Oro nero :un rischio per l'uomo e l'ambiente. Trattamento di elettrocoagulazione/flocculazione per la rimozione degli oli.

Maria Francesca Palmiero¹

¹Affiliation not available

Abstract

Le acque reflue derivanti da giacimenti petroliferi rappresentano un serio rischio per l'ambiente e la salute umana. E' necessario, dunque, sottoporle ad un trattamento, come il trattamento biologico, flottazione, adsorbimento, MBR. Recenti studi si stanno incentrando sul trattamento elettrochimico in quanto presenta numerosi vantaggi: minimizzazione dei rifiuti, facilità di applicazione, riduzione dei consumi energetici, maggiore economicità. In particolare, il presente lavoro analizza come una diversa configurazione di elettrodi possa condizionare il processo di rimozione dei contaminanti da tali acque reflue. Le configurazioni realizzate sono anodo-catodo-anodo-catodo (ACAC), anodocatodo-catodo-anodo (ACCA) e catodo-anodo-anodo-catodo (CAAC). Gli esperimenti sono stati condotti per le tre diverse configurazioni variando il pH, la densità di corrente e il tempo di trattamento. È risultato che la configurazione ACAC con CD=100 A/m², ph=7 e tempo di trattamento 90 min ha la migliore efficienza, pari all'82%.

Introduzione

L'industria petrolifera genera grandi volumi di acque reflue, caratterizzate da COD di circa 300– 600 mg/L; concentrazione di fenoli di 20–200 mg/ L; concentrazione di benzene di 1-100 mg/L; metalli pesanti con concentrazione di 0,1–100 mg/L per il cromo e 0,2–10 mg/L per il piombo; e altri inquinanti ¹. Un mancato trattamento di tali acque reflue genera un impatto negativo sul comparto atmosferico a causa dell'eventuale evaporazione del contenuto di petrolio e idrocarburi nell'atmosfera ²,così come uno scarico nei corpi idrici provoca effetti sull'ambiente e sulla salute umana a causa del rilascio di contaminanti tossici (idrocarburi, fenolo e minerali disciolti) ^{3 4}. Per tali ragioni è necessario attenersi alle prescrizioni indicate dalle normative ,come l'Agenzia per la protezione dell'ambiente statunitense (USEPA), in particolare Clean Water Act (CWA) che vieta lo scarico di petrolio o sostanze pericolose in quantità che possano essere dannose per la salute pubblica ,il benessere e l'ambiente. Per garantire la conformità di tali impianti alla normativa sono condotte periodicamente delle ispezioni ⁵.In Italia le caratteristiche delle acque reflue allo scarico vengono regolamentate dal Dlgs.152/2006 "Testo unico Ambientale", Tabella 3 Allegato 5⁶.

Al fine di rendere tali acque meno pericolose è possibile utilizzare una vasta gamma di trattamenti. Tra i processi biologici a colture sospese troviamo l'SBR (Sequencial Batch Reactor) da cui si ottiene una rimozione del fenolo pari al 99% ma scarsa sedimentabilità dei fanghi ⁷. Analogamente con un MBR si ottengono rimozioni elevate , quali COD (78-98%), BOD (96-99%), SS (74-99%) e torbidità (99-100%)⁸. La presenza di composti tossici, però, inibiscono il processo biologico . E' possibile, inoltre, utilizzare anche processi chimico- fisici ,come l'adsorbimento preferito per lo più a causa della semplicità di applicazione e convenienza economica. Sokker et al (2011)⁹ha utilizzato una concentrazione iniziale di 0,5-30 g/L di adsorbente a base di chitosan con elevata efficienza di rimozione dei contaminanti. Altro metodo di trattamento utilizzabile è la flottazione implementata alla coagulazione-flocculazione per la rimozione di idrocarburi dalle acque reflue oleose ¹⁰. Di recente si sta sta ponendo l'attenzione sul trattamento elettrochimico ,in quanto caratterizzato da facilità di funzionamento e ridotta produzione di fanghi . El Naas et. al (2009) propone esperimenti di elettrocoagulazione valutando la rimozione di COD e solfato con diversi tipi di elettrodi: alluminio, acciaio inossidabile e ferro a 25°C e diverse densità di corrente nell'intervallo 2-13 mA/cm². L'elettrodo di alluminio ha garantito la più alta rimozione di solfato del 93%, più di 2,5 volte in più rispetto agli altri elettrodi ed il 63% di rimozione del COD¹¹. Tiwari et al.(2013) ha condotto studi sulla rimozione del petrolio da effluenti oleosi ottenuti dai giacimenti del nord Gujarat in India mediante processo di elettroflottazione utilizzando elettrodi di alluminio. I risultati ottenuti hanno dimostrato una rimozione dell'olio del 90,7% e del 97,9% a pH 4,54 e 9,5, rispettivamente ¹².

