

روش متداول برای تصفیه پساب واحدهای آبکاری

عباس فرازمند*

استادیار گروه زیست فناوری صنعتی و محیط زیست، پژوهشکده زیست فناوری، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران - مدیرعامل شرکت پارس آب فناوران

* - مسئول مکاتبات، farazmand@irost.ir، تلفن: ۰۹۱۳۱۱۵۲۵۹۰

مقدمه:

صنعت آبکاری یکی از صنایع مهم در تولید محصولات گوناگون است. با استفاده از روش‌های مختلف آبکاری، پوشش‌های مقاوم بر سطح فلزات داده می‌شود تا مقاومت در برابر زنگ‌زدگی و خوردگی پیدا نماید. واحدهای آبکاری به دو صورت مستقل و یا بخشی از یک خط تولید در کارخانه‌های صنعتی وجود دارند. واحدهای آبکاری زیادی در کشور وجود دارد و چون یون‌های فلزی نیکل، کروم، روی، مس و سرب از عناصر فلزات سنگین محسوب می‌شوند، تخلیه پساب‌های حاوی این ترکیبات به چاه‌های جذبی و آب‌های سطحی خطرناک است. تصفیه پساب‌های واحدهای آبکاری یکی از راهکارهای جلوگیری از آلودگی محیط‌زیست است. با استفاده از روش‌های ساده رسوب‌دهی شیمیایی می‌توان علاوه بر خنثی‌سازی، فلزات سنگین نظیر روی، نیکل و کروم را به صورت هیدروکسیدهای نامحلول رسوب داد. در انجام تصفیه پساب آبکاری انجام دو فرایند تصفیه احیای کروم شش ظرفیتی به کروم قابل رسوب‌دهی سه ظرفیتی و نیز اکسیداسیون ترکیبات سیانوری نیز ضروری هست. در این مقاله روش متداول در انجام فرایند تصفیه مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. سعی شده تا فناوری‌های متداول در انجام عملیات تصفیه به دو صورت ناپیوسته^۱ و پیوسته^۲ تشریح شود. تجربیات به‌دست‌آمده از هر یک از روش‌های فوق و معایب و مزایای آن توضیح داده شده است. به‌علاوه مفاهیم و روش تصفیه اتوماتیک و دستی با استفاده از دستگاه‌های کنترل‌کننده pH و ORP به زبان ساده بیان شده است.

تولید پساب در واحد آبکاری

اساسی‌ترین قسمت در فرایند آبکاری، فروردن قطعات در محلول فرایند و سپس شست‌وشوی فیلم یا لایه مواد شیمیایی از روی آنها است که در اصطلاح به آن لایروبه^۳ گفته می‌شود.



شکل ۰ - آبکاری کروم روی قطعات صنعتی

چنانچه عملیات آبکاری به نحو مطلوب صورت نگیرد، مواد شیمیایی با ارزش موجود در وان‌های آبکاری اتلاف خواهد شد. بیرون کشیدن قطعات و انتقال آن به وان‌های شست‌وشو بعدی، اگر صحیح و با دقت انجام نگیرد و زمان لازم برای ریخته شدن محتویات محلول وان‌ها به محل اصلی خود داده نشود، مقادیر قابل توجهی از محلول وان‌های آبکاری به همراه قطعات خارج می‌شوند. در برخی از واحدهای آبکاری مشاهده می‌شود که قطعات به دلیل سنگین بودن، از درون وان‌ها بدون هیچ وقفه‌ای به وان‌های شست‌وشو هدایت می‌شوند و مقادیری از محتویات وان‌های آبکاری را با خود به همراه می‌برند. به‌طور اصولی در بالای وان‌های آبکاری محلی برای امکان آویزان کردن قطعات گذاشته می‌شود تا برگشت قطرات محتویات وان مانده بروی قطعات به درون وان فراهم شود. عدم رعایت این اصول، موجب آلوده شدن سریع وان‌های آبکش و هدر رفت آب و صرف هزینه‌های بیش‌تر برای تصفیه پساب خواهد بود.

