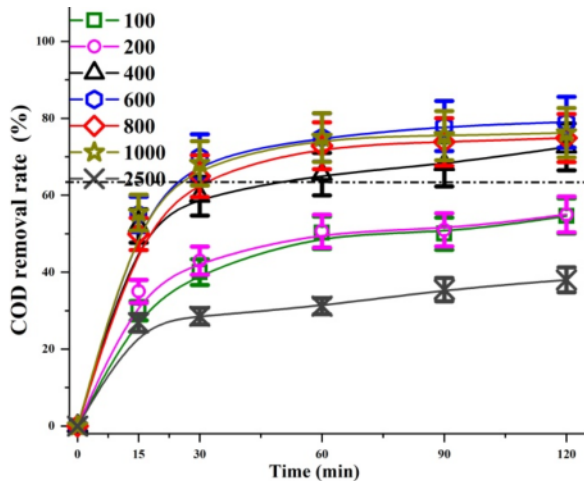


Fig. 4. COD removal profile under the neutral pH for current densities in the range $100\text{--}2500\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (as indicated in the legend)

شکل ۴- روند کاهش COD پساب در شرایط محیطی pH خنثی در محدوده دانسیته جریان 100 تا $2500\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (اعداد درون راهنمای نمودار)

در آن پمپاژ می‌شود. زمان ماند تئوریک سیال درون سلول در حدود 35 ثانیه است که در عمل (با محاسبات نرم‌افزاری و در نظر گرفتن زمان ماند متوسط)، این عدد کاهش‌ی جزئی نشان داده و به حدود 33 ثانیه می‌رسد که نشان‌دهنده وجود هر چند ناچیز فضاها ساکن در داخل سلول است.

۴-۲- آزمایش‌های تصفیه الکتروشیمیایی و ارزیابی خوردگی

مراحل کار تجربی آزمون تصفیه پساب، به صورت کلی شامل راهبری سامانه تصفیه الکتروشیمیایی تحت رژیم فرایندی پیوسته/چرخشی برای تصفیه $1\ \text{L}$ پساب تحت پارامترهای عملیاتی تعیین شده برای هر آزمون مجزا به مدت 2 ساعت و نمونه‌برداری در زمان‌های صفر، 15 ، 30 ، 60 ، 90 و 120 دقیقه برای پژوهش‌های بعدی بود. پارامترهای بررسی شده عبارت‌اند از: دانسیته جریان در محدوده 100 تا $2500\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ و pH در دو ناحیه خنثی (پساب خام با pH مطروحه در جدول ۱) و اسیدی (معادل ۳).

روند کلی حاکم بر آزمایش‌ها به این ترتیب بود که نخست تصفیه الکتروشیمیایی پساب صنعتی بدون تغییر pH و در شرایط خنثی، صرفاً با تمرکز بر تأثیر تغییرات دانسیته جریان، انجام شد. از

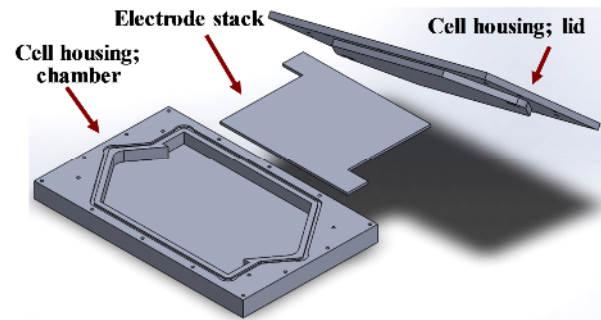


Fig. 2. 3D illustration of the electrochemical cell compartments and the electrode stack

شکل ۲- نمای سه‌بعدی از سلول طراحی شده به همراه بسته الکترودی

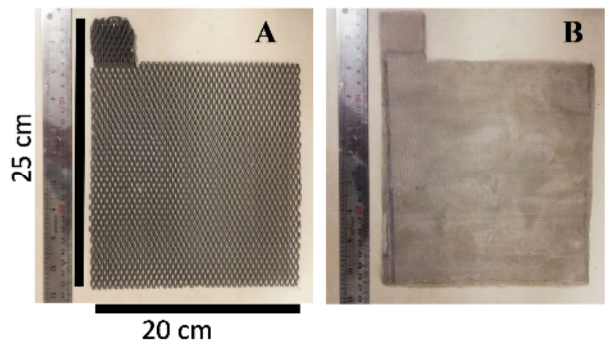


Fig. 3. Pictures of typical electrodes used in the electrochemical treatment system: A) anode; Ti mesh, B) cathode; stainless steel 304 mesh

شکل ۳- تصاویر الکترودهای استفاده شده در سیستم تصفیه الکتروشیمیایی فاضلاب نساجی: A) آند: توری تیتانیوم 304 کاتد: توری استیل 304

اجزای اصلی سلول تصفیه عبارت‌اند از: آند از جنس توری تیتانیوم گرید ۲ با ضخامت ورق $0.7\ \text{mm}$ و ضخامت توری $2\ \text{mm}$ و ابعاد هندسی $25 \times 20\ \text{cm}$ و با مساحت هندسی ظاهری $450\ \text{cm}^2$ و 1000 و مساحت واقعی حدود $450\ \text{cm}^2$ به‌ازای هر آند (با وزن 40 تا $45\ \text{g}$ برای هر آند)، کاتد از جنس توری استیل 304 با ضخامت مفتول $0.2\ \text{mm}$ و ضخامت توری $1\ \text{mm}$ و ابعاد هندسی مشابه آند و همچنین جداکننده‌های پلاستیک مشبک بین الکترودها با ضخامت توری $0.5\ \text{mm}$.

تصاویر الکترودهای نوعی در شکل ۴ قابل مشاهده است. حجم کلی سلول الکتروشیمیایی برای پذیرش پساب (در حالی که بسته الکترودی متشکل از دو جفت الکتروود در آن قرار گرفته باشد) در حدود $750\ \text{ml}$ است که پساب مورد تصفیه با دبی $1/3\ \text{L}/\text{min}$



میزان از بین رفتن (یا جدا شدن) تیتانیم معرفی شد.

۳- نتایج و بحث

نتایج پژوهش‌ها و آزمون‌های انجام شده برای تصفیه الکتروشیمیایی پساب نساجی با آند تیتانیم، در سه بخش زیر ارائه شده است:

۳-۱- تصفیه الکتروشیمیایی در محیط خنثی

۳-۱-۱- ارزیابی توان تصفیه و کاهش COD

آزمایش‌های تصفیه الکتروشیمیایی در مرحله اول با بررسی دانسیته جریان در pH خنثی آغاز شد. محدوده دانسیته جریان انتخابی، از مقدار کمی شروع شد ($100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) و بیش از حدود خاصی توسعه نیافت (سقف $2500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ، به طور معمول به علت شدت یافتن و از کنترل خارج شدن خوردگی). در شکل ۴، روند کاهش COD در طول آزمایش‌ها نشان داده شده است. همان طور که قابل مشاهده است، در تمام دانسیته جریان‌ها یک بخش ابتدایی با نرخ بالای کاهش COD وجود دارد که کسر عمده حذف آلاینده در آن انجام می‌شود و پس از آن، یک بخش ثانویه با نرخ پایین کاهش COD بروز می‌کند که به علت کاهش قابل توجه غلظت آلاینده و تغییر رژیم سینتیکی حاکم بر تصفیه (مثلاً بروز محدودیت انتقال جرم) است (Comminellis and Chen, 2010).

زمان بروز این تغییر نرخ، با افزایش دانسیته جریان کاهش یافته و ظاهر آن متفاوت تر می‌شود، اما در تمام دانسیته جریان‌ها در زمانی کمتر از ۶۰ دقیقه اتفاق می‌افتد. همچنین دیده می‌شود که در محدوده دانسیته جریان‌های 100 تا $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ، حد نهایی کاهش COD در پنجره زمانی بررسی شده (و با در نظر داشتن میزان خطای ذاتی آزمایش‌ها)، با زیاد شدن دانسیته جریان، افزایش یافته و در دانسیته جریان‌های 600 تا $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ به یک حد ثبات ۷۵ تا ۸۰ درصد می‌رسد. حد تصفیه فوق که احتمالاً نقطه موازنه توان تصفیه الکتروشیمیایی در این سامانه و مقاومت گونه‌های آلاینده پساب نساجی در برابر تخریب است، قابل تصور است که در دانسیته جریان $400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ نیز در مدت زمانی طولانی‌تر قابل حصول باشد.

در خصوص دانسیته جریان‌های پایین‌تر و به ویژه $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ۱۰۰ که پلاریزاسیون کمتری برای الکترودها و به ویژه آند ایجاد

نتایج مرحله نخست، برای شناسایی چند دانسیته جریان با تأثیرگذاری مناسب و امیدوارکننده‌تر استفاده شد. سپس، با توجه به گزارش‌هایی که در منابع در خصوص تأثیرگذاری pH بر عملکرد تصفیه الکتروشیمیایی وجود دارد، به ویژه گزارش‌های مبتنی بر تأثیر مثبت محیط اسیدی (Moreira et al., 2017, Martinez-Huitle and Ferro, 2006) آزمایش‌هایی با چند دانسیته جریان گزینشی شناسایی شده در مرحله نخست، در شرایط اسیدی (معادل ۳) تکرار شدند. منبع تغذیه استفاده شده، قابلیت راهبری سامانه در رژیم‌های گالوانواستاتیک و پتانسیواستاتیک را فراهم می‌کرد که در آزمایش‌های این پژوهش، از رژیم گالوانواستاتیک در جریان‌های دلخواه استفاده شد و ولتاژ حاکم بر سامانه در زمان‌های مورد نظر ثبت شد. شاخص‌ها و مولفه‌های اندازه‌گیری/محاسبه شده برای هر شرایط آزمایشی خاص، علاوه بر روند تغییرات COD، شامل انرژی مصرفی ویژه و انرژی مصرفی ویژه نرخ، کاهش جرم ناشی از خوردگی و همچنین یک ارزیابی ضمنی از بازدهی جریان هستند. برای محاسبه انرژی مصرفی در هر آزمایش خاص و تا هر نقطه زمانی خاص، از تغییرات پروفایل پتانسیل در رژیم جریان ثابت اعمالی و برای محاسبه انرژی مصرفی ویژه (انرژی مصرفی به ازای آلاینده حذف شده)، انرژی مصرفی محاسبه شده تا هر نقطه زمانی دلخواه از معادله ۱، به میزان COD حذف شده تا همان زمان، نرمالیزه شد ($E_s(\text{kWh}/\text{kgCOD})$)

$$E(\text{kWh}) = I \int_0^t V(t) dt \quad (1)$$

پارامتر دیگری که در ارتباط با مصرف انرژی، در این پژوهش معرفی و استفاده شد، انرژی مصرفی ویژه نرخ (با علامت $E_{s,r}(\text{kWh}/(\frac{\text{kgCOD}}{\text{h}}))$ یا $E_{s,r}(\text{kWh} \cdot \text{h}/\text{kgCOD})$) بود. این پارامتر به معنی میزان انرژی مصرف شده در واحد زمان به ازای هر واحد COD حذف شده در محدوده زمانی لازم برای کاهش COD خام اولیه (COD_0) به میزان ضریب $1/e$ (که در آن e عدد اولر^۱ بوده) است و زمان مربوطه نیز برای هر نمونه متغیر است. به منظور بررسی نرخ خوردگی تیتانیم پس از اتمام هر آزمایش، وزن سنجی انجام شده و درصد کاهش وزن نسبت به شروع آزمایش به عنوان

¹ Euler's Number: 2.71828



(Ferro, 2006 و ۲- رشد سریع‌تر فرایندهای الکتروشیمیایی پارازیتیک (با رشد دانسیته جریان) از رشد نرخ فرایند تصفیه (با رشد دانسیته جریان) (Drogué et al., 2007, Oturan and Aaron, 2014).

