

کاهش COD پساب خروجی پالایشگاه گازی پارس جنوبی به روش انعقاد الکتریکی

امین خلوتی فهلیانی^۲

محسن سعیدی^۱

(دریافت ۸۸/۲/۷ پذیرش ۸۸/۶/۲۶)

چکیده

در این تحقیق تصفیه پذیری پساب تولیدی پالایشگاه پارس جنوبی به روش انعقاد الکتریکی و با استفاده از الکترودهای آلومینیومی بررسی شد. در الکترودهای آلومینیومی آند و کاتد، به ترتیب یون های Al^{3+} و گاز هیدروژن تولید می شوند. در آزمایش های انجام شده، اثرات عوامل مؤثر عملیاتی همچون pH اولیه، چگالی جریان و افزایش مقداری سولفات سدیم و پلی کلرید آلومینیوم بر حذف آلودگی های آلی و کارایی جداسازی COD بررسی شد و بازه بهینه شرایط عملیاتی برای هر یک از متغیرهای مذکور، تعیین گردید. بر اساس نتایج حاصل، نرخ جداسازی آلودگی های آلی و حذف COD با اعمال چگالی جریان بیشتر و افزودن مقادیری از مواد کمکی سولفات سدیم و پلی کلرید آلومینیوم، بیشتر می شود. حداکثر میزان جداسازی در pH برابر ۷ به دست آمد. همچنین نتایج نشان داد که بیش از ۹۵ درصد از میزان COD پساب با اعمال چگالی جریان 40 میلی آمپر بر سانتی متر مربع و در مدت زمان ۹۰ دقیقه از شروع تصفیه الکتریکی، حذف گردید. میزان انرژی الکتریکی مصرفی در این حالت $19/48$ کیلووات ساعت به ازای حذف هر کیلوگرم COD، اندازه گیری شد.

واژه های کلیدی: انعقاد الکتریکی، COD، تصفیه پساب نفتی، الکترود آلومینیومی، پالایشگاه گاز پارس جنوبی

COD Reduction in Effluent from Southern Pars Gas Refinery Using Electrocoagulation

Mohesn Saeedi¹

Amin Khalvati Fahlyani²

(Received Apr. 27, 2009 Accepted Sep. 17, 2009)

Abstract

The present paper investigates the feasibility of treating the effluent from Southern Pars Gas Refinery by electrocoagulation using aluminum electrodes. Al^{3+} species and hydrogen ions have been shown to evolve at both Al-based cathode and anode. In this study, the effects of such operating parameters as pH, Na_2SO_4 , poly aluminum chloride dosage, and current density on organic pollutant and COD removals have been studied. The optimum operating range for each operating variable was experimentally determined. Based on the results, organic pollutants and COD removal rates showed to increase by increasing current density, poly aluminum chloride, and Na_2SO_4 . The highest removal efficiency was achieved at pH 7. Results also revealed that more than 95% of the COD was removed when the effluent was treated for 90 min at a current density of 40 mAcm^{-2} . Power consumption for this removal level was measured to be $19/48 \text{ kWh per kg COD removal}$.

Keywords: Electrocoagulation, COD, Oily Wastewater Treatment, Aluminum Electrodes, Southern Pars Gas Refinery

1. Assoc. Prof., Dept. of Hydraulic and Environmental Eng., School of Civil Eng., Iran Uni. of Sciences and Tech., Tehran
(Corresponding Author) (+98 21) 77240093 msaeedi@iust.ac.ir
2. M.Sc. of Environmental Eng., School of Civil Eng., Iran University of Science and Tech., Tehran

۱- دانشیار گروه آب و محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران (نویسنده مسئول) ۷۷۲۴۰۰۹۳ (۲۱) msaeedi@iust.ac.ir
۲- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی عمران- محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

۱- مقدمه

با توجه به توسعه روز افزون شهرنشینی و توسعه صنایع، آلودگی پیکره‌های آبی به تدریج در حال افزایش است. امروزه در تولیدات صنعتی استفاده از ترکیبات شیمیایی به‌طور فزاینده‌ای در حال رشد بوده و بسیاری از این مواد شیمیایی به‌طبیعت راه پیدا کرده‌اند و آثار مخربی بر جای گذاشته‌اند [۱]. به‌عنوان مثال توسعه مداوم صنایع فرایندی هیدروکربنی و به‌کارگیری وسیع مشتقات نفت و گاز در اغلب صنایع بزرگ مانند پالایشگاهها، پتروشیمی‌ها، صنایع اتومبیل‌سازی و غیره، خطر آلودگی‌های نفتی را در طبیعت افزایش داده است [۲].

موارد مذکور و لزوم رعایت استانداردهای زیست محیطی سبب گردیده است که در صنایع نفت و گاز توجه به بهبود مدیریت پسابها از طریق بهینه‌سازی آب مصرفی و به‌کارگیری روشهای نوین تصفیه در واحدهای تولیدی، بیشتر گردد. روشهای سنتی تصفیه پسابهای پالایشگاهی بر اساس روشهای فیزیکی و شیمیایی و مکانیکی در کنار استفاده از روش تصفیه بیولوژیکی یعنی با استفاده از لجن فعال انجام می‌شود و این در حالی است که بسیاری از هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک که در پسابهای صنایع نفت و گاز موجوداند توسط روشهای سنتی یاد شده تصفیه نمی‌شوند [۳]. در این رابطه، روشهای تصفیه متفاوتی پیشنهاد شده‌اند که شامل استفاده از پدیده جذب، استفاده از منعقدکننده‌ها، میکروفیلتراسیون و به‌کارگیری فتوکاتالیست‌هاست [۴-۹].

