

تصفیه فاضلاب نفتی و بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر آن با استفاده از فرایند الکتروکواگولاسیون

مهدیه کرامتی^۱، بیتا آیتی^{۲*}

۱- کارشناس ارشد، مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۲- دانشیار دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

*Ayati_bi@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۹۷/۰۳/۲۱]

تاریخ دریافت: [۹۷/۰۳/۱۷]

چکیده

فاضلاب‌های حاصل از صنایع نفتی و پالایشگاهی به صورت روز افزونی در حال افزایش و تخلیه به محیط بوده و خطری جدی برای منابع آبی جهان محسوب می‌گردد. با افزایش استانداردهای آب آشامیدنی و مقررات سخت‌گیرانه زیست‌محیطی در رابطه با تخلیه فاضلاب، تکنولوژی‌های الکتروشیمیایی در طول دو دهه گذشته اهمیت خود را در سراسر جهان به دست آورده‌اند و امروزه فرایندهای الکتروشیمیایی همچون بازیابی فلزات، انعقاد الکتریکی، شناورسازی الکتریکی و اکسیداسیون الکتریکی را می‌توان جزو فناوری‌های مؤثر در زمینه تصفیه فاضلاب‌های مختلف محسوب نمود. در روش الکتروکواگولاسیون با اعمال جریان الکتریکی به الکترودهای کاتد و آند در یک محلول رسانا با حل شدن آند، مواد منعقدکننده در محل تولید شده و موجب ایجاد لخته‌هایی می‌شود که همراه با حباب‌های گاز هیدروژن تولیدی در کاتد شناور می‌شوند. در این پژوهش فرایند الکتروکواگولاسیون با استفاده از کاتدی و آندی از جنس فولاد زنگ نزن برای کاهش بار آلودگی از فاضلاب سنتزی انجام شد. در این فرایند اثر پنج پارامتر سطح الکترود افقی، غلظت COD اولیه، دانسیته جریان الکتریکی، pH و غلظت NaCl به ترتیب در محدوده‌های ۲۳/۳۶ الی ۷۸/۳۶ cm²، ۱۰۰ الی ۲۵۰۰ mg/L، ۲ الی ۳۰ mA/cm²، ۱۱ الی ۰/۳ و ۲ g/L به روش تک‌فاکتوریل مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه فرایند انعقاد الکتریکی با سطح الکترود ۲۳/۳۶ cm²، غلظت ورودی ۹۰۰ mg/L، دانسیته جریان الکتریکی ۲۰ mA/cm²، pH برابر ۸/۵ و غلظت کلرید سدیم ۰/۵ g/L، ۹۴ درصد حذف COD در مدت زمان ۶۰ دقیقه با میزان مصرف انرژی مخصوص برابر با ۷/۳ kWh/kg COD_{Rem} و میزان انحلال آند فولادی ۰/۴ kg Fe/kg COD_{Rem} به دست آمد.

واژگان کلیدی: الکتروشیمی، pH، سطح الکترود، شدت جریان، COD.

۱- مقدمه

بسیاری از فاضلاب‌های نفتی تخلیه شده به محیط‌زیست حاصل فرایندهای پتروشیمی و پالایشگاهی هستند که از مهم‌ترین منابع آلودگی زیست‌محیطی محسوب می‌شوند. در صنایع نفتی و پتروشیمی بیش از ۲۵۰۰ محصول نفتی مفید مانند گاز مایع، بنزین، نفت سفید، سوخت حمل‌ونقل هوایی، سوخت دیزل و روغن‌های روان‌کننده از نفت خام تولید می‌شود [1].

فاضلاب‌های نفتی و امولسیون‌های نفت-آب به دلیل حضور ترکیبات آلی در آن‌ها، از عمده‌ترین منابع آلودگی منابع آبی به حساب می‌آیند. ترکیبات نفتی در فاضلاب بسیاری از صنایع مانند فلزکاری، غذایی، حمل و نقل، نساجی، چرم، تولید نفت و گاز، پتروشیمی و پالایشگاهی وجود دارد. مقادیر

مقادیر بسیاری آب در فرایندهای پالایشی نفت خام از جمله مراحل تقطیر، فراوری آبی، نمک‌دایی و سیستم‌های خنک‌کننده استفاده می‌شود که میزان و مشخصات فاضلاب تولیدی توسط آن‌ها بستگی به فرایندهای به کار رفته در پالایشگاه دارد. ترکیبات اصلی موجود در این فاضلاب‌ها ترکیبات نفتی محلول یا معلق شامل مخلوطی از هیدروکربن‌ها شامل بنزن، تولوئن، اتیل‌بنزن و زایلن (BTEX)؛ نفتالین، فنانترن و دی‌بنزوتیوفن (NPD)؛ هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک (PAHs) و فنل، ترکیبات معدنی محلول، ترکیبات شیمیایی (مواد شیمیایی اضافه شده مانند مواد ضدخوردگی، آفت‌کش، شکننده امولسیون، ضدکف و مواد شیمیایی تصفیه آب)، جامدات (مانند محصولات خوردگی، باکتری و موم) و گازهای محلول است [2]. مهم‌ترین دلایل بالا بودن مقادیر COD و نیتروژن آمونیاکی پساب‌های نفتی وجود ترکیبات آلیفاتیک، هیدروکربن‌های آروماتیک، آمونیاک و مواد آلی هالوژنه است [3]. ایران با دارا بودن ۱۱ درصد از منابع نفتی جهان (رتبه چهارم ذخایر نفتی جهان) همواره خطر بالقوه آلودگی محیطی را داشته و همین عامل ضرورت تصفیه مناسب فاضلاب‌های نفتی را آشکار می‌کند [4].

روش‌های مختلف تصفیه فاضلاب‌های آلوده به مواد نفتی در سه گروه فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی طبقه‌بندی می‌شوند. از انواع روش‌های مختلف بررسی شده برای تصفیه پساب‌های نفتی می‌توان جذب [5]، ترسیب شیمیایی [6]، اکسیداسیون مرطوب [7]، انعقاد و لخته‌سازی [8]، اکسیداسیون فتوکاتالیستی [9]، فنتون [10]، تقطیر خلا کاتالیستی [11]، راکتور ناپیوسته متوالی [12] و بیوراکتور غشایی [13] را نام برد. اما بطور کلی روش‌های فیزیکی به دلیل زمان‌بر بودن و انتقال آلاینده به فازی دیگر و روش‌های بیولوژیکی به دلیل قابلیت کم در تخریب آلاینده‌های مقاوم و سخت یا دیرتجزیه‌پذیر هیدروکربن‌های نفتی، از کارایی چندان مناسبی برخوردار نیست. در سال‌های اخیر انواع مختلف روش‌های الکتروشیمیایی به دلیل مزایای فراوان مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند. فرایند

