



فصلنامه علوم محیطی، دوره چهاردهم، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۵

۱۳۵-۱۴۸

آلودگی پساب صنعتی مخازن ذخیره و توزیع فرآورده‌های نفتی پالایشگاه نفت شازند به فلزات سنگین (نیکل و روی)

ثمر مرتضوی* و فائزه صابری نسب

گروه محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۹/۲۸

تاریخ دریافت: ۹۵/۸/۱

مرتضوی، ث. و ف. صابری نسب. ۱۳۹۵. آلودگی پساب صنعتی مخازن ذخیره و توزیع فرآورده های نفتی پالایشگاه نفت شازند به فلزات سنگین (نیکل و روی). فصلنامه علوم محیطی. ۱۴(۴): ۱۳۵-۱۴۸.

سابقه و هدف: آلودگی نفت پیامد اجتناب‌ناپذیر افزایش سریع جمعیت است. استفاده از منابع نفتی بدون وقفه و در مقیاس بزرگ رو به افزایش بوده و از بزرگ‌ترین دلایل آلودگی ناشی از آن است. این پژوهش آلودگی فلزات سنگین نیکل و روی در پساب مخازن نفتی پالایشگاه شازند را بررسی می‌کند.

مواد و روش‌ها: نمونه‌برداری به صورت تصادفی از ۶ نوع مخزن نفتی متفاوت بر اساس نوع محصولات تولیدی و با ۳ تکرار در هر مخزن انجام شد. از آنجا که نمونه‌ها در ۳ فاز مجزا (آلی، آبی، آبی و آلی) نمونه‌برداری شدند، روش آنالیز مجزایی برای هر فاز به کار گرفته شد.

نتایج و بحث: نتایج بررسی نمونه‌ها نشان داد میانگین غلظت فلزات نیکل و روی در پساب مخازن ذخیره به ترتیب ۵/۱۴۱ و ۷/۰۸۷ میلی‌گرم بر لیتر است. همچنین مقایسه غلظت نمونه‌ها با استانداردهای سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا و ایران نشان داد غلظت فلز نیکل در ۲۵٪ نمونه‌ها بالاتر از حد استانداردها بوده و ۷۵٪ آنها غلظتی معادل یا کمتر از میزان استاندارد را در بر داشتند. همچنین غلظت فلز روی نیز در ۲۰٪ نمونه‌ها فراتر از حد مجاز استانداردها و در ۸۰٪ آنها نیز غلظتی معادل یا کمتر از این میزان را دارا بودند.

نتیجه‌گیری: در نهایت، با توجه به وضعیت بوم‌شناختی درخور توجه منطقه شازند، کنترل آلاینده‌های فلزی و پایش پساب ذخایر نفتی در این منطقه، مورد تاکید بوده که نیازمند مدیریت صحیح و به‌موقع به منظور پیش‌گیری از افزایش آلاینده‌های حاصل از آنها است.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، پساب نفتی، پالایشگاه نفت شازند.

* Corresponding Author. E-mail Address: mortazavi.s@gmail.com

مقدمه

با فرآورده‌ها وجود دارد که با استفاده از فنون مختلف سعی در کاهش میزان آن می‌شود (Jafarzadeh *et al.*, 2009). در مخازن ذخیره‌سازی فرآورده‌ها، معمولاً آب شور به علت وزن مخصوص سنگین‌تر در قسمت کف مخازن باقی می‌ماند و در شرکت‌های توزیع و نگهداشت فرآورده‌های نفتی عملیات آبکشی مخازن با آب تصفیه شده برای کاهش آب شور و جلوگیری از اختلاط آن با فرآورده‌های نفتی و فساد فرآورده در حضور آب و نیز اجتناب از زنگ‌زدگی و خوردگی کف مخازن صورت می‌گیرد (Askarzadeh *et al.*, 2003). به دلیل تولید پساب صنعتی و نفوذ آلاینده‌های صنعتی به آب‌های زیرزمینی، آلودگی آب و خاک از مهم‌ترین مشکلات مخازن نفتی است که سلامت و کیفیت محیط و منابع محدود آب تمیز را تحت تاثیر قرار داده و در بلندمدت صدمات زیادی را بر پیکره جامعه وارد می‌سازد (Ebrahimi *et al.*, 2011).

فلزات سنگین، از جمله رایج‌ترین آلاینده‌هایی هستند که معمولاً در غلظت‌های بالا، در فاضلاب و لجن صنایع یافته و موجب آسیب به محیط‌های آبی و به مخاطره افتادن سلامت موجودات زنده به‌ویژه انسان می‌شوند (Ahmadi, 2009). در جوامع صنعتی کنونی، راهی برای دوری از فلزات سنگین وجود ندارد؛ به طور مثال، در آمریکا هرساله هزاران تن پساب و لجن کارخانجات حاوی فلزات سنگین، باعث انتشار آرسنیک، روی، کادمیوم، نیکل و غیره در خاک شده و سپس وارد زنجیره غذایی انسان می‌شوند. اگرچه برخی فلزات سنگین مانند روی، نقش بسیار مهمی در عملکردهای فیزیولوژیکی بافت‌های زنده و تنظیم بسیاری از فرآیندهای بیوشیمیایی دارند، اما در صورتی که در غلظت‌های زیاد عناصر مفید نیز، از طریق فاضلاب و لجن صنایع یا معادن وارد خاک و در نتیجه زنجیره غذایی انسان شوند، اثرات سمی و تجمع‌پذیری زیستی در انسان

یکی از مهم‌ترین ارکان توسعه پایدار در کشورهای توسعه‌یافته، کنترل آثار سوء محیط‌زیستی فعالیت‌های صنعتی و تولیدی است که پیگیری جدی در جهت جلوگیری از بروز آن، به فرهنگ و نگرش دولت‌ها بستگی دارد. از جمله این تعهدات حفظ منابع آبی، کنترل و شناسایی عناصر خطرناک و آلوده در پساب‌های صنعتی است. صنعت نفت در جهان یکی از صنایع مادر و کلیدی بوده که به دلیل نقش مهم آن در تامین انرژی دیگر صنایع و تولید مواد اولیه بسیاری از صنایع، از اهمیت خاصی برخوردار است. همچنین این صنعت یکی از صنایع آلوده‌کننده محیط زیست نیز تلقی می‌شود (Han *et al.*, 2009).

