

حذف آلاینده آلی فاضلاب سود مستعمل پالایشگاه نفت به روش انعقاد الکتریکی

امیرحسین صادقی^۱، محمد دلنواز^{۲*}، کریم قاسمی پناه^۳، مریم حسینی علی آبادی^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران- مهندسی محیط زیست، دانشگاه خوارزمی

۲. دانشیار گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه خوارزمی

۳. استادیار پژوهشی تصفیه و بازیافت آب، پژوهشگاه صنعت نفت

۴. استادیار پژوهشی پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت

delnavaz@khu.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۰۹

تاریخ دریافت: ۹۹/۱۲/۱۱

چکیده

در سال‌های اخیر فرایند انعقاد الکتریکی به دلیل کارایی بالا و هماهنگی بیشتر با محیط زیست مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. این فرایند با توجه به هزینه‌های مربوط به تصفیه و آثار جانبی آن بر محیط زیست دارای پتانسیل بالایی در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی و نفتی است. هدف از این مطالعه ارزیابی تصفیه فاضلاب بوجود آمده در صنعت پالایشگاهی نفت خام، سود مستعمل استفاده شده در حذف گاز H_2S و مرکاپتان‌ها از برج تقطیر در یکی از پالایشگاه‌های جنوب کشور با COD معادل 80000 mg/L با استفاده از الکترودهای آهن و آلومینیوم به عنوان آند و گرافیت به عنوان کاتد در فرایند انعقاد الکتریکی است. پارامترهای اصلی فرایند شامل آرایش الکترود (تک قطبی موازی، تک قطبی سری و دوقطبی سری)، جنس الکترود آند (آهن و آلومینیوم)، استفاده از الکترود آند سوراخدار، اثر pH اولیه (بازه ۷ تا ۱۱)، اثر مدت زمان الکترولیز (۰ تا ۱۲۰ دقیقه)، دانسیته جریان (۶/۱۵ تا ۲۵/۲۸ میلی آمپر بر سانتی متر مربع) بود. تاثیر دانسیته جریان، مدت زمان الکترولیز و pH اولیه با استفاده از روش طراحی آزمایش به روش پاسخ سطح (RSM) و طراحی مربعات مرکزی (CCD) با سه پارامتر اصلی و ۵ سطح مختلف برای هر پارامتر بررسی و تاثیر سایر عوامل به صورت تک متغیره بررسی شد. نتایج نشان داد در روش تک متغیره، آرایش تک قطبی موازی و استفاده از الکترود آلومینیوم به عنوان آند حالت بهینه انجام فرایند بود. در طراحی آزمایش صورت گرفته آنالیز مدل درجه دو (Quadratic) با مقدار $R^2=0.96$ بهترین همبستگی را بین مدل‌ها داشت. طبق آنالیز مدل و نتایج آزمایشگاهی، زمان ماند ۱۱۶ دقیقه، دانسیته جریان ۲۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و pH اولیه معادل ۸ شرایط بهینه فرایند بود که در این شرایط میزان کارایی حذف COD برابر ۸۵٪ در شرایط آزمایشگاهی و به میزان ۸۸٪ بر اساس مدل RSM تعیین شد.

واژگان کلیدی: تصفیه الکتروشیمیایی، انعقاد الکتریکی، فاضلاب نفتی، طراحی آزمایش، سود مستعمل

۱. مقدمه

امروزه منابع آب با چالش‌های اساسی روبرو هستند، که بیشتر به لحاظ حضور آلاینده‌های آلی و غیر آلی ناشی از فعالیت‌های انسانی است [1]. تامین آب سالم برای جمعیت عظیمی از مردم در سرتاسر جهان یکی از بحث‌های عمده پیش روی بشر است. اکتشاف، استخراج و بهره‌برداری از منابع نفتی در کشورهای نفت خیز مانند ایران با وجود فواید بسیار، موجب بروز مشکلات زیست محیطی متعددی شده است. فاضلاب‌های ناشی از پالایش نفت خام یکی از منابع آلوده کننده آب‌ها به شمار می‌روند که ورود عمدی یا تصادفی آنها به منابع آبی می‌تواند خسارات جبران ناپذیری به دنبال داشته باشد. مصرف آب‌های آلوده به مشتقات نفتی، تهدیدی جدی برای سلامت محیط زیست، انسان‌ها و سایر موجودات زنده به حساب می‌آید [2]. همواره یکی از چالش‌های اصلی در واحدهای صنعتی پالایشگاهی که از مواد شیمیایی محلول برای جذب ترکیبات مضر استفاده می‌کنند، تصفیه محلول حاصل و باقی‌نماندن آلودگی ثانویه است [3]. یکی از این محلول‌ها، محلول سود مستعمل است که امروزه حجم بسیار زیادی از آن در واحدهای پالایشگاهی در فرآیند حذف ناخالصی‌هایی چون گاز هیدروژن سولفید، کربن دی اکسید، اسیدهای کربوکسیلیک و نفتنیک و مرکاپتان‌های موجود در ترکیبات هیدروکربنی به کار می‌رود. سود مستعمل یکی از فاضلاب‌های تولیدی در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی است [4] که ترکیبی بد بو و خورنده و حاوی ترکیبات سمی و بسیار قلیایی است که تخلیه آن به محیط زیست بدون تصفیه‌های لازم به هیچ عنوان مجاز نیست. این فاضلاب قلیایی با pH بالای ۱۲، دارای NaOH با درصد وزنی در محدوده ۱ تا ۱۰٪، گوگرد در درصد وزنی در گستره ۵ تا ۴٪ بوده و ترکیبی سخت تجزیه پذیر به روش بیولوژیکی در تصفیه‌خانه‌های صنایع پتروشیمی است. در بیشتر پالایشگاه‌های نفت و گاز و برخی از مجتمع‌های پتروشیمی از سود برای حذف ترکیبات گوگردی شامل H_2S ، مرکاپتان‌ها از جریان‌های سبک (برش‌های سبک) و اکسید نمودن مرکاپتان‌ها در جریان‌های سنگین‌تر استفاده می‌شود [5]. این فاضلاب به علت سمیت زیاد ناشی از حضور موادی مانند سود باقی مانده، مرکاپتان‌ها، سولفیدهای احیا شده، ترکیبات فنلی، کرسول، ترکیبات نفتنیک، روغن‌های اسیدی (روغن‌های دی سولفیدی)، فلزات سنگین

و آلاینده‌های آلی و غیر آلی، pH و TDS (کل مواد جامد محلول) بالا جزء ضایعات خطرناک محسوب می‌شود [6]. پس باید به صورت مناسب تصفیه و دفع شود. در حال حاضر مجتمع‌های مختلف نفت، گاز و پتروشیمی در نقاط مختلف کشور با مشکلات فراوانی در خصوص تصفیه و تخلیه این نوع فاضلاب مواجه هستند. این نوع فاضلاب‌ها بیشتر حاوی مقادیر بالایی از COD در محدوده ۱۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰۰ ppm هستند. با توجه به بالا بودن COD فاضلاب پالایشگاه‌ها، روش‌های تصفیه بیولوژیکی متداول عملکرد مناسب و رضایت بخشی نداشته و استفاده از فرآیندهای فیزیکی- شیمیایی مرسوم نیز گران و غیر موثر بوده و یا ممکن است منجر به تولید آلاینده‌های ثانویه شوند. پس چگونگی حذف این آلاینده‌ها به صورت مناسب و کارا، یک چالش بزرگ است.