انعقاد الکتریکی نیز می‌تواند یکی از گزینه‌های تصفیه پساب خروجی صنایع باشد. در سالهای اخیر این روش به‌طور موفقیت‌آمیز در جداسازی آلودگی‌های روغنی و نفتی موجود در پساب خروجی صنایع مختلف اجرا شده است [۱۰ و ۱۱]. انعقاد الکتریکی با استفاده از الکترودهای آلومینیوم و آهن برای اولین بار در سال ۱۹۰۹ در آمریکا ثبت شده است. تصفیه آب آشامیدنی به‌روش انعقاد الکتریکی در سال ۱۹۴۶ برای اولین بار در مقیاس وسیع اجرا گردید. در این روش از آند آلومینیومی استفاده شد تا لخته‌های هیدروکسید آلومینیوم تولید شود. به این ترتیب واکنش‌ها در اطراف الکترود آند انجام می‌گرفت و با عمل هیدرولیز ادامه می‌یافت. لخته‌های تولید شده به‌وسیله الکتریسیته به‌سرعت ته‌نشین شده و آب آشامیدنی را تصفیه می‌ساختند [۱۲، ۱۳ و ۱۴]. با توجه به نتایج مناسب این روش، مطالعات بیشتری در زمینه گسترش آن در جریان است.

۲- مبنای تئوریک انعقاد الکتریکی^۱

روش انعقاد الکتریکی به‌دلیل انطباق و سازگاری با محیط زیست، اخیراً مورد استقبال قرار گرفته است. با مقایسه این روش با

روشهای سنتی تصفیه، مزایایی آن هر چه بیشتر آشکار می‌شود. از آن جمله می‌توان به تجهیزات ساده، بهره‌برداری آسان، زمان تصفیه کوتاه‌تر، کاهش استفاده از مواد شیمیایی افزودنی، تولید لجن کمتر و سرعت بالای رسوب لخته‌های منعقد شده، اشاره کرد. به‌علاوه نشان داده شده است که انعقاد الکتریکی می‌تواند به‌عنوان یک روش منطقی و تأثیر گذار برای کاهش یا جداسازی محدوده متنوعی از آلاینده‌ها در فاضلابها و پسابها مورد استفاده قرار گیرد [۱۵].

فرایند انعقاد الکتریکی شامل ناپایداری‌سازی ذرات معلق، کلوئیدی و محلول در یک محیط آبی با استفاده از جریان الکتریکی است که طی آن ذرات با کاهش بار سطحی بر نیروی واندروالز بین خود غلبه کرده و تولید لخته می‌نمایند [۱۶]. در این روش اغلب از آلومینیوم و آهن به‌عنوان الکترود استفاده می‌شود. با عبور جریان مستقیم از الکترود آند (الکترود قربانی)، این الکترود خورده شده و کاتیون‌های منعقدکننده را برای انجام واکنش‌های تصفیه به محلول وارد می‌کند. از اینرو در این روش نیازی به استفاده از مواد شیمیایی به‌عنوان منعقدکننده نیست. یون‌های فلزی حاصل از عبور جریان مستقیم از سلول الکتروشیمیایی، هیدرولیز گردیده و یون‌های فلزی هیدروکسید تولید می‌کنند (واکنش‌های ۱ تا ۳). میزان حلالیت ترکیبات هیدروکسید فلزی به pH محلول و قدرت یونی وابسته است. لخته‌های نامحلول $Al(OH)_3$ عمدتاً در محدوده pH بین ۶ تا ۷ تولید می‌شوند و نقش اصلی را در عمل تصفیه دارند [۱۷].

(۱) در آند $Al \rightarrow Al^{3+}(aq) + 3e^{-}$

(۲) در کاتد $3H_2O + 3e^{-} \rightarrow \frac{3}{2}H_2(g) + 3OH^{-}$

(۳) در محلول $Al^{3+}(aq) + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^{+}$

ذرات آلاینده یونی باردار تحت تأثیر برهمکنش ناشی از یون‌های تولید شده از انحلال الکترود قربانی خنثی گردیده و با جذب شدن توسط یکدیگر یعنی عمل انعقاد، حذف می‌شوند. همچنین گاز هیدروژنی که در الکترود کاتد آزاد می‌شود برخی لخته‌های موجود در محلول را در سطح آن شناور ساخته و جدا می‌کند [۱۸].

روش انعقاد الکتریکی در تصفیه فاضلابهای همچون پسابهای کارخانه لبنیات سازی، پساب کارخانه تقطیر الکل و پساب کارخانه نساجی با موفقیت مورد استفاده قرار گرفته است [۱۹-۲۱]. در تصفیه پساب کارخانه لبنیات با روش انعقاد الکتریکی از الکترودهای استیل و جریان مستقیم، استفاده شده و تأثیر پارامترهای pH، جریان الکتریکی و مدت زمان تصفیه مورد بررسی قرار گرفته است. در حالت بهینه، کارایی ۹۸ و ۹۹ درصد به ترتیب

¹ Electro Coagulation (EC)

برای حذف تقاضای شیمیایی اکسیژن^۱ و مواد روغنی به دست آمده است [۱۹]. در تصفیه پساب کارخانه نساجی الکترودهای آلومینیومی به کار گرفته شده و در بهترین حالت میزان رنگ و COD به ترتیب ۸۵ و ۸۰ درصد حذف شده است [۲۱]. به علاوه، این روش به طور وسیعی در تصفیه پسابهایی که حاوی مقادیر زیادی از COD ناشی از روغن در غلظت بالا هستند، تجربه شده است [۲۲]. همچنین یک مورد مطالعه روی تصفیه پساب پالایشگاه نفت با این روش با استفاده از الکترودهای $\text{Fe}_2\text{-RuO}_2$ - Ti/TiO_2 انجام شده است [۱]. در تحقیق مذکور که راج کومار و همکاران^۲ در سال ۲۰۰۴ بر روی تصفیه پساب پالایشگاه نفت و کارخانه ساخت داروی اسپرین انجام دادند، حذف فنل موجود در پسابها، با این روش مورد بررسی قرار گرفت و در حالت بهینه آزمایشها، بازده حذف COD در حدود ۷۴ درصد گزارش شد. در داخل کشور نیز مطالعاتی در زمینه حذف رنگ از پساب با روش انعقاد الکتریکی انجام شده است. رحمانی و سمرقندی در سال ۱۳۸۸ با استفاده از الکترودهای آهن و آلومینیوم، اثر پارامترهای pH، زمان ماند، ولتاژ جریان و فاصله الکترودها را بر کارایی تصفیه پساب آلوده به رنگ بررسی کردند. نتیجه کارایی حذف رنگ در حالت بهینه در pH برابر ۳/۵ و ولتاژ ۳۰ ولت در زمان ۳۰ دقیقه برای الکترودهای آهن و آلومینیوم به ترتیب ۹۶ و ۸۶ درصد به دست آمد [۲۳]. دانشور و همکاران در سال ۲۰۰۳ مطالعاتی در خصوص حذف رنگ نارنجی^۲ با استفاده از الکترودهای آهن را در کنار بررسی عوامل مؤثر بر فرایندهای تصفیه انجام دادند. نتایج تحقیق آنها کارایی حذف رنگ در pH اولیه ۷/۵ تا ۸/۵ و با فاصله دو سانتی متر بین الکترودها را حدود ۹۸ درصد نشان داد [۲۴].