بنابراین شکل ۵ نشان می‌دهد سهم خواهی فرایندهای پارازیتیک از انرژی مصرفی حتی در دانسیته جریان‌های پایین نیز در جریان است. کاهش جزئی و موسمی که در انرژی ویژه مصرفی در $2500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ مشاهده می‌شود به‌طور معمول ناشی از افت ولتاژ موردنیاز برای راهبری سامانه در این دانسیته جریان است که به دلیل از بین رفتن لایه پسیو تیتانیم و کاهش پتانسیل خوردگی هم‌زمان با نرخ بالای خوردگی، به وقوع می‌پیوندد.

۳-۱-۳- ارزیابی خوردگی تیتانیم و ارتباط آن با تصفیه

برای ارزیابی خوردگی تیتانیم، پس از هر تست، وزن آند اندازه گرفته شد و تغییرات کاهشی آن نسبت به وزن اولیه به‌عنوان معیار کمی خوردگی، لحاظ شد. در شکل ۶ مشاهده می‌شود که با افزایش دانسیته جریان، میزان کاهش وزن و خوردگی تیتانیم در فرایند ۲ ساعته تصفیه، افزایش پیدا می‌کند. ارتباط مستقیمی بین این مشاهده و کاهش نرخ حذف COD مشاهده شده در صفحات قبل وجود دارد. به عبارتی، با افزایش دانسیته جریان دائماً سهم بیشتری از جریان اعمالی صرف فرایند خوردگی می‌شود.

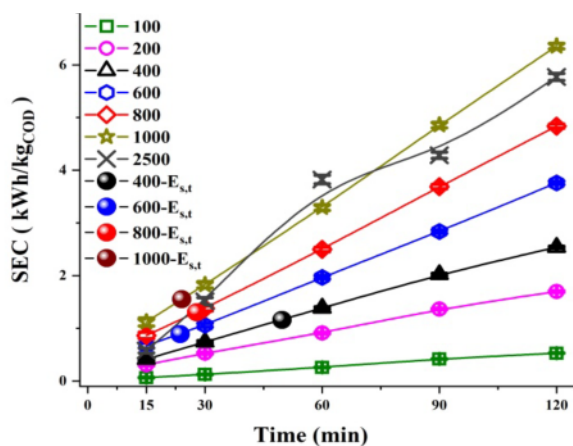


Fig. 5. Specific energy consumption ($\text{kWh}/\text{kg}_{\text{COD}}$) under the neutral pH for current densities in the range $100\text{--}2500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

شکل ۵- انرژی مصرفی ویژه ($\text{kWh}/\text{kg}_{\text{COD}}$) در محدوده دانسیته جریان 100 تا $2500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ، در شرایط محیطی pH خنثی

می‌کنند، قابل تصور است که حتی پس از گذشت زمان‌های طولانی‌تر، نقطه موازنه توان تصفیه الکتروشیمیایی و مقاومت گونه‌های آلاینده پساب نساجی در برابر تخریب، در درصدهایی کمتر از 75 تا 80 درصد به ثبات برسد، چون سطح پتانسیلی آند، نیروی محرکه پایه بسیاری از فرایندهای تصفیه الکتروشیمیایی است.

مسئله دیگر مشاهده شده در شکل ۴، تفاوت رفتار تصفیه‌ای در دانسیته جریان $2500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ و عملکرد ضعیف آن است. توضیح این مسئله به کمک نقش فرایندهای الکتروشیمیایی موازی و غیردلخواه مانند شکست کامل آب و تصاعد اکسیژن در آند و نیز خوردگی خارج از کنترل آند امکان‌پذیر است. در واقع با تزریق جریان به آند با نرخ فراتر از توان سینتیکی تصفیه آن، بخشی از جریان تحمیلی به‌ناچار صرف فرایندهای پارازیتیک می‌شود که نه تنها بازدهی کلی فرایند را کاهش می‌دهند، بلکه حتی با تأثیرات جانبی منفی بر آند، حد معمول توان سینتیکی تصفیه آن را نیز کاهش می‌دهند. برای مثال می‌توان به تأثیرات عبور از پتانسیل ترانس-پسیو^۱ تیتانیم اشاره کرد که موجب از دست رفتن مقاومت خوردگی و در صورت تداوم و شکل‌گیری محصولات خوردگی در حضور یون‌های مهاجم، بروز استهلاک شدید حتی در پتانسیل‌های کمتر از حد معمول شود.

۳-۱-۲- انرژی مصرفی ویژه

شکل ۵ میزان انرژی مصرفی به‌ازای میزان بار آلودگی حذف شده در دانسیته جریان‌های مختلف را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در محدوده دانسیته جریان 100 تا $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ، انرژی مصرفی ویژه، با دانسیته جریان افزایش می‌یابد. از دیدگاهی توصیفی، این مسئله از طرفی ناشی از افزایش ولتاژ موردنیاز برای راهبری سامانه و از طرف دیگر به دلیل افزایش جریان کلی مصرفی است که هر دو در انرژی مصرفی تعیین‌کننده هستند (معادله ۱).

از دیدگاهی تحلیلی، عدم رشد سرعت تصفیه با نرخ همپا با افزایش مصرف انرژی الکتریکی، به دو معنی است: ۱- وجود محدودیت سینتیکی برای مکانیسم حاکم بر فرایند تصفیه (Cominellis and Chen, 2010, Martínez-Huitle and

¹ Trans-Passive

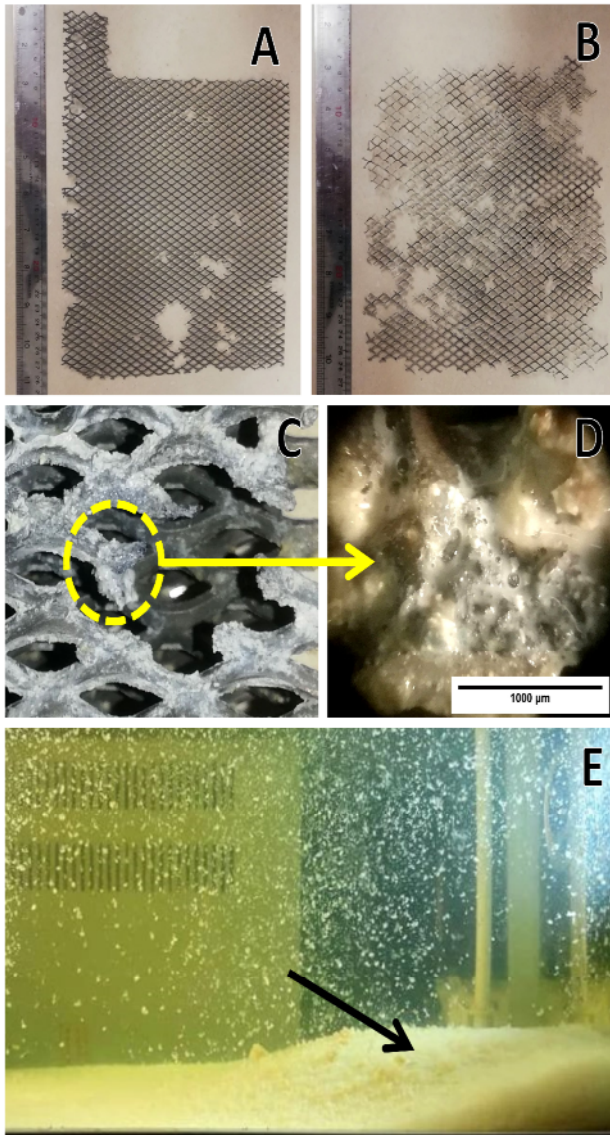


Fig. 7. Overview of the Ti anodes corrosion in the electrochemical wastewater treatment set-up: A) preliminary corrosion under a low current density, B) advanced corrosion under a high current density, C) formation of white precipitates at the corroded regions, D) magnified view of part C, revealing a foamy slurry with micro-bubbles, E) wastewater tank after a high current density treatment revealing sedimentation of white precipitates

شکل ۷- نمایش اثرات خوردگی تیتانیوم در سامانه الکتروشیمیایی تصفیه پساب؛ (A) خوردگی مقدماتی در دانسیته جریان پایین، (B) خوردگی کامل تیتانیوم در دانسیته جریان بالا، (C) تشکیل رسوبات سفید رنگ در اطراف نواحی خورده شده، (D) بزرگ‌نمایی میکروسکوپی بخش C که نشان‌دهنده مایع دوغابی همراه با ریزحباب‌ها است و (E) تانک حاوی پساب تصفیه شده در دانسیته جریان زیاد به همراه رسوبات سفید رنگ

