



فصلنامه علوم محیطی، دوره هفدهم، شماره ۱، بهار ۱۳۹۸

۱۴۱-۱۵۴

## بررسی فرآیند انعقاد الکتریکی روی تصفیه فاضلاب واحد API پالایشگاه نفت (مطالعه موردی: سازند اراک)

تکتم شهریاری\*، عبدالرضا کرباسی و میلاد ریحانی

گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۵/۰۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۲۱

شهریاری، ت.، ع. کرباسی و م. ریحانی. ۱۳۹۸. بررسی فرآیند انعقاد الکتریکی روی تصفیه فاضلاب واحد API پالایشگاه نفت (مطالعه موردی: سازند اراک). فصلنامه علوم محیطی. ۱۷ (۱): ۱۴۱-۱۵۴.

**سابقه و هدف:** پالایشگاه نفت یکی از مراکز صنعتی است که فاضلاب تولیدی آن شامل بار آلودگی زیادی می باشد و دارای میزان مختلفی از آلاینده های محیط زیستی است که تهدیدی جدی برای محیط زیست و منابع آب می باشند. در این تحقیق از رآکتور انعقاد الکتریکی برای حذف و کاهش میزان COD موجود در فاضلاب خروجی واحد API پالایشگاه نفت سازند اراک که یک جداکننده ثقلی آب-روغن می باشد، استفاده شده است.

**مواد و روش ها:** برای شبیه سازی فرآیند انعقاد الکتریکی در شرایط آزمایشگاهی، پایلوتی با ابعاد  $15 \times 14 \times 13$  cm از جنس پلکسی گلاس طراحی گردید که در آن ۶ الکتروآلومینیومی بعنوان الکترودهای قربانی در طی فرآیند با ابعاد  $12 \times 10$  cm و ضخامت ۲mm قرار داده شد. فاصله الکترودها از یکدیگر ۲cm در نظر گرفته شد. آرایش تک قطبی برای الکترودها انتخاب گردید. در هر مرحله از آزمایش پس از اندازه گیری میزان pH و COD و سرب فاضلاب اولیه، حجم ۲ لیتر از آن بعنوان نمونه درون رآکتور انعقاد الکتریکی ریخته شده و پس از فرآیند الکتروانعقاد، دوباره میزان pH و COD و سرب ثانویه اندازه گیری شد تا تاثیر فرآیند انعقاد الکتریکی مشخص شود.

**نتایج و بحث:** در این تحقیق اثر پارامترهای زمان، pH و ولتاژ در فرآیند لخته سازی الکتریکی اندازه گیری شده است. میزان COD، pH و سرب موجود در فاضلاب پالایشگاه به ترتیب برابر با  $450$  (mg/L)،  $5/5$  و  $5/27$  (mg/L) در نمونه اولیه اندازه گیری شد. برای جلوگیری از هم پوشانی اثر پارامترهای زمان، pH و ولتاژ در طول فرآیند، مقدار یکی از پارامترها را تغییر داده و دو پارامتر دیگر ثابت نگهداشته شد و میزان بهینه هر کدام تعیین گردید. بمنظور کمینه سازی درصد خطا در روند آزمایش هر مرحله از آن ۳ بار تکرار شده است. پس از انجام مرحله های مختلف آزمایش و جمع آوری و تحلیل نتایج به دست آمده مدت زمان بهینه آزمایش، pH بهینه و همچنین ولتاژ بهینه به ترتیب ۹۰ دقیقه، ۶ و ۳۰ ولت در این فرآیند در نظر گرفته شد، که در پی آن میزان COD از  $450$  (mg/L) به  $193$  (mg/L) کاهش پیدا کرد و %  $99/05$  از سرب حذف گردید. نتایج آزمایش ها نشان داد که با افزایش مدت زمان الکترولیز میزان حذف نیز افزایش می یابد. همانطور که از مشاهده نتایج می توان استنباط کرد میزان حذف با مقدار ولتاژ اعمالی رابطه مستقیم دارد، دلیل آن، تولید و انحلال بیشتر هیدروکسیدهای آلومینیوم در فاضلاب بوده که نقش ماده منعقد کننده را ایفا می کند. همچنین pH، تاثیر مهمی روی نتایج دارد. در pH پایین، گونه های مونومریک کاتیونی نظیر  $Al^{3+}$  و  $Al(OH)_2^+$  از انحلال آند آلومینیومی حاصل می شود. از طرفی با افزایش بیش از حد pH محلول، ترکیب هایی مانند  $Al(OH)_4^-$  نیز شکل می گیرند

\* Corresponding Author: Email Address. tshshahriari@ut.ac.ir

که موجب ایجاد اختلال و کندی در فرآیند حذف می‌شوند.

**نتیجه‌گیری:** بررسی نتایج نشان می‌دهد که هیدروکسیدهای آلومینیوم بعنوان مواد منعقد کننده محلول که از انحلال الکتروشیمیایی الکترودهای قربانی تولید می‌گردند، در فرآیند حذف آلاینده‌ها نقش اصلی را ایفا نموده و هر چه نرخ تولید و انحلال آن‌ها بیشتر باشد میزان حذف بیشتری نیز اتفاق خواهد افتاد. برای دستیابی به این امر می‌بایست پارامترهای تأثیرگذار در تولید آن‌ها را بصورت بهینه تنظیم نمود. با افزایش مدت زمان الکترولیز میزان تولید هیدروکسیدهای آلومینیوم نیز افزایش می‌یابد. همچنین تنظیم pH محلول در دامنه مناسب، شرایط تولید و تشکیل پلیمر هیدروکسید آلومینیوم ژلاتینی را فراهم می‌آورد.