در تحقیق حاضر برای اولین بار تصفیه پذیری پساب آلوده به مواد نفتی یک پالایشگاه گاز که دارای غلظت بسیار بالای COD ناشی از مواد نفتی بود، با استفاده از روش انعقاد الکتریکی و به کارگیری الکترودهای آلومینیومی بررسی شد. اثر عوامل مؤثر مانند pH، چگالی جریان و نیز به کارگیری مواد کمکی همچون سولفات سدیم و پلی کلرید آلومینیوم مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای نخستین بار با استفاده از روش آزمایشگاهی کروماتوگرافی گاز^۳، اثر بخشی انعقاد الکتریکی بر حذف مواد مختلف نفتی از پساب بررسی شد.

۳- مواد و روشها

نمونه‌های مورد استفاده در این آزمایش از پساب تولیدی فازهای ۴ و ۵ پالایشگاههای گازی پارس جنوبی گرفته شد. محل دقیق

برداشت نمونه‌ها، محفظه‌های نمونه‌گیری بود که پس از حوضچه جمع‌آوری پساب و قبل از ورود به حوضچه‌های مستطیلی جدا کننده مواد روغنی^۴ در واحد تصفیه پساب پالایشگاه نصب شده بود. میزان COD این نمونه‌ها حدود ۴۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و رسانایی آنها برابر ۳۲ میلی زیمنس اندازه‌گیری شد. pH اولیه فاضلاب خام نمونه‌ها برابر ۷/۶ به دست آمد. پارامترهای مورد بررسی در کارایی و روند تصفیه در این تحقیق عبارت بودند از: pH، افزایش کمک منعقد کننده پلی کلرید آلومینیوم، افزایش الکترولیت سولفات سدیم و چگالی جریان. اثر pH بر حلالیت هیدروکسید آلومینیوم و همچنین دخالت یون‌های هیدروکسیل در واکنش‌های انعقاد الکتریکی و تولید کمپلکس‌های یونی متفاوت در pHهای مختلف نشان دهنده اثر مهم pH بر واکنش‌های تصفیه است. از اینرو اثر این پارامتر در کارایی تصفیه مورد بررسی قرار گرفت.

یکی دیگر از عواملی که به طور مشخص بر واکنش‌های الکتروشیمیایی و به تبع آن نرخ آزادسازی یون‌های آلومینیوم تصفیه کننده از الکترودها مؤثر است و بر فرایند تصفیه اثر خواهد داشت، چگالی جریان الکتریکی است. از اینرو اثر این عامل نیز مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با توجه به اینکه در سایر تحقیقات مشابه اثر افزایش کمک منعقد کننده پلی کلرید آلومینیوم و الکترولیت سولفات سدیم که به نظر می‌رسد بر فرایند انعقاد و الکترولیز مؤثرند بررسی شده بود، در این تحقیق نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

راکتور مورد استفاده در این تحقیق از جنس شیشه پیرکس، به قطر ۱۴ و ارتفاع ۱۰ سانتی متر بود. در فرایند تصفیه الکتروشیمیایی آشنایی با جنس الکترودها در انجام واکنش‌ها ضروری است. در این آزمایش الکترودهای آلومینیومی با خلوص ۹۹/۵ درصد آلومینیوم (AI-1050) در نظر گرفته شد. کارایی بالا، سهولت دسترسی و قیمت مناسب این ورقها علت انتخاب آنها به عنوان الکترودها بود.

شش صفحه آلومینیومی موازی که ابعاد هر کدام برابر $30 \times 4/5 \times 3$ سانتی متر بوده و در فواصل ۱ سانتی متر از هم ثابت شده بودند، نقش الکترودها را در راکتور داشتند. از این شش صفحه، سه صفحه به عنوان کاتد و سه صفحه در نقش آنُد در نظر گرفته شد (شکل ۱).

میزان حجم پساب مصرفی در هر بار تصفیه ۴۰۰ میلی لیتر بود. pH نمونه‌ها با افزودن NaOH و HCl تولید کارخانه مرک^۵ تنظیم و با استفاده از pHسنج یوتک^۶ مدل PC510 خوانده

⁴ API Separator

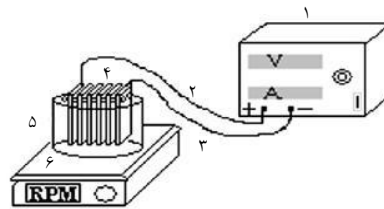
⁵ Merck

⁶ Eutech

¹ Chemical Oxygen Demand (COD)

² Rajkumar et al.

³ Gas Chromatography (GC)



شکل ۱- شمای مدل آزمایشی مورد استفاده شامل: ۱- منبع تغذیه ۲ و ۳- اتصالات آند و کاتد ۴- الکترودها ۵- راکتور ۶- همزن مغناطیسی

جداسازی آلودگی از پارامتر COD استفاده شد. همچنین پارامترهای کارایی جداسازی (RE%)^۵ و مصرف انرژی الکتریکی ویژه^۶ مورد ارزیابی قرار گرفت.

با توجه به وابستگی نزدیک حذف آلودگی‌های نفتی و روغنی با کاهش میزان COD، از پارامتر RE(%) که در رابطه ۴ تعریف شده است به عنوان پارامتر اصلی مطالعه، استفاده شد. این رابطه میزان جداسازی COD را بعد از عمل تصفیه به درصد نشان می‌دهد

$$RE(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

که در این رابطه C_0 میزان غلظت COD بر حسب میلی‌گرم در لیتر فاضلاب خام و C میزان غلظت COD بر حسب میلی‌گرم در لیتر پس از انعقاد الکتریکی است.