الکتروکواگولاسیون یا انعقاد الکتریکی، سه فرایند عمده الکتروشیمی، انعقاد و هیدرودینامیک را برای حذف آلاینده‌ها با یکدیگر ترکیب می‌نماید [1]. در الکتروکواگولاسیون آلاینده‌های معلق، امولسیون و یا محلول در یک محیط آبی با عبور جریان الکتریکی از داخل آن ناپایدار می‌شوند. یک راکتور انعقاد الکتریکی در ساده‌ترین حالت از یک سلول الکترولیتی با یک آند و یک کاتد ساخته می‌شود. صفحات فلزی رسانا و شناور در محلول ممکن است از مواد یکسان یا مختلف ساخته شده باشند. در واقع این فرایند تولید الکتروشیمیایی عوامل ناپایدارسازی و انعقاد (مانند هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم) برای خنثی‌سازی بار الکتریکی آلاینده‌ها و حذف آن‌ها است [14]. واکنش‌های شیمیایی انجام شده در سلول انعقاد الکتریکی مطابق روابط (۱ تا ۵) انجام می‌گیرد [15]:

برای آند آهنی: (۱) $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$

در شرایط قلیایی: (۲) $Fe^{2+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$

در اسیدی: (۳) $4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe^{3+} + 4OH^-$

واکنش تولید اکسیژن: (۴) $4e + 2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+$

واکنش در کاتد: (۵) $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

یون‌های Fe^{2+} یا Fe^{3+} با آب و یون‌های هیدروکسید ترکیب شده و هیدروکسید و پلی‌هیدروکسیدهای مختلفی تشکیل می‌دهند. در مورد آهن گونه‌هایی مانند $Fe(OH)_2$ ، $Fe(OH)_3$ ، $Fe(OH)_4^-$ ، $Fe(OH)_2^+$ ، $Fe(OH)^{2+}$ ، $FeO(OH)$ تشکیل می‌شود. تولید یون‌های فلزی در آند و گاز هیدروژن در کاتد انجام می‌گیرد. یون‌های فلزی با به دام انداختن آلاینده‌ها لخته‌ها را تشکیل داده و گاز هیدروژن این ذرات را به صورت شناور نگه می‌دارد [16]. کاهش بار آلودگی در این فرایندها به دلیل حذف جامدات معلق و ترسیب مولکول‌های آلی محلول به صورت ترکیبات آلی فلزی است [17]. با توجه به نتایج خوب این روش در تصفیه ترکیبات نفتی، در ادامه به چند نمونه از این پژوهش‌ها اشاره می‌شود:

El-Naas و همکاران (۲۰۰۹) با استفاده از روش انعقاد الکتریکی دو نمونه فاضلاب نفتی با غلظت COD اولیه ۵۹۶ و ۴۰۵۰ mg/L و میزان سولفات به ترتیب ۸۸۷ و ۱۲۲۲ mg/L را مورد تصفیه قرار دادند. برای نمونه اول راندمان حذف COD به میزان ۶۳ و سولفات به مقدار ۹۳ درصد و برای نمونه دوم

- 1 Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene
- 2 Naphthalene, Phenanthrene and Dibenzothiophene
- 3 Polycyclic Aromatic Hydrocarbon

تک فاکتوریل^۱ و طراحی آزمایش با در نظر گرفتن سه پارامتر مهم راندمان حذف، انحلال الکتروود و مصرف انرژی انجام شد. هدف از این پژوهش بررسی قابلیت فرایند الکتروشیمیایی برای حذف هیدروکربن‌های نفتی برای اقدامی مؤثر برای بهبود وضعیت زیست‌محیطی کشور است. بررسی اثر سطح الکتروود، قرارگیری الکتروودها به صورت افقی و بررسی اثر فلوتاسیون روی فرایند مورد استفاده برای تصفیه فاضلاب نفتی از نوآوری‌های این پژوهش به شمار می‌رود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱ سلول مورد استفاده و روش کار

مطابق شکل (۱) سلول الکتروشیمیایی با ابعاد ۱۵×۱۵×۲۵ سانتی‌متر با حجم مفید ۳ لیتر، از جنس پلکسی گلاس ساخته شد و برای انجام آزمایش‌ها با جریان ناپیوسته مورد استفاده قرار گرفت. دو الکتروود افقی از جنس فولاد زنگ نزن ۳۰۴ با خلوص ۹۹ درصد به عنوان کاتد و آنود و چهار سطح مؤثر مختلف در فاصله ۱ سانتی‌متری از هم قرار گرفتند. فاصله آنود از کف ظرف ۵ cm بود. گاز هیدروژن تولیدی در کاتد، نقش اصلی را در شناور کردن ذرات معلق داشت، به همین منظور برای اتصال جریان در سلول به صورتی بود که الکتروود کاتد در بالا و آنود در پایین قرار گیرد.

شکل ۱. طرح شماتیک سلول الکتروشیمیایی مورد استفاده
۱. همزن مغناطیسی، ۲. الکتروودها، ۳. منبع تغذیه، ۴. سیم رابط، ۵. محفظه واکنش، ۶. مغنت

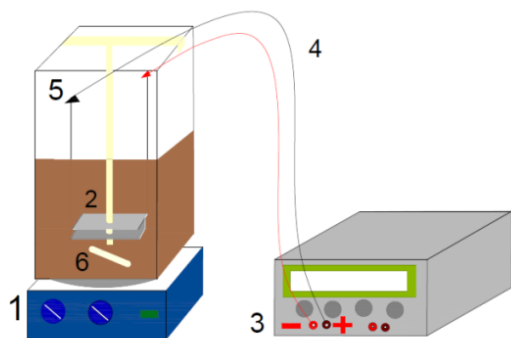


Fig. 1. Schematic diagram of EC cell used in the study: 1) magnetic stirrer; 2) electrodes; 3) power supply; 4) connection wire; 5) reaction cell; 6) magnet

راندمان حذف COD به میزان ۴۲ و سولفات به مقدار ۲۴ درصد به دست آمد. شرایط بهینه آزمایش pH برابر با ۸ و شدت دانسیته جریان 13 mA/cm^2 حاصل شد [18].

El-Ashtoukhy و همکاران (۲۰۱۳) برای حذف ترکیبات فنلی فاضلاب‌های پالایشگاهی از سیستم انعقاد الکتریکی با راکتور بستر ثابت استفاده کردند. بیشترین راندمان حذف ترکیبات فنلی با غلظت اولیه 40 mg/L در دانسیته جریان $8/59 \text{ mA/cm}^2$ pH برابر با ۷، غلظت نمک 1 g/L NaCl رخ داد. برای تصفیه فاضلاب واقعی با غلظت فنل اولیه 3 mg/L پس از مدت زمان ۲ ساعت راندمان حذف ۱۰۰ درصد مشاهده شد و مقدار COD نیز از ۱۰۰ به 25 mg/L کاهش یافت [19].

Hariz و همکاران (۲۰۱۳) در تصفیه فاضلاب سولفیدی پالایشگاه نفت با استفاده از ۶ الکتروود به ابعاد $5 \times 10 \text{ cm}$ در دانسیته جریان 21 mA/cm^2 pH برابر با ۹ و هدایت الکتریکی 126 mS/cm در مدت زمان ۳۰ دقیقه و غلظت COD برابر با 72450 mg/L به میزان بیش از ۸۰ درصد کاهش دست یافتند [20].