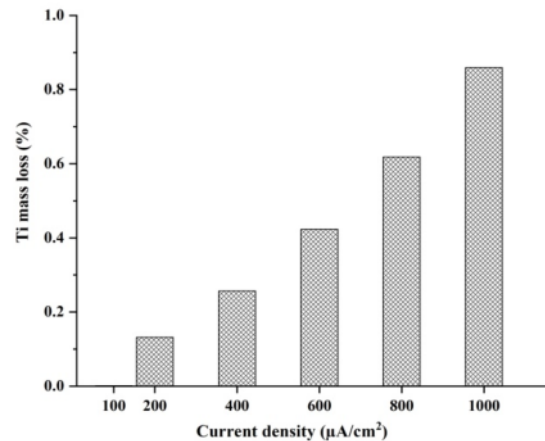


Fig. 6. Corrosion loss (mass% or wt%) of Ti anodes under the neutral pH

شکل ۶- ارزیابی خوردگی (درصد کاهش وزن/جرم) آند تیتانیومی در شرایط محیطی pH خنثی

برای درک بهتری از تأثیرات عینی مسئله خوردگی، تصاویری از آندها در شرایط آزمایشی مختلف در شکل ۷ ارائه شده است. شکل ۷- A مربوط به آندی با درجه خوردگی مقدماتی است که پس از پایان آزمایش در دانسیته جریان کم ثبت شده و شکل ۷- B مربوط به آند با درجه خوردگی پیشرفته در دانسیته جریان $2500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ است که عملاً به انهدام کامل الکتروود منجر شده است. در شکل ۷- C مشخص است که در اطراف نواحی آسیب دیده از خوردگی، رسوباتی سفید رنگ ایجاد شده و بزرگ‌نمایی میکروسکوپی آن در شکل ۷- D، مایعی دوغاب‌مانند و آمیخته با ریزحباب‌ها را نشان می‌دهد. همچنین در شکل ۷- E، تصویر پساب تصفیه شده در دانسیته جریانی زیاد دیده می‌شود که محصولات خوردگی و تصفیه، به صورت رسوبات سفید رنگ (مشخص شده با فلش) در کف ظرف انباشته شده‌اند. در دانسیته جریان‌های پایین‌تر، حجم این رسوبات بسیار کمتر بود. این تصاویر در کنار کارکرد اثباتی که در خصوص مسئله خوردگی دارند، سوالاتی را نیز در ذهن ایجاد می‌کنند. از جمله اینکه، "آیا رسوبات سفید رنگ محصولات خوردگی هستند یا محصولات تصفیه؟"، "آیا می‌توان در خصوص ماهیت آنها به گمانه‌زنی پرداخت؟"، "آیا میان فرایند خوردگی و فرایند تصفیه ارتباطی وجود دارد؟"، "فرایند غالب تصفیه الکتروشیمیایی چه می‌تواند باشد؟"، و "سهم فرایند خوردگی از انرژی الکتریکی مصرفی چقدر است؟".



خارج است، تلاشی که برای ارائه پاسخ مقدماتی به سوالات طرح شده انجام شده است را باید صرفاً گمانه‌هایی مبتنی بر منابع موجود دانست که راه را برای راهنمایی پژوهشگران در بررسی‌های آینده قدری هموار می‌کنند.

رجوع به دیگرام‌های پوربه (E-pH) سیستم تیتانیوم-آب (شکل ۸) نشان می‌دهد که در محدوده pH خنثای این پساب، امکان شکل‌گیری گونه‌های یونی تیتانیوم در اثر خوردگی و انحلال وجود ندارد (حداقل در پنجره پتانسیلی نمایش داده شده در دیگرام) و چنانچه محصولی از اکسایش تیتانیوم حاصل شود، به صورت لایه‌های اکسیدی چسبیده به سطح خواهد بود.

همچنین شناخت الکتروشیمیایی دقیق سیستم تیتانیوم-آب، چه از لحاظ ترمودینامیکی (مسائلی مانند انرژی آزاد گیبس تشکیل گونه‌ها و یا ثابت تعادل انواع واکنش‌های متصور) و چه از دیدگاه شیمیایی (مسائلی مانند درجه هیدراسیون تیتانیوم و یا ماهیت پساهیدرولیز یون‌های تیتانیوم سه و چهار ظرفیتی) مسئله‌ای چالشی و پربحث بوده که حتی در میان صاحب نظران این زمینه (مانند پوربه (Pourbaix, 1974)، بائه و مسمر (Baes and Mesmer, 1976) و کلی (Kelly, 1982) به جمع‌بندی نرسیده است. بنابراین، با توجه به هدف این پژوهش که ارزیابی عمومی و امکان‌سنجی استفاده از آند تیتانیومی برای تصفیه الکتروشیمیایی پساب بوده و بررسی مکانیسمی پدیده‌های متناظر، از چشم‌انداز و ظرفیت آن

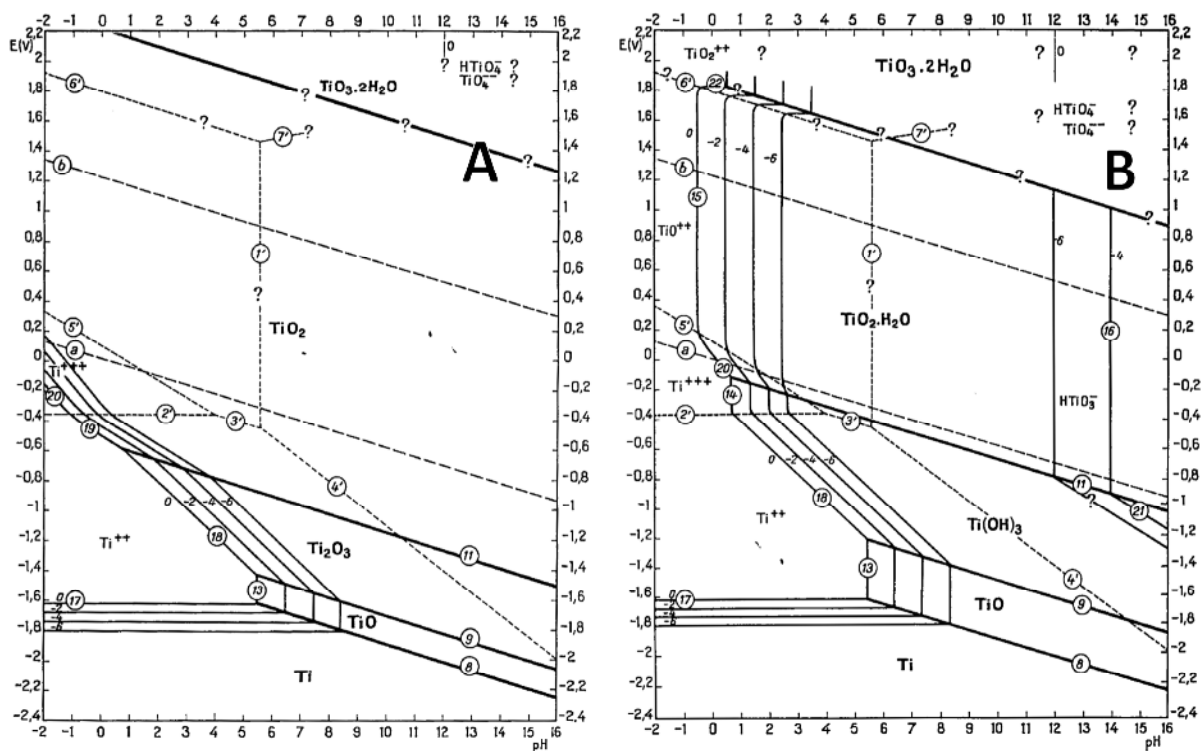


Fig. 8. A) Pourbaix diagram (E-pH) of Ti- H₂O system at 25 °C with the assumption of Ti oxidation to anhydrous species (Ti₂O₃ and TiO₂), B) Pourbaix diagram of Ti- H₂O system at 25 °C with the assumption of Ti oxidation to hydrous species (TiO₂.H₂O and Ti(OH)₃). Adopted from the Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (Pourbaix, 1974)

شکل ۸- A) دیگرام پوربه (E-pH) سیستم تیتانیوم-آب در دمای ۲۵°C با فرض اکسایش تیتانیوم به محصولات سه و چهار ظرفیتی بی‌آب^۱ (به ترتیب Ti₂O₃ و TiO₂) و B) دیگرام پوربه سیستم تیتانیوم-آب در دمای ۲۵°C با فرض اکسایش تیتانیوم به محصولات سه و چهار ظرفیتی آبدار^۲ (به ترتیب Ti(OH)₃ و TiO₂.H₂O). برگرفته از اطلس تعادلات الکتروشیمیایی در محیط آبی (Pourbaix, 1974)

¹ Anhydrous

² Hydrous

احتمال کاهش موضعی pH در مجاورت آند در اثر فرایندهای اکسایش الکتروشیمیایی، تا این سطوح متصور است. بنابراین فرض می‌شود که در محیط الکترولیتی بلافاصله مجاور آند، نخست قدری کاهش pH اتفاق می‌افتد که در حضور یون‌های سولفات و کلر، برای شکل‌گیری کامپلکس‌های محلول در آب آنها (به ویژه

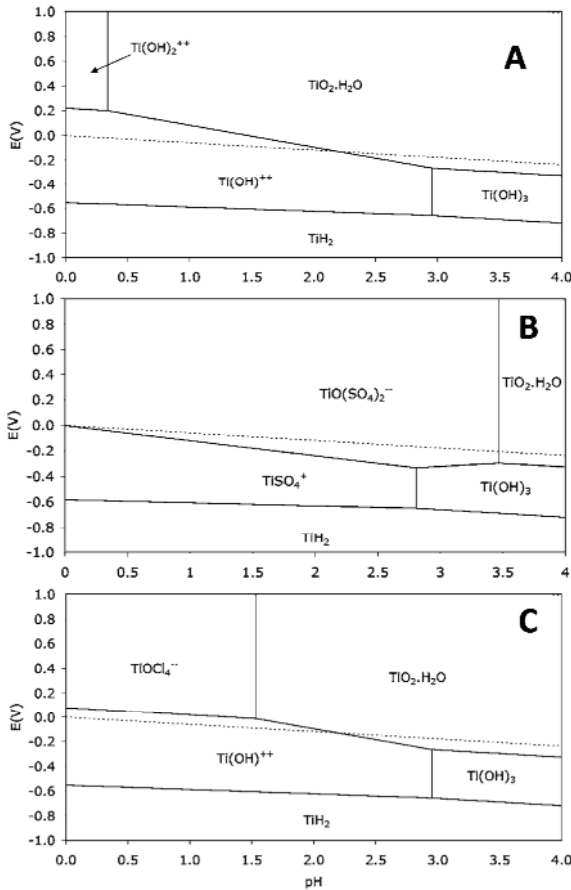


Fig. 9. E-pH diagram of Ti-H₂O system at 25 °C in the acidic pH region for Ti oxidation to hydrous species (Ti(OH)₃ and TiO₂.H₂O), with the assumption of: A) presence of only Ti ions with an ionic activity of 10⁻⁶ and absence of any other ions, B) ionic activity of 10⁻⁶ for Ti and 0.1 for SO₄²⁻, C) ionic activity of 10⁻⁶ for Ti and 0.1 for Cl⁻. Adopted from (Vaughan and Alfantazi, 2004)

شکل ۹- دیگرام های E-pH سیستم تیتانیم-آب در دمای ۲۵°C و محدوده pH اسیدی در صورت اکسایش تیتانیم به محصولات سه و چهار ظرفیتی هیدروس / آبدار (به ترتیب Ti(OH)₃ و TiO₂.H₂O) با فرض: A) عدم وجود یون‌هایی به جز تیتانیم و اکتیویته یونی ۱۰^{-۶} برای تیتانیم، B) اکتیویته یونی ۱۰^{-۶} برای تیتانیم و ۰/۱ برای یون سولفات (SO₄²⁻)، C) اکتیویته یونی ۱۰^{-۶} برای تیتانیم و ۰/۱ برای یون کلر (Cl⁻). برگرفته از (Vaughan and Alfantazi, 2004)