پساب آبکاری‌ها دارای مقادیری از فلزی است که در فرایند آبکاری مورد استفاده قرار می‌گیرد. به‌عنوان مثال در واحدهای آبکاری کروم تزئینی، فلزات نیکل و کروم شش ظرفیتی وجود دارد که اسیدی و زردرنگ است. در پساب واحدهای آبکاری گالوانیزه اسیدی نیز فلزات روی و کروم به همراه سایر ترکیبات وجود دارد و رنگ آن هم به دلیل فرایند کروماته کردن، زردرنگ است. پساب گالوانیزه سیانوری نیز علاوه بر فلزات روی و کروم، دارای مقادیری از ترکیبات سیانوری مانند سیانور سدیم و سیانور روی است. در این نوع از واحدهای آبکاری باید پساب سیانوری از سایر پساب‌ها جداسازی و به مخازن جمع‌آوری مجزا هدایت شود؛ چراکه فرایند تصفیه آن در یک محیط دارای pH قلیایی با استفاده از ترکیبات کلردار مانند هیپوکلریت کلسیم (پرکلرین) صورت می‌پذیرد

اصول تصفیه پساب واحدهای آبکاری

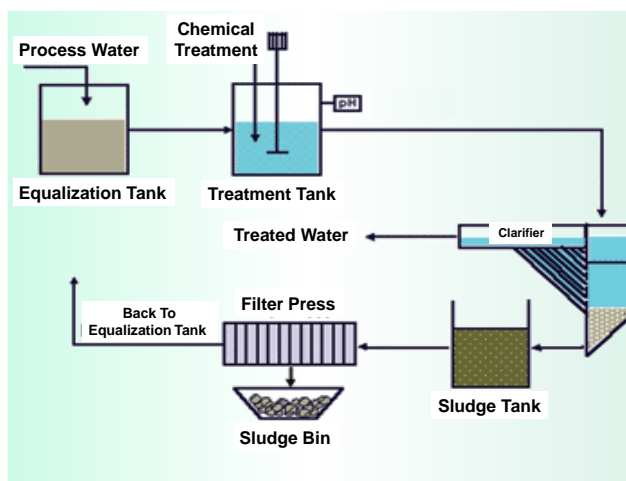
از دو روش تصفیه ناپیوسته و پیوسته می‌توان برای انجام عملیات تصفیه پساب آبکاری استفاده کرد. در روش ناپیوسته هر یک از مراحل تصفیه به صورت متوالی در یک راکتور صورت می‌پذیرد. در روش پیوسته هر یک از مراحل در راکتورهای مجزا انجام می‌شود.

مقدمه

در تصفیه شیمیایی پساب واحدهای آبکاری، مراحل مختلفی صورت می‌پذیرد. ابتدا لازم است پساب‌ها به صورت تفکیک شده وارد مخازن جمع‌آوری و متعادل‌کننده شوند. به‌طور کلی پساب‌های اسیدی، کروم، نیکل و سایر فلزات به یک مخزن ذخیره و پساب‌های سیانوری مانند پساب‌های حاوی سیانور سدیم، سیانور مس و سیانور روی در یک مخزن ذخیره مجزا جمع‌آوری شوند. مرحله بعد عملیات تصفیه شیمیایی در مخازن تصفیه صورت می‌پذیرد. در تصفیه شیمیایی فاضلاب آبکاری باید پنج مرحله عملیات زیر صورت پذیرد:

- اکسیداسیون سیانور
- احیای کروم
- خنثی‌سازی شیمیایی
- ته‌نشینی
- فیلتراسیون

پس از انجام تصفیه شیمیایی (احیای کروم شش ظرفیتی، اکسیداسیون سیانور و خنثی‌سازی از طریق رسوب‌دهی هیدروکسیدی فلزات)، مرحله ته‌نشینی رسوبات از فرایند تصفیه صورت می‌گیرد. این مرحله می‌تواند در همان راکتور واکنش شیمیایی (در صورت قیفی بودن راکتور) و یا در یک راکتور ته‌نشینی مجزا انجام شود. پس از ته‌نشین شدن رسوبات، مرحله تخلیه پساب تصفیه‌شده زلال و تخلیه لجن است. به‌طور معمول برای آبدگیری از لجن از بستر فیلتر شنی و یا فیلتر پرس استفاده می‌گردد.



شکل ۲ - مراحل تصفیه پساب حاوی فلزات سنگین آبکاری

برای انجام عملیات تصفیه پساب آبکاری می‌توان از دو روش تصفیه ناپیوسته^۴ و یا تصفیه پیوسته^۵ استفاده کرد. در تصفیه ناپیوسته انجام هر یک از مراحل تصفیه به صورت متوالی یکی پس از دیگری در یک راکتور صورت می‌گیرد. برای این منظور تنها به یک مخزن واکنش و نیز یک عدد کنترلر pH و کنترلر ORP نیاز است. در حالی که در تصفیه پیوسته هر یک از مراحل اکسیداسیون سیانور، احیای کروم و خنثی‌سازی در راکتورهای مجزا انجام می‌شود و برای هر مخزن متناسب با نوع واکنش به کنترلر pH و در صورت لزوم به کنترلر ORP نیاز است.

