



بررسی تصفیه پساب اسپنت کاستیک واحدهای الفین صنایع نفتی

امین احمدپور: دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

علی حقیقی اصل: استاد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

نرگس فلاح: استادیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)

میلاد بهجومنش: گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

مهدی قاسمی: گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

*aminahmadpour@semnan.ac.ir

چکیده

فرآیند تصفیه و شیرین سازی گاز در پالایشگاهها، جایگاه گسترده‌ای در جهت حذف گازهای سمی و خورنده مانند H_2S و CO_2 دارد. به این منظور، معمولاً از محلول هیدروکسید سدیم جهت حذف ترکیبات اسیدی مانند H_2S ، اسید کریسیلیک، مرکاپتان‌ها و اسید نفتنیک از محصولات پالایش استفاده می‌شود. پساب حاصل از نتیجه حذف این اسیدها، توسط محلول هیدروکسید سدیم (محلول کاستیک) را پساب اسپنت کاستیک^۱ گویند. این قبیل از پسابها معمولاً دارای pH بالاتر از ۱۲ بوده و غلظت سولفید^۲ آن بیشتر از ۲/۳ درصد وزنی می باشد. همچنین بسته به منبع ایجاد آنها، می‌تواند شامل H_2S ، فنل و آمین‌ها باشد که همگی سبب آلودگی محیط زیست می‌شوند.

اسپنت کاستیک‌ها دارای انواع سولفیدیک^۳، کریسیلیک^۴ و نفتنیک^۵ می‌باشند. نوع سولفیدیک زمانی ایجاد می‌گردد که برشهای سبک نفتی توسط محلول کاستیک جهت تبدیل H_2S و CO_2 به حالت نمکی آنها استفاده شود. در نوع کریسیلیک که طی فرآیند کراکینگ نفتا حاصل می‌شود، فنل و کرسول از عمده مواد مضر می باشند. نوع نفتنیک نیز حاوی غلظت زیادی از ترکیبات آلی آلیفاتیک چند حلقه‌ای مانند اسید نفتنیک می‌باشد. در این مقاله به معرفی روش‌های صنعتی این قبیل پسابها پرداخته که به عنوان مطالعه موردی، تصفیه پساب اسپنت کاستیک واحد الفین شرکت پتروشیمی امیرکبیر تشریح می‌گردد.

واژگان کلیدی: تصفیه پساب، واحد الفین، اسپنت کاستیک، اکسیداسیون با هوای مرطوب (WAO)

¹ Spent Caustic
² Sulphide
³ Sulphidic
⁴ Cresylic
⁵ Naphthenic



مقدمه

امروزه پیشرفت‌های حاصل در علوم و فناوری‌های مختلف و استفاده از آن‌ها در صنعت، موجب پیدایش و افزایش مواد آلاینده و خطرناک جدیدی شده که می‌توانند در برابر تجزیه زیستی مقاومت نمایند. لزوم حفاظت از محیط زیست، اصل غیر قابل تردیدی است که در جهان امروز عمومیت داشته و این ضرورت به موازات رشد صنایع و تکنولوژی و به دنبال آن بروز آلودگی‌ها، اهمیت بیشتری پیدا کرده است. البته در فرآیند توسعه نمی‌توان انتظار داشت که بدون تغییرات در محیط، رشد صنعتی و اقتصادی امکان‌پذیر گردد. کارشناسان محیط زیست نیز دنبال چنین امر محالی نیستند. لیکن این حقیقت نیز برای همه روشن شده که بدون رعایت اصول توسعه پایدار و حفظ محیط زیست، نمی‌توان آینده مطلوبی را برای نسل حاضر و نسل‌های بعد تصور کرد.

آلودگی‌های صنعتی فشار مضاعفی بر اکوسیستم‌ها و به عبارتی تنوع زیستی وارد می‌کنند و بدون اتخاذ تدابیر فوری، این روند برگشت‌ناپذیر، جهانی فقیر از لحاظ بیولوژیک را برای نسل‌های آینده به ارث خواهد گذاشت. پساب‌های صنعتی به دلیل گستردگی مواد اولیه مصرفی، فرآیندهای تولید و محصولات، دارای مشخصات فیزیکی / شیمیایی متفاوتی نسبت به پساب شهری می‌باشند. در نتیجه عدم تصفیه این پساب‌ها قبل از دفع آن‌ها به محیط زیست، مشکلات زیست محیطی عدیده‌ای را بوجود خواهد آورد.

در این میان، ترکیبات خطرناکی عمدتاً از مجتمع‌های پتروشیمی و بسیاری از واحدهای شیمیایی و صنعتی دیگر خارج می‌شوند و رها شدن آنها در محیط، بدون انجام عملیات تصفیه مناسب، از خطرات زیست محیطی محسوب می‌گردد. از طرف دیگر، با توجه به افزایش محدودیت‌های ناشی از قوانین جدید و سخت‌گیرانه زیست محیطی به منظور حفظ تعادل اکوسیستم طبیعی، نیاز به روش‌های تصفیه کارآمدی می‌باشد که بتوانند این مواد را حذف و یا حداقل به موادی با مولکول‌های کوچک‌تر و قابل تصفیه تبدیل نمایند.

آلاینده‌های موجود در پساب پتروشیمی از مهمترین عوامل آلوده‌کننده محیط زیست هستند که حذف آنها همواره از لحاظ کنترل پساب و دستیابی به استانداردهای محیط زیستی، حائز اهمیت می‌باشد.

از آنجا که به دلیل ماهیت برخی از پساب‌های خاص این صنعت، تصفیه مستقیم بیولوژیکی مقدور نیست، لذا روش‌های نوین مانند فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه این آلاینده‌ها مطرح می‌شود. این روش‌ها، مبتنی بر تولید گونه‌های بسیار فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد که قادر است گستره وسیعی از آلاینده‌های آلی را به سرعت اکسید کند. در میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فتوکاتالیست‌های ناهمگن، نتایج رضایت بخشی در تخریب مواد آلی مقاوم و سمی و تولید مواد با سمیت کمتر و قابل تجزیه بیولوژیک ارائه دادند. فتوکاتالیست‌هایی که تاکنون بررسی شدند شامل ZnO ، TiO_2 ، WO_3 ، و... می‌باشند که در میان نانوکاتالیست‌های مختلف، تیتانیوم دی‌اکسید به دلیل فعالیت فتوکاتالیستی بالا، غیر سمی بودن، پایداری شیمیایی و مقرون به صرفه بودن، به طور گسترده برای حذف تعداد زیادی از ترکیبات آلی به کار می‌رود.

در حالی که فتوکاتالیست‌های ناهمگن در فرم‌های بیشماری استفاده می‌شوند، بازده کوانتوم پایین نسبت به نور مرئی، طراحی فتوراکتور، بازیابی و استفاده مجدد کاتالیست، تولید حد واسطه‌های سمی و مشکلات غیر فعال شدن کاتالیست، از کاستی‌های این روش بوده و زمانی استفاده از این روش توجیه پذیر است که به دنبال رفع معایب آن باشیم. با توجه به هزینه‌های نور فرابنفش و خطرات آن، دستیابی به کاتالیستی که توانایی فعالیت در نور مرئی و یا حتی نور خورشید را داشته باشد،

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست

دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران

و هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Energyconf.ir



برای استفاده از روش فتوکاتالیستی در مقیاس صنعتی و برای تصفیه پساب ضروری است. درک اثر عوامل مختلف روی بازده فرایند فتوکاتالیستی، بیشترین اهمیت را در طراحی این فرایند برای تصفیه در مقیاس صنعتی دارد.

معرفی پساب اسپنت کاستیک

از آنجا که در این تحقیق، پساب اسپنت کاستیک تولیدی در واحد الفین شرکت پتروشیمی امیرکبیر مورد استفاده قرار گرفته، ابتدا به معرفی این شرکت و مشخصات پسابهای این واحد و روش صنعتی تصفیه آن اشاره می‌شود. آنگاه در خصوص انواع پسابهای اسپنت کاستیک در صنعت نفت و روشهای تصفیه آن بحث شده و پیشینه انجام این مقوله معرفی می‌گردد. در پایان نیز آنالیز آزمایشگاهی پساب صنعتی واحد مورد مطالعه در سال ۱۳۹۴ ارائه می‌گردد.

شرکت پتروشیمی امیرکبیر

شرکت سهامی پتروشیمی امیرکبیر، مجری طرح الفین ششم با سرمایه گذاری ارزی ۳۸۴ میلیون دلار و ۹۴۵ میلیارد ریال در زمینی به مساحت ۵۵ هکتار در حال حاضر در حال بهره برداری می‌باشد. واحدهای پلی اتیلن سبک خطی با ظرفیت ۳۰۰ هزار تن، پلی اتیلن سبک به ظرفیت ۳۰۰ هزار تن، اتیلن به ظرفیت ۵۲۰ هزار تن، پروپیلن به ظرفیت ۱۵۸ هزار تن و واحدهای بوتن ۱ و بوتادین به ترتیب با ظرفیت ۲۰ و ۵۱ هزار تن در سال، در این شرکت مشغول فعالیت هستند. کاربرد تولیدات این شرکت به طور عمده در لوله های گاز و فاضلاب، جعبه های حمل و نقل، اسباب بازی، وسایل خانگی، ظروف مایعات، کیسه های لاستیکی و بطری می باشد. از جمله سرویس‌های جانبی سالانه مورد نیاز پتروشیمی امیرکبیر، آب خنک کننده به میزان ۴۴۰ میلیون متر مکعب و بخار به میزان ۶۴۰ هزار تن می‌باشد. خوراک واحدهای شرکت نیز، اتان، Light End، برش پنج کربنه، رافینیت، برش چهار کربنه گاز مایع و بوتن است. [1].

پسابهای تولیدی در واحد الفین

پساب تولیدی در واحد الفین این شرکت، به دو بخش نمک پایین^۶ و نمک بالا^۷ (معروف به پساب اسپنت کاستیک) تقسیم بندی می‌شود.

پساب نمک پایین با دبی نرمال ۴۳/۴ مترمکعب در ساعت (ماکزیمم ۲۴۰ متر مکعب) دارای اکسیژن مورد نیاز شیمیایی^۸ متوسط ۱۳۳۳ppm بوده که تا میزان ۳۴۸۶ ppm^۹ بیشینه می‌شود. اسیدیته^۹ این جریان نیز در محدوده ۶٫۵ تا ۸٫۵ متغیر

⁶ Low TDS

⁷ High TDS

⁸ COD

⁹ pH

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست

دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران

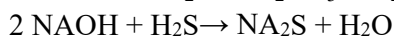
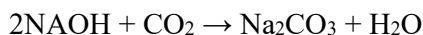
و هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Energyconf.ir

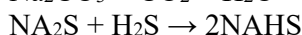
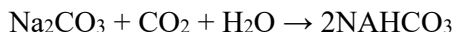


می‌باشد. ضمناً مقدار جامد محلول این جریان^{۱۰} در حدود ۲۵۰۰ ppm می‌باشد. این پساب مستقیماً، بدون پیش تصفیه، جهت انجام تصفیه بیولوژیکی وارد واحد تصفیه پساب شرکت پتروشیمی فجر می‌گردد.

گازهای خروجی از کوره الفین، تقریباً دارای ۰،۰۴ درصد مولی H₂S و ۰،۰۴ درصد مولی CO₂ بوده که وارد برج ۲۶۰۱ شده و این دو ترکیب توسط محلول کاستیک ۱۵ درصد وزنی، طبق واکنشهای زیر جذب می‌شوند:



همراه با واکنشهای فوق، گازهای اسیدی در آب می‌توانند با نمکهایی که به وسیله این واکنشها تولید می‌شوند به صورت زیر واکنش دهند:



با انجام این واکنشها CO₂ و H₂S موجود حذف می‌گردند.

محلول کاستیک دورریز یا همان پساب نمک بالا (پساب اسپنت کاستیک^{۱۱})، پس از پیش تصفیه، توسط فرآیندی موسوم به اکسیداسیون با هوای مرطوب^{۱۲} و خنثی سازی توسط اسید سولفوریک، جهت تصفیه نهایی بیولوژیکی به واحد تصفیه پساب شرکت پتروشیمی فجر ارسال می‌گردد.

در واقع در فرآیند اکسیداسیون با هوای مرطوب، پساب اسپنت کاستیک و هوا به اندازه کافی و مطمئن وارد برج اکسید کننده شده و واکنشهای زیر اتفاق می‌افتد:



پساب نمک بالا (پساب اسپنت کاستیک) دارای مقدار نرمال دبی حجمی، ۲ متر مکعب در ساعت بوده که تا میزان ۶ متر مکعب بیشینه میشود. این جریان دارای اکسیژن مورد نیاز شیمیایی متوسط ۱۰۰۰ ppm بوده که تا میزان ۵۰۰ ppm بیشینه می‌شود. اسیدیته این جریان نیز در محدوده ۶ تا ۸ متغیر می‌باشد. ضمناً مقدار جامد محلول این جریان در حدود ۱۰۰۰۰۰ ppm می‌باشد. این جریان دارای مقداری فنل و نمک Na₂S تا بیشینه ۲۰ ppm می‌باشد.

پساب اسپنت کاستیک

در جدول ۱ مشخصات انواع این تقسیم بندی جمع آوری شده است.

¹⁰ TDS

¹¹ Spent Caustic

¹² Wet Air Oxidation(WAO)

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست

دوم دی ۱۳۹۵، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجربان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران

و هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Energyconf.ir



جدول ۱: مشخصات انواع اسپنت کاستیک

کرسیلیک	نفتنیک	سولفیدیک	مشخصه (ppm)/انواع
۱۵۰۰۰۰-۲۴۰۰۰۰	۵۰۰۰-۱۰۰۰۰۰	۵۰۰۰-۹۰۰۰۰	اکسیژن خواهی شیمیایی (COD)
۲۴۰۰۰-۶۰۰۰۰	۱۰۰۰۰-۲۴۰۰۰	۲۰-۳۰۰۰	کل کربن آلی (TOC)
۰-۶۳۰۰۰	کوچکتر از ۱	۲۰۰۰-۵۲۰۰۰	سولفید
۸۰۰-۱۵۰۰	۴-۸	۱/۵-۵۰۰۰	سولفیت
۰-۵۴۰۰	کوچکتر از ۳۰	۰-۳۰۰۰۰	مرکاپتان
۱۰۰۰۰-۱۳۰۰۰	۷۰-۱۲۰۰	۰-۴۰۰۰	تیوسولفات
۱۴۰۰۰-۱۹۰۰۰	۱۹۰۰-۱۰۰۰۰	۲-۳۰	فنل

خطرات بهداشتی اسپنت کاستیک

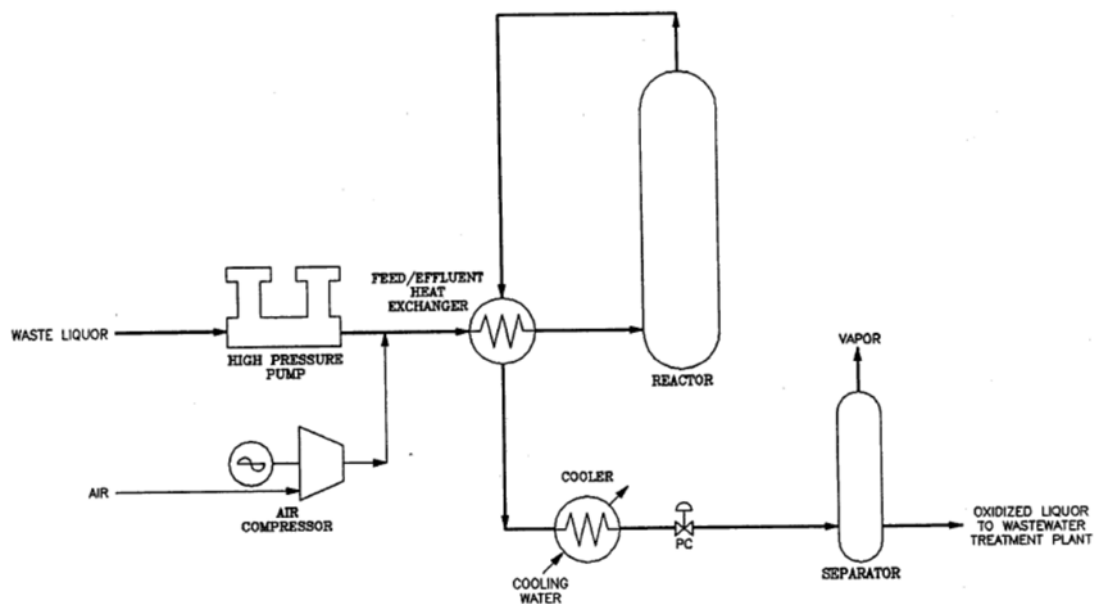
اسپنت کاستیک‌ها سبب ایجاد سوختگی پوستی شده و در صورت پاشیدن درون چشم می‌توانند آسیب‌های جدی ایجاد نمایند. به همین دلیل باید در فضایی محصور و دارای تهویه، نگهداری شده و در استفاده از آنها، از وسایل استحضافی فردی مناسب استفاده نمود. در صورت بلعیده شدن این ماده، باید دهان را شستشو داده و از تحریک جهت استفراغ پرهیز نمود. آنگاه باید مجاری تنفسی، تمیز شده و از نوشاندن مایعات به شخص مصدوم اجتناب نمود. اگر این ماده با پوست یا مو تماس پیدا کرد، باید سریعاً با آب شسته گردد. در صورت استنشام نیز باید مصدوم را سریعاً به هوای آزاد انتقال داد. اگر در چشم پاشیده شد، باید محل پاشش را با آب شستشو داده و مصدوم را به واحد درمانی منقل نمود.

فرآیندهای صنعتی تصفیه پساب اسپنت کاستیک

قدیمیترین فرآیند تصفیه پساب اسپنت کاستیک، فرآیند اکسیداسیون با هوای مرطوب^{۱۳} نام دارد که در واقع اکسیداسیون فاز مایع توسط اکسیژن یا هوا می‌باشد [2]. این روش دارای سه شرایط عملیاتی متفاوت می‌باشد. شماتیکی از انواع این فرآیند در شکل‌های ۱ تا ۳ نمایش داده شده است.

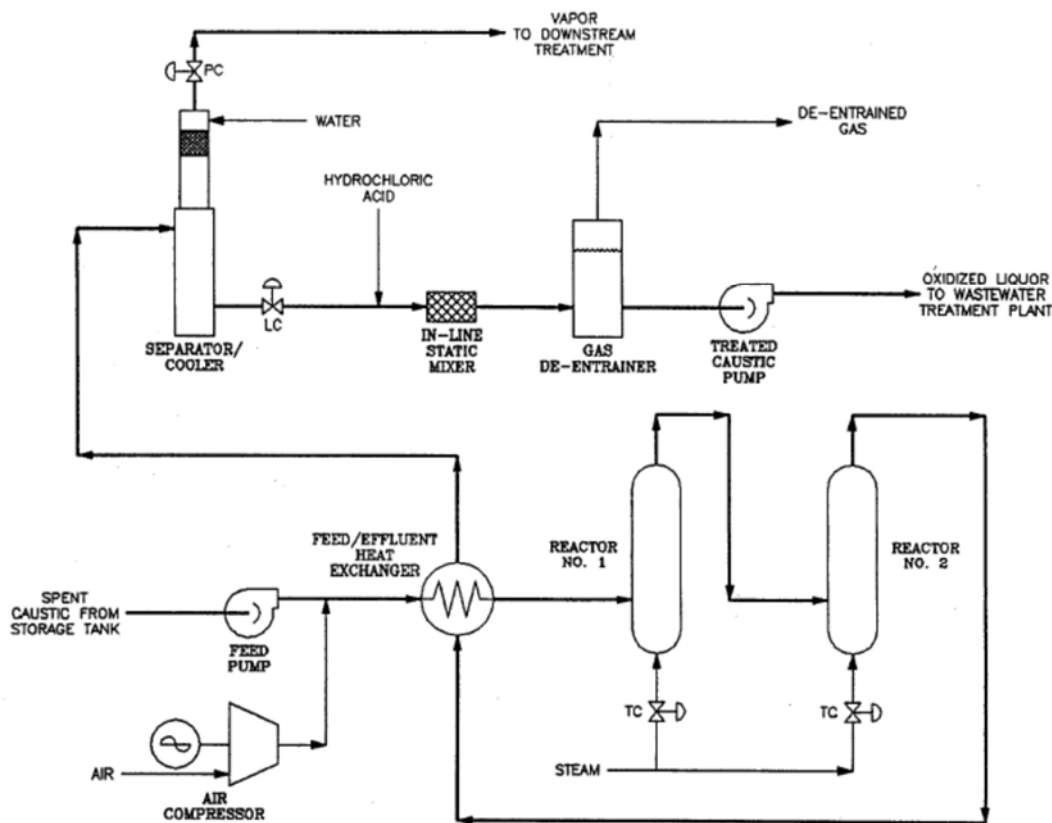
¹³ Wet Air Oxidation(WAO)

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست
 دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما
 ۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶
 مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران
 و هم‌اندیشان انرژی کیمیا
 www.Energyconf.ir



شکل ۱: شماتیک کلی فرآیند اکسیداسیون با هوای مرطوب

در شرایط عملیاتی دما پایین، فرآیند اکسیداسیون در دمای 200°C و فشار 27.5 barg انجام می‌شود. این فرآیند، توانایی نسبی در تبدیل سولفید به سولفات و تیوسولفات را دارد [3].



شکل ۲: شماتیک فرآیند اکسیداسیون با هوای مرطوب در شرایط عملیاتی دما پایین

در شرایط عملیاتی دما متوسط که عمدتاً برای تصفیه پساب اسپنت کاستیک نوع نفتنیک به کار می‌رود، فرآیند اکسیداسیون در محدوده ۲۶۰-۲۰۰ درجه سانتیگراد و فشار ۲۵/۵ تا ۸۶ بار نسبی انجام می‌شود و سولفید به سولفات اکسید شده و مرکاپتان تخریب می‌گردد [4].

در شرایط عملیاتی دما بالا که عمدتاً برای تصفیه پساب اسپنت کاستیک نوع کرسلیک به کار می‌رود، فرآیند اکسیداسیون در محدوده ۲۶۰-۲۴۰ درجه سانتیگراد و فشار ۸۵-۵۵ بار نسبی انجام شده و عمل اکسیداسیون کامل سولفید، مرکاپتان و اسیدهای کرسلیک صورت می‌پذیرد [5, 6].

طبق مطالعات اخیر، سیستم‌های صنعتی WAO رایج، جریانی در بازه $1-50 \text{ m}^3/\text{hr}$ و COD بین 100000 ppm را دریافت نموده که برای سطح COD بالای 50000 ppm ، رقیق‌سازی با آب تازه و خنثی‌سازی با سود سوزآور ضروری به نظر می‌رسد [7, 8]. اضافه کردن سود سوزآور می‌تواند طبق معادلات زیر به اکسیداسیون مواد سمی کمک کند:

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست
 دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما
 ۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶
 مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران
 و هم‌اندیشان انرژی کیمیا
 www.Energyconf.ir

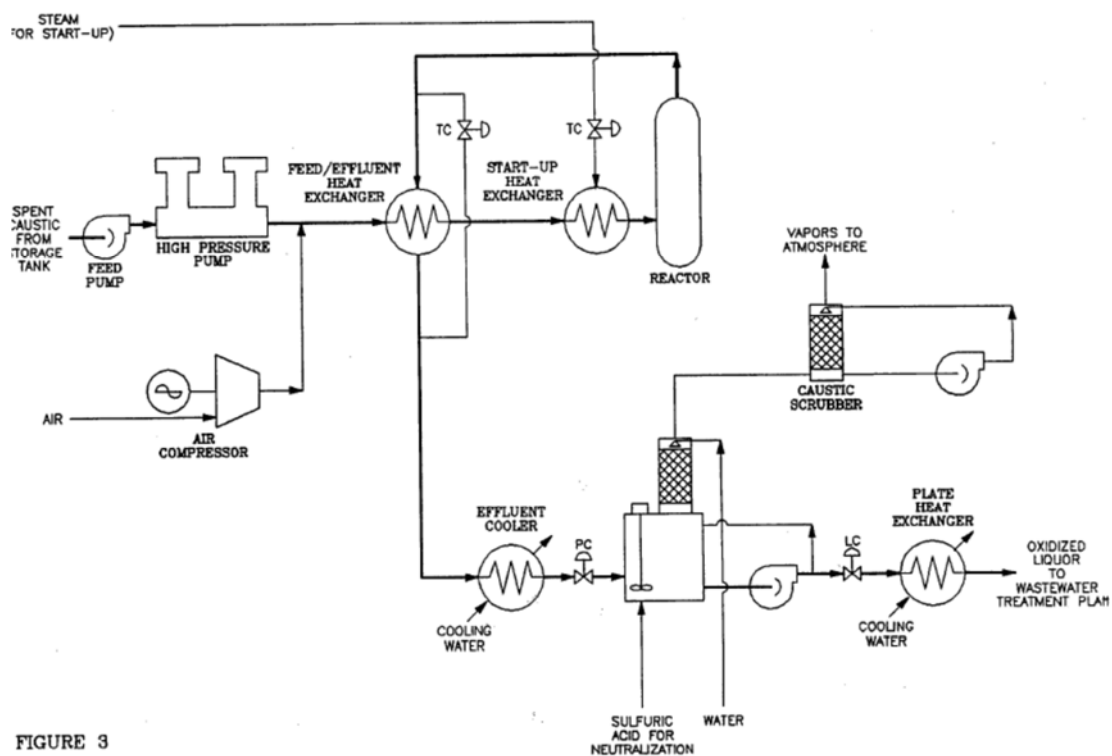
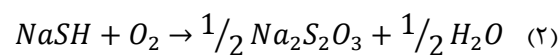
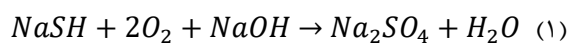


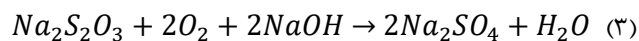
FIGURE 3

شکل ۳: شماتیک فرآیند اکسیداسیون با هوای مرطوب در شرایط عملیاتی دما متوسط

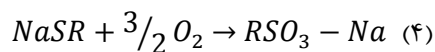
اکسیداسیون سولفید



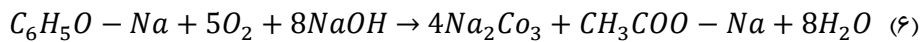
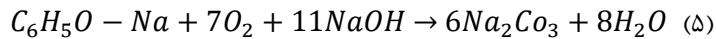
اکسیداسیون تیو سولفات



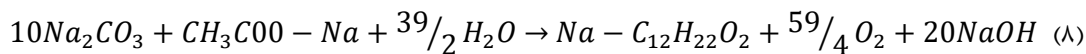
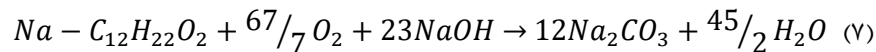
اکسیداسیون مرکاپتان



اکسیداسیون اسید کریسیلیک



اکسیداسیون اسید نفتتیک



از آنجا که فرآیند WAO توانایی کاهش COD را دارد، لذا جهت پیش تصفیه پساب اسپنت کاستیک قبل از تصفیه بیولوژیکی استفاده می‌شود [9]. متوسط دمای اکسیداسیون برای حذف ۸۰ درصد COD، در حدود ۲۶۰ درجه سانتیگراد است که در این شرایط سولفیدها نیز می‌توانند تا ۹۰ درصد کاهش داشته باشند. همچنین بیشتر COD باقیمانده که در این فرآیند حذف نشده، عمدتاً در اثر مولکولهای آلیفاتیک اسیدی بوده که به راحتی توسط سیستم بیولوژیکی حذف می‌شوند.

در یک واحد پالایشگاهی، اسپنت کاستیک رقیق شده با آب یا سود سوزآور توسط یک پمپ تا فشار ۵۰ بار نسبی فشرده شده و با هوای فشرده شده مخلوط می‌گردد تا اکسیژن مورد نیاز جهت واکنش تامین شود. این مخلوط تا دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد گرم می‌شود. خروجی رآکتور اکسیداسیون به علت گرمازا بودن واکنش دارای دمای بالاتری نسبت به ورودی آن می‌باشد که پس از سرد شدن، فشرده شده و به بخش جداسازی ارسال می‌شود. گاز خروجی نیز دارای ۲۰ درصد اکسیژن و مقداری ترکیبات ارگانیک است [10].

فشار اکسیداسیون رابطه مستقیمی با دمای اکسیداسیون دارد. با افزایش دمای واکنش، فشار اکسیداسیون جهت نگهداری واکنش در فاز مایع نیز افزایش می‌یابد [11]. در این فرآیند زمان ماند بین ۴۵ تا ۱۲۰ دقیقه متغیر بوده و با افزایش زمان ماند درجه اکسیداسیون نیز افزایش می‌یابد [12].

هزینه عملیاتی تخمینی این فرآیند برای تصفیه پساب اسپنت کاستیک با متوسط COD در محدوده ۶۰۰۰۰ الی ۱۰۰۰۰۰ پی پی ام و حجم ۱۰ گالن بر دقیقه، در حدود ۱۰ میلیون دلار می‌باشد.

در روش جدید صنعتی دیگر که خاص تصفیه پساب اسپنت کاستیک واحد الفین صنایع پتروشیمی در صنایع پایین دستی می‌باشد، پساب اسپنت کاستیک طی پنج مرحله به شرح ذیل به سود پرک یا گرانول تبدیل می‌شود.

الف- نگهداری کاستیک دورریز و جداسازی روغنهای مخلوط

در این مرحله، کاستیک دورریز از ناحیه برج شستشو (قبل از مخلوط شدن با آب شستشو) که حاوی چند درصد پلیمر به صورت روغن زردرنگ است، در مخازن جداگانه نگهداری می‌شود. مخازن این بخش با توجه به سرعت حجمی سود دورریز تولیدی، باید قابلیت ذخیره خوراک به مدت ۶ روز را داشته باشند. این مسئله زمان کافی برای جداسازی روغن و هیدروکربن و خارج کردن آنها از مخزن خوراک را به وجود آورده و نترات را قادر خواهد ساخت تا کارهای تعمیراتی در واحد اکسیداسیون کاستیک دورریز را بدون توقف بالادستی انجام دهند. این مخزن مجهز به شیرهایی است که نفر را قادر می‌سازد به صورت دستی، هیدروکربنهای جدا شده در مخزن خوراک را تخلیه کند. این مخازن علاوه بر جداسازی هیدروکربن‌ها، باعث ایجاد

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست

دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران

و هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Energyconf.ir



ظرفیت ذخیره سازی برای واحد می شوند. عمل گاززدایی این مخزن با استفاده از نیتروژن یا هوا انجام می شود. بخارات حاصل از مخزن با عبور از یک فیلتر کربنی به کوره منتقل می شوند. روغن های جمع شده در بالای مخزن نیز در پایان به یک مخزن نگهداری منتقل می شوند.

ب- اکسیداسیون کاستیک دورریز

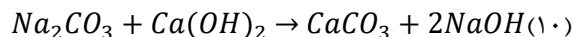
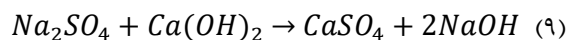
کاستیک دورریز بدون روغن های هیدروکربنی، از ناحیه نگهداری سود کاستیک دورریز دریافت می شود. در این مرحله، دو رآکتور به صورت سری به هم وصل بوده و مورد بهره برداری قرار می گیرند که هر دو مجهز به همزن می باشند. این رآکتورها طوری طراحی شده اند که با هوای فشرده تغذیه شده و از برگشت کاستیک به داخل سیستم تامین هوای واحد جلوگیری می شود. هوای ورودی به هر کدام از رآکتورها طوری تنظیم می شود که غلظت اکسیژن در گازهای خارج شده در حدود ۱۴ درصد مولی باشد. در فرآیند اکسیداسیون، دمای رآکتور اول باید در حدود ۹۵ درجه سانتیگراد و دمای رآکتور دوم در حدود ۱۱۰ درجه سانتیگراد باشد. فشار سیستم نیز در حدود ۵ اتمسفر تنظیم می شود. در این فرآیند که سرعت واکنش بسیار کند است، اکسیداسیون تقریباً ناقص صورت می گیرد و بخش زیادی از سولفید به جای تبدیل به سولفات به تیوسولفات تبدیل می شود. لذا از یک کاتالیزور محلول در حد ppm استفاده شده تا هم سرعت واکنش اکسایش بالا رود و هم سولفیدها به درجه اکسایش بالاتر برسند.

ج- جداسازی ترکیبات روغنهای دی سولفید

در این مرحله، جداسازی کاستیک دورریز اکسید شده، در جداساز انجام شده و پساب گازی حاصله در یک رآکتور جمع می شود. کاستیک دورریز اکسید شده حاصله، در یک ظرف به مدت ۶ ساعت نگهداری شده تا ترکیبات دی سولفید در بالای آن جمع شوند. در این مرحله از ترکیبات منعقد کننده مانند برخی الکلها و گلیکولها استفاده می شود تا ترکیبات دی سولفیدی به طور موثرتری از سود کاستیک جدا شوند.

د- فیلتراسیون

در این مرحله، سود دورریز اکسید شده به یک رآکتور منتقل شده و به آن مقدار کافی آهک اضافه می شود. آهک باعث می شود که سولفات و کربنات موجود به شکل زیر رسوب کنند:



بنابراین علاوه بر رسوب سولفات و کربنات، بخش قابل توجهی از سود کاستیک مصرف شده، مجدداً احیا و تولید می شود. رسوبها و ناخالصیهای تولید شده در این مرحله با عمل فیلتراسیون جدا شده و سود کاستیک حاصله به قسمت تغلیظ کننده منتقل می شود.

ه- تغلیظ سود کاستیک

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست

دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران

و هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Energyconf.ir



سود کاستیک منتقل شده به این مرحله می‌تواند غلظتی بین ۳ تا ۱۰ درصد وزنی داشته باشد و از این نظر، تغلیظ و بازیابی این ماده با ارزش است. اگر این غلظت به ۲۰ درصد برسد در واحدهای سولفور زدایی پتروشیمی و اگر به ۵۰ درصد تغلیظ برسد به عنوان سود پرک یا گرانول استفاده می‌شود.

سابقه انجام پژوهش‌های مرتبط

پساب اسپنت کاستیک تولیدی از فرایندهای مجتمع‌های پتروشیمی الفینی به دلیل خصوصیات کیفی ویژه از جمله مقادیر بالای TDS (۱۲۰۰۰۰-۵۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) سولفید (۳۰۰۰۰-۲۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، COD و pH (بیش از ۱۲) و مقادیر مختلف فنل (حدود ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) به طور خاص مورد توجه محققین قرار گرفته و افراد مختلف در خارج از کشور با استفاده از روش‌های مختلف از جمله روش‌های تلفیقی خنثی‌سازی - عاری‌سازی و همچنین روشهای اکسیداسیون پیشرفته مختلف (ازن زنی، فنتون، اکسیداسیون با هوای مرطوب و فرایندهای فتواکسیداسیون) مطالعاتی را انجام داده و منتشر نموده‌اند.

مارا^{۱۴} و همکاران در سال ۲۰۰۰ در مطالعه‌ای، تصفیه پساب اسپنت کاستیک را با استفاده از روش اکسیداسیون با هوای مرطوب مورد بررسی قرار دادند. آنها با کاربرد ۰/۲ متر مکعب فاضلاب کاستیک و رقیق‌سازی آن با ۰/۴ متر مکعب آب در دمای ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۹۰ بار، میزان COD را از ۷۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ۱۵۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کاهش دادند. آنها به ضرورت خنک‌سازی فاضلاب خروجی، ضرورت رقیق‌سازی و همچنین عدم توانایی این فرایند در رسیدن به استانداردهای تخلیه زیست‌محیطی و هزینه‌های بالا اشاره نمودند [13]. از دیگر مطالعات می‌توان به مطالعه هوسنگشو^{۱۵} و همکاران در سال ۲۰۰۱ اشاره نمود که در این مطالعه وی با استفاده از فرایند تلفیقی خنثی‌سازی - فرار سازی - فنتون موفق به حذف بیش از ۹۴ درصد COD از فاضلاب گردید. مطالعه وی نشان داد که ترکیب خنثی‌سازی - فرار سازی، قابلیت کاهش COD از ۴۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و کاهش سولفید از ۱۹۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ۱۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر را دارد. همچنین اضافه نمودن فرایند فنتون به توالی فوق، باعث کاهش بیشتر COD و رساندن تا حدود ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر COD می‌شود [14]. رودریگز^{۱۶} و همکاران در سال ۲۰۰۸ در مطالعه‌ای تصفیه پساب اسپنت کاستیک را با استفاده از فرایند الکتروفنتون گزارش نمودند. وی حذف ۹۵ درصد COD را در pH برابر با ۴ و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و با کاربرد ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر آهن گزارش نمود [15]. نویزا^{۱۷} و همکاران در سال ۲۰۰۹ در مطالعه‌ای، تصفیه پساب کاستیک را با استفاده از فرایند اکسیداسیون الکتروشیمیایی گزارش نمودند. وی حذف ۹۳ درصدی COD را گزارش نمود [16]. یوز^{۱۸} و همکاران در سال ۲۰۰۴ در مطالعه‌ای، تصفیه پساب اسپنت کاستیک را با استفاده از فرایند تلفیقی UV/H₂O₂ در کنار UV/H₂O₂/O₃ گزارش نمودند. وی حذف ۶۸ درصدی COD را در فرایند UV/H₂O₂/O₃ گزارش نمود. همچنین فرایند UV/H₂O₂ راندمانی معادل ۴۴ درصد در حذف COD خواهد داشت [17]. هواری^{۱۹} و همکاران در سال ۲۰۱۵، تصفیه پساب اسپنت کاستیک را در فرایندهای مختلف بررسی نمودند. آنها ۹۹ درصد حذف سولفید را در pH معادل ۱/۵

¹⁴ Mara

¹⁵ Hsiungshue

¹⁶ Rodriguez

¹⁷ Nueza

¹⁸ YuZZ

¹⁹ Hawari

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست

دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران

و هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Energyconf.ir



گزارش نمودند. در همین حال، حذف ۹۸ درصدی COD مشاهده گردید. همچنین توسط روش اکسیداسیون با H_2O_2 ، حذف ۸۹ درصد COD در pH معادل ۲/۵ و مصرف ۱۹ میلی مولار بر لیتر آب اکسیژنه، گزارش شد [18]. عبدالله^{۲۰} و همکاران در سال ۲۰۱۱، تصفیه پساب سنتزی اسپنت کاستیک را با استفاده از فرآیند اکسیداسیون فتوفنتون بررسی نمودند. آنها از روش پاسخ سطح برای طراحی آزمایش این تحقیق استفاده کردند. در شرایط بهینه، درصد حذف COD را ۹۲ و درصد کاهش سولفید را ۹۸ درصد گزارش نمودند [19]. چن^{۲۱} و همکار در سال ۲۰۱۲، تصفیه پساب واقعی اسپنت کاستیک را با میزان COD معادل ۲۵۰۰۰ توسط روشهای اکسیداسیون هوای مرطوب معمولی و کاتالیستی بررسی نمودند و میزان کاهش ۷۵ درصدی در COD را برای روش معمولی و ۹۵ درصدی را برای روش کاتالیستی گزارش نمودند. کاتالیست مورد استفاده در این تحقیق $Al_2O_3 - CeO_x - MnO_x$ معرفی شده است [20]. اعلائی زاده^{۲۲} در سال ۲۰۱۲، کاهش COD پساب اسپنت کاستیک پالایشگاه گاز پارس جنوبی با استفاده از مکانیزم انعقاد الکتریکی را مورد بررسی قرار داد. بیشترین باردهی این فرآیند (۹۱ درصد) در زمان موثر ۱۰۵ دقیقه، رقیق سازی با نسبت ۲ حجم پساب و ۱ حجم آب با $TDS = 40 \text{ gr/lit}$ ، اسیدیته برابر با ۹، چگالی جریان ۶۲/۸ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع و ۱/۳۲ گرم بر لیتر ماده $FeSO_4$ انجام گرفت [21].

مشخصات پساب واقعی اسپنت کاستیک واحد الفین

در جدول ۲ مشخصات پساب نمک بالا در شرکتهای مستقر در منطقه ویژه اقتصادی پتروشیمی ماهشهر و در جدول ۳ مشخصات پساب مطابق با استانداردهای زیست محیطی جهت استفاده به عنوان آبیاری فضای سبز ارائه شده است. در شکلهای ۴ تا ۷ نیز مشخصات پساب واقعی اسپنت کاستیک واحد الفین شرکت پتروشیمی امیرکبیر در سال ۱۳۹۴ جمع آوری گردیده است.

جدول ۲: مشخصات پساب نمک بالا در شرکتهای مستقر در منطقه ویژه اقتصادی پتروشیمی ماهشهر

پارامتر	واحد	مارون	کارون	غدیر	امیرکبیر	خوزستان	آب رقیق سازی
دبی موجود	m ³ /h	14	11	11.3	2	43.8	310
دبی بیشینه	m ³ /h	17	12	11.3	6	70	430
PH	-	6—7	6—7	9—12	6—8	6—8	6.5—8.5
COD	ppm	5000	16789	350	5000	6000	100

²⁰ Abdulah²¹ Chen Chen²² Alaiezadeh

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست
 دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما
 ۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶
 مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران
 و هم‌اندیشان انرژی کیمیا
 www.Energyconf.ir

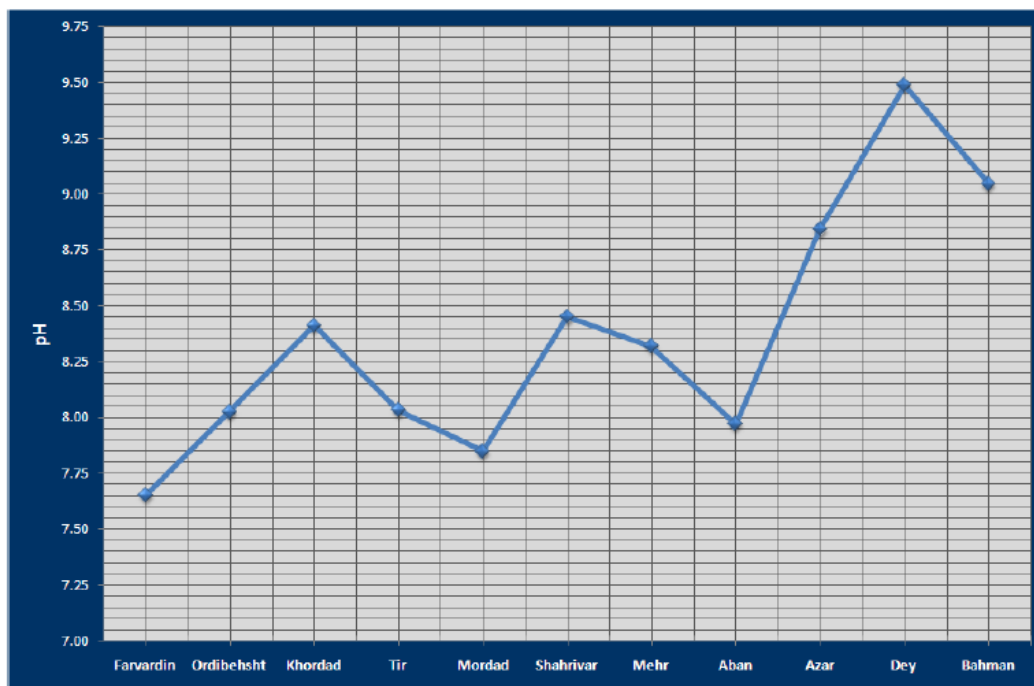


BOD	ppm	2500	7626	-	2500	2250	50
TDS	ppm	75000	41456	40000	100000	127000	2500
PHENOL	ppm	20	-	-	20— 100	40	Nil
Total Oil	ppm	300	-	100	300	1200	Nil
TSS	ppm	500	-	30	200— 500	100	20
دما	°C	60	70	2--68	50	35	محیط

جدول ۳: مشخصات پساب مطابق با استانداردهای زیست محیطی جهت استفاده در آبیاری فضای سبز

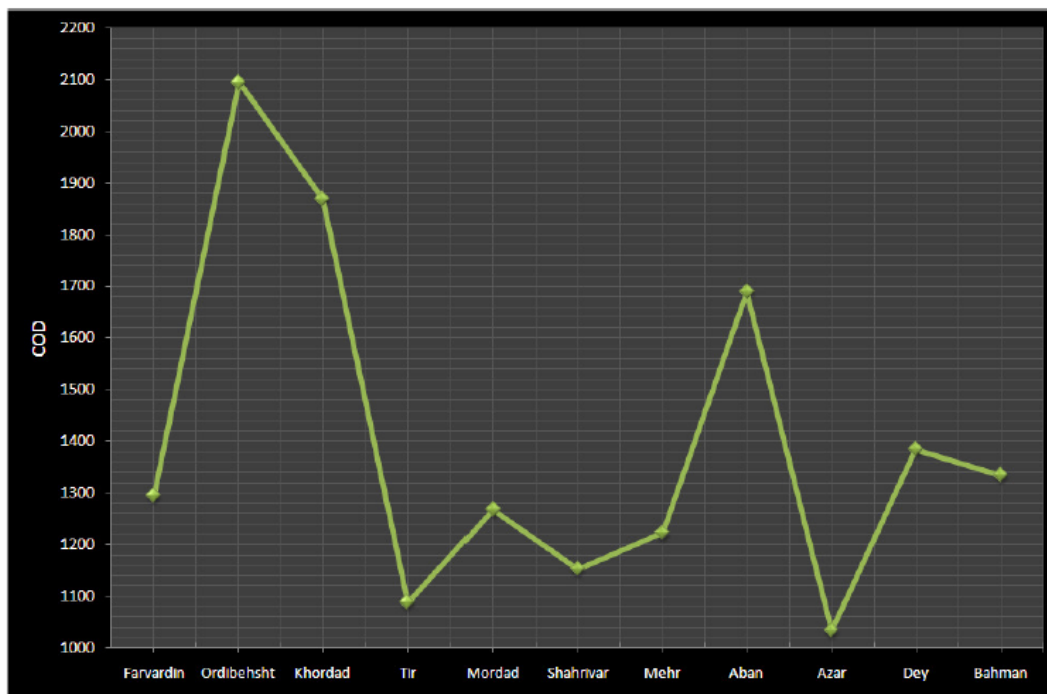
پارامتر	واحد	استاندارد
PH	-	6—8
COD	ppm	<100
BOD	ppm	<50
TDS	ppm	<22097
Phenol	ppm	<1
Total Oil	ppm	<10
TSS	ppm	<100
دما	°C	محیط

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست
 دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما
 ۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶
 مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران
 و هم‌اندیشان انرژی کیمیا
 www.Energyconf.ir

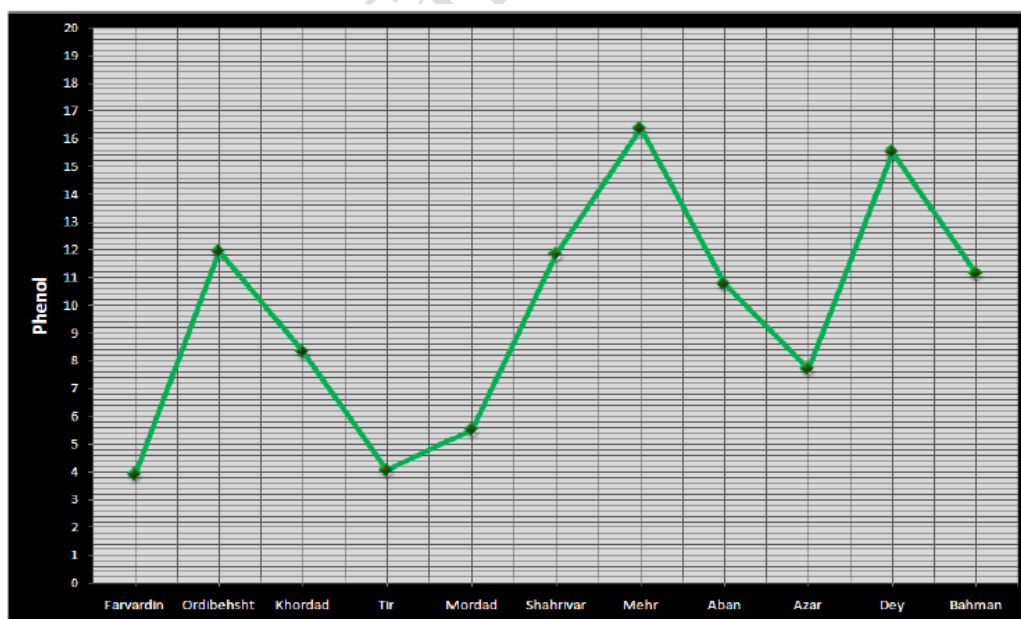


شکل ۴: مشخصه میزان pH پساب واقعی اسپنت کاستیک شرکت پتروشیمی امیرکبیر در سال ۱۳۹۴

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست
 دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما
 ۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶
 مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران
 و هم‌اندیشان انرژی کیمیا
www.Energyconf.ir



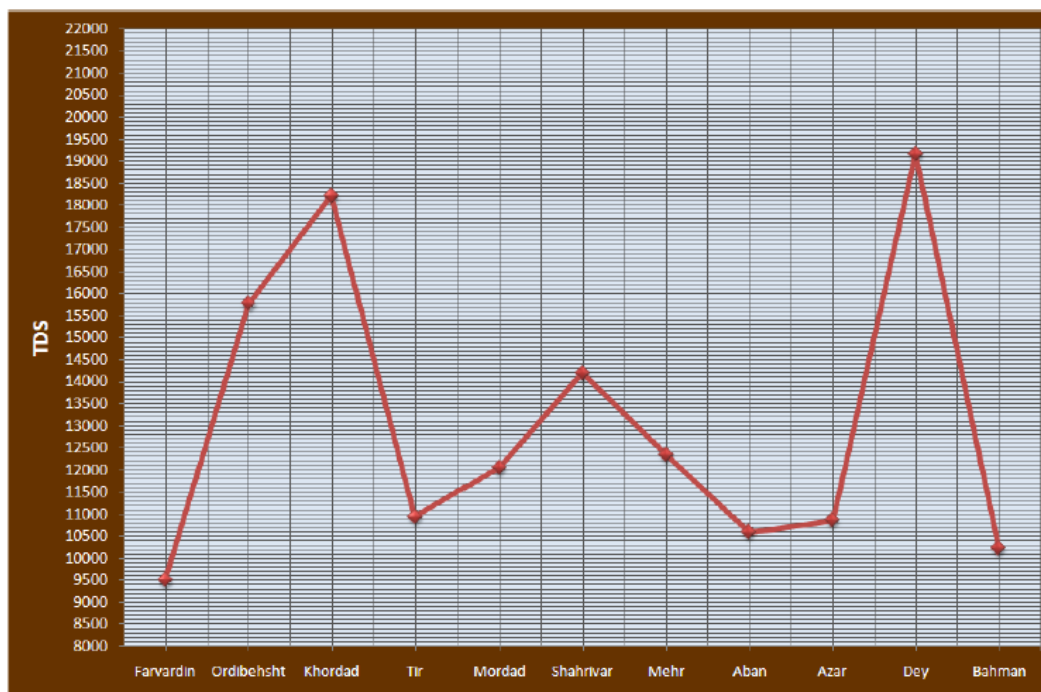
شکل ۵: مشخصه میزان COD پساب واقعی اسپنٹ کاستیک شرکت پتروشیمی امیرکبیر در سال ۱۳۹۴



مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست
دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما
۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶
مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران
و هم‌اندیشان انرژی کیمیا
www.Energyconf.ir



شکل ۶: مشخصه میزان فنل پساب واقعی اسپنت کاستیک شرکت پتروشیمی امیرکبیر در سال ۱۳۹۴



شکل ۷: مشخصه میزان TDS پساب واقعی اسپنت کاستیک شرکت پتروشیمی امیرکبیر در سال ۱۳۹۴
(مقادیر محور عمودی در عدد ۵ ضرب شوند)

بحث و نتیجه گیری

در واحدهای الفین صنایع پتروشیمی از آنجا که خوراک نفتا و اتان، حاوی درصد کمی از مواد سولفوروی هستند، گازهای خروجی از کوره‌ها حاوی ترکیبات سولفوروی خواهند بود که این ترکیبات در برج جداسازی با استفاده از محلول کاستیک، از مواد الفینی و هیدروژن و متان جدا می‌شوند. محلول کاستیک خروجی حاوی مواد سولفوروی، در واقع پساب اسپنت کاستیک واحد محسوب شده که باید با تصفیه مناسب از واحد دفع گردد. در این فرآیند به دنبال حذف هیدروژن سولفور، ترکیب سمی و مضر سولفید سدیم در پساب خروجی واحد مشاهده می‌شود. کاستیک دورریز به عنوان پساب مضر شناخته شده است، زیرا دارای اسیدیته بالا و ترکیبات سولفیدی، هیدروکربنی، سود آزاد باقیمانده و نمکهای معدنی است. جریان سود کاستیک با توجه به دورریز آن به عنوان پساب، باید مورد تصفیه قرار گیرد، زیرا غلظت بالای سولفید آن باعث می‌شود که میکروارگانیسم‌ها در تصفیه پساب مسموم شوند.



فهرست مراجع

- [1] Amirkabir petrochemical process manual, department of process engineering, 2015
- [2] Ketu, J. (2013). Treatment and disposal of spent caustic at Tema Oil Refinery (TOR) (Doctoral dissertation, Department of Materials Engineering, Kwame Nkrumah University of Science and Technology).
- [3] De Graaff, M., Bijmans, M. F., Abbas, B., Euverink, G. J., Muyzer, G., & Janssen, A. J. (2011). Biological treatment of refinery spent caustics under halo alkaline conditions. *Bioresource Technology*, 102(15), 7257-7264
- [4] Duran-Moreno, A., Garcia-Gonzalez, S. A., Gutierrez-Lara, M. R., Rigas, F., & Ramirez-Zamora, R. M. (2011). Assessment of Fenton reagent and ozonation as pre-treatment for increasing the biodegradability of aqueous diethanolamine solutions from an oil refinery gas sweetening process. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2), 1652-1659
- [5] Kim, K. H., & Ihm, S. K. (2011). Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 16-34.
- [6] Kolaczowski, S. T., Plucinski, P., Beltran, F. J., & McLurgh, D. B. (1999). Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design. *Chemical Engineering Journal*, 73(2), 143-160
- [7] Zhu, W., Bin, Y., Li, Z., Jiang, Z., & Yin, T. (2002). Application of catalytic Wet air oxidation for the treatment of H-acid manufacturing process wastewater. *Research*, 36(8), 1947-1954
- [8] Luck, F. (1999). Wet air oxidation: past, present and future. *Catalysis Today*, 53(1), 81-91.
- [9] Kumfer, B., Flech, C., & Maugans, C. (2010). Wet air oxidation treatment of spent caustic in petroleum refineries. In *National Petroleum Refiners Association Conference, Phoenix, AZ (Vol. 23)*
- [10] Ellis, C. E. (1998). Wet air oxidation of refinery spent caustic. *Environmental Progress*, 17(1), 28-30
- [11] Maugans, C., Howdeshell, M., & De Haan, S. (2010). Update: Spent caustic treatment. *Hydrocarbon Processing*, 89(4), 34-38
- [12] Alnaizy, R. (2008). Economic analysis for wet air oxidation process for the treatment of mixed refinery spent caustic. *Environmental Progress*
- [13] Mara, S., Carlos M. (2000). "Wet Air Oxidation of Refinery Spent Caustic: A Refinery Case Study", *NPRA Conference, San Antonio, Texas*.
- [14] Shin, H., Hung, S. W. (2001) "Treatment of olefin plant spent caustic by combination of neutralization and fenton reaction", *Water Research*, Vol. 35, No. 8, pp. 2017-2021.

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست

دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ – (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران

و هم‌اندیشان انرژی کیمیا

www.Energyconf.ir



[15] Rodriguez,N., Henrik,K.,Patricio,N(2008)“Spent caustic oxidation using electro-generated Fenton's reagent in a batch reactor”, Journal of Environmental Science and Health, Part. A, Vol.43, Issue. 8 , pp. 952 – 960.

[16] Nu ez,P., Henrik,K.,Rodriguez,N,Claudia,G.(2008). “Electrochemical Generation of Fenton's Reagent to Treat Spent Caustic Wastewater”, Separation Science and Technology, Vol. 44, Issue 10, pp.2223 – 2233.

[17] Yu, ZZ., Sun, DZ., Li,CH.,Shi,PF.,Duan,XD.,Sun,GR.,Liu,JX.(2004)“UV-catalytic treatment of spent caustic from ethane plant with hydrogen peroxide and ozone oxidation”, Journal of Environmental Science,Vol.pp. 272-5.

[18] Hawari,A., Hasanat ,R., Ibrahim, Abu-R., Mabrouk, O. (2015). “A comparative study of the treatment of ethylene plant spent caustic by neutralization and classical and advanced oxidation”, Journal of Environmental Management,Vol. 15,pp105-112.

[19] Abdulah.S.H.Y.,Abu-Hassan.M.A.,Zainon-Noor.Z.,Aris.A.(2011).“Optimization of photo-fenton oxidation of sulfidic spent caustic by using response surface methodology”, Journal of Environmental Science,Vol.25,pp.231-239.

[20]Chen.C.,Ting C.(2013). “Wet Air Oxidation and Catalytic Wet Air Oxidation for refinery spent caustic degradation”,J.Chem.Soc.Pak.,Vol.35,No.2,pp.74-81.

[21]Alaiezadeh.M. (2015). “Spent caustic wastewater treatment with electrical coagulation method”,the first international conference oil,gas,petrochemical and power plan