

تصفیه لجن مخازن فراورده‌های نفتی

سحر کشتکاری^۱، محمد سراجی^۲، حسین شرافتمند^۳

دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده منابع طبیعی
(s.keshtkari64@gmail.com)

چکیده

سالیانه مقادیر زیادی لجن در مخازن ذخیره‌سازی فراورده‌های نفتی تولید می‌گردد. این لجن در نتیجه جذب ترکیبات روغنی بر روی ذرات جامد و ته‌نشینی آن تشکیل می‌شود. از آنجایی که این لجن می‌تواند حاوی مقادیر بالایی از ترکیبات آلی سمی و فلزات سنگین باشد به عنوان منبعی از آلاینده‌ها محسوب می‌شود و رهاسازی آن در محیط بدون اعمال روش‌های تصفیه آثار سوئی به همراه دارد. در پروژه حاضر نمونه‌هایی از لجن مخزن بنزین تهیه و مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج آنالیز نمونه نشان می‌دهد که میزان کدورت NTU ۱۱۲۶، میزان TDS^۴ (کل جامدات محلول) ۶۸۴، میزان TS^۵ (کل جامدات) ۱۴۷۸، میزان COD^۶ (اکسیژن‌خواهی شیمیایی) ۱۷۴۵، BOD₅^۷ (اکسیژن‌خواهی زیست-شیمیایی پنج روزه) ۸۶۲ و میزان O&G^۸ (روغن و چربی) ۱۳۵۲ mg/L می‌باشد. تمامی این مقادیر بالاتر از حدود استانداردهای سازمان منابع نفتی و سازمان محیط زیست ایران می‌باشد. بنابراین لجن مخزن بنزین پتانسیل آلودگی بالایی دارد. به منظور کاهش کدورت نمونه از روش انعقاد و لخته‌سازی (تصفیه شیمیایی) و جهت حذف ترکیبات آلی نمونه از روش لجن فعال (تصفیه زیستی) استفاده گردید. با استفاده از تصفیه شیمیایی و زیستی می‌توان ۹۸٪ از کدورت، ۹۷٪ از TS، ۹۸٪ از COD، ۹۸٪ از BOD₅ و ۹۹٪ از روغن و چربی را حذف نمود. بدین ترتیب روش‌های تصفیه مورد استفاده در این پروژه، در حذف بار آلودگی نمونه لجن بنزین مؤثر عمل نموده‌اند و می‌توان آنها را در مقیاس بزرگتر برای تصفیه سایر لجن‌های نفتی به کار برد.

واژه‌های کلیدی: لجن نفتی، بار آلودگی، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، تصفیه شیمیایی و زیستی.

^۱ کارشناس ارشد آلودگیهای محیط زیست

^۲ دانشیار دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی

^۳ دانشجوی دکتری دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی

^۴ Total Dissolved Solids (TDS)

^۵ Total Solids (TS)

^۶ Chemical Oxygen Demand (COD)

^۷ Biochemical Oxygen Demand in five days (BOD₅)

^۸ Oil and Grease (O&G)

۱- مقدمه

اهمیت نفت و گاز در جامعه مدرن امروزی به خوبی شناخته شده است. با این وجود در بسیاری از عملیات استخراج نفت و گاز، فرایندهای تولید فراورده‌های نفتی و ذخیره‌سازی فراورده‌ها مقادیر زیادی لجن تولید می‌گردد. لجن تولیدی حاوی ترکیبات معدنی و آلی است و تخلیه آن باعث آلودگی آب‌های سطحی، زیرزمینی و خاک می‌شود. از این رو جهت حفظ منابع طبیعی بایستی این لجن‌ها پیش از رهاسازی در محیط به‌طور مؤثری تصفیه گردند [۱].

تولید لجن‌های نفتی یکی از معضلات شرکت پخش فراورده‌های نفتی ایران است و در حال حاضر در کشور مدیریت جامعی در ارتباط با این لجن‌ها وجود ندارد و تنها در برخی موارد به حذف آب و نهایتاً دفن لجن باقیمانده بسنده شده است. برای رفع معضل لجن‌های نفتی، پروژه حاضر با همکاری شرکت پخش فراورده‌های نفتی تعریف و اجرا گردید. در این پروژه به منظور ارتقای پژوهش‌های گذشته، به ارائه راهکارهای مدیریتی جهت لجن‌های مخازن فراورده‌های نفتی پرداخته شده است. بدین منظور روش‌های تصفیه شیمیایی و زیستی مورد بررسی قرار گرفته و مقایسه شده‌اند و در ادامه روش‌های مناسب انتخاب و کارایی آن بر حذف ترکیبات آلاینده مورد ارزیابی قرار گرفته است. از این رو با استفاده از روش‌های تصفیه مناسب می‌توان بار آلودگی لجن‌های نفتی را کاهش داد و درجهت حفظ محیط زیست گام نهاد.

۱-۱ مرور منابع

ژاو^۱ و همکاران (۲۰۰۰) با استفاده از FMA^۲ که یک پلیمر چند هسته‌ای فلزی است؛ به تهنشینی شیمیایی پساب نفتی پرداختند. FMA قابلیت انعقاد بالا داشته و می‌تواند روغن را حذف کند. این پلیمر برای پساب‌های با مقادیر زیاد جامدات معلق به کار می‌رود. جامدات معلق و روغن تا سطوح بالاتر از ۹۲٪ و ۹۷٪ به ترتیب حذف می‌شوند [۲].