با توجه به پیشینه پژوهشی در رابطه با روش‌های بیولوژیکی حذف مواد آلی در صنعت، مشخص شد با وجود کاربرد فراوان روش‌های بیولوژیکی، توانایی آن‌ها در تصفیه فاضلاب حاوی سود مستعمل، بسیار پایین است [7]. جداسازی ثقلی [8]، انعقاد شیمیایی [8]، اسمز معکوس [8]، انواع فیلترها و میکروفیلترها [9]، شناور سازی با هوای محلول [10]، بیوراکتورهای ممبرانی [11]، جذب با کربن فعال [12]، شناورسازی الکتریکی [12] و غیره از جمله راه حل‌هایی هستند که تاکنون برای تصفیه این نوع فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. بیشتر فرایندهای رایج به دلیل کارایی محدود و اثر بخشی کم، ایجاد لجن زیاد، نیاز به افزودن مواد شیمیایی، پرهزینه بودن، نیاز به پیش تصفیه و راهبری مشکل به عنوان یک روش تصفیه کارآمد برای سود مستعمل نبوده از این رو نیاز به یک فناوری جدید که هم به لحاظ فنی و هم از نظر اقتصادی بهینه و مقرون به صرفه باشد ضروری است [13-15]. یکی از روش‌های پیشنهادی برای تصفیه این نوع فاضلاب، روش انعقاد الکتریکی است.

در دو دهه گذشته فناوری‌های الکتروشیمیایی پیشرفت زیادی برای کاربرد در تصفیه فاضلاب به ویژه برای تصفیه و کاهش آلودگی مواد غیر قابل تجزیه بیولوژیکی داشته‌اند [16]. فرایند انعقاد الکتریکی به عنوان یک روش تصفیه شیمیایی یک روش مقرون به صرفه و مطمئن برای تصفیه و پاکسازی آلاینده‌های نفتی به صورت در محل و با کمترین مواد اضافه کننده برای مدیریت پایدار آب و فاضلاب

حجم فاضلاب استفاده شده در هر آزمایش ۳ لیتر بوده و برای نگهداری الکترودها به منظور ثابت نگهداشتن سطح الکتروده شرکت کننده در فرایند و همچنین قابلیت انجام ساده تر آزمایش ها، در کناره های راکتور از نگهدارنده های الکتروده از همان جنس راکتور با ارتفاع مشخص و شیارهایی در طول راکتور با فاصله مرکز به مرکز ۵ میلی متر و عرض هر شیار به میزان ۳ میلی متر استفاده شد. همچنین در این سیستم برای بهبود اختلاط محلول از یک دستگاه همزن مغناطیسی مدل MP-6003 ساخت MEGATEK کشور تایوان با قابلیت تنظیم سرعت همزن و حرارت دهی و از منبع تغذیه با قابلیت تنظیم میزان شدت جریان تا ۵۰ آمپر و دارای چهار الکتروده (دو آند و دو کاتد) ساخت پژوهشگاه صنعت نفت استفاده شد. برای برقراری دانسیته جریان مورد نظر در هر آزمایش، محل نگهدارنده ها طوری طراحی شده بود که سطح تماس هر الکتروده با فاضلاب به میزان ثابت 10×10 سانتی متر باشد. همچنین از مزیت های این پژوهش می توان به حجم بالای راکتور نسبت به پژوهش های مشابه برای کاهش خطای سیستم اشاره کرد.

جدول ۱. مشخصات فاضلاب استفاده شده در این پژوهش

Parameters	Value
Water weight percentage	89.2%
Sulfide (ppm)	4770
RSH (ppm)*	4890
CL ⁻ (ppm)	22+1
SO ₃ ²⁻ (ppm)	413+16
SO ₄ ²⁻ (ppm)	667+26
S ₂ O ₃ ²⁻ (ppm)	2676+107
PO ₄ ²⁻ (ppm)	108+4
NO ₃ ⁻ (ppm)	10>
NO ₂ ⁻ (ppm)	10>
[SCN] ⁻ (ppm)	19+0.7
(NaOH) OH ⁻ (ppm)	7.8%
COD (ppm)	80000
TDS	188300
pH	13.7

*میزان گوگرد در مرکابتان

Table 1. Characteristics of wastewater that applied in this research

برای اندازه گیری pH محلول فاضلاب پس از افزودن اسید سولفوریک از pH متر پرتابل مدل HQ11D استفاده شد. برای

است. این فناوری دارای مزیت های کلی همچون کارایی بسیار بالا، سازگاری با محیط زیست، ایمنی، انتخاب پذیری، هزینه پایین، اثربخشی و انعطاف پذیری بالا است. علاوه بر موارد مذکور می توان گفت در سیستم های با اساس الکتروشیمیایی، واکنش ها سریع و کنترل شده خواهند بود. Nampoothiri و همکاران در سال ۲۰۱۶ با استفاده از فرایند انعقاد الکتریکی فاضلاب نفتی یک کارگاه تعمیر اتومبیل با غلظت COD از ۵۴۰ تا ۱۶۰۰ mg/L را تصفیه کردند. نتایج نشان داد که در بهینه ترین حالت کارایی حذف COD به میزان ۸۲ درصد است [17]. Merma و همکاران نیز در سال ۲۰۲۰ تاثیر پارامترهای مختلف بر تصفیه به روش انعقاد الکتریکی را برامولسیون آب آغشته به ترکیبات روغنی بررسی کردند. نتایج نشان داد که در برخی از شرایط بهره برداری تا ۱۰۰ درصد کارایی حذف حاصل شده است و بیشترین تاثیر در کارایی حذف را میزان pH محلول و دانسیته جریان داشته است [18].