Con tali premesse si presenta uno studio avente l'obiettivo di studiare l'efficienza del processo di elettrocoagulazione/flottazione (ECF) per la rimozione dell'olio dalle acque reflue industriali petrolifere utilizzando elettrodi diversi.

Caso studio

Il presente studio ¹³ ha come oggetto l'elettrocoagulazione/flocculazione basata su tre meccanismi fondamentali : l'ossidazione dell'elettrodo che produce il coagulante ,la generazione di bolle di elettrogas destabilizzante per i contaminanti, la flottazione con produzione di fiocchi sottoforma dei quali si rimuovono i contaminanti ^{14 15}. Si utilizzano due elettrodi metallici sacrificali immersi in una soluzione acquosa elettrolita e collegati ad un alimentatore di corrente continua. Dalla produzione di gas sulla superficie dell'elettrodo si generano delle bolle alle quali si attaccano gli inquinanti target. Gli elettrodi generalmente usati sono ferro, alluminio e acciaio inossidabile in quanto maggiormente economici e facilmente reperibili ¹⁶.L'obiettivo dello studio è analizzare la variazione di numero degli elettrodi e la disposizione di questi , valutando l'effetto del tempo di trattamento sulle diverse configurazioni, l'influenza del pH , l'effetto della densità di corrente sulle prestazioni dell'ECF. Le acque reflue sono state fornite da una raffineria di petrolio negli Emira-ti Arabi e stoccate a 4°C,mentre acido cloridrico ,idrossido di sodio ed esano sono stati acquisiti da Sigma Aldrich. Per la correzione del pH sono stati utilizzati 6M di HCl e NaOH . Catodo e anodo sono stati realizzati in acciaio inossidabile e alluminio. Si è scelto di utilizzare, in parmanutenzione e sostituzione¹⁷.Sono state studiate tre diverse configurazioni :anodo-catodo-anodocatodo (ACAC), anodo-catodo-catodo-anodo (ACCA), catodo-anodo-catodo(CAAC), come mostrato in fig.2: Gli elettrodi sono stati collegati ad un alimentatore di corrente continua con modalità di connessione monopolare. Gli esperimenti sono stati condotti in batch usando un contenitore di plastica

con volume di acque reflue di 500ml. Il prelievo del campione di acque è avvenuto ogni 30 min e reiterato tre volte per tener conto degli errori. Si è aggiunto al campione 6M di HCl e di NaOH, valutando l'effetto di pH iniziali variabili di 4,7 e 10 e di densità di corrente pari a 50,100,200 A/m² per 90min.

ticolare, un set di 4 elettrodi piatti con superficie media di 0,005±0,001 m², posizionandoli ad

una distanza media di 1,4±0,1 cm e verticalmente per una maggiore flessibilità di installazione,

Si è misurata la conducibilità con la sonda Hach HQ40d, il pH con la sonda WTW pH/ION 7320 probe, e la torbidità con il misuratore Hach 2100AN.

Le acque grezze sono state, innanzitutto, filtrate attraverso un filtro di nylon Whatman da $0.45 \mu\mu$, utilizzando la soluzione liquida per l'analisi ICP. Per determinare la concentrazione di olio e grasso si è scelto un metodo gravimetrico prelevando un campione da 100ml, sottoponendolo a filtrazione con membrana da 22 µm e miscelandolo con HCl al valore di pH=2. Dopo aver aggiunto 2 ml di esano si è lasciato riposare per 5 min con successiva estrazione dell'esano per tre volte consecutive.