**واژه‌های کلیدی:** الکترو آلومینیومی، تک قطبی، زمان الکترولیز، فاضلاب صنعتی.

## مقدمه

دیگر ملاحظات اقتصادی و فنی از روش‌های گوناگونی استفاده می‌شود. از آنجایی که بار آلودگی فاضلاب‌های صنعتی بسیار بالا می‌باشد و طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها را شامل می‌شود بطور معمول فرآیندهای تصفیه با مشکل‌هایی مواجه می‌شوند و نتیجه مطلوب حاصل نمی‌شود. برای حل این مشکل، از ترکیب چند فرآیند برای تصفیه فاضلاب استفاده می‌شود که موجب بالا رفتن هزینه‌های مربوط به بهره برداری و نگهداری می‌شود (Teh et al., 2016). در این میان استفاده از روش‌های نوین کم هزینه، منعطف و با کارایی بالا می‌تواند راهگشا باشد. یکی از این روش‌ها که به دلیل سادگی، ارزان بودن و راندمان حذف بالا برای ترکیب‌ها و آلاینده‌های مختلف در سالیان اخیر مورد توجه قرار گرفته، فرآیند انعقاد الکتریکی می‌باشد (Moussa et al., 2017).

فرآیند انعقاد الکتریکی، بدلیل سرعت بالا، راهبری آسان، نیاز نداشتن به مواد منعقدکننده شیمیایی (Llanos et al., 2017) تولید آلودگیهای ثانویه، پایداری و کم هزینه بودن، توانایی حذف طیف وسیعی از آلاینده‌ها و سازگاری بالا با محیط زیست (Lobo et al., 2016) می‌تواند برای تصفیه فاضلاب‌های خانگی و صنعتی با حجم آلودگی متفاوت مورد استفاده قرار گیرد. در انعقاد الکتریکی به کمک جریان الکتریکی و با استفاده از الکترودهایی از جنس آلومینیوم، آهن و ... که نقش آند و کاتد را برعهده دارند منجر به تولید یون‌های الکتریکی

در دنیای امروزی که یکی از شاخص‌های اصلی پیشرفت صنعت محسوب می‌گردد، کنترل و کاهش آلودگی‌های ناشی از فعالیت‌های صنعتی، امری مهم و ضروری است. بدلیل نفت خیز بودن کشور ایران یکی از مهمترین اجزای صنعت، صنایع مربوط به نفت و گاز می‌باشد. پالایشگاه نفت یکی از مراکز مهم صنعتی است که به میزان قابل توجهی از منبع‌های آب استفاده نموده و با توجه به فعالیت‌های گسترده در واحدهای مختلف و همچنین تولید بیش از ۲۵۰۰ محصول مختلف از نفت خام، فاضلاب تولیدی این مراکز بطور عمده دارای بار آلودگی زیادی می‌باشد، که شامل مقادیر مختلفی از آلاینده‌های محیط زیستی است که تهدیدی جدی برای محیط زیست و منبع‌های آب می‌باشند. با توجه به اینکه بیشتر این مراکز در کلان شهرها یا مجاورت آن‌ها واقع شده‌اند، اثرهای منفی محیط زیستی آن‌ها می‌تواند زندگی جمعیت زیادی از مردم را تحت تأثیر قرار دهد، بنابراین تصفیه اصولی و رعایت استانداردهای محیط زیستی در آن امر بدیهی به نظر می‌رسد (Ye and Li, 2016).

همگام با پیشرفت صنعت در سالیان اخیر استانداردهای مرتبط با پساب‌های خروجی از صنایع، سختگیرانه‌تر شده و به تبع آن، روش‌ها و فرآیندهای تصفیه آب و فاضلاب نیز رشد چشمگیری داشته است. برای تصفیه فاضلاب‌های خروجی بسته به صنعت هدف و آلاینده‌های موجود در فاضلاب و همچنین در نظر گرفتن

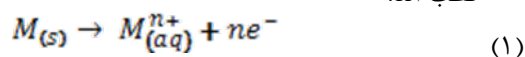
صنعت نوشابه سازی (Eyvaz, 2016)، فاضلاب صنعت کاغذسازی (Gong et al., 2017)، فاضلاب صنعت تولید قند و شکر (Gupta et al., 2017)، فاضلاب گاز شیل (Kausley et al., 2017)، فاضلاب صنعت پرداخت مکانیکی (Liu et al., 2016)، فاضلاب دام (Pinedo-Hernandez et al., 2016)، فاضلاب صنایع غذایی تخم مرغ (Thirugnanasambandham et al., 2016)، فاضلاب تولید بیوگاز (Truttim and Sohsalam, 2016) کمک گرفته شده است.

همچنین در مطالعات مختلف، کارایی و تأثیر فرآیند الکتروکواگولاسیون در حذف آلاینده‌هایی مانند فلزهای سنگین (Cherifi et al., 2016)، استروژن‌ها (Cook et al., 2016)، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) (Deghles and Kurt, 2016)، اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی (BOD) (Naje et al., 2016a)، کاهش رنگ و کدورت (Kobyba et al., 2016)، مواد جامد معلق و سختی (Gong et al., 2017)، هیدروکربن‌های نفتی (Perez et al., 2016)، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (Gong et al., 2017)، حذف مواد مغذی (Tian et al., 2016) مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفته است.

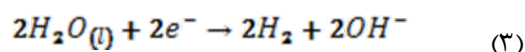
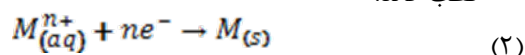
تاکنون در فرآیند انعقاد الکتریکی از الکترودهای قربانی با جنس‌های مختلفی استفاده شده است، که الکترودهای آهن و آلومینیوم از کاربرد بیشتری برخوردار هستند. دلیل آن، هزینه کمتر و در دسترس بودن بهمراه کارایی بالا می‌باشد. در تحقیقی که توسط ایواز صورت گرفت از ۴ صفحه الکترودهای آهنی و آلومینیومی با آرایش موازی استفاده شد. در این تحقیق نشان داده شد که الکترودهای آلومینیوم کمی مقرون به صرفه‌تر است (Eyvaz, 2016). البته امروزه از ترکیب‌ها و آلیاژهای خاص دیگری نیز برای تهیه الکترودها استفاده می‌شود. بعنوان نمونه در تحقیقی که در سال ۲۰۱۶ صورت گرفته بهره وری الکترودهای ساخته شده از هیدروژل کامپوزیت، بسیار

