

بررسی تصفیه‌پذیری فاضلاب پالایشگاه نفت با استفاده از بیوراکتور غشایی

پژوهش‌نفت

سال بیست و دوم

شماره ۷۰

صفحه ۵۵-۴۳، ۱۳۹۱

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۷/۲۵

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۱/۱۵

هدیه شیروانی^۱، حسین گنجی دوست^۱، محمود همتی^{۲*} و رادا زراسوند اسدی^۳

۱- دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست

۲- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده علوم و تکنولوژی پلیمر

۳- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده حفاظت صنعتی و محیط زیست، واحد تصفیه و بازیافت آب

hemmatim@ripi.ir

است. با افزایش غلظت MLSS از 6000 mg/L در ابتدای راه‌اندازی سامانه به 9900 mg/L در انتهای آزمایش، راندمان حذف از 86.00% به 97.32% در مرحله دوم و 95.22% در مرحله سوم تغییر کرد. نتایج حاکی از امکان‌پذیری تصفیه فاضلاب پالایشگاه نفت با این روش بود.

واژه‌های کلیدی: بیوراکتورغشایی غوطه‌ور، غشای اولترافیلتراسیون، لجن فعال، فاضلاب نفتی

مقدمه

پالایشگاه‌ها از مراکز پر مصرف آب هستند که در ایران اغلب در مجاورت شهرهای بزرگ و حتی در برخی مواقع در داخل شهرها قرار دارند. از معیارهای اصلی در طراحی واحدهای تصفیه پساب در پالایشگاه‌ها، نوع استفاده از پساب تصفیه شده می‌باشد. آب تصفیه شده در پالایشگاه‌های کشور دارای سه کاربرد است: از این آب یا در برج‌های خنک کننده استفاده می‌شود، یا در آب رودخانه و دریا تخلیه می‌گردد و یا به‌عنوان آب کشاورزی برای آبیاری به کار می‌رود. روش‌های تصفیه فاضلاب‌های نفتی در پالایشگاه‌ها را می‌توان به روش‌های فیزیکی،

چکیده

هدف از این تحقیق، مطالعه امکان‌سنجی تصفیه‌پذیری فاضلاب‌های پالایشگاهی با بیوراکتور غشایی به منظور دست‌یابی به استانداردهای تخلیه و استفاده کشاورزی و در نتیجه کاهش مشکلات زیست محیطی ناشی از تخلیه فاضلاب‌های نفتی و مشکلات عملیاتی فرایند لجن فعال متعارف می‌باشد. برای این منظور یک پایلوت در مقیاس نیمه صنعتی ساخته و از پساب خروجی واحد شناورسازی با هوای محلول تصفیه‌خانه پالایشگاه تهران به عنوان خوراک استفاده شد. سامانه غشایی مورد استفاده، یک مدول غشایی ساخته شده از ۵۶ غشای اولترافیلتر صفحه‌ای از جنس پلی اتر سولفون بود که در درون بیوراکتور غوطه‌ور شد. درصد حذف پارامترهای مورد نظر نسبت به زمان مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات در سه شار و سه زمان ماند هیدرولیکی متفاوت انجام گرفت. در مرحله دوم آزمایش و با زمان ماند هیدرولیکی ۱۵/۸۷ ساعت، نتایج بهتری نسبت به مراحل دیگر به دست آمد. متوسط درصد حذف پارامترهای COD ، BOD_5 ، TOC ، TSS ، نفت و چربی و رنگ و مورد در این مرحله به ترتیب برابر 97.32% ، 92.08% ، 96.36% ، 99.99% ، 99.18% و 95.08% بود. نتایج به دست آمده در همه مراحل بیان‌گر کیفیت مناسب پساب تصفیه شده برای استفاده کشاورزی و یا تخلیه به آب‌های سطحی

شده می‌باشد. در بیوراکتورهای غشایی برای جداسازی لجن از فاضلاب تصفیه شده، به جای استفاده از فرایند ته‌نشینی از فرایند غشایی استفاده می‌شود. در حال حاضر بیش از ۲۲۰۰ واحد MBR در حال بهره‌برداری و یا در دست ساخت در دنیا وجود دارد [۶]. ممیزی اخیر بازار MBR نشان داد که تا اواخر سال ۲۰۰۸، در حدود ۱۰۰۰ واحد MBR (با ظرفیت ۱۰۰ مترمکعب در روز برای پساب شهری و ۲۰ مترمکعب در روز برای پساب‌های صنعتی) در اروپا و خاورمیانه در حال بهره‌برداری بودند که این ۱۰۰۰ واحد شامل ۵۵۰ واحد صنعتی در اروپا (به علاوه ۶۵ واحد جدید در سال)، ۲۵۰ واحد تصفیه پساب شهری (به علاوه ۴۵ واحد جدید در سال) و حدود ۵۰ واحد در خاورمیانه با رشد ۲۰ واحد جدید در سال بود [۷].

ایده استفاده از روش اولترافیلتراسیون به جای ته‌نشینی در سال ۱۹۶۹ توسط آقای اسمیت و همکارانش ارائه شد. در بیوراکتورهای غشایی برای جداسازی پساب تصفیه شده از میکروارگانیزم‌های داخل مایع مخلوط، از میکروفیلتراسیون یا اولترافیلتراسیون استفاده می‌شود. وجود واحد غشا در این راکتورها این امکان را فراهم می‌کند تا به دور از مسائل مربوط به مشکلات ته‌نشینی در فرآیندهای معمول، بتوان سن لجن را تا میزان دلخواه بالا برد و با این کار، امکان رشد میکروارگانیزم‌های ویژه را فراهم کرد. لذا برخی از ترکیبات خاص در این فرآیند امکان تصفیه می‌یابند. در این فرآیند با جایگزینی واحد ته‌نشینی ثقلی با سامانه جداکننده غشایی، منافع زیادی از قبیل پایداری در بهره‌برداری، کاهش تولید لجن مازاد تا ۷۰٪ و کیفیت بسیار بالاتر پساب خروجی به دست می‌آید. بنابراین، این سامانه فرآیند مناسبی است که می‌تواند در محدوده وسیعی برای تصفیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی به کار گرفته شود. سامانه مدولار غشایی با افزودن مدول‌های دیگری از غشاها به آسانی برای رسیدن به ظرفیت‌های بالاتر قابل توسعه است. هوای تمیزکننده که از کف مدول‌های غشایی به واحد هوادهی وارد می‌شود و شستشوی معکوس و اتوماتیک غشاها، سامانه کارآمدی را به وجود آورده و از