فرانکیویچ و گرلاک^۳ (۲۰۰۰) در مطالعه‌ای از اکسید کننده، یون‌های آهن و لخته‌کننده‌ها برای حذف هیدروکربن‌ها، آرسنیک و جیوه پساب‌های نفتی استفاده کردند. نتایج نشان داد که پساب تصفیه شده دارای کمتر از ۲۰ ppb جیوه، کمتر از ۱۰۰ ppb آرسنیک و کمتر از ۴۰ ppm، TPH^۴ بود [۳].

یانگ و ژانگ^۵ (۲۰۰۵) از فرایند فنتون جهت حذف روغن از پساب نفتی استفاده کردند. این روش میزان COD را از ۱۰۰ به ۵ میلی‌گرم بر لیتر و روغن پساب را از ۲۶۳۴ به ۹۳/۱ میلی‌گرم بر لیتر کاهش داد [۴].

تلز^۶ و همکاران (۲۰۰۲) با استفاده از سیستم لجن فعال به کارایی حذف ۹۸-۹۹٪ برای TPH در یک زمان ماند ۲۰ روزه دست یافتند [۵].

پالمر^۷ و همکاران (۱۹۸۱) از دیسک‌های زیستی چرخان برای تصفیه پساب نفتی استفاده کردند. این دیسک‌ها بوسیله باکتری‌های لجن تصفیه‌خانه بذرپاشی شدند. کارایی حذف BOD و روغن و چربی به ترتیب ۹۴٪ و ۷۴٪ بود [۶].

لی^۸ و همکاران (۲۰۰۵) برای حذف COD پساب نفتی، گونه‌ای از باسیلوس (M-12) را بر سطوح دیسک‌های زیستی چرخان ثابت کردند. میزان COD اولیه پساب ۲۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بود و با استفاده از این روش بیش از ۹۰٪ آن کاهش یافت [۷].

در مطالعه دیگری زا^۹ و همکاران (۲۰۰۶) از میکروارگانیسم‌های B350M و B350 در سیستم BAF^۱ استفاده کردند. نتایج نشان داد که با زمان ماند چهار ساعت و بار هیدرولیکی (۱/۰۷ Kg COD/(m³.day)؛ B350M قادر است TOC^۲ و

¹ Zhou

² Fe-Mg-Al (FMA)

³ Frankiewicz

⁴ Total Petroleum Hydrocarbon (TPH)

⁵ Yang and Zhank

⁶ Tellez

⁷ Palmer

⁸ Li

⁹ Zhao

محتوای روغن پساب را به ترتیب ۷۸٪ و ۹۴٪ کاهش دهد و B350 نیز همین پارامترها را به ترتیب به میزان ۶۴٪ و ۸۶٪ حذف می‌کند [۸].

اسیا^۳ و همکاران (۲۰۰۶) با استفاده از میکروارگانیسم‌های طبیعی موجود در لجن مخازن نفتی به تصفیه زیستی آنها پرداختند. با این روش TS به میزان ۲۹٪، BOD به میزان ۹۶٪ و COD به میزان ۹۷٪ حذف گردیدند [۹]. کایو^۴ و همکاران (۲۰۰۸) یک سیستم ترکیبی از روش‌های هوادهی، لخته‌سازی و فیلتر شنی را به همراه غشا UF^۵ به منظور تصفیه پساب نفتی به کار بستند. میزان روغن و جامدات پساب خروجی به کمتر از ۰/۵ و ۱ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافتند [۱۰].

۲- مواد و روش‌ها

این پروژه در دو بخش ذیل اجرا گردید:

- آنالیز و تعیین خصوصیات نمونه لجن نفتی
- اجرای روش‌های تصفیه و حذف

در بخش نخست پارامترهای شاخص فیزیکی و شیمیایی مانند: کدورت، کل جامدات محلول (TDS)، کل جامدات (TS)، اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD)، اکسیژن‌خواهی زیست- شیمیایی پنج روزه (BOD₅)، چربی و روغن، فسفات، نیترات، سولفات، فنول، آهن، روی، نیکل، سرب، کرم، کلسیم و کلر مطابق با روش‌های استاندارد ASTM مورد آنالیز قرار گرفتند [۱۱]. پس از آنالیز کامل نمونه و تعیین ویژگی‌های آن، به منظور پالایش و حذف آلاینده‌های نمونه از روش‌های تصفیه شیمیایی (انعقاد و لخته‌سازی) و تصفیه زیستی (لجن فعال) در مقیاس آزمایشگاهی استفاده گردید. انعقاد و لخته‌سازی در قالب آزمایش جار و در دو مرحله زیر انجام گرفت:

- بهینه‌سازی میزان منعقدکننده
- بهینه‌سازی pH

۱-۲ شرح روش بهینه‌سازی میزان منعقدکننده

۲۵۰ میلی‌لیتر از نمونه در هر یک از بشرهای دستگاه جار ریخته شد. به جز بشر اول (شاهد) به ترتیب در بقیه بشرها ۱، ۲، ۴، ۶ و ۸ میلی‌لیتر از محلول منعقدکننده (آلوم یا کلرید آهن) افزوده گردید. محلول‌ها به مدت ۲ دقیقه و با سرعت rpm ۲۰۰ همزده شدند پس از همزدن سریع، سرعت را به rpm ۶۰ تغییر داده و به مدت ۱۵ دقیقه دیگر همزدن ادامه پیدا کرد. سپس همزدن متوقف شده و به محلول‌ها به مدت ۱۵ دقیقه فرصت ته‌نشینی داده شد. نهایتاً میزان کدورت محلول‌ها سنجیده شد. در این مرحله میزان pH بدون تغییر بود و تنها با تغییر میزان منعقدکننده در حضور pH طبیعی نمونه، غلظت بهینه تعیین گردید.