Elnenay و همکاران (۲۰۱۶)، برای حذف ترکیبات آلی نفتی از فاضلاب‌هایی همچون سیالات حفاری از فرایند انعقاد الکتریکی استفاده کردند. سلول الکتروشیمیایی با ابعاد $12 \times 12 \times 15 \text{ cm}$ بوده که در آن الکتروود کاتدی از جنس فولاد زنگ‌نزن با ابعاد $9 \times 9 \text{ cm}$ و الکتروودهای آنودی آلومینیومی مش-بندی شده با ابعاد $9 \times 9 \text{ cm}$ و سطح مؤثر $115/2 \text{ cm}^2$ به صورت افقی تعبیه شدند. فاصله کاتد و آنود $2/5$ سانتی‌متر در نظر گرفته شد. پساب سنتزی ترکیبی از ۷۰ درصد آب، ۳۰ درصد گازوئیل و ۳ درصد حجم گازوئیل اولوسیونفایر (توین ۸۰) بود. پژوهشگران مشاهده کردند در دانسیته جریان $0/13 \text{ A/cm}^2$ pH برابر با ۷، استفاده از ۲ الکتروود آنود و غلظت نمک سدیم کلرید 7 g/L در مدت زمان ۴۵ دقیقه غلظت COD برابر با 5000 mg/L به طور کامل حذف شد [21].

طبق بررسی‌های به عمل آمده، در بیشتر مطالعات مربوط به فرایند انعقاد الکتریکی، آرایش الکتروودها به صورت عمودی بوده و در این پژوهش در راستای استفاده از توان شناورسازی، الکتروودها به صورت افقی تعبیه شده‌اند و بهینه سازی به روش

¹ One-Factor-At-A-Time Method (OFAT)

۲-۲ تهیه فاضلاب سنتزی

مطالعات اخیر روی پساب پالایشگاه‌های نفت نشان داده که بیشتر ترکیبات نفتی موجود در این فاضلاب‌ها در محدوده $C_{14}-C_{35}$ بوده و میزان غلظت هیدروکربن‌های سبک در آن بیش از غلظت هیدروکربن‌های سنگین است [24]. در این پژوهش برای سنتز فاضلابی مشابه با فاضلاب‌های پالایشگاهی از ترکیب گازوئیل با نفت خام با نسبت ۱ به ۲ استفاده شد. همچنین برای اختلاط مناسب ترکیب نفت و گازوئیل در آب از یک سورفکتانت کاتیونی به نام ستیل تری متیل آمونیوم برمایید در تهیه فاضلاب سنتزی استفاده شد. برای تهیه فاضلاب سنتزی، مقدار مشخصی از آلاینده (بسته به غلظت مورد نظر) همراه با ۰/۰۵ گرم از سورفکتانت در آب شهری به مدت ۱۰ دقیقه به شدت هم‌زده شده و پس از آن مخلوط حاصل به مدت ۵ دقیقه در دکانتر نگهداری می‌شد تا ترکیبات روغنی و حل‌نشده نفتی از محلول ورودی به سیستم‌ها جدا شود. به ازای غلظت‌های مختلف COD حدود 50 mg/L مربوط به آلودگی ناشی از افزودن سورفکتانت برای تهیه فاضلاب بود.

محدوده پارامترهای مورد بررسی در این فرایند با توجه به تحقیقات مشابه [18, 21, 25, 26, 27, 28, 29] و کیفیت فاضلاب اولیه، در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱. مقادیر پارامترهای مورد بررسی

Parameter	Unit	Range
Electrode Surface Area	cm^2	23.36, 39.36, 55.36, 78.36
Initial COD concentration	mg/L	100, 400, 900, 1600, 2500
pH	-	3, 5, 8.5, 11
Current density	mA/cm^2	2, 5, 10, 20, -30
NaCl concentration	g/L	0.3, 0.5, 1, 1.5, 2

Table 1. The range of the evaluated parameters

۳-۲ مواد و تجهیزات مورد استفاده

در این پژوهش از نفت خام (تهیه شده از پالایشگاه نفت تهران) و گازوئیل (تهیه شده از یکی از ایستگاه‌های پمپ بنزین شهر تهران) برای تهیه فاضلاب سنتزی، سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برمایید (Daejung کره جنوبی)، کلرید سدیم (Merck) به عنوان الکترولیت حامل

قبل از هر آزمایش، الکترودها با محلول اسیدی ضعیف و آب مقطر شستشو داده می‌شدند. همچنین از یک منبع تغذیه جریان برق مستقیم DC برای تامین جریان الکتریکی و از یک همزن مغناطیسی برای ایجاد اختلاط و همگن‌سازی محلول استفاده شد. لازم به ذکر است ۲ دقیقه قبل از برداشتن نمونه، برای جلوگیری از ورود لخته‌های تشکیل شده در محلول به داخل نمونه عمل اختلاط متوقف می‌شد. همچنین به دلیل ورود مقدار اندکی از این لخته‌ها به داخل نمونه و جلوگیری از خطای حاصل از آن، ۳۰ دقیقه زمان ماند برای ته‌نشینی در نظر گرفته می‌شد. تمامی آزمایش‌ها در دمای اتاق انجام شد. برای اطمینان از درستی اطلاعات، تمامی آزمایش‌های کمینه سه بار تکرار و آنالیز شدند.

در فرایند الکتروشیمیایی، به دلیل حضور الکتریسته به عنوان منبع انرژی، میزان انرژی مصرفی از اهمیت بسیاری برخوردار است. از این رو علاوه بر بررسی راندمان حذف COD در این فرایند، دو پارامتر انحلال الکترود و مصرف انرژی برای انتخاب مقدار بهینه عوامل تاثیرگذار بر فرایند ارزیابی شدند. میزان انرژی مصرفی مخصوص برحسب کیلووات ساعت بر کیلوگرم COD حذف شده که می‌تواند تاثیر زیادی بر توجیه‌پذیری به کارگیری فرایند داشته باشد، از طریق رابطه (۶) به دست آمد که در آن U ولتاژ (V)، I شدت جریان (A)، t زمان واکنش (hr)، V حجم فاضلاب (L) و C_0 و C غلظت در ابتدای واکنش و زمان t از شروع آزمایش (g/L) است [22]:

Specific Energy Consumption (SEC) (KWh/Kg)

$$\text{COD}_{\text{Rem}} = (U \times I \times t) / V \times (C_0 - C) \quad (6)$$

میزان انحلال و در نتیجه تجزیه فلز آند بستگی به مقدار جریان الکتریسته عبوری از پساب و زمان واکنش دارد که با استفاده از قانون فارادی مطابق رابطه (۷) محاسبه شد. در این رابطه m جرم فلز حل شده (gr)، I شدت جریان الکتریکی عبوری (A) و t مدت الکترولیز (s)، M جرم مولی Fe برابر 55.84 g/mol ، F ثابت فارادی برابر 96485 C/mol و z ظرفیت فلز ($\text{Fe} = 2$) است [23]:

$$m = (I \times t \times M) / (F \times z) \quad (7)$$

تولیدی در زیر سطح الکترود به دام افتاده و با ادامه تولید و به هم چسبیدن آن‌ها، حباب‌های بزرگ‌تری تشکیل می‌شود که با رها شدن و حرکت رو به بالا درشت‌تر شده و توانایی جداسازی لخته‌های ریز موجود در فاضلاب را ندارند.