بیولوژیکی و شیمیایی تقسیم کرد. روش‌های تصفیه فیزیکی معمولاً موارد زیر را شامل می‌شود: ۱- همگن سازی، ۲- ته‌نشینی و ۳- فرایندهای جداسازی نفت از آب شامل: فیلتراسیون، شناورسازی، جداسازهای ثقلی یا API، جداکننده‌های تجمعی و سیکلون‌ها [۱ و ۲]. روش‌های شیمیایی بیشتر بر روی شکستن امولسیون‌ها و انعقاد مواد نفتی متمرکز است [۱]. تصفیه بیولوژیکی یک روش مؤثر برای حذف مواد آلی نظیر مواد معلق و یا محلول در پساب است [۳]. یکی از روش‌های تصفیه بیولوژیکی پساب، استفاده از حوضچه‌های هوادهی لجن فعال است. عمل هوادهی در لجن فعال با استفاده از هوادهای مکانیکی یا نفوذکننده به منظور رساندن اکسیژن به باکتری‌ها برای تجزیه مواد آلی و ایجاد اختلاط مناسب در حوض هوادهی صورت می‌گیرد. بعد از حوض هوادهی، فاضلاب وارد حوض ته‌نشینی شده و توده سلولی به شکل لجن در حوض ته‌نشینی از پساب جدا می‌گردد. پساب خروجی برای تصفیه بیشتر به واحدهای بعدی انتقال می‌یابد. مقداری از لجن ته‌نشین شده برای حفظ غلظت مناسب از توده میکروبی به داخل حوض هوادهی برگشت داده می‌شود و باقی‌مانده آن حذف می‌گردد [۴].

معایب این فرایند عبارتند از: نیاز به تجهیزات برقی و مکانیکی نسبتاً زیاد و در نتیجه افزایش واردات و ارزبری در مقایسه با سایر فرایندهای تصفیه، بالا بودن هزینه‌های راهبری به واسطه مصرف انرژی بیشتر در طول سال‌های بهره‌برداری، مشکلات بهره‌برداری از قبیل ایجاد کف، حجیم شدن لجن^۲، بالا آمدن لجن^۳، رشد پراکنده دسته‌ها؛ بالا بودن هزینه‌های تعمیرات و نگهداری، گرفتگی خطوط ارتباطی حوض هوادهی و ته‌نشینی و نیاز به اراضی بیشتر برای احداث تصفیه‌خانه. همچنین در این روش بازده سامانه تصفیه برای پذیرش بارهای بیشتر مواد آلی و هیدرولیکی با محدودیت رو به رو است. حجم لجن تولیدی در این سامانه زیاد می‌باشد و باید با حذف هزینه‌های سنگین و احداث تأسیسات دفع لجن، نسبت به تصفیه و دفع آن اقدام شود [۵]. تلفیق راکتورهای بیولوژیکی با غشاها یا بیوراکتور غشایی (MBR)؛ یکی از روش‌های مؤثر برای کاهش این مشکلات و افزایش کیفیت فاضلاب تصفیه

1. American Petroleum Institute
2. Bulking
3. Rising
4. Membrane Bioreactor

گرفتگی آنها جلوگیری می‌کند. تصفیه پس‌آب سنتزی با استفاده از غشایی از جنس پلی سولفون با قطر روزنه $0.2 \mu\text{m}$ و سطح موثر فیلتراسیون 0.1 m^2 مستغرق داخل بیوراکتور پرداختند که نتایج آن به صورت میزان فلاکس نفوذپذیری 2 L/hrm^2 و زمان ماند هیدرولیکی 24 hr و 9 MLSS g/L می‌باشد. این محققین، میزان حذف COD را 94% گزارش کردند [۱۳].

انواع بیوراکتورهای غشایی

بیوراکتورهای غشایی بر اساس محل قرار گرفتن غشا در دو شکل غوطه‌ور^۱ و جانبی^۲ ساخته می‌شوند [۸]. همان گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، در بیوراکتورهای غشایی غوطه‌ور (داخلی)، سامانه غشایی در داخل بیوراکتور قرار داده شده و مایع مخلوط داخل بیوراکتور، آن را می‌پوشاند. معمولاً از ارتفاع مایع بالای سامانه غشایی به عنوان نیروی محرک لازم برای عبور پس‌آب تصفیه شده از دیواره غشا استفاده می‌شود. در برخی موارد، از یک پمپ خلأ در سمت خروجی سامانه نیز استفاده می‌شود تا شار عبوری تا حد مورد نظر افزایش یابد. در سامانه‌های غوطه‌ور، برای تمیز کردن مداوم سطح غشا و جلوگیری از گرفتگی آنها، از یک سامانه هوادهی حباب درشت استفاده می‌شود. در بیوراکتورهای غشایی جانبی (خارجی)، سامانه غشایی در خارج از بیوراکتور قرار داشته و مایع مخلوط داخل بیوراکتور توسط پمپ‌هایی به داخل غشا انتقال می‌یابد. مایع مخلوط غلیظ شده نیز از انتهای سامانه غشایی خارج شده و به داخل بیوراکتور برگشت داده می‌شود [۸]. دو بیوراکتور در جدول ۱ با یکدیگر مقایسه شده‌اند [۱۴].

روش کار

ساخت پایلوت

ابتدا طرح اولیه‌ای از پایلوت بیوراکتور غشایی در مقیاس نیمه صنعتی تهیه شد. نوع بیوراکتور غشایی مورد نظر و جنس غشا با در نظر گرفتن خصوصیات کمی و کیفی فاضلاب مورد تصفیه از جمله pH و ترکیب فاضلاب تعیین گردید.

استفاده از فرایند غشایی برای تصفیه فاضلاب‌های نفتی اولین بار در سال ۱۹۷۶ توسط بنسال مطرح شد. در این سامانه از یک غشا اولترافیلتراسیون برای تصفیه پس‌آب‌های نفتی استفاده شده بود. نتایج آزمایشگاهی و پایلوتی این سامانه نشان داد که فرایند تصفیه بسیار مؤثر و کارساز بوده است [۸].

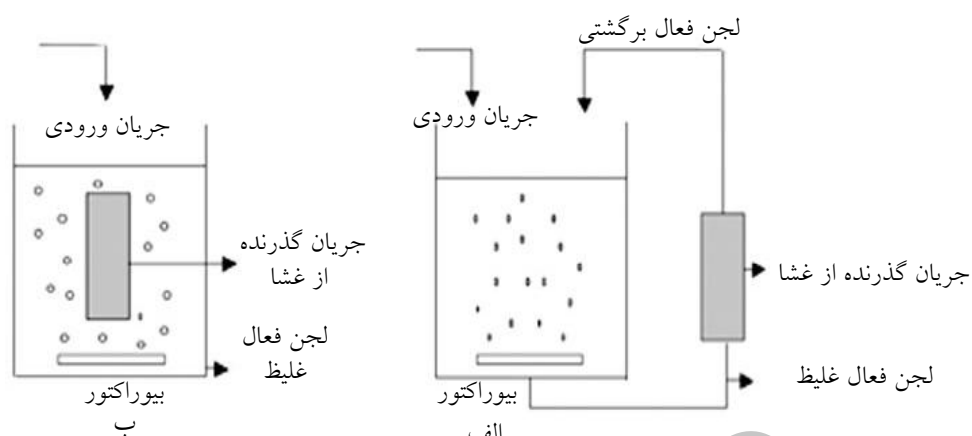
به گزارش W.J. Lan و S.H. Lin، در سال ۱۹۹۲ M. Bodzek و K. Konieczny عملکرد غشا اولترا از جنس پلی اکریلونیتریل (PAN) و پلی وینیلیدین کلراید (PVC) را برای سه نوع امولسیون نفتی بررسی کردند و بیش از ۹۰ درصد از COD ورودی حذف شده بود [۹].

