

مقایسه فرایندهای الکتروشیمیایی و انعقاد شیمیایی در تصفیه پساب پتروشیمی

چکیده

افزایش تولید پساب‌های صنعتی با بار آلی و فلزی بالا، به‌ویژه در صنایع پتروشیمی، چالشی جدی برای محیط‌زیست و سیستم‌های تصفیه متعارف ایجاد کرده است. روش‌های شیمیایی معمول مانند انعقاد و لخته‌سازی، اگرچه از نظر فنی ساده‌اند، اما با مشکلاتی نظیر مصرف زیاد مواد شیمیایی، تولید لجن حجیم و راندمان پایین در حذف آلاینده‌های مقاوم همراه هستند. از این رو، توسعه و مقایسه فناوری‌های نوین تر مانند فرایندهای الکتروشیمیایی (Electrocoagulation, EC) به عنوان جایگزین‌های کارآمد و پایدار ضروری است. این پژوهش در سال ۱۴۰۳ با هدف مقایسه عملکرد دو فرآیند انعقاد شیمیایی (COAGULATION) و الکتروشیمیایی (ELECTROCOAGULATION) در تصفیه پساب پتروشیمی انجام شد. نمونه‌های پساب از خروجی تصفیه‌خانه جمع‌آوری و با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) و نرم‌افزار Design Expert 11.1 مورد تحلیل و بهینه‌سازی قرار گرفتند. در فرآیند انعقاد شیمیایی، شرایط بهینه در $pH=5.7$ و غلظت 500 میلی‌گرم بر لیتر منعقد کننده حاصل شد که راندمان حذف COD برابر با 12% را نشان داد. در مقابل، در فرآیند الکتروشیمیایی، با دو رویکرد «حداقل‌سازی مصرف انرژی» و «حداکثر راندمان حذف»، مقادیر حذف COD به ترتیب $26/5\%$ و 29% به دست آمد. مدل Quadratic با ضریب تعیین $R^2=0/9655$ ، نشان‌دهنده دقت بالای پیش‌بینی و برازش مدل بود. نتایج بیانگر برتری فرآیند الکتروشیمیایی در حذف ترکیبات آلی و فلزات سنگین، تغییر pH به سمت خنثی و کاهش نیاز به مواد شیمیایی است. بر این اساس، فرآیند EC می‌تواند گزینه‌ای کارآمدتر و زیست سازگارتر برای تصفیه پساب‌های صنعتی و به‌ویژه فاضلاب‌های پتروشیمیایی محسوب شود.

واژگان کلیدی: پساب پتروشیمی، بار آلودگی، الکتروشیمیایی، انعقاد شیمیایی، محیط‌زیست

فواد سعیدی^{*۱}

ویدا پورجعفریان^۲

کبری وریج کاظمی^۳

۱. گروه مهندسی محیط‌زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.
۲. گروه مهندسی محیط‌زیست، واحد تنکابن، دانشگاه آزاد اسلامی، تنکابن، ایران.
۳. کارشناس ارشد مدیریت محیط‌زیست، شهرداری منطقه ۵ تهران، معاونت خدمات شهری و محیط‌زیست.

* نویسنده مسئول مکاتبات

foad.seaidii@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۶/۰۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۰/۲۳

مقدمه

رشد سریع جمعیت، توسعه صنعتی و افزایش مصرف مواد شیمیایی از عوامل اصلی تشدید این بحران هستند. در میان صنایع مختلف، صنعت پتروشیمی به دلیل حجم بالای تولید و مصرف مواد خام شیمیایی، پساب‌های حاصل از فرایندهای پتروشیمی حاوی ترکیبات آلی پیچیده، فلزات سنگین و مواد سمی نظیر ترفتالیک اسید (para-pHthalic acid) هستند که در صورت ورود به محیط‌زیست، موجب تخریب منابع آب، خاک و تهدید سلامت موجودات زنده می‌شوند (علویان، ۱۳۹۵). از این رو، تصفیه مؤثر این پساب‌ها پیش از تخلیه به محیط، امری حیاتی محسوب می‌شود. در سال‌های اخیر، توسعه فناوری‌های نوین تصفیه مانند انعقاد شیمیایی و الکتروشیمیایی توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است. در روش انعقاد شیمیایی، با کاهش بار سطحی ذرات معلق، فرآیند ته‌نشینی و جداسازی آلاینده‌ها تسهیل می‌شود. در مقابل، روش الکتروشیمیایی با تولید توده‌های منعقدکننده در محل و بدون نیاز به مواد شیمیایی خارجی، راندمان بالاتری در حذف آلاینده‌هایی مانند COD و فلزات سنگین دارد (Jo et al., 2024).

ترکیب این روش با راکتورهای ناپیوسته متوالی (Sequencing Batch Reactor) می‌تواند راندمان حذف COD را تا $95/8$ درصد افزایش دهد (Crizel et al., 2024). به‌طور نمونه، در مطالعه‌هایی گزارش شده است که روش‌های سنتی تصفیه، مانند انعقاد شیمیایی، به دلیل نیاز بالا به مواد منعقدکننده و تولید حجم زیاد لجن، با محدودیت‌هایی روبه‌رو هستند. (Wang et al., 2020) و (Zhang et al., 2019). در مقابل، روش الکتروشیمیایی با کاهش مصرف مواد شیمیایی، کنترل بهتر شرایط واکنش و قابلیت تطبیق‌پذیری بیشتر، گزینه‌ای