شده که ذرات کلوئیدی موجود در فاضلاب بر اثر برخوردی متعدد با یون‌های غیر هم بار تولید شده، خنثی و متراکم می‌شوند و در نهایت ته نشین می‌شوند. در واقع در این فرآیند مواد منعقد کننده در محل تولید شده و عمل انعقاد صورت می‌پذیرد و هیچ نیازی به مواد منعقد کننده خارجی نمی‌باشد. راکتور متشکل شده از یک آند و یک کاتد که یک سل الکترولیتی را تشکیل می‌دهند، ساده‌ترین شکل راکتور انعقاد الکتریکی می‌باشد. با اتصال سل به منبع تغذیه، واکنش‌های الکتروشیمیایی رخ داده و آند که معمولاً از جنس آهن و آلومینیوم می‌باشد تحت فرآیند اکسیداسیون خورده می‌شود و یون‌های فلزی تولید می‌کند، که بلافاصله به آهن پلیمری یا هیدروکسید آلومینیوم تجزیه می‌شود که عامل اصلی انعقاد هستند. معمولاً در یک راکتور با الکترودهای فلزی (M)، واکنش‌های الکتروشیمیایی مطابق با فرمول‌های ۱ تا ۳ اتفاق می‌افتد:

قطب آند:



قطب کاتد:



با توجه به فایده‌های زیاد فرآیند انعقاد الکتریکی، در سالیان اخیر این روش بشدت مورد توجه قرار گرفته و از آن در تصفیه فاضلاب‌های مختلف نظیر فاضلاب صنعت نساجی (Naje et al., 2016a; Naje et al., 2016b)، فاضلاب‌های شهری (Cook et al., 2016)، فاضلاب صنایع دباغی (Deghles and Kurt., 2016; Elabbas et al., 2016)، فاضلاب صنعت برشکاری فلزها (Demirbas and Kobyba, 2017)، فاضلاب پالایشگاه نفت (El-Naas et al., 2016; Perez et al., 2016; Ye and Li, 2016)، فاضلاب

جدول ۱- ویژگی‌های فاضلاب اولیه واحد API پالایشگاه نفت شازند  
Table1. The primary specifications of wastewater from the API unit of Shazand oil refinery

مؤلفه Parameter	مقدار Amount
COD	450 (mg/L)
pH	5.5
سرب	5.27 (mg/L)

لازم به گفتن است که نمونه‌ها طبق دستورالعمل نگهداری نمونه‌های EPA در pH کمتر از ۲ و دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شدند. برای مشخص نمودن میزان حذف سرب و COD از فاضلاب مورد نظر با کمک فرآیند انعقاد الکتریکی، پایلوتی با ابعاد  $15 \times 14 \times 13$  cm از جنس پلکسی گلاس طراحی و ساخته شد. همچنین از ۶ تیغه آلومینیومی با ابعاد  $12 \times 10$  cm و ضخامت ۲ mm که با آرایش تک قطبی و فاصله ۲ cm از یکدیگر بعنوان الکترودهای قربانی کمک گرفته شد. برای هر مرحله از الکترولیز، حجم ۲ لیتر از فاضلاب مورد نظر درون پایلوت ریخته شد و تلاش گردید میزان اثرگذاری پارامترهای pH، مدت زمان هر الکترولیز و ولتاژ مورد ارزیابی قرار گرفته و مقادیر بهینه هر یک از آن‌ها مشخص گردد. لازم به توضیح است در هر مرحله از آزمایش برای جلوگیری از هم پوشانی تأثیر پارامترها، یکی از آن‌ها را تغییر داده و دو پارامتر دیگر ثابت نگه داشته شد. الکترولیزها در بازه‌های زمانی متغیر از ۳۰ تا ۱۵۰ دقیقه انجام شد تا مدت زمان بهینه آزمایش تعیین گردد. همچنین از ولتاژهای ۱۰ تا ۴۰ ولت برای تعیین ولتاژ بهینه استفاده گردید. زمان ته نشینی برای تمام آزمایش‌ها ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. با توجه به pH اولیه اندازه گیری شده فاضلاب، تنظیم pH به کمک اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم ۱ نرمال، به منظور بررسی تأثیر و مقدار بهینه این پارامتر انجام شد.

بیشتر از الکترودهای معمولی آهن و آلومینیوم بوده است. در این تحقیق میزان حذف COD حدود ۹۰٪ و زمان بهینه آزمایش ۳۰ دقیقه بود (Ma and Zhang, 2016).  
بدلیل کاربرد گسترده از فلزهای سنگین در صنایع مختلف از جمله صنعت پالایش نفت، بیشتر فاضلاب‌های تولید شده توسط این قبیل صنایع، غلظت زیادی از فلز-های سنگین را دارا می‌باشند. فلزهای سنگین (مس، سرب، کادمیوم و ...) در صورت تجمع در بدن مشکل‌های فراوانی را بوجود می‌آورند (Ibrahim and Jaddo, 2013).  
همچنین یکی از مهمترین پارامترهای بیان کننده بار آلودگی آب یا فاضلاب، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی یا COD می‌باشد. COD فاضلاب و یا آب آلوده، عبارت از میزان اکسیژن مورد نیاز برای اکسید شدن مواد قابل اکسیداسیون موجود در آن می‌باشد. بدیهی است که هرچه مقدار COD بیشتر باشد میزان آلودگی نیز بیشتر خواهد بود (Paykari and Karbasian, 2004). بنابراین در تحقیق پیش رو تلاش شده تأثیر فرآیند انعقاد الکتریکی در حذف COD و سرب از فاضلاب صنعتی با استفاده از الکترودهای آلومینیومی مورد ارزیابی قرار بگیرد. بدین منظور از فاضلاب پالایشگاه نفت استفاده شده است.