شکل ۲. راندمان حذف COD در سطوح مختلف الکترود
(pH=۸/۵, I=۱ A, COD=۴۰۰ mg/L, [NaCl]=۰/۵ g/L)

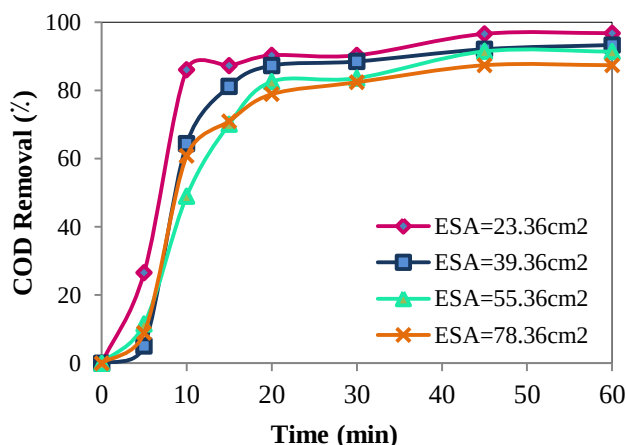


Fig. 2. COD removal efficiency at different electrode surface area

اندازه معمول حباب‌های تولیدی در فرایند الکتروشیمیایی بین ۴۵ تا ۱۸۰ μm است. قطر این حباب‌ها در سطح کاتد ۱۵ تا ۲۳ μm است که در زمان اندک با صعود حباب‌ها این مقدار افزایش می‌یابد [26]. از این رو سطح الکترود $23/36 \text{ cm}^2$ با حذف ۹۶/۸ درصد COD در مدت زمان ۶۰ دقیقه با توجه به راندمان حذف بالا در ادامه پژوهش مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۲ تعیین غلظت اولیه بهینه

در آزمایش‌های مربوط به تغییرات غلظت اولیه ورودی به سیستم، مطابق شکل (۳) راندمان حذف COD پس از گذشت ۱۵ دقیقه از شروع آزمایش برای غلظت‌های اولیه ۱۰۰، ۴۰۰، ۹۰۰، ۱۶۰۰ و ۲۵۰۰ mg/L به ترتیب برابر با ۸۷/۳، ۹۳/۹، ۷۳/۱ و ۶۲/۵ درصد به دست آمد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت از ۱۰۰ به ۲۵۰۰ mg/L از سرعت حذف آلاینده در طول فرایند کاسته شده و برای رسیدن به راندمان حذف ثابت به زمان بیشتری نیاز است. دلیل کاهش سرعت حذف با افزایش میزان آلاینده این است که به ازای یک دانسیته جریان الکتریکی ثابت، میزان

برای تامین هدایت الکتریکی، هیدروکسید سدیم (NaOH) ۰/۱ نرمال برای تنظیم pH، دی کرومات پتاسیم، سولفات جیوه، سولفات نقره و فتالات هیدروژن پتاسیم (Merck) به منظور آنالیز COD و اسید سولفوریک ۹۸ درصد شرکت دکتر مجللی جهت تنظیم pH و آنالیز COD استفاده شد. به منظور تعیین پارامترهای اصلی و کنترلی و انجام آزمایش‌ها از اسپکتروفتومتر Hach مدل DR4000، COD راکتور Hach مدل DRB200 برای اندازه‌گیری COD به روش Closed Reflux, Colorimetric Martini (شماره 5220D) مطابق کتاب استاندارد آزمایش‌ها آب و فاضلاب [30]، متر EC، مدل MI 805، pH متر Metrohm مدل PJ300، منبع تغذیه Megatek مدل PM-3005D، همزن مغناطیسی Ika مدل RH-Basic2، سانتریفوژ ۸ شاخه Sigma، آون ۵۵ لیتری استیل دیجیتالی آرا طب فن با مارک ATF، ترازوی دیجیتالی Mettler مدل PJ300 استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

نتایج حاصل از آزمایش‌ها سیستم الکتروکواگولاسیون برای بهینه‌سازی پنج پارامتر سطح الکترود، غلظت اولیه COD، pH اولیه، دانسیته جریان الکتریکی و هدایت الکتریکی محلول برای افزایش راندمان حذف COD در ادامه ارائه شده است.

۳-۱ تعیین سطح بهینه الکترودها

به منظور تعیین سطح بهینه الکترودها^۱، آزمایش‌ها در چهار سطح مختلف انجام و بر اساس آزمایش‌های اولیه مقادیر دیگر پارامترها ثابت در نظر گرفته شد. همان‌گونه که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، سرعت روند حذف با افزایش سطح الکترود کاهش می‌یابد. راندمان حذف COD برای سطوح الکترود ۲۳/۳۶، ۳۹/۳۶، ۵۵/۳۶ و $78/36 \text{ cm}^2$ در مدت زمان ۱۵ دقیقه به ترتیب برابر با ۸۷/۳، ۸۱/۲، ۷۰/۱ و ۷۱ درصد بوده و پس از اتمام آزمایش‌ها در ۶۰ دقیقه برابر با ۹۶/۸، ۹۳/۳، ۹۱/۴، ۸۷/۴ درصد است. کاهش راندمان و سرعت حذف نسبت به زمان با افزایش سطح الکترود می‌تواند به این دلیل باشد که حباب‌های

1 Electrode Surface Area (ESA)

به میزان بالای ۸۷ درصد رسید. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، راندمان حذف COD در pH برابر ۸/۵ که pH طبیعی فاضلاب است، مناسب بوده و نیازی برای افزودن مواد برای تنظیم آن نیست. pH فاضلاب به دلیل تاثیر روی هدایت الکتریکی محلول، انحلال الکتروود، گونه‌های هیدروکسید تولید شده و پتانسیل زتای ذرات کلوئیدی، نقش بسیار مهمی در فرایندهای انعقاد شیمیایی و الکتروشیمیایی دارد. در محیط‌های مختلف اسیدی، قلیایی و خنثی کاتیون‌ها و هیدروکسیدهای مختلفی برای ناپایداری ذرات شکل می‌گیرد و از این رو سازوکار انعقاد وابسته به pH محیط است [31]. آند آهنی در محلول به شکل کاتیون دو یا سه ظرفیتی حل شده و بسته به pH محیط و پتانسیل سلول به صورت ترکیبات آهن نامحلول، هیدرولیز می‌شود. نتایج پژوهشگران مختلف در ارتباط با سازوکار انحلال الکتروشیمیایی آندهای آهنی متناقض بوده و تاکنون نتایج تجربی درستی برای گونه‌های تشکیل شده آهن در طول فرایند الکتروکواگولاسیون وجود ندارد.