Successivamente la miscela di olio ed esano è stata portata alla temperatura di 69°C, corrispondente al valore della temperatura di ebollizione dell'esano per consentire la sua evaporazione . A quest'operazione segue l'essicazione per t=5 min ,al termine del quale si valuta l'efficienza di rimozione di olio e grasso con l'equazione (1):

(1)%R = (C₀ - C_t)/C₀ x 10

Si tiene conto anche dell'energia consumata misurandola in kWh/m³ con l'equazione (2) ¹⁸:

$$(2)E = U*I*t/(1000*V)$$

dove U [V] e la tensione richiesta ,I[A] la corrente applicata, t [h] il tempo di flottazione e V [m3] il volume delle acque reflue da trattare.

L'ossidazione del campione avviene all'anodo con sviluppo di ossigeno gassoso, mentre la riduzione al catodo con formazione di gas idrogeno secondo le equazioni (3) e (4):

 $(3)2H_2O_{(1)+}2e^{-}-H_{2(g)+}2OH_{(aq)}^{-}$ (reazione di riduzione)

 $(4)2H_2O(1)-O_{2(g)+}4H_{(aq)}+4e^-$ (reazione di ossidazione)

La reazione provoca la formazione di coagulanti . Tali coagulanti formano idrossido di metallo amorfo che ha una forte affinita con gli inquinanti dispersi e disciolti e dalla quale si formano i fiocchi inquinanti. Questi ultimi salgono la superficie del corpo idrico e vengono scaricati. Dai risultati emerge che l'aumento del tempo di trattamento aumenta la velocita di rimozione, in particolare, aumentando il tempo da 30 a 90 min nella configurazione ACAC la rimozione dell'olio aumenta solo del 6,6%, per la CAAC aumenta del 18,8% e infine nella ACCA del 30,3%,come mostrato in fig.3:

Altro parametro che influenza positivamente il processo in termini di dimensioni e numero di bolle di gas è la densità di corrente(CD) ,come mostrato in fig.4:

La rimozione dell'olio risulta direttamente proporzionale alla densità di corrente [CD]. Tuttavia dalla legge di Faraday, si evince che il tasso di dissoluzione degli elettrodi dipende dalla CD,

influenzando la vita utile del materiale dell'elettrodo. Dunque ,è importante considerare che un aumento della densità di corrente da 100 a 200 A/m² non migliora in modo significativo la rimozione. D'altro canto questo aumento potrebbe compromettere il materiale, comportandone un degrado e quindi una perdita economica.

L'efficienza di rimozione dell'olio è , ancora, funzione del pH . Nella figura sottostante si rappresenta la rimozione dell'olio nelle tre configurazioni, utilizzando un tempo di trattamento di 90 min, a pH variabile e densità di corrente pari a (a) CD = 50 A/m², (b) CD = 100 A/m² e (c) CD = 200 A/m² :

Tendenzialmente l'aumento del pH ha come conseguenza un aumento della rimozione dell'olio : a pH basso la rimozione è stata del 40% , 30% e 28 % rispettivamente per, ACAC, ACCA, CAAC; a pH neutro la rimozione dell'olio è aumentata fino a valori dell'82%, 70% e 77% ; aumentando ulteriormente il pH fino a raggiungere valori alcalini ,pari a 10, si assiste ad un leggero aumento nella resa di rimozione. Per concludere le massime rimozioni di olio si osservano con la configurazione ACAC a pH=7 e CAAC a pH=10.La rimozione dell'olio nelle tre configurazione dipende da due fattori : la distribuzione degli ioni OH⁻ al catodo e fenomeni elettrocinetici. Nella configurazione ACAC gli ioni OH⁻ sono distribuiti equamente ,dunque più possibile la formazione di fiocchi ,mentre nella CAAC e nella ACCA la distribuzione è concentrata alle pareti con una minore formazione di fiocchi. Tra i fenomeni elettrocinetici troviamo l'elettromigrazione degli inquinanti verso l'anodo e l'elettrodeposizione di olio sulla superficie degli elettrodi .Per quanto riguarda il consumo energetico, dai risultati emerge che una CD di 100A/m² è considerata ottimale per la rimozione dell'olio e per il consumo energetico. Infine , dall'analisi dei diversi parametri e delle diverse configurazioni degli elettrodi si evince che la soluzione ottimale è quella relativa all'ACAC ad un ph=7 ,CD=100 A/m² con tempo di trattamento di 90min.