۴-۱- اثر pH اولیه

آلومینیوم تحت تأثیر pH محیط و مواد شیمیایی موجود در محیط واکنش به فرم‌های مختلف می‌تواند آزاد شود. به عنوان مثال یون‌های Al^{3+} به شکل ترکیب آبی $Al(H_2O)_6^{3+}$ در pH کمتر از ۴ تولید می‌شود. در pH بین ۵ تا ۶ محصول تولیدی به شکل $Al(OH)_2^+$ و $Al(OH)^{2+}$ است. همچنین در محدوده pH بین ۵/۲ تا ۸/۸ غالباً $Al(OH)_3(s)$ جامد تولید می‌شود. در محیط واکنش با pH بالاتر از ۹، محصول واکنش به صورت محلول $Al(OH)_4^+$ خواهد بود [۲۵].

در مدت زمان انجام انعقاد الکتریکی pH پساب به طور منظم افزوده شد تا به حدود ۹/۳ رسید. شکل ۲ نشان می‌دهد که جداسازی COD در pH های اولیه متفاوت، تابع زمان است. حداکثر جداسازی میزان COD در pH برابر ۷ مشاهده شد. در طول انجام آزمایش، هنگامی که pH محیط به سمت اسیدی یا بازی پیش می‌رفت کارایی جداسازی COD کاهش می‌یافت چرا که $Al(OH)_3$ در محدوده pH بین ۶ تا ۷ عمدتاً جامد است و در محیط‌های بازی و اسیدی به صورت محلول در می‌آید. حداکثر کارایی کاهش COD در pH معادل ۷ برابر ۹۲ درصد، در pH معادل ۵ برابر ۸۹ درصد، در pH معادل ۲ برابر ۷۷ درصد و در pH معادل ۹ برابر ۸۳ درصد بود. بیشترین حذف آلودگی از پساب در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه و در pH معادل ۷ مشاهده گردید. از این مرحله به بعد سایر پارامترها با ثابت نگه داشتن pH روی ۷ مورد بررسی قرار گرفت.

می‌شد. سولفات سدیم ساخت کارخانه مرک و پلی‌کلرید آلومینیم که اغلب به صورت $Al_{12}Cl_{12}(OH)_{24}$ برای تصفیه آب استفاده می‌گردد، موادی هستند که در خلال آزمایش برای افزایش بازده جداسازی آلودگی‌ها به کار گرفته شدند. یک منبع تولید جریان مستقیم مدل دازنگ^۱ ps-302 به منظور تولید دانستیه جریان ثابت مورد استفاده قرار گرفت.

اثرات تصفیه به روش انعقاد الکتریکی با اندازه‌گیری و آنالیز میزان COD در زمان‌های متفاوت بررسی شد. به منظور اندازه‌گیری COD نمونه‌ها در این آزمایش از دستگاه اسپکتروفتومتر پالینتست^۲ مدل 7100 و ویال‌های^۳ آماده‌شده COD از دسته‌های (۲۰۰۰-۵۰۰) و (۲۰۰۰-۵۰) تولید کارخانه پالینتست استفاده شد. به این ترتیب ۰/۲ میلی‌لیتر از نمونه‌هایی که COD بین ۵۰۰ تا ۲۰۰۰۰ داشتند برداشته شد و به ویال مربوطه اضافه شد و پس از مخلوط کردن، به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد. سپس از گرمکن خارج گردید تا با محیط هم‌دما شود. کلیه مراحل بالا با استفاده از آب مقطر برای ساختن نمونه شاهد^۴ انجام گرفت. در پایان با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر و ویال‌های شاهد و نمونه، با انتخاب برنامه متناسب یعنی Photo:83، میزان COD نمونه‌ها خوانده شد. در خصوص نمونه‌های با COD بین ۵۰-۲۰۰۰ به ویال‌ها، ۲ میلی‌لیتر از نمونه هدف افزوده شده و اسپکتروفتومتر نیز در حالت برنامه Photo:82، انتخاب شد. سایر مراحل دقیقاً مانند توضیحات گفته شده برای نمونه‌های با COD بین ۵۰۰ تا ۲۰۰۰ بود.

۴- نتایج بحث

این مطالعه به طور عمده بر روی انعقاد الکتریکی پساب پالایشگاه گاز با غلظت COD بالا برای تعیین اثرات پارامترهای اصلی بهره‌برداری همچون PH اولیه نمونه‌ها، دانستیه جریان، کمک منعقد کننده‌ها و الکترولیت‌ها متمرکز گردید. برای ارزیابی کارایی

⁵ Removal Efficiency

⁶ Specific Electrical Energy Consumption (SEEC)

¹ DDAZHENG

² Palintest

³ Vial

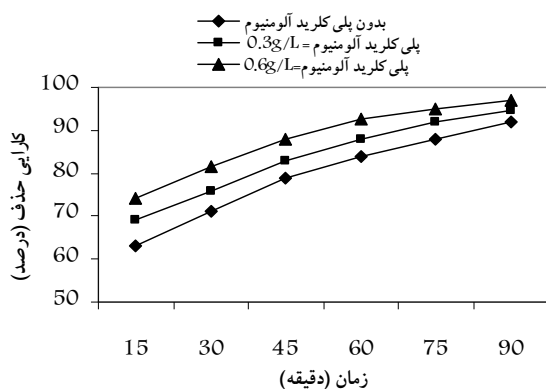
⁴ Blank

تجزیه صفحات آلومینیوم آندی بیشتر شده و در نتیجه میزان حذف آلودگی‌های آلی افزایش می‌یابد. به‌علاوه با افزایش دانستیه جریان، میزان تولید حبابها افزایش و قطر آنها کاهش می‌یابد. هر دو عامل مذکور به‌صورت همزمان در افزایش جداسازی آلودگی توسط حبابهای گاز هیدروژن مفید هستند [۲۶].