نتایج یافته‌های Lakshmanan و همکاران (۲۰۰۹) حاکی از آن است که در اثر الکتروولیز آهن، Fe^{2+} تشکیل شده و سپس این یون در اثر اکسیداسیون در حضور اکسیژن محلول و pH مناسب به فرم Fe^{3+} تبدیل شده و در نهایت به گونه‌های مونومری نامحلول $Fe(OH)_3(s)/FeOOH(s)$ هیدرولیز می‌شود. در pH‌های نسبتاً پایین (۷/۵-۶/۵) نرخ اکسیداسیون Fe^{2+} و هیدرولیز به کندی صورت می‌گیرد که منجر به افزایش pH محلول و تشکیل مخلوطی از یون‌های فروس محلول و $Fe(OH)_3(s)/FeOOH(s)$ نامحلول می‌شود [32]. در pH قلیایی (تقریباً ۸/۵) اکسیداسیون کامل یون‌های فروس رخ داده و دیگر مطالعات نشان داده که فقط در pH بالای ۵ یون‌های فروس به یون‌های فریک اکسید می‌شوند. در حالی‌که اکسیداسیون کامل فقط در محدوده pH ۸ تا ۹ رخ می‌دهد. از این رو pH مناسب آند آهنی در طول فرایند ۵ تا ۹ و pH اولیه مناسب برای اطمینان از اکسیداسیون کامل یون‌های فروس که به دلیل حالیت بالا، خاصیت انعقادی ضعیف داشته و قابلیت جذب آلایندة ندارند، در محدوده ۸ تا ۹ است. همچنین در pH‌های خیلی بالا یون‌های $Fe(OH)_4^-$ تشکیل می‌شوند که

منعقدکننده هیدروکسید فلزی تولیدی نسبت به زمان ثابت است و به تبع آن برای انعقاد و لخته سازی مقدار بیشتر مولکول‌های آلایندة در غلظت‌های بالاتر، کافی نیست [27]. به دلیل راندمان حذف بالا غلظت COD اولیه ۹۰۰ mg/L با حذف ۹۴ درصد COD در طول ۶۰ دقیقه به عنوان غلظت اولیه بهینه انتخاب شد.

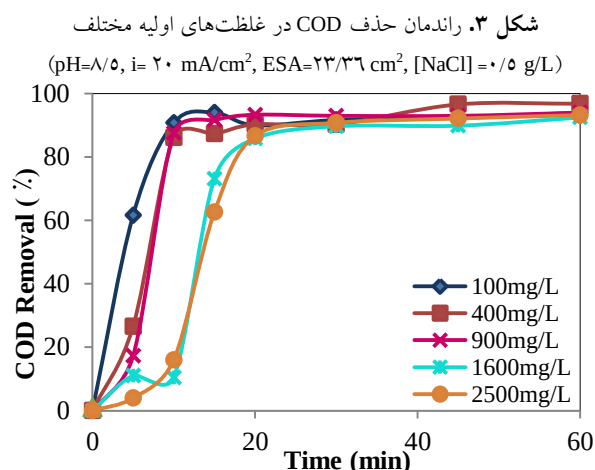


Fig. 3. COD removal efficiency at different initial COD concentration

۳-۳ تعیین pH اولیه بهینه

در بررسی تاثیر pH‌های مختلف راندمان حذف COD پس از گذشت ۶۰ دقیقه در pH‌های برابر با ۳، ۵، ۸/۵ و ۱۱ به ترتیب برابر ۷۸/۸، ۹۱/۲، ۹۴ و ۸۴/۵ درصد به دست آمد.

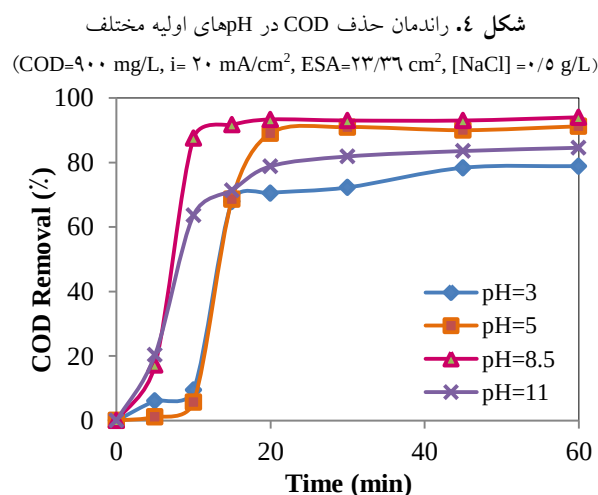


Fig. 4. COD removal efficiency at different initial pH

مطابق شکل (۴) سرعت روند حذف در pH برابر با ۸/۵ بیشتر از مقادیر دیگر بوده به طوری‌که پس از گذشت ۱۰ دقیقه

های انعقاد الکتروشیمیایی را تغییر می‌دهد. مطابق قانون فارادی، با افزایش چگالی جریان تجزیه صفحات آندی افزایش یافته و میزان منعقد کننده $\text{Fe}(\text{OH})_3$ برای ناپایدارسازی ذرات کلوئیدی بیشتر می‌شود. در نتیجه لخته‌سازی و جداسازی آلاینده‌ها سریع‌تر رخ خواهد داد. از طرف دیگر با افزایش جریان مقدار گاز H_2 تولیدی در کاتد افزایش و اندازه حباب‌ها کاهش یافته که منجر به افزایش تراکم و شار آن‌ها به سمت بالا می‌شود. با کوچک‌تر شدن حباب‌ها سطح اتصال آن‌ها به ذرات آلاینده و به دنبال آن راندمان حذف بیشتر می‌شود. حباب‌های کوچک تولید شده ذرات نفتی موجود در محلول را پس از لخته‌سازی بالا آورده و طی فرایند شناورسازی از محلول حذف می‌کنند [25 و 28]. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش دانسیته جریان از ۲۰ به 30 mA/cm^2 سرعت روند حذف کاهش می‌یابد. ازدیاد لخته‌های منعقدکننده تولیدی در اثر افزایش بیش از حد جریان منجر به ایجاد اختلال در واکنش اکسیداسیون مناسب برای تولید اکسیژن می‌شود. به همین دلیل است که برای دستیابی به راندمان حذف بالا، مقادیر بیش از حد دانسیته جریان الکتریکی برای استفاده بیشتر از لخته‌های تولیدی مناسب نیست [20]. در نهایت دانسیته جریان 20 mA/cm^2 (۱ آمپر) با توجه به حذف ۹۴ درصد در مدت زمان ۶۰ دقیقه به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد و ادامه آزمایش‌ها با جریان الکتریکی ۱ آمپر صورت گرفت.

۳-۵ تعیین غلظت NaCl بهینه

در فرایند الکترولیز هدایت الکتریکی محلول پارامتر بسیار تاثیرگذاری در راندمان حذف آلاینده و برق مصرفی بوده و هزینه عملیاتی به طور مستقیم با آن در ارتباط است. در فرایند الکتروکواگولاسیون برای برقراری جریان الکتریکی، محلول به کمینه هدایت‌پذیری نیاز دارد که از طریق افزودن نمک‌هایی مانند سولفات سدیم و کلرید سدیم تحقق می‌پذیرد [34]. با افزایش غلظت کلرید سدیم هدایت الکتریکی محلول افزایش می‌یابد. به منظور تعیین مقدار بهینه پارامتر هدایت الکتریکی، آزمایش‌ها در پنج سطح مختلف غلظت نمک کلرید سدیم $0/3$ ، $0/5$ ، 1 ، $1/5$ و 2 g/L با مقدار هدایت الکتریکی به ترتیب 600 ، 1000 ، 2000 ، 3000 و $4000 \mu\text{S/cm}$ انجام شد. همان‌گونه که

خاصیت انعقادی ضعیف و قدرت جذب آلاینده کمی داشته و عملکرد فرایند الکتروکواگولاسیون را کاهش می‌دهند [29].