Conclusioni

Il presente lavoro ha incentrato l'attenzione sul trattamento di elettrocoagulazione/flocculazione, analizzando in particolare tre configurazioni di elettrodi diverse e valutando l'efficienza di rimozione dell'olio al variare di alcuni parametri .Dai risultati è emerso che a pH neutro la resa aumenta, così come all'aumentare della CD e del tempo di trattamento. Confrontando, inoltre, consumi energetici e rese di rimozione la configurazione ottimale è risultata quella ACAC con CD 100 A/m^2 ,ph=7 e t=90min.

Si potrebbe pensare di applicare l'ECF con tali configurazioni degli elettrodi ad acque reflue provenienti da altre attività produttive e valutarne l'efficienza al variare dei medesimi parametri; inoltre si potrebbe incentrare l'attenzione anche su alternative di materiali per la realizzazione degli elettrodi.

References

1.WBG. *Pollution Prevention and Abatement Handbook: Toward Cleaner Production*,. (Washington, D.C, USA, 1999).

2.Jamaly, S., Giwa, A. & Hasan, S. W. Recent improvements in oily wastewater treatment: progress, challenges, and future opportunities. *J. Environ. Sci. (China)* **37**, 15–30 (2015).

3.M.S.Jo, E.R.Rene, S.H.Kim & H.S.Park. An analysis of synergistic and antagonistic behavior during BTEX removal in batch system using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials* Volume 152, Issue 3, 1276–1284 (2008).

4.B.H.Diya'uddeen, W.Daud, W. M. A. & Aziz, A. R. A. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. *Process Safety and Environmental Protection* Volume 89, Issue 2, 95–105 (2011).

5.US EPA, U. S. A. Technical support document for the 2004 effluent guidelines.

6.Dlgs.152/2006 -Testo unico ambientale. (2006).

7.G.F.Nakla, Harazin, I. M. A. & S.Farooq. Organic loading effects on the treatment of phenolic wastewater by Sequencing Batch Reactor. *Water Environment Research* **65**, 686–689 (1993).

8.F.Yaopo, W.Jusi & J.Zhaochun. Treatment of petrochemical wastewater with a membrane bioreactor. *Acta Scientiae Circumstantiae* **1**, (1999).

9.H.H.Sokker, N.M.El-Sawy, M.A.Hassan & B.El-Anadouli. Adsorption of crude oil from aqueous solution by hydrogel of chitosan based polyacrylamide prepared by radiation induced graft polymerization. *Journal of Hazardous Materials* **Volume 190, Issue 1-3**, 359–365 (2011).

10.C.E.Santo *et al.*. Optimization of coagulation–flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant. *Chemical Engineering Journal* **183**, 117–123 (2012).

11.M.El-Naas, S.Al-Zuhair, Al-Lobaney, A. & S.Makhlouf. Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. *Journal of Environmental Management* Volume **31,Issue 1**, 180–185 (2009).

12.S.P.Tiwari & D.R.Patel. Removal of oil from oily effects of North Gujarat felds (India) by electrofotation method. *Indian Journal Science Technology* **4**, 1721–1725 (2011).

13.Z.A.Ansaria, M.Oudaa, V.Naddeo, Ali, K. A. & S.W.Hasan. Impact of electrodes' configuration in an electrokinetic cell for oil-water separation. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* **4**, (2021).

14.Emamjomeh, M. M. & Sivakumar, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of Environmental Management* Volume 90, Issue 5, 1663–1679 (2009).

15.Chawaloesphosiya, N., Mongkolnauwarat, J., Prommajun, C., Wongwailikhit, K. & Painmanakul, P. Treatment of cutting-oily wastewater by electrocoagulationflotation (ECF) process: modeling approach,. *Environmental Engineering Research* **20** (**4**), 392–396 (2015).

