جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية / كليــة العلـــوم

قســـم الكيمياء

الكهروكيمياء ومعالجة التلوث

بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم قسم الكيمياء

كجزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علوم الكيمياء

من قبل الطالب

"احمـد عبد الامير يحيى"

بأشراف

"الدكتورة زينب

بسم الله الرحمن الرحيم

(وَجَعَلْنَا مِنَ الْمَاء كُلَّ شَيْءٍ حَيٍّ أَفَلَا يُؤْمِنُونَ) الأنبياء/30

صدق الله العلي العظيم

الشكر والتقدير

اتقدم بوافر شكري وتقديري الى اساتذتي في كلية العلوم /قسم الكيمياء الذين كان لهم الدور البارز في اثراء الحصيلة العملية لدي، وكذلك لكل من ساعدني في انجاز هذا البحث واخص منهم الدكتورة زينب طارق التي اسهمت توجيهاتها في اخراج هذا البحث بشكل مناسب وكان لها الاثر الكبير في تحصيل الباحث العلمي ، وبودي هنا ان اذكر من كان لها كبير الاثر في دعمي طوال مدة الدراسه لاسيما في السنوات الاخيرة وتحملت معي المعانات بصبرها والايثار على نفسها، وهي الغالية امي .

الاهداء.

الى من لهم الفضل الاول في ما وصلت اليه الى احب واقرب الناس الى قلبي الى ابي وامي اهدي هذا الجهد المتواضع .

فهـــــرس

المقدمة	01
تمهيـد	03
الطرق الكهروكيميائية المستعملة في معالجة المياة ونزع التلوث	04
التخثير الكهربائي	04
الطفـــو الكهربائي	08
الديلزة الكهربائية	09
التحليل الكهربائي	10
الملوثات المعدنية	12
التحليل الكهربائي المباشر للنفايات المحتوية على المعادن الثقيلة	13
خلايا كهروكيميائية المستعملة في معالجة النفايات الصناعية السائلة المخففة	15
خلايا كهروكيميائية تزيد انتقال المادة	15
الخلايا التي تزيد انتقال المادة ولها اقطاب ذات مساحة نوعية كبيرة	18

مقـــدمة

مقـــدمة

منذ قدوم العصر الصناعي والبيئة تتعرض لانتشار المواد الكيميائية الصناعية. على حد السواء العضوية او الغير عضوية .بناء على ذلك تراكمت هذه المواد الكيميائية في مختلف النظم الايكولوجية سواء الارضية او المائية او الجوية.

نسب هذه المواد الملوثة عندما تصل الى حدود معينة تشكل خطر على الكائنات الحية خاصة الانسان .

لمواجهة خطر هذه الملوثات استعمل في معالجتها الطرق الكيميائية والبيلوجية. لكن هذه الطرق لاتؤدي الدور المطلوب في العديد من الحالات. لذا اتجهت الابحاث لاستعمال الكهرباء لمعالجة الملوثات نظراً للاعتبارات التالية:

- مالئمتها للبيئة (تكنلوجيا نظيفة)
- سهولة التحكم في التجهيزات
- امكانية معالجة الكثير من الملوثات

الطرق الكهروكيميائيه اثبتت في الكثير من الحالات انها حلول ناجحة للعديد من مشاكل التلوث.

الكهركيمياء ومعالجة الملوثات

1.تمهيـد

لاعتبارات بيئية اي نفاية صناعية يجب معالجتها قبل رميها بغرض خفض تركيز الملوثات الى حد أدنى من القيم التي تشكل خطرا على البيئة وهذا بمعالجتها بطرق مختلفة .

استعمال الطرق الكهروكيميائية في معالجة ملوثات البيئة حظي بالعديد من الدراسات العلمية في السنوات الأخيرة وهذا نظراً لميزاتها التالية :

ـ المحافظة على البيئة حيث يستعمل متفاعل نظيف وهو الالكترون لذا اضافة مواد كيميائية في هذه التقنية يعتبر ضئيل أو معدوم.

ـ بساطة المعدات وسهولة التشغيل.

ـ امكانية معالجة العديد من الملوثات.

ـ معالجة كميات مختلفة من النفايات السائلة تصل الى مليون لتر.

ـ عند حدوث مشكلة عملية يمكن بسهولة انهاء التفاعل خلال ثواني وذلك بقطع التيار الكهربائي ثم اعادة التشغيل بسرعة بعد انتهاء المشكلة.

ـ دراسة المتغيرات الكهربائية خلال العملية الكهروكيميائية (I,U)

يسهل عملية الحصول على المعطيات والمعلومات التي تمكن من التحكم الالي في هذة التقنية.

2.الطرق الكهروكيميائية المستعملة فى معالجة المياة ونزع التلوث

1.2- التخثير الكهربائي

عملية التخثير الكهربائي تعتمد على مبدأ الاقطاب القابلة للانحلال حيث بتطبيق تيار كهربائي بين قطبين (في الغالب من الامنيوم او الحديد) مغروسين في المحلول المعالج .

يحدث الانحلال الانودي للقطب فتنتج ايوات معدنية تتفاعل مع ايونات الهيدروكسيد مشكلة هيدرومقدات التي تلعب دور مخثر وتودي الى تشكيل رواسب ثم لبادات يسهل نزعها بالطرق الفيزيائية الكلاسيكية (الترشيح .الطفو .التصفيق)

في حالة قطب ألالمنيوم التفاعلات التي تحدث هي :

ـ عند الانود

اكسدة المعدن

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$$

ـ تشكيل الهيدروجين

$$2Al+3oH^- \longrightarrow Al_2O_3+3/2H_2+3e^-$$

عند الكاثود

ـ اختزال الماء

$$H_2O+e^- \longrightarrow 1/2H_2+OH^-$$

الكاتيونات المعدنية اللألمنيوم تشكل معقدات مع ايونات الهيدروكسيد الصنف الغالب مرتبط بـPHالوسط.