¹ Biological Aerated Filter (BAF)

² Total Organic Carbon (TOC)

³ Asia

⁴ Qiao

⁵ Ultrafiltration (UF)

۲-۲ شرح روش بهینه سازی pH

در این مرحله اثر pH بر فرایند انعقاد و لخته‌سازی بررسی گردید. ۲۵۰ میلی‌لیتر از نمونه در بشرهای دستگاه جار ریخته شد. سپس pH محلول‌ها با استفاده از سود و اسید سولفوریک بر روی ۵/۵، ۶/۵، ۷/۵، ۸/۵، ۹/۵، ۱۰/۵ و ۱۱/۵ تنظیم شده و در حضور بهترین میزان منعقدکننده‌ها آزمایش جار مطابق دستورالعمل بالا اجرا گردید [۱۲ و ۱۳].

۳-۲ تصفیه زیستی

به منظور تصفیه زیستی از سیستم لجن فعال به صورت آزمایشات ناپیوسته^۱ استفاده شد. لجن فعال مورد نیاز آزمایش از لجن برگشتی تصفیه‌خانه پالایشگاه اصفهان تهیه گردید. در مرحله نخست درون ارلن‌ها با ۵۰۰ میلی‌لیتر از لجن فعال پر شده سپس به آنها ۵۰۰ میلی‌لیتر از نمونه حقیقی یا نمونه بهینه آزمایش جار افزوده گردید. برای تأمین مواد غذایی میکروارگانیسم‌ها به محلول‌ها ۲۵۰ میلی‌گرم نیترات سدیم و ۴۰ میلی‌گرم فسفات هیدروژن پتاسیم افزوده شد. این محلول‌ها منبع نیتروژن، فسفر و پتاسیم برای جمعیت میکروبی لجن فعال هستند. برای نگهداری ترکیبات سولفیدی محلول در غلظت پایین‌تر از ۰/۶mg/L، ۱ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید به نمونه‌ها اضافه گردید. به منظور حفظ pH در محدوده ۶/۵ تا ۸/۵ به ظرف‌ها محلول بافر فسفات افزوده شد. در این هنگام میزان MLSS^۲ سیستم لجن فعال در حدود ۱۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تنظیم گردید. برای تنظیم میزان MLSS از رقیق‌سازی لجن برگشتی استفاده گردید. در ضمن یکی از ارلن‌ها به عنوان شاهد بدون افزودن لجن فعال استفاده شد. پس از آن نمونه‌ها به مدت ۳۶ ساعت با استفاده از پمپ هوا و پخش‌کننده‌های آن هوادهی شدند؛ در فواصل زمانی شش ساعت میزان COD و در فواصل زمانی دوازده ساعت میزان چربی و روغن نمونه‌ها اندازه‌گیری شد زمانی که COD و یا چربی و روغن ثابت شود تصفیه زیستی به پایان رسیده است [۹ و ۱۴].

۴-۲ بهینه سازی سیستم لجن فعال

در این مرحله به منظور ایجاد عملکرد بالاتر تصفیه زیستی میزان MLSS بهینه گردید. از این‌رو میزان MLSS در محدوده ۵۰۰-۳۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تنظیم گردید. سپس بقیه شرایط آزمایش مشابه قسمت قبل انجام شد. در پایان برای مشخص شدن کارایی تصفیه زیستی پارامترهای COD، چربی و روغن، میزان نیترات، فسفات و فلزات اندازه‌گیری گردید [۱۴].

۳- نتایج

برای تعیین میزان آلودگی نمونه نیاز است خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن تعیین گردد. نتایج آنالیز نمونه در جدول شماره ۱ خلاصه شده است. با مقایسه این جدول با جداول ۲ و ۳ که استانداردهای موجود در زمینه پساب‌ها و لجن‌های نفتی را نشان می‌دهند می‌توان دریافت که هر یک از پارامترهای اندازه‌گیری شده در مقایسه با شرایط استاندارد در چه وضعیتی قرار دارد. بدین ترتیب پارامترهایی که خارج از محدوده استانداردها قرار دارند آلاینده محسوب شده و به منظور جلوگیری از آثار سوء آنها می‌بایست پیش از رهاسازی در محیط با استفاده از روش‌های تصفیه، پالایش گردند.