۳-۴- اثر افزایش پلی‌کلراید آلومینیوم

افزودن کمک منعقد کننده موجب ناپایدار کردن ذرات و بزرگ کردن اندازه لخته‌ها گردیده و بازده جداسازی مواد آلی را بیشتر می‌کند. پلی کلرید آلومینیوم ترکیب پیش پلیمریزه شده $Al(III)$ است که حاوی انواعی از مواد هیدرولیزی و پلیمری است. این مواد دارای مولکول‌های نسبتاً بزرگی هستند که قادرند بارهای کاتیونی را به محلول وارد کنند. افزایش سطح ویژه و بهبود ظرفیت باربری طبیعی این پلیمرها می‌تواند آنها را فعال‌تر سازد [۲۷]. با توجه به این موضوع، افزودن پلی کلرید آلومینیوم به محلول واکنش باعث افزایش سرعت لخته‌سازی، تولید لخته‌های بزرگ‌تر و سنگین‌تر و کاهش مقدار استفاده از منعقد کننده می‌شود.

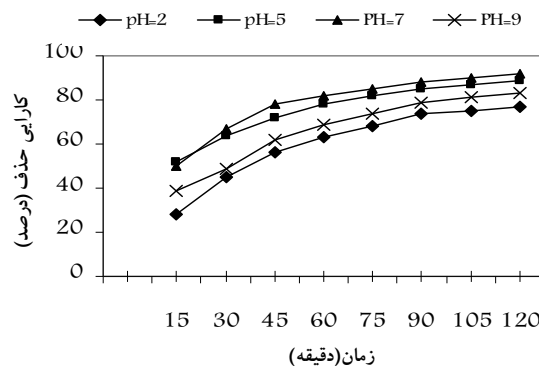
شکل ۴، میزان تأثیر افزودن مقادیر متفاوت از پلی کلرید آلومینیوم را در طول زمان بر جداسازی آلودگی نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزودن ۰/۳ گرم در لیتر پلی کلرید آلومینیوم کارایی جداسازی آلودگی از ۹۲ درصد در حالت بدون استفاده از پلی کلرید آلومینیوم به ۹۴/۵ درصد افزایش یافته و این میزان کارایی در صورت استفاده از ۰/۶ گرم در لیتر پلی کلرید آلومینیوم به ۹۷ درصد در مدت زمان ۹۰ دقیقه افزایش می‌یابد.



شکل ۴- بررسی کارایی حذف COD با افزودن مقادیر مختلف پلی کلرید

آلومینیوم در $pH=7$ و چگالی جریان ۴۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع

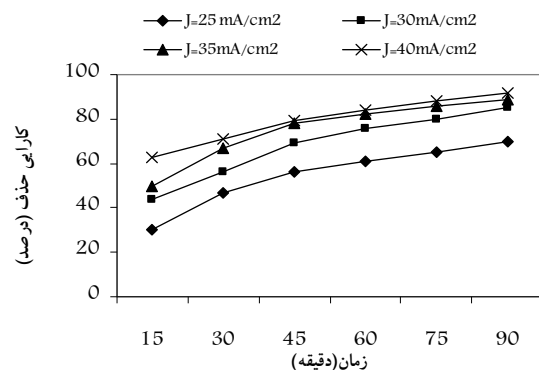
هنگامی که انعقاد الکتریکی با کمک پلی کلرید آلومینیوم انجام می‌گیرد، کاهش میزان بیشتری از COD در زمان کوتاه‌تر انجام



شکل ۲- بررسی اثرات pH بر کارایی حذف COD در زمان‌های متفاوت با استفاده از چگالی جریان ۳۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع

۲-۴- اثرات دانستیه جریان

مطالعات تأثیر دانستیه جریان را به‌عنوان یک عامل مهم در انجام انعقاد الکتریکی اثبات کرده است. به‌علاوه دانستیه جریان در میزان مصرف الکترود تولیدکننده ترکیبات منعقد کننده، مؤثر است [۲۲]. به‌منظور بررسی اثرات دانستیه جریان، آزمایش در چهار دانستیه جریان متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ اثرات میزان دانستیه جریان بر کارایی جداسازی آلودگی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود نرخ کاهش COD در مدت زمان الکترولیز کاهش یافت. میزان جداسازی در شروع عملیات الکترولیز بالاست، ولی در ادامه با گذشت زمان رفته رفته تا انتهای الکترولیز کاهش می‌یابد.



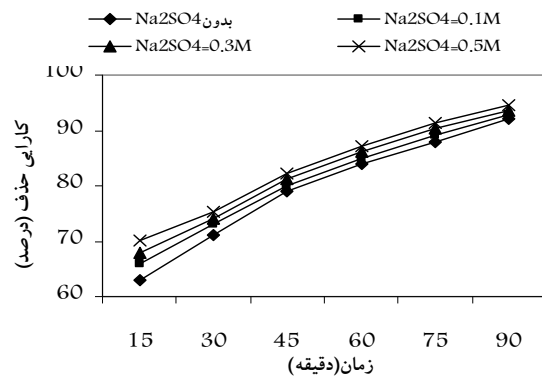
شکل ۳- کارایی حذف COD در زمان‌های متفاوت با اعمال چگالی‌های جریان متفاوت در $pH=7$

به‌علاوه نتایج حاصل نشان می‌دهد که نرخ جداسازی با افزایش دانستیه جریان افزایش خواهد یافت. کارایی جداسازی COD پس از گذشت ۹۰ دقیقه از شروع زمان واکنش برای چگالی جریان‌های ۰/۲۵، ۰/۳۰، ۰/۳۵ و ۰/۴۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به ترتیب برابر ۰/۸۹، ۰/۸۵ و ۰/۷۰ در صد به‌دست آمد. با افزایش چگالی جریان، میزان

می‌شود. بنابراین افزودن پلی کلرید آلومینیوم در کاهش COD بسیار مؤثر و اقتصادی است.