وثوقی و مصلحی در سال ۱۳۸۳ از یک غشا میکروفیلتراسیون لوله‌ای برای جداسازی و برگشت توده سلولی، مواد جامد معلق و مولکول‌های سنگین خروجی از بیوراکتور استفاده کردند. نتایج نشان داد که راندمان حذف بر حسب شرایط بین ۹۳ تا ۹۷٪ تغییر می‌کند و غلظت MLSS در بیوراکتور نیز تدریجاً تا 16.2 g/L افزایش می‌یابد [۱۰]. غلظت توده سلولی در بیوراکتورهای غشایی تا 48 g/L نیز برای فاضلاب‌های نفتی گزارش شده است [۱۱].

Qin و همکاران در سال ۲۰۰۷، در مقیاس آزمایشگاهی از یک بیوراکتور غشایی غوطه‌ور برای تصفیه پس‌آب پتروشیمی استفاده کردند. سامانه غشایی مورد استفاده شامل ۳ مدول غشای صفحه‌ای از جنس پلی اتیلن کلرینه شده با قطر منافذ غشا $0.4 \mu\text{m}$ و سطح غشا 0.1 m^2 در هر مدول بود. بر اساس نتایج به دست آمده، شار مناسب در شرایط آزمایش 12.5 L/hr.m^2 و زمان ماند هیدرولیکی ۱۳ ساعت، کاربردی تر بوده است. همچنین اگرچه COD خوراک بین ۷۰۰ تا 2000 mg/L متغیر بود، COD محصول خروجی از بیوراکتور همواره زیر 100 mg/L به دست آمده است. با وجود این که در ۲ هفته آخر، COD خوراک بین $700 - 1200 \text{ mg/L}$ متغیر بود، COD محصول خروجی از بیوراکتور همواره زیر 50 mg/L بود. تراوایی غشایی بعد از آزمایش کاملاً بازیابی شد [۱۲].

Lesage و همکارانش در سال ۲۰۰۸، به بررسی

1. Submerged Membrane Bioreactor
2. Side Stream Membrane Bioreactor



شکل ۱- الف) بیوراکتور غشایی جانبی و ب) بیوراکتور غشایی غوطه‌ور [۸]

جدول ۱- مقایسه بیوراکتورهای غشایی غوطه‌ور و جانبی [۱۴]

بیوراکتورهای غشایی جانبی	بیوراکتورهای غشایی غوطه‌ور	
کم	زیاد	هزینه هوادهی
زیاد	کم (در صورت استفاده از پمپ خلاء این هزینه افزایش می‌یابد)	هزینه پمپاژ
زیاد (اشغال فضای کمتر)	کم (اشغال فضای بیشتر)	شار جریان گذرنده از غشا
زیاد	کم	تناوب شستشوی غشاها
زیاد	کم	هزینه عملیاتی
کم	زیاد	هزینه سرمایه گذاری

طرح تهیه شده، پایلوت مورد نیاز شامل مخزن هوادهی و اتاقک کنترل ساخته شد و تجهیزات مورد نیاز نصب گردید. شکل ۳ تصویری از مخزن هوادهی و اتاقک کنترل را نشان می‌دهد.

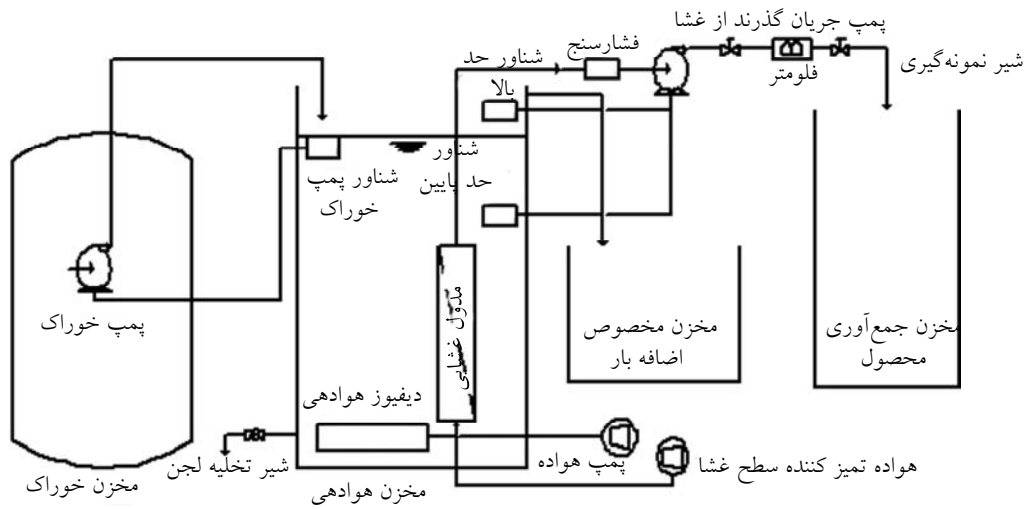
روش آزمایش

بعد از آماده شدن پایلوت، ابتدا سامانه به مدت ۴ روز با آب تمیز راه‌اندازی شد. در این مدت عملکرد تک تک اجزا از قبیل پمپ خوراک و جریان گذرنده از سطح غشا، هوادهی و تجهیزات کنترلی بررسی و اشکالات موجود رفع گردید. همچنین ضریب نفوذپذیری غشا محاسبه شده و تغییرات آن در این مدت مورد مطالعه قرار گرفت. از خروجی واحد شناورسازی با هوای محلول پالایشگاه تهران به عنوان خوراک بیوراکتور استفاده شد. مشخصات خوراک و محدوده تغییرات پارامترهای آن در جدول ۲ ارائه شده است.

با توجه به محدودیت‌های موجود برای تهیه و خرید غشا، پس از بررسی و مکاتبه با شرکت‌های سازنده MBR، پایلوت مورد نظر از شرکت Huber AG تهیه شد. شکل ۲ نمودار جریان-فرایند^۱ مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد.