جدول ۱: مشخصات فیزیکی و شیمیایی لجن پیش از تصفیه

پارامتر	واحد	مقدار
میزان آب	%	۷۴
میزان روغن	%	۱۵
میزان رسوب	%	۱۱
pH	-	۸

^۱ Batch Scale

^۲ Mixed Liqueure Suspended Solids (MLSS)

۱۱۲۶	NTU	کدورت
۶۸۴	mg/L	TDS
۱۴۷۸	mg/L	TS
۱۷۴۵	mgO ₂ /L	COD
۸۶۲	mgO ₂ /L	BOD ₅
۱۳۵۲	mg/L	چربی و روغن
۸	mg/L	فسفات
۲۸	mg/L	نیترات
۳۸	mg/L	سولفات
۱/۸	mg/L	فنول
۸۴	mg/L	آهن
۲۳	mg/L	روی
۳	mg/L	نیکل
۲۷	mg/L	سرب
۱/۲	mg/L	کرم
۸۹	mg/L	کلسیم
۵۸۴	mg/L	کلر
۳۶	%	میزان خاکستر

جدول ۲: حدود مجاز لجن‌های نفتی، سازمان منابع نفتی [۹]

پارامتر	واحد	حد مجاز
pH	-	۸/۵ - ۶/۵
کدورت	NTU	۱۰
TSS	mg/L	۵۰
COD	mgO ₂ /L	۴۰
BOD ₅	mgO ₂ /L	۱۰
چربی و روغن	mg/L	۱۰
آهن	mg/L	۱
روی	mg/L	۱/۵
سرب	mg/L	۰/۰۵
کرم	mg/L	۰/۰۳

جدول ۳: استاندارد خروجی پساب‌ها، سازمان محیط زیست ایران [۱۵]

پارامتر	تخلیه به آب‌های سطحی (mg/L)	تخلیه به چاه جاذب (mg/L)	مصارف کشاورزی و آبیاری (mg/L)
pH	۶/۵ - ۸/۵	۹ - ۵	۸/۵ - ۶
کدورت	۵۰	-	۵۰
TDS	(تبصره ۱)	(تبصره ۲)	-
TSS	۴۰ (لحظه‌ای ۶۰)	-	۱۰۰
COD	۶۰ (لحظه‌ای ۱۰۰)	۶۰ (لحظه‌ای ۱۰۰)	۲۰۰
BOD ₅	۳۰ (لحظه‌ای ۵۰)	۳۰ (لحظه‌ای ۵۰)	۱۰۰
چربی و روغن	۱۰	۱۰	۱۰
فسفات	۶	۶	-
نیترات	۵۰	۱۰	-
سولفات	۴۰۰ (تبصره ۱)	۴۰۰ (تبصره ۲)	۵۰۰

۱	ناچیز	۱	فنول
۳	۳	۳	آهن
۲	۲	۲	روی
۲	۲	۲	نیکل
۱	۱	۱	سرب
۲	۲	۲	کرم
-	-	۷۵	کلسیم
۶۰۰	۶۰۰ (تبصره ۲)	۶۰۰ (تبصره ۱)	کلراید

تبصره ۱- تخلیه با غلظت بیش از میزان مشخص شده در جدول، در صورتی مجاز خواهد بود که پساب خروجی، غلظت کلراید، سولفات و مواد محلول منبع پذیرنده را در شعاع ۲۰۰ متری بیش از ۱۰٪ افزایش ندهد.

تبصره ۲- تخلیه با غلظت بیش از میزان مشخص شده در جدول، در صورتی مجاز خواهد بود که افزایش کلراید، سولفات و محلول پساب خروجی، نسبت به آب مصرفی بیش از ۱۰٪ نباشد.

با توجه به جدول ۱، pH نمونه مورد بررسی قلیایی است. pH، کیفیت آب را از نظر اسیدی و قلیایی بودن مشخص می کند. تخلیه پساب‌های با میزان اسیدیته و یا قلیائیت بالا به محیط سبب آلودگی آن می‌شوند. pH نمونه در محدوده مجاز بوده و نیازی به تنظیم pH پیش از رهاسازی نمی باشد.

کدورت در پساب باعث جذب نور شده و از عبور آن از داخل پساب جلوگیری می‌کند. به‌طور کلی کدورت در پساب نشان دهنده بالا بودن ذرات جامد در آن است. کدورت از مواد معدنی، آلی و حتی موجودات میکروبی ناشی می‌شود. این ذرات بستر مناسبی برای جذب ترکیبات آلی انسان ساخت، میکروارگانیسم‌ها و حتی فلزات سنگین فراهم آورده و باعث افزایش میزان آلودگی در محیط‌های پذیرنده می‌شوند. میزان کدورت نمونه لجن ۱۱۲۶ NTU است که بالاتر از حد استاندارد می‌باشد پس نیاز است پیش از رهاسازی با استفاده از روش انعقاد و لخته‌سازی میزان کدورت کاهش یابد.

پارامترهای COD و BOD₅ بار آلی نمونه را تشکیل می‌دهند. بار آلی، میزان مواد آلی و شیمیایی قابل اکسید و تجزیه شدن است که در حجم مشخصی از نمونه وجود دارد و نشان دهنده میزان آلودگی پساب است. مقادیر COD و BOD₅ نمونه لجن ۱۷۴۵ و ۸۶۲ میلی‌گرم بر لیتر بوده که بیشتر از حدود مجاز است. بنابراین بار آلودگی آن زیاد بوده و نیاز است با استفاده از روش‌های شیمیایی و زیستی مناسب تصفیه گردد.

از مقایسه جداول مشخص می‌گردد که میزان چربی و روغن از استاندارد بیشتر است. و این نشان می‌دهد که میزان ترکیبات هیدروکربنی در لجن زیاد می‌باشد و در صورت ورود این ترکیبات به محیط‌های آبی، اکسیژن آنها کاهش می‌یابد. زیاد بودن COD، BOD₅، چربی و روغن در این نمونه طبیعی است زیرا نمونه مربوط به لجن بنزین می‌باشد.