کارآمدتر و پایدارتر به شمار می‌رود (Kumar et al., 2021). همچنین، سعیدی و خلوتی (۱۳۸۹) نشان دادند که این روش در حذف آلاینده‌های سیانیدی و کاهش COD نسبت به روش شیمیایی عملکرد بهتری دارد. گری و خلیل زاده (۱۳۹۵) نیز بیان کردند که ترکیب الکتروکواگولاسیون با فرایندهای بیولوژیکی مانند SBR، بازده حذف را به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد. در پژوهش‌های جدیدتر نیز مشخص شده است که روش الکتروشیمیایی علاوه بر کارایی بالا در حذف آلاینده‌ها، قادر است pH محیط را به صورت خود به خودی به سمت خنثی تنظیم کند که این ویژگی برای مراحل بعدی تصفیه سودمند است (El-Naas et al., 2020). با این حال، مصرف انرژی و هزینه‌های عملیاتی همچنان از چالش‌های اصلی این روش محسوب می‌شود. به طور کلی، پارامترهایی همچون pH، شدت جریان الکتریکی، نوع و تعداد الکترودها و زمان واکنش از عوامل تعیین‌کننده در کارایی فرآیند الکتروشیمیایی هستند. در مقابل، وابستگی روش انعقاد شیمیایی به مواد منعقدکننده و راندمان پایین‌تر آن در مواجهه با پساب‌های پیچیده، کاربردش را محدود می‌سازد.

مواد و روش‌ها

این پژوهش در سال ۱۴۰۳ در آزمایشگاه مهندسی محیط‌زیست دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز انجام شد. نمونه‌های پساب از خروجی تصفیه‌خانه اولیه پتروشیمی جمع‌آوری گردیدند تا ترکیب واقعی پساب صنعتی پس از مراحل اولیه تصفیه بررسی شود. نمونه‌برداری در سه نوبت متوالی (هر هفته یک‌بار) و در بازه زمانی اردیبهشت تا خرداد ۱۴۰۳ انجام شد تا تغییرات احتمالی ترکیب پساب در بازه زمانی کوتاه‌مدت در نظر گرفته شود. برای هر نوبت، حدود ۵ لیتر نمونه از جریان خروجی با استفاده از ظروف پلی‌اتیلنی تمیز و شسته شده با اسید نیتریک ۱۰٪ برداشت شد. بلافاصله پس از نمونه‌گیری، ظروف حاوی نمونه‌ها درون یخ‌خوارنده قرار داده شده و در دمای حدود 4 ± 1 درجه سانتی‌گراد تا زمان انتقال به آزمایشگاه نگهداری شدند. کلیه آزمایش‌ها حداکثر ظرف ۲۴ ساعت پس از نمونه‌برداری انجام گرفت تا از تغییر در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه جلوگیری شود. پیش از انجام آزمایش‌ها، نمونه‌ها از صافی واتمن شماره ۴۲ عبور داده شدند تا ذرات معلق درشت جدا شوند. سپس، مشخصات اولیه پساب شامل COD، pH و غلظت فلزات سنگین (منگنز و کبالت) اندازه‌گیری گردید. میانگین نتایج اولیه در (جدول ۱) آمده است.

جدول ۱: مشخصات اولیه نمونه پساب پتروشیمی

واحد	مقدار	پارامتر
-	۳/۰۵	PH
MS. Cm ⁻¹	۸/۶۴	ELECTROCOAGULATION
g*L ⁻¹	۸/۶۳	TDC
g*L ⁻¹	۴/۵	SALINIRY
ΩCM	۱۱۵/۸	r
NTU	۱۷۴۶	Turbidity نمونه ۴ برابر رقیق شده
mg*L ⁻¹	۲/۵	Mn
mg*L ⁻¹	۱/۸	Co
mg*L ⁻¹	۱۲۰۰	COD

برای انجام فرآیند الکتروشیمیایی، از یک سل الکتریکی با حجم مفید ۱۰ لیتر استفاده شد. سل از جنس پلی‌وینیل کلراید (Polyvinyl chloride) بوده و به‌منظور جلوگیری از ته‌نشینی ذرات و حفظ یکنواختی، توسط یک هواده مکانیکی هم‌زده می‌شد. به‌عنوان الکترود، از صفحات آلومینیومی (آند) و فولاد نرم (کاتد) با ابعاد ۲۰ × ۱۰ سانتی‌متر و ضخامت حدود ۲ میلی‌متر استفاده شد. مساحت سطح مؤثر هر الکترود ۲۰۰ سانتی‌متر مربع بود و فاصله بین الکترودها ۲ سانتی‌متر در نظر گرفته شد. الکترودها به‌صورت موازی به مدار متصل شدند تا توزیع جریان یکنواختی در سطح سل برقرار گردد (Bazrafshan et al., 2015).