الملاحظ وجود العديد من المعقدات الانيونية والكاتيونية نستطيع ان نميز منها :

المعقدات الاحادية مثل

$$Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^{+} , Al(OH)_4^{-}$$

المعقدات المتعددة مثل

$$Al_2(OH)_2^{4+} , Al_2(OH)_5^{+} , Al_6(OH)_{15}^{3+} , Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$$

كما توجد الاصناف شحيحة الذوبان مثل:

$$Al_2O_3 , Al(OH)_3$$

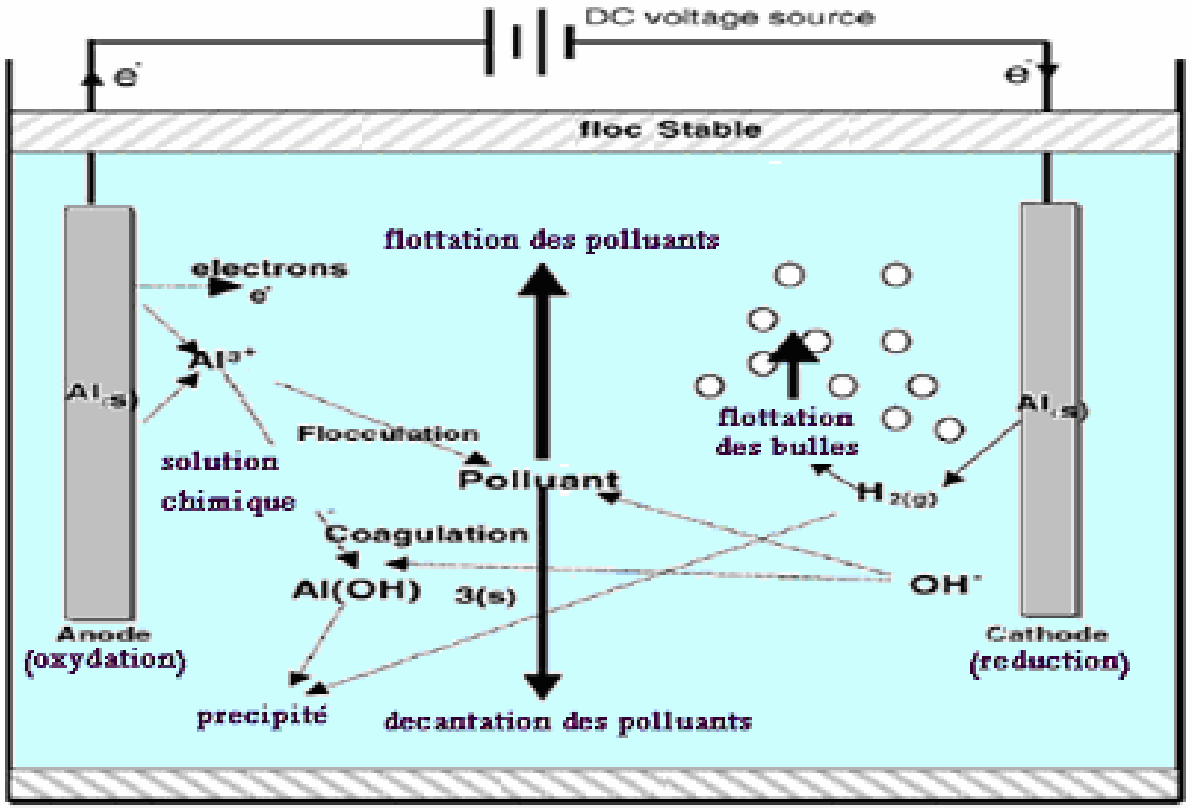
الشكل رقم (1) يوضح مبدأ عملية التخثر الكهربائي باستعمال قطب الامنيوم.

يمكن استعمال اقطاب اخرى كاقطاب منحلة لكن يبقى الحديد والالمنيوم الاكثر اتسعمالاً نظراً لانخفاض التكلفة وقيمة التكافؤ المرتفعة لهذه الايونات.

التخثر الكهربائي اثبت نتائج جيدة في معالجة التلوث حيث تصل نسبة معالجة المياة الصناعية الى حوالي 70% - 80% ويفضل استعمال هذه التقنية بدل التخثر الكيميائي نظراً للاعتبارات التالية:

ـ قلة التكلفة

ـ تكنلوجيا نظيفة حيث لاينتج عنها مواد ضارة للبيئة عكس التخثر الكيميائي الذي يعتمد على اضافة مواد كيميائية قد تشكل خطورة على البيئة.



الشكل رقم (1) مخطط مبدا عملية التخثر الكهروكيميائي باستعمال الالمنيوم

2.2- الطفـــو الكهربائي

الطفو هو ظاهرة صعود الجسيمات الصلبة العالقه الموجوده في السائل الى سطحه تحت تأثير

- كثافة الجسيمات بحيث تكون اقل من كثافة السائل.
- ضخ غاز تحت الضغط.
- الطفو الكهربائي الذي يعتمد على انتاج فقاعات غازي الاوكسجين والهيدروجين عن طريق التحليل الكهربائي للماء باستعمال أقطاب غير منلحة. هذه الفقاعات تعلق بالجسيمات وتاخذها معها الى سطح السائل اي نستطيع ازالتها بسهولة عن طريق الكشط .