نیتрат آخرین محصول اکسیداسیون آمونیاک و مواد آلی ازت‌دار است. آلوده شدن منابع آب آشامیدنی با لجن حاوی نیترات بالا تهدید کننده سلامت افراد است. در بدن افراد نیترات به نیتريت تبدیل شده و اکسیژن حمل شده هموگلوبین را به مت‌هموگلوبین تبدیل می‌کند. مت‌هموگلوبین سمی نیست ولی اکسیژن خون را کاهش داده و به جای آن همراه خود دی‌اکسیدکربن حمل می‌کند. این جریان موجب تغییر رنگ پوست و کبودی آن می‌شود. اگر باکتری‌های احیاکننده نیترات وارد بدن انسان گردند، به هنگام احیای نیترات با آمین‌های نوع دوم و سوم واکنش داده و تولید نیتروز آمین می‌کند که این ماده سرطان‌زا است. میزان نیترات و فسفات موجود در نمونه بیشتر از حدود مجاز است. نیترات و فسفات مواد مغذی معدنی هستند و با افزایش آنها در محیط‌های آبی رشد گیاهان ازدیاد یافته و باعث ایجاد پدیده یوتروفیکاسیون می‌شود.

مقدار سولفات کمتر از استاندارد بوده و نیازی به تصفیه لجن به منظور حذف سولفات نمی‌باشد. فنول به عنوان ماده اولیه در صنعت پتروشیمی کاربرد زیادی دارد. میزان فنول نمونه زیاد بوده و نیاز به تصفیه دارد.

غلظت فلزات به جز کرم بالاتر از حدود استاندارد است. بنابراین پیش از رهاسازی نمونه بایستی میزان فلزات آن کاهش یابد. حضور سرب می‌تواند ناشی از افزودن ترکیبات سرب‌دار در مرحله تولید بنزین باشد و یا فلز روی می‌تواند ناشی از

خوردگی دیواره مخزن باشد. آهن درون پساب به صورت محلول، کلوئیدی، معلق و یا به صورت کمپلکس ترکیبات آلی آهن دار وجود دارد. زمانی که میزان آهن در نمونه زیاد باشد باکتری آهن^۱ ظاهر می شود که باعث تولید لجن می گردد.

روی به مقدار زیاد برای گیاهان سمی است. سرب از مواد سمی موجود در محیط به شمار می آید و مسمومیت ناش از آن سالیان متمادی در بدن تجمع می یابد. کلسیم به صورت کربنات، بی کربنات، سولفات و کلراید در پساب دیده می شود و باعث افزایش سختی پسابها می گردد [۱۶ و ۱۷].

از مقایسه جداول مشخص می گردد غلظت کلر در محدوده استاندارد می باشد. میزان خاکستر پایین است که نشان می دهد میزان ترکیبات آلی در لجن بیشتر از ترکیبات معدنی است.

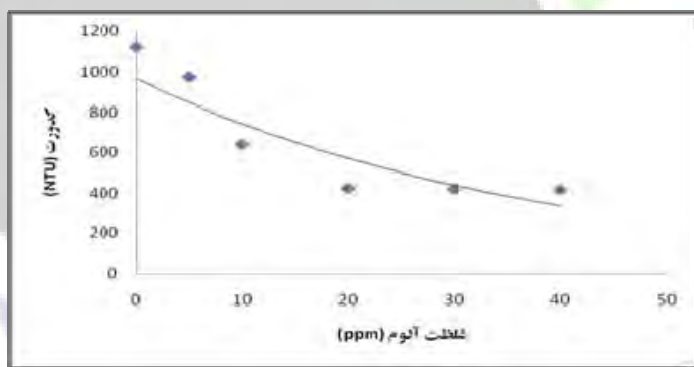
با توجه به تمام موارد بالا لجن بنزین پتانسیل آلودگی بسیار بالایی داشته و تهدیدکننده سلامت افراد و محیط زیست می باشد؛ بنابراین نیاز است پیش از رهاسازی در محیط تصفیه گردد.

۳-۱ نتایج تصفیه شیمیایی

نتایج آنالیز نمونه نشان می دهد که کدورت لجن بنزین بالا است. به منظور کاهش میزان کدورت نمونه از روش انعقاد و لخته سازی (تصفیه شیمیایی) استفاده گردید. در روش انعقاد و لخته سازی منعقدکننده های آلوم و کلرید آهن برای ته نشینی مواد کلوئیدی به کار برده شدند. برای تعیین بهترین میزان از هر یک از این منعقدکننده ها و همچنین pH بهینه آنها آزمایش جار انجام گردید.