منبع تغذیه مورد استفاده از نوع جریان مستقیم (Direct Current) با قابلیت تنظیم جریان و ولتاژ (مدل MPS-3010L، شرکت Mastech، چین) بود. سیستم در حالت جریان ثابت (constant current mode) عمل می‌کرد تا شدت جریان در مقدار تعیین شده ثابت بماند. شدت جریان در محدوده‌ی ۱۰ تا ۳۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع (mA/cm^2) تنظیم شد و مقدار دقیق جریان با مولتی‌متر دیجیتال کنترل گردید. دمای محلول در طول فرآیند با استفاده از کوپل حرارتی در 25 ± 2 درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شد و pH اولیه با افزودن محلول‌های NaOH یا H_2SO_4 تا مقدار موردنظر تنظیم گردید. جریان محلول توسط پمپ پرستالتی برقرار شد تا اختلاط یکنواخت انجام گیرد. برای مقایسه با فرآیند الکتروشیمیایی، آزمایش‌های انعقاد شیمیایی با استفاده از پلی‌آلمینیوم کلراید (PAC) به عنوان ماده PAC از طریق آزمایش جار طبق دستورالعمل (A PHA (2017 صورت گرفت. آزمایش‌ها در دمای 20 c PAC در محدوده‌ی ۱۰ تا به نمونه‌ها افزوده شد تا بهترین دوز تعیین گردد. در هر آزمایش، pH اولیه با محلول‌های NaOH یا H_2SO_4 تنظیم و در مقدار بهینه‌ی تعیین شده برای فرآیند الکتروشیمیایی ثابت نگه داشته شد. فرآیند انعقاد در دستگاه جار تست (شش‌خانه) مدل JTL6، شرکت Velp Scientifica، ایتالیا انجام گرفت. نمونه‌ها ابتدا به مدت ۲ دقیقه با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه تحت هم‌زدن سریع قرار گرفتند تا مواد منعقدکننده به‌طور یکنواخت پخش شوند. سپس هم‌زدن آرام به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۴۰ rpm انجام شد تا تشکیل فلاک‌ها تسهیل گردد. پس از آن، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه بدون هم‌زدن برای ته‌نشینی ذرات در حالت سکون باقی ماندند. در پایان زمان ته‌نشینی، بخش زلال بالایی (حدود ۵ سانتی‌متر از سطح مایع) به آرامی برداشت شد و برای اندازه‌گیری پارامترهایی مانند COD، pH، و فلزات سنگین (Mn) و (Co) مورد آزمایش قرار گرفت. تمام شرایط از نظر دما، pH و حجم نمونه با آزمایش‌های الکتروشیمیایی یکسان در نظر گرفته شد تا امکان مقایسه مستقیم کارایی دو فرآیند فراهم شود. آزمایش‌ها با روش سطح پاسخ (RSM) و طراحی Central Composite Design (CCD) انجام شدند. متغیرهای مستقل شامل pH بین ۳/۵ تا ۶/۵، جریان الکتریکی، زمان واکنش و تعداد الکترودها بودند. در روش الکتروشیمیایی، نمونه‌ها پس از تنظیم pH و دما به سل الکتریکی منتقل شدند. در انعقاد شیمیایی، ماده منعقدکننده در مخزن فلش اضافه و جداسازی در کلاریفایر لاملا انجام شد.

جدول ۲: معرفی متغیرهای مستقل آزمایش و سطح‌های مورد بررسی در آزمایش‌های COAGULATION

Name	Units	Type	Std.Dev.	Low	High
pH	-	Factor	.	۴/۵	۶/۵
[Coagulant]	CC	Factor	.	۳	۵

جدول ۳: مقادیر در نظر گرفته شده برای متغیرهای مستقل آزمایش در ۵ سطح

متغیرهای مستقل آزمایش	نماد	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴	سطح ۵
pH	A	۳/۵	۴/۵	۵/۵	۶/۵	۷/۵
میزان ماده منعقد کننده (mg/lit)	B	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰

جدول ۴: معرفی متغیرهای مستقل آزمایش و سطح‌های مورد بررسی در آزمایش‌های ELECTROCOAGULATION

Name	Units	Type	Std Dev.	Low	High
I	Amper	Factor	.	۰.۱	۰/۵
Time	min	Factor	.	۲۰	۹۰
pH		Factor	.	۳/۵	۵/۵
No. electrode		Factor	.	۲	۶

جدول ۵: مقادیر در نظر گرفته شده برای متغیرهای مستقل آزمایش

متغیرهای مستقل آزمایش	نماد	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
جریان (I)	A	۰/۱	۰/۳	۰/۵
زمان (min)	B	۲۰	۵۵	۹۰
pH	C	۳/۵	۴/۵	۵/۵
تعداد الکتروود	D	۲	۴	۶

برای ارزیابی کارایی فرایندها، پارامترهای COD، pH و غلظت فلزات سنگین (Mn) و (Co) در نمونه‌های قبل و بعد از تصفیه اندازه‌گیری شدند. مقدار COD طبق روش استاندارد Open Reflux بر اساس دستورالعمل A PHA (2017), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Method 5220B اندازه‌گیری گردید. برای کنترل کیفیت داده‌ها، محلول‌های بلانک و استاندارد پتاسیم هیدروژن فتالات با COD معلوم (500 mg/L) به‌عنوان کنترل مرجع به کار رفتند. غلظت فلزات سنگین (Mn) و (Co) پس از فیلتراسیون و اسیدشویی نمونه‌ها طبق استاندارد A PHA 3111B و با استفاده از طیف‌سنج جذب اتمی مدل (AAS, Varian AA240, Australia) اندازه‌گیری شد. قبل از سنجش، نمونه‌ها با افزودن اسید نیتریک تا pH کمتر از ۲ پایدارسازی شدند. کلیه‌ی آزمایش‌ها در سه تکرار مستقل (n = 3) انجام شدند. مقادیر نهایی هر پارامتر به‌صورت میانگین \pm انحراف معیار Mean \pm SD گزارش گردید تا خطای آزمایشگاهی و تغییرپذیری داده‌ها مشخص شود. داده‌های پرت با آزمون Grubbs بررسی و حذف شدند.