تصفیه پساب سیانوری

محلول‌های سیانوری در وان‌های آبکاری روی، کادمیوم، مس، برنج، نقره و طلا مورد استفاده قرار می‌گیرد. آب‌های سمی حاصل از شست‌وشو و مواد سیانوری که در خلال انجام عملیات از وان‌های آبکاری به بیرون ریخته می‌شوند، باید قبل از رها ساختن در محیط‌زیست تصفیه شوند (اصولاً به غلظت زیر ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر برسند) [۱].

روش تجزیه و تصفیه سیانور

روشی که به طور معمول برای تخریب و از بین بردن سیانور مورد استفاده قرار می‌گیرد، یک فرایند تصفیه شیمیایی دو مرحله‌ای است. در مرحله اول pH محلول بالا برده می‌شود و سیانور به ماده کم‌تر سمی سیانات اکسید می‌شود. در مرحله دوم، خنثی‌سازی و اکسید شدن بیش‌تر سیانور به نیتروژن و کربنات بی‌ضرر صورت می‌پذیرد. این خنثی‌سازی موجب می‌شود که فلزات رسوب یابند و از محلول جدا شوند. تصفیه باثبات و کنترل پایدار در این نوع فرایند با داشتن مخازن واکنش با اختلاطی خوب و حجمی مناسب برای تأمین زمان‌ماند کافی به دست می‌آید. زمان‌ماند لازم را می‌توان از تقسیم کردن حجم مخزن پرشده یا قابل استفاده به سرعت جریان پساب به دست آورد. اصولاً این زمان‌ماند باید ۱۰ دقیقه یا بیش‌تر باشد.

مرحله اول: تخریب و از بین بردن سیانور افزایش pH و اکسید شدن سیانور

در مرحله اول از هیدروکسید سدیم (سود) برای بالا بردن pH محلول پساب به pH بیش از ۱۱ استفاده می‌شود. این کار موجب پیشبرد اکسیداسیون و اطمینان از انجام تصفیه کامل می‌گردد. معمولاً برای تخریب و از بین بردن سیانور، از عامل اکسیدکننده هیپوکلریت سدیم (NaOCl) برای تخریب و از بین بردن سیانور بهره می‌گیرند. واکنش مرحله اول با استفاده از NaOCl و سیانوری که به شکل یونی (CN⁻¹) در معرض واکنش قرار گرفته است، صورت می‌پذیرد. نتیجه این واکنش تشکیل سیانات سدیم (NaCNO) و یون کلر (Cl⁻) است.



افزوده شدن سود از راه کنترل pH و اضافه شدن عامل اکسیدکننده با کنترل ORP (پتانسیل ردکس یا پتانسیل اکسیداسیون و احیا) صورت می‌پذیرد. به طور معمول از کنترل‌های روشن/خاموش و با استفاده از شیرهای برقی یا

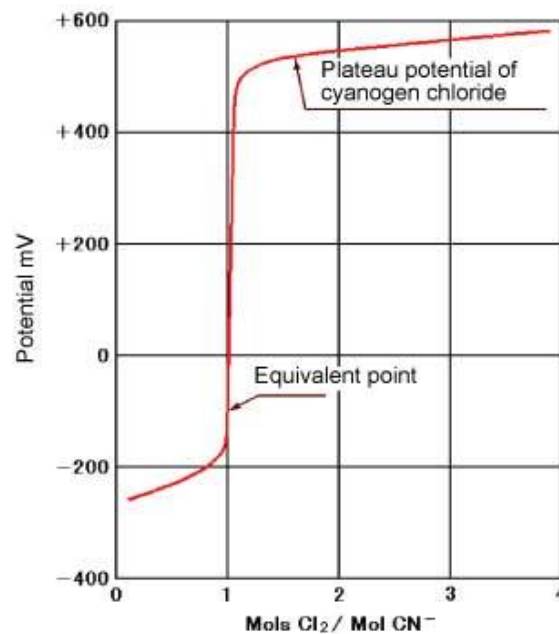
^۴Batch

^۵Continous

پمپ‌های تزریق دارای قابلیت تنظیم می‌توان استفاده کرد. کنترل کننده pH در زمانی که pH به کم‌تر از ۱۱ افت می‌کند، فرمان تزریق بیش‌تر سود داده می‌شود. کنترل کننده ORP نیز هرگاه میزان پتانسیل ORP به کمتر از +۴۵۰ میلی‌ولت رسد فرمان تزریق بیش‌تر هیپوکلریت را می‌دهد [۱].