16.G.Chen., Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separ. Purif. Technol* **38**, 11–41 (2004).

17.R.Alam & J.Q.Shang. Electrochemical model of electro-flotation. *Journal of Water Process Engineering* **Volume 12**, 78–88 (2016).

18.I.Heidmann & W.Calmano. Removal of Ni, Cu and Cr from a galvanic wastewater in an electrocoagulation system with Fe- and Al-electrodes. *Separation and Purification Technology* **Volume 71,Issue 3**, 308–314 (2010).

19.M.Errami & H.Garner. A tale of two citations. Nature 451, 397–399 (2008).

20.R.Cardoso, A.Texiera, Á.Alpuche-Solís, J.Gómez & E.Razo-Flores. Phenol and sulfide oxidation in a denitrifying biofilm reactor and its microbial community analysis. *Process Biochemistry* **Volume 44,Issue 1**, 23–28 (2009).

21.X.Tang, P.Eke, M.Scholz & S.Huang. Processes impacting on benzene removal in vertical-flow constructed wetlands. *Bioresource Technology* **Volume 100,Issue 1**, 227–234 (2009).

22.V.Naddeo, V.Belgiorno & Jr, F. B. Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration, activated carbon adsorption, and ultrasound irradiation MFN Secondes. *Journal of hazardous materials* **264**, 342–349.

23.BMB.Ensano, L.Borea, V.Naddeo, V.Belgiorno & Luna, M. D. G. Combination of Electrochemical Processes with Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment and Fouling Control: A Review.. *Frontiers Environmental Science* **4 57**, 15.

24.V.Naddeo, L.Borea & V.Belgiorno. Sonochemical control of fouling formation in membrane

ultrafiltration of wastewater: Effect of ultrasonic frequency. Journal of Water Process Engineering.

25.L.Borea, V.Naddeo & V.Belgiorno. Application of electrochemical processes to membrane bioreactors for improving nutrient removal and fouling control. *Environmental Science and Pollution Research 24* **1**, 321–333.

26.BMB.Ensano, L.Borea, V.Naddeo, Luna, M. D. G. & V.Belgiorno. Control of emerging contaminants by the combination of electrochemical processes and membrane bioreactors. *Environmental Science and Pollution Research* 26 **2**, 1103–1112.

27.M.Prado *et al.*. Removal of emerging contaminant and fouling control in membrane bioreactors by combined ozonation and sonolysis. *International Biodeterioration & Biodegradation* **119**, 577–586.

28.Y.Ibrahim, E.Abdulkarem, V.Naddeo, F.Banat & SW.Hasan. Synthesis of super hydrophilic cellulose-alpha zirconium phosphate ion exchange membrane via surface coating for the removal of heavy metals from wastewater. *Science of the Total Environment* **690**, 167–180.

29.L.Borea *et al.*. Wastewater treatment by membrane ultrafiltration enhanced with ultrasound: Effect of membrane flux and ultrasonic frequency. *Ultrasonics* **83**, 42–47.

30.V.Naddeo, V.Belgiorno, L.Borea, MFN.Secondes & Jr, F. B. Control of fouling formation in membrane ultrafiltration by ultrasound irradiation. *Environmental technology 36* **10**, 1299–1307.

31.L.Borea *et al.*. Microbial fuel cell technology as a downstream process of a membrane bioreactor for sludge reduction. *Chemical Engineering Journal* **326**, 222–230.

32.V.Naddeo, MFN.Secondes, L.Borea, SW.Hasan & Jr, F. B. Removal of contaminants of emerging concern from real wastewater by an innovative hybrid membrane process–UltraSound, Adsorption, and Membrane ultrafiltration. *Ultrasonics Sonochemistry* **68**,

33.Y.Ibrahim, V.Naddeo, F.Banat & SW.Hasan. Preparation of novel polyvinylidene fluoride

(PVDF)-Tin (IV) oxide (SnO2) ion exchange mixed matrix membranes for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology* **250**,

34.L.Borea, BMB.Ensano, SW.Hasan, M.Balakrishnan & V.Belgiorno. Are pharmaceuticals removal and membrane fouling in electromembrane bioreactor affected by current density?. *Science of The Total Environment* **692**, 732–740.