۴-۴- اثر افزایش سولفات سدیم (Na_2SO_4)

در این بخش اثر افزودن الکترولیت بر جداسازی مواد آلی مورد بررسی قرار گرفت. تحقیقات نشان داده است که در فرایندهای انعقاد، افزودن الکترولیت‌ها باعث می‌شود منعقدکننده‌ها به‌طور متعادل عمل کنند [۲۶ و ۲۸]. بنابراین با استفاده از این الکترولیت در سه غلظت متفاوت ۰/۱ و ۰/۳ و ۰/۵ مولار، تصفیه پساب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده از کاهش COD ناشی از افزودن سولفات سدیم در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود تأثیرات افزایش این ماده بر نرخ جداسازی COD چندان قابل توجه نیست و اختلاف کاهش آلودگی در کمترین میزان استفاده از الکترولیت و بیشترین میزان استفاده از آن ناچیز است. با استفاده از ۰/۵ و ۰/۳ و ۰/۱ مولار از الکترولیت Na_2SO_4 در محلول، میزان کاهش COD حاصل از این افزایش به ترتیب معادل ۹۴/۵ و ۹۳/۵ و ۹۲/۷۵ درصد بود.



شکل ۵- کارایی حذف COD در زمان‌های متفاوت با افزودن مقادیر مختلف Na_2SO_4 در $\text{pH}=7$ و چگالی جریان ۴۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع

۴-۵- مصرف انرژی الکتریکی ویژه (SEEC)

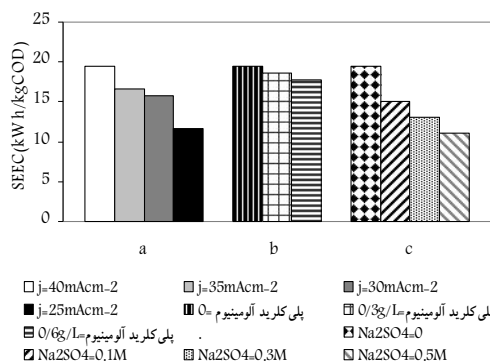
یکی از مهم ترین پارامترهایی که به‌طور اساسی در کاربرد روش تصفیه انعقاد الکتریکی نقش اساسی دارد هزینه انرژی الکتریکی است. مصرف انرژی الکتریکی ویژه به‌میزان انرژی الکتریکی مصرف شده در واحد جرم بارهای آلی حذف شده (تصفیه شده) اطلاق می‌شود که برای ارزیابی اقتصادی فرایند تصفیه به‌کار می‌رود. مصرف انرژی الکتریکی ویژه با استفاده از رابطه ۵ محاسبه می‌شود

$$SEEC = \frac{VIt}{(C_0 - C)\nabla} \quad (5)$$

که در این رابطه V ولتاژ در واحد ولت، I جریان در واحد آمپر، t زمان در واحد ساعت و ∇ حجم فاضلاب در واحد لیتر و C_0, C به ترتیب میزان COD قبل و بعد از تصفیه هستند.

بر اساس محاسبات مبتنی بر رابطه بالا، همان‌گونه که در شکل ۶ نشان داده شده است با افزایش رسانایی، مصرف انرژی الکتریکی ویژه به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. واضح است که با افزایش رسانایی در چگالی جریان ثابت، ولتاژ سلول کاهش می‌یابد. همچنین هنگامی که رسانایی محلول افزایش می‌یابد، مقاومت محلول کم می‌شود که این فرایند سبب می‌شود ولتاژ مورد نیاز به‌منظور رسیدن به دانستیه جریان بهینه تقلیل یافته و نهایتاً انرژی الکتریکی مصرفی کاهش یابد. افزایش در دانستیه جریان همچنین باعث افزایش نسبی در هدر رفتن ولتاژ اهمی سلول گردیده که این مسئله به‌طور طبیعی باعث افزایش مصرف انرژی می‌گردد.

به‌عنوان مثال، انرژی الکتریکی مصرفی ۱۹/۴۸ کیلووات ساعت به ازای حذف هر کیلوگرم COD که در چگالی جریان ۴۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع استفاده شد با افزودن ۰/۵ مولار از Na_2SO_4 و یا ۰/۶ گرم در لیتر از پلی کلرید آلومینیوم به ترتیب به انرژی‌های الکتریکی ویژه ۱۱/۰۵۷ و ۱۷/۸۱ کیلووات ساعت به ازای حذف هر کیلوگرم COD کاهش یافت.



شکل ۶- مقایسه میزان انرژی الکتریکی مصرفی در حالات مختلف

(a) چگالی‌های جریان متفاوت (mAcm^{-2}) در $\text{pH}=7$.

(b) استفاده از پلی کلرید آلومینیوم (g/L) در غلظت‌های مختلف در شرایط $\text{pH}=7$ و چگالی جریان mAcm^{-2} ۴۰.

(c) استفاده از Na_2SO_4 در غلظت‌های متفاوت (مولار) و در شرایط $\text{pH}=7$ و چگالی جریان mAcm^{-2} ۴۰.

در محاسبه قیمت برق صنعتی، مؤلفه‌هایی نظیر بهای انرژی (اعم از میان باری و اوج بار و کم باری)، بهای قدرت، بهای انرژی راکتیو پیک فصل، رقم ثابت ماهانه و غیره لحاظ می‌گردد که این موارد با توجه به مشخصات مشترک (میزان ولتاژ، قدرت و نوع

فعالیت) تعیین و محاسبه می‌شود [۲۹]. با توجه به موارد گفته شده و با فرض ۶۰۰ ریال بابت بهای هر کیلووات ساعت انرژی در ایران، حداقل و حداکثر انرژی مصرفی در این پژوهش برابر ۵/۶۶۳ و ۱۱۶۹ تومان به ازای حذف هر کیلوگرم COD به دست آمد. حداکثر میزان کاهش انرژی مصرفی در تصفیه پساب حاوی ۵/۰ مولار Na_2SO_4 مشاهده شد. این مقدار کاهش، معادل ۴۳ درصد از انرژی مصرفی در صورت عدم استفاده از Na_2SO_4 است. در این حالت کارایی جداسازی COD برابر ۵/۹۴ درصد بود.