منحنی تیتراسیون

در شکل زیر منحنی تیتراسیون ORP، کل محدوده تغییرات میلی‌ولت را در هنگامی که سیانور به صورت ناپیوسته (batch) تصفیه می‌شود، نشان می‌دهد. برای انجام فرایند تصفیه به صورت پیوسته، شرایط عملیاتی واکنش در حالت اکسیدکنندگی، یعنی ناحیه مثبت منحنی نزدیک به نقطه تنظیم +۴۵۰ میلی‌ولت حفظ می‌شود. عدد این نقطه تنظیم ORP در بین دستگاه‌های مورد استفاده در تصفیه پساب‌های آبکاری متفاوت بوده و به عواملی نظیر pH، عامل اکسیدکننده، وجود انواع فلزات در محلول پساب و نوع الکترود فرانس مورد استفاده بستگی دارد. تعیین دقیق نقطه تنظیم ORP به صورت تجربی به نحوی صورت می‌گیرد که تمام سیانور بدون خوراک‌دهی اضافی هیپوکلریت اکسید شده باشد. این نقطه را می‌توان با یک کیت حساس آزمون رنگ‌سنجی و یا آزمون‌های مشابه برای اندازه‌گیری سیانور تعیین کرد.



شکل ۳ - منحنی شاخص تیتراسیون اکسیداسیون سیانور [۱].

میزان pH اثر مستقیمی بر ORP دارد؛ به‌ویژه اگر از هیپوکلریت به‌عنوان عامل اکسیدکننده استفاده شود، بایستی برای دستیابی به کنترل مناسب ORP، مقدار pH به‌دقت کنترل شود. اضافه شدن هیپوکلریت موجب تغییر pH و کاهش پتانسیل ORP می‌شود. در نتیجه با فرمان افزوده شدن بیش‌تر هیپوکلریت، مقدار بیش‌تری از این ماده

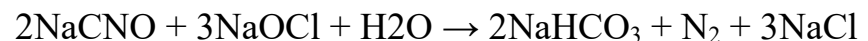
از دست می‌رود. برای اجتناب از چنین وضعیتی باید همزمان با کنترل pH، الکتروود ORP نیز در مکانی با فاصله مناسب از محل ریخته شدن هیپوکلریت به پساب قرار گیرد.

مرحله دوم: تکمیل تجزیه سیانور

خنثی‌سازی و ادامه اکسید شدن سیانات

به‌منظور ادامه یافتن اکسیداسیون و کامل‌تر شدن آن و دست یافتن به محدوده pH قابل تخلیه، باید مرحله خنثی‌سازی پساب از نظر pH صورت پذیرد. به‌طورمعمول از اسیدسولفوریک برای کاهش دادن pH به حدود ۸/۵ استفاده می‌شود. در این pH واکنش دوم اکسیداسیون سریع صورت می‌پذیرد.

نکته: قبل از افزودن اسید به این محلول باید از اکسید شدن کامل تمام سیانور اطمینان حاصل کرد. عدم رعایت این موضوع می‌تواند به تولید سیانور هیدروژن بسیار سمی منجر گردد. کلر یا هیپوکلریت سدیم (NaOCl) اضافی را می‌توان به نسبتی که در مرحله اول اضافه شده بود، به پساب در حال تصفیه افزود و یا با استفاده از یک کنترل کننده ORP جداگانه واکنش اکسیداسیون به بی‌کربنات سدیم (NaHCO) را مطابق واکنش زیر کامل کرد.



کنترل میزان ORP در مرحله دوم بسیار شبیه مرحله اول است؛ به‌جز این‌که نقطه کنترل نزدیک ۶۰۰+ میلی‌ولت انتخاب می‌شود. چون نقطه کنترل نزدیک به منطقه حساس بوده، کنترل pH در مرحله دوم، نسبت به مرحله اول سخت‌تر است.

جدول ۱- واکنش‌های تخریب سیانور [۲]

واکنش ثانویه	واکنش اولیه	واکنش شیمیایی
$2\text{NaCNO} + 4\text{NaOH} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{NaCl} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaCN} + \text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaCNO} + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	
$7/5 < \text{pH} < 8/5$	$10 < \text{pH} < 11$	میزان pH
مقدار تقریبی: ۶۰۰ تا ۶۵۰ mV	مقدار تقریبی: ۳۰۰ تا ۳۵۰ mV	میزان ORP

حذف هیدروکسیدهای فلزی معلق

پس از انجام مرحله دوم تصفیه، از یک مخزن ته‌نشینی و یا یک فیلتر می‌توان برای حذف هیدروکسیدهای فلزی معلق استفاده کرد. با این حال، برای کاهش غلظت برخی از فلزات به میزانی پایین‌تر از غلظت حلالیت هیدروکسید آنها، ممکن است نیاز به تصفیه بیش‌تری باشد.