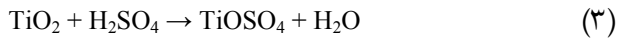
حتی در نسخه‌ای از دیگرام که مربوط به اکسایش تیتانیم به محصولات هیدروس / آبدار است (شکل ۸- B) و از دیدگاه ترمودینامیکی امکان ایجاد گونه‌های یونی تیتانیم در محدوده وسیع تری از E-pH در آن فراهم است نیز، برای شکل‌گیری حداقلی چنین یون‌هایی در شرایط پتانسیلی آندی، به pH هایی کاملاً اسیدی احتیاج است. اگرچه ماهیت فرایندهای فارادیک در جریان بر روی آند از جمله شکست آب و تصاعد اکسیژن و یا اکسایش فلز ذاتاً قابلیت تولید H⁺ و کاهش موضعی pH را دارد، اما احتمال کاهش به بزرگی ۵ تا ۶ واحد pH در اثر این فرایندها بعید است. از طرف دیگر، وجود انواع گونه‌های یونی دیگر (غیر از تیتانیم) و نیز کامپلکس‌سازها در محیط الکترولیت، می‌تواند نقشی بسزا در تغییر رفتار ترمودینامیکی و سینتیکی خوردگی فلزات و محصولات آن داشته باشد (Kelly, 1982, Pourbaix, 1974).

بررسی منابع موجود در خصوص پساب صنعت نساجی نشان می‌دهد که مهم‌ترین گونه‌های یونی در این پساب‌ها شامل سولفات (SO₄²⁻، در محدوده ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ mg/L) و کلر (Cl⁻، در محدوده ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ mg/L) هستند (Yaseen and Scholz, 2019). هر دوی این گونه‌ها، به خاطر تأثیرگذاری بر رفتار خوردگی تیتانیم شناخته شده‌اند (Kelly, 1979, Liu et al., 2014, Liu et al., 2015, Prando et al., 2017)

در شکل ۹ که برگرفته از پژوهش واگان و همکاران است، تغییرات دیگرام E-pH سیستم تیتانیم-آب در اثر حضور یون‌های سولفات و کلر دیده می‌شود. از جمله آنچه این دیگرام‌ها نشان می‌دهند، این است که امکان شکل‌گیری گونه‌های یونی / کامپلکسی خاصی از تیتانیم در حضور سولفات (مانند TiSO₄⁺ و TiO(SO₄)₂²⁻ و کلر (مانند TiOCl₄²⁻) ایجاد می‌شود که بدون حضور آنها امکان‌پذیر نبود (فهرستی از گونه یون‌ها و کامپلکس‌های قابل تصور برای سیستم تیتانیم-آب در حضور یون‌های سولفات و کلر در جدول ۲ نمایش داده شده است (Vaughan and Alfantazi, 2004, Vaughan and Alfantazi, 2005).

همچنین می‌توان دید که آن دسته از گونه‌های فوق که در پتانسیل‌های آندی شانس ایجاد دارند (مانند TiO(SO₄)₂²⁻ و TiOCl₄²⁻، محدوده pH گسترده‌تری برای پایداری نسبت به Ti(OH)₂²⁺ / TiO₂²⁺ دارند. از جمله TiO(SO₄)₂²⁻، تنها در pH هایی بیشتر از ۳/۵ تا ۴ به TiO₂.H₂O تبدیل می‌شود و





در فرایند سولفاتی، علاوه بر TiO_2 که هدف اصلی تولید است، محصولات اکسو-سولفاتی^۲ مانند سولفات تیتانیل $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ تولید می‌شوند (Gerasimova and Maslova, 2012). سولفات تیتانیل، ساختاری پلیمرسان از تیتانیوم، سولفور و اکسیژن دارد که در آن تیتانیوم در مراکز اکتاهدرالی^۳ و سولفور در مراکز تتراهدرالی^۴ واقع شده‌اند (Gatehouse et al., 1993).

پژوهش‌های انجام شده بر تولید TiO_2 از فرایند سولفاتی، نشان داده‌اند که اولاً سولفات تیتانیل $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ ، تنها اکسو-سولفات شکل گرفته در خلال این واکنش نبوده و طیفی از محصولات میانی^۵ اکسو-سولفاتی با غلظت‌های مختلف سولفور می‌توانند شکل گیرند (Gardy et al., 2016, Kozma et al., 2019) و ثانیاً خوشه‌هایی از این اکسو-سولفات‌ها می‌توانند در ساختار نهایی TiO_2 باقی بمانند یا بر روی آن رسوب مجدد کنند و یا به صورت گروه‌های عاملی سولفوردار به سطح TiO_2 پیوند بخورند (Gerasimova and Maslova, 2012, Puhakka et al., 2007).

از طرف دیگر هم استفاده مستقیم از نمک سولفات تیتانیوم در آب (و ترکیبات حاصل از گونه‌زایی^۷ آن در آب) به‌عنوان روشی برای تصفیه (به‌طور معمول از طریق انعقاد و لخته‌سازی^۸) بررسی شده‌اند و هم خواص کاتالیستی برای TiO_2 حاوی خوشه‌ها یا گروه‌های عاملی سولفاتی بیان شده است (Roper-Vega et al., 2010, Upton and Buswell, 1937) که شاید با افزایش اسیدیته سطحی بتواند از طریق فرایندهای کاتالیستی ناهمگن و یا جذب سطحی قوی در تصفیه آب مؤثر باشد (Lee et al., 2019, Kulkarni and Muggli, 2006).

این رسوبات به‌طور معمول ناشی از فرایند خوردگی تیتانیوم در حضور یون‌هایی مانند سولفات و کلر هستند و ماهیتی معمولاً اکسیدی (TiO_2) دارند، هرچند احتمال وجود خوشه‌ها/گروه‌های عاملی سولفاتی در آنها وجود دارد. از طرف دیگر نقش احتمالی

جدول ۲- فهرستی از گونه‌ها و کمپلکس‌های قابل تشکیل در سیستم تیتانیوم-آب در حضور گونه‌های سولفات و کلر در pH اسیدی.

برگرفته از (Vaughan and Alfantazi, 2004)

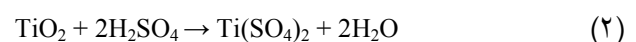
Table 2. List of possible species and complexes in the Ti-H₂O system under the acidic pH in the presence of SO_4^{2-} and Cl^- ions. Adopted from (Vaughan and Alfantazi, 2004)

Reactions	#
$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiOH}^{2+} + \text{H}^+$	(1)
$\text{Ti}^{3+} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{TiCl}^{2+}$	(2)
$\text{TiOCl}_3^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{TiOCl}_4^{2-}$	(3)
$\text{Ti}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{TiSO}_4^+$	(4)
$\text{TiO}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{TiO}(\text{SO}_4)$	(5)
$\text{TiOSO}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{TiO}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	(6)
$\text{Ti}(\text{OH})_3^+ + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_3\text{HSO}_4$	(7)

سولفات) با تیتانیوم کافی بوده و به انحلال و خوردگی تیتانیوم منجر می‌شود. با دور شدن کمپلکس‌ها از مجاورت آند و لمس pH های بیشتر در عمق الکترولیت، احتمال تغییر فاز آنها به $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ افزایش می‌یابد.

مسئله حائز اهمیت دیگر، حضور گونه‌های مرتبط با سیستم (ترمودینامیکی) سولفات تیتانیوم-اسید-آب در جدول ۲ است. اگرچه در این جدول، خود سولفات تیتانیوم ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) به‌طور مستقیم دیده نمی‌شود، اما گونه‌هایی مانند $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ ، $\text{TiO}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ، $\text{TiO}_2 / \text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، H^+ ، HSO_4^- همگی از اجزای سیستم ترمودینامیکی سولفات تیتانیوم-آب-اسید سولفوریک ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2(\text{SO}_4) - \text{H}_2\text{O}$) هستند (معادلات ۵، ۶ و ۷) که با توجه به غلظت گونه‌ها و pH، به مقدار مختلفی می‌توانند وجود داشته باشند (Zhang et al., 2016, Kakihana et al., 2010, Dubenko et al., 2020).

سولفات تیتانیوم IV یا دی سولفات تیتانیوم ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$)، پودری قابل انحلال در آب و اسید سولفوریک (انحلال با گرمایی بالا و اسیدی‌کننده قوی آب) است که از پیش‌ماده‌های اصلی تولید TiO_2 در فرایند موسوم به فرایند سولفاتی^۱ است



^۱ Sulfate Process

^۲ Oxo-Sulfate, Sulphated Oxide
^۳ Octahedral Titanium Centers
^۴ Tetrahedral Sulfur Centers
^۵ Intermediate Products
^۶ Cluster
^۷ Speciation
^۸ Coagulation and Flocculation



الکترواکسیداسیون ندارد. احتمال دیگری که در کاهش بار COD رسوبات باید به آن توجه کرد، امکان روی دادن فرایندهای الکتروفنتون/شبه-الکتروفنتون است. الکتروفنتون فرایندی است مبتنی بر تولید رادیکال هیدروکسیل از طریق فراهم سازی الکتروشیمیایی پیش ماده اصلی یعنی H_2O_2 (تولید کاتدی در اثر احیای اکسیژن محلول)، که این پیش ماده سپس توسط یک کاتالیست یونی (کاتیون فلزی) به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می شود (Brillas et al., 2009).

کاتالیست یونی می تواند خود جزئی از پساب باشد یا عمده پساب اضافه شود و یا در اثر انحلال آندی تولید شود (Stefan, 2018). اگرچه در این سامانه امکان ایجاد H_2O_2 کاتدی کاملاً مهیا است (اکسیژن محلول در پساب وجود دارد و اضافه پتانسیل کافی برای واکنش کاتدی احیای اکسیژن^۲ نیز مهیا است)، اما کاتالیست یونی با چند ظرفیت اکسایش محلول در آب $M^{(n+1)+}/M^{n+}$ (مانند Co^{3+}/Co^{2+} , Fe^{3+}/Fe^{2+} , Ag^{2+}/Ag^{+} , Cu^{2+}/Cu^{+}) (Oturán et al., 2010)، به عمد به پساب اضافه نشده است. با این وجود، به دلیل پیچیدگی بافت پساب و تکرر عناصر معدنی و آلی موجود در آن، احتمال وجود گونه های یونی با مشخصات فوق، به کلی در آن منتفی نیست. از طرف دیگر، پژوهش هایی نشان دادند که فرایندهای الکتروفنتون/شبه-الکتروفنتون بیشترین کارایی را در محیط های اسیدی (pH های حدود ۳) دارند (Oturán and Oturan, 2018) که این مسئله نیز در خصوص پساب بررسی شده در این پژوهش (در آزمایش های انجام شده بر پساب خام با pH خنثی) صدق نمی کند. بنابراین با لحاظ کردن هم زمان دو محدودیت بیان شده، به طور کلی شانس زیادی برای مشارکت جدی فرایندهای الکتروفنتون/شبه-الکتروفنتون در فرایند تصفیه این سامانه در محیط خنثی نمی توان قائل شد.