## مواد و روش‌ها

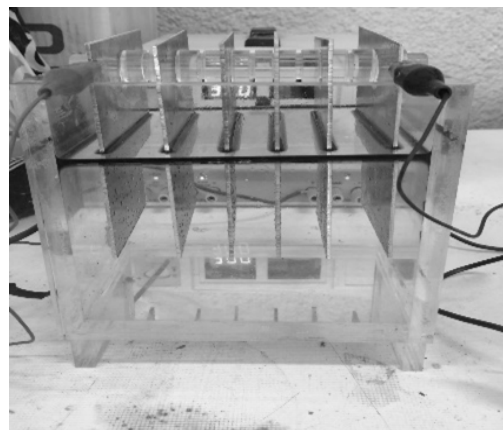
نمونه‌های مورد استفاده در تحقیق حاضر از خروجی واحد API (American petroleum Institute) که یک جداکننده ثقلی آب-روغن می‌باشد، جمع آوری شده است که حاوی مقادیر مختلفی از آلاینده‌ها می‌باشد. در بیشتر پالایشگاه‌های کشور، پیش تصفیه فاضلاب به دستگاه‌های جدا کننده API محدود شده که بعنوان ابزار کنترل کننده عمل می‌کند. این دستگاه جدا کننده بر روی فاضلاب‌های امولسیون شده، هیچ گونه تأثیری ندارد. فاضلاب مورد آزمایش شامل مقدار COD، pH و سرب می‌باشد که از خروجی واحد API گرفته شده و ویژگی‌های آن در جدول ۱ آورده شده است.

متد صورت گرفت. برای اندازه گیری COD از دستورالعمل ۵۲۲۰ بخش D و برای اندازه گیری سرب از دستورالعمل شماره ۳۱۲۰ استفاده گردید (Baird *et al.*, 2017). تمامی مرحله های این آزمایشها در آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشگاه تهران صورت پذیرفته است.

### نتایج و بحث

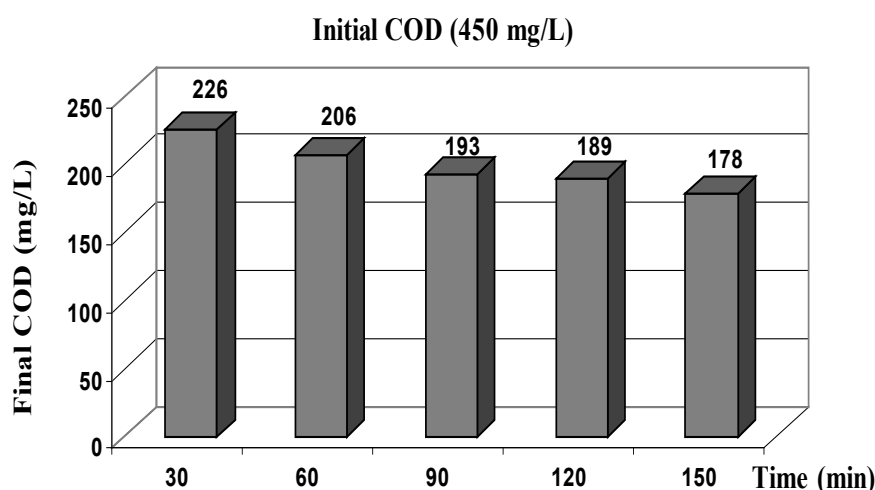
همانطور که در بخش قبل توضیح داده شد در این تحقیق اثر پارامترهای زمان، pH و ولتاژ در فرآیند انعقاد و لخته سازی الکتریکی اندازه گیری شده و بمنظور کمینه سازی درصد خطا در روند آزمایش هر مرحله از آن ۳ بار تکرار گردیده است. در نمونه اولیه تهیه شده،  $5/27 \text{ mg/L}$  غلظت سرب،  $450 \text{ mg/L}$  مقدار COD موجود و pH اولیه برابر با ۵/۵ اندازه گیری شد.

برای اندازه گیری مدت زمان بهینه مورد نیاز برای الکترولیز نمونهها با همان pH اولیه و تحت ولتاژ ثابت ۳۰ ولت و در بازه های زمانی ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه درون پایلوت قرار گرفتند و پس از صرف مدت زمان مورد نظر، نمونه های خروجی مورد آنالیز قرار گرفت که نتایج مربوط به مقادیر حذف COD و سرب در شکل ۲ و جدول های ۲ و ۳ آورده شده است.



شکل ۱- تصویر پایلوت طراحی و ساخته شده در این مطالعه با الکترودهای آلومینیومی  
Fig. 1- A schematic view of the designed and constructed pilot with aluminum electrodes

در این مطالعه، برای اعمال ولتاژ مورد نظر به رآکتور انعقاد الکتریکی از مبدل جریان MICRO DC POWER SUPPLY(PW-40103S) با امکان تنظیم ولتاژ بین ۰ تا ۴۰ ولت و جریان قابل تنظیم بین ۰ تا ۱۰ آمپر استفاده گردید. از اسکپتروفتومتر HACH(DR-5000) برای اندازه گیری مقادیر COD، از pH متر (Metrohm691) برای اندازه گیری pH و از روش ICP بوسیله دستگاه OPTIMA(7300DV) برای اندازه گیری غلظت فلز سرب کمک گرفته شد. کلیه آزمایشها براساس کتاب استاندارد



شکل ۲- مقایسه مقادیر حذف COD در زمانهای مختلف آزمایش  
Fig. 2- Comparison of the amounts of COD removal at different times

جدول ۲- مقایسه درصدهای حذف COD از فاضلاب در زمان‌های مختلف آزمایش

Table 2. Comparing the percentages of COD removal from wastewater at different times

زمان (دقیقه) Time (min)	COD اولیه (میلی گرم در لیتر) Initial COD (mg/L)	درصد حذف (%) Removal percentage (%)
30	450	49.78
60	450	54.22
90	450	57.11
120	450	58
150	450	60.44