۴-۶- کاهش میزان هیدروکربن‌ها

بخش عمده COD بالای پسابهای آلوده به نفت ناشی از

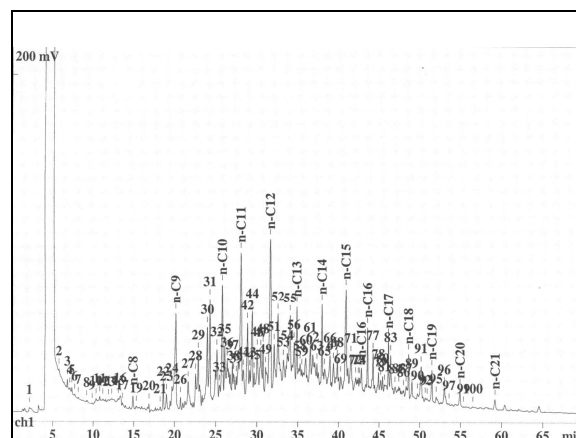
هیدروکربن‌های موجود در این پسابهاست. با توجه به نتایج حاصل از تست کروماتوگرافی گاز نمونه‌های خام پساب پالایشگاههای فاز ۴ و ۵ سلویه و نمونه‌های تصفیه شده آن به روش انعقاد الکتریکی (حالت بهینه)، که توسط پژوهشگاه صنعت نفت انجام گرفته است (جدول ۱ و شکل‌های ۸ و ۷)، مشخص گردید که پس از تصفیه از میزان هیدروکربن‌های نرمال موجود در پساب، ۹۹ درصد کاسته شد. اختلاف اندک (۰/۲٪) بین درصد حذف COD و هیدروکربن‌های نرمال می‌تواند ناشی از عدم حذف برخی هیدروکربن‌های حلقوی و آلودگی‌های آلی غیرهیدروکربنی موجود در پساب باشد.

همان گونه که در شکل‌های ۶ و ۷ مشاهده می‌شود هیدروکربن‌های کوچک‌تر از C_9 و بزرگ‌تر از C_{21} به‌طور کامل از پساب حذف

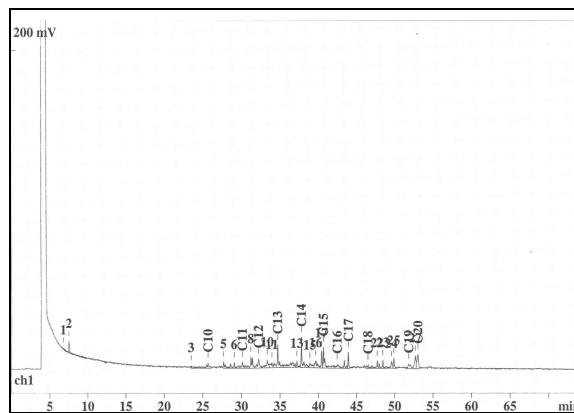
جدول ۱- غلظت هیدروکربن‌های نرمال موجود در پساب خام و پساب تصفیه شده (میلی‌گرم در لیتر)

ردیف	هیدروکربن‌های نرمال	غلظت قبل از تصفیه	غلظت بعد از تصفیه	کارایی حذف (%)
۱	n-C ₇	۰/۸	ND*	-
۲	n-C ₈	۱	ND	-
۳	n-C ₉	۱۴	ND	-
۴	n-C ₁₀	۱۵	۰/۰۶	۹۹/۶
۵	n-C ₁₁	۲۵	۰/۱۲	۹۹/۵۲
۶	n-C ₁₂	۲۳	۰/۰۸	۹۹/۶۵
۷	n-C ₁₃	۹	۰/۱۸	۹۸
۸	n-C ₁₄	۱۲	۰/۱۶	۹۸/۶۶
۹	n-C ₁₅	۲۱	۰/۱۲	۹۹/۴۲
۱۰	n-C ₁₆	۱۲	۰/۱۱	۹۹/۰۸
۱۱	n-C ₁₇	۶	۰/۱۲	۹۸
۱۲	n-C ₁₈	۴	۰/۰۳	۹۹/۲۵
۱۳	n-C ₁₉	۷	۰/۰۴	۹۹/۴۲
۱۴	n-C ₂₀	۳	۰/۱۲	۹۶
۱۵	n-C ₂₁	۴	ND	-
۱۶	n-C ₂₂	۰/۹	ND	-

* غیر قابل ردیابی (حد ردیابی برابر ۰/۱۰ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد)



شکل ۷- نتایج حاصل از کروماتوگرافی گاز (GC) نمونه‌های پساب قبل از تصفیه



شکل ۸- نتایج حاصل از کروماتوگرافی گاز (GC) نمونه های پساب بعد از تصفیه

اندازه‌گیری شد. همچنین نتایج نشان داد افزودن مقدار مشخصی از سولفات سدیم هر چند بر افزایش کارایی حذف مؤثر است اما موجب بهبود قابل توجهی در کارایی جداسازی COD نمی‌شود. میزان انرژی الکتریکی ویژه نیز، در حالت بهینه تصفیه برابر $1/0.57 \text{ kWh}(\text{kg COD}_{\text{removal}})^{-1}$ به دست آمد.

بدیهی است هزینه انرژی الکتریکی مصرفی به ازای واحد جرم COD حذف شده، بستگی به امکان سنجی اقتصادی قیمت انرژی الکتریکی در کشور یا منطقه‌ای دارد که روش تصفیه انعقاد الکتریکی در آنجا به کار گرفته می‌شود.

۶- قدردانی

تحقیق حاضر با حمایت مالی شرکت نفت و گاز پارس، واحد پژوهش و توسعه به انجام رسید که به این وسیله تشکر و قدردانی می‌گردد. همچنین آزمایش‌ها و آنالیزهای تحقیق، در آزمایشگاه تحقیقاتی مهندسی محیط زیست دانشکده مهندسی عمران دانشگاه علم و صنعت ایران انجام شده است که موجب قدردانی است.

شده‌اند. در خصوص هیدروکربن‌های بین C_9 و C_{21} نیز درصد حذف بسیار بالا بوده است.