Perez و همکاران (۲۰۱۶) برای تصفیه فاضلاب پالایشگاه در فرایند الکتروکواگولاسیون با استفاده از الکترودهای آلومینیومی pH را در محدوده ۳ الی ۹ بررسی کرده و pH بهینه واکنش را pH طبیعی فاضلاب (۶/۵) با راندمان حذف COD ۸۸ درصد به دست آوردند [33].

۳-۴ تعیین دانسیته جریان الکتریکی بهینه

راندمان حذف COD برای دانسیته‌های جریان ۲، ۵، ۱۰، ۲۰ و 30 mA/cm^2 که برابر با $0/1$ ، $0/23$ ، $0/46$ ، 1 و $1/4$ آمپر بود، پس از گذشت ۶۰ دقیقه به ترتیب برابر با $31/6$ ، 79 ، $89/8$ و 94 درصد به دست آمد. همان‌گونه که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، با افزایش دانسیته جریان از ۲ تا 20 mA/cm^2 راندمان حذف به طور چشمگیری افزایش داشته و بعد از آن با افزایش این پارامتر از سرعت روند حذف COD کاسته شد. در دانسیته جریان 30 mA/cm^2 پس از مدت زمان ۲۰ دقیقه از شروع واکنش راندمان حذف به مقدار ثابت ۹۱ درصد رسید.

شکل ۵. راندمان حذف COD در دانسیته‌های مختلف جریان الکتریکی

(COD=۹۰۰ mg/L, pH=۸/۵, ESA=۲۳/۳۶ cm², [NaCl]=۰/۵ g/L)

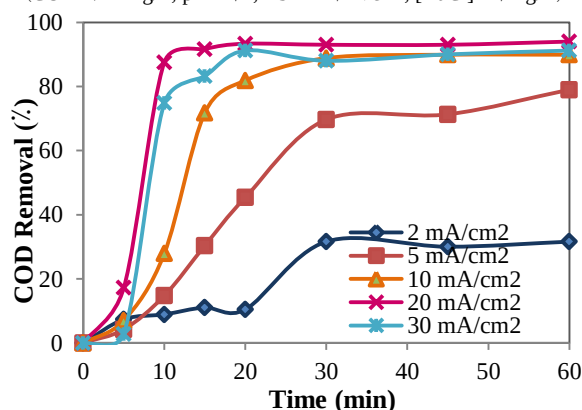


Fig. 5. COD removal efficiency at different current densities

به طور کلی با توجه به نمودار، سرعت روند حذف COD با افزایش میزان جریان الکتریکی تا یک مقدار بهینه، بیشتر شده و پس از آن اندکی کاهش می‌یابد. جریان الکتریکی اعمالی با تاثیر بر روی مقدار یون‌های فلزی آزاد شده از آند و نرخ تولید و اندازه حباب‌های هیدروژن تولیدی در کاتد سرعت واکنش-

راندمان حذف از ۹۴ به ۸۸ کاسته شده و سرعت حذف آلاینده کم‌تر می‌شود. در غلظت‌های بالای NaCl انحلال بیش از حد آهن منجر به اثر متقابل نامطلوب بین منعقدکننده و ذرات آلاینده می‌شود [28]. در واقع با افزایش غلظت کلرید سدیم یون Cl^- در محلول با $Fe(OH)_3$ واکنش داده و تولید ترکیبات ناپایداری مانند $Fe(OH)_2Cl$ ، $Fe(OH)Cl_2$ و $FeCl_3$ می‌کند. این ترکیبات در نهایت با یون‌های Cl^- دیگر به فرم $FeCl_4^-$ تبدیل می‌شوند. از این رو مقدار منعقدکننده $Fe(OH)_3$ و به تبع آن راندمان حذف کاهش می‌یابد [34]. به طور کلی هنگام استفاده از نمک NaCl به عنوان الکترولیت، فاضلاب از طریق دو فرایند تصفیه می‌شود: (۱) انعقاد الکتریکی با تشکیل منعقدکننده (۲) تجزیه الکتروشیمیایی در نتیجه اکسیداسیون غیر مستقیم توسط هیپوکلریت [27]. از طرفی وجود یون‌های کلرید با افزودن الکترولیت کلرید سدیم در ضدعفونی کردن آب نیز موثر است [29]. Elnenay و همکاران [21]، برای تصفیه پساب محتوی ۷۰ درصد آب، ۳۰ درصد گازوئیل و ۳ درصد حجم گازوئیل اولوسیونفایر (توین ۸۰) از سلول الکتروشیمیایی با ابعاد ۱۵×۱۲×۱۲ cm استفاده کردند که در آن الکترود کاتدی از جنس فولاد زنگ‌نزن با ابعاد ۹×۹ cm و الکترودهای آندی آلومینیومی مش‌بندی شده با ابعاد ۹×۹ cm و سطح موثر $115/2 \text{ cm}^2$ به صورت افقی تعبیه شدند. فاصله کاتد و آند ۲/۵ سانتی‌متر در نظر گرفته شد. طبق نتایج حاصل در دانسیته جریان $0/13 \text{ A/cm}^2$ ، pH برابر با ۷، استفاده از ۲ الکترود آند و غلظت نمک سدیم کلرید ۷ g/L در مدت زمان ۴۵ دقیقه غلظت COD برابر با ۵۰۰۰ mg/L، به میزان ۱۰۰ درصد کاهش یافت [25]. Hariz و همکاران در تصفیه فاضلاب سولفیدی پالایشگاه نفت با استفاده از ۶ الکترود با ابعاد ۵×۱۰ cm در دانسیته جریان 21 mA/cm^2 ، pH برابر با ۹ و هدایت الکتریکی 126 mS/cm در مدت زمان ۳۰ دقیقه و غلظت COD برابر با 72450 mg/L به میزان بیش از ۸۰ درصد کاهش دست یافتند [20]. در این پژوهش نیز در شرایط بهینه با سطح الکترود $23/36 \text{ cm}^2$ ، غلظت ورودی 900 mg/L ، دانسیته جریان الکتریکی 20 mA/cm^2 ، pH برابر با ۸/۵ و غلظت سدیم کلرید $0/5 \text{ g/L}$ ، ۹۴ درصد حذف COD در مدت زمان ۶۰ دقیقه به دست آمد.

در شکل (۶) ملاحظه می‌شود، راندمان حذف COD با افزایش غلظت کلرید سدیم محلول، ابتدا افزایش یافته و پس از مقدار مشخصی با افزایش مقدار این پارامتر، راندمان حذف کاهش می‌یابد، به طوری که برای غلظت نمک کلرید سدیم ۰/۳، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ g/L در مدت زمان ۱۰ دقیقه راندمان حذف به ترتیب برابر با ۳۵/۱، ۸۷، ۵۹/۵، ۶۹/۸ و ۲۸/۱ درصد و پس از اتمام آزمایش راندمان حذف نهایی به ترتیب برابر با ۸۷، ۹۴، ۹۰/۶، ۹۰/۷ و ۸۸ درصد مشاهده شد.