چالش دیگری که پرداختن به آن می تواند مفید هر چند دشوار و ناممکن باشد، تلاش برای ارزیابی بازدهی شارژ/جریان تصفیه الکتروشیمیایی است. همان طور که اشاره شد در این پژوهش، حداقل دو فرایند الکترواکسیداسیون و الکتروانقصاد به صورت هم زمان در حال تصفیه پساب هستند و این در حالی است که برای

کامپلکس های اکسو-سولفات تی تانیم در تصفیه مستقیم پساب از طریق لخته سازی و انعقاد را نباید نادیده گرفت (که با تشکیل رسوباتی همراه است)، به ویژه در صورت وجود یون های فلزی مانند آهن، آلومینیم و کلسیم در پساب نساجی، که باعث نوعی هم افزایی^۱ با کامپلکس های اکسو-سولفات تی تانیم در لخته سازی و انعقاد خواهد شد. گمانه زنی در خصوص فرایند غالب تصفیه آلاینده های آلی (الکترواکسیداسیون، الکتروانقصاد، شبه-الکتروفنتون)، با پیچیدگی های بیشتری همراه است. از آنجا که الکتروانقصاد در وهله نخست، مناسب پردازش آلاینده های کولوئیدی (انواع رس ها و ذرات معلق معدنی، آلاینده های آلی سوسپانسیونی و امولوسیونی و میکروارگانسیم ها) است و مناسب آلاینده های محلول در آب نیست (Vepsäläinen and Sillanpää, 2020).

از این رو، تأثیرات تصفیه ای احتمالی این روش بر آلاینده های محلول در آب (اعم از معدنی و آلی) معمولاً به جذب سطحی این محلول در آب (اعم از معدنی و آلی) معمولاً به جذب سطحی این آلاینده ها به روی لخته ها نسبت داده می شود و باعث از بین رفتن آنها نمی شود. بنابراین، در صورت تصفیه الکتروانقصادی آب/پسابی با COD محلول بالا، در بهترین حالت، می توان تصور کرد که COD از حالت محلول به حالت جامد در می آید ولی به کلی از بین نمی رود. از لحاظ مکانیسم عمل بر آلاینده های آلی، این مسئله از نظر تشخیص الکتروانقصاد با روش های اکسایش پیشرفته مانند الکترواکسیداسیون و یا الکتروفنتون/شبه-الکتروفنتون است که در آنها COD به کلی متلاشی می شود. آزمایش های ما بر پساب تصفیه شده در حضور و غیاب لخته ها (COD محلول با نمونه برداری از پساب شفاف پس از ته نشینی کامل رسوبات در مقابل COD کل با نمونه برداری از پساب به همراه حجم قابل توجهی از رسوبات)، تفاوتی در COD اندازه گیری شده نشان نداد. بنابراین تصور می شود فرایندهای AOP (مثلاً الکترواکسیداسیون) و الکتروانقصاد به صورت هم زمان در این سامانه فعال بوده و به تصفیه می پردازند. البته مسئله احتمال شکل گیری رسوبات اکسو-سولفات تی تانیم با خاصیت اسیدی زیاد و رفتار کاتالیستی در تصفیه را نیز نباید نادیده گرفت (Kulkarni and Muggli, 2006).

هرچند حتی این احتمال، ناسازگاری و تضادی با وقوع

² Oxygen Reduction Reaction (ORR)

¹ Synergistic Effect



m کاهش جرم ناشی از خوردگی (g)، M جرم مولی فلز خورده شده هرچقدر که مقدار Q_{corr}/Q_e به ۱ نزدیکتر باشد، به معنی مصرف حداکثری انرژی الکتریکی برای خوردگی و شانس بیشتر ایجاد لخته‌ها برای تصفیه خواهد بود. البته بدیهی است که استفاده از رابطه فوق برای واکنش الکتروشیمیایی پیچیده‌ای مانند خوردگی در یک الکترولیت با حضور انواع یون‌ها و کامپلکس‌سازها و امکان شکل‌گیری طیف گسترده‌ای از محصولات خوردگی، با شماری از مفروضات ساده‌کننده (مثلاً z برابر ۴) و قطعاً با درجه‌ای از عدم قطعیت همراه است. اما به هر ترتیب، تصویر کلان حاصل از این محاسبات، مفید و الهام‌بخش است.

چالش اصلی پیش رو در ارزیابی بازدهی جریان تصفیه در این پژوهش، عدم امکان تفکیک سهم هر یک از دو فرایند الکترواکسیداسیون و الکتروانقاعاد از تصفیه کل (کاهش COD) بود. محاسبات پژوهش نشان داد در صورت نسبت دادن کل ΔCOD مشاهده شده به الکترواکسیداسیون و استفاده از معادله ۳، در بسیاری موارد، بازدهی جریانی بیش از ۱۰۰ درصد حاصل می‌شود که البته با توجه به نادیده گرفتن سهم الکتروانقاعاد در تصفیه، غیرطبیعی نیست.

از طرف دیگر، در صورت محاسبه بازدهی شارژ فرایند خوردگی، نتایج مطابق شکل ۱۰ خواهد بود. در این شکل درصدی از کل شارژ الکتریکی اعمالی در دانسیته جریان‌های مختلف که بر اساس مشاهدات وزن‌سنجی، مستقیماً صرف خوردگی شده است، دیده می‌شود. نکاتی که از این نمودار قابل استنباط است به قرار زیر هستند:

- دانسیته جریان $100 \mu A/cm^2$ ، مرز گذار به خوردگی شدید است. در این دانسیته جریان میزان خوردگی جزئی بوده (کاهش وزن ناچیز و سهمی ۱ تا ۲ درصد از شارژ الکتریکی مصرفی) و در تمام دانسیته جریان‌هایی بیش از $100 \mu A/cm^2$ ، سهم فرایند خوردگی غالب است (کاهش وزن مشهود و سهمی بیش از ۵۰ درصد از شارژ الکتریکی مصرفی).

- فاصله هر یک از ستون‌های نمودار فوق تا ۱۰۰ درصد، می‌تواند بیانگر حداکثر شارژ الکتریکی در دسترس برای سایر فرایندهای الکتروشیمیایی از جمله موارد مفید مانند الکترواکسیداسیون و یا فرایندهای مزاحم باشد. بنابراین دانسیته

ارزیابی بازدهی شارژ/جریان تصفیه الکتروشیمیایی، هر یک از دو فرایند فوق تابع روابطی مختص خود و متفاوت از یکدیگر هستند. به صورت کلی بازدهی شارژ/جریان یک فرایند تصفیه الکتروشیمیایی $CE(\%)$ تابع معادله مفهومی $CE(\%) = \frac{Q_{el}}{Q_e} \times 100$ است، که در آن Q_e شارژ الکتریکی تزریق شده به سامانه از طریق منبع تغذیه و Q_{el} شارژ الکتروشیمیایی متناظر با میزان حذف آلاینده مشاهده شده، است. در خصوص الکترواکسیداسیون، معادله فوق به صورت زیر به دست می‌آید (Moreira et al., 2017, Panizza and Cerisola, 2009)

$$CE(\%) = F \frac{4 \times (\frac{\Delta COD}{32 \times 1000}) \times V}{It} \times 100 \quad (4)$$

که در آن

مخرج کسر (حاصل ضرب جریان (A) در زمان (s))، همان شارژ الکتریکی Q_e و صورت کسر همان شارژ الکتروشیمیایی Q_{el} است. مقدار ΔCOD (ppm, mg/L)، تغییرات کاهش COD در اثر تصفیه را نشان می‌دهد که با ضرب در حجم پساب تصفیه شده V به mg تبدیل شده و با تقسیم بر 1000 به صورت گرم (g) در می‌آید. عدد ۳۲ جرم مولی O_2 است و عدد ۴ بیان‌کننده عدد بار (z)، تعداد الکترون جابه‌جا شده) برای واکنش فارادیک کامل O_2 و F ثابت فارادی (۹۶۴۸۵ کولن) است. در صورت اطلاع از میزان دقیق ΔCOD ناشی از الکترواکسیداسیون، می‌توان بازدهی شارژ آن را حساب کرد.

در خصوص الکتروانقاعاد، از آنجایی که کاهش COD ناشی از یک واکنش الکتروشیمیایی نبوده بلکه در اثر جذب سطحی یا واکنش شیمیایی است، امکان نگارش صورت کسر در رابطه مفهومی بازدهی شارژ وجود ندارد. تنها صورت جایگزین برای نگارش چنین رابطه‌ای برای الکتروانقاعاد، استفاده از شارژ الکتروشیمیایی معادل با میزان خوردگی مشاهده شده در آند Q_{corr} است. در حقیقت چنین رابطه‌ای به جای بازدهی شارژ فرایند تصفیه، بازدهی شارژ فرایند خوردگی خواهد بود. شارژ الکتروشیمیایی متناظر با میزان خوردگی از طریق معادله فارادی قابل محاسبه است

$$Q_{corr} = \frac{mFz}{M} \quad (5)$$

که در آن



چنین به نظر می‌رسد که از نظر توان نهایی تصفیه، عملکرد سامانه در محیط اسیدی بهتر از محیط خنثی است. در حالی که بهترین نمونه‌ها در محیط خنثی به توان تصفیه‌ای در محدوده ۷۵ تا ۸۰ درصد می‌رسیدند، در محیط اسیدی توان تصفیه‌ای ۹۰ تا ۹۵ درصد نیز در دسترس بوده است.

توضیح این مسئله را می‌توان در نتایج خوردگی نمونه‌ها جستجو کرد (شکل ۱۲- A). هر سه نمونه کاهش جرم خوردگی شدیدتری نسبت به محیط خنثی نشان می‌دهند که می‌توان دلیل آن را پایداری بیشتر گونه‌های یونی تیتانیم در pH های اسیدی و سهولت بیشتر انحلال آن دانست. بنابراین شانس بیشتری برای مشارکت مکانیسم تصفیه‌ای الکتروانققاد وجود داشته و افزایش توان تصفیه‌ای مشاهده شده را می‌توان به این فرایند نسبت داد. دلیل دیگری که این نظر را تقویت می‌کند، نتایج ارزیابی بازدهی جریان خوردگی در محیط اسیدی است (شکل ۱۲- B). دیده می‌شود که میزان Q_{corr}/Q_e برای هر سه نمونه مورد بحث، بین ۱۰ تا ۲۰ درصد (نسبت به محیط خنثی) افزایش یافته که به معنی تسهیل خوردگی و تأثیر بیشتر فرایند تصفیه‌ای متناظر آن (الکتروانققاد نسبت به الکترواکسیداسیون) است.