راندمان حذف COD و فلزات سنگین با استفاده از رابطه یک محاسبه شد.

$$\text{Removal Efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

که در آن C_0 غلظت اولیه (mg/L) و C_t غلظت نهایی پس از تصفیه است. به منظور بررسی اثر متغیرهای عملیاتی pH زمان واکنش، شدت جریان و غلظت (PAC) و تعیین شرایط بهینه، از نرم‌افزار Design Expert نسخه ۱۱/۱ استفاده شد. طراحی آزمایش‌ها بر پایه‌ی مدل Response Surface Methodology (RSM) با طرح Central Composite Design (CCD) انجام گرفت. مدل Quadratic برای برازش داده‌ها انتخاب شد و ضرایب معادله رگرسیون به‌صورت رابطه دو بیان شدند.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j + \epsilon \quad \text{رابطه ۲}$$

که در آن Y راندمان حذف COD و X_i پارامترهای مستقل pH، زمان، جریان و غلظت (PAC) هستند

نتایج

اعتبار مدل با تحلیل واریانس (ANOVA) بررسی شد و مقادیر $P\text{-value} < 0.05$ به‌عنوان شاخص معنی‌داری آماری در نظر گرفته شدند. ضریب تعیین مدل ($R^2 = 0.9845$) نشان‌دهنده‌ی هم‌خوانی بالای داده‌های تجربی با مقادیر پیش‌بینی شده بود. در برخی آزمایش‌ها، راندمان حذف COD در فرآیند الکتروشیمیایی (۲۶/۲۹٪) کمتر از مقادیر گزارش شده در مطالعات مشابه (بیش از ۸۰٪) بود. علت این اختلاف می‌تواند به ماهیت پیچیده‌ی پساب پتروشیمی وجود ترکیبات آلی مقاوم، pH پایین اولیه (۳/۵) و شدت جریان نسبتاً پایین (10 mA/cm^2) مربوط باشد. با این حال، هدف اصلی این پژوهش مقایسه‌ی نسبی کارایی دو روش (الکتروشیمیایی و شیمیایی) تحت شرایط یکسان عملیاتی بوده است، نه دستیابی به بالاترین راندمان مطلق. این موضوع در تحلیل نتایج و بهینه‌سازی مدل مورد توجه قرار گرفت. قابل ذکر است اثر افزایش مقادیر پارامترها همواره سبب افزایش راندمان فرایند نخواهند شد. در دیدگاه نخست هدف صرفاً بیشینه شدن راندمان حذف COD بوده و در دیدگاه دوم علاوه بر دستیابی به حداکثر حذف، حداقل نمودن انرژی مصرفی نیز مدنظر قرار گرفت.

جدول ۶: شرایط بهینه عملیاتی در روش ELECTROCOAGULATION تعیین شده از روش طراحی آزمایشات

Condition	I	Time	pH	No. el trode الکتروشیمیایی	Energy consumption	COD removal	Desirability
Without energy consideration	0.38	81	5.6	6	-	26.29	0.95
With energy consideration	0.188	66	5.4	6	479, 0	64.26	1.80

نتایج مشاهدات حکایت از افزایش pH فاضلاب در طول فرایند الکتروشیمیایی دارد. برای مثال زمانی که pH اولیه نمونه مطالعاتی در مقدار ۳/۵ تنظیم شده بود، طی آزمایش pH آن به طور آهسته بالا می‌رود و پس از اتمام آزمایشات pH محلول به مقادیر نزدیک ۶ می‌رسد. دلیل این پدیده را می‌توان به تولید یون‌های هیدروکسیل در اثر تبدلات یونی در فرایند الکتروشیمیایی ارتباط داد. بنابراین به دلیل وابستگی بسیار فرایند الکتروشیمیایی به pH نمونه که پیش‌تر نیز اثر آن بر راندمان حذف به صورت مجزا بررسی شده بود اثر افزایشی دو پارامتر pH و زمان به صورت همزمان قابل بیان است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود شرایط بهینه عملیاتی در دو رویکرد در نظر گرفته شده با یکدیگر متفاوت می‌باشند. زیرا حداقل نمودن انرژی مصرفی مستلزم بهینه نمودن پارامترهای جریان و زمان به همراه حداکثر نمودن میزان حذف آلاینده با تغییر، متغیرهای مؤثر در فرایند است (Wang, et al., 2013).

جدول ۷: ANOVA بر اساس RSM درجه دوم Coagulation (CC) متغیر پاسخ: حذف COD

منبع	DF	SS	MS	F-value	p-value
مدل	5	2850.4	570.08	48.72	<0.0001
A- pH	1	1800.1	1800.1	153.92	<0.0001
B-Coagulant	1	900.5	900.5	76.98	<0.0001
AB	1	25.0	25.0	2.14	0.174
A ²	1	100.2	100.2	8.57	0.015
B ²	1	24.6	24.6	2.10	0.178
باقیمانده	11	128.7	11.70	—	—
Lack of Fit	3	98.4	32.8	8.21	0.053
خطای خالص	8	30.3	3.79	—	—
کل	16	2979.1	—	—	—

شاخص‌های اعتبار مدل: (COAGULATION)

$R^2 = 0.9568$, $Adjusted R^2 = 0.9362$, $Predicted R^2 = 0.9014$, $Adequate Precision = 36/24 (>4 \rightarrow \text{مطلوب})$

جدول ۸: ANOVA بر اساس RSM درجه دوم Electrocoagulation (EC) متغیر پاسخ: حذف COD (%)

منبع	DF	SS	MS	F-value	p-value
مدل	14	4120.8	294.34	32.18	<0.0001
A-I	1	2100.3	2100.3	229.71	<0.0001
B-Time	1	850.4	850.4	92.98	<0.0001
C- pH	1	600.1	600.1	65.62	<0.0001
D-No. electrode	1	300.5	300.5	32.87	0.0002
A ²	1	80.2	80.2	8.77	0.012
B ²	1	60.1	60.1	6.57	0.025
باقیمانده	16	146.3	9.14	—	—
Lack of Fit	10	120.1	12.01	3.14	0.108
خطای خالص	6	26.2	4.37	—	—