جدول ۳- مقایسه درصدهای حذف سرب از فاضلاب در زمان‌های مختلف آزمایش

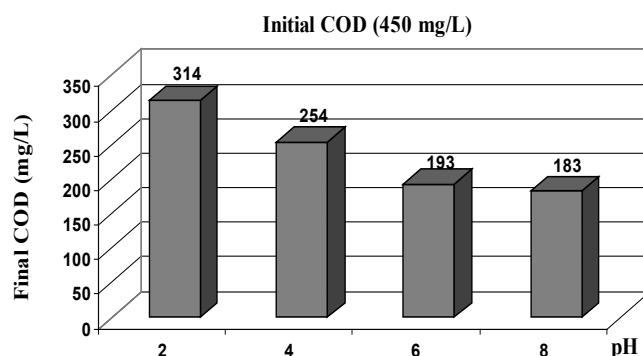
Table 3. Comparing the percentages of lead removal from wastewater at different times

زمان (دقیقه) Time (min)	سرب اولیه (میلی گرم در لیتر) Initial lead (mg/L)	سرب نهایی (میلی گرم در لیتر) Final lead (mg/L)	درصد حذف (%) Removal percentage (%)
30	5.27	0.79	85.01
60	5.27	< 0.05	99.05
90	5.27	< 0.05	99.05
120	5.27	< 0.05	99.05
150	5.27	< 0.05	99.05

نشان داده شده است که با افزایش مدت زمان فرآیند، میزان حذف فلزهای سنگین توسط الکترودهای قربانی با جنس‌های مختلف نیز افزایش می‌یابد (Prica *et al.*, 2015). همچنین نتایج تحقیق‌ها بیانگر این موضوع است که چگالی جریان با مدت زمان واکنش رابطه مستقیم برقرار نموده و هر چه این زمان طولانی‌تر باشد به راندمان حذف بیشتری می‌توان رسید (Attour *et al.*, 2014).

در مرحله بعدی برای تعیین pH بهینه محلول در فرآیند انعقاد الکتریکی، آزمایش‌ها در مدت زمان ۹۰ دقیقه و ولتاژ ثابت ۳۰ ولت انجام گرفت و مقادیر متغیر ۲، ۴، ۶ و ۸ برای pH در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از تکرار آزمایش با pHهای مختلف و میزان تأثیر آن بر روی حذف سرب و COD در شکل ۳ و جدول‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است.

همانطور که از نتایج به‌دست آمده مشخص است با افزایش مدت زمان الکترولیز میزان حذف نیز افزایش می‌یابد و رابطه مستقیمی برقرار است، که دلیل آن تولید هیدروکسید آلومینیوم در اثر اکسیداسیون آند می‌باشد که میزان حذف آلاینده‌ها را افزایش می‌دهد. ولی افزایش بیش از حد مدت زمان واکنش، پیامدهای منفی نیز به دنبال دارد، از آنجایی که با افزایش مدت زمان آزمایش، مقدار pH محلول نیز افزایش می‌یابد و موجب قلیایی شدن آن می‌گردد که در این حالت یون-های آلومینیوم با بار منفی تولید گردیده و سبب پایین آمدن راندمان حذف می‌شود. همچنین با طولانی شدن زمان الکترولیز، دمای محلول بالا رفته و مصرف انرژی نیز افزایش پیدا می‌کند. به همین دلیل با بررسی دقیق نتایج به‌دست آمده، مدت زمان بهینه برای این آزمایش ۹۰ دقیقه در نظر گرفته شد. در تحقیق‌های مشابه دیگر



شکل ۳- مقایسه مقادیر حذف COD در pH های مختلف آزمایش

Fig. 3- Comparison of the amounts of COD removal at different pH levels

جدول ۴- مقایسه درصد های حذف COD از فاضلاب در pH های مختلف آزمایش

Table 4. Comparing the percentages of COD removal from wastewater at different pH levels

pH اولیه Initial pH	COD اولیه (میلی گرم در لیتر) Initial COD (mg/L)	درصد حذف (%) Removal percentage (%)
2	450	30.22
4	450	43.55
6	450	57.11
8	450	59.33

جدول ۵- مقایسه درصد های حذف سرب از فاضلاب در pH های مختلف آزمایش

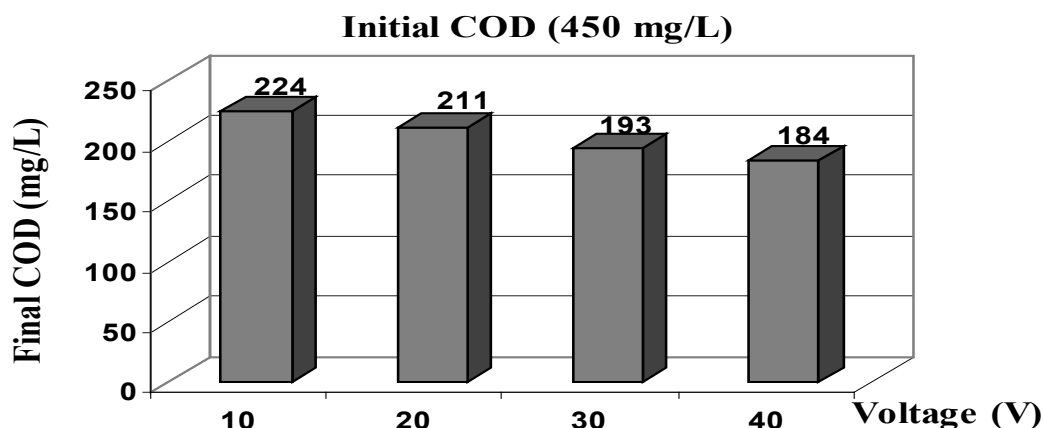
Table 5. Comparing the percentages of lead removal from wastewater at different pH levels

pH اولیه Initial pH	سرب اولیه (میلی گرم در لیتر) Initial lead (mg/L)	سرب نهایی (میلی گرم در لیتر) Final lead (mg/L)	درصد حذف (%) Removal percentage (%)
2	5.27	4.9	7.02
4	5.27	3.82	27.5
6	5.27	<0.05	99.05
8	5.27	<0.05	99.05

تحقیق دیگری که در سال ۲۰۱۵ بر روی حذف فلزهای سنگین توسط انعقاد الکتریکی صورت گرفته این نتیجه به- دست آمد که pH برابر ۶ مناسبترین pH برای افزایش راندمان حذف بوده و با کاهش pH اولیه، راندمان نیز کاهش می‌یابد (Gatsios *et al.*, 2015).