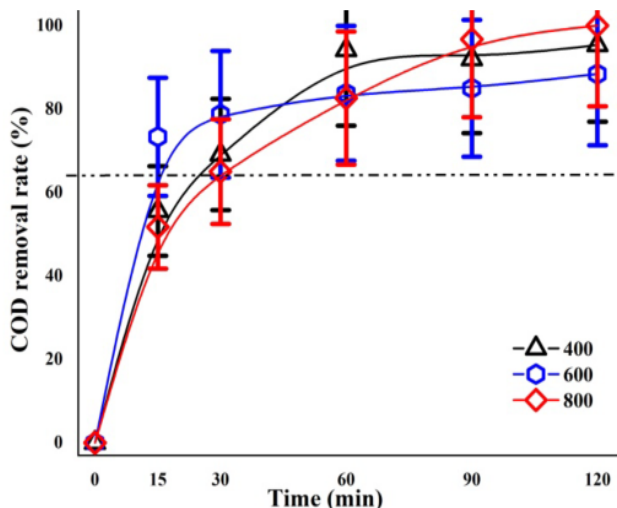


Fig. 11. COD removal profile under the acidic pH for current densities in the range 400–800 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (as indicated in the legend)

شکل ۱۱- روند کاهش COD پساب در شرایط محیطی اسیدی در محدوده دانسیته جریان ۴۰۰ تا ۸۰۰ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (اعداد درون راهنمای نمودار)

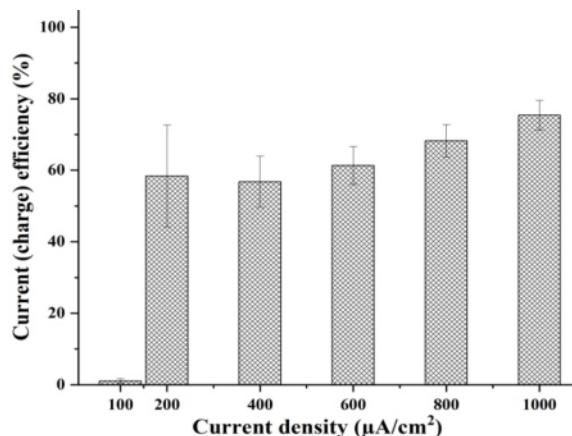


Fig. 10. Current (or charge) efficiency of the electrochemical corrosion in the course of electrochemical wastewater treatment under the neutral pH

شکل ۱۰- بازدهی جریان (یا شارژ) خوردگی در حین تصفیه الکتروشیمیایی در شرایط محیطی pH خنثی

جریان $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ، موردی است که بیشترین مشارکت الکترواکسیداسیون در تصفیه را می‌توان تصور کرد.

- شارژ الکتریکی در اختیار فرایندهای خوردگی و الکترواکسیداسیون، تابع دانسیته جریان است و نسبت مشخص و ثابتی ندارد.

- به علت عدم وجود رابطه صریح میان "کاهش جرم خوردگی"، "میزان محصولات رسوبی خوردگی مشارکت‌کننده در انعقاد" و "میزان کاهش COD ناشی از محصولات رسوبی خوردگی و یا انعقاد"، امکان تشخیص دقیق بازدهی شارژ/جریان تصفیه الکتروشیمیایی برای الکتروانققاد و الکترواکسیداسیون در هر صورت وجود ندارد.

الف- تصفیه الکتروشیمیایی در محیط اسیدی

برای ارزیابی سامانه تصفیه در محیط اسیدی (pH معادل ۳)، سه دانسیته جریانی که در محیط خنثی عملکرد تصفیه‌ای قابل قبولی داشته و نرخ خوردگی آنها نیز جزء شدیدترین موارد نبود، (۴۰۰ تا $800 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)، بررسی شدند. در شکل ۱۱ نتایج عملکرد تصفیه‌ای و کاهش COD این آزمایش‌ها دیده می‌شود. ویژگی‌هایی مانند وجود یک بخش ابتدایی با نرخ زیاد کاهش COD و پس از آن یک بخش ثانویه با نرخ پایین کاهش COD که در محیط خنثی مشاهده شده بود، در اینجا نیز به همان دلایل وجود دارد. اما در عین حال

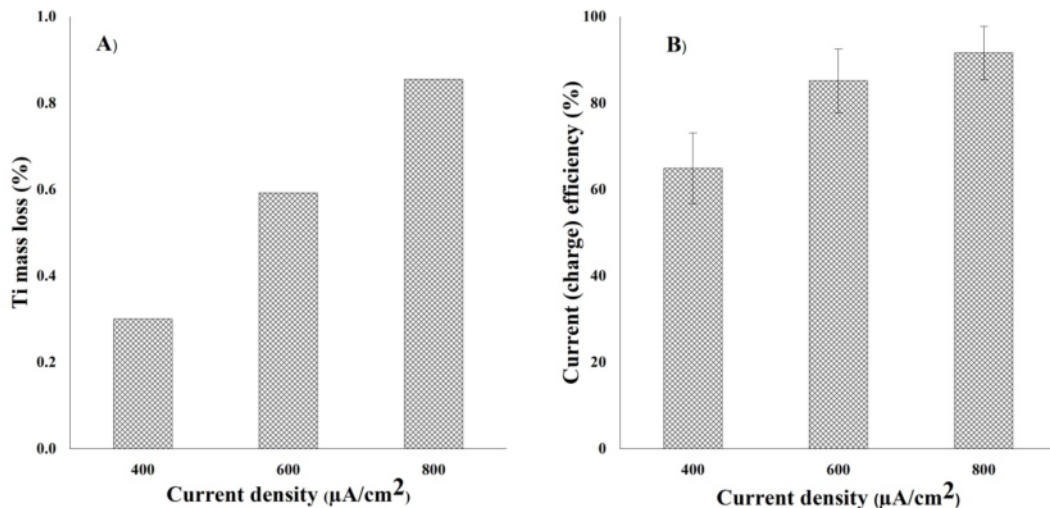


Fig. 12. A) Corrosion loss (mass% or wt%) of Ti anodes under the acidic pH, B) Current (or charge) efficiency of the electrochemical corrosion in the course of electrochemical wastewater treatment under the acidic pH

شکل ۱۲- A) ارزیابی خوردگی (درصد کاهش وزن/جرم) آند تیتانیومی در شرایط محیطی pH اسیدی، B) بازدهی جریان (یا شارژ)

خوردگی در حین تصفیه الکتروشیمیایی در شرایط محیطی pH اسیدی

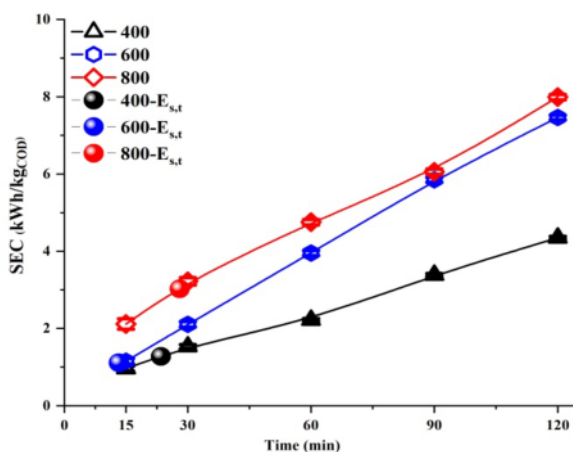


Fig. 13. Specific energy consumption (kWh/kg_{COD}) under the acidic pH for current densities in the range 400–800 μA/cm²

شکل ۱۳- انرژی مصرفی ویژه (kWh/kg_{COD}) در محدوده دانسیته جریان ۴۰۰ تا ۸۰۰ μA/cm² در شرایط محیطی pH اسیدی

شود، تعیین می‌شود. با الهام از ثابت زمانی بسیاری از پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی، این زمان ویژه قراردادی (t_s)، زمان لازم برای کاهش COD اولیه (COD_0) به میزان ضریب $1/e$ تعریف شد که در آن e عدد اویلر بوده و زمان مربوطه برای هر نمونه با توجه به عملکرد تصفیه آن، متغیر است. این سطح مشخص از کاهش COD، در شکل‌های ۴ و ۱۱ با یک خط نقطه چین y برابر $63/22$ درصد

در شکل ۱۳ میزان انرژی مصرفی ویژه برای دانسیته جریان‌های ۴۰۰ تا ۸۰۰ μA/cm² در شرایط اسیدی نشان داده شده است. مقایسه این شکل با داده‌های شکل ۵ برای دانسیته جریان‌های مشابه نشان می‌دهد که در شرایط اسیدی، میزان انرژی مصرفی ویژه افزایش داشته است. در خصوص دلیل این مسئله نمی‌توان با قاطعیت نظر داد، اما چنین استنباط می‌شود که سهم‌گیری بیشتر الکتروانواعداد از کل انرژی مصرفی، اگرچه در نهایت توان تصفیه‌ای بیشتری را فراهم می‌کند، اما به زمان بیشتری برای حصول آن نیاز داشته است. با توجه به ارتباط COD محلول و COD کل با الکترواکسیداسیون در این پژوهش می‌توان تحلیل کرد که کاهش سهم الکترواکسیداسیون در محیط اسیدی، روند زدایی از لجن محصول تصفیه را کند کرده و به افزایش نسبی انرژی مصرفی ویژه انجامیده است.