تصفیه پساب سیانوری به روش ناپیوسته

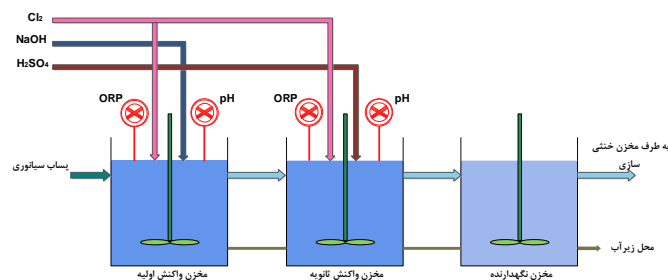
انجام متوالی هریک از مراحل

در شکل زیر انجام فرایند تصفیه به‌صورت متوالی نشان داده شده است. با این حال، می‌توان تمام این واکنش‌های تصفیه را با کنترل نیمه اتوماتیک به‌صورت تصفیه ناپیوسته انجام داد. برای این منظور تنها به یک مخزن واکنش و یک کنترلر pH و یک کنترلر ORP نیاز است.

انجام هر یک از مراحل تصفیه به‌صورت متوالی یکی پس از دیگری صورت می‌گیرد و نقاط تنظیم هریک از کنترلرهای pH و ORP برای کسب همان نتایجی که در فرایند تصفیه متوالی صورت می‌پذیرفت، به‌نوبت تغییر داده می‌شوند. ابتدا سود اضافه می‌شود تا pH به عدد ۱۱ برسد. سپس ماده هیپوکلریت افزوده می‌شود تا میزان پتانسیل ORP به حدود +۴۵۰ میلی‌ولت برسد و هم‌زمان (در صورت نیاز و به‌منظور حفظ pH روی عدد ۱۱)، ماده سود اضافه می‌شود.

در مرحله بعد می‌توان اسید را برای خنثی‌سازی، به این محلول پساب در حال تصفیه اضافه نمود تا ادامه اکسیداسیون و تبدیل شدن سیانات به کربنات به‌طور کامل صورت پذیرد.

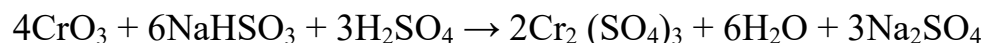
یک مرحله زمانی برای ته‌نشینی لازم است تا حذف مواد جامد انجام گیرد و یا این‌که کل این محلول پساب تصفیه‌شده مستقیماً به یک مخزن یا حوضچه ته‌نشینی پمپ شود [۱].



شکل ۰ - فرایند تصفیه پساب حاوی سیانور به روش پیوسته [۲]

تصفیه شیمیایی کروم

این فرایند بر مبنای احیای کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی در یک محیط اسیدی و سپس ترسیب هیدروکسیدی فلزی به کمک شیر آهک و یا سود است. برای احیای یون کروم شش ظرفیتی موجود در فاضلاب که به رنگ زرد تا سبز وجود دارد، از متابی سولفیت سدیم استفاده شده است.



این واکنش به pH و زمان بستگی دارد، در pH های کم تر از ۲/۵ به نحو مطلوبی صورت می گیرد. با انجام واکنش؛ رنگ محلول از زرد و یا سبز به آبی تبدیل می شود. در سیستم تصفیه، پس از انتقال فاضلاب به راکتور در ابتدا pH پساب روی ۲ تنظیم می گردد. مقدار لازم متابی سولفیت سدیم برای انجام واکنش افزوده و اگر پساب نیاز به تنظیم pH داشته باشد، از اسیدسولفوریک صنعتی استفاده می شود.

نتایج به دست آمده از واحدهای تصفیه پساب حاوی کروم نشان می دهد که مقدار متابی سولفیت مورد نیاز برای هر بار واکنش در حدود ۲ گرم متابی سولفیت صنعتی در لیتر است. این مقدار بر حسب میزان کروم پساب متغیر است. نکته قابل توجه در انجام این فرایند، تعیین مقدار لازم متابی سولفیت بوده که از محاسبه مقدار کروم اولیه و یا از تغییر رنگ محلول از سبز به آبی به صورت آزمایشی هنگام افزودن متابی سولفیت سدیم به دست می آید. پس از افزودن متابی سولفیت به مقدار لازم، عمل مخلوط شدن پساب باید به مدت ۳۰ دقیقه صورت پذیرد.

پس از احیای کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی، در خنثی سازی پساب با استفاده از آهک یا سود و ترسیب هیدروکسیدی در راکتور، قسمت عمده ای از فلزات سنگین به صورت هیدروکسیدهای فلزی ترسیب می شوند (خنثی سازی شیمیایی).

محلول خنثی شده سپس به صورت ثقلی ته نشین می شود. رسوبات هیدروکسیدی فلزات به همراه سولفات کلسیم در مخزن ته نشین می گردد. این رسوبات باید مرتب تخلیه شوند.