سامانه غشایی مورد استفاده از نوع VUM^۲ بود. مدول غشایی شامل ۵۶ غشای صفحه‌ای از جنس پلی اتر سلفون (PES) به قطر ۳۸ mm بود که با فاصله ۴ mm به یکدیگر متصل شده بودند. سطح فیلتراسیون مدول غشایی ۴ m² بود. غشاها در دو طرف یک صفحه پلاستیکی از جنس پلی پروپیلن قرار گرفته و توسط یک روکش پوشانده شدند. مدول غشایی در داخل محفظه‌ای مشبک قرار گرفت و انتهای آن به یک هوادهی متصل شد که هوا را در خلاف جهت جریان گذرنده از غشا به مدول غشایی تزریق می‌کرد. این هوادهی به منظور تمیز کردن مداوم سطح غشا و برداشتن کیک تشکیل شده بر روی سطح آن، در سامانه قرار داده شد. با توجه به ابعاد غشا و بر اساس

1. Process Flow Diagram (PFD)
2. Vacuum Ultra Filtration Membrane



شکل ۲- نمودار جریان - فرایند مورد استفاده در این تحقیق



شکل ۳- تصویر مخزن هوادهی و اتاقک کنترل

جدول ۲- مشخصات خوراک و محدوده تغییرات پارامترهای آن

پارامتر	محدوده
pH در ۲۵ °C	۶/۵-۹/۱
رنگ (TCU)	۵۹-۱۶۸
کدروت (NTU)	۶۲-۱۰۴
ازت آمونیاکی (mg/L)	۱۲۹-۷۱/۶
TSS (mg/L)	۲۳۲-۱۴۴
TOC(mg/L as C)	۱۱۳-۲۸۷
COD(mg/L as O ₂)	۳۰۸-۵۹۴
BOD ₅ (mg/L as O ₂)	۷۲-۱۹۶
مواد نفتی و روغنی (mg/L)	۱۹-۵۱/۲
* Fe, Cr, Ni, V	N

* غلظت فلزات سنگین از قبیل Fe, Ni, Cr, V در خوراک ورودی طبق گزارشات آزمایشگاه قابل اندازه‌گیری نبوده است.

تقسیم شد و درصد حذف پارامترهای مورد نظر در سه مرحله با شدت جریان‌های ۵۰ L/hr، ۷۰ و ۹۰ مورد مطالعه قرار گرفت. تغییرات MLSS و MLVSS نسبت به زمان بررسی شد. همچنین تغییرات فشار ورودی و خروجی ثبت شده و فشار در عرض غشا در هر یک از مراحل محاسبه گردید و تغییرات آن در طول سه مرحله آزمایش مورد بررسی قرار گرفت.

کل زمان بهره‌برداری از سامانه ۴۵ روز بود. سامانه به صورت ۲۴ ساعته کار می‌کرد. جدول ۴ شرایط عملیاتی مراحل مختلف آزمایش را نشان می‌دهد. هنگامی که فشار در عرض غشا (TMP)^۱ به حداکثر فشار تعیین شده توسط سازنده رسید، مدول غشایی مطابق با دستورالعمل، مورد شستشوی شیمیایی قرار گرفت. بعد از شستشو به منظور محاسبه میزان بازیابی غشا، مخزن هوادهی با آب تمیز پر شد. مدول غشایی مجدداً درون آب قرار گرفت. دبی خروجی ۷۰ L/hr و شار $17/5 \text{ L m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ تنظیم شد و سامانه ۴ روز با آب تمیز کار کرد. ضریب نفوذپذیری غشا در این چهار روز محاسبه و با ضریب نفوذپذیری اولیه غشا قبل از راه‌اندازی سامانه با فاضلاب مقایسه شد.

بسته به شرایط عملیاتی، خوراک هفته‌ای یک یا دو بار توسط تانکر به محل پایلوت منتقل و در مخزن خوراک و دو مخزن ذخیره موجود در پایلوت تخلیه شد. همچنین به منظور افزایش راندمان سیستم، از لجن برگشتی حوضچه لجن فعال پالایشگاه تهران به عنوان مایع معلق مخلوط داخل بیوراکتور استفاده شد. بنابراین فرض گردید که میکروارگانیسم‌ها به لجن عادت کردند. لجن تا زمان راه‌اندازی سیستم به منظور دست‌یابی به غلظت MLSS مورد نظر، تدریجاً خوراک دهی شد. نمونه‌های خوراک جهت تعیین مشخصات کیفی به آزمایشگاه منتقل شد و مطابق با روش‌های استاندارد موجود در مراجع مورد آزمایش قرار گرفت (جدول ۳).

به علت هم زمانی انجام این پروژه با دوره تعمیرات پالایشگاه تهران، غلظت H_2S در خوراک ورودی بالا بوده و به همین دلیل زمانی که میزان H_2S خوراک بیشتر از ۲۰ ppm بود، جهت پیشگیری از مسمویت و از بین رفتن ارگانیسم‌های لجن، خوراک قبل از تزریق به بیوراکتور، هوادهی و مجدداً میزان H_2S آن اندازه‌گیری شد. آزمایش‌ها به منظور بررسی تاثیر زمان ماند هیدرولیکی در میزان تصفیه‌پذیری فاضلاب و تعیین شار بهینه، به سه بخش

جدول ۳- روش‌های انجام آزمایش بر روی خوراک و خروجی

پارامتر	روش اندازه‌گیری	مرجع
BOD_5	2510B	۱۹۹۸ Greenberg
COD	B 5520	۱۹۹۸ Greenberg
TSS	2540D	۱۹۹۸ Greenberg
مواد نفتی و روغنی (دستگاهی)	5520C	۱۹۹۸ Greenberg
نیتروژن آمونیاکی	D1426	۱۹۹۸ASTM
فنل	D1783	۱۹۹۸ASTM
رنگ	2120B	۱۹۹۸ Greenberg
کدورت	D1889	۱۹۹۸ASTM
H_2S	E 4500	۱۹۹۸ Greenberg

جدول ۴- شرایط عملیاتی مراحل مختلف آزمایش

مرحله سوم		مرحله دوم		مرحله اول		پارامتر
۹۰		۷۰		۵۰		دبی پرمیت (L/hr)
۱۲/۳۵		۱۵/۸۷		۲۲/۲۲		زمان ماند هیدرولیکی (HRT) (hr)
۴		۴		۴		سطح غشا (m ²)
۲۲/۵		۱۷/۵		۱۲/۵		شار غشا (L m ⁻² hr ⁻¹)
۲/۵-۴						غلظت اکسیژن محلول در مخزن هوادهی (mg/L)
۷/۳ - ۸/۵						pH مخزن هوادهی
۶۰		۴۰		۲۵		زمان ماند لجن (SRT) (روز)
۰/۱	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۴		نسبت غذا به میکروارگانیزم* (F/M)
۹۳۶۱/۰۰		۸۰۷۰/۰۰		۶۶۳۹/۰۰		MLSS (mg/L)*
۷۴۸۸/۰۰		۶۲۷۴/۰۰		۴۹۷۳/۰۰		MLVSS (mg/L)*
روشن: ۶۰ خاموش: ۹۰						عملکرد پمپ هوادهی (ثانیه)
روشن: ۲۷۰ خاموش: ۳۰						عملکرد پمپ پرمیت (ثانیه)
دمای محیط						دما

*مقادیر ذکر شده مقدار متوسط مؤلفه مورد نظر می‌باشد.

نتایج

کل آزمایش ۹۲/۵۰٪ است.

شکل ۶ تغییرات غلظت مواد نفتی و روغنی در خوراک و پرمیت نسبت به زمان و شکل ۷، درصد حذف را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود علی‌رغم اینکه غلظت مواد نفتی و روغنی در خوراک بین ۱۹ تا ۵۱ mg/L متغیر است، غلظت در پرمیت همواره زیر ۸ mg/L و در انتهای هر مرحله نیز غلظت مواد نفتی و روغنی کمتر از ۰/۵ mg/L می‌باشد. این موضوع بیان‌گر توانایی غشا در حذف امولسیون‌های مواد نفتی و روغنی است.