۵- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر به کارگیری فرایند انعقاد الکتریکی بر روی کاهش میزان COD فاضلابهای پالایشگاه گازی پارس جنوبی (فاز ۴ و ۵) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با به کارگیری این روش کارایی حذف COD تا حدود ۹۷ درصد قابل دستیابی است. همچنین نتایج حاصل از بررسی اثر شرایط عملیاتی و پارامترهای تأثیرگذار بر میزان کارایی حذف نشان داد pH محلول، چگالی جریان الکتریکی و افزودن مقادیر مشخصی از پلی کلرید آلومینیوم یا سولفات سدیم بر کارایی حذف مؤثرند. شرایط عملیاتی بهینه به منظور دستیابی به بیشترین کارایی حذف در pH برابر ۷، چگالی جریان برابر ۴۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و با استفاده از ۰/۶ گرم در لیتر پلی کلرید آلومینیوم در مدت زمان ۹۰ دقیقه به دست آمد. حداقل COD خروجی در این حالت برابر ۱۲۰ میلی گرم در لیتر

۷- مراجع

- 1- Rajkumar, D., and Palanivelu, K. (2004). "Electrochemical treatment of industrial wastewater." *J. Hazard. Mater.*, 113 (1-3), 123-129.
- 2- Zouboulis, A.I., and Avranas, A. (2000). "Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation." *Colloid Surface.*, 172 (1-3), 153-161.
- 3- Saïen, J., and Nejati, H. (2007). "Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions." *J. Hazard. Mater.*, 148 (1-2), 491-495.
- 4- Koh, S.M., and Dixon, J.B. (2001). "Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene." *Appl. Clay Sci.*, 18 (3-4), 111-122.
- 5- Rebhun, M., Kalabo, R., Grossman, L., Manka, J., and Rav-Acha, C. (1992). "Sorption of organics on clay and synthetic humic-clay complexes simulating aquifer processes." *Water Res.*, 26 (1), 79-84.
- 6- Demirci, S., and Erdogan, B.R. (1998). "Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and Turkish clays as coagulant aids." *Water Res.*, 32 (11), 3495-3499.

- 7- Cheryan, M., and Rajagopalan, N. (1998). "Membrane processing of oily streams, wastewater treatment and waste reduction." *J. Membrane Sci.*, 151 (1), 13-28.
- 8- Campos, J.C., Borges, R.M.H., Oliveira Filho, A.M., Nobrega, R., and Sant'Anna Jr. G.L. (2002). "Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes." *Water Res.*, 36 (1), 95-104.
- 9- Masschelein, W. J., and Rice, R.J. (2002). *Ultraviolet light in water and wastewater sanitation*, Lewis Publishers, In R. G. Rice (ed.), Paris.
- 10- Chen, X., Chen, G., and Yue, P.L. (2000). "Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation." *Sep. Purif. Technol.*, 19 (1-2), 65-76.
- 11- Stephenson, R., and Tennant, B. (2003). "New electrocoagulation process treats emulsified oily wastewater at Vancouver Shipyards." *Environmental Science and Engineering Magazine, World Wide Web site*, <www.esemag.com.> (Aug. 7, 2009).
- 12- Chen, G. (2004). "Electrochemical technologies in wastewater treatment." *Sep. Purif. Technol.*, 38 (1), 11-41.
- 13- Stuart, F.E. (1946). "Electronic water purification progress report on the electronic coagulator-a new device which gives promise of unusually speedy and effective results." *Water and Sewage.*, 84, 24-26.
- 14- Bonilla, C.F. (1947). "Possibilities of the electronic coagulator for water treatment." *Water and Sewage.*, 85, 21-45.
- 15- Kobya, M., Hiz, H., Senturk, E., Aydiner, C., and Demirbas, E. (2006). "Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation." *Desalination*, 190 (1-3), 201-211.
- 16- Escobar, C., Soto-Salazar, C., and Ines Toral, M. (2006). "Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, Lead and cadmium in the natural waste waters and simulated wastewater." *J. Environ. Manage.*, 81 (4), 381-391.
- 17- Bensadok, K., Benamar, S., Lopicque, F., and Nezzal, G. (2008). "Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes." *J. Hazard. Mater.*, 152 (1), 423-43.
- 18- Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., and Jafarzadeh, N. (2006). "Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters." *J. Hazard. Mater.*, 129 (1-3), 116-122.
- 19- Sengil, A., and Ozacar, M. (2006). "Treatment of dairy wastewaters, by electrocoagulation using mild steel electrodes." *J. Hazard. Mater.*, 137 (2), 1197-1205.
- 20- Yavuz, Y. (2007). "EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater." *Sep. Purif. Technol.*, 53 (1), 135-140.
- 21- Ogutveren, U.B., Gonen, N., and Koparal, S. (1992). "Removal of dye stuffs from wastewater electrocoagulation of acilan blau using soluble anode." *J. Environ. Sci. Heal. A.*, 27 (5), 1237-1247.
- 22- Tezcan, U., Ugur, S., Koparal, A.S., and Bakır Ogutveren, U. (2006). "Electrocoagulation of olive mill wastewaters." *Sep. Purif. Technol.*, 52(1), 136-141.
- ۲۳- رحمانی، ع.ر.، و سمرقندی، م.ر. (۱۳۸۸). "کارایی روش الکتروکواکولاسیون در حذف رنگ آریوکروم بلاک تی از پساب." *مجله آب و فاضلاب*، ۶۹، ۵۲-۵۸.
- 24- Daneshvar, N., Ashassi-sorkhabi, H., and Tizpar, A. (2003). "Decolorization of orange 11 by electrocoagulation method." *Sep. Purif. Technol.*, 31 (2), 153-162.
- 25- Gomes, J.A.G., Daida, P., Kesmez, M., Weir, M., Moreno, H., Parga, J.R., Irwin, G., McWhinney, H., Grady, T., Peterson, E., and Cocke, D.L. (2007). "Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products." *J. Hazard. Mater.*, 139 (2), 220-231.
- 26- Song, S., Yao, J., He, Z., Qiu, J., and Chen, J. (2008). "Effect of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive blue 19 in aqueous solution by ozoneenhanced electrocoagulation." *J. Hazard. Mater.*, 152 (1), 204-210.
- 27- Can, O.T., Kobya, M., Demirbas, E., and Bayramoglu, M. (2006). "Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation." *Chemosphere*, 62 (2), 181-187.
- 28- Yildiz, Y.S., Koparal, A.S., Irdemez, S., and Keskinler, B. (2007). "Electrocoagulation of synthetically prepared waters containing high concentration of NOM using iron cast electrodes." *J. Hazard. Mater.*, 139 (2), 373-380.

۲۹- شرایط عمومی تعرفه‌های برق جمهوری اسلامی ایران (۱۳۸۸). انتشارات وزارت نیرو، تهران.