۳-۱-۱ نتایج آزمایش جار برای منعقدکننده آلوم

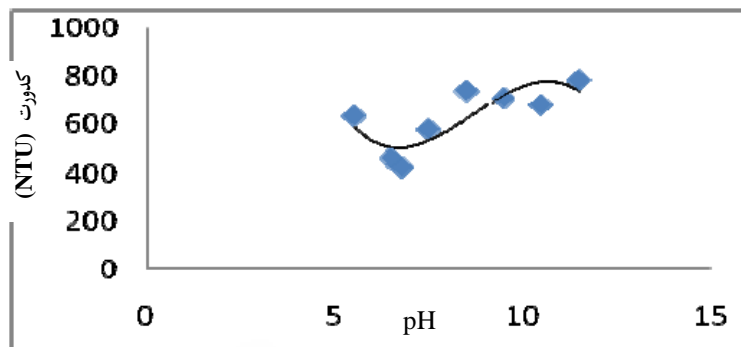
نتایج آزمایش جار برای منعقدکننده آلوم در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱: بهینه سازی مقدار آلوم برای حذف کدورت

شکل ۱ رابطه بین میزان ماده منعقدکننده آلوم مصرف شده و کدورت را نشان می دهد بین این دو پارامتر رابطه معکوس وجود چرا که با افزایش غلظت آلوم کدورت کاهش یافته است. با افزایش میزان آلوم تا ۲۰ ppm کدورت به طور مؤثری کاهش یافته و بعد از این میزان تغییرات کدورت ناچیز است بنابراین بهترین مقدار ماده منعقدکننده آلوم ۲۰ ppm می باشد. یکی از عواملی که بر کارایی منعقدکننده می تواند اثرگذار باشد pH است. بنابراین نیاز است برای افزایش کارایی منعقدکننده pH بهینه گردد.

¹Iron Bacteria

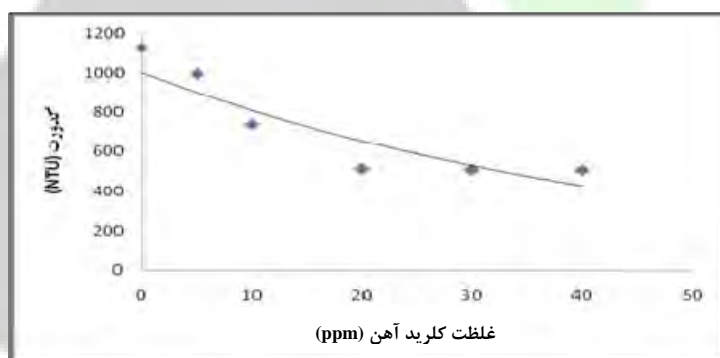


شکل ۲: بهینه سازی pH برای منعقدکننده آلوم

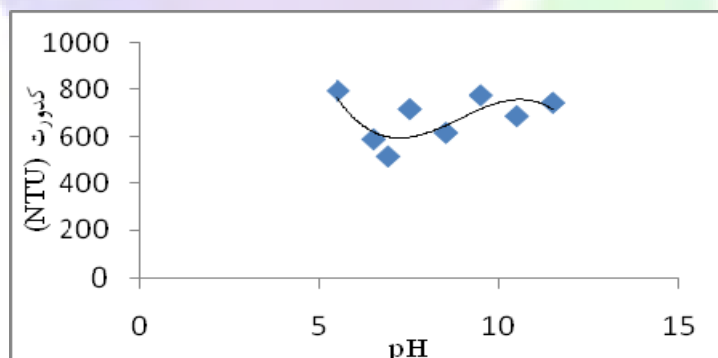
شکل ۲ رابطه بین کدورت و pH را نشان می‌دهد. از این شکل می‌توان دریافت که روند ثابتی بین این دو پارامتر وجود ندارد. با توجه به شکل ۱، pH بهینه ۶/۸ است زیرا کمترین میزان کدورت را ایجاد می‌کند. pH بهینه به دست آمده مربوط به نمونه شاهد است بنابراین برای عملکرد بهتر فرایند انعقاد و لخته‌سازی نیازی به تنظیم pH نمی‌باشد و همان pH نمونه در حضور منعقدکننده آلوم برای انجام این فرایند مناسب است.

۳-۱-۲ نتایج آزمایش جار برای منعقدکننده کلرید آهن

شکل‌های ۳ و ۴ نتایج مربوط به بهینه‌سازی میزان منعقدکننده کلرید آهن و pH را ارائه می‌نمایند.



شکل ۳: بهینه‌سازی مقدار کلرید آهن برای حذف کدورت



شکل ۴: بهینه‌سازی pH برای منعقدکننده کلرید آهن

از شکل ۳ می‌توان دریافت که منعقدکننده کلرید آهن قادر به کاهش کدورت است و میزان بهینه این منعقدکننده ۲۰ ppm می‌باشد. شکل ۴ نشان می‌دهد رابطه ثابتی بین pH و کدورت وجود ندارد و pH بهینه منعقدکننده کلرید آهن ۶/۹ است و همانند آلوم نیازی به تنظیم pH برای منعقدکننده کلرید آهن نمی‌باشد.

۳-۱-۳ مقایسه منعقدکننده آلوم و کلرید آهن

در جدول ۴ مقادیر کدورت بدست آمده برای منعقدکننده آلوم و کلرید آهن نشان داده شده است.