بررسی تغییرات MLSS و MLVSS و تأثیر آن در TMP و راندمان فرایند

شکل ۸ تغییرات MLSS و MLVSS را نسبت به زمان در طول آزمایش نشان می‌دهد. کاهش خوراک دهی لجن به علت بالا بودن میزان H₂S اولین نمونه خوراک، می‌تواند دلیل افت غلظت MLSS در روز دوم راه‌اندازی سامانه باشد. همچنین در مرحله اول، میزان H₂S بالای خوراک، سبب از بین رفتن تعداد زیادی از ارگانیزم‌ها شد. لازم به ذکر است در روز چهارم به منظور افزایش غلظت MLSS و فراهم نمودن گونه‌های میکروبی لازم جهت تصفیه بیولوژیکی، مجدداً مقداری لجن برگشتی به بیوراکتور اضافه شد.

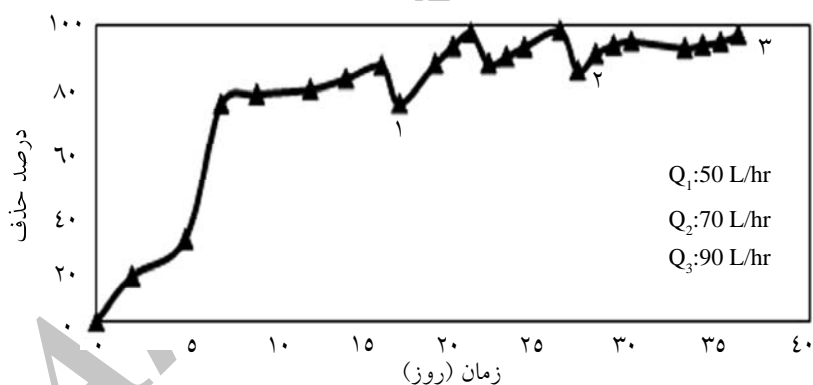
جدول ۵ مقادیر متوسط نتایج به دست آمده از تحقیق، راندمان حذف و مقادیر استاندارد استفاده کشاورزی و تخلیه به آب‌های سطحی را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود، کیفیت فاضلاب تصفیه شده نه تنها برای استفاده کشاورزی بلکه برای تخلیه به آب‌های سطحی نیز مناسب می‌باشد.

بررسی تغییرات TOC، COD و مواد نفتی و روغنی

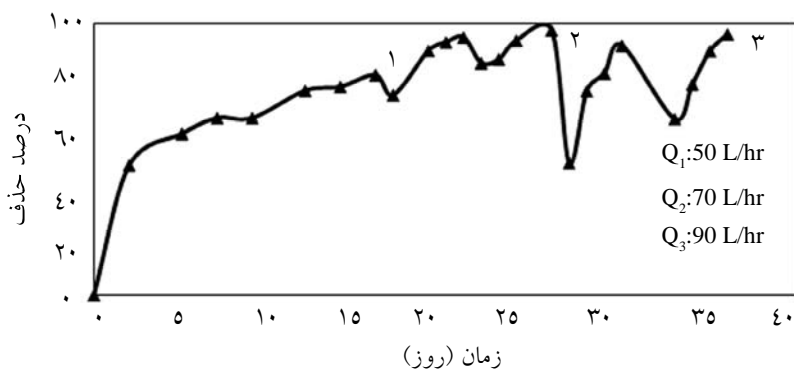
شکل‌های ۴ تا ۶ به ترتیب درصد حذف COD، TOC و نفت و چربی را نسبت به زمان در طول آزمایش نشان می‌دهند. درصد حذف COD در مراحل اول، دوم و سوم به ترتیب ۸۶/۰۰٪، ۹۷/۳۲٪ و ۹۵/۲۲٪ و متوسط درصد حذف COD ۹۴/۲۲٪ می‌باشد. همان گونه که شکل ۴ نشان می‌دهد به غیر از هفته اول راه‌اندازی، غلظت COD در پرمیت همواره کمتر از ۱۰۰ mg/L است. در ۱۵ روز آخر نیز غلظت COD در پرمیت کمتر از ۵۰ mg/L در لیتر می‌باشد. مطابق شکل ۵، درصد حذف TOC در مراحل اول، دوم و سوم به ترتیب ۸۱/۱۵٪، ۹۶/۲۹٪ و ۹۴/۰۵٪ می‌باشد. مشاهده می‌شود که درصد حذف TOC نیز در مرحله دوم بیشتر از سایر مراحل است. درصد متوسط حذف TOC در

جدول ۵- مقادیر متوسط نتایج به دست آمده از تحقیق

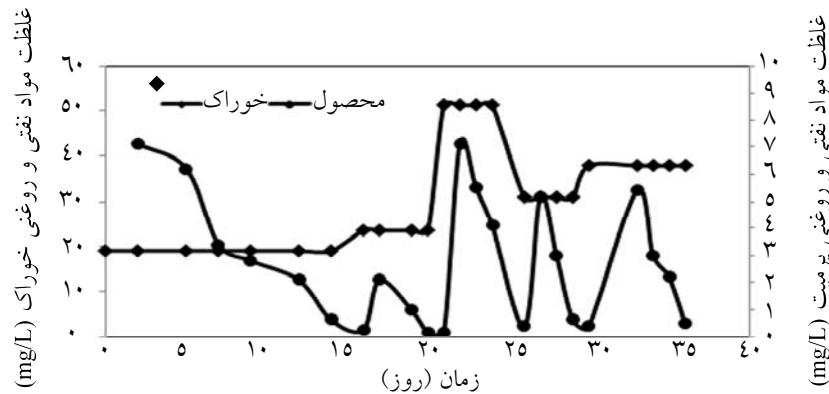
پارامتر	خوراک ورودی (خروجی واحد DAF)			خروجی MBR			درصد حذف			استاندارد کشاورزی (mg/lit)	استاندارد تخلیه به آب‌های سطحی (mg/lit)	تخلیه به چاه جاذب (mg/lit)
	مرحله ۱	مرحله ۲	مرحله ۳	مرحله ۱	مرحله ۲	مرحله ۳	مرحله ۱	مرحله ۲	مرحله ۳			
pH@25°C	۹/۹	۶/۴	۸/۳	۸/۱	۷/۲۵	۸/۲	-	-	-	۶-۸/۵	۶/۵-۸/۵	۵-۹
COD (mg/lit as O ₂)	۳۴۳	۳۵۳/۵	۴۵۱	۴۸	۹/۵	۲۳	۸۶/۰۰	۹۷/۳۲	۹۳/۳۱	۲۰۰	۶۰ لحظه‌ای ۱۰۰	۶۰
BOD ₅ (mg/lit as O ₂)	۱۱۲	۱۰۰	۱۰۳	۲۹	۶	۱۱/۵	۷۴/۱۰	۹۲/۵۸	۹۱/۶۸	۱۰۰	۳۰ لحظه‌ای ۵۰	۳۰ لحظه‌ای ۵۰
TOC (mg/lit as C)	۱۳۸	۱۵۷	۲۰۰	۳۶	۵/۳۵	۱۰/۰۵	۸۱/۱۵	۹۶/۳۶	۹۴/۰۵	-	-	-
Oil & Grease (mg/lit)	۱۹	۳۷/۳۵	۳۴/۵	۰/۳	۰/۳	۰/۳۲	۹۸/۴۲	۹۹/۱۸	۹۸/۶۹	۱۰	۱۰	۱۰
TSS (mg/lit)	۲۳۰	۱۸۴	۱۸۸/۵	۱	-	-	۹۹/۵۶	۹۹/۹۹	۹۹/۹۹	۱۰۰	۴۰ لحظه‌ای ۶۰	-
رنگ (TCU)	۸۳	۷۵/۵	۱۱۳/۵	۶	۴	۷/۵	۹۲/۷	۹۴/۹۷	۹۰/۵۸	۷۵	۷۵	۷۵
کدورت (NTU)	۹۵	۶۹	۴۰/۵	۰/۵۵	۰/۲۷	۰/۲۷	۹۹/۴۲	۹۹/۵۴	۹۹/۱۹	۵۰	۵۰	-