با توجه به مطالعات محدود صورت گرفته برای تصفیه فاضلاب حاوی سود مستعمل، استفاده از الکترودهای سوراخدار و اثر این کاهش سطح بر کارایی فرایند و بهینه سازی پارامترها تاکنون بررسی نشده است. از این رو در این پژوهش با استفاده از روش انعقاد الکتروشیمیایی و توسط الکترودهای سوراخدار فاضلاب حاوی سود مستعمل تصفیه و شرایط بهینه تعیین شد.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مشخصات فاضلاب

سود مستعمل مورد استفاده در این پژوهش از یکی از پالایشگاه های جنوب کشور تهیه و در محل آزمایشگاه پژوهشگاه صنعت نفت در یک بشکه ۲۰۰ لیتری فلزی به همراه چند گالن ۲۰ لیتری ذخیره شد تا آزمایش های اصلی روی آن انجام شود. مشخصات فاضلاب استفاده در جدول (۱) ارائه شده است.

۲-۲- راکتور

به دلیل مشکلات ناشی از غیر فعال شدن الکتروده، راهبری فرآیند به صورت ناپیوسته انجام شد. شکل (۱) نمای کلی راکتور فرایند انعقاد الکتریکی استفاده شده را نشان می دهد. در این فرایند از یک راکتور از جنس پلکسی گلاس در ابعاد $20 \times 15 \times 20$ سانتی متر استفاده شد.

کاهش یافت برای آزمایش بعدی الکترودهای جدید جایگزین شد.

۱-۳-۲- میزان انحلال الکترود

در تعیین میزان انحلال آند، دو سری آزمایش در شرایط یکسان برای هر جنس الکترود طراحی شد. مقدار تئوریک انحلال بر حسب قانون فارادی مطابق رابطه ۱ محاسبه شد.

$$W = \frac{itM}{nF} \quad \text{رابطه ۱}$$

که در این رابطه W مقدار الکترود حل شده (گرم)، i شدت جریان (آمپر)، t زمان (ثانیه)، M نسبت جرم مولار الکترود مورد نظر، n تعداد الکترون‌ها در واکنش اکسیداسیون/احیا و F ثابت فاراده (96500 C/mol^{-1}) است.

همچنین میزان انحلال عملی با اندازه‌گیری وزنی با ترازوی دیجیتال انجام گرفت.

شکل ۲. الکترودهای آهن و آلومینیوم صاف و سوراخکاری شده



Fig. 2. Perforated and nonperforated iron and aluminum electrodes

۴-۲- طراحی آزمایش

در این پژوهش به بررسی پارامترهای مختلف تاثیرگذار بر تصفیه فاضلاب حاوی سود مستعمل یکی از پالایشگاه‌های کشور با استفاده از فرایند انعقاد الکتریکی پرداخته شده است. برای تعیین حالت بهینه پارامترها نیز از روش طراحی آزمایش به روش RSM و طراحی مربعات مرکزی CCD با سه پارامتر اصلی و ۵ سطح مختلف برای هر پارامتر استفاده شده در پایان با انجام آزمایش‌ها به

اندازه‌گیری COD مقادیر ورودی و خروجی آزمایش‌ها از روش رفلکس باز (Open reflux) مطابق با استاندارد 5220.A صورت پذیرفت [19]. برای اندازه‌گیری حجم فاضلاب استفاده شده از بشر ۱ لیتری استفاده شد.

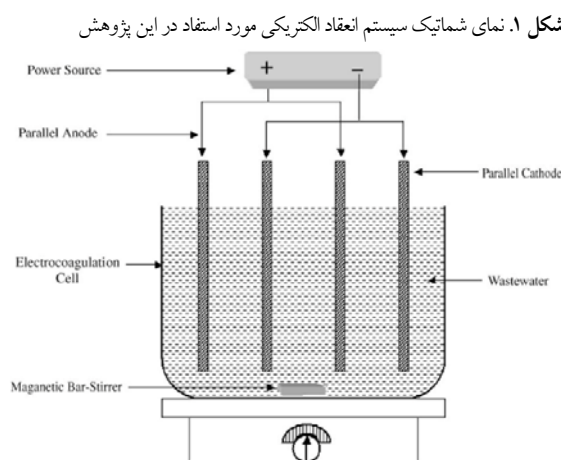


Fig. 1. Schematic diagram of electrocoagulation setup used in this research

۳-۲- الکترود

برای تهیه الکترودهای آهن و آلومینیوم، ورق‌هایی به ضخامت ۲ میلی‌متر تهیه و در ابعاد 10×15 سانتی‌متر برش خورد. همچنین برای آزمایش روی الکترودهای سوراخ‌دار آهن و آلومینیوم (به دلیل امکان سنجی تسهیل حرکت فلوک‌ها و در نهایت تاثیر بر درصد حذف)، روی تعدادی از الکترودها مته کاری به صورت ۵ ردیف در طول و ۵ ردیف در عرض با قطر ۱ سانتی‌متر به گونه‌ای که تمامی سوراخ‌ها در قسمت مورد تماس با فاضلاب قرار گیرند مطابق شکل (۲) صورت گرفت. الکترودهای گرافیتی استفاده شده از نوع EK-20 تولید آلمان با چگالی $1/75$ گرم بر سانتی‌متر مکعب و ابعاد 10×15 سانتی‌متر و ضخامت ۲ میلی‌متر بوده و به صورت برش خورده خریداری شد. همچنین پس از انجام هر آزمایش، سطح الکترودها با فرچه فلزی و شوینده شستشو شد و پس از کاهش ضخامت الکترودها در اثر انحلال در محلول برای آزمایش‌های بعدی، الکترودهای جدید جایگزین شد. لازم به ذکر است که در طول انجام یک آزمایش تعویض الکترود صورت نگرفت و تنها زمانی که سطح الکترود

ایجاد تداخل در تشکیل فلوکها شد. همچنین در طراحی صورت گرفته به روش RSM، حالت طراحی مرکب مرکزی (CCD) انتخاب شد. سطوح تغییرات متغیرها مطابق جدول (۲) بدین صورت است که دانسیته جریان بین ۱۵/۶۲۵ تا ۲۸/۱۲۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، مدت زمان فرایند انعقاد الکتریکی از لحظه شروع آزمایش تا ۱۲۰ دقیقه، pH اولیه بین ۷ الی ۱۱ در نظر گرفته شد. همچنین برای تنظیم pH اولیه از اسیدسولفوریک صنعتی استفاده شد که به طور تقریبی حدود ۳۵ تا ۴۵ میلی لیتر به ازای هر لیتر سود مستعمل (بسته به pH مورد نیاز) مصرف شد. بر اساس این فاکتورها ۲۰ آزمایش برای بهینه سازی فرایند برای ۳ متغیر ذکر شده بدست آمد که برای شاخص جواب از میزان COD خروجی سیستم استفاده شد. همچنین آزمایش های طراحی شده توسط نرم افزار در جدول (۳) قابل مشاهده است.