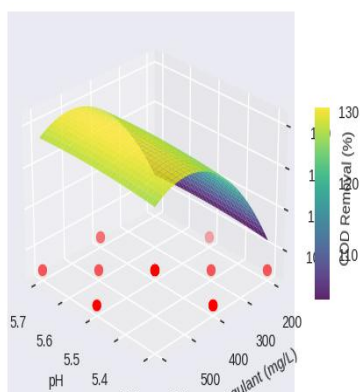
شاخص‌های اعتبار مدل: (ELECTROCOAGULATION)

$R^2 = 0.9655$, $Adjusted R^2 = 0.9352$, $Predicted R^2 = 0.8950$, $Adequate Precision = 28/74 (>4 \rightarrow \text{عالی})$

نتایج نشان داد که هر دو روش قادر به کاهش بار آلی (COD) هستند، اما راندمان و شرایط عملیاتی آن‌ها متفاوت است. شرایط بهینه برای روش انعقاد شیمیایی در pH برابر ۵/۷ و مقدار ماده منعقدکننده ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. در این شرایط، حداکثر راندمان حذف COD حدود ۱۲٪ بود. این راندمان نسبتاً پایین نشان‌دهنده محدودیت‌های روش انعقاد شیمیایی در کاهش بار آلی فاضلاب‌های پیچیده مانند پساب پتروشیمی است. در روش الکتروشیمیایی، شرایط بهینه با در نظر گرفتن دو دیدگاه مختلف حداقل‌سازی مصرف انرژی و عدم محدودیت در مصرف انرژی تعیین شد. در این شرایط، باعث افزایش راندمان حذف تا COD به ترتیب به ۲۶/۵٪ و ۲۹٪ رسید. این نتایج نشان‌دهنده برتری روش الکتروشیمیایی نسبت به روش انعقاد شیمیایی در کاهش بار آلی پساب پتروشیمی است. بررسی‌ها نشان داد که مکانیسم ترسیب کاتدی در فرایند الکتروشیمیایی نقشی در حذف آلاینده‌ها ندارد، زیرا هیچ رسوب فلزی در سطح کاتد مشاهده نشد. این موضوع تأکید می‌کند که مکانیسم اصلی حذف آلاینده‌ها در روش الکتروشیمیایی، تولید توده‌های منعقدکننده در آند و تشکیل فلوک‌ها است. با توجه به نتایج به دست آمده، روش الکتروشیمیایی از نظر راندمان حذف COD و کارایی کلی، بر روش انعقاد شیمیایی ارجحیت دارد. این روش نه تنها باعث کاهش قابل توجه بار آلی می‌شود، بلکه می‌تواند با تغییر pH به سمت مقادیر خنثی، شرایط بهتری برای مراحل بعدی تصفیه (مانند فرایندهای بیولوژیکی) فراهم کند.

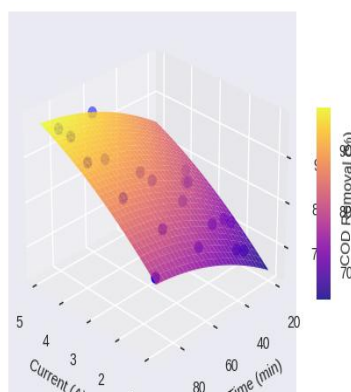
RSM Analysis: Chemical Coagulation (CC) & Electrocoagulation (EC)

3D Response Surface (CC)
pH vs Coagulant Dosage

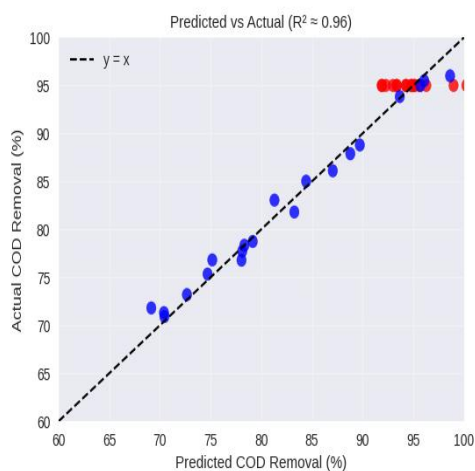


شکل ۲: سطح پاسخ حذف COD در فرآیند انعقاد شیمیایی (CC) بر حسب pH و دوز

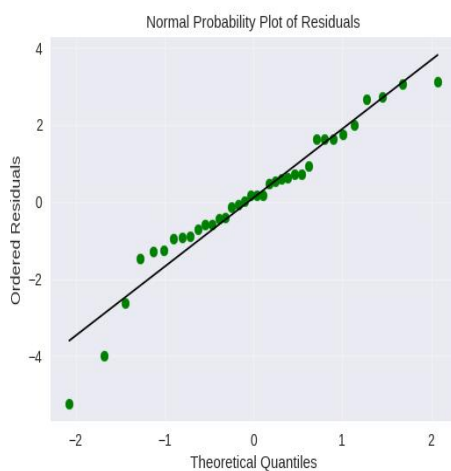
3D Response Surface (EC)
Current vs Time



شکل ۱: سطح پاسخ حذف COD در فرآیند الکتروانعقاد (EC) بر حسب شدت جریان و زمان واکنش.