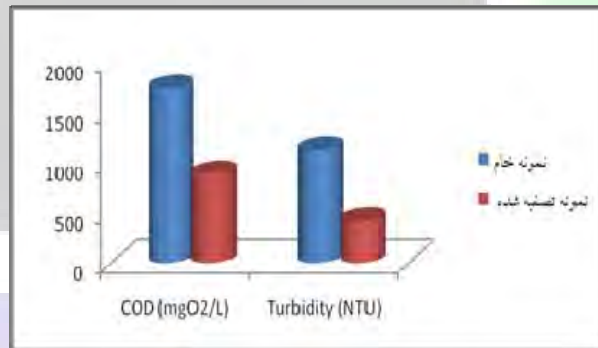
جدول ۴: مقایسه کارایی آلوم و کلرید آهن

پارامتر	کدورت نمونه قبل از انعقاد (NTU)	کدورت نمونه بعد از انعقاد (NTU)	راندمان حذف کدورت (%)
آلوم (۲۰ppm)	۱۱۲۶	۴۲۳	۶۲
کلرید آهن (۲۰ppm)	۱۱۲۶	۵۱۳	۵۴

با توجه به جدول ۴ راندمان حذف کدورت آلوم بیشتر از کلرید آهن است. البته با استفاده از هر دو منعقدکننده می‌توان میزان کدورت نمونه را تا حد قابل قبولی کاهش داد ولی برای بدست آوردن نتایج بهتر منعقدکننده آلوم توصیه می‌گردد.

۳-۲ بررسی کارایی تصفیه شیمیایی

شکل ۵ برخی از پارامترهای اندازه‌گیری شده در تصفیه شیمیایی را ارائه می‌نماید.

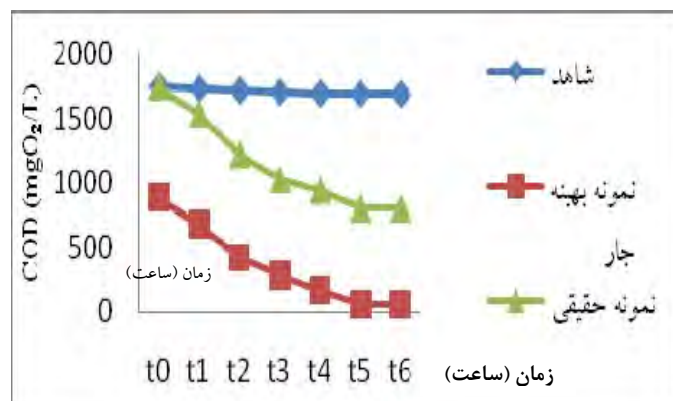


شکل ۵: نتایج COD و کدورت نمونه خام و تصفیه شده

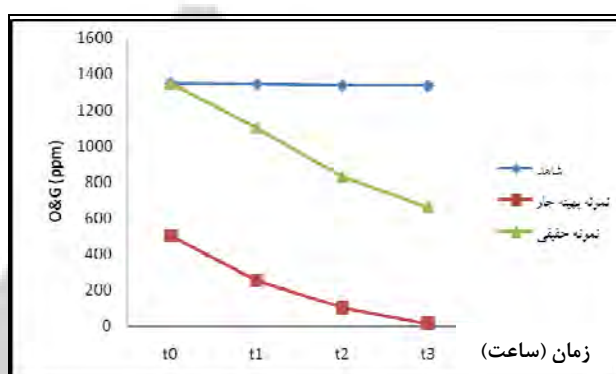
شکل فوق نشان می‌دهد که تصفیه شیمیایی نمونه خام با استفاده از فرایند انعقاد و لخته‌سازی قادر به حذف ۶۲٪ از کدورت و ۴۹٪ از COD است. با توجه به مقادیر COD و کدورت نمونه تحت فرایند انعقاد و لخته‌سازی، برای رسیدن به حدود مجاز نیاز به تصفیه بیشتر است بنابراین خروجی این بخش وارد مرحله بعدی یعنی تصفیه زیستی می‌شود.

۳-۳ نتایج تصفیه زیستی

با توجه به جدول ۱ میزان ترکیبات آلی لجن بنزین زیاد است. برای حذف این ترکیبات از روش لجن فعال (تصفیه زیستی) استفاده گردید. در شکل ۶، میزان COD اندازه‌گیری شده در بازه‌های زمانی شش ساعت نشان داده شده است. و در شکل ۷ میزان چربی و روغن در فواصل زمانی دوازده ساعت نشان داده شده است.



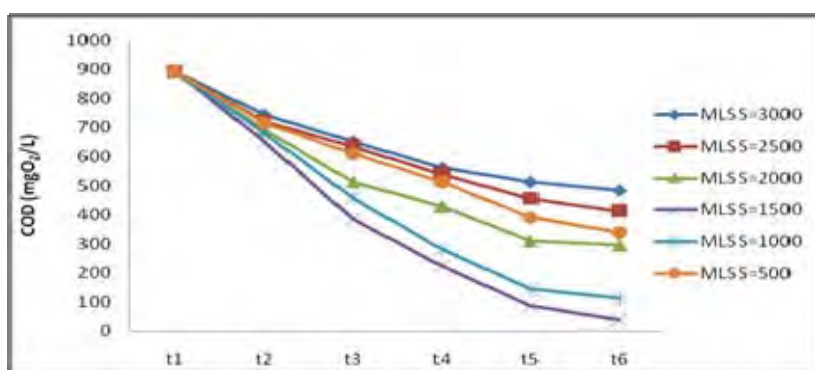
شکل ۶: تغییرات COD در سیستم لجن فعال



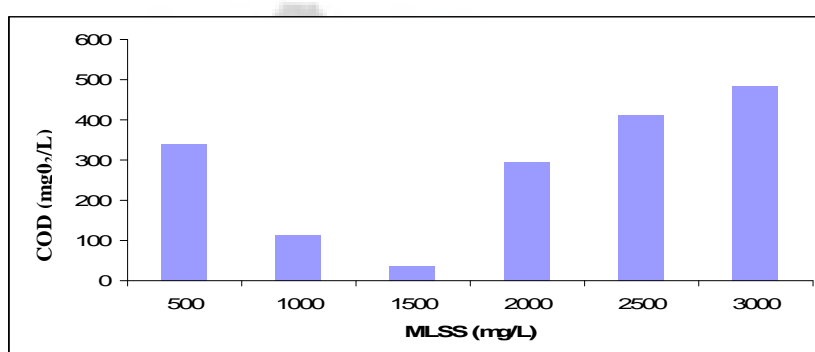
شکل ۷: تغییرات روغن و چربی در سیستم لجن فعال