در پایان، برای تعیین ولتاژ مناسب، فاضلاب را تحت ولتاژهای ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ الکترولیز نموده و میزان حذف سرب و COD محاسبه گردید. برای این مرحله از آزمایش‌ها، مدت زمان ثابت ۹۰ دقیقه و pH اولیه فاضلاب در نظر گرفته شد، که نتایج آن در شکل ۴ و جدول‌های ۶ و ۷ آورده شده است.

یافته‌های به‌دست آمده از آزمایش‌ها بیانگر این موضوع می‌باشد که با افزایش pH تا ۶، میزان حذف COD نیز افزایش می‌یابد. در pH پایین، گونه‌های مونومریک کاتیونی نظیر  $Al^{3+}$  و  $Al(OH)_2^+$  از انحلال آند آلومینیومی تولید می‌گردند. از سویی دیگر با افزایش بیش از حد pH محلول، ترکیب‌هایی مانند  $Al(OH)_4^-$  نیز شکل می‌گیرند که موجب ایجاد اختلال و کندی در فرآیند حذف می‌شوند، همچنین با بالا رفتن بیش از حد pH فاضلاب دیگر استانداردهای لازم جهت تخلیه به محیط را نخواهد داشت. با در نظر گرفتن نکته‌های بیان شده pH برابر ۶، بعنوان pH بهینه در نظر گرفته شد که به pH اولیه فاضلاب نیز نزدیک می‌باشد. در



شکل ۴- مقایسه مقادیر حذف COD در ولتاژهای مختلف آزمایش

Fig. 4- Comparison of the amounts of COD removal at different voltages

جدول ۶- مقایسه درصدهای حذف COD از فاضلاب در ولتاژهای مختلف آزمایش

Table 6. Comparing the percentages of COD removal from wastewater at different voltages

ولتاژ (دقیقه) Time (min)	COD اولیه (میلی گرم در لیتر) Initial COD (mg/L)	درصد حذف (%) Removal percentage (%)
10	450	50.22
20	450	53.11
30	450	57.11
40	450	59.11

جدول ۷- مقایسه درصدهای حذف سرب از فاضلاب در ولتاژهای مختلف آزمایش

Table 7. Comparing the percentages of lead removal from wastewater at different voltages

ولتاژ (ولت) Voltage (V)	سرب اولیه (میلی گرم در لیتر) Initial lead (mg/L)	سرب نهایی (میلی گرم در لیتر) Final lead (mg/L)	درصد حذف (%) Removal percentage (%)
10	5.27	0.87	83.49
20	5.27	< 0.05	99.05
30	5.27	< 0.05	99.05
40	5.27	< 0.05	99.05

بطور محسوسی مدت زمان الکترولیز را کاهش داد و در صورت اعمال ولتاژ پایین به رآکتور، با افزایش مدت زمان فرآیند می‌توان به میزان حذف دلخواه رسید (Attour et al., 2014).

### نتیجه‌گیری

با بررسی نتایج کلی این تحقیق می‌توان نتیجه گرفت که هیدروکسیدهای آلومینیوم بعنوان مواد منعقد کننده محلول که از انحلال الکتروشیمیایی الکترودهای قربانی تولید می‌گردند در فرآیند حذف آلاینده‌ها نقش

همانطور که از مشاهده نتایج می‌توان استنباط کرد میزان حذف با مقدار ولتاژ اعمالی رابطه مستقیم دارد، به این معنی که با افزایش میزان ولتاژ اعمالی به رآکتور، راندمان حذف هم افزایش می‌یابد و دلیل آن تولید و انحلال بیشتر هیدروکسیدهای آلومینیوم در فاضلاب بوده که نقش ماده منعقد کننده را ایفا می‌کند. در تحقیق‌های پیشین صورت گرفته نیز نتایج، بیانگر افزایش میزان حذف آلاینده‌ها با افزایش میزان ولتاژ اعمالی می‌باشد (Fouad, 2014; Prica et al., 2015). همچنین محققان به این نتیجه رسیده‌اند که با افزایش میزان ولتاژ می‌توان



زمان فرآیند را دارا می‌باشد که با توجه به در نظر گرفتن هدف‌ها و شرایط این تحقیق می‌توان به تراز مناسبی از این پارامترها دست پیدا کرد که بیشترین کارایی و بهره‌وری را برای سیستم داشته باشد.

### سیاسگزاری

در پایان نویسندگان این تحقیق مراتب تشکر و قدردانی خود را از پرسنل و مسئولان شرکت پالایشگاه نفت شازند اراک که همکاری لازم را در طول مدت این تحقیق داشته‌اند بعمل می‌آورند.

Attour, A., Touati, M., Tlili, M., Ben Amor, M., Lopicque, F. and Leclerc, J.P., 2014. Influence of Operating Parameters on Phosphate Removal from Water by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes. Separation and Purification Technology. 123, 124-129.

Baird, R.B., Eaton, A.D. and Rice, E.W., 2017. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Prepared and published jointly by American public health association, American water works association, Water environment federation, 23<sup>rd</sup> Edition.

Bazrafshan, E., Alipour, M.R. and Mahvi, A.H., 2015. Textile Wastewater Treatment by Application of Combined Chemical Coagulation, Electrocoagulation, and Adsorption Processes. Desalination and Water Treatment. 57(20), 1-13.

Cherifi, M., Hazourli, S., Pontvianne, S., Lopicque, F. and Leclerc, J.P., 2016. Electrokinetic Removal of Aluminum and Chromium from Industrial Wastewater Electrocoagulation Treatment Sludge. Desalination and Water Treatment. 57(39), 18500-18515.