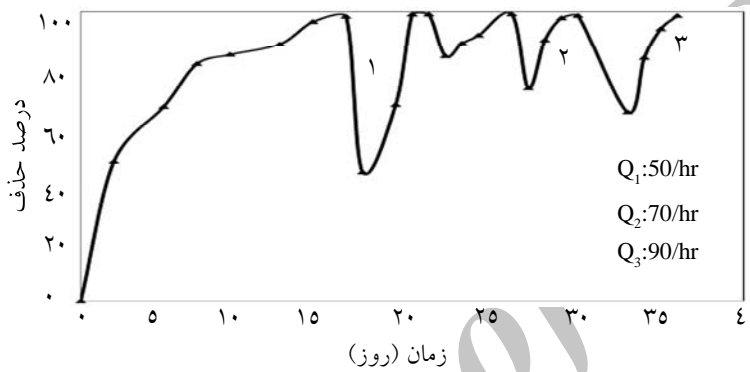
شکل ۴- درصد حذف COD نسبت به زمان در طول آزمایش



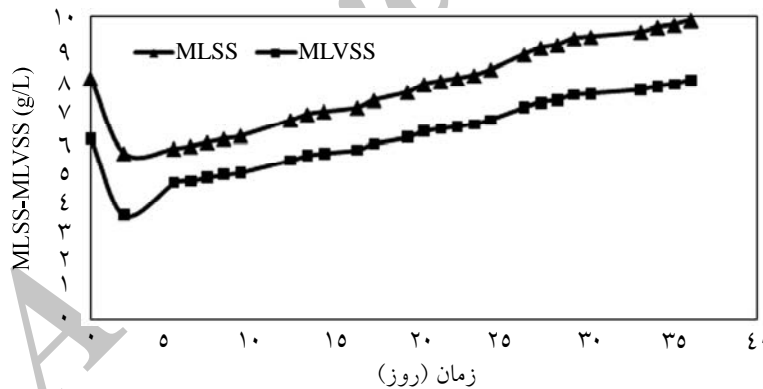
شکل ۵- درصد حذف TOC نسبت به زمان در طول آزمایش



شکل ۶- تغییرات غلظت مواد نفتی و روغنی در خوراک و پرمیت نسبت به زمان در طول آزمایش



شکل ۷- درصد حذف مواد نفتی و روغنی نسبت به زمان در طول آزمایش



شکل ۸- تغییرات MLSS و MLVSS نسبت به زمان در طول آزمایش

نیز افزایش می‌یابد. با افزایش MLSS، بازدهی سامانه از ۸۶٪ در مرحله اول به ۹۷٪ در مرحله دوم و ۹۵/۲۲٪ در مرحله سوم تغییر می‌یابد. محاسبه TMP و بررسی تأثیر فشار غشا در فرایند و تعیین شار بهینه

فشار در عرض غشا در دو حالت حداکثر و حداقل از طریق فرمول زیر محاسبه و از TMP متوسط در بیان نتایج استفاده شده است.

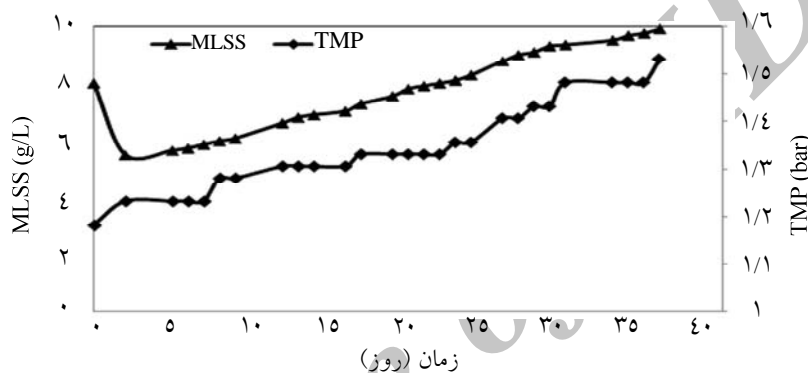
از روز چهارم به بعد با کاهش H_2S و عادت کردن ارگانیسم‌ها به فاضلاب، کاهش در جمعیت میکروبی و یا در غلظت MLSS مشاهده نشد. افزایش زمان ماند لجن در سامانه می‌تواند دلیل افزایش MLSS در دوره آزمایش باشد. شکل ۹ تغییرات MLSS و فشار در عرض غشا را نسبت به زمان نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود با افزایش TMP، MLSS نیز تدریجاً افزایش می‌یابد. با دقت در شکل ۱۰ درمی‌یابیم که با افزایش MLSS، بازده سامانه

یافت که در شکل ۱۱ نشان داده شده است. در این هنگام، بیوراکتور تخلیه شده و سپس با آب تمیز پر شد. مدول غشایی مطابق با دستور شستشو ابتدا با اسید استیک و مجدداً با هیپوکلریت سدیم مورد شستشوی شیمیایی قرار گرفت. در روز چهل و دوم مجدداً بیوراکتور با آب تمیز پر شد، با دبی ۷۰ L/hr و شار ۱۷/۵ LMH، TMP باز هم ۱/۱۳ bar بود که در طی این چهار روز به ۱/۲۳ bar افزایش یافت. نتیجه نشان می‌داد که بعد از شستشوی شیمیایی غشا ۹۵/۴٪ قابل بازیابی است. شار ۱۷/۵ LMH، شار بهینه بود.