شکل ۶. راندمان حذف COD در غلظت‌های مختلف کلرید سدیم

(COD=۹۰۰ mg/L, pH= ۸/۵, ESA=۲۳/۳۶ cm^2 , $i=20 \text{ mA/cm}^2$)

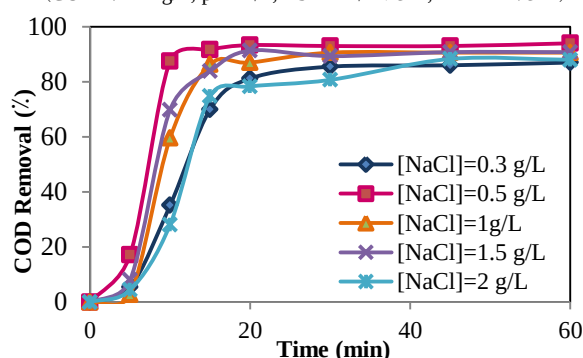


Fig. 6. COD removal efficiency at different NaCl concentrations

دلیل افزایش سرعت حذف آلاینده با افزایش غلظت نمک این است که با افزایش غلظت نمک و به تبع آن غلظت یون کلرید، این یون‌ها به عنوان عامل اکسیدکننده عمل نموده و موجب حذف لایه اکسید منفعل روی سطح آند که انحلال آن را محدود می‌کند، می‌گردند و از این رو با افزایش یون‌های هیدروکسید فلزی در محلول راندمان حذف را بهبود می‌بخشند. یون کلرید (Cl^-) در الکترود با مصرف اکسیژن، به هیپوکلریت (OCl^-) تبدیل می‌شود [21]. به عبارت دیگر یون Cl^- منجر به افزایش تجزیه انحلال آند از دو طریق اکسید شدن یا شرکت در واکنش انحلال فلز می‌شود. این یون تولید Cl_2 کرده که به سرعت در محلول حل و تبدیل به OCl^- می‌شود. این واکنش‌ها مطابق روابط (۸) تا (۱۰) است [35]:



مطابق این نمودار با افزایش غلظت نمک از ۰/۵ به ۲ g/L

۳-۶ میزان مصرف انرژی و انحلال آند

در جدول (۲) مقادیر بهینه حاصل از بهینه‌سازی پارامترها به روش تک فاکتوریل ارائه شده است.

در شرایط بهینه و با توجه به رابطه (۶) میزان مصرف انرژی مخصوص برابر با $7/3 \text{ kWh/kg COD}_{\text{Rem}}$ و با توجه به رابطه (۷) میزان انحلال آند فولادی برابر $\text{kg Fe/kg COD}_{\text{Rem}}$ در مدت زمان ۶۰ دقیقه برای راندمان حذف ۹۴ درصد COD حاصل شد.

جدول ۲. مقادیر بهینه پارامترهای مورد بررسی

Parameter	Unit	Optimal value
Electrode surface area	cm^2	23.36
Initial COD concentration	mg/L	900
pH	-	8.5
Current density	mA/cm^2	20
NaCl concentration	g/L	0.5

Table 2. Optimal values of the studied parameters

۴- نتیجه‌گیری

هدف از این پژوهش بررسی علمی استفاده از فرایند انعقاد الکتریکی برای کاهش بار آلودگی فاضلاب حاوی مواد نفتی به منظور اقدامی مؤثر برای بهبود وضعیت زیست‌محیطی کشور بود. این فرایند دارای مزایایی همچون عدم نیاز به ماده شیمیایی، تجهیزات ساده، حجم لجن تولیدی کم و انجام واکنش در زمان کوتاه است. در این پژوهش اثر پنج پارامتر سطح الکترود افقی، غلظت COD اولیه، دانسیته جریان الکتریکی، pH و غلظت NaCl به ترتیب در محدوده‌های $23/36$ الی $78/36 \text{ cm}^2$ ، 100 الی 2500 mg/L ، 2 الی 30 mA/cm^2 ، 3 الی 11 و $0/3$ الی 2 g/L به روش تک-فاکتوریل مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه با سطح الکترود $23/36 \text{ cm}^2$ ، غلظت ورودی 900 mg/L ، دانسیته جریان الکتریکی 20 mA/cm^2 ، pH برابر با $8/5$ و غلظت سدیم کلرید $0/5 \text{ g/L}$ ، ۹۴ درصد حذف COD در مدت زمان ۶۰ دقیقه به دست آمد. مصرف انرژی مخصوص برابر با $\text{kWh/kg COD}_{\text{Rem}}$ و میزان انحلال آند فولادی برابر با $\text{kg Fe/kg COD}_{\text{Rem}}$ $7/3$ و میزان انحلال آند فولادی برابر با $\text{kg Fe/kg COD}_{\text{Rem}}$ $7/3$ بود. با توجه به نتایج حاصل از این تحقیق و مزایای دیگر سیستم انعقاد الکتریکی از قبیل بهره‌برداری کاملاً خودکار،

۵- مراجع

References

- [1] Yavuz, Y., A. Koparal, S., Ögütveren, U, B. (2010). Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. *Desalination*, 258: 201-205.
- [2] Santos, M. R., Goulart, M. O., Tonholo, J., Zanta, C. L. (2006). The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. *Chemosphere*, 64(3): 393-399.
- [3] Yan, L., Wang, Y., Li, J., Hongzhu M., Liu, H., Li, T., Zhang, Y. (2014). Comparative study of different electrochemical methods for petroleum refinery wastewater treatment. *Desalination*, 341: 87-93.
- [4] <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm>, 2016.
- [5] El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S., Alhaija, M. A. (2010). Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1): 750-757.
- [6] Altaş, L., Büyükgüngör, H. (2008). Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1): 462-469.
- [7] Sun, Y., Zhang, Y., Quan, X. (2008). Treatment of petroleum refinery wastewater by microwave-assisted catalytic wet air oxidation under low temperature and low pressure. *Separation and Purification Technology*, 62(3): 565-570.
- [8] Verma, S., Prasad, B., Mishra, I. M. (2010). Pretreatment of petrochemical wastewater by coagulation and flocculation and the sludge characteristics. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1): 1055-1064.
- [9] Shahrezaei, F., Mansouri, Y., Zinatizadeh, A. A. L., Akhbari, A. (2012). Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO_2 nanoparticles. *Powder Technology*, 221:203-212.
- [10] Hasan, D.U.B., Aziz, A. A., Daud, W. M. A. W. (2012). Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(2): 298-307.
- [11] Yan, L., Ma, H., Wang, B., Mao, W., Chen, Y. (2010). Advanced purification of petroleum refinery wastewater by catalytic vacuum distillation. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1): 1120-1124.
- [12] Pajoumshariati, S., Zare, N., Bonakdarpour, B. (2017). Considering membrane sequencing batch reactors for the biological treatment of petroleum refinery wastewaters. *Journal of Membrane Science*, 523: 542-550.