جدول ۲. مشخصات پارامترهای بررسی شده مطابق طراحی آزمایش

Parameters	Parameters code	Unit	Low axial (-a=-2)	Low factorial (-1)	Axial (0)	High factorial (+1)	High axial (+a=2)
Time	x ₁	min	0	30	60	90	120
pH	x ₂	-	7	8	9	10	11
Current density	x ₃	mA/cm ²	15.625	18.75	21.875	25	28.125

Table 2. Parameter specifications according design of experiments

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر نوع آرایش الکترود

بررسی اثر نوع آرایش الکترود بر کارایی حذف COD سود مستعمل به وسیله فرایند انعقاد الکتریکی در شکل ۳ نشان داده شده است. این آزمایش با شرایط آرایش دو قطبی سری با کد bp-s و تک قطبی سری با کد mp-s و تک قطبی موازی با کد mp-p در دانسیته جریان ۱۸/۷۵ mA/cm² و pH اولیه برابر ۹ انجام پذیرفت. همانطور که مشاهده می شود هر سه چینش عملکرد تقریباً مشابهی داشته و با اختلاف اندکی حالت تک قطبی موازی عملکرد بهتری داشته است (تک قطبی موازی ۵۵٪، تک قطبی سری ۵۳٪ و دو قطبی سری ۵۰٪ حذف COD). در ادامه آزمایش ها با حالت تک قطبی موازی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین در پژوهش صورت گرفته توسط دلنواز و بهرامی در سال ۱۳۹۹ در تصفیه فاضلاب رنگزای

صورت تک متغیره و با استفاده از روش طراح آزمایش، حالت بهینه فرایند تصفیه برای این نوع آلاینده تعیین شده است.

ابتدا تاثیر پارامترهای آرایش الکترودها (در ۳ حالت با ثابت بودن دیگر متغیرها)، جنس الکترودهای آند (آلومینیوم و آهن با ثابت بودن دیگر متغیرها) و استفاده از آند سوراخدار آلومینیوم و آهن به صورت تک متغیر بررسی شد. پس از یافتن حالت بهینه به صورت تک متغیر برای ۳ متغیر کیفی مطرح شده، طراحی آزمایش به منظور بررسی اثر ۳ متغیر دانسیته جریان، مدت زمان فرایند انعقاد و pH اولیه به وسیله نرم افزار طراحی آزمایش Design expert 7.0 صورت پذیرفت. مقادیر اولیه سطوح این متغیرها با توجه به مطالعات منابع و آزمایش های اولیه انتخاب شد. شایان ذکر است که دانسیته جریان در مقادیر کمتر از ۱۵/۶۲۵ بدون تشکیل فلوک و در مقادیر بالاتر از ۲۸/۱۲۵ نیز باعث افزایش تولید حباب های گازی و

جدول ۳. طراحی آزمایش صورت گرفته برای انجام آزمایش ها

Number	Time(min)	pH	Current Density (mA/cm ²)
1	60	7	21.875
2	120	9	21.875
3	90	10	18.75
4	60	9	21.875
5	90	8	25
6	30	10	18.75
7	60	9	28.125
8	30	10	25
9	60	9	21.875
10	90	8	18.75
11	90	10	25
12	0	9	21.875
13	60	9	21.875
14	60	9	21.875
15	60	11	21.875
16	30	8	18.75
17	60	9	21.875
18	30	8	25
19	60	9	21.875
20	60	9	15.625

Table 3 Design of experiments by showing the conditions of each experiment

سولفور در ۶۰ دقیقه را نشان دادند [21]. همچنین در پژوهش صورت گرفته توسط Adhoum و Monser الکترودهای آلومینیوم در حذف COD در شرایط عملکردی مشابه کارایی حذف الکترود آهن و آلومینیوم به ترتیب ۶۰ و ۵۹ درصد حاصل شد [22]. به طور کلی به دلیل عملکرد بهتر الکترودهای آهن در تصفیه این فاضلاب هم از نظر درصد حذف COD و هم مقرون به صرفه تر بودن و تولید حجم لجن کمتر، می توان الکترود آهن را به عنوان انتخاب نهایی برای دیگر آزمایش ها برگزید.

شکل ۴. مقایسه بکار بردن الکترود آهن و آلومینیوم (آرایش الکترودها تک قطبی موازی، دانسیته جریان 18.75 mA/cm^2 ، pH اولیه برابر ۹، فاصله الکترود معادل 2.5 سانتی متر)

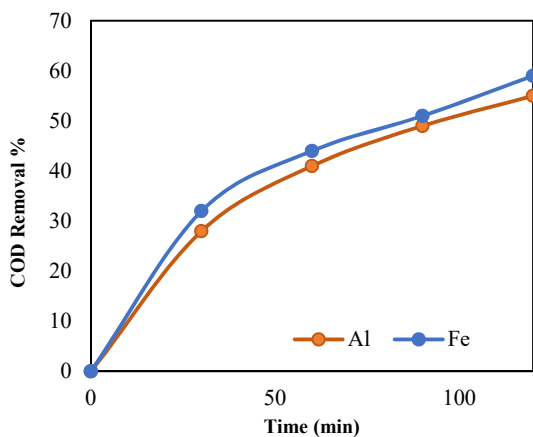


Fig. 4. Comparison of iron and aluminum electrodes (parallel monopolar electrodes arrangement, current density= 18.75 mA/cm^2 , initial pH=9, electrode spacing= 2.5 cm)

۳-۳-۳ اثر سوراخدار کردن الکترود

یکی از عواملی که روی تشکیل فلوک های متشکل از هیدروکسیدهای فلزی و مواد جامد محلول و در نهایت کاهش COD تاثیر بالایی دارند، میزان و سرعت برخورد ذرات با یکدیگر بوده که هر چه مقدار برخوردها بیشتر باشد (در صورتی که باعث شکستن فلوک ها نشود) منجر به تشکیل فلوک های بزرگتری می شود و عملکرد سیستم را بهبود می بخشد. این مسئله در این سیستم با کمک استفاده از همزن مغناطیسی که باعث ایجاد جریان در محلول می شد دیده شد اما به دلیل لزوم حفظ سرعت پایین همزن به دلیل نشکستن فلوک ها، بهبود

راکتیو آبی ۱۹، حالت تک قطبی سری در ۱۵ دقیقه اول آزمایش عملکرد بهتری داشته ولی در انتها هر سه آرایش الکترود تقریباً کارایی برابری داشتند [20].

شکل ۳. مقایسه آثار مختلف آرایش الکترودها بر کارایی حذف COD (دانسیته جریان 18.75 mA/cm^2 ، pH برابر ۹ و فاصله الکترودها 2.5 سانتی متر)

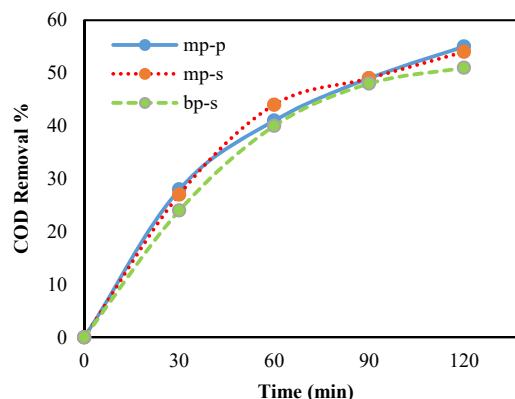


Fig. 3. Comparison of different types of electrodes arrangement in terms of COD removal percentage (current density= 18.75 mA/cm^2 , pH=9 and electrodes distance = 2.5 cm)

۳-۲-۳ اثر جنس الکترود

بررسی اثر جنس الکترودهای آهن و آلومینیوم بر کارایی حذف COD سود مستعمل به وسیله فرایند انعقاد الکتریکی در شکل (۴) نشان داده شده است. این آزمایش در شرایط آرایش الکترودها به صورت تک قطبی موازی، دانسیته جریان 18.75 mA/cm^2 ، pH اولیه برابر ۹، فاصله الکترود برابر 2.5 سانتی متر و تنها جنس الکترود بین آلومینیوم و آهن به عنوان متغیر در نظر گرفته شده و آزمایش به صورت تک پارامتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بیانگر این موضوع می باشد که کارایی حذف COD در صورتی که از الکترود آهن استفاده شود به میزان ۵۹ درصد، که اندکی بیشتر از کارایی حذف ۵۵٪ برای الکترودهای آلومینیوم است. نکته قابل توجه این است که تولید لجن در صورت استفاده از الکترود آلومینیوم بسیار بیشتر بوده و از نظر اقتصادی نیز الکترود آهن مقرون به صرفه تر خواهد بود. نتایج بدست آمده در این قسمت مشابه با نتایج بدست آمده توسط Ben Hariz و همکاران که روی حذف سولفور از سود مستعمل پالایشگاهی کار می کردند بود. در آن پژوهش الکترودهای آلومینیوم ۵۸٪ و الکترودهای آهن ۸۴٪ حذف

قطبی موازی در مقایسه با شرایط تثویریک برای مدت زمان ۲ ساعت در نظر گرفته شدند.

همان گونه که در شکل (۶) مشاهده می شود، اختلاف مقادیر تثویریکی و عملی در الکترودهای آهن کم و در آلومینیوم بیشتر است. دلیل این موضوع این است که در فرایند انعقاد الکتریکی با الکترود آند آلومینیوم میزان تولید لجن به صورت کف بسیار بالا بوده و به همین دلیل سطح فاضلاب در راکتور پایین آمده و سطح درگیر بین الکترود و فاضلاب کاهش می یابد که در پی آن کاهش انحلال آند را در پی دارد. همچنین در مجموع میزان انحلال الکترودهای آهن چه به صورت تثویریک و چه عملی بیشتر از الکترودهای آلومینیوم است هرچند در این آزمایش ها تعویض الکترود در طول انجام یک آزمایش صورت نگرفت اما همین عامل باعث نیاز تعویض الکترود در فواصل زمانی کوتاه در سیستم، در حالت استفاده از الکترود آهن می شود. این پدیده باعث می شود در زمینه سهولت بهره برداری و مصرف الکترود، آلومینیوم وضعیت بهتری داشته باشد اما هزینه هر الکترود آلومینیوم حدود شش برابر هر الکترود آهن است. نرخ انحلال با توجه به شدت جریان ۱۸ آمپر به ترتیب برای آلومینیوم و آهن به میزان $5/14 \text{ (}\mu\text{g/cm}^2\text{)/s}$ و $12/2 \text{ (}\mu\text{g/cm}^2\text{)/s}$ بدست آمد. در پژوهش صورت گرفته توسط Fekete و همکاران، نرخ انحلال آلومینیوم برای شدت جریان ۱ آمپر برابر با $(\mu\text{g/cm}^2\text{)/s}$ $0/37$ بدست آمد. با انجام محاسبات تبدیل بر حسب قانون فارادی، نرخ انحلال آلومینیوم در تحقیق Fekete برای شدت جریان برابر با شدت جریان سیستم این پژوهش (۱۸ آمپر) به میزان $6/6 \text{ (}\mu\text{g/cm}^2\text{)/s}$ تعیین شد که با نتایج این پژوهش همخوانی دارد [23].

برخورد ذرات محدود می شود. با توجه به ماهیت چگونگی تشکیل فلوک ها راه دیگری که می تواند چنین اثری داشته و برخورد ها را افزایش دهد، ایجاد مسیر حرکتی از داخل الکترود ها برای محلول است که بوسیله ایجاد سوراخ روی الکترود ها امکان پذیر می شود. شکل (۵) نشان دهنده مقایسه میان الکترود های سوراخ دار و بدون سوراخ است. با توجه به نتایج بدست آمده مشخص است که در دقایق ابتدایی فرایند به دلیل باز بودن سوراخ ها و تردد بهتر و برخورد بیشتر فلوک ها و یونها، درصد حذف COD بالاتری از سود مستعمل روی می دهد، اما با گذشت زمان به دلیل تشکیل رسوب روی آندها سوراخ ها بسته شده و از کارایی سیستم کاسته می شود.

شکل ۵. مقایسه عملکرد الکترود های عادی و سوراخ دار الف- الکترود های آهن ب-

الکترود های آلومینیوم

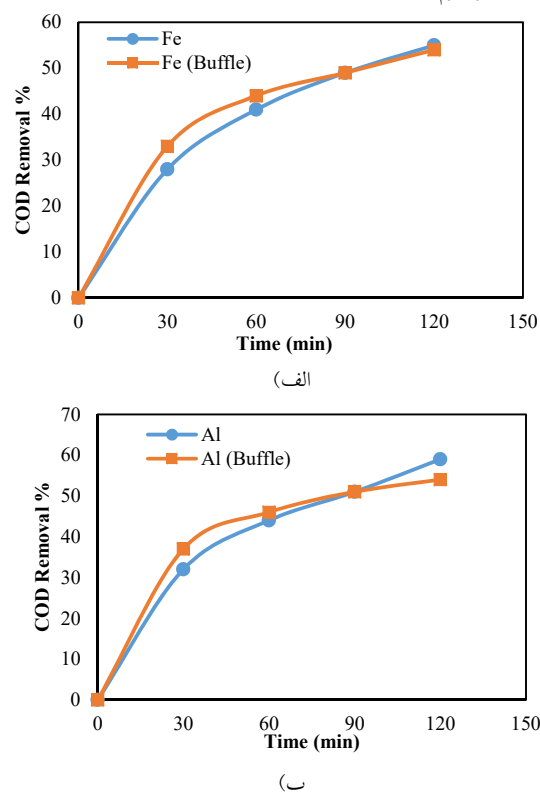


Fig. 5. Comparison of normal and perforated electrode performance on COD reduction rate a) iron electrodes b) aluminum electrodes

۳-۴- میزان انحلال آند

برای تعیین میزان انحلال آند، دو سری آزمایش در شرایط یکسان با دانسیته جریان انجام شد. این آزمایش ها به منظور تعیین شرایط بهینه انحلال آندهای اصلی و قربانی با آرایش تک

مقایسه آن با درصد حذف پیش بینی شده توسط مدل ارائه شده است.

معادله نهایی برای حذف COD سود مستعمل پالایشگاهی به روش انعقاد الکتریکی مطابق رابطه ۲ بیان می‌شود:

$$\text{COD removal \%} = 56/72 + 18/14 x_1 - 2/39 x_2 + 5/64 x_3 + 1/98 x_1 x_2 - 0/47 x_1 x_3 - 2/02 x_2 x_3 - 3/70 x_1^2 + 0/80 x_2^2 + 1/80 x_3^2 \quad (\text{رابطه ۲})$$

بر اساس طراحی آزمایش انجام شده در نرم افزار و پاسخ سطحی آن در شرایط آزمایشگاهی شرایط بهینه برای سیستم به شرح جدول (۶) است که در این شرایط میزان کارایی پیش‌بینی شده توسط مدل حذف COD برای شرایط بهینه با اطمینان آماری ۹۵٪ برابر ۸۸/۹٪ و در شرایط آزمایشگاهی به میزان ۸۵٪ به دست آمد.

جدول ۵ طراحی مکعب مرکزی با استفاده از مقادیر کد شده و پاسخ سطحی آن

Number	x ₁	x ₂	x ₃	Experimental COD removal (%)	Predicted by model (%)
1	-1	-1	-1	38.9	33.7
2	1	-1	-1	64.1	67.0
3	-1	1	-1	33.1	29.0
4	1	1	-1	73.7	70.2
5	-1	-1	1	49.1	50.0
6	1	-1	1	79.9	81.4
7	-1	1	1	42.7	37.2
8	1	1	1	73.8	76.5
9	-2	0	0	0.0	5.6
10	2	0	0	81.3	78.2
11	0	-2	0	66.0	64.7
12	0	2	0	51.3	55.1
13	0	0	-2	49.0	52.6
14	0	0	2	76.3	75.2
15	0	0	0	54.0	56.7
16	0	0	0	57.0	56.7
17	0	0	0	58.9	56.7
18	0	0	0	59.2	56.7
19	0	0	0	54.9	56.7
20	0	0	0	53.5	56.7

Table 5. Central Composite design using encoded values and its surface response

نمودارهای رویه‌ای پاسخ سطح برای نشان دادن اندرکنش متغیرها و تاثیر آن‌ها بر درصد حذف COD در شکل (۷) ارائه شده است. همان‌گونه که در این شکل نشان داده شده است، مشخص است که pH سیستم اهمیت بسیار بالایی در کارایی حذف COD سود مستعمل دارد. همچنین به صورت کلی با افزایش دانسیته جریان، کارایی جریان افزایش پیدا می‌کند که

شکل ۶ بررسی میزان انحلال آندهای آهن و آلومینیوم در فرایند انعقاد الکتریکی در شرایط بهینه که الکترود میانی و کناری به ترتیب تحت عنوان Operational 1 و Operational 2 آورده شد

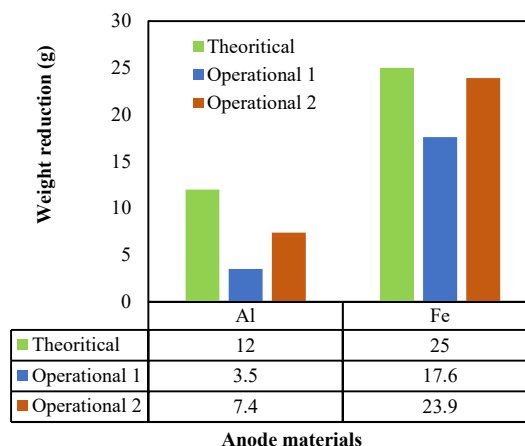


Fig. 6. Investigation of dissolution rate of iron and aluminum anodes in EC process in optimal conditions where the middle and side electrodes were referred to as operational 1 and operational 2, respectively

۵-۳- بهینه‌سازی فرایند

با توجه به آنالیز واریانس (ANOVA) صورت گرفته توسط نرم افزار برای محاسبه پارامترهای اصلی آماری برای مدل‌سازی و آنالیز سیستم، برهمکنش آن‌ها و مقادیر p-value و F-value که نتایج آن در جدول (۴) ارائه شده است ملاحظه می‌شود که برای حذف آلاینده آلی سود مستعمل پالایشگاهی به روش انعقاد الکتریکی، مدل به صورت درجه ۲ با ضریب اطمینان ۹۵ درصد بهترین مدل برای برازش نتایج آزمایشگاهی و نرم افزاری است.

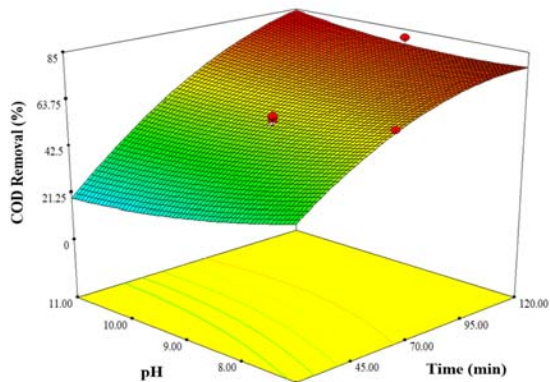
جدول ۴. نتایج آماری تحلیل واریانس

Source	Mean squares	F-Value	p-value
Model	720	34.6	0.0001>
x ₁	5264.33	252.6	0.0001>
x ₂	91.20	4.4	0.0629
x ₃	508.50	24.4	0.0006
x ₁ x ₂	31.21	1.5	0.2491
x ₁ x ₃	1.81	0.1	0.7745
x ₂ x ₃	32.80	1.6	0.2381
x ₁ ²	344.87	16.5	0.0023
x ₂ ²	16.01	0.8	0.4014
x ₃ ²	81.27	3.9	0.0765
Lack of Fit	35.23	5.8	0.0384

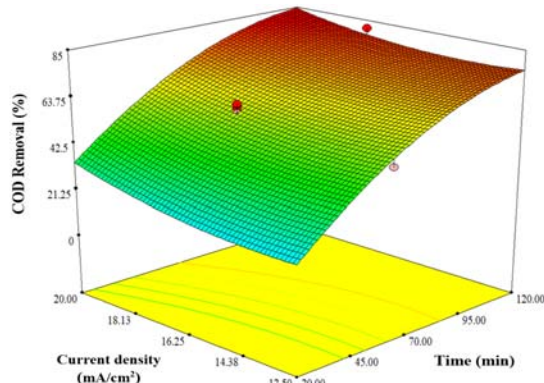
Table 4. ANOVA statistical results

در جدول (۵) مقدار پاسخ سطحی به شکل کارایی حذف COD با توجه به پارامترهای اصلی در شرایط آزمایشگاهی و

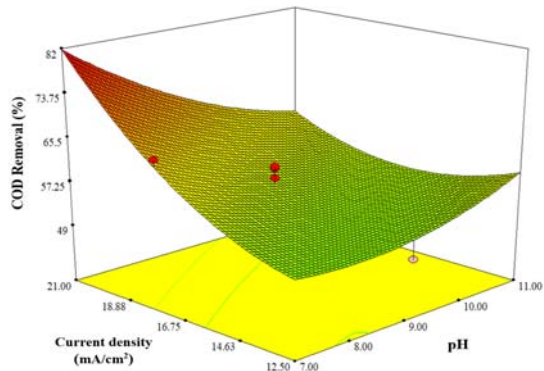
شکل ۷. نتایج رویه پاسخ سطح برای نشان دادن اندرکنش متغیرها و تاثیر آن بر کارایی حذف COD (الف) تاثیر اندرکنش متغیرهای زمان ماند و pH (ب) تاثیر اندرکنش متغیرهای زمان ماند و شدت جریان و ج) تاثیر اندرکنش متغیرهای شدت جریان و pH



(الف)



(ب)



ج

Fig. 7. Surface response procedure diagrams to illustrate the interactions of the two parameters and their effect on COD removal rate a) in terms of time (min) and pH b) time and intensity (c) intensity and pH

۵- تشکر و قدردانی

بدین وسیله از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه خوارزمی برای پشتیبانی در انجام این پژوهش صمیمانه تشکر می‌نمایم.

این موضوع بیانگر آن است که دانسیته‌های جریان استفاده شده در پژوهش، بیشتر از مقدار بهینه نیست. چراکه در صورت بیشتر شدن از مقدار بهینه، شیب صعودی درصد حذف تقریباً افقی می‌شود. در ارتباط با متغیر زمان می‌توان گفت تا حدود ۱۰۰ دقیقه، کارایی حذف با شیب بیشتری بالا رفته اما پس از آن با وجود درصد حذف صعودی، شیب نمودارها کاهش پیدا می‌کند.

جدول ۶ مقادیر پارامترها در حالت بهینه و مقایسه مقدار مدل با مقدار آزمایشگاهی

Time (min)	Current density (mA/cm ²)	pH	COD removal by model	COD removal in actual
116	25	8	88.86	85.1

Table 6. Parameter values in optimal state and comparison of model value with laboratory value

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش حذف COD از سود مستعمل پالایشگاهی به صورت ناپیوسته و تک قطبی با استفاده از فرایند انعقاد الکتریکی بررسی شد. پارامترهای آرایش الکترود، اثر pH اولیه، میزان انحلال آند، استفاده از الکترود آند سوراخ دار، دانسیته جریان اعمالی، مدت زمان الکترولیز، اثر جنس الکترود مورد ارزیابی قرار گرفتند. با توجه به نتایج حاصل شده، سیستم تک قطبی موازی به عنوان بهترین آرایش الکترودی با توجه به کارایی حذف تعیین شد. استفاده از الکترود آهن به دلیل درصد حذف بالاتر و بهره‌وری اقتصادی بهتر، برتری نسبی نسبت به الکترود آلومینیوم داشت. pH اولیه معادل ۸، دانسیته جریان ۲۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و مدت زمان الکترولیز ۱۱۶ دقیقه به عنوان متغیرهای بهینه برای این سیستم و این نوع آلاینده تعیین شد. استفاده از الکترودهای سوراخدار در دقایق اولیه سرعت حذف بالاتری نشان داد اما در مجموع به دلیل تشکیل رسوب روی الکترودهای آند پس از مدتی از کارایی آن کاسته شد. در مجموع می‌توان گفت استفاده از این سیستم تصفیه برای کاهش بار آلی فاضلاب سخت تجزیه پذیر سود مستعمل نفتنیک موفقیت آمیز بوده و به عنوان سیستم پیش تصفیه کارکرد مناسبی از خود نشان خواهد داد.

۶- اعلام تعارض منافع

نویسنده (نویسندگان) اعلام می کنند که هیچ نوع تعارض منافع وجود ندارد.

۷- منابع و مراجع

- [10] . Al-Shamrani, A.A., A. James, and H. Xiao, *Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation*. Water Research, 2002. **36**(6): p. 1503-1512.
- [11] . Scholz, W. and W. Fuchs, *Treatment of oil contaminated wastewater in a membrane bioreactor*. Water Research, 2000. **34**(14): p. 3621-3629.
- [12] . Ho, C.C. and C.Y. Chan, *The application of lead dioxide-coated titanium anode in the electroflotation of palm oil mill effluent*. Water Research, 1986. **20**(12): p. 1523-1527.
- [13] . Lai, C.L. and S.H. Lin, *Treatment of chemical mechanical polishing wastewater by electrocoagulation: system performances and sludge settling characteristics*. Chemosphere, 2004. **54**(3): p. 235-242.
- [14] . Yang, C.-L., *Electrochemical coagulation for oily water demulsification*. Separation and Purification Technology, 2007. **54**(3): p. 388-395.
- [15] Xu, X. and X. Zhu, *Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process*. Chemosphere, 2004. **56**(10): p. 889-894.
- [16] . Pikaar, I., et al., *Electrochemical Abatement of Hydrogen Sulfide from Waste Streams*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2015. **45**: p. 1555-1578.
- [17] Harinarayanan Nampoothiri, M.G., A.M. Manilal, and P.A. Soloman, *Control of Electrocoagulation Batch Reactor for Oil removal from Automobile Garage Wastewater*. Procedia Technology, 2016. **24**: p. 603-610.
- [18] . Merma, A.G., et al., *Treatment of oily wastewater from mining industry using electrocoagulation: Fundamentals and process optimization*. Journal of Materials Research and Technology, 2020. **9**(6): p. 15164-15176.
- [19] . SMWW, 5220 *CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD) (2017)*, in *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*. 2017.
- [20] . Delnavaz, M. and D. Bahrami, *Application of electrochemical coagulation process with iron and aluminum modified by zinc oxide oil in water dispersion*. Water Research, 1999. **33**(17): p. 3587-3594.
- [1] Sahu, O., et al., *Treatment of wastewater from sugarcane process industry by electrochemical and chemical process: Aluminum (metal and salt)*. Journal of Water Process Engineering, 2017. **17**: p. 50-62.
- [2] Fox, C., et al., *A preliminary spatial assessment of risk: Marine birds and chronic oil pollution on Canada's Pacific coast*. Science of The Total Environment, 2016. **573**: p. 799-809.
- [3] Chen, L., et al., *A study on the fabrication of porous PVDF membranes by in-situ elimination and their applications in separating oil/water mixtures and nano-emulsions*. Journal of Membrane Science, 2016. **520**: p. 760-768.
- [4] Hu, H., et al., *Optimization and Exergy Analysis of Natural Gas Liquid Recovery Processes for the Maximization of Plant Profits*. Chemical Engineering & Technology, 2018. **42**: p. 182-195.
- [5] Alipour, Z. and A. Azari, *COD removal from industrial spent caustic wastewater: A review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. **8**(3): p. 103678.
- [6] Ntagia, E., et al., *Electrochemical treatment of industrial sulfidic spent caustic streams for sulfide removal and caustic recovery*. Journal of Hazardous Materials, 2020. **388**: p. 121770.
- [7] Delnavaz, M., B. Ayati, and H. Ganjidoust, *Prediction of moving bed biofilm reactor (MBBR) performance for the treatment of aniline using artificial neural networks (ANN)*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **179**(1): p. 769-775.
- [8] Reed, B.E., et al., *Treatment of Oily Wastes Using High-Shear Rotary Ultrafiltration*. Journal of Environmental Engineering, 1997. **123**(12): p. 1234-1242.
- [9] Cumming, I.W., R.G. Holdich, and I.D. Smith, *The rejection of oil using an asymmetric metal microfilter to separate an*

- nanoparticles by cyclic voltammetry in removal of reactive blue 19 dye*. Sharif Journal of Civil Engineering, 2021.
- [21] Ben Hariz, I., et al., *Treatment of petroleum refinery sulfidic spent caustic wastes by electrocoagulation*. Separation and Purification Technology, 2013. **107**: p. 150-157.
- [22] Adhoum, N. and L. Monser, *Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2004. **43**(10): p. 1281-1287.
- [23] Fekete, É., et al., *Electrochemical dissolution of aluminium in electrocoagulation experiments*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2016. **20**: p. 3107-3114.

Treatment of oil refinery wastewater containing spent caustic soda using electrocoagulation method

Amirhosein Sadeghi , Mohammad Delnavaz, Karim Ghasemipanah, Maryam Hosseini Aliabadi

1-MSc MSc Student in Civil-Environmental Engineering, Kharazmi University

2-Ph.D 1. Kharazmi University, Faculty of Engineering, Civil Engineering Department

3-PhD Assistant professor and head of water and wastewater treatment and reuse, Research Institute of Petroleum Industry

4- PhD Assistant professor, Research Institute of Petroleum Industry

Abstract

A vital stage in oil refining is elimination of hydrogen sulfide, which is done by means of sodium hydroxide solution in petrochemical industries, leaving a spent caustic soda (NaOH solution) as the product. In the process, hazardous gases react with sodium hydroxide and hydrogen sulfide solutions and Thiol compounds to form a rich brown to nearly black effluent demonstrating the fragrant toxic components such as methanethiol, enzene, toluene and phenol. Despite all these odorous noxious organosulfur compounds, spent caustic soda leads to environmental problems due to its alkalinity ($\text{pH} > 12$), salinity (5-12 wt.%) and high sulfide content (1-4 wt.%). Spent NaOH was registered as industrial dangerous waste in resource conservation and recovery act law. Inefficient and inappropriate management in spent NaOH treatment and disposal causes stability challenges, reduction in energy resources and water security attenuation. Techniques for spent caustics treatment have been neutralization with acid, wet air oxidation, combination of neutralization and Fenton (i.e. electro-Fenton), biologic treatment and ignition each of which would face some limitations. In recent decades, electrocoagulation (EC) has engrossed much attention as an Environmental-friendly and effective process. In addition, the EC process is a potential suitable way for treatment of wastewater with a view to costs and environment. Furthermore, EC offers further advantages as simple operation facilities, small occupying area, dispensability of chemical additives and short treatment time. EC often consists of anodes and DC cathodes a part of which are immersed in wastewater container. Shape, number and configuration of electrodes may be different but rectangular types are preferred. The widespread anodes are iron and aluminum based for their availability, reasonable cost and harmless media. In electrocoagulation, electrolysis takes place to dissolve metal anode (sacrificial electrode) in wastewater. Metal ion flow from sacrificial electrode as coagulant surrounds wastewater particles. After release of Al^{3+} and Fe^{2+} , the ions react with hydroxide groups and metal hydroxides turn to insoluble agglomerates able to trap contaminants and increase particle size by complexation of electrostatic attraction. In addition, hydrogen gas produced in cathode, allows agglomerates to float on surface. The object of this study is electrochemical evaluation of COD removal from refinery wastewater, specifically refinery spent caustic, using iron and aluminium (anode) and graphite (cathode) electrodes. Therefore, the effect of key variables including electrode arrangement (bipolar-serie, monopolar-serie and monopolar-parallel), anode electrode material (iron and aluminium), using pierced anode electrode and cathode graphitem initial pH (7-11), electrolysis time (0 to 120 minute), current density (15.6 to 28.125 mA/cm^2) was evaluated. The three parameters of current density, electrolysis time and initial pH has been modeled with design expert software with response surface method (RSM) and central composite design (CCD). Impact of other variables has been investigated with single parameter method. According to the results, the optimum conditions including, parallel mono-polar electrode arrangement, aluminium electrode has been achieved. In designing experiments in accordance with the model provided by the software, quadratic analysis design with $R^2=0.96$ had a high accuracy in designing the experiment. According to the model analysis and laboratory work, optimum electrolysis time was 116 min, current density was 25 mA/cm^2 and initial $\text{pH}=8$ reached COD removal percentage of 85.1% in vitro and 88.9% for model.

Keywords: Electrochemical treatment, Electrocoagulation, Oil wastewater, Design of experiment, Spent caustic