ب) محاسبه انرژی مصرفی ویژه نرخ

به‌منظور ممکن‌سازی تلفیق مؤلفه‌های اقتصادی مانند مصرف انرژی با مؤلفه‌های تصفیه‌ای از جمله توان و نرخ کاهش COD در ارزیابی و بهینه‌سازی عملکرد سامانه تصفیه الکتروشیمیایی، معیار انرژی مصرفی ویژه نرخ، به شرح زیر تعریف شد. نخست مدت زمانی که هر نمونه نیاز دارد تا در آن میزان خاصی از کاهش COD حاصل



جدول ۳- ارزیابی انرژی مصرفی ویژه نرخ در شرایط مختلف آزمایش‌های تصفیه الکتروشیمیایی پساب صنعتی نساجی

Table 3. Evaluation of the rate specific energy consumption for the electrochemical treatment of the textile wastewater under various operational conditions

j ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	pH	t_s (min)	CRR (kg _{COD} /h) ($\times 10^{-4}$)	$E_{t,s}$ (kWh) ($\times 10^{-3}$)	$E_{s,t}$ (kWh/kg _{COD})	$E_{s,r}$ (kWh/kg _{COD} /h)
100	7.5	∞	—	—	—	—
200	7.5	∞	—	—	—	—
400	7.5	47.8	4.75	4.21	10.50	8.85
600	7.5	23.5	9.66	3.40	8.85	3.52
800	7.5	28.4	8.01	5.00	13.00	6.24
1000	7.5	24.1	9.43	5.90	15.50	6.26
2500	7.5	∞	—	—	—	—
400	3.0	23.6	4.18	2.10	13.00	5.03
600	3.0	12.8	7.68	1.80	10.00	2.34
800	3.0	28.07	3.51	5.00	30.00	14.23

مشخص شده است

همچنین بدیهی است که می‌توان نخست $E_{t,s}$ (kWh) را بر ΔCOD_{t_s} تقسیم کرد تا انرژی مصرفی ویژه در آن محدوده زمانی ($E_{s,t}$ (kWh/kg_{COD})) حاصل شود. این میزان خاص از انرژی مصرفی ویژه، در شکل‌های ۵ و ۱۳ با کره‌های توپر درخشان برای هر دانسیته جریانی که موفق به انجام شرط کاهش ۶۳/۲۲ درصدی COD شده، مشخص شده است و سپس آن را بر زمان انجام واکنش (h) نرمالیزه کرد تا $E_{s,r}$ حاصل شود.

جدول ۳ برای دانسیته جریان‌های مختلف، پارامترهایی چون t_s ، CRR، $E_{t,s}$ ، $E_{s,t}$ و $E_{s,r}$ را مقایسه می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تقریباً تمام پارامترهای از جنس انرژی ($E_{s,t}$ ، $E_{t,s}$ ، $E_{s,r}$)، چه در محیط خنثی و چه اسیدی، دارای رفتاری پارابولیک (سه‌موی) با تغییرات دانسیته جریان بوده و یک کمینه در $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ را نشان می‌دهند. این کمینه که بر اساس مباحث پیشین، در محدوده مکانیسم تصفیه غالب الکتروانققاد قرار دارد نشان می‌دهد که فرایند الکتروانققاد در دانسیته جریان‌های بیش از $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ به تدریج از نقطه نظر انرژی، مقرون‌به‌صرفه بودن خود را از دست می‌دهد. البته بدیهی است که این مسئله به معنی عدم امکان به‌کارگیری این فرایند در دانسیته جریان‌های بیشتر نیست، اما می‌توان کمینه انرژی فوق را به عدم امکان رشد هم‌پای الکترواکسیداسیون با الکتروانققاد در دانسیته جریان‌های بیش از $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ نسبت داد. انرژی مصرفی ویژه نرخ کمینه در محیط‌های خنثی و اسیدی، به ترتیب ۳/۵ و $\text{kWh}/(\text{kg}_{\text{COD}}/\text{h})$ و ۲/۳ بود که در محیط‌های اسیدی مقداری کمتر است.

$$COD_{t_s} = \frac{COD_0}{e} = 0.3678 COD_0 \quad (۶)$$

میزان کاهش COD دلخواه برای استفاده در پارامتر انرژی مصرفی ویژه نرخ، با توجه به هدف‌گذاری هر فرایند تصفیه، قابل تغییر است و مقدار بیان شده مورد استفاده در اینجا ماهیت مثالی داشته و می‌تواند در کاربردهای جهان واقع، درصدهای بیشتر یا کمتری اختیار کند. سپس با فرض اینکه رسیدن به COD_{t_s} در سریع‌ترین زمان ممکن و با بیشترین میزان بازدهی که همچنین مترادف با کمینه‌سازی سهم فرایندهای الکتروشیمیایی غیردلخواه از انرژی الکتریکی مصرفی است هدف مطلوب باشد، می‌توان مقایسه استاندارد بین نمونه‌های مختلف انجام داد. به این منظور انرژی ویژه نرخ طی مراحل زیر محاسبه شده و کمینه شدن آن، مبنای مطلوبیت عملکرد قرار داده می‌شود:

۱. نرخ کاهش COD در محدوده زمانی t_s (تغییرات از COD_0 تا COD_{t_s} (یا ΔCOD_{t_s}) تقسیم بر t_s که با علامت CRR (kg_{COD}/h) نمایش داده می‌شود).
۲. مصرف انرژی در همین دوره زمانی (که با علامت $E_{t,s}$ (kWh) نمایش داده می‌شود).
۳. نرمالیزه کردن انرژی مصرفی به نرخ کاهش COD برای دستیابی به انرژی ویژه نرخ (با علامت $E_{s,r}$ (kWh.h/kg_{COD}) یا $(E_{s,r} (\text{kWh}/(\frac{\text{kg}_{\text{COD}}}{\text{h}})))$).

¹ COD Reduction Rate (Averaged)



۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، امکان استفاده مستقیم از فلز تیتانیوم بدون پوشش به عنوان آند در سامانه تصفیه الکتروشیمیایی پساب نساجی، بررسی شد. مراحل پژوهش شامل بررسی تأثیر دانسیته جریان‌های مختلف در دو محیط خنثی و اسیدی، ارزیابی توان تصفیه (میزان کاهش COD)، انرژی مصرفی ویژه و انرژی مصرفی ویژه برای هر آزمایش بود. همچنین با بررسی خوردگی ایجاد شده در آند تیتانیومی، فرایندهای الکتروشیمیایی مؤثر در تصفیه، تحلیل و تفسیر شدند.

نتایج نشان داد که این سامانه به شکل قابل توجهی قادر به کاهش COD پساب نساجی است، به شکلی که بهترین شرایط آزمایشی در محیط خنثی به توان تصفیه‌ای در محدوده ۷۵ تا ۸۰ درصد و در محیط اسیدی به توان تصفیه‌ای در محدوده ۹۰ تا ۹۵ درصد رسیدند. ارزیابی جرمی و ریختی (مورفولوژی ماکروسکوپی و میکروسکوپی) تیتانیوم پس از آزمایش‌های تصفیه نشان داد که وقوع خوردگی بخشی جدایی‌ناپذیر از شرایط کاری آندی این فلز به ویژه در دانسیته جریان‌های زیاد است. در دانسیته جریان‌های بسیار کم ($100 \mu\text{A}/\text{cm}^2 <$), میزان خوردگی و نیز شکل‌گیری محصولات رسوبی خوردگی ناچیز بوده و فرایند غالب تصفیه الکتروشیمیایی، الکترواکسیداسیون تشخیص داده شد. در دانسیته جریان‌های بیشتر ($100 \mu\text{A}/\text{cm}^2 >$), نرخ خوردگی زیاد شده و محصولات رسوبی خوردگی نیز افزایش یافتند.

این رسوبات قادرند بر اساس تئوری‌های مرتبط با مکانیسم تصفیه الکتروانققاد، از راهی مانند جذب سطحی و یا کاتالیز هتروژن آلاینده‌ها، در فرایند تصفیه مشارکت کنند. ارزیابی بازدهی جریان خوردگی الکتروشیمیایی نشان داد که در دانسیته جریان‌های زیاد، میزان تصفیه مشاهده شده تنها با اتکا بر الکتروانققاد به عنوان فرایند غالب تصفیه الکتروشیمیایی امکان‌پذیر است.

نتایج همچنین نشان داد که با اسیدی شدن محیط، نرخ خوردگی و توان تصفیه الکتروشیمیایی، هر دو افزایش می‌یابند. این مسئله به دلیل پایداری بیشتر گونه‌های یونی و کامپلکسی تیتانیوم در محیط اسیدی ارزیابی شد که انحلال تیتانیوم را تسهیل کرده، همچنین با لخته‌زایی در فرایند تصفیه مشارکت می‌کنند. بنابراین با اسیدی

شدن محیط، پنجره دانسیته جریانی مشارکت الکتروانققاد به عنوان فرایند غالب تصفیه الکتروشیمیایی گشوده‌تر شده و الکترواکسیداسیون محدودتر می‌شود. بررسی انرژی مصرفی ویژه نرخی در هر دو محیط اسیدی و خنثی نشان داد که انرژی لازم برای تأمین توان تصفیه و نیز نرخ تصفیه، تابعیتی سهموی از دانسیته جریان داشته و کمینه آن در $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ اتفاق می‌افتد. تصور می‌شود علت کاهش مقرون‌به‌صرفه بودن انرژی در دانسیته جریان‌های بیش از $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ، به عدم امکان رشد هم‌پای الکترواکسیداسیون (در غیاب الکتروکاتالیست) با الکتروانققاد در دانسیته جریان‌های بیش از $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ و در نتیجه کاهش همکاری هم‌افزایانه آنها مرتبط باشد.

در نهایت این نتیجه حاصل شد که استفاده از آند تیتانیوم بدون پوشش با هدف تصفیه الکتروشیمیایی پساب امکان‌پذیر است، هرچند استفاده از آن در کاربردهای واقعی می‌تواند با چالش‌های اقتصادی همراه باشد. برای مثال در صورت تمایل به راهبری سامانه در رژیم تصفیه الکترواکسیداسیونی و با ریسک خوردگی کم، تنها از دانسیته جریان‌هایی بسیار کم می‌توان استفاده کرد که به معنی نیاز به سطح آندی بالا و صرف هزینه سرمایه‌ای زیاد است.

در صورت تمایل به راهبری سامانه در رژیم تصفیه الکتروانققادی و استفاده از دانسیته جریان‌های زیاد، نیاز به تأمین و جایگزینی مداوم آندهای مصرفی تیتانیوم خواهد بود که به معنی صرف هزینه در گردش زیاد (در قیاس با آندهای مصرفی ارزان‌تری مانند آهن و آلومینیم) است. با این وجود مشاهداتی مانند توان تصفیه بالا، بی‌رنگ و با کیفیت بودن پساب تصفیه شده، مصرف کمتر تیتانیوم در قیاس با آندهای دیگر (به دلیل چهارظرفیتی بودن تیتانیوم در قیاس با آهن دو و سه ظرفیتی و آلومینیم سه ظرفیتی) و به همان نسبت تولید حجم کمتر لجن تیتانیوم و در نهایت ارزشمند بودن لجن تولیدی (TiO_2) به عنوان یک محصول جانبی قابل تجارت، می‌تواند پژوهش‌های دقیق‌تر و همه‌جانبه‌تر علمی و صنعتی را در این زمینه موجه کرد.

۵- قدردانی

نویسندگان پژوهش، از دانشگاه صنعتی شریف به‌خاطر کمک‌های مادی و معنوی در انجام پروژه قدردانی می‌کنند.