- [24] Rahimi, M. G. (2013) Hydrocarbons Removal from Wastewater by using Photolysis/MBBR Combined System, M.Sc. Thesis, Civil and Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University (In Persian).
- [25] Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38: 11–41.
- [26] Hooshmandfar, A., Ayati, B., Darban, A. K. (2016). Optimization of material and energy consumption for removal of Acid Red 14 by simultaneous electrocoagulation and electroflotation. *Water Science and Technology*, 73(1): 192-202.
- [27] Abdelwahaba, O., Aminb, N, K., El-Ashtoukhyb, E-S, Z. (2009). Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 163: 711–716.
- [28] An, C., Huang, G., Yao, Y., Zhao, S. (2016). Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review. *Science of the Total Environment*, 537-556.
- [29] Moussa, D. T., El-Naas, M. H., Nasser, M., Al-Marri, M. J. (2017). A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*, 186: 24-41.
- [30] APHA, AWWA and WPCF, 2005 Standard method for the examination water and wastewater, USA: Washington DC, USA.
- [31] Sahu, O., Mazumdar, B., Chaudhari, P. K. (2014). Treatment of wastewater by electrocoagulation: A Review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(4): 2397-2413.
- [32] Lakshmanan, D., Clifford, D.A., Samanta, G. (2009). Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation. *Environmental Science and Technology*, 43(10): 3853-3859.
- [33] Perez, L. S., Rodriguez, O. M., Reyna, S., Sánchez-Salas, J. L., Lozada, J. D., Quiroz, M. A., Bandala, E. R. (2016). Oil refinery wastewater treatment using coupled electrocoagulation and fixed film biological processes. *Physics and Chemistry of the Earth*, 91: 53-60.
- [34] Khandegar, V., and Anil K. Saroha. (2013). Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent: A review. *Journal of Environmental Management*, 128: 949-963.
- [35] Hanafi, F., Assobhei, O., Mountadar, M. (2010). Detoxification and discoloration of Moroccan olive mill wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1): 807-812.
- [13] Razavi, S. M. R., Miri, T. (2015). A real petroleum refinery wastewater treatment using hollow fiber membrane bioreactor (HF-MBR). *Journal of Water Process Engineering*, 8: 136-141.
- [14] García-García, A., Martínez-Miranda, V., Martínez-Cienfuegos, I, G., Almazán-Sánchez, P, T., Castañeda-Juárez, M., Linares-Hernández, I. (2015). Industrial wastewater treatment by electrocoagulation–electrooxidation processes powered by solar cells. *Fuel*, 149: 46–54.
- [15] Rincón, G. J., La Motta, E. J. (2014). Simultaneous removal of oil and grease, and heavy metals from artificial bilge water using electrocoagulation/flotation. *Journal of Environmental Management*, 144: 42-50.
- [16] Hernández, I, L., Díaza, C, B., Bilyeub, B., Juárez-GarcíaRojasa, P., Campos-Medinac, E. (2010). A combined electrocoagulation–electrooxidation treatment for industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 175: 688–694.
- [17] Murugananthan, M., Raju, G. B., Prabhakar, S. (2004). Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 109(1): 37-44.
- [18] El-Naas, M, H., Al-Zuhair, S., Al-Lobaney, A., Makhlof, S. (2009). Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. *Journal of Environmental Management*, 91: 180–185.
- [19] El-Ashtoukhy, E. S. Z., El-Taweel, Y. A., Abdelwahab, O., Nassef, E. M. (2013). Treatment of petrochemical wastewater containing phenolic compounds by electrocoagulation using a fixed bed electrochemical reactor. *Journal of Electrochemistry Science*, 8: 1534-1550.
- [20] Hariz, I. B., Halleb, A., Adhoum, N., Monser, L. (2013). Treatment of petroleum refinery sulfidic spent caustic wastes by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 107: 150-157.
- [21] Elnenay, A. M. H., Nassef, E., Malash, G. F., Magid, M. H. A. (2016). Treatment of drilling fluids wastewater by electrocoagulation. *Egyptian Journal of Petroleum*.
- [22] Demirbas, E., Kobya, M. (2017). Operating cost and treatment of metalworking fluid wastewater by chemical coagulation and electrocoagulation processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 105: 79-90.
- [23] Hu, C., Wang, S., Sun, J., Liu, H., & Qu, J. (2016). An effective method for improving electrocoagulation process: Optimization of Al³⁺ polymer formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 489, 234-240.

Petroleum wastewater treatment and optimization of effective parameters using electrocoagulation process

M. Keramati¹, B. Ayati^{2*}

1- M.Sc. of Environmental Engineering, Faculty of Civil and Environmental Eng., Tarbiat Modares University

2- Associate Prof., Environmental Eng. Dept., Faculty of Civil and Environmental Eng., Tarbiat Modares University

*ayati_bi@modares.ac.ir

Abstract

Petroleum is the major source of energy and the activities related to the petroleum industry leading to high volumes of wastewater and emissions different pollutants to water systems. According to studies, world oil demand will increase to about 107 million barrels a day over the next two decades, and about 32 percent of global energy will be provided from Petroleum by 2030. Thus wastewater resulting from oil and refinery industry is increasingly rising and discharges into the environment, which is a serious threat to the world's water resources. A large amount of water is used to extract and to refine the petroleum in oil refineries, thus produce the large amounts of wastewater. The wastewaters containing various kinds of pollutants with different concentrations are of environmental problems due to high organic load and hard-biodegradable compounds. With the increasing drinking water standards and environmental stricter regulations relation to discharge of sewage, electrochemical technologies have gained their importance all over the world during the last two decades and now electrochemical processes such as recovery of metals, electrocoagulation, electro-flotation and electro-oxidation can be effective technologies in the field of different wastewater treatment. In the electrocoagulation process by applying an electric current to the cathode and anode electrodes in a conductive solution by dissolving anode, coagulants produced in situ and cause the flocs is that they are floating with bubbles of hydrogen gas generated at the cathode. The metal ion generation takes place at the anode, while hydrogen gas is produced at the cathode. The metal ions form flocculates which trap contaminants while the hydrogen gas floats these particles. In this study, the electrocoagulation process was carried out with the use of a cathode and an anode made of stainless steel to reduce pollution from synthesis wastewater. For this purpose, the various parameters are optimized separately in this system by one factorial method, and then use experiment design methods. The effects of five parameters including the electrode surface, initial COD concentration, current density, pH and NaCl concentration were evaluated in the range of 23.36 to 78.36 cm², 100 to 2500 mg/L, 2 to 30 mA/cm², 3 to 11 and 0.3 to 2 g/L, respectively, in the case of electrocoagulation process. The optimum conditions of electrode surface, initial COD concentration, current density, pH and NaCl concentration were achieved 23.36 cm², 900 mg/L, 20 mA/cm², 8.5 and 0.5 g/L, respectively, for this process with energy consumption of 7.3 kWh/kg COD_{Rem} and electrode consumption of 0.4 Kg Fe/Kg COD_{Rem} during 60 minutes. The results of the experimental design of response surface methodology were confirmed the results of OFAT method with acceptable obtained error for the electrocoagulation processes. Based on results from experimental design of response surface methodology in this process, current density, time, pH and concentration of sodium chloride, respectively, were the most influential parameters. Electro-coagulation process seems to be an economic and environmental friendly process to remove the pollutants from wastewater .It has been demonstrated that electrocoagulation process with the use of stainless steel anode and cathode is a very effective and operative method to degrade Petroleum pollution and reduce COD.

Keywords: electrochemical, pH, electrode surface, current intensity, COD.