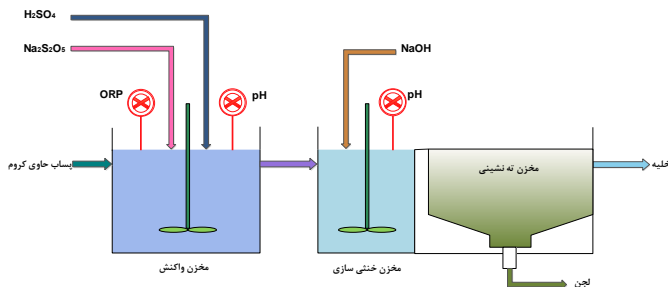
اگرچه متابی سولفیت سدیم به طور متداول در جهت احیای کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی به کار می رود، از سایر مواد احیاء کننده مانند سولفات فرو و دی سولفید گوگرد نیز می توان استفاده کرد (جدول ۲).

جدول ۲- واکنش احیاء و ترسیب کروم شش ظرفیتی

واکنش	عامل احیاء کننده
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHSO}_3$ $2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 3\text{NaHSO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ $\rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{NaHSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3$ $+ 3\text{CaSO}_4$	متابی سولفیت سدیم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)

روش اجرایی تصفیه پساب حاوی کروم

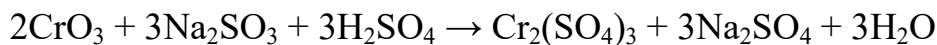
روش اصلی که اغلب برای جدا کردن کروم استفاده می‌شود، روش دو مرحله‌ای شیمیایی است. در مرحله اول pH کاهش پیدا می‌کند و ماده احیاء کننده به پساب اضافه می‌شود تا Cr^{+6} به Cr^{+3} تبدیل شود. در مرحله دوم پساب خنثی شده و هیدروکسید کروم تشکیل می‌گردد که رسوب کرده و جدا می‌شود. این روش نیازمند هم زدن خوب و زمان ماند کافی است تا در نهایت عملیات پایدار و یکنواخت به دست آید (شکل ۴-۹). زمان ماند، نسبت حجم تانک به دبی پساب بوده که معمولاً ۱۰ دقیقه یا بیشتر است [۱].



شکل ۵ - فرایند تصفیه پساب حاوی کروم به روش پیوسته [۱].

مرحله اول کاهش pH و اضافه نمودن ماده احیاء کننده:

از اسیدسولفوریک برای کاهش pH تا عدد ۲/۵ اضافه می‌شود. از دی‌اکسید گوگرد، بی سولفیت سدیم، متابی سولفیت سدیم، هیدروسولفیت سدیم یا سولفات فرو به عنوان ماده احیاء کننده استفاده می‌شود. واکنش انجام شده به شرح زیر است.



این مرحله با دو لوپ مستقل آنالیز و کنترل می‌شود. اضافه کردن اسید با کنترل pH و افزودن ماده احیاء کننده با پتانسیل اکسیداسیون - احیاء (ORP) انجام می‌گیرد. معمولاً از شیر سلونوئید دو حالته (باز یا

بسته) یا دوزینگ پمپ برای این کار استفاده می‌شود. کنترلر pH با صدور فرمان اضافه کردن اسید، pH را به ۲/۵ و کنترلر ORP با صدور فرمان اضافه کردن ماده احیاءکننده ORP را به حدود ۲۵۰ میلی ولت می‌رساند. پساب‌های حاوی کروم به رنگ زرد هستند. عملیات احیای کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی یک واکنش رنگی است. احیای کروم شش ظرفیتی به سه ظرفیتی موجب تغییر رنگ محلول از زرد به آبی یا بنفش می‌شود. در مرحله بعد، افزودن سود یا آهک موجب تشکیل رسوبات هیدروکسیدی فلزی از جمله هیدروکسید کروم (Cr(OH)₃) می‌شود که پس از ته‌نشینی محلول رویی پساب تصفیه‌شده بی‌رنگ و زلال خواهد بود. در صورتی که هنوز در محلول پساب تصفیه‌شده، رنگ زرد باقی مانده باشد، نشان نمی‌دهد واکنش احیای کروم (به دلیل اسیدی نبودن pH و یا استفاده کم از ماده احیاءکننده متابی سولفیت سدیم) کامل نبوده است.

مرحله دوم خنثی کردن و جدا کردن کروم

در این مرحله پساب خنثی می‌شود تا Cr⁺³ به صورت هیدروکسید کروم رسوب کند. دلیل دیگر برای خنثی کردن pH، محدودیت برای pH پساب خروجی است. از هیدروکسید سدیم یا آب آهک برای افزایش pH به ۷/۵ تا ۸/۵ استفاده می‌شود و واکنش انجام‌شده به شرح زیر است.