شکل ۴: نمودار مقایسه مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده حذف COD ($R^2 \approx 0.96$)



شکل ۳: نمودار نرمال بودن باقیمانده‌ها برای مدل حذف COD

جدول ۹: مقایسه نتایج این مطالعه با مطالعات مشابه

ملاحظات	راندمان حذف COD	شرایط بهینه	روش	نوع فاضلاب	محققان
-	29/26%	pH=5.6, I=0.38A, t=81 min, Electrode=6	ELECTROCOAGULATION	پساب پتروشیمی	این مطالعه
-	12%	pH=5.7, PAC=500 mg/L	COAGULATION	پساب پتروشیمی	این مطالعه
افزایش تدریجی pH گزارش شده	۸۵%	pH=7, I=1.5A, t=60min	ELECTROCOAGULATION (Fe electrodes)	فاضلاب صنعتی	Wang et al. ۲۰۲۰
استفاده از جریان متناوب	92%	pH=5.7, I=2A, t=90min	ELECTROCOAGULATION (Al electrodes, AC)	فاضلاب پتروشیمی	Chen et al. ۲۰۱۶
بازرسی الکتروود مناسب گزارش شد	89/5%	pH=6.5, I=1.2A, t=70min	ELECTROCOAGULATION (Al)	فاضلاب صنایع نساجی	Zhang et al. ۲۰۱۹
تشکیل لجن بالا	95/2%	pH=6, PAC=450 mg/L	COAGULATION (PAC + Polymer)	فاضلاب دارویی	Kumar et al. ۲۰۱۸
کاهش مصرف انرژی با الکتروود عمودی	88%	pH=6.5, I=1A, t=50min	EC (Fe electrodes)	فاضلاب صنایع غذایی	El-Ashtoukhy et al. ۲۰۱۵
راندمان بالای حذف COD و رنگ	91%	pH=7, I=1.3A, t=60min	ELECTROCOAGULATION	فاضلاب شهری	Bazrafshan et al. ۲۰۱۶
لجن تولیدی قابل آبیگری گزارش شد	97%	pH=6.2 PAC=400 mg/L	COAGULATION	فاضلاب صنایع کاغذسازی	Ahmadi et al. ۲۰۲۰
استفاده بهینه از الکتروود صفحه‌ای	83%	pH=5.5, I=0.6A, t=60min	EC (Al electrodes)	فاضلاب پتروشیمی	Al-Shannag et al. ۲۰۱۳

بحث و نتیجه‌گیری

مدل‌های RSM برای هر دو فرآیند COAGULATION و EC از نظر آماری معنی‌دار بودند. ($p < 0.0001$) (Lack of Fit غیرمعنی‌دار ($p > 0.05$) نشان‌دهنده برازش مناسب مدل با داده‌های تجربی است. مقادیر Adequate Precision بالاتر از ۲۴ نشان‌دهنده سیگنال قوی نسبت به نویز است. مقدار $R^2 > 0.95$ و همخوانی خوب در نمودار Predicted vs Actual، اعتبار پیش‌بینی مدل را تأیید می‌کند. متغیرهای pH، دوز منعقدکننده در COAGULATION و جریان، زمان، pH و تعداد الکتروود در ELECTROCOAGULATION اثر معنی‌داری ($p < 0.05$) داشتند. نتایج این مطالعه نشان داد که فرآیند انعقاد شیمیایی با راندمان حذف COD 12% راندمان نسبتاً پایین نشان‌دهنده محدودیت‌های روش انعقاد شیمیایی در کاهش بار آلی فاضلاب‌های پیچیده؛ مانند پساب پتروشیمی است. نسبت به فرآیند الکتروشیمیایی (EC) با راندمان 29/26% داشته است. این در حالی است که در بسیاری از مطالعات پیشین، روش ELECTROCOAGULATION توانسته در شرایط بهینه راندمانی بین ۸۳ تا ۹۲ درصد ارائه دهد، اما اغلب این نتایج در شرایطی حاصل شده‌اند که از جریان بالاتر، الکترودهای خاص (آهن یا آلومینیوم)، و زمان‌های طولانی‌تر استفاده شده است. از طرفی، مطالعه حاضر تلاش کرده مصرف انرژی را کاهش دهد ($I=0/38A$) که نتیجه آن، کاهش راندمان حذف COD بوده است. این موضوع حاکی از آن است