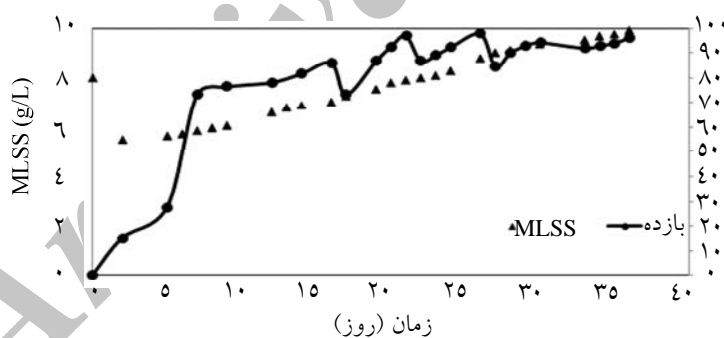
$$TMP = P_{\text{feed}} - P_{\text{غشا}} \quad (۱)$$

جریان گذرنده از غشا

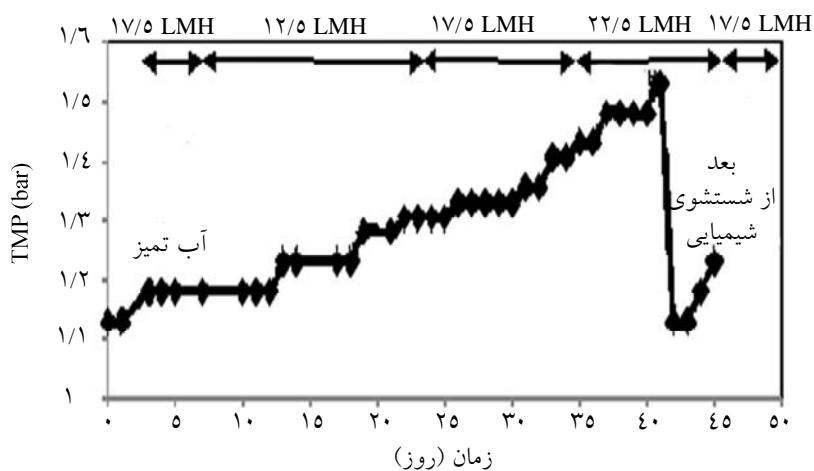
در ابتدای راه اندازی سامانه با آب، دبی ۷۰ L/hr و شار ۱۷/۵ LMH بود. در مدت چهار روز راه‌اندازی سامانه با آب، TMP از ۱/۱۳ bar به ۱/۱۸ bar افزایش یافت. در روز پنجم که سامانه با فاضلاب راه‌اندازی شد، شار ۱۲/۵ LMH بود. در طی مدت زمان ۱۶ روز، TMP تدریجاً از ۱/۱۸ bar به ۱/۲۸ bar افزایش یافت. زمانی که شار به ۱۷/۵ LMH افزایش یافت، TMP در مدت زمان ده روز به ۱/۳۵ bar رسید. در روز ۳۱ام، زمانی که شار به ۲۲/۵ LMH رسید، TMP در طی ده روز از ۱/۴ bar به ۱/۵۳ bar افزایش



شکل ۹- تغییرات TMP و MLSS نسبت به زمان در طول آزمایش



شکل ۱۰- تغییرات بازدهی سامانه و MLSS نسبت به زمان در طول آزمایش

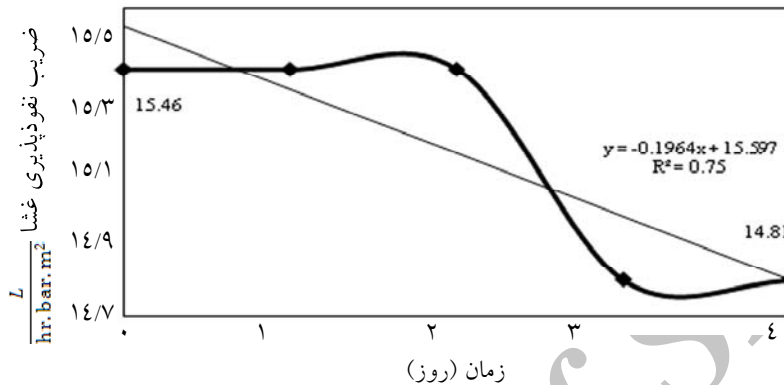


شکل ۱۱- تغییرات متوسط TMP نسبت به زمان در طول آزمایش

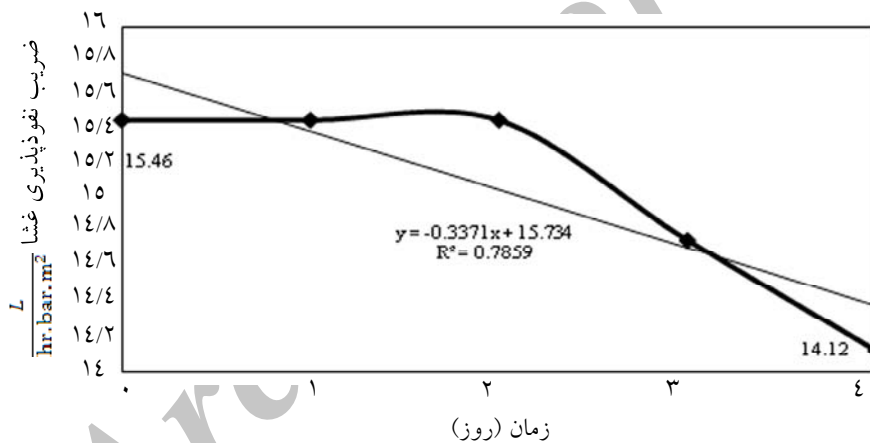
محاسبه ضریب نفوذپذیری غشا

در ابتدای راه‌اندازی سامانه با آب و در دبی 70 L/hr ضریب نفوذپذیری غشا برابر $15/46 \frac{\text{L}}{\text{hr.bar.m}^2}$ بوده که در انتهای ۴ روز به $14/81 \frac{\text{L}}{\text{hr.bar.m}^2}$ رسید. در انتهای دوره آزمایش، هنگام راه‌اندازی مجدد سامانه با آب در شرایط

مشابه، ضریب نفوذپذیری غشا مجدداً $15/46 \frac{\text{L}}{\text{hr.bar.m}^2}$ بود که در روز چهارم به مقدار $14/12 \frac{\text{L}}{\text{hr.bar.m}^2}$ کاهش یافت. نتایج ارائه شده در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ نشان می‌دهد که بعد از شستشوی شیمیایی، تراوایی غشا $95/4\%$ قابل بازیابی است.