جداسازی ذرات معلق هیدروکسید کروم

در مرحله بعدی، از تانک ته‌نشین کننده و یا فیلتر برای جدا کردن رسوبات هیدروکسید کروم استفاده می‌شود. اضافه کردن ماده منعقد کننده در این مرحله مفید است.

تصفیه پساب کروم به روش ناپیوسته

اجرای متوالی هریک از مراحل

فرایند پیوسته جداسازی کروم شرح داده شد. با این حال همه واکنش‌ها به صورت نیمه اتوماتیک در فرایند تصفیه ناپیوسته^۷ نیز انجام می‌شود. برای انجام فرایند تصفیه ناپیوسته، فقط یک مخزن با کنترلر pH و ORP مورد نیاز است. مراحل عملیات به صورت مرحله‌ای و برای به دست آوردن نتایج نظیر فرایند تصفیه به روش پیوسته، نقطه تنظیم pH^۸ تغییر داده می‌شود. ابتدا اسید اضافه می‌شود تا pH به ۲/۵ برسد. سپس ماده احیاءکننده اضافه می‌شود تا ORP به ۲۵۰ میلی ولت برسد. بعد از چند دقیقه واکنش کامل و هیدروکسید سدیم اضافه می‌شود تا pH مانند مرحله دوم فرایند تصفیه به روش پیوسته به ۸ برسد. سپس زمان ته‌نشین شدن آغاز یا محصول مخزن تصفیه ناپیوسته به مخزن ته‌نشینی ارسال می‌شود. همان‌طور که در بخش تصفیه پیوسته پساب‌های حاوی کروم اشاره شد، پساب‌های حاوی کروم به رنگ زرد و عملیات احیای کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی یک واکنش رنگی است. احیای کروم سه ظرفیتی به

^۷Batch

^۸Set point

شش ظرفیتی موجب تغییر رنگ محلول از زرد به آبی یا بنفش می‌شود. در مرحله بعد، افزودن سود یا آهک موجب تشکیل رسوبات هیدروکسیدی فلزی از جمله هیدروکسید کروم (Cr(OH)_3) می‌شود که پس از ته‌نشینی محلول رویی پساب تصفیه‌شده بی‌رنگ و زلال خواهد بود. در صورتی که هنوز در محلول پساب تصفیه‌شده رنگ زرد باقی مانده باشد، نشان‌دهنده کامل نبودن واکنش احیای کروم (به دلیل اسیدی نبودن pH و یا استفاده کم از ماده احیاءکننده متابی سولفیت سدیم) است.

نکته: در فرایند تصفیه ناپیوسته احیای کروم این امکان وجود دارد که پس از انجام مرحله واکنش احیای کروم با استفاده از متابی سولفیت سدیم در محیط اسیدی و قبل از افزودن ماده قلیا برای خنثی‌سازی، از کامل بودن واکنش احیای کروم از طریق مشاهده رنگ محلول اطمینان حاصل شود. برای این منظور نمونه‌ای از پساب احیاء شده از مخزن واکنش تصفیه برداشته‌شده و عمل خنثی‌سازی با سود و آهک در آن انجام می‌گیرد. در صورتی که محلول رویی پس از ته‌نشینی رسوبات بی‌رنگ باشد نشان‌دهنده‌ی کامل بودن واکنش است و می‌توان عملیات تصفیه را در مخزن تصفیه روی حجم اصلی پساب ادامه داد.

تصفیه پساب گالوانیزه اسیدی، نیکل و مس

واحدهای آبکاری گالوانیزه اسیدی، نیکل و مس اسیدی، دارای پساب‌های اسیدی حاوی فلزات روی، نیکل و مس هستند. برای تصفیه این نوع پساب‌ها لازم است تنها خنثی‌سازی شیمیایی از طریق رسوب‌دهی با استفاده از سود یا آهک صورت پذیرد که به تفضیل به آن پرداخته شد.

تصفیه پساب کروم و سیانور در یک نگاه

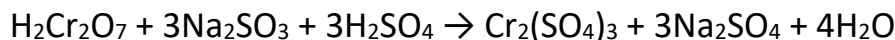
مواد شیمیایی لازم برای تصفیه پساب حاوی کروم و پساب سیانوری:

- آهک هیدراته
- متابی سولفیت سدیم صنعتی
- اسیدسولفوریک صنعتی
- سود صنعتی
- پرکلرین صنعتی
- کاغذ اندازه‌گیری pH (Merck)

تصفیه پساب حاوی کروم

در بسیاری از فرایندهای آبکاری نظیر آبکاری کروم سخت، گالوانیزه و نیکل-کروم از ترکیبات مختلف کروم استفاده می‌شود. اگرچه فلز کروم به هر دو صورت سه ظرفیتی (Cr^{3+}) و شش ظرفیتی (Cr^{6+}) در محلول‌ها و