35.JMJ.Millanar-Marfa, L.Borea, Luna, M. D. G. D., FC.Ballesteros & V.Belgiorno. Fouling mitigation and wastewater treatment enhancement through the application of an electro moving bed membrane bioreactor (eMB-MBR). *Membranes* 8 **4**, 116.

36.H.Abdallah *et al.*. Amino-functionalized mesoporous nano-silica/polyvinylidene fluoride composite as efficient ultrafiltration membrane. *Desalination and Water Treatment* **205**, 63–75.

37.V.Naddeo & G.Korshin. Water, energy and waste: The great European deal for the environment. *The Science of the Total Environment*.

38.V.Naddeo, V.Belgiorno, T.Zarra & D.Scannapieco. Dynamic and embedded evaluation procedure for strategic environmental assessment. *Land use policy* **31**, 605–612.

39.D.Scannapieco, V.Naddeo & V.Belgiorno. Sustainable power plants: A support tool for the analysis of alternatives. *Land Use Policy* **36**, 478–484.

40.A.Nesticò, C.Elia & V.Naddeo. Sustainability of urban regeneration projects: Novel selection model based on analytic network process and zero-one goal programming. *Land Use Policy* **99**,

41.AD.Nikolaou *et al.*. Multi-parametric water quality monitoring approach according to the WFD application in Evros trans-boundary river basin: priority pollutants. *Desalination* 226 (1-3), 306–320.

42.V.Naddeo, A.Cesaro, D.Mantzavinos, D.Fatta-Kassinos & V.Belgiorno. Water and wastewater disinfection by ultrasound irradiation-a critical review.

43.V.Naddeo, T.Zarra & V.Belgiorno. A comparative approach to the variation of natural elements in Italian bottled waters according to the national and international standard limits. *Journal of Food Composition and Analysis* **21** (6), 505–514.

44.T.Zarra, M.Reiser, V.Naddeo, V.Belgiorno & M.Kranert. A comparative and Critical Evaluation of Different Sampling Materials in the Measurement of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry. *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS* **30,6**,

Figure Captions

Figure 1. Figura 1: Raffineria petrolifera (fonte Unsplash)

Figure 2. Figura 2: Diverse configurazioni di elettrodi ibridi disposti in modalit@x @x $tempboxaa@spacefactor \Gamma 18a \Gamma @spacefactor diconnessionemonopolareinun'acquadiscaricooleosagrezza(descaricooleosagrezza))$

Figure 3. Figura 3: rimozione dell'olio al variare del tempo di trattamento a pH=7 e CD 100 A/m^2 ¹³

Figure 4.Figura 4:rimozionedell'olioadensit@x@x $tempboxaa@spacefactor \Gamma18a\Gamma@spacefactor dicorrentevariabileapH7etempoditrattamentodi90minuti<math>\Omega^{\Omega}$

Figure 5. Figura 5 : Rimozione dell'olio delle configurazioni degli elettrodi ACAC, CAAC e ACCA a pH e CD variabili con tempi di trattamento di 90 minuti (a) $CD = 50 \text{ A/m}^2$, (b) $CD = 100 \text{ A/m}^2$ e (c) $CD = 200 \text{ A/m}^2$.

Figures



Figure 1: Figura 1: Raffineria petrolifera (fonte Unsplash)



Figure 2: Figura 2: Diverse configurazioni di elettrodi ibridi disposti in modalit@x @x $tempboxaa@spacefactor \Gamma 18a \Gamma @spacefactor diconnessionemonopolare in un'acquadiscari cooleos agrezza (di configurazione di configurazione$



Figure 3: Figura 3: rimozione dell'olio al variare del tempo di trattamento a pH=7 e CD 100 A/m^2 ¹³



Figure 4:Figura 4:rimozionedell'olioadensit@x@x $tempboxaa@spacefactor \Gamma18a\Gamma@spacefactor dicorrentevariabileapH7etempoditrattamentodi90minuti<math>\Omega^{\Omega}$



(b)