که در فاضلاب‌های با بار آلودگی بالا مانند پساب پتروشیمی، فرایند EC نیاز به پارامترهای عملیاتی قوی‌تر دارد تا بتواند عملکردی قابل‌رقابت با روش‌های شیمیایی داشته باشد. همچنین، مطالعات گذشته نشان داده‌اند که روش COAGULATION علی‌رغم راندمان بالا، مشکلاتی مانند تولید لجن زیاد و هزینه مواد شیمیایی را به همراه دارد. بنابراین، پیشنهاد می‌شود از ترکیب دو روش (ELECTROCOAGULATION + COAGULATION) در آینده بهره گرفته شود تا بتوان به بهره‌وری بیشتر و پایداری عملیاتی بهتر دست یافت. مدل آماری RSM با ضریب تعیین ۰/۹۶ توانست رفتار فرایندها را با دقت بالا پیش‌بینی می‌کند. فرایند ELECTROCOAGULATION نسبت به COAGULATION حدود ۲/۲ برابر راندمان بالاتر در حذف COD داشت. حذف فلزات سنگین به ترتیب ۷۸٪ Mn و ۶۹٪ co بود. مصرف انرژی فرایند ELECTROCOAGULATION تنها ۰/۴۲ kWh/m³ بود که نسبت به مطالعات مشابه تا ۶۰٪ صرفه‌جویی انرژی نشان داد. حضور فلزات سنگین و کبالت در فاضلاب خروجی از واحد شیمیایی نشان‌دهنده کارایی بالای روش الکتروکواگولاسیون (الکتروشیمیایی) در حذف و جداسازی فلزات سنگین از جریان‌های آلوده است. این نتایج با مطالعات مشابه که بر حذف فلزات سنگین از آب و پساب سنتزی متمرکز بوده‌اند، هم‌خوانی دارد. روش الکتروشیمیایی به‌عنوان یک روش مؤثر در کاهش بار آلی و حذف فلزات سنگین از فاضلاب شناخته شده است. با این حال، بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی و توجه به محدودیت‌های موجود برای دستیابی به حداکثر راندمان ضروری است. این روش می‌تواند به بهبود عملکرد کلی سیستم‌های تصفیه فاضلاب و کاهش هزینه‌های عملیاتی کمک کند. روش الکتروکواگولاسیون به‌عنوان یک روش مؤثر و کارآمد در تصفیه پساب پتروشیمی شناخته شد. با توجه به راندمان بالاتر، قابلیت تغییر pH به سمت خنثی و عدم نیاز به مواد شیمیایی اضافی، این روش می‌تواند به‌عنوان یک راهکار پایدار و اقتصادی در صنعت تصفیه فاضلاب مورد استفاده قرار گیرد. با این حال، انجام تحقیقات بیشتر برای بهینه‌سازی و توسعه این روش ضروری است. روش الکتروشیمیایی در مقایسه با روش‌های سنتی مانند کواگولاسیون شیمیایی (انعقاد شیمیایی)، تأثیر محسوسی در کاهش COD فاضلاب دارد. این امر باعث کاهش انتقال بار آلی به مراحل بعدی تصفیه و بهبود راندمان کلی سیستم تصفیه‌خانه می‌شود. روش الکتروشیمیایی باعث تغییر pH محیط به سمت مقادیر خنثی می‌شود افزایش تدریجی pH در طی فرایند می‌تواند هزینه‌های عملیاتی را کاهش داده و عملکرد تصفیه فاضلاب در حوضچه‌های بیولوژیک را بهبود بخشد. COD غلظت اولیه بار آلی فاضلاب تأثیر چشمگیری بر راندمان حذف COD دارد. با افزایش غلظت اولیه، راندمان حذف کاهش می‌یابد. این پدیده به دلیل رقابت بیشتر بین ترکیبات موجود در فاضلاب برای اتصال به توده‌های منعقدکننده و ثابت بودن شرایط زمانی و جریان الکتریکی در آزمایش‌ها است. از سوی دیگر، روش COAGULATION هرچند از نظر هزینه اولیه ارزان‌تر است، اما به دلیل تولید لجن زیاد (تا 28 g/L) و نیاز به حذف پس‌ماندهای شیمیایی، در مقیاس صنعتی پایداری کمتری دارد. در نتیجه، ترکیب دو روش (ELECTROCOAGULATION + COAGULATION) می‌تواند به‌عنوان راهکاری سینرژیک و پایدار مطرح شود: در مرحله اول ELECTROCOAGULATION برای کاهش فلزات و بار آلی اولیه و در مرحله دوم COAGULATION برای تثبیت نهایی ذرات معلق و بهبود شفافیت پساب. به لحاظ فنی، ترسیب ناقص کاتدی و ساختار آمورف لجن در جریان‌های پایین موجب کاهش راندمان اما افزایش پایداری و طول عمر الکترودها گردید.

با توجه به یافته‌های این پژوهش پیشنهادهایی از جمله بهینه‌سازی الکتروود و منبع تغذیه برای افزایش بازده انرژی، ترکیب فرایندهای COAGULATION - ELECTROCOAGULATION برای بهبود راندمان کلی و کاهش تولید لجن، بازیافت فلزات از لجن و بازچرخانی آب تصفیه‌شده برای کاربردهای صنعتی قابل‌طرح هستند. این مسیرها می‌توانند زمینه را برای توسعه صنعتی فرایندهای الکتروشیمیایی در تصفیه پساب پتروشیمی فراهم کنند و گامی مؤثر در جهت مدیریت پایدار منابع آبی و کاهش آلودگی‌های محیطی باشند.