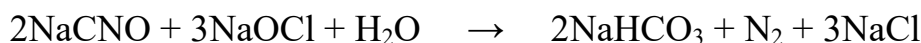
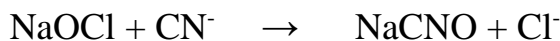
پساب‌ها وجود دارد، اما گونه غالب Cr^{6+} است. برخلاف اکثر فلزات که با تنظیم pH در محدوده خنثی، به راحتی به شکل رسوب‌های هیدروکسیدی در می‌آیند، در مورد کروم شش ظرفیتی (Cr^{6+}) ابتدا باید به حالت سه ظرفیتی احیاء شود. شکل‌های شش ظرفیتی کروم، به شکل کمپلکس کرومات (مونو کرومات (CrO_4^{2-}) و دی کرومات ($Cr_2O_7^{2-}$)) بوده و آنیونی است. از این رو نمی‌تواند به شکل هیدروکسیدهای نامحلول رسوب یابد. با استفاده از ماده متابی سولفیت سدیم در یک محیط اسیدی، کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی احیاء می‌شود.



- هم زدن پساب حاوی کروم برای یکنواخت شدن و شروع اجرای عملیات خنثی‌سازی
- تنظیم pH روی عدد ۲/۵ یا کم‌تر از آن: برای این منظور با تزریق اسیدسولفوریک به میزان لازم، pH تنظیم می‌شود. میزان pH از روی کنترل کننده‌های pH قرائت می‌شود و یا با استفاده از کاغذ pH متر، اندازه‌گیری صورت می‌پذیرد.
- افزودن متابی سولفیت سدیم: اضافه کردن ماده احیاءکننده متابی سولفیت سدیم به نحوی که تغییر رنگ پساب از زرد به سبز-آبی صورت گیرد. این تغییر رنگ نشانگر انجام واکنش احیای کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی است. مخلوط شدن پساب به مدت ۱۰ دقیقه ادامه می‌یابد. میزان ماده احیاءکننده‌ی اضافه‌شده تا رسیدن ORP به +۲۵۰ میلی ولت است.
- افزودن سود یا آهک: افزودن و یا تزریق سود یا آهک تا رسیدن pH به ۸ است.
- ته‌نشین شدن رسوبات هیدروکسیدی فلزات.
- تخلیه پساب تصفیه‌شده و انتقال رسوبات به بستر شنی یا فیلترپرس

تصفیه پساب سیانوری

محلول‌های سیانوری در وان‌های آبکاری روی، نقره و طلا مورد استفاده قرار می‌گیرد. پساب سمّی حاصل از این نوع عملیات آبکاری مستلزم تخریب و تجزیه کامل سیانور قبل از تخلیه در محیط‌زیست به میزان کم‌تر از ۰/۱ ppm است. برای تخریب سیانور ابتدا pH محلول را بالابرده و با استفاده از ترکیبات کلره، سیانور به سیانات دارای سمّیت کم‌تر اکسید می‌شود. در مرحله دوم، خنثی‌سازی صورت می‌گیرد تا سیانات به کربنات و نیتروژن بی‌ضرر تبدیل شود.



- هم زدن پساب حاوی سیانور برای یکنواخت شدن و شروع اجرای عملیات خنثی‌سازی

- تنظیم pH روی عدد ۱۱: برای این منظور می‌توان با تزریق سود به میزان لازم، pH را تنظیم کرد. میزان pH از روی کنترل کننده‌ی pH قرائت شده و یا با استفاده از کاغذ pH متر، اندازه‌گیری صورت می‌گیرد.
- افزودن تدریجی ماده اکسیدکننده هیپوکلریت کلسیم: اضافه کردن ماده اکسیدکننده پرکلرین بر اساس فرمان تعریف شده در کنترل کننده ORP تا رسیدن به پتانسیل اکسیداسیون و احیای +۴۵۰ میلی‌ولت صورت می‌گیرد.
- افزودن اسیدسولفوریک: افزودن و یا تزریق اسیدسولفوریک صورت می‌پذیرد تا pH به ۸ برسد.
- ته‌نشین شدن رسوبات هیدروکسیدی فلزات.
- تخلیه پساب تصفیه شده و انتقال رسوبات به بستر شنی یا فیلترپرس.

منابع:

- [1] NMFRC, National Metal Finishing Resource Center, "Pollution Prevention and Control Technologies for Plating Operations: Section 6 – WastewaterTreatment", 2005, <http://www.nmfr.org/bluebook/sec624.htm>
- [2] Elliott, P.; Ragusa, S.; Catcheside, D.; "Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage". *Water Research*.32, p.p. 3724-3730, 1998