Cook, M.M., Symonds, E.M., Gerber, B., Hoare, A., Van Vleet, E.S. and Breitbart, M., 2016.

اصلی را ایفا نموده و هر چه نرخ تولید و انحلال آن‌ها بیشتر باشد، میزان حذف بیشتری نیز اتفاق خواهد افتاد. برای دستیابی به این امر، می‌بایست پارامترهای تأثیرگذار در تولید آن‌ها را بصورت بهینه تنظیم نمود. همانطور که نتایج نشان دادند با افزایش مدت زمان الکترولیز میزان تولید هیدروکسیدهای آلومینیوم نیز افزایش می‌یابد. همچنین تنظیم pH محلول در دامنه مناسب، شرایط تولید و تشکیل پلیمر هیدروکسید آلومینیوم ژلاتینی را فراهم می‌آورد. ولتاژ اعمال شده به رآکتور انعقاد الکتریکی نیز توانایی بالا بردن میزان حذف و همچنین کاهش مدت

### منابع

Removal of Six Estrogenic Endocrine-Disrupting Compounds (Edcs) from Municipal Wastewater Using Aluminum Electrocoagulation. Water. 8(128), 1-15.

Deghles, A. and Kurt, U., 2016. Treatment of Raw Tannery Wastewater by Electrocoagulation Technique: Optimization of Effective Parameters Using Taguchi Method. Desalination and Water Treatment. 57(32), 14798-14809.

Demirbas, E. and 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.

Elabbas, S., Ouazzani, N., Mandi, L., Berrekhis, F., Perdicakis, M., Pontvianne, S., Pons, M.N., Lopicque, F. and Leclerc, J.P., 2016. Treatment of Highly Concentrated Tannery Wastewater Using Electrocoagulation: Influence of the Quality of Aluminium Used for the Electrode. Journal of Hazardous Materials. 319, 69-77.

El-Naas, M.H., Surkatti, R. and Al-Zuhair, S., 2016. Petroleum Refinery Wastewater Treatment: A Pilot Scale Study. Journal of Water Process

Engineering. 14, 71-76.

Eyvaz, M., 2016. Treatment of Brewery Wastewater with Electrocoagulation: Improving the Process Performance by Using Alternating Pulse Current. *International Journal of Electrochemical Science*. 11(6), 4988-5008.

Fouad, Y.O., 2014. Separation of Cottonseed Oil from Oil-Water Emulsions Using Electrocoagulation Technique. *Alexandria Engineering Journal*. 53(1), 199-204.

Gatsios, E., Hahladakis, J.N. and Gidaracos, E., 2015. Optimization of Electrocoagulation (Ec) Process for the Purification of a Real Industrial Wastewater from Toxic Metals. *Journal of Environmental Management*. 154, 117-127.

Gong, C., Shen, G., Huang, H., He, P., Zhang, Z. and Ma, B., 2017. Removal and Transformation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons During Electrocoagulation Treatment of an Industrial Wastewater. *Chemosphere*. 168, 58-64.

Gupta, V., Mazumdar, B. and Acharya, N., 2017. COD and Colour Reduction of Sugar Industry Effluent by Electrochemical Treatment. *International Journal of Energy Technology and Policy*. 13(1-2), 177-187.

Ibrahim, M.M., Jaddo, I.A., 2013, Removal of Some Hydrocarbon Pollutants from Baiji Oil Refinery Wastewater Using Granular Activated Carbon Column, *Tikrit Journal of Engineering Sciences*, 20(7), 84-95.

Kausley, S.B., Malhotra, C.P. and Pandit, A.B., 2017. Treatment and Reuse of Shale Gas Wastewater: Electrocoagulation System for Enhanced Removal of Organic Contamination and Scale Causing Divalent Cations. *Journal of Water Process Engineering*. 16, 149-162.

Kobyas, M., Gengec, E. and Demirbas, E., 2016. Operating Parameters and Costs Assessments of a Real Dyehouse Wastewater Effluent Treated by a Continuous Electrocoagulation Process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 101, 87-100.

Liu, Y.H., Lin, C.Y., Huang, J.H. and Yen, S.C., 2016. Particle Removal Performance and Its Kinetic Behavior during Oxide-CMP Wastewater Treatment by Electrocoagulation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 60, 520-524.

Llanos, J., Cotillas, S., Canizares, P. and Rodrigo, M.A., 2017. Electrocoagulation as a Key Technique in the Integrated Urban Water Cycle—a Case Study in the Centre of Spain. *Urban Water Journal*. 14(6), 650-654.

Lobo, F.L., Wang, H., Huggins, T., Rosenblum, J., Linden, K.G. and Ren, Z.J., 2016. Low-Energy Hydraulic Fracturing Wastewater Treatment Via AC Powered Electrocoagulation with Biochar. *Journal of Hazardous Materials*. 309, 180-184.

Ma, S.S. and Zhang, Y.G., 2016. Electrolytic Removal of Alizarin Red S by Fe/Al Composite Hydrogel Electrode for Electrocoagulation toward a New Wastewater Treatment. *Environmental Science and Pollution Research*. 23(22), 22771-22782.

Moussa, D.T., El-Naas, M.H., Nasser, M. and Al-Marri, M.J., 2017. A Comprehensive Review of Electrocoagulation for Water Treatment: Potentials and Challenges. *Journal of Environmental Management*. 186(1), 24-41.

Naje, A.S., Chelliapan, S., Zakaria, Z. and Abbas, S.A., 2016a. Electrocoagulation Using a Rotated Anode: A Novel Reactor Design for Textile Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Management*. 176, 34-44.