شکل ۱۲- تغییرات ضریب نفوذپذیری غشا در ۴ روز اول راه‌اندازی با آب



شکل ۱۳- تغییرات ضریب نفوذپذیری غشا در ۴ روز انتهایی راه‌اندازی با آب

نتیجه‌گیری

- نتایج آزمایشات حاکی از امکان‌پذیری تصفیه فاضلاب پالایشگاهی با بیوراکتور غشایی غوطه‌ور بود.
 - غلظت تمامی پارامترهای مورد نظر پایین‌تر از حد مجاز تعیین شده برای استفاده کشاورزی و یا تخلیه به چاه جاذب و آب‌های سطحی بود.
 - در مرحله دوم آزمایش و با زمان ماند هیدرولیکی $15/87$ ساعت نتایج بهتری نسبت به مراحل دیگر به دست آمد.
 - بر اساس نتایج این تحقیق زمان ماند هیدرولیکی $15/87$ ساعت و شار $17/5 \text{ L/hr.m}^2$ کاربردی‌تر است.
 - علی‌رغم اینکه غلظت نفت و چربی در خوراک ورودی

بین 19 تا 51 mg/L متغیر بود، در کل دوره آزمایش غلظت نفت و چربی در محصول خروجی از بیوراکتور همواره کمتر از 8 mg/L و در انتهای هر مرحله از آزمایش غلظت نفت و چربی کمتر از $0/5 \text{ mg/L}$ بود. درصد حذف متوسط $99/18\%$ محاسبه گردید. این نتایج نشان دهنده توانایی خوب غشا در حذف امولسیون‌های نفت و چربی است، به گونه‌ای که غلظت بالای مواد نفتی سبب گرفتگی برگشت‌ناپذیر غشا نشده است.
 - با افزایش غلظت مواد معلق مایع مخلوط (MLSS) از 6600 mg/L در مرحله اول آزمایش به 9900 mg/L در انتهای آزمایش، راندمان حذف از 86% به 97% در مرحله

صورت سیار، استفاده از آن می‌تواند به عنوان یک راهکار جدید در تصفیه پساب‌های نفتی مورد توجه قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

این تحقیق در اجرای مفاد قرارداد پژوهشی و تحقیقاتی به شماره ۷۱-۸۴۰۱ منعقد فی مابین مدیریت پژوهش و فناوری شرکت ملی نفت ایران، پژوهشگاه صنعت نفت و دانشگاه تربیت مدرس تهیه شده است و هزینه اجرای آن را مدیریت پژوهش و فناوری شرکت ملی نفت ایران تامین و پرداخت نموده است. بدین وسیله از کلیه مدیران و کارمندان پژوهشگاه صنعت نفت که بدون همکاری و هماهنگی‌های ایشان انجام این تحقیق میسر نبود، تشکر و قدردانی می‌گردد.

دوم و ۹۵/۲۲٪ در مرحله سوم رسید. کاهش راندمان در مرحله سوم را می‌توان به افزایش دبی و در نتیجه کاهش زمان ماند هیدرولیکی در این مرحله نسبت داد.

- بر اساس نتایج آزمایشگاه میکروبیولوژی، در هیچ یک از نمونه‌های آب خروجی باکتری فیکال کلیفرم^۱ مشاهده نشده است. این مطلب بیان‌گر قابلیت بالای غشا در حذف باکتری‌ها است که می‌توان آن را به سبب تخلخل ۳۸ نانومتری غشا نسبت داد.

- نفوذپذیری غشا بعد از شستشوی شیمیایی ۹۵/۴۰٪ قابل بازیابی بود. این مطلب نشان می‌دهد غشا به صورت غیر قابل برگشت گرفته نشده است.

- با توجه به موارد مذکور و مزایای بیوراکتورهای غشایی که پیشتر ذکر گردید، به خصوص کوچک بودن واحدهای تصفیه پساب و امکان بهره‌مندی از این واحدها حتی به

علائم و نشانه‌ها

PES: Polyether Sulphone

PFD: Process Flow Diagram

Ppm: Part per million

PVC: Polyvinil Chloride

SMBR: Submerged Membrane Bioreactor

TDS: Total Dissolved Solid

TMP: Trans membrane Pressure

TOC: Total Organic Carbon

TSS: Total Suspended Solid

UF: Ultra Filtration

VUM: Vacuum Ultra filtration Membrane

BOD₅: Biochemical Oxygen Demand

COD (mg/L): Chemical Oxygen Demand

HRT: Hydraulic Retention Time

LMH: Liter Per Square Meter Hour

LPM: Liter Per Minute

MBR: Membrane Bioreactor

MF: Micro Filtration

MLSS: Mixed Liquor Suspended Solid

MLVSS: Mixed Liquor Volatile Suspended Solid

P&ID: Process and Instrumentation Diagram

PAN: Polyacrylonitrile

مراجع

- [1]. Ford D., "Technologies for Removal of Hydrocarbons from Surface and Ground water Sources", In Oil in Fresh Water: Chemistry, Biology and countermeasure Technology, New York, Pergamon Press., pp. 413-430, 1978.
- [2]. IOGCC and ALL., A Guide to Practical Management of Produced Water from Onshore Oil and Gas Operations in the United States, prepared for U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, by the Interstate Oil and Gas Compact Commission and ALL Consulting, October, 2006.
- [3]. Rhee C. H., Martyn P. C. and Kremer J. G., "Removal of oil and grease in the hydrocarbon peocessing indus-

1. Fecal Coliform

- try", The Proceeding of the 42nd Purdue Univesity Industrial Waste Conference, pp. 143-150, 1987.
- [۴]. رنلذت. د. و ریچاردز پ. ا.، ترجمه: ترکیان ا. و مردان س.، شرکت شهرک‌های صنعتی تهران، واحدهای عملیاتی و فرایندی در مهندسی محیط زیست، جلد دوم، ۱۳۷۹.
- [۵]. توفیقی ه. و مردان س.، آشنایی با سامانه لجن فعال با رشد چسبیده ثابت در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی، سازمان صنایع کوچک و شهرک‌های صنعتی ایران، صفحات ۱۹-۱۲، ۱۳۸۶.
- [6]. Takht Ravanchi M., Kaghazchi T. and Kargari A., "Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review", *Desalination*, Vol. 235, pp.199-244, 2009.
- [7]. Lesjan B., *Introducing the MBR technology and the eurpean market*, Membrane technologies for alternative water resources, Workshop, Thessaloniki, Greece, 2009.
- [8]. Stephenson T., Brindle K., Judd S. and Jefferson P., *Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*, International water Assosiation, London, 2000.
- [9]. Lin S. H. and Lan W. J., "Waste Oil/Water Emulsion Treatment by Membrane Process", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 59, Nos. 2-3, pp.189-199, 1998.
- [۱۰]. وثوقی م.، مصلحی مصلح آبادی پ.، کاربرد فناوری بیوراکتورهای غشایی در تصفیه فاضلاب‌های نفتی - نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران - دانشگاه علم و صنعت ایران - آذرماه ۱۳۸۳.
- [11]. Scholz W. and Fochts W., "Treatment of oil Contaminated Wastewater in a Membrane Bioreactor", *Journal of water Researches*, Vol. 34, No. 14, pp. 3621-3629, 2002.
- [12]. Qin J., Htun Oo M., Tao G. and Kiran A. K., "FeasibiLy study on petrochemical wastewater treatment and reuse using submerged MBR", *Journal of Membrane Science*, Vol. 293, pp. 161-166, 2007.
- [13]. Lesage N., Sperandio M. and Cabassud C., "Study of a hybrid process: Adsorption on activated carbon/membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater", *Chemical Engineering and Processing*, Vol.47, pp. 303-307, 2008.
- [14]. Till S. and Mallia H., *Membrane bioreactors: wastewater treatment applications to achieve high quality effluent*, 64th Annual Water Industry Engineers and Operators Conference, 2001.