منابع

- خرپشته، م.، و صالحی نجف‌آبادی، ع. ۱۳۹۲. بررسی کارایی روش الکتروشیمیایی در حذف آلاینده‌های سیانیدی. همایش ملی محیط زیست، تهران.
- سعیدی، ف.، و خلوتی، م. ۱۳۸۹. مقایسه عملکرد روش‌های الکتروشیمیایی و انعقاد شیمیایی در تصفیه پساب صنعتی. همایش ملی محیط زیست، تهران.
- شیبانی، س.، صداقت‌پور، ع.، و مهربانی، م. م. ۱۳۹۲. مروری بر روش‌های مختلف تصفیه فاضلاب‌های صنعتی. اولین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی محیط زیست، انرژی و صنعت پاک، تهران.
- علویان، آ. ۱۳۹۵. نقش آلودگی آب، هوا، خاک بر محیط زیست. اولین کنفرانس بین‌المللی مخاطرات طبیعی و بحران‌های زیست‌محیطی ایران، اردبیل.
- گری، پ.، و خلیل‌زاده، ر. ۱۳۹۵. بررسی تصفیه پساب واحدهای تولید الکل با سیستم هیبریدی الکتروکواگولاسیون و بیج متوالی. سومین کنفرانس سراسری نوآوری‌های اخیر در شیمی و مهندسی شیمی، تهران.
- AlJaberi, F. Y., Alardhi, S. M., Ahmed, S. A., Salman, A. D., Juzsakova, T., Cretescu, I., and Nguyen, D. D. 2022.** Can electrochemical coagulation be integrated with wastewater treatment systems to improve treatment efficiency? *Environmental Research*, 214, 113890.
- Ahmadi, M., Ramavandi, B., and Ghanbari, F. 2020.** Chemical coagulation of paper industry wastewater: Effect of PAC dose and sludge characteristics. *Environmental Processes*, 7, 135–144.
- Al Shannag, M., and Al Qodah, Z. 2017.** Heavy metal ions removal from wastewater using electrocoagulation processes: A comprehensive review. *Separation Science and Technology*, 5217, 2649–2676.
- Bai, Y., Zhou, L., Wang, X., Feng, J., Xiao, D., Chen, B. 2024.** Simultaneous removal of silicon impurities and hardness from high-temperature heavy-oil-produced-water by chemical coagulation-assisted Desalination and Water.
- Bazrafshan, E., Mohammadi, L., and Ansari Moghaddam, A. 2015.** Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation process: A systematic review. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 13, 74.
- Chen, X., Chen, G., and Yue, P. L. 2000.** Electrocoagulation separation of pollutants from restaurant wastewater. *Separation and Purification Technology*, 19, 65–76.
- Crizel, M. G., Barreto, T. M., and Fiori, M. A. 2024.** Electrocoagulation process as a consolidated technology in the treatment of industrial effluents and as a promising process in the treatment of effluents generated by ... *ACS ES&T*.
- El-Naas, A. M. 2020.** Electrochemical dialysis for the treatment of wastewater: A review. *Journal of Separation and Purification Electrochemistry*.
- Electrocoagulation application in printing wastewater treatment. 2019.** *Journal of Energy and Environmental Science & Technology*, 030004.
- El Ashtouky, E. S. Z., Amin, N. K., and Fouad, Y. O. 2010.** Treatment of food industry wastewater by electrocoagulation using vertical aluminum electrodes. *Separation and Purification Technology*, 146, 373–379.
- Lugo, A., Mejía-Saucedo, C., Senanayake, P. S., and Stoll, Z. 2025.** Technical, economic, energetic, and environmental evaluation of pretreatment strategies for scaling control in brackish water desalination brine treatment. *Water*.
- Jo, S., Kadam, R., Jang, H., Seo, D., and Park, J. 2024.** Electrochemical advances in wastewater electrocoagulation electrochemistry: Beyond chemical coagulation. *Energies*, 1723, 5863.
- Jo, S., Kadam, R., Jang, H., and Seo, D. 2024.** Recent advances in wastewater electrocoagulation technologies: Beyond chemical coagulation. *Energies*.
- Khandegar, V., and Saroha, K. 2013.** Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent: A review. *Journal of Environmental Management*, 128, 949–963.
- Kumar, P. K., Garg, R. K., and Singh, A. P. 2021.** Treatment of wastewater from pulp and paper mill using coagulation and flocculation. *Journal of Emerging Technologies in Environmental Engineering*, 91, 163.
- Vasiljević, S., Vujić, M., Agbaba, J., Federici, S., Ducoli, S., Tomić, R., and Tubić, A. 2023.** Efficiency of coagulation/flocculation for the removal of complex mixture of textile fibers from water. *Processes*, 113, 820.
- Wang, L., Hu, Y., and Li, P. 2013.** Electrochemical treatment of industrial wastewater using a novel layer upon layer bipolar electrode system nLBPEs. *Chemical Engineering Journal*, 215–216, 157–161.

Shaban, A., Basiouny, M. E., and AboSiada, O. A. 2024. Comparative study of the removal of urea by electrocoagulation and electrocoagulation combined with chemical coagulation in aqueous effluents. Scientific Reports.

Song, B., van der Weijden, R. D., Liu, C., and Lei, Y. 2024. Electrochemical in situ production of magnetite for the removal of Se from wastewater. ACS ES&T Water.

Zhang, X., Cheng, S. P., Wan, Y. Q., Sun, S. L., Zhu, C. J., Zhao, D. Y., and Pan, W. Y. 2006. Degradability of five aromatic compounds in a pilot wastewater treatment system. International Biodeterioration & Biodegradation, 58, 94–98.

Comparison of Electrochemical and Chemical Coagulation Processes in Petrochemical Wastewater Treatment

Foad Saiedi^{1*}
Veda Pour Jafarian²
Kobra Verij Kazemi³

1.Environmental engineering Dept., Ah.C, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

2.Environmental engineering Dept., Tonekabon branch, Islamic Azad University, Tonekabon, Iran.

3.Master of environmental management, Municipality (5 Region), Deputy of urban and environmental services.

*Corresponding author:
foad.seaidii@gmail.com

Received date: August/26/2025
Accepted date: January/13/2026

Abstract

The increasing production of industrial wastewater with high organic and metallic loads, particularly in the petrochemical industry, poses a serious challenge to the environment and conventional treatment systems. Traditional chemical methods like chemical coagulation (CC) and flocculation, although technically simple, suffer from issues such as high chemical consumption, excessive sludge production, and low efficiency in removing refractory pollutants. Therefore, the development and comparison of newer technologies, such as electrochemical processes (Electrocoagulation, EC), as efficient and sustainable alternatives, are essential. This research, conducted in 2024 (1403), aimed to compare the performance of two processes: Chemical Coagulation (CC) and Electrocoagulation (EC) in treating petrochemical wastewater. The wastewater samples were collected from the treatment plant effluent and analyzed and optimized using the Response Surface Methodology (RSM) and Design Expert 11.1 software. In the Chemical Coagulation process, optimal conditions were achieved at pH=5.7 and a coagulant concentration of 500 mg/L, which resulted in a Chemical Oxygen Demand (COD) removal efficiency of 12%. In contrast, in the Electrocoagulation process, using two approaches: "minimizing energy consumption" and "maximizing removal efficiency," the COD removal values obtained were 26.5% and 29%, respectively. The Quadratic model with a coefficient of determination ($R^2=0/9655$) indicated high predictive accuracy and model fit. The results demonstrate the superiority of the Electrocoagulation process in removing organic compounds and heavy metals, shifting the pH toward neutral, and reducing the need for chemical agents. Accordingly, the EC process can be considered a more efficient and environmentally friendly option for treating industrial and, specifically, petrochemical wastewaters.

Keywords: Petrochemical Wastewater, Pollution Load, Electrocoagulation, Chemical Coagulation, Environment