- Naje, A.S., Chelliapan, S., Zakaria, Z., Ajeel, M.A., Sopian, K. and Hasan, H.A., 2016b. Electrocoagulation by Solar Energy Feed for Textile Wastewater Treatment Including Mechanism and Hydrogen Production Using a Novel Reactor Design with a Rotating Anode. *RSC Advances*. 6(12), 10192-10204.
- Paykari, M. Karbasian, A., 2004, *Water Examinations*, Published by Arkan, 5-50.
- Perez, L.S., Rodriguez, O.M., Reyna, S., Sanchez-Salas, J.L., Lozada, J.D., Quiroz, M.A. and Bandala, E.R., 2016. Oil Refinery Wastewater Treatment Using Coupled Electrocoagulation and Fixed Film Biological Processes. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. 91, 53-60.
- Pinedo-Hernandez, J., Paternina-Urbe, R. and Marrugo-Negrete, J., 2016. Alternative Electrocoagulation for Livestock Wastewater Treatment. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 34(4), 277-285.
- Prica, M., Adamovic, S., Dalmacija, B., Rajic, L., Trickovic, J., Rapajic, S. and Becelic-Tomin, M., 2015. The Electrocoagulation/Flotation Study: The Removal of Heavy Metals from the Waste Fountain Solution. *Process Safety and Environmental Protection*. 94, 262-273.
- Teh, C.Y., Budiman, P.M., Pui Yee Shak, K. and Wu, T.Y., 2016. Recent Advancement of Coagulation-Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 55(16), 4363-4389.
- Thirugnanasambandham, K., Sivakumar, V. and Shine, K., 2016. Studies on Treatment of Egg Processing Industry Wastewater Using Electrocoagulation Method: Optimization Using Response Surface Methodology. *Desalination and Water Treatment*. 57(46), 21721-21729.
- Tian, Y., He, W., Zhu, X., Yang, W., Ren, N. and Logan, B.E., 2016. Energy Efficient Electrocoagulation Using an Air-Breathing Cathode to Remove Nutrients from Wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 292, 308-314.
- Truttim, P. and Sohsalam, P., 2016. Comparison of Electrocoagulation Using Iron and Aluminium Electrodes for Biogas Production Wastewater Treatment. *Journal of Advances in Technology and Engineering Research*. 2(2), 35-40.
- Ye, S. and Li, N., 2016. Comparison of Electrochemical Treatment of Petroleum Refinery Effluents Using Electrooxidation, Electrocoagulation and Electrophenton Process. *International Journal of Electrochemical Science*. 11(7), 6173-6182.





Environmental Sciences Vol.17 / No.1 / Spring 2019

141-154

## Evaluation of the electrocoagulation process in API oil refinery wastewater treatment (Case study: Arak , Shazand)

Toktam Shahriari,\* Abdolreza Karbasi and Milad Reihani

Department of Environmental Engineering, School of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Received: 2018.07.31

Accepted: 2019.03.12

**Shahriari, T., Karbasi, A. and Reihani, M., 2019.** Evaluation of the electrocoagulation process in API oil refinery wastewater treatment (Case study: Arak, Shazand). *Environmental Sciences*. 17(1): 141-154.

**Introduction:** Oil refinery is one of the industrial centers and its wastewater has a lot of environmental pollutants which are a serious threat to the environment and water resources. In this study, an electrocoagulation reactor was used to remove and reduce the amount of Chemical Oxygen Demand (COD) in the wastewater from the API unit of the Shazand Oil Refinery in Arak, which is a gravity separator of water and oil.

**Material and methods:** In order to simulate the electrocoagulation process in experimental conditions, a 15 × 14 × 13 cm Plexiglas pilot was designed, in which six 10 × 12 cm aluminum electrodes with a thickness of 2 mm were put as sacrificial electrodes during the process. The distance between the electrodes was 2 cm. The monopolar arrangement was selected for electrodes. At each stage of the experiment, after measuring the pH and COD of the initial wastewater, the volume of 2 L was poured out as an internal sample into the coagulation reactor; after the electrochemical process, the secondary pH and COD were measured to determine the effect of the electrocoagulation process.

**Results and discussion:** In this research, the effect of time, pH, and voltage in the electro-flocculation process has been evaluated. The amount of COD, pH, and lead were measured 450 mg/L, 5.5 and 5.27 mg/L in initial wastewater, respectively. To avoid the overlapping effect of time, pH, and voltage during the process, the value of one of the parameters was changed and two other parameters were kept constant and the optimum value was determined. In order to minimize the errors during the testing process, each step has been repeated three times. After performing different stages of the test and collecting and analyzing the results, the optimum time of the test, optimum pH, and optimum voltage were considered as 90 min, 6 and 30 V, respectively. Consequently, the COD decreased from 450 to 193 mg/L and 99.05% of lead was removed. The results of the experiments showed that by increasing the duration of electrolysis, the removal rate also increases. The results of other

---

\* Corresponding Author: *Email Address*. tshshahriari@ut.ac.ir

research also showed that the flow density is directly related to the reaction time, and by increasing the time, more removal rate can be obtained. As the results demonstrate, the removal rate is directly related to the applied voltage, which is due to the more production of aluminum hydroxides in the wastewater, which plays the role of coagulant. In previous studies, the results also indicated an increase in the removal rate of pollutants by increasing the applied voltage. The pH also had an important effect on the results. At low pH values, cationic monomeric species such as  $Al^{3+}$  and  $Al(OH)_2^+$  were obtained from the dissolution of the aluminum anode. On the other hand, with the excessive increase in the pH of the solution, such compounds as  $Al(OH)_4^-$  were formed, which caused disruption and sluggishness in the removal process.

**Conclusion:** The results of this study showed that aluminum hydroxides as coagulants, which are produced by the electrochemical dissolution of the sacrificial electrodes, play a major role in the pollutant removal process. The higher their production rates, the more removal will occur. To do this, the optimal parameters for producing them should be optimally set. By increasing the electrolysis time, the amount of aluminum hydroxides also increases. Also, adjusting the pH of the solution at an appropriate range provides optimum conditions for the production and formation of gelatin aluminum hydroxide polymer.

**Keywords:** Aluminum electrode, Electrolysis time, Industrial wastewater, Mono polar.