شکل ۶ و ۷ نشان می‌دهند که تصفیه زیستی به روش لجن فعال می‌تواند با حذف ترکیبات آلی موجود در نمونه میزان COD و چربی و روغن را کاهش دهند. میزان کاهش COD و چربی و روغن نمونه حقیقی و خروجی تصفیه شیمیایی (نمونه بهینه آزمایش جار) به ترتیب ۹۳٪، ۹۷٪ و ۵۱٪، ۵۴٪ است. از مقایسه این مقادیر مشخص می‌گردد قبل از ورود نمونه به سیستم لجن فعال نیاز است مواد معلق و کلوئیدی حذف گردند؛ چرا که این ترکیبات مانع عملکرد مناسب میکروارگانیسم‌ها شده و در نتیجه کارایی سیستم لجن فعال را کاهش می‌دهند. میزان حذف این پارامترها برای نمونه شاهد بسیار اندک است این مطلب نشان می‌دهد میکروارگانیسم‌های موجود در نمونه لجن قادر به تخریب زیستی مواد آلی نبوده و بدین منظور باید از میکروارگانیسم‌های تجزیه‌کننده مواد نفتی موجود در لجن فعال استفاده گردد. در مرحله اول تصفیه زیستی میزان MLSS در تمامی نمونه حدود ۱۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تنظیم شده بود.

چنانچه میزان میکروارگانیسم‌ها برای تجزیه مواد آلی کافی نباشد تصفیه زیستی به‌طور کامل انجام نمی‌شود. بدین منظور برای اطمینان از وجود میزان کافی میکروارگانیسم نیاز است فاکتور MLSS بهینه شود. در این مرحله میزان فاکتور MLSS در مقادیر ۵۰۰-۳۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تنظیم گردید و اثر آن بر افزایش راندمان سیستم مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۸: اثر MLSS بر میزان COD در سیستم لجن فعال



شکل ۹: تغییرات COD نهایی نسبت به مقادیر مختلف MLSS در بازه زمانی ۳۰ ساعت

شکل ۸ ارتباط COD را نسبت به MLSS در بازه‌های زمانی مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است در نسبت MLSS برابر با ۱۵۰۰ بیشترین میزان کاهش در COD روی می‌دهد. شکل ۹ تغییرات COD نهایی را در برابر MLSS نشان می‌دهد. از شکل‌های ۸ و ۹ می‌توان دریافت که مقدار بهینه فاکتور MLSS، ۱۵۰۰ است چرا که در این مقدار بیشترین کاهش در COD دیده می‌شود.

۳-۴ بررسی کارایی تصفیه‌های شیمیایی و زیستی

جدول ۵ کارایی سیستم‌های انعقاد، لخته‌سازی و لجن فعال را نشان می‌دهد.

جدول ۵: بررسی کارایی تصفیه‌های شیمیایی و زیستی

پارامتر	واحد	پیش از تصفیه	پس از تصفیه	راندمان حذف (%)
کدورت	NTU	۱۱۲۶	۲۴	۹۸
TS	mg/L	۱۴۷۸	۴۳	۹۷
COD	mgO ₂ /L	۱۷۴۵	۳۷	۹۸
BOD ₅	mgO ₂ /L	۸۶۲	۱۸	۹۸
چربی و روغن	mg/L	۱۳۵۲	۷	۹۹
فسفات	mg/L	۸	۵	۳۷
نیترات	mg/L	۱۲	۹	۲۵
آهن	mg/L	۸۴	۵۱	۳۹
روی	mg/L	۲۳	۱۶	۳۰
نیکل	mg/L	۳	۲	۳۳

۳۳	۱۸	۲۷	mg/L	سرب
۳۳	۰/۸	۱/۲	mg/L	کرم
۳۷	۵۶	۸۹	mg/L	کلسیم
۵۵	۰/۸	۱/۸	mg/L	فنول

از این جدول مشخص می‌گردد که این سیستم‌ها قادر هستند ۹۸٪ از کدورت، ۹۷٪ از TS، ۹۸٪ از COD، ۹۸٪ از BOD₅، ۹۹٪ از چربی و روغن، ۲۵٪ از نیترات و ۳۷٪ از فسفات را حذف نمایند. تمامی این پارامترها در محدوده استانداردها می‌باشند؛ پس روش‌های تصفیه در کاهش آلاینده‌های موجود در لجن مخزن بنزین بسیار کارا هستند. همان‌طور که از جدول مشخص است روش‌های تصفیه مورد استفاده توانسته‌اند فنول را در محدوده استاندارد قرار دهد همچنین با کاربرد این روش‌ها میