

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

مهدیه کرامتی<sup>۱</sup>، بیتا آیتی<sup>۲\*</sup>

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 الکتروود افقی، غلظت COD اولیه، دانسیته جریان الکتریکی، pH و غلظت NaCl به ترتیب در محدوده‌های ۲۳/۳۶ الی ۷۸/۳۶ cm<sup>2</sup>، ۱۰۰ الی ۲۰۰ mg/L، ۲ الی ۳۰ mA/cm<sup>2</sup>، ۱۱ الی ۰/۳ الی ۲ g/L به روش تک‌فاکتوریل مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه فرایند انعقاد الکتریکی با سطح الکتروود ۲۳/۳۶ cm<sup>2</sup>، غلظت ورودی ۹۰۰ mg/L، دانسیته جریان الکتریکی ۲۰ mA/cm<sup>2</sup>، pH برابر با 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<sub>Rem</sub> و میزان انحلال آند فولادی ۰/۴ kg Fe/kg COD<sub>Rem</sub> به دست آمد.

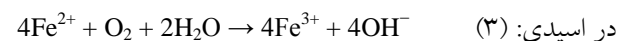
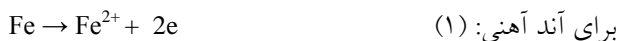
واژگان کلیدی: الکتروشیمی، pH، سطح الکتروود، شدت جریان، COD.

## 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

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 ختنی‌سازی بار الکتریکی آلاینده‌ها و حذف آن‌ها است [14]. واکنش‌های شیمیایی انجام شده در سلول انعقاد الکتریکی مطابق روابط (۱ تا ۵) انجام می‌گیرد [15]:



یون‌های  $\text{Fe}^{2+}$  یا  $\text{Fe}^{3+}$  با آب و یون‌های هیدروکسید ترکیب شده و هیدروکسید و پلی‌هیدروکسیدهای مختلفی تشکیل می‌دهند. در مورد آهن گونه‌هایی مانند  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ،  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ،  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ،  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ،  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ،  $\text{FeO}(\text{OH})$  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

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]، فتون [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

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

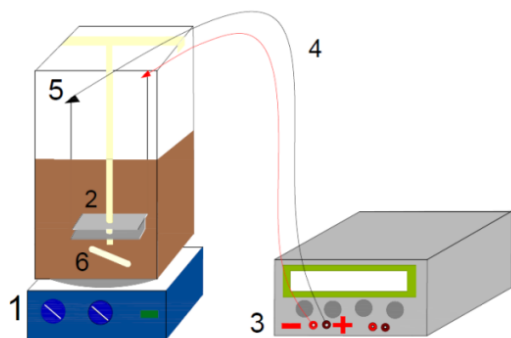
تک فاکتوریل<sup>۱</sup> و طراحی آزمایش با در نظر گرفتن سه پارامتر مهم راندمان حذف، انحلال الکتروود و مصرف انرژی انجام شد. هدف از این پژوهش بررسی قابلیت فرایند الکتروشیمیایی برای حذف هیدروکربن‌های نفتی برای اقدامی مؤثر برای بهبود وضعیت زیست‌محیطی کشور است. بررسی اثر سطح الکتروود، قرارگیری الکتروودها به 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 ۱۳ mA/cm<sup>2</sup> حاصل شد [18].

El-Ashtoukhy و همکاران (۲۰۱۳) برای حذف ترکیبات فنلی فاضلاب‌های پالایشگاهی از سیستم انعقاد الکتريکی با راکتور بستر ثابت استفاده کردند. بیشترین راندمان حذف ترکیبات فنلی با غلظت اولیه ۴۰ mg/L در دانسیته جریان ۸/۵۹ mA/cm<sup>2</sup>، pH برابر با ۷، غلظت نمک NaCl ۱ g/L رخ داد. برای تصفیه فاضلاب واقعی با غلظت فنل اولیه ۳ mg/L پس از مدت زمان ۲ ساعت راندمان حذف ۱۰۰ درصد مشاهده شد و مقدار COD نیز از ۱۰۰ به ۲۵ mg/L کاهش یافت [19]. Hariz و همکاران (۲۰۱۳) در تصفیه فاضلاب سولفیدی پالایشگاه نفت با استفاده از الکتروود به ابعاد ۵×۱۰ cm در دانسیته جریان ۲۱ mA/cm<sup>2</sup>، pH برابر با ۹ و هدایت الکتريکی ۱۲۶ mS/cm در مدت زمان ۳۰ دقیقه و غلظت COD برابر با ۷۲۴۵۰ 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 الکتريکی استفاده کردند. سلول الکتروشیمیایی با ابعاد ۱۲×۱۲×۱۵ cm بوده که در آن الکتروود کاتدی از جنس فولاد زنگ‌نزن با ابعاد ۹×۹ cm و الکتروودهای آنودی آلومینیومی مش-بندی شده با ابعاد ۹×۹ cm و سطح مؤثر ۱۱۵/۲ cm<sup>2</sup> به صورت افقی تعبیه شدند. فاصله کاتد و آنود ۲/۵ سانتی‌متر در نظر گرفته شد. پساب سنتزی ترکیبی از ۷۰ درصد آب، ۳۰ درصد گازوئیل و ۳ درصد حجم گازوئیل اولوسیونفایر (تویین ۸۰) بود. پژوهشگران مشاهده کردند در دانسیته جریان ۰/۱۳ A/cm<sup>2</sup>، pH برابر با ۷، استفاده از الکتروود آنود و غلظت نمک سدیم کلرید ۷ g/L در مدت زمان ۴۵ دقیقه غلظت COD برابر با ۵۰۰۰ mg/L، بطور کامل حذف شد [21].

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

<sup>1</sup> 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<sub>14</sub>-C<sub>35</sub> 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 دکانتور نگهداری می‌شد تا ترکیبات روغنی و حل‌نشده نفتی از محلول ورودی به سیستم‌ها جدا شود. به ازای غلظت‌های مختلف COD حدود ۵۰ 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 <sup>2</sup>	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 <sup>2</sup>	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 الکتروسیته 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 الکتروود 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<sub>0</sub> 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 الکتریسیته 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 ۵۵/۸۴ g/mol، F ثابت فارادی برابر ۹۶۴۸۵ C/mol و z ظرفیت فلز (Fe=۲) است [23]:

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

تولیدی در زیر سطح الکتروود 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 الکتروود  
(pH=۸/۵, I= ۱ A, COD=۴۰۰ mg/L, [NaCl]=۰/۵ g/L)

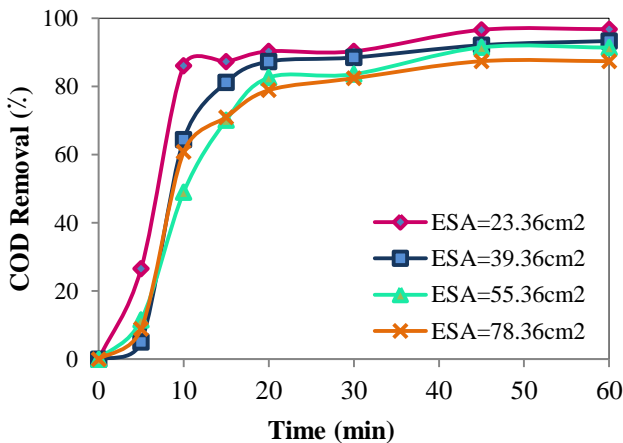


Fig. 2. COD removal efficiency at different electrode surface area

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

### ۲-۳ 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  $2500 \text{ mg/L}$  به ترتیب برابر با  $87/3$ ،  $93/9$ ،  $91/6$  و  $73/1$  درصد به دست آمد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت از ۱۰۰ به  $2500 \text{ mg/L}$  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 (شماره 5220D) مطابق کتاب استاندارد آزمایش‌ها آب و فاضلاب [30]، متر EC، متر Metrohm مدل MI 805، منبع تغذیه Megatek مدل PM-3005D، همزن مغناطیسی مدل Ika-RH-Basic2، سانتریفوژ ۸ شاخه Sigma، آون ۵۵ لیتری استیل دیجیتال 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 الکتروود، 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 الکتروودها

به منظور تعیین سطح بهینه الکتروودها، 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 الکتروود کاهش می‌یابد. راندمان حذف COD برای سطوح الکتروود  $23/36$ ،  $39/36$ ،  $55/36$  و  $78/36 \text{ cm}^2$  در مدت زمان ۱۵ دقیقه به ترتیب برابر با  $87/3$ ،  $91/2$ ،  $90/1$  و  $71$  درصد بوده و پس از اتمام آزمایش‌ها در ۶۰ دقیقه برابر با  $96/8$ ،  $93/3$ ،  $91/4$ ،  $87/4$  درصد است. کاهش راندمان و سرعت حذف نسبت به زمان با افزایش سطح الکتروود می‌تواند به این دلیل باشد که حباب‌های

به ميزان بالاي ۸۷ درصد رسيد. همان‌گونه كه ملاحظه مي‌شود، راندمان حذف COD در pH برابر ۸/۵ كه pH طبيعي فاضلاب است، مناسب بوده و نيازي براي افزودن مواد براي تنظيم آن نيسٲ. pH فاضلاب به دليل تاثير روي هدايت الكتريكي محلول، انحلال الكترود، گونه‌هاي هيدروكسيد توليد شده و پتانسيل زتاي ذرات كلونيدى، نقش بسيار مهمي در فرايندهاي انعقاد شيميايي و الكتروشيميايي دارد. در محيط‌هاي مختلف اسيدى، قليايي و خنثي كاتيون‌ها و هيدروكسيدهاي مختلفي براي ناپايدارسازي ذرات شكل مي‌گيرد و از اين رو سازوكار انعقاد وابسته به pH محيط است [31]. آند آهنى در محلول به شكل كاتيون دو يا سه ظرفيتي حل شده و بسته به pH محيط و پتانسيل سلول به صورت تركيبات آهن نامحلول، هيدروليز مي‌شود. نتايج پژوهشگران مختلف در ارتباط با سازوكار انحلال الكتروشيميايي آندهاي آهنى متناقض بوده و تاكنون نتايج تجربى درستي براي گونه‌هاي تشكيل شده آهن در طول فرايند الكتروكواگولاسيون وجود ندارد.

نتايج يافته‌هاي Lakshmanan و همكاران (۲۰۰۹) حاكي از آن است كه در اثر الكتروليز آهن، تشكيل شده و سپس اين يون در اثر اكسيداسيون در حضور اكسيژن محلول و pH مناسب به فرم  $Fe^{3+}$  تبديل شده و در نهايت به گونه‌هاي مونومري نامحلول  $Fe(OH)_3(s)/FeOOH(s)$  هيدروليز مي‌شود. در pH‌هاي نسبتا پايين (۷/۵-۶/۵) نرخ اكسيداسيون  $Fe^{2+}$  و هيدروليز به كندى صورت مي‌گيرد كه منجر به افزايش pH محلول و تشكيل مخلوطي از يون‌هاي فروس محلول و  $Fe(OH)_3(s)/FeOOH(s)$  نامحلول مي‌شود [32]. در pH قليايي (تقريباً ۸/۵) اكسيداسيون كامل يون‌هاي فروس رخ داده و ديگر مطالعات نشان داده كه فقط در pH بالاي ۵ يون‌هاي فروس به يون‌هاي فريك اكسيد مي‌شوند. در حالي‌كه اكسيداسيون كامل فقط در محدوده pH ۸ تا ۹ رخ مي‌دهد. از اين رو مناسب آند آهنى در طول فرايند ۵ تا ۹ و pH اوليه مناسب براي اطمينان از اكسيداسيون كامل يون‌هاي فروس كه به دليل حلاليت بالا، خاصيت انعقادي ضعيف داشته و قابليت جذب آلاينده ندارند، در محدوده ۸ تا ۹ است. همچنين در pH‌هاي خيلى بالا يون‌هاي  $Fe(OH)_4$  تشكيل مي‌شوند كه

منعقدكننده هيدروكسيد فلزي توليدى نسبت به زمان ثابت است و به تبع آن براي انعقاد و لخته سازي مقدار بيشتر مولكول‌هاي آلاينده در غلظت‌هاي بالاتر، كافي نيسٲ [27]. به دليل راندمان حذف بالا غلظت COD اوليه ۹۰۰ mg/L با حذف ۹۴ درصد COD در طول ۶۰ دقيقه به عنوان غلظت اوليه بهينه انتخاب شد.

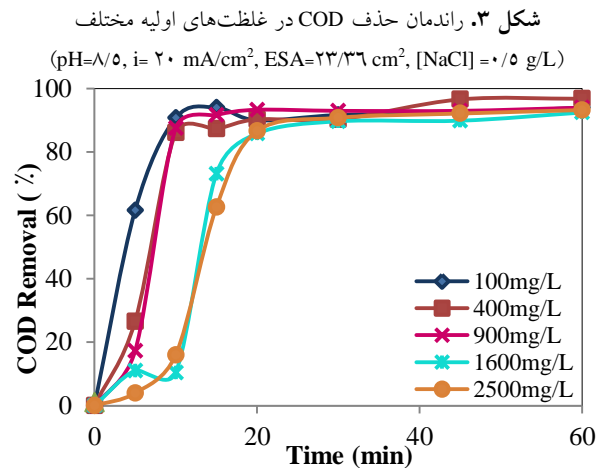


Fig. 3. COD removal efficiency at different initial COD concentration

### ۳-۳ تعيين pH اوليه بهينه

در بررسى تاثير pH‌هاي مختلف راندمان حذف COD پس از گذشت ۶۰ دقيقه در pH‌هاي برابر با ۳، ۵، ۸/۵ و ۱۱ به ترتيب برابر ۷۸/۸، ۹۱/۲، ۹۴ و ۸۴/۵ درصد به دست آمد.

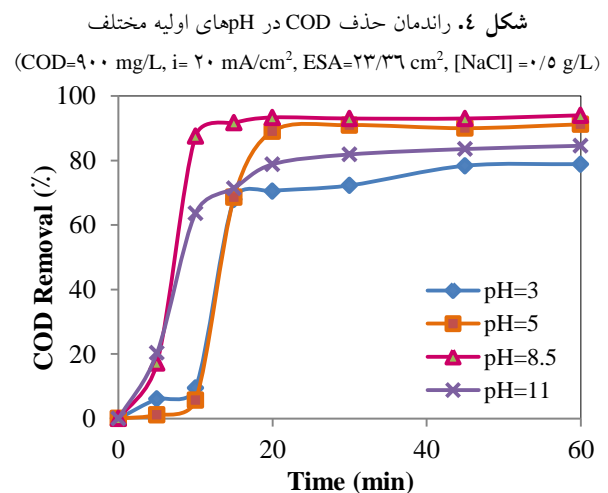


Fig. 4. COD removal efficiency at different initial pH

مطابق شكل (۴) سرعت روند حذف در pH برابر با ۸/۵ بيشتر از مقادير ديگر بوده به طوري‌كه پس از گذشت ۱۰ دقيقه

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  $\text{H}_2$  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  $30 \text{ mA/cm}^2$  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 الکتريکی برای استفاده بیشتر از لخته‌های تولیدی مناسب نیست [20]. در نهایت دانسیته جریان  $20 \text{ mA/cm}^2$  (۱ آمپر) با توجه به حذف ۹۴ درصد در مدت زمان ۶۰ دقیقه به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد و ادامه آزمایش‌ها با جریان الکتريکی ۱ آمپر صورت گرفت.

### ۳-۵ تعیین غلظت NaCl بهینه

در فرایند الکترولیز هدایت الکتريکی 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 الکتريکی، 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 الکتريکی محلول افزایش می‌یابد. به منظور تعیین مقدار بهینه پارامتر هدایت الکتريکی، آزمایش‌ها در پنج سطح مختلف غلظت نمک کلرید سدیم  $0/3$ ،  $0/5$ ،  $1$ ،  $1/5$  و  $2 \text{ g/L}$  با مقدار هدایت الکتريکی 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 الکتريکی بهینه

راندمان حذف COD برای دانسیته‌های جریان ۲، ۵، ۱۰، ۲۰ و  $30 \text{ mA/cm}^2$  که برابر با  $0/1$ ،  $0/23$ ،  $0/46$ ،  $0/92$  و  $1/37$  آمپر بود، پس از گذشت ۶۰ دقیقه به ترتیب برابر با  $31/6$ ،  $79$ ،  $89/8$ ،  $94$  و  $91/2$  درصد به دست آمد. همان‌گونه که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، با افزایش دانسیته جریان از ۲ تا  $20 \text{ mA/cm}^2$  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  $30 \text{ mA/cm}^2$  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 الکتريکی (COD=۹۰۰ mg/L, pH=۸/۵, ESA=۲۳/۳۶ cm<sup>2</sup>, [NaCl]=۰/۵ g/L)

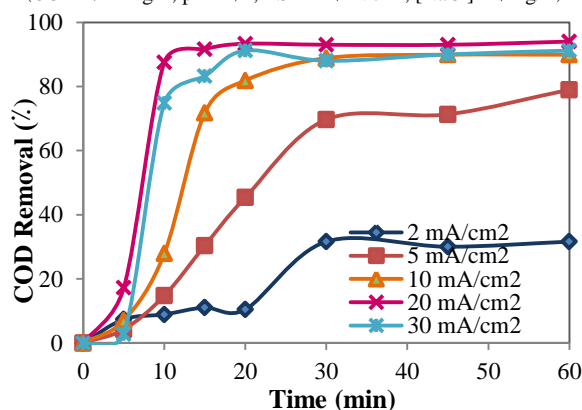


Fig. 5. COD removal efficiency at different current densities

به طور کلی با توجه به نمودار، سرعت روند حذف COD با افزایش میزان جریان الکتريکی تا یک مقدار بهینه، بیشتر شده و پس از آن اندکی کاهش می‌یابد. جریان الکتريکی 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 (تویین ۸۰) از سلول الکتروشیمیایی با ابعاد ۱۵×۱۲×۱۲ استفاده کردند که در آن الکتروکاتدی 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 الکتروکاتد و غلظت نمک سدیم کلرید ۷ g/L در مدت زمان ۴۵ دقیقه غلظت COD برابر با  $5000 \text{ mg/L}$ ، به میزان ۱۰۰ درصد کاهش یافت [25]. Hariz و همکاران در تصفیه فاضلاب سولفیدی پالایشگاه نفت با استفاده از ۶ الکتروکاتد با ابعاد ۵×۱۰ cm در دانسیته جریان  $21 \text{ mA/cm}^2$ ، pH برابر با ۹ و هدایت الکتریکی  $126 \text{ mS/cm}$  در مدت زمان ۳۰ دقیقه و غلظت COD برابر با  $72450 \text{ mg/L}$  به میزان بیش از ۸۰ درصد کاهش دست یافتند [20]. در این پژوهش نیز در شرایط بهینه با سطح الکتروکاتد  $23/36 \text{ cm}^2$ ، غلظت ورودی  $900 \text{ mg/L}$ ، دانسیته جریان الکتریکی  $20 \text{ mA/cm}^2$ ، 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<sup>2</sup>, i=۲۰ mA/cm<sup>2</sup>)

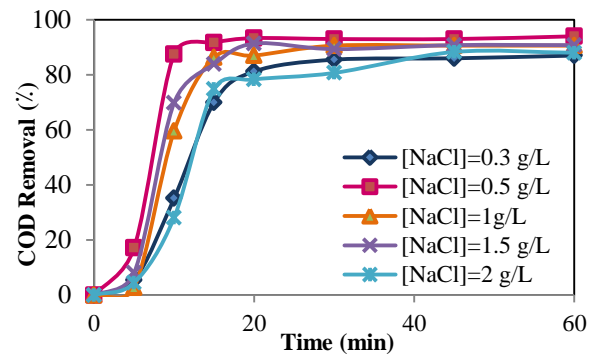
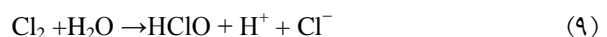


Fig. 6. COD removal efficiency at different NaCl concentrations

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 الکتروکاتد 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



کنترل آسان پارامترهای دخیل در فرایند، شرایط ایمن بهره- برداری و تحمل بسیار بالا در مقابل شوک‌های آلی، هیدرولیکی و مواد سمی، می‌توان این روش را به عنوان فرایندی مناسب و کارآمد برای تصفیه فاضلاب‌های نفتی پیشنهاد کرد.

## References

## ۵- مراجع

- [1] Yavuz, Y., A. Kopalal, S., Öğütveren, 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.

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  $7/3 \text{ kWh/kg COD}_{Rem}$  و با توجه به رابطه (۷) میزان انحلال آند فولادی برابر  $kg \text{ Fe/kg COD}_{Rem}$  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	$\text{cm}^2$	23.36
Initial COD concentration	$\text{mg/L}$	900
pH	-	8.5
Current density	$\text{mA/cm}^2$	20
NaCl concentration	$\text{g/L}$	0.5

Table 2. Optimal values of the studied parameters

## ۴- نتیجه گیری

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 الکتروود 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  $2500 \text{ mg/L}$ ،  $2$  الی  $30 \text{ mA/cm}^2$ ،  $3$  الی  $11$  و  $0/3$  الی  $2 \text{ g/L}$  به روش تک-فاکتوریل مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه با سطح الکتروود  $23/36 \text{ cm}^2$ ، غلظت ورودی  $900 \text{ mg/L}$ ، دانسیته جریان الکتریکی  $20 \text{ mA/cm}^2$ ، 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  $7/3 \text{ kWh/kg COD}_{Rem}$  و میزان انحلال آند فولادی برابر با  $kg \text{ Fe/kg COD}_{Rem}$  و  $7/3$  و میزان انحلال آند فولادی برابر با  $kg \text{ Fe/kg COD}_{Rem}$  در مدت زمان ۶۰ دقیقه به نتایج حاصل از این تحقیق و مزایای دیگر سیستم انعقاد الکتریکی از قبیل بهره‌برداری کاملاً خودکار،

- [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-Ashtoukhy, 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] Muruganathan, 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 Al 13 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. Keramati<sup>1</sup>, B. Ayati<sup>2\*</sup>

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 cm<sup>2</sup>, 100 to 2500 mg/L, 2 to 30 mA/cm<sup>2</sup>, 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 cm<sup>2</sup>, 900 mg/L, 20 mA/cm<sup>2</sup>, 8.5 and 0.5 g/L, respectively, for this process with energy consumption of 7.3 kWh/kg COD<sub>Rem</sub> and electrode consumption of 0.4 Kg Fe/Kg COD<sub>Rem</sub> 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.