References

- An, C., Huang, G., Yao, Y. & Zhao, S. 2017. Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: a review. *Science of The Total Environment*, 579, 537-556.
- Anglada, Á., Urtiaga, A. & Ortiz, I. 2009. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 1747-1755.
- Babuponnusami, A. & Muthukumar, K. 2014. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 557-572.
- Baes, C. F. & Mesmer, R. E. 1976. *Titanium, Zirconium, Hafnium and Thorium, The Hydrolysis of Cations*. Wiley Pub., New Jersey, USA.
- Barrera-Díaz, C. E., Balderas-Hernández, P. & Bilyeu, B. 2018. Electrocoagulation: Fundamentals and Prospectives. In: Martínez-Huitle, C. A., Rodrigo, M. A. & Scialdone, O. eds. *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*. Butterworth-Heinemann, 61-76.
- Bridgewater, L. L., Baird, R. B., Eaton, A. D. & Rice, E. W. 2017. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association (APHA), Washington (D.C.), USA.
- Brillas, E., Sirés, I. & Oturan, M. A. 2009. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's Reaction chemistry. *Chemical Reviews*, 109, 6570-6631.
- Chaplin, B. P. 2014. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 16, 1182-1203.
- Chen, X. & Deng, H. 2012. Removal of humic acids from water by hybrid titanium-based electrocoagulation with ultrafiltration membrane processes. *Desalination*, 300, 51-57.
- Comminellis, C. & Chen, G. 2010. *Electrochemistry for the Environment*, New York, USA, Springer.
- Drogui, P., Blais, J. F. & Mercier, G. 2007. Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patents on Engineering*, 1, 257-272.
- Dubenko, A. V., Nikolenko, M. V., Aksenenko, E. V., Kostyniuk, A. & Likozar, B. 2020. Mechanism, thermodynamics and kinetics of rutile leaching process by sulfuric acid reactions. *Processes*, 8(6), 640.
- EL-Ghenymy, A., Alsheyab, M., Khodary, A., Sirés, I. & Abdel-Wahab, A. J. C. 2020. Corrosion behavior of pure titanium anodes in saline medium and their performance for humic acid removal by electrocoagulation. *Chemosphere*, 246, 125674.
- Emamjomeh, M. M. & Sivakumar, M. 2009. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of Environmental Management*, 90, 1663-1679.
- Garcia-Segura, S., Eiband, M. M. S. G., DE Melo, J. V. & Martínez-Huitle, C. A. 2017. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: a general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 267-299.
- Garcia-Segura, S., Ocon, J. D. & Chong, M. N. 2018. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — a review. *Process Safety and Environmental Protection*, 113, 48-67.



- Gardy, J., Hassanpour, A., Lai, X. & Ahmed, M. H. 2016. Synthesis of $Ti(SO_4)_2O$ solid acid nano-catalyst and its application for biodiesel production from used cooking oil. *Applied Catalysis A: General*, 527, 81-95.
- Gatehouse, B. M., Platts, S. N. & Williams, T. B. 1993. Structure of anhydrous titanyl sulfate, titanyl sulfate monohydrate and prediction of a new structure. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 49, 428-435.
- Ge, J., Qu, J., Lei, P. & Liu, H. 2004. New bipolar electrocoagulation–electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. *Separation and Purification Technology*, 36, 33-39.
- Gerasimova, L. G. & Maslova, M. V. 2012. Hydrothermal behavior of titanium(IV) sulfate solutions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 57, 313-319.
- Gönder, Z. B., Balcioğlu, G., Kaya, Y. & Vergili, I. 2019. Treatment of carwash wastewater by electrocoagulation using Ti electrode: optimization of the operating parameters. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 8041-8052.
- Grady Jr, C. P. L., Daigger, G. T., Love, N. G. & Filipe, C. D. M. 2011. *Biological Wastewater Treatment*, IWA Publishing, CRC Press. New York, USA.
- Kabdaşlı, I., Arslan-Alaton, I., Ölmez-Hancı, T. & Tünay, O. 2012. Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. *Environmental Technology Reviews*, 1, 2-45.
- Kakihana, M., Kobayashi, M., Tomita, K. & Petrykin, V. 2010. Application of water-soluble titanium complexes as precursors for synthesis of titanium-containing oxides via aqueous solution processes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 83, 1285-1308.
- Kelly, E. J. 1979. Anodic dissolution and passivation of titanium in acidic media: III. chloride solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 126, 2064.
- Kelly, E. J. 1982. Electrochemical Behavior of Titanium. In: Bockris, J. O. M., Conway, B. E. & White, R. E. eds. *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer, Boston, MA, USA.
- Khandegar, V. & Saroha, A. K. 2013. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – a review. *Journal of Environmental Management*, 128, 949-963.
- Kozma, K., Wang, M., Molina, P. I., Martin, N. P., Feng, Z. & Nyman, M. J. D. T. 2019. The role of titanium-oxo clusters in the sulfate process for TiO_2 production. *Dalton Transactions*, 48, 11086-11093.
- Kulkarni, A. P. & Muggli, D. S. 2006. The effect of water on the acidity of TiO_2 and sulfated titania. *Applied Catalysis A: General*, 302, 274-282.
- Lee, S. H., Jang, Y. H., Nguyen, D. D., Chang, S. W., Kim, S. C., Lee, S. M., et al. 2019. Adsorption properties of arsenic on sulfated TiO_2 adsorbents. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 80, 444-449.
- Liu, J., Alfantazi, A. & Asselin, E. 2014. Influence of cupric, ferric, and chloride on the corrosion of titanium in sulfuric acid solutions up to 85°C. *Corrosion*, 70, 29-37.
- Liu, J., Alfantazi, A. & Asselin, E. 2015. Effects of temperature and sulfate on the pitting corrosion of titanium in high-temperature chloride solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 162, C189-C196.



- Martínez-Huitle, C. A. & Ferro, S. 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews*, 35, 1324-1340.
- Martínez-Huitle, C. A., Rodrigo, M. A. & Scialdone, O. E. 2018. *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*, Butterworth-Heinemann. Pub., Cambridge, MA, USA.
- Moreira, F. C., Boaventura, R. A. R., Brillas, E. & Vilar, V. J. P. 2017. Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 217-261.
- Mousset, E., Puce, M. & Pons, M. N. 2019. Advanced electro-oxidation with boron-doped diamond for acetaminophen removal from real wastewater in a microfluidic reactor: kinetics and mass-transfer studies. *Chem Electro Chem*, 6, 2908-2916.
- Murugananthan, M., Raju, G. B. & Prabhakar, S. 2004. Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 109, 37-44.
- Oturan, M. A. & Aaron, J. J. 2014. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44, 2577-2641.
- Oturan, N. & Oturan, M. A. 2018. Electro-Fenton Process: Background, New Developments, and Applications. In: Martínez-Huitle, C. A., Rodrigo, M. A. & Scialdone, O. eds. *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*. Butterworth-Heinemann, 193-221.
- Oturan, N., Zhou, M. & Oturan, M. A. 2010. Metomyl degradation by electro-fenton and electro-fenton-like processes: a kinetics study of the effect of the nature and concentration of some transition metal ions as catalyst. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114, 10605-10611.
- Ozby Unal, B., Dizge, N., Karagunduz, A. & Keskinler, B. 2019. Combined electrocoagulation and electrooxidation process in electro membrane bioreactor to improve membrane filtration effectiveness. *Bioresource Technology Reports*, 7, 100237.
- Padervand, M., Lichtfouse, E., Robert, D. & Wang, C. 2020. Removal of microplastics from the environment. a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 807-828.
- Panizza, M. & Cerisola, G. 2009. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, 109, 6541-6569.
- Pirkarami, A., Olya, M. E. & Tabibian, S. 2013. Treatment of colored and real industrial effluents through electrocoagulation using solar energy. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48, 1243-1252.
- Pourbaix, M. 1974. *Titanium. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. 2nd Ed. National Assoc. of Corrosion Engineers, Houston, Tex, USA.
- Prando, D., Brenna, A., Diamanti, M. V., Beretta, S., Bolzoni, F., Ormellese, M., et al. 2017. Corrosion of titanium: part I: aggressive environments and main forms of degradation. *Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials*, 15, 291-302.



- Puhakka, E., Riihimäki, M. & Keiski, R. L. 2007. Molecular modeling approach on fouling of the plate heat exchanger: titanium hydroxyls, silanols, and sulphates on TiO₂ surfaces. *Heat Transfer Engineering*, 28, 248-254.
- Rhimi, B., Padervand, M., Jouini, H., Ghasemi, S., Bahnemann, D. W. & Wang, C. 2022. Recent progress in NO_x photocatalytic removal: surface/interface engineering and mechanistic understanding. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 108566.
- Roper-Vega, J. L., Aldana-Pérez, A., Gómez, R. & Niño-Gómez, M. E. 2010. Sulfated titania [TiO₂/SO₄²⁻]: A very active solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids with ethanol. *Applied Catalysis A: General*, 379, 24-29.
- Safwat, S. M. 2020. Treatment of real printing wastewater using electrocoagulation process with titanium and zinc electrodes. *Journal of Water Process Engineering*, 34, 101137.
- Sillanpää, M. & Shestakova, M. 2017a. Introduction. In: Sillanpää, M. & Shestakova, M. eds. *Electrochemical Water Treatment Methods*. Butterworth-Heinemann Pub., Cambridge, MA, USA. 1-46.
- Sillanpää, M. & Shestakova, M. 2017b. Electrochemical Water Treatment Methods. In: Sillanpää, M. & Shestakova, M. eds. *Electrochemical Water Treatment Methods*. Butterworth-Heinemann Pub., Cambridge, MA, USA. 47-130.
- Stefan, M. I. 2018. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*, IWA Publishing. London.
- Upton, W. V. & Buswell, A. M. 1937. Titanium salts in water purification. *Industrial and Engineering Chemistry*, 29, 870-871.
- Vaughan, J. & Alfantazi, A. 2004. The thermodynamics of titanium corrosion in acidic systems. *34th Annual Hydrometallurgy Meeting*, Banff, Alberta, Canada: Metallurgical Society (MetSoc) of the Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum (CIM), 593-601.
- Vaughan, J. & Alfantazi, A. 2005. Corrosion of titanium and its alloys in sulfuric acid in the presence of chlorides. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(1), B6.
- Vepsäläinen, M. & Sillanpää, M. 2020. Electrocoagulation in the Treatment of Industrial Waters and Wastewaters. In: Sillanpää, M. ed. *Advanced Water Treatment: Electrochemical Methods*. Elsevier, 1-78.
- Yaseen, D. A. & Scholz, M. 2019. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 1193-1226.
- Zhang, Y., Li, Z. & Asselin, E. 2016. Determination and chemical modeling of the solubility of FeSO₄·7H₂O in the Ti (SO₄)₂-H₂SO₄-H₂O system. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 102, 219-227.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