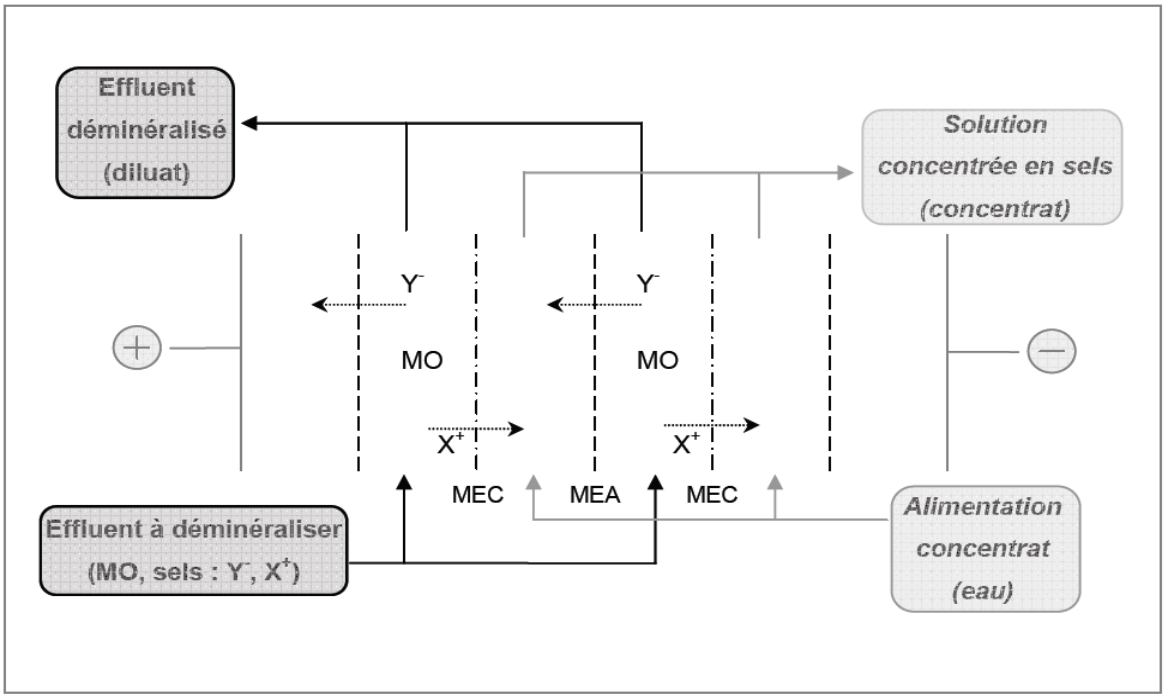
عدد وقطر الفقاعات الغازية الناتجة عن طريق التحليل الكهربائي مرتبط بكثافة التيار الكهربائي.

تستعمل عملية الطفو الكهربائي لمعالجة التلوث الناتج عن انشطة صناعية وغير صناعية (صناعة الفولاذ ،الصناعات الصوفية ،صناعة الورق ،الصناعة الصيدلانية ،التصريفات المنزلية،...الخ) حيث تسمح دائماً بازالة المواد الصلبة العالقة بمردود يفوق 95% .

3.2- الديلزة الكهربائية

هذه العملية تعتمد على التحكم في انتقال الايونات عبر اغشية انتقالية (الغشاء الانيوني يسمح بمرور الايونات السالبة والغشاء الكاتيوني يسمح بمرور الايونات الموجبة) تحت تاثير فرق جهد مطبق بين قطبين حيث الايونات السالبة تهاجر عبر الغشاء الانيوني نحو القطب الموجب والايونات الموجبة تهاجر عبر الغشاء الكاتيوني نحو القطب السالب،وللتوضيح اكثر الشكل رقم (2) يبين مبدأ الديلزة الكهربائية.

خلال عملية الديلزة الكهربائية الايونات لا تتفاعل كهروكيميائياً على سطح الاقطاب وفي حالة حدوث تفاعل فان العملية تسمى "ديلزة كهربائية- تحليل كهربائي "



الشكل (2) :مبدأ الديلزة الكهربائية

من اهم تطبيقات الديلزة الكهربائية تحلية مياء البحر كما ان لها تطبيقات اخرى.

- اعادة تدوير احواض الاحماض
- اعادة تدوير مياة الشطف المحتوية على المعادن الثقيلة والسامة.

تستعمل هذه التقنية ايضاً في معالجة بعض الملوثات مثل النترات والفلوريد.

4.2- التحليل الكهربائي

تعتمد هذه العملية في معالجة التلوث على احداث تفاعلات اكسدة أو اختزال للملوثات وتحويلها الى مواد غير ملوثة او اقل تلويث وذلك بتطبيق جهد او تيار كهربائي بين الاقطاب الموجودة في الوسط الملوث.

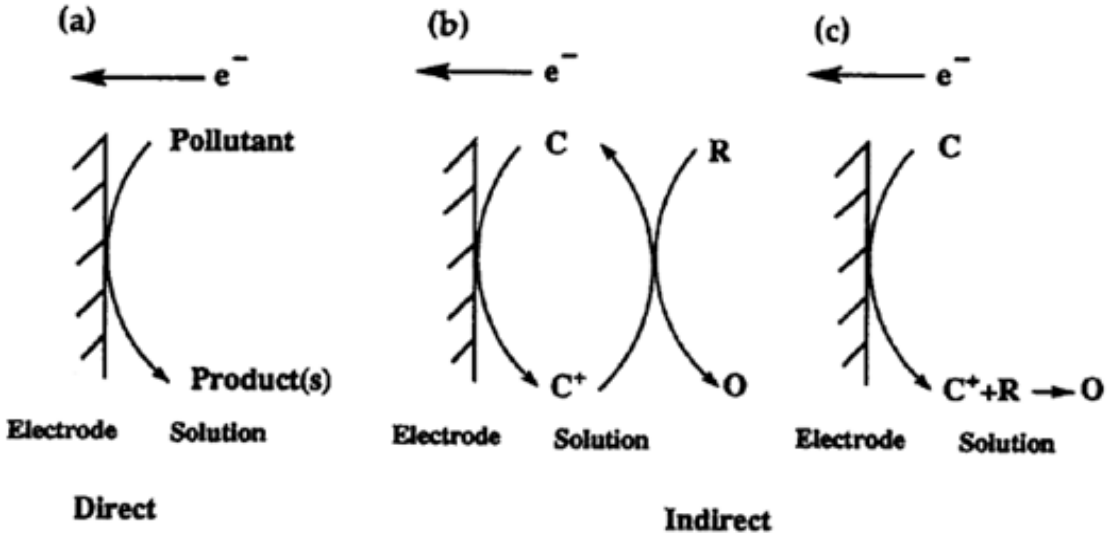
في حالة اكسدة او اختزال الملوثات على سطح الاقطاب فان العملية تسمى التحليل الكهربائي المباشر، اما في حالة اكسدة او اختزال الملوثات بواسطة اصناف كيميائية ناتجة كهروكيميائيا عند الاقطاب فان العملية تسمى التحليل الكهربائي الغير مباشر.

الشكل (3) يوضح الاكسدة المباشرة والغير المباشرة للملوث من خلال ثلاث حالات:

a. كهرواكسدة مباشرة حيث الملوث يوكسد مباشرة على سطح القطب ليتحول الى نواتج غير ملوثة او اقل تلوث.

b.كهرواكسدة غير مباشرة عكوسة حيث تتم اكسدة الملوث Rالى الناتج Oبواسطة الوسيط الكيميائي C^+(موكسد قوي) الناتج كهروكيمائيا من اكسدة الصنف الكيميائي Cعلى سطح القطب . الوسيط C^+ عند اكسدته للملوث R يتحول عائدا الى الصنف C لذا تسمى العملية عكوسة

C.كهرواكسدة غير مباشرة لاعكوسة حيث تتم اكسدة الملوث R. الى الناتج Oبواسطة الوسيط الكيميائي C^+(موكسد قوي) الناتج كهروكيمائيا من اكسدة الصنف الكيميائي Cعلى سطح القطب . الوسيط C^+ عند اكسدته للملوث R لا يتحول عائدا الى الصنف C لذا تسمى العملية لاعكوسة



الشكل (3) مخطط مبدأ كهرواكسدة ملوث وفق الميكانيزمات a,b,c

التحليل الكهربائي يستعمل على نطاق واسع في معالجة الملوثات مثل الملوثات المعدنية

*** <u>الملوثات المعدنية.</u>**

معالجة الملوثات المعدنية يعني قطاعات صناعية عديدة نذكر منها:

ـ معالجة الخامات المعدنية بالمحاليل المائية.

ـ معالجة السطوح .

ـ المصانع الفوتوغرافية.

الكهروكيمياء تتخدم في معالجة الايونات المعدنية الموجودة في النفايات الصناعية السائلة وفق عدة مقاربات :

ـ اختزال هذه الايونات المعدنية على الكاثود حيث في الغالب تسترجع على شكل فيلم او مسحوق معدني يمكن بيعه او اعادة تدويرة في العملية الصناعية

ـ معالجة ايون الكروم الموجود في النفايات الصناعية بترسيبه على شكل هيدروكسيد او بتجديد التدفق عن طريق اكسدته الى ايون الكروم cr^{+6}

ـ نزع الملوثات المعدنية تحت التحكم النفوذي في الايونات عبر غشاء مبادل للايونات.

1ـ التحليل الكهربائي المباشر للنفايات المحتوية على المعادن الثقيلة.

تطبيق الطرق الكهربائية قي استرجاع ايونات المعادن الثقيلة من المحاليل المخففة اصبحت ممكنة بفضل التطوير المستمر لتصاميم جديدة لخلايا التحليل الكهربائي المستعملة في هذا الميدان.

نظراً لانخفاض تراكيز الايونات المعدنية المراد ارجاعها فان حركة التفاعل تخضع لانتقال المادة الى القطب ، في هذه الشروط السرعة القصوى تعطي بالتيار الحدي Iللنفوذية:

$$I_l = k_m \cdot A \cdot n \cdot F \cdot c_0$$

C^o: التركيز الابتدائي للايون المعدني في النفاية الصناعية السائلة

F:عدد فاراداي

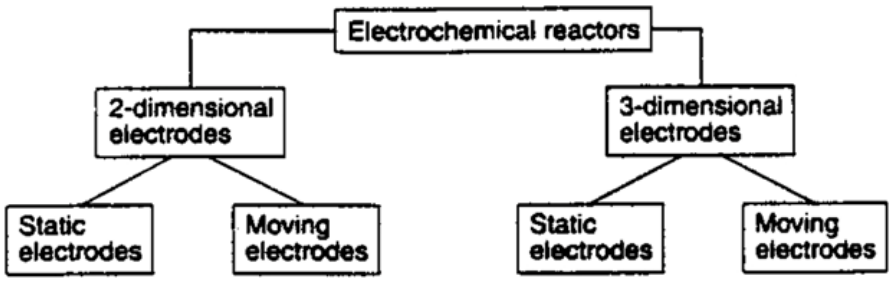
n:عدد الالكترونات

A:مساحة القطب

Km:معامل انتقال المادة

نلاحظ من خلال علاقة التيار الحدي انه لزيادة فعالية التوضع الكهربائي يجب زيادة مساحة القطب ومعامل انتقال المادة تبعا لهذه الاعتبارات تم تطوير نماذج مختلفة للخلايا.

الشكل (4) يعرض تصنيف المفاعلات الكهروكيميائية حسب التصميم ،نوع الاقطاب المستعملة ،طبيعة الحركة المرتبطة بالقطب والالكترونات.



Parallel plates	**Parallel plates**	**Porous electrodes**	**Active fluidized bed electrodes**
plate-in tank	reciprocating	meshes	metal particles
filterpress	vibrating	cloths	carbon particles
stacked plate		foams	
Concentric cylinders	**Rotating electrodes**	**Packed bed electrodes**	**Moving bed electrodes**
rod-in tank	RCE	granules/flakes	slurries
flow through	RDE	fibres/metal wool	inclined beds
	rotating rods	spheroids	tumbled beds
Stacked discs		rods	rotating particle beds

الشكل(4) تصنيف المفاعلات الكهروكيميائية حسب تصميمها ،نوع القطب المستعملة طبيعة الحركة المرتبطة بالقطب والالكترونات

2- خلايا كهروكيميائية المستعملة في معالجة النفايات الصناعية السائلة المخففة.

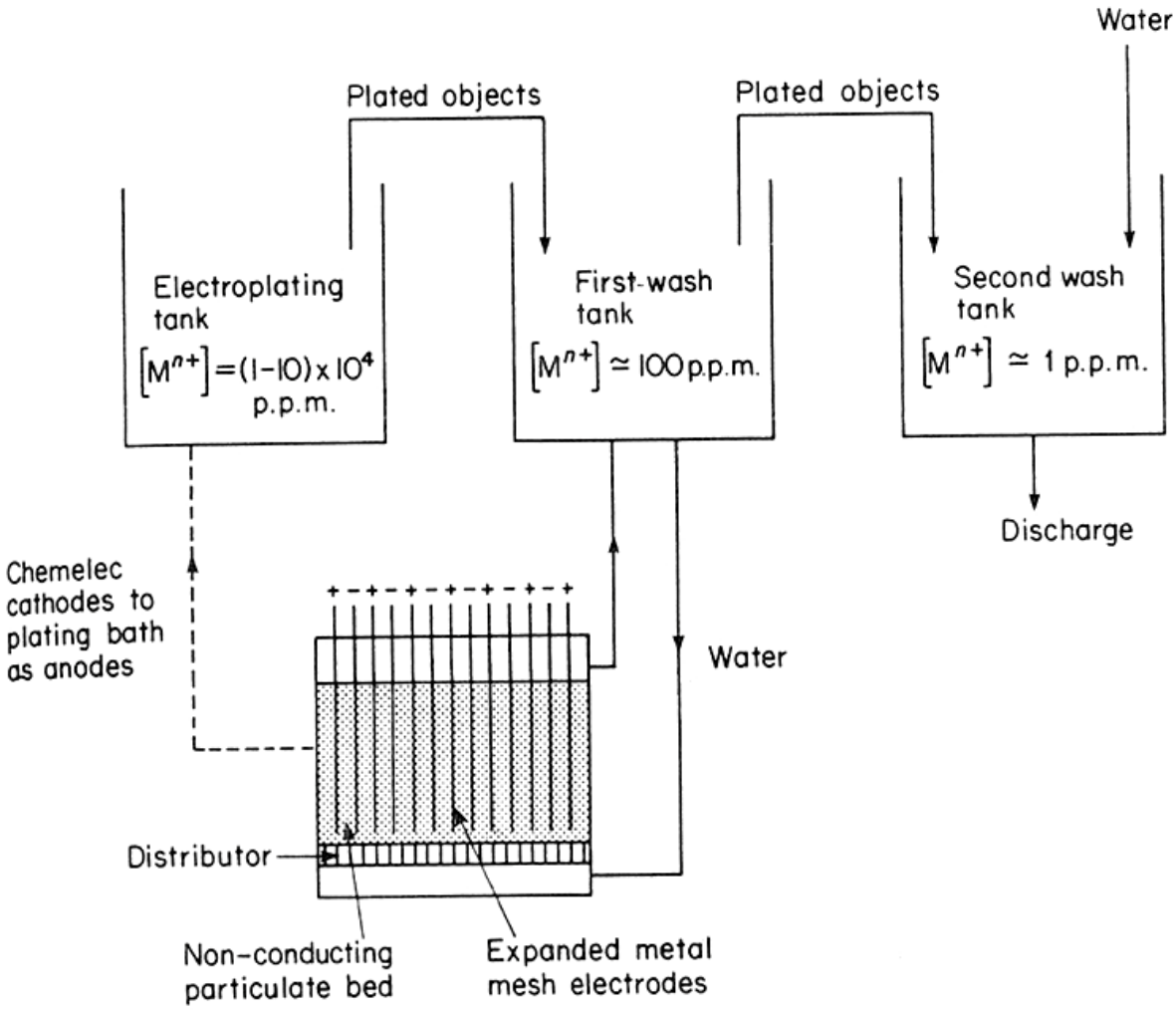
توجد عدة خلايا تتنوع من حيث الخصائص والاستعمالات ويمكن تصنيفها في المجموعتين التاليتين:

a. خلايا كهروكيميائية تزيد انتقال المادة

في هذه المجموعة توجد عدة انواع من الخلايا نذكر منها الخليتين التاليتين

- الخلية Chemelec الموضحة قي الشكل (5) تستعمل مهد مميع من الجسيمات الغير ناقلة (مثل كرات زجاجية) لتوليد دوامة بهدف تحسين انتقال المادة الى القطب .هذه الخلية لاتسمح بخفض تركيز المعادن الثقيلة الى اقل من 50mg/l، لذا تستعمل في الغالب في مرحلة ما قبل المعالجة.

لهذه الخلية استعمال واسع في صناعة الطلاء بالكهرباء



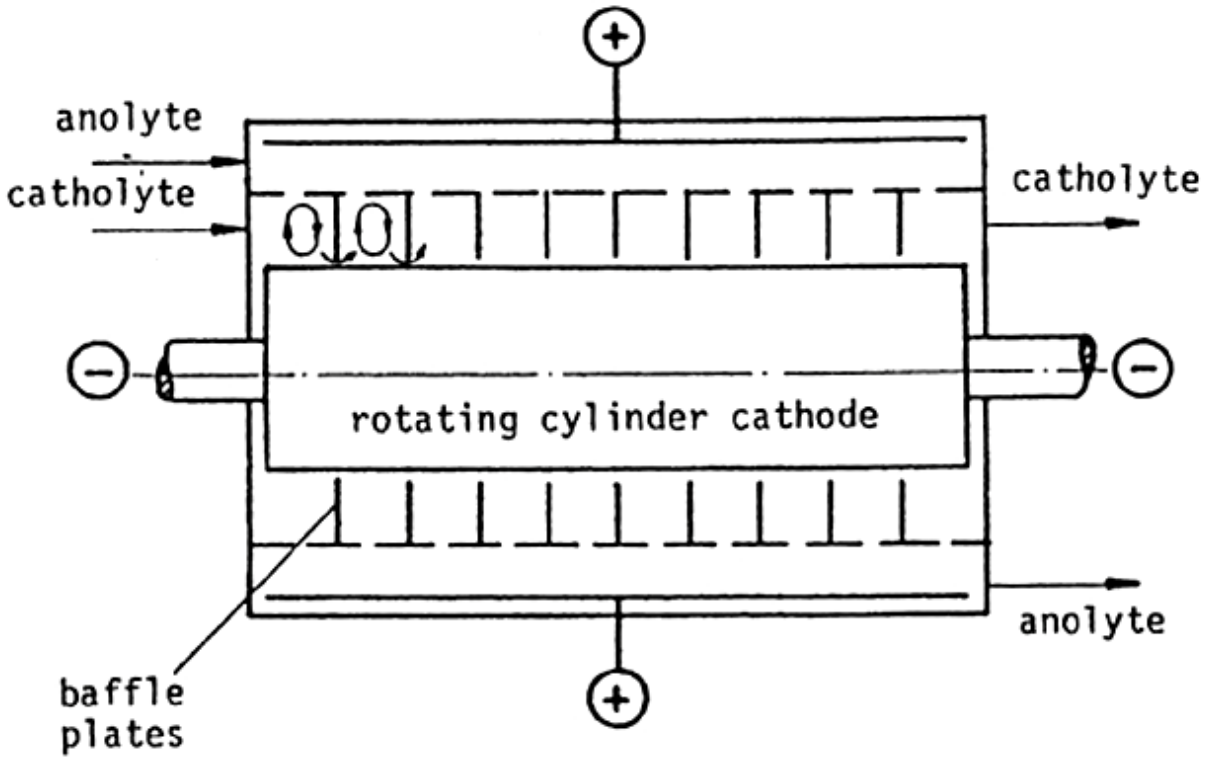
الشكل رقم (5) : خلية Chemelec المستعملة في حلقة اعادة تدوير حوض الشطف الخاص بعملية الغلفنة

- الخلية ECO – Cell الموضحة بالشكل (6) تستعمل اقطاب

اسطوانية دوارة (RCE) لتوليد دوامة في المحلول تسمح بالحصول على

معامل انتقال المادة مرتفع مما يزيد في سرعة انتقال المادة ،حيث ان سرعة توضع الايونات المعدنية على القطب مرتفعة حتى بالنسبة للتراكيز المنخفضة للايونات في النفايات السائلة هذه الخلية لها درجة تحويل عالية.

من اهم تطبيقات هذه الخلية استرجاع الفضة الموجودة في النفايات الصناعية الفوتوغرافية.



الشكل (6) مخطط خلية التحليل الكهربائيECO – Cell

b. الخلايا التي تزيد انتقال المادة ولها اقطاب ذات مساحة نوعية كبيرة

ان بنية الاقطاب ثلاثية الابعاد تعطي مساحة نوعية كبيرة تمكن من زيادة معامل انتقال المادة عند عبور الالكتروليت من خلال ثقوبها ،هذه الخلايا تمكن خفض تركيز الايونات المعدنية الى قيم قريبة او اقل من ppm

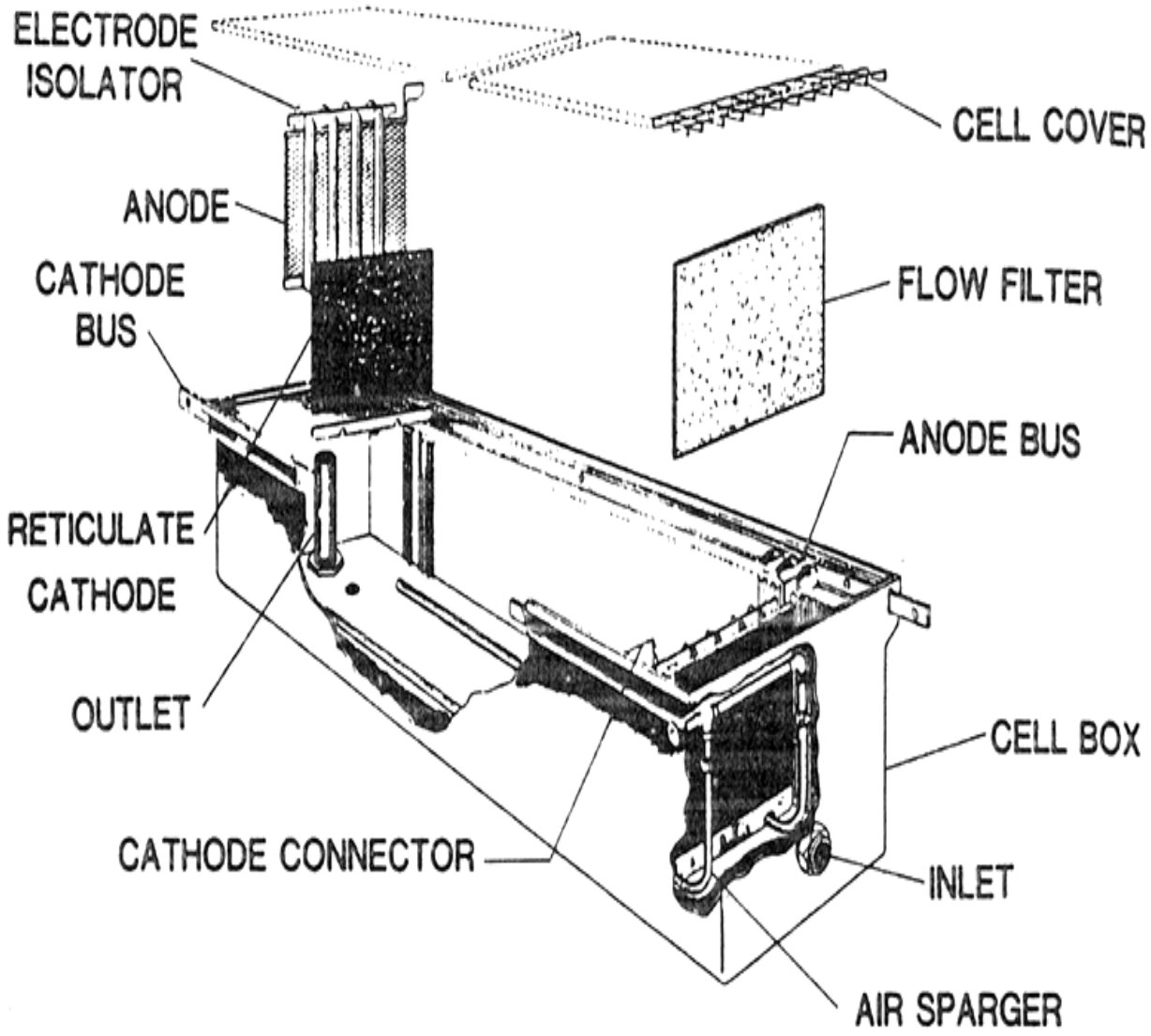
بمردور فاراداي مرتفع .

المواد المستعملة في صناعة اقطاب هذه الخلايا متنوعة بحيث توجد على اشكال التالية :

- سرير مكون من عدد كبير من الجسيمات مثل كرات الرصاص الصغيرة ، االياف الكاربون.
- مصفوفات .
- مثقبة مستمرة مثل رغوة المعادن ،رغوة الكاربون.

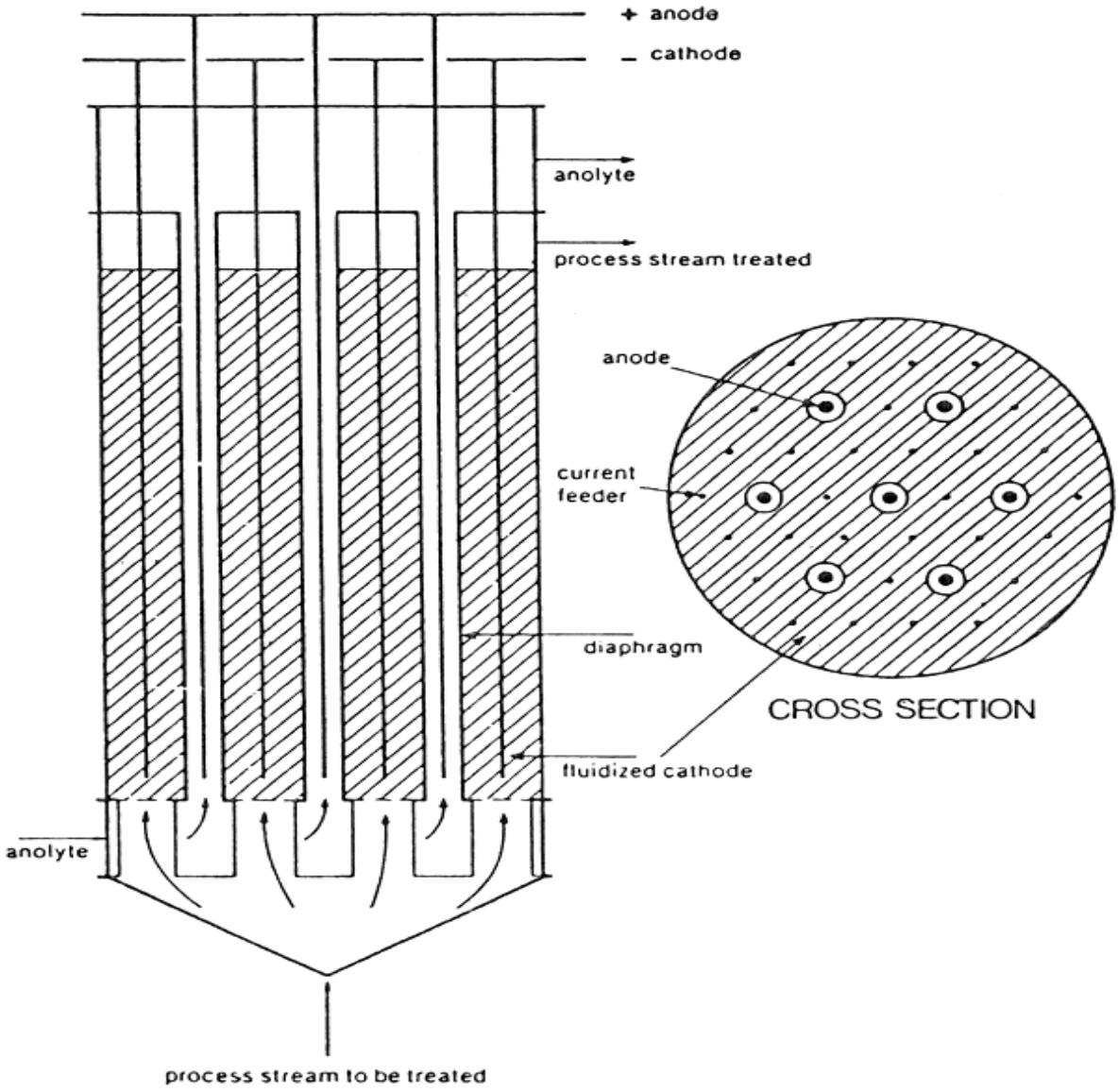
الخلايا المسوقة ذات التصميم ثلاثي الابعاد متعددة نذكر منها الانواع التالية:

- الخلية RETEC الموضحة بالشكل (7)
- الخلية AKZO الموضحة بالشكل (8)
- الخلية EnViro-Cell الموضحة بالشكل (9)

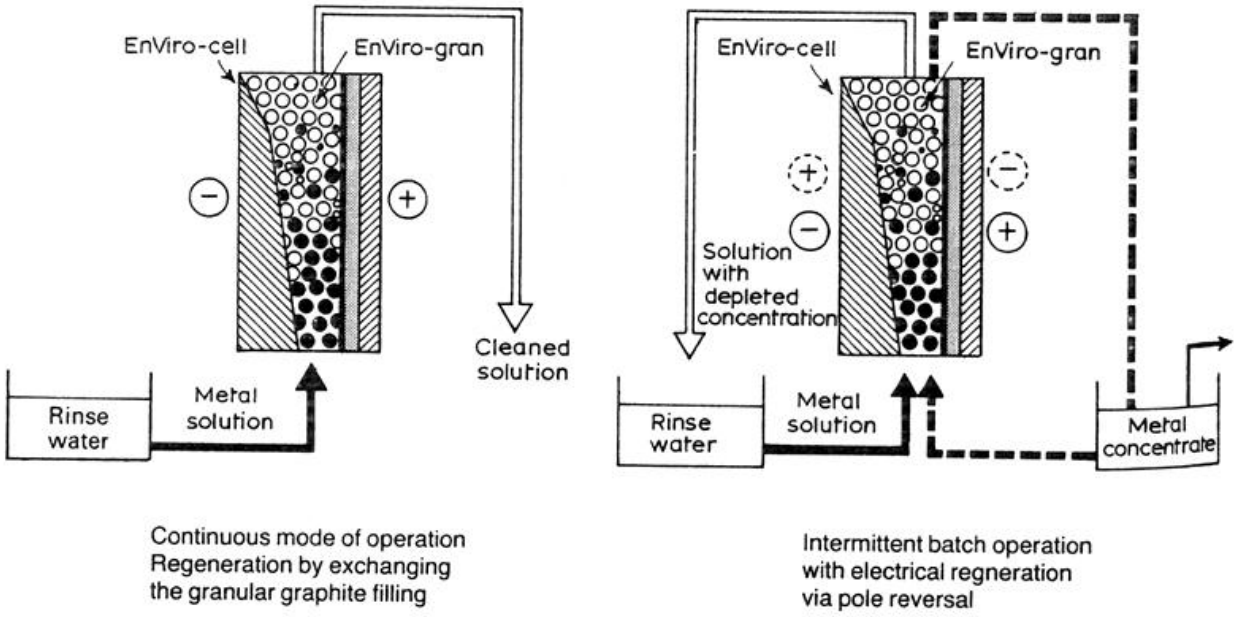


الشكل (7) الخلية التحليل الكهربائي RETEC

9



الشكل (8) خلية التحليل الكهربائي AKZO



الشكل (9)خلية التحليل الكهربائي EnViro-cell