استفاده از منابع نفتی بدون وقفه و در مقیاس بزرگ رو به افزایش است و همین عامل از بزرگ‌ترین دلایل آلودگی در قالب صنایع پتروشیمی، نفت و گاز و پالایشگاه در کنار منابع حساس زیستی و جوامع انسانی است (Sabet Eghlidi *et al.*, 2013). یکی از بخش‌های زیرمجموعه صنعت نفت، بخش توزیع و پخش فرآورده‌های نفتی از قبیل بنزین، نفت کوره، نفت سفید و غیره است که فعالیت این بخش از هنگام تحویل گرفتن فرآورده‌های نفتی از پالایشگاه شروع شده و به تحویل‌دهی آن به مصرف‌کننده نهایی ختم می‌شود. بخش مهمی از این فرآیند در مرحله ذخیره‌سازی فرآورده‌ها در انبارهای مخصوص یا همان مخازن عظیم چند میلیون لیتری است (Jie and Wen, 2011). معمولاً شرکت پخش فرآورده‌های نفتی هر منطقه از کشور دارای انبارهای متعددی از فرآورده‌های گوناگون با مسائل خاص خود هستند. مهم‌ترین مشکلات محیط زیستی این مخازن پساب‌های نفتی حاصل از آنها و پسماندها یا لجن‌های ته‌نشین‌شده در کف مخازن است. به دلیل وجود آب (آب نمک) در نفت خام، در تمامی مراحل استخراج، پیش‌تصفیه و تصفیه نفت، مقداری آب همراه

بررسی خصوصیات لجن نفتی حاصل از پالایشگاه نفت تهران نشان دادند که میزان کل هیدروکربن‌های نفتی، هیدروکربن‌های آروماتیکی و فلزات سنگین (نیکل، سرب، کادمیوم و روی) در لجن‌های تخلیه شده بیشتر از استانداردهای کشورهای غربی بوده و باعث آلودگی خاک می‌شود (Heidarzadeh *et al.*, 2010). (Kriipsalu *et al.*, 2012) و همکاران برای شناسایی خصوصیات لجن نفتی یک پالایشگاه نفت در سوئد میزان بالای هیدروکربن‌های نفتی نظیر بنزن، تولوئن و ... و همچنین میزان زیاد فلزات سنگین از قبیل سرب، مس، جیوه، نیکل و روی در لجن‌های مجتمع را شناسایی کردند (Kriipsalu *et al.*, 2012). تحقیقات زیادی نیز در مورد روش‌های کنترل لجن‌های نفتی حاصل از مخازن نفتی و کاهش آلودگی ناشی از آنها انجام شده است. از جمله (Karamalidis *et al.*, 2004) و Liu *et al.* (2011) راه‌های مختلف کاهش بار آلاینده‌های ناشی از پساب و لجن مخازن نفتی با استفاده از روش‌هایی مثل ثابت‌سازی، جامدسازی و تولید سیمان را بررسی کرده‌اند (Liu and Yan 2011; Karamalidis and Voudrias, 2004).

در خصوص بررسی آلودگی‌های محیط زیستی ناشی از «مخازن نفت خام» پژوهش‌های معدودی در سطح جهان و ایران صورت گرفته است. اما در زمینه بررسی آلاینده‌های ناشی از «پسماندهای مخازن ذخیره و توزیع فرآورده‌های نفتی» پژوهشی صورت نگرفته است؛ لذا در پژوهش حاضر میزان آلاینده‌های مخازن ذخیره و توزیع از نظر حضور فلزات سنگین بررسی می‌شود.

مواد و روش‌ها

معرفی منطقه مورد بررسی

شهرستان شازند یکی از شهرستان‌های مهم استان مرکزی به شمار می‌آید که دو واحد صنعتی بزرگ پالایشگاه و پتروشیمی در آن قرار دارد. شازند

و موجودات آبی را به بار می‌آورند (Sud *et al.*, 2008) بیماری‌های ناشی از قرارگیری در معرض فلز سنگین نیکل شامل: سرطان پوست، سرطان ریه، درماتیت، آسم و برونشیت است (Rahmani *et al.*, 2011).

یکی از اساسی‌ترین مسائل فلزات سنگین، عدم متابولیسم شدن آنها در بدن موجود زنده است. در واقع فلزات سنگین پس از ورود به بدن، دفع نمی‌شوند، بلکه در بافت‌هایی مثل: بافت چربی، عضلات و استخوان‌ها، رسوب کرده و انباشته می‌شوند که همین امر، موجب بروز بیماری‌ها و عوارض متعددی در بدن موجود می‌شود. به طور عام، فلزات سنگین سم‌های سیستمیک بوده و با اثر اختصاصی بر اعصاب، کلیه، جنین و سرطان‌زایی، می‌توانند سبب مرگومیر شوند. آنها با ایجاد اختلال در سیستم ذهنی و عصبی بدن و تحت تاثیر قرار دادن میانجی‌های عصبی و همچنین اثرات قلبی و عروقی و اثر بر سیستم ایمنی و تولیدمثل، رفتار انسان‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهند (Protection of Environment, 2010).

جعفرزاده و همکاران آلاینده‌های پساب‌های خروجی کارخانه‌های نمک‌زدایی را با بررسی آلاینده‌هایی نظیر اسیدپتئ، سولفیت و فلزات سنگین بررسی کردند و نتایج نشان داد میزان آلاینده‌های فوق در پساب‌های واحدهای مختلف، متفاوت بوده است (Jafarzadeh *et al.*, 2009). ابراهیمی و همکاران نیز نشت احتمالی از مخازن ذخیره، شکستگی لوله یا نشت از کانال‌های فاضلاب را عامل آلودگی خاک اراضی اطراف پالایشگاه گاز سرخون بندرعباس به آلاینده‌های هیدروکربنی دانسته‌اند. همچنین نتایج این بررسی نشان داد آلودگی خاک در این منطقه پارامترهای شاخص آلودگی دیگر، نظیر کل جامدات محلول و معلق و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی و بیولوژیکی را نیز افزایش داده است (Ebrahimi *et al.*, 2011). حیدرزاده و همکاران در بررسی دیگری به منظور

باتلاق و ۴۳ درصد آن در ارتفاعات کوهستانی قرار دارد. این حوضه از شمال به ارتفاعات البرز، از شرق به ارتفاعات پست کویر مرکزی، از غرب به ارتفاعات الوند و از جنوب به ارتفاعات مرکزی محدود بوده و رودهای مهم حوضه عبارتند از: کرج، جاجرود، کن، کردان، خرو، قره چای و قمرود. مجموع برداشت آب های سطحی و زیرزمینی منطقه، حدود ۹/۷ میلیارد متر مکعب در سال برآورده شده که ۱۷/۵ درصد آن به آب های سطحی و ۸۲/۵ درصد آن به آب های زیرزمینی مربوط می شود (Feyzi et al., 2007).

از نظر جغرافیایی در ۴۹ درجه و ۲۵ دقیقه شرقی و ۳۳ درجه و ۵۶ دقیقه شمالی و در ارتفاع ۱۹۲۰ متری از سطح دریا قرار گرفته است. این شهر در انتهای دشت شازند قرار دارد و به واسطه موقعیت خاص طبیعی خود چشمه ها و رودهای فراوانی در آن روان است (Askarzadeh et al., 2003).

دشت شازند به وسعت تقریبی ۵۰۰ کیلومتر مربع زیرحوضه ای از حوضه عظیم آبریز حوض سلطان و کویر کاشان به وسعت ۹۴۴۵۴ کیلومتر مربع بوده که ۵۷ درصد آن در دشت های آبرفتی شوره زار و



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی شهرستان شازند در استان مرکزی
Fig. 1- Geographical positions of the Shazand city in Markazi province



شکل ۲- عکس هوایی از پالایشگاه نفت شازند (منطقه مورد بررسی)
Fig. 2- Aerial photo of Shazand oil refinery (study area)

در این پالایشگاه نوع پساب‌های خروجی از مخازن شامل: آب، لجن، لجن همراه با آب است که بر حسب سنگینی و جرم مولکولی مواد حاصل در آنها به صورت‌های مختلفی در مخازن روی هم انباشته می‌شوند. نحوه تخلیه پساب‌ها از مخازن به صورت آبکشی از مخازن نفتی است و این آبکشی و تخلیه، زمانی صورت می‌گیرد که ارتفاع لجن نفتی به ۵ سانتی‌متر برسد. دوره زمانی تخلیه پساب‌ها از مخازن طی یک دوره ۵ ساله صورت می‌گیرد اما گاهی آبکشی و تخلیه مخازن زودتر از این زمان انجام می‌شود. همچنین حجم تخلیه پساب‌ها از مخازن در هر دوره زمانی تخلیه، به طور استاندارد شامل ۲۰۰ متر مکعب در یک مخزن ۴۰ میلیون لیتری است. لای‌روبی مخازن نیز همچون تخلیه آنها طی یک دوره ۵ ساله صورت می‌گیرد و میزان لجن تخلیه‌شده طی لای‌روبی بسته به ظرفیت مخزن متفاوت است. نحوه انجام لای‌روبی لجن‌ها نیز دستی در کنار درب مخازن بوده و به کمک پمپ‌های مکنده انجام می‌شود. دفع پساب‌ها از مخازن از طریق لوله‌های زیرزمینی و انتقال آنها به دستگاه جداکننده و در نهایت یک بازیافت جزئی، در پالایشگاه است. پساب‌ها و لجن‌های نفتی پس از طی مراحل در عمل بازیافت، بخشی از هیدروکربورهای خود را در چرخه مصرف قرار می‌دهند که امکان فروش آنها به شرکت‌های بازیافت برای تولیدات فرعی دیگر نیز میسر می‌شود.

نمونه‌برداری از پساب مخازن به طور تصادفی بر حسب تعداد و نوع آنها از نظر محصولات و همچنین بر اساس چاه تغذیه، با سه تکرار برای هر مخزن، طبق شرایط استاندارد (استاندارد ۳۰۱۰) (Clessari et al., 2005) در ظروف نمونه‌برداری پلی‌اتیلنی ۱/۵ لیتری انجام شد. برای محافظت نمونه‌ها تا زمان تجزیه و تحلیل، از اسید سولفوریک برای رساندن pH نمونه‌ها به کمتر از ۲ استفاده شد (Clessari et al., 2005). نمونه‌ها شامل سه گروه تک‌فاز آبی، تک‌فاز آلی و دوفازی (فاز آبی و آلی)، بودند (جدول ۲).

پالایشگاه امام خمینی (ره) شازند از شرکت‌های فرعی شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران است که به عنوان بزرگ‌ترین پالایشگاه تک‌واحدی ایران در سال ۱۳۷۲ با ظرفیت اسمی ۱۵۰ هزار بشکه در روز راه‌اندازی شد. پس از مدتی با اجرای طرح افزایش ظرفیت و بهبود کیفیت فرآورده‌های تولیدی پالایشگاه‌ها، ظرفیت تولیدی این واحد از ۱۷۰۰۰۰ بشکه در روز به ۲۵۰۰۰۰ بشکه در روز افزایش یافت (Feyzi et al., 2007).

شرکت ملی پخش فرآورده‌های نفتی اراک در نزدیکی دوراهی اراک-شازند واقع است. این شرکت به کار توزیع فرآورده‌های نفتی شامل بنزین، نفت کوره، نفت سفید و نفت گاز حاصل از تولیدات پالایشگاه اراک می‌پردازد. محصولات تولید شده در این واحد روانه صنایع و مراکز مصرف‌کننده مثل نیروگاه‌ها، مراکز عرضه سوخت، پمپ‌بنزین‌ها و سایر مراکز در سراسر کشور می‌شود. همچنین بخشی از محصولات به صورت حمل با نفتکش به کشورهای عراق و افغانستان نیز صادر می‌شود (Feyzi et al., 2007) (شکل ۲).

روش نمونه‌برداری و آنالیز

تعداد مخازن نفت موجود در سایت به تفکیک نوع محصولات به صورت جدول زیر (جدول ۱) است:

جدول ۱- تعداد مخازن نفت موجود در سایت به تفکیک نوع محصولات

تعداد مخزن Number of tanks	نوع محصول Product type
2	بنزین سوپر Supreme gasoline
4	بنزین معمولی Regular gasoline
2	سوخت هواپیما (ATK) Aviation Turbine Kerosine
7	گازوئیل Gasoline
11	نفت سفید Kerosene
5	نفت کوره Fuel oil
31	مجموع Total

جدول ۲- نمونه‌های مورد بررسی

Table 2. Samples examined

مخازن نفتی Oil tanks	فاز نمونه‌ها Phase samples
بنزین معمولی Regular gasoline	تک‌فاز آبی
بنزین سوپر Supreme gasoline	Watery phase
نمونه جداکننده ^۱ Separator	تک‌فاز آلی
نفت کوره Fuel oil	Organic phase
نفت سفید Kerosene	دوفازی
نفت گاز Gas oil	(آبی و آلی)
سوخت هواپیما (ATK) Aviation Turbine Kerosine	Watery and Organic phases
نفت کوره Fuel oil	

خشک کردن و تغلیظ کامل نمونه‌ها مقدار ۱ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک (H₂SO₄) به نمونه افزوده شد. پس از مخلوط کردن و حرارت دادن نمونه، و ایجاد یک مخلوط تخریب شده همراه با اسیدسولفوریک، تا خارج شدن دود سفید و خشک شدن کامل نمونه‌ها روی هات‌پلایت کار ادامه یافت و در ادامه نمونه‌ها در کوره‌ای با دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. خاکستر حاصل از کوره، در اسیدکلریدریک رقیق (HCL) هضم شد. در نهایت میزان فلزات سنگین محلول‌های آماده‌شده در دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد (Clesseri et al., 2005).

ج) نمونه‌های دوفازی (آبی و آلی)

فاز آبی این نمونه‌ها (جز نمونه نفت کوره دوفازی) مانند گروه تک‌فاز آبی آماده‌سازی شد و فاز آلی نیز (جز نمونه نفت کوره دوفازی) بعد از صاف کردن با کاغذ صافی با محلول متیل ایزوبوتیل کتون به نسبت یک قسمت نمونه و دو قسمت حلال رقیق‌سازی شد. نمونه‌های فوق در فاز آلی بی‌رنگ و رقیق بوده و نمونه نفت کوره دوفازی که دارای فاز آلی سیاه‌رنگ در بالای نمونه است، با روش هضم مواد تک‌فاز آلی ذکر شده، آماده‌سازی و آنالیز شد. نهایتاً فلزات سنگین در محلول‌های آماده‌شده با کمک دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد (Clesseri et al., 2005).

برای تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها از نرم‌افزار SPSS (ویرایش ۲۱) استفاده شد. در ابتدا نرمال بودن نتایج بررسی شد، سپس با کمک آزمون مقایسه میانگین^۳ میزان عناصر نیکل و روی در مخازن مقایسه شد. برای مشخص شدن اختلاف بین ایستگاه‌ها نیز، از آزمون دانکن^۱ استفاده شد. در نهایت با کمک آزمون تی‌تست تک‌نمونه‌ای^۴ مقایسه غلظت فلزات با استاندارد خروجی فاضلاب سازمان حفاظت محیط زیست ایران و استاندارد BPT^۵ سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (US - EPA)، صورت گرفت.

برای هر فاز روش آماده‌سازی و آنالیز با توجه به روش‌های استاندارد به کار گرفته شد. در تمامی مراحل آنالیز نمونه‌ها، از یک نمونه شاهد و استاندارد نیز استفاده شد.

الف) نمونه‌های تک‌فاز آبی

برای هر هضم نمونه‌ها، ابتدا حدود ۲۵ میلی‌لیتر از نمونه را برداشته، سپس ۱۰ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک (HCL) غلیظ به آن افزوده و محلول نهایی با آب مقطر به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد. و در نهایت میزان فلزات سنگین موجود در نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر گزارش شد (Clesseri et al., 2005).

ب) نمونه‌های تک‌فاز آلی

این گروه صرفاً دارای ماده آلی به صورت محلول ویسکوز و با رنگ سیاه و یکنواخت بوده و به علت سنگین بودن نمونه‌ها، روش زیر برای آماده‌سازی و آنالیز آن انجام شد. ابتدا حدود ۲۰ گرم از نمونه‌ها در کروزه پلاتینی با ترازو و با دقت یک ده هزارم توزین شد و سپس روی هات‌پلایت^۲ در دمای ۶۰ الی ۷۰ درجه سانتی‌گراد، تا حداقل مقدار ممکن، تبخیر شد. قبل از

نتایج و بحث

آلی نفت سفید دوفازی و فاز آلی نفت گاز دوفازی است و بیشترین میانگین غلظت برای این فلز در مخزن تک فاز آلی نفت کوره است (جدول های ۳ و ۴).
 نر مال بودن نتایج با کمک آزمون کولموگروف-اسمیرنوف ۶ بررسی شد، نتایج نشان داد داده ها نرمال هستند ($p > 0.05$). سپس برای مقایسه غلظت فلزات نیکل و روی در مخازن مختلف، آزمون آنالیز واریانس یک طرفه ۷ استفاده شد. نتایج این آزمون نشان داد اختلاف معناداری بین غلظت فلزات سنگین نیکل و روی در ایستگاه های مختلف وجود دارد ($p < 0.05$) (جدول ۵).

جدول ۵- بررسی نرمالیت و مقایسه میانگین ها داده ها

Table 5. Normality study and comparison of data

فلزات سنگین Heavy metals	سطح معنی داری Significance level	
	آزمون نرمالیت Normality Test	آنالیز واریانس یک طرفه ANOVA
نیکل Nickel	∞	0.00
روی Zinc	∞	0.00

آنالیز نمونه ها نشان داد میانگین غلظت فلزات سنگین به تفکیک هر فلز برای فلزات نیکل و روی به ترتیب شامل ۵/۱۴۱ و ۷/۰۸۷ میلی گرم بر لیتر است. همچنین میانگین غلظت فلزات سنگین به تفکیک هر فلز نیز برای فلز نیکل در تک فاز آبی، تک فاز آلی و دوفاز آبی و آلی به ترتیب شامل ۰/۰۶۴، ۱۲/۸۵۹ و ۲/۵۰۲ میلی گرم بر لیتر؛ و برای فلز روی نیز به ترتیب شامل ۰/۰۴۶، ۱۷/۰۳۸ و ۴/۱۷۹ میلی گرم بر لیتر به دست آمد.
 نتایج نشان داد کمترین میانگین غلظت در بین مخازن برای فلز نیکل مربوط به نمونه های فاز آبی نفت کوره دوفازی، فاز آلی نفت سفید دوفازی و فاز آلی سوخت هواپیما دوفازی است و بیشترین میانگین غلظت برای این فلز در مخزن حاوی فاز آلی نفت کوره دوفازی است. همچنین کمترین میانگین غلظت برای فلز روی در بین مخازن شامل نمونه های تک فاز آبی بنزین سوپر، فاز آبی سوخت هواپیما دوفازی، فاز آبی نفت کوره دوفازی، فاز

جدول ۳- غلظت نیکل در پساب مخازن نمونه برداری (میلی گرم بر لیتر)

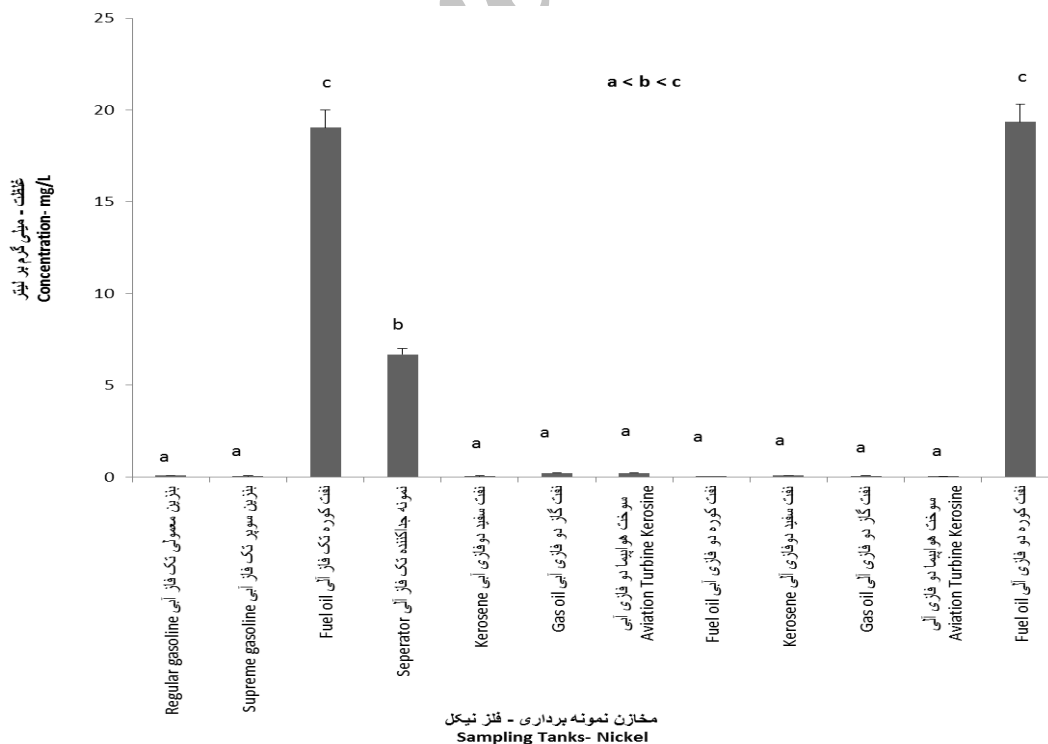
Table 3. Nickel concentration in the effluent tanks sampling (mg/L)

اشتباه معیار Standard error	انحراف معیار Standard deviation	میانگین Average	حداکثر Maximum	حداقل Minimum	تعداد Number	مخزن Tank
0.004	0.015	0.076	0.09	0.06	3	بنزین معمولی Regular gasoline تک فاز آبی Watery phase
0.004	0.015	0.053	0.07	0.04	3	بنزین سوپر Supreme gasoline
0.040	0.138	19.046	19.20	18.93	3	نفت کوره Fuel oil تک فاز آلی Organic phase
0.119	0.414	6.673	7.01	6.21	3	نمونه جداکننده Seperator
0.004	0.015	0.053	0.07	0.04	3	نفت سفید Kerosene
0.006	0.020	0.226	0.25	0.21	3	نفت گاز Gas oil فاز آبی دوفازی Watery and Organic phases (Watery phase)
0.009	0.032	0.213	0.25	0.02	3	سوخت هواپیما Aviation Turbine Kerosine
0.001	0.005	0.013	0.02	0.01	3	نفت کوره Fuel oil
0.004	0.015	0.086	0.09	0.01	3	نفت سفید Kerosene
0.006	0.020	0.063	0.08	0.04	3	نفت گاز Gas oil فاز آلی دوفازی Watery and Organic phases (Organic phase)
0.003	0.011	0.016	0.03	0.01	3	سوخت هواپیما Aviation Turbine Kerosine
0.167	0.587	19.353	20.02	18.98	3	نفت کوره Fuel oil

جدول ۴- غلظت روی در پساب مخازن نمونه برداری (میلی گرم بر لیتر)

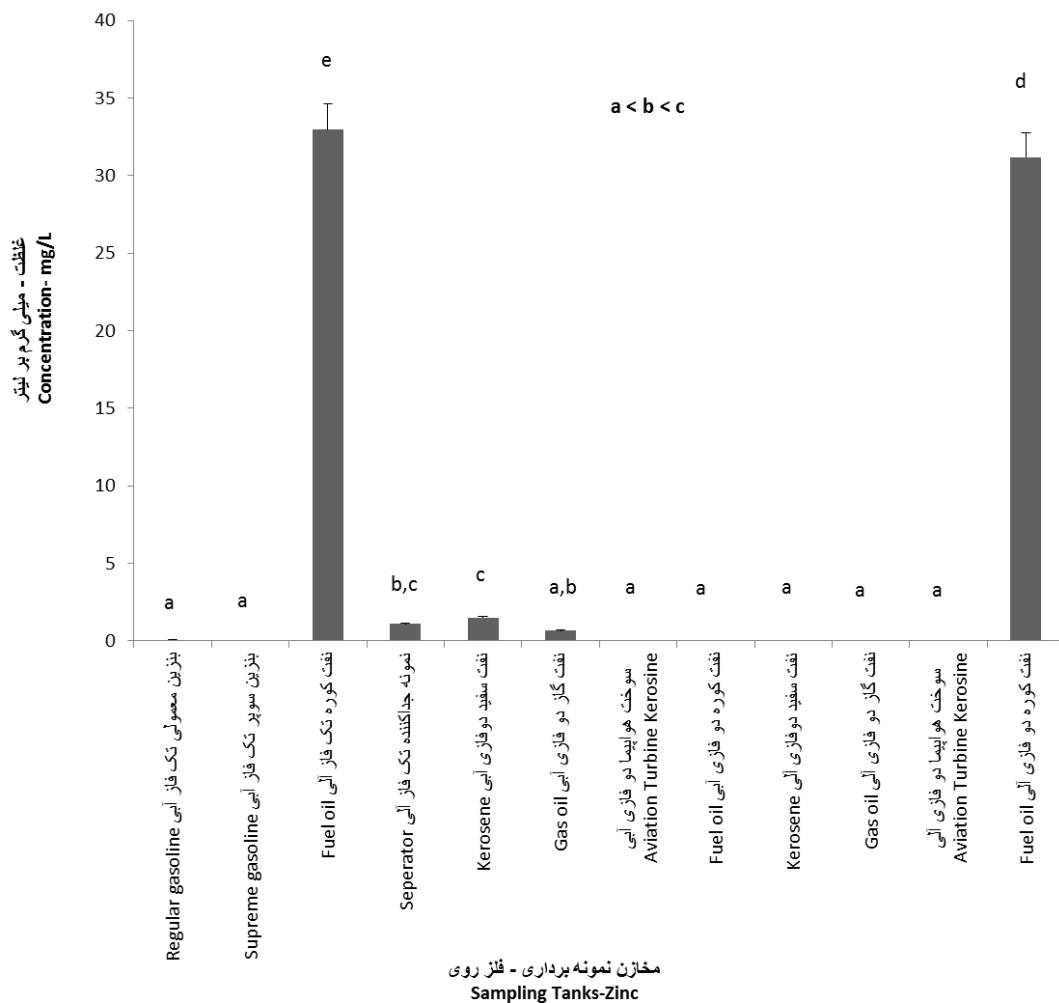
Table 4. Zinc concentration in the effluent tanks sampling (mg/L)

اشتباه معیار Standard error	انحراف معیار Standard deviation	میانگین Average	حداکثر Maximum	حداقل Minimum	تعداد Number	مخزن Tank
0.003	0.011	0.076	0.09	0.07	3	بنزین معمولی Regular gasoline
0.001	0.005	0.016	0.02	0.01	3	بنزین سوپر Supreme gasoline
0.287	0.996	32.97	34	32.01	3	نفت کوره Fuel oil
0.027	0.095	1.106	1.20	1.01	3	نمونه جداکننده Seperator
0.335	1.162	1.5	2.41	0.19	3	نفت سفید Kerosene
0.024	0.086	0.653	0.73	0.56	3	نفت گاز Gas oil
0.001	0.005	0.013	0.02	0.01	3	سوخت هواپیما Aviation Turbine Kerosine
0.003	0.011	0.016	0.03	0.01	3	نفت کوره Fuel oil
0.001	0.005	0.016	0.02	0.01	3	نفت سفید Kerosene
0.003	0.011	0.016	0.03	0.01	3	نفت گاز Gas oil
0.001	0.005	0.023	0.03	0.02	3	سوخت هواپیما Aviation Turbine Kerosine
0.206	0.715	31.20	32.02	30.70	3	نفت کوره Fuel oil



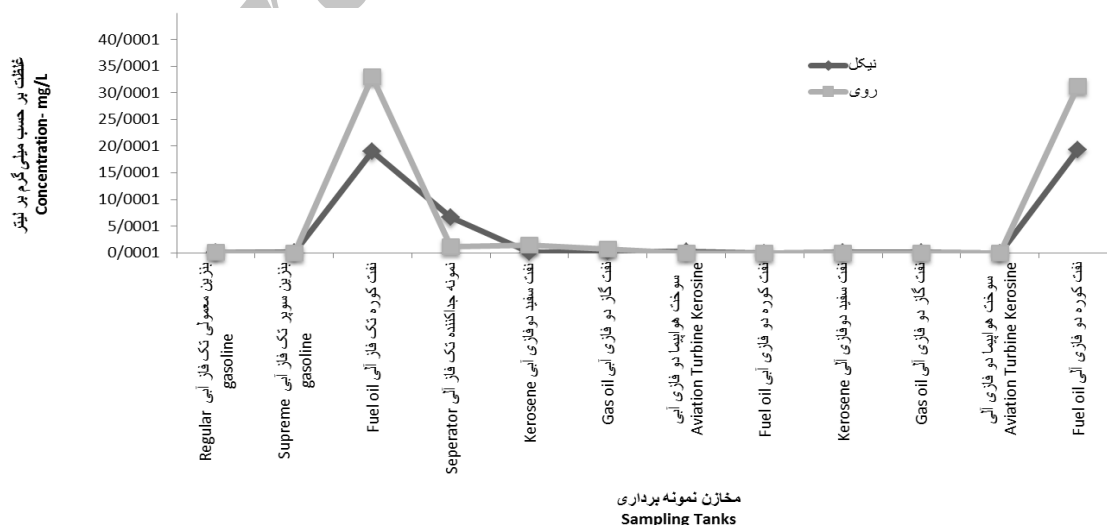
شکل ۳- نتایج آزمون دانکن برای فلز نیکل در مخازن نمونه برداری (حروف متفاوت در ستون ها بیانگر اختلاف معنادار در سطح ۵ درصد است)

Fig 3. Duncan test for Nickel in reservoirs sampled (different letters in columns indicate significant differences at the level of 5%)



شکل ۴- نتایج آزمون دانکن برای فلز روی در مخازن نمونه برداری (حروف متفاوت در ستون‌ها بیانگر اختلاف معنادار در سطح ۵ درصد است).

Fig 4. Duncan test for Zinc in reservoirs sampled (different letters in columns indicate significant differences at the level of 5%)



شکل ۵- مقایسه میزان غلظت فلزات نیکل و روی در فازهای مختلف
Fig 5. Comparison of Nickel and Zinc concentrations in different phases

** معنادر سطح ۰/۰۱

برای مقایسه غلظت عناصر در نمونه‌ها، از دو استاندارد سازمان محیط زیست ایران و آمریکا استفاده شد.

استاندارد سازمان محیط زیست ایران به استاندارد ماده پنج آیین‌نامه جلوگیری از آلودگی آب و با توجه به ماده سه همین آیین‌نامه و با همکاری وزارتخانه های کشور، بهداشت، درمان و آموزش پزشکی، نیرو، صنایع، صنایع سنگین، معادن و فلزات و کشاورزی تهیه و تدوین شده است. این استاندارد در جدولی مشابه جدول زیر و با ۵۲ فاکتور مختلف ارائه شده است (Shaeri and Rahmati 2012).

همچنین استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا نیز برای برخی فلزات سنگین در جدولی مشابه جدول زیر ارائه شده است (جدول ۷). این استاندارد موسوم به استاندارد BPT است (Environmental protection agency 2003).

مطابق با جدول بالا (جدول ۷) نتایج مقایسه غلظت نمونه‌ها با استاندارد نشان داد فلز نیکل در ۲۵٪ نمونه‌ها دارای غلظتی بالاتر از حد استانداردهای ذکر شده بوده و ۷۵٪ آنها غلظتی معادل یا کمتر از میزان استاندارد را نشان دادند. همچنین در رابطه با غلظت فلز روی نیز ۲۰٪ نمونه‌ها غلظتی فراتر از حد مجاز استانداردها و ۸۰٪ آنها نیز غلظتی معادل یا کمتر از این میزان را دارا بودند.

برای مقایسه میزان فلزات در مخازن مختلف، از آزمون دانکن ۸ برای هر فلز به طور مجزا استفاده شد. نتایج آزمون نشان داد میزان غلظت نیکل در مخازن ایستگاه‌های ۴، ۳ و ۱۲ با سایر ایستگاه‌ها اختلاف معناداری ($p > 0.05$) در سطح ۹۵٪ دارد (شکل ۳). همچنین میزان روی در مخازن ایستگاه‌های ۳، ۴، ۵، ۷ و ۱۲ با سایر ایستگاه‌ها اختلاف معناداری ($p > 0.05$) در سطح ۹۵٪ دارد (شکل ۴). مقایسه غلظت فلزات نیکل و روی در هر فاز نشان داد میانگین غلظت این دو فلز در نمونه‌های تک‌فاز آبی دارای نتایج مشابهی هستند. در نمونه‌های تک‌فاز آلی، میانگین غلظت فلز روی بیشتر از فلز نیکل در این فاز است. همچنین بررسی نمونه‌های دوفازی نیز نتیجه‌ای مشابه نمونه‌های تک‌فاز آلی را نشان داد. میانگین غلظت فلزات نیکل و روی در تمامی نمونه‌های دوفازی، جز نمونه‌های فاز آلی نفت کوره دوفازی و فاز آبی نفت سفید دوفازی دارای تفاوت اندک بوده است (شکل ۵). نتایج آزمون همبستگی^۹ نشان داد با احتمال ۹۹٪، همبستگی مثبت و معناداری بین غلظت فلز نیکل و روی در مخازن انبار نفت وجود دارد. نتیجه این همبستگی به صورت ماتریس زیر قابل نمایش است (جدول ۶).

جدول ۶- نتایج آزمون همبستگی بین فلزات نیکل و روی

فلزات Heavy metals	نیکل Nickel	روی Zinc
نیکل Nickel	1	0.00**
روی Zinc		1

جدول ۷- استاندارد خروجی فاضلاب‌ها سازمان حفاظت محیط زیست ایران و استاندارد BPT سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (Shaeri and Rahmati 2012, Environmental protection agency 2003) (US - EPA)

Table 7. Environmental Protection standard for sewages from Iran and USEPA standard for BPT

فلزات سنگین Heavy metals	واحد Unit	استاندارد BPT آمریکا USEPA standard (BPT)		استاندارد ایران Iran standard		
		متوسط ماهیانه Average monthly	حداکثر روزانه Daily maximum	مصارف کشاورزی و آبیاری Agriculture and irrigation usage	تخلیه به چاه جاذب Drain on absorbent wells	تخلیه به آب‌های سطحی Discharge into surface water
نیکل Nickel	میلی گرم بر لیتر mg/L	2.38	3.98	2	2	2
روی Zinc	میلی گرم بر لیتر mg/L	1.48	2.61	2	2	2

بیش از استانداردهای سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا و ایران هستند و ۷۸٪ درصد از آنها غلظتی معادل یا کمتر از میزان استاندارد را نشان دادند.

این بررسی نشان داد در تمامی نمونه‌های بررسی شده میانگین غلظت روی (۷/۰۸۷ میلی‌گرم بر لیتر) بیشتر از میانگین غلظت نیکل (۵/۱۴۱ میلی‌گرم بر لیتر) در پساب نفتی است. همچنین میانگین غلظت فلزات نیکل و روی در نمونه‌های مورد بررسی به صورت زیر قابل‌نمایش است:

نمونه‌های تک‌فاز آلی < نمونه‌های دو‌فازی < نمونه‌های تک‌فاز آبی

در این پژوهش بررسی میانگین غلظت فلزات سنگین در هر مخزن بر حسب محصولات آن نشان داد غلظت هر دو فلز نیکل و روی در مخازن دارای نفت کوره دارای بیشترین غلظت و در مخازن دارای سوخت هواپیما دارای کمترین میزان است.

با توجه به اهمیت اکولوژیک منطقه شازند و نیز نزدیکی این شهرستان به منطقه را سبند، که از جمله پناهگاه‌های حیات وحش ایران و نیازمند توجه ویژه برای حفظ گونه‌های موجود در منطقه است (Majnoonian 1999) پیش‌گیری از افزایش آلاینده‌های مختلف، به‌ویژه فلزات سنگین، ضروری است.

نظر به مفهوم توسعه پایدار و همسوسازی حفظ طبیعت در کنار توسعه صنایع، راه‌حلی گره‌گشا برای پی‌شبرد اهداف سودمند در هر منطقه است. با توجه به این نکته، تصفیه پساب تولیدی در منطقه پالایشگاه شازند و کنترل آن باید بیش از پیش مورد توجه قرار گیرد.

تصفیه پساب یک انتخاب موثر برای به‌کارگیری پساب تولیدی است زیرا این پتانسیل را دارد تا یک تولید بی‌ضرر و ارزشمند نسبت به یک ماده زائد ایجاد کند. در سال‌های اخیر روش‌های زیادی برای حذف فلزات سنگین از پساب حاصل از صنایع مختلف توسعه یافته

نتایج این پژوهش با بررسی‌های Sumi که به سنجش آلودگی ناشی از حوضچه‌های نفتی در مکزیک پرداخت همسو و مورد تایید است. در این پژوهش پتانسیل آلودگی مواد زائد مشتق‌شده از نفت مانند آرسنیک، باریم، کادمیوم، کروم، سرب و سلنیوم سنجیده شد و نتایج نشانگر مقادیر بالای آلودگی در تمامی حوضچه‌های نفتی بود (Sumi and Goldman 2004). همچنین در پژوهشی که توسط Ramirez برای بررسی اثرات تخلیه پساب‌های تولیدی در مخازن نفتی به تالاب وایومینگ انجام شد، نتایج بررسی خاک، رسوبات و اکوسیستم منطقه نشان داد این تالاب دارای میزان بالای آلودگی نفتی است (Ramirez 2002). که با نتایج پژوهش حاضر همسو است. همچنین در منطقه مورد بررسی حاضر تحقیقی برای بررسی تاثیر فعالیت‌های مختلف شرکت‌های نفتی بر میزان آلاینده‌های منابع آب دشت شازند، با نمونه‌برداری از منابع آب زیرزمینی و اندازه‌گیری آلاینده‌های مختلف نظیر ترکیبات روغنی، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، کل جامدات معلق، کل جامدات محلول، ترکیبات هیدروکربنی و ... توسط عسکرزاده و همکاران صورت گرفته و نتایج نشانگر آلودگی منابع آب در اثر فعالیت شرکت‌های مختلف از جمله پالایش و پخش در منطقه است (Askarzadeh et al., 2003).

نتیجه‌گیری

در میان آلاینده‌های ناشی از پساب‌های مخازن نفت، مواد نفتی یا در اصطلاح مواد هیدروکربوری و فلزات سنگین، به دلیل گسترش سریع آنها در محیط زیست و اثرات سمی آنها و ایجاد بیماری‌های مختلف، نیازمند توجه و کنترل بیشتری هستند (Liu and Yan 2011).

بررسی نتایج به‌دست‌آمده از غلظت عناصر نیکل و روی در نمونه‌های پساب تهیه‌شده از مخازن ذخیره و توزیع فرآورده‌های نفتی در این پالایشگاه نشان می‌دهد ۲۲٪ در صد از کل نمونه‌ها در هر سه فاز، دارای غلظتی

است. گرچه پساب خام سمی است، اما با استفاده از تکنولوژی مناسب می توان با تصفیه آن را برای استفاده دوباره حتی به عنوان آب آشامیدنی به ویژه برای کشورهایی که از لحاظ وجود سفره های آب زیرزمینی در مضیقه اند، استفاده کرد.

در نهایت، براساس نتایج این پژوهش می توان گفت دشت شازند به دلیل وضعیت اکولوژیک مهم و ویژه خود؛ و نیز قرارگیری صنایع آلاینده وابسته به محصولات نفتی (همچون پالایشگاه و پتروشیمی)، نیازمند کنترل صحیح و به موقع است. همچنین این پژوهش، لزوم پژوهش های دیگر در رابطه با بهترین و مناسب ترین روش پایش و تصفیه پساب (براساس خصوصیات فیزیکی و شیمیایی پساب و ویژگی های اقلیمی و توپوگرافیکی منطقه مورد بررسی) و نیز مدیریت بجا از طرف مسئولان ذیربط را یادآور می شود.

پی نوشت ها

¹ Separator

² Hot Plate

³ One Way NOVA

⁴ One Sample T-Test

⁵ Best Practicable control Technology

⁶ Kolmogorove-Smirnov

⁷ ANOVA

⁸ Duncan

⁹ Correlations

Ahmadi, B., 2012. Survey about heavy metals effects on human health. Zanzan regional water company, URL: <http://znrw.ir/articlesbank/B.A.doc/>. Accessed April 21.

Askarzadeh, H., Bazrafshan, A. and Hajipourfard, H., 2003. Evaluation of petroleum contaminants in groundwater of Arak Refinery. Journal of Environmental studies. 32, 47-56 (In Persian with English abstract).

Clesseri, L.S., Grentery, A.E., and Eaton, A.D.,

است که مهم ترین این تکنولوژی ها شامل کوآگولاسیون/فلوکولاسیون، ترسیب شیمیایی، اکسیداسیون-احیای شیمیایی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، فرآیندهای الکتروشیمیایی و استفاده از جاذب های مختلف است (Sud et al., 2008). برخی از انتخاب هایی که برای مدیریت پساب های نفتی و صنایع وابسته، به وسیله توما و همکاران پیشنهاد شد، شامل مواردی همچون تزریق پساب به شکل مشابهی که نفت تولید شود؛ تصفیه پساب مطابق با قوانین و استانداردهای موجود؛ استفاده از پساب برای استفاده در عملیات های میادین نفت و گاز و تصفیه پساب برای مطابقت با کیفیت مورد نیاز مصارف مفید مانند آبیاری، مرمت مراتع، مصارف دامداری و آب آشامیدنی است (Thoma et al., 1999).

توجه به این نکته ضروری است که در تصفیه ی پساب، هیچ تکنولوژی ای به تنهایی نمی تواند به طرز مناسبی مشخصات و استانداردهای جریان خروجی را برآورده سازد، بنابراین، لازم است دو یا تعداد بیشتری از سیستم های تصفیه در عملیات متوالی مورد استفاده قرار گیرند. انتخاب بهترین تکنولوژی بر اساس خواص شیمیایی پساب تولیدی، مناسب بودن از لحاظ قیمت، اشغال فضا، طرح برای استفاده مجدد و تخلیه، عملیات پایدار و محصولات فرعی

منابع

2005. Standard Methods For Examination of Water and wastewater. 21 th ed McGraw-Hill publishing company. P. 320.

Ebrahimi, S., Shayegan, J., Malakouti, M.J. and Akbari, A., 2011. Environmental Evaluation and Assessment of Some Important Factors of Oil Contamination in Soil around Sarkhoun Gas Refinery of Bandar Abbas. Journal of Environmental studies. 57, 9-26 (In Persian with English abstract).

Environmental protection agency.2003. PART433.

- Metal finishing point source category, April 2003.
- Feyzi, M., Sartaj, M. and Fathianpour, N., 2007. Study on expansion of refineries and petrochemical petroleum contaminants in groundwater Arak. 1st Iranian Petrochemical Conference, Isfahan, Iran. P. 98 (In Persian with English abstract).
- Han, C.J., Li, M., Qin, S., Zhang, G., Xing, L., Li, S. and Jing, G., 2009. Treatment and recovery of oily sludge using washing method. 3rd International conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, New York, IEEE. P. 112.
- Heidarzadeh, N., Gitipour, S. and Abdoli, M. A., 2010. Characterization of oily sludge from a Tehran oil refinery. Waste Management and Research, 28, 921-927.
- Jafarzadeh, N., Azimi, A. and Boostani, M., 2009. Study of industrial effluent from a desalination plant in the southern Iranian crude oil. 12th National Conference on Environmental Health, Tehran, Iran. P. 83 (In Persian Whith English Abstract).
- Jie, K., Wen and Y., 2011. Application Progress of Oily Sludge Treatment Technology. International conference on Electric technology and Civil Engineering, IEEE. P. 1059.
- Karamalidis, A. K. and Voudrias, E. A., 2004. Application of stabilization /solidification technology on oil refinery sludge contaminated by heavy metals. Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. 39, 961-971.
- Kriipsalu, M., Marques, M. and Maastik, A., 2008. Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation-flotation uNit in a petroleum refinery and its treatment implications. Journal of Material Cycles andWaste Management. 10, 79-86.
- Liu, Q.P. and Yan, Y.L., 2011. Analysis of Petroleum Leaching Behaviour from Cement-Solidified Oily Sludge. Asian Journal of Chemistry. 23, 1591-1593.
- Majnoonian, H., 1999. National parks and protected areas values and functions. Iran, Iran Environmental Protection Agency Publication. P. 416 (In Persian with English abstract).
- Protection of Environment, 2012. Standards for the use or disposal of sewage sludge, 2007. URL: [http://yosemite.epa.gov/r10/water.nsf/NPDES%2BPermits/Sewage%2BS825/\\$FILE/503-032007.pdf/](http://yosemite.epa.gov/r10/water.nsf/NPDES%2BPermits/Sewage%2BS825/$FILE/503-032007.pdf/). Accessed April 30.
- Rahmani, A.R., Khodadadi, M. and Saghi, M. H., 2011. Application of Biotechnology in Environmental Sanitation. 1st ed.Iran, Hamedan, Hamedan University of Medical university publication. P. 213.
- Ramirez, Jr.P., 2002. Oil field produced water discharges into wetlands in Wyoming. U.S Fish and Wild Life Service.
- Sabet Eghlidi, P., Zarei, H. and Omrani, G.A., 2013. Recognition, classification and waste management of shiraz oil Refinery based on RCRA method. Journal of Human and Environment. 25, 23-34 (In Persian with English abstract).
- Shaeri, A.M. and Rahmati, A., 2012. Human Environmental laws, regulation criteia and standards. Iran, Hak Publication. P. 332 (In Persian whit English abstract).
- Sud, D., Mahajan, G.and Kaur, M.P., 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - a review. Bioresource Technology. 99, 6017-27.
- Sumi, L. and Goldman, J., 2004. Pit Pollution. Oil and Gas Accountability Project.
- Thoma, G.J., Bowen, M.L. and Hollensworth, D., 1999. Dissolved air precipitation solvent sublation for oilfield producedwater treatment. Seperation and Purification Technology. 16, 101-107.



Environmental Sciences Vol.14 / No.4 / Winter 2017

135-148

Heavy metals (Nickel and Zinc) pollution of industrial waste of storage tanks and petroleum products distribution of Shazand oil refinery

Samar Mortazavi* and Faezeh Saberinasab

Department of Environment, Faculty of Natural Resources, Malayer University, Malayer, Iran

Received: June 22, 2016

Accepted: December 18, 2016

Mortazavi, S and Saberinasab, F., 2017. Heavy metals (Nickel and Zinc) pollution of industrial waste of storage tanks and petroleum products distribution of Shazand oil refinery. *Environmental Sciences*. 14(4), 135-148.

Introduction: Oil contamination is an inevitable consequence of rapid population growth. The non-stop usage of oil resources on a large-scale is increasing and it is a major cause of pollution. In the present study, nickel and zinc pollution as heavy metals found in the waste from petroleum product storage tanks was investigated.

Materials and methods: Sampling was conducted randomly and from six different types of oil tanks based on the type of products manufactured, and repeated three times for each tank. Since the samples were aggregated into three different phases (organic, watery, watery and organic phases), a special method of analysis was used for each phase.

Results and discussion: The results showed that the average concentrations of nickel and zinc in the waste of the storage tanks were 141.5 mg/l and 087.7 mg/l, respectively. The comparison of waste concentrations with the standards of the environmental protection agencies of America and Iran showed that, in 25% of samples, the nickel concentration is higher than the standards while 75% of samples have the equal or smaller nickel concentration. Also, the Zinc concentration was higher than the standards in 20% of samples.

Conclusion: Finally, with regard to the importance of the ecological status of the Shazand area, control of heavy metal pollution and monitoring of waste oil reserves in the region is emphasized, which requires accurate and timely management in order to prevent an increase in these pollutants.

Keywords: Heavy metals, Waste oil, Shazand oil refinery.

* Corresponding Author. *E-mail Address:* mortazavi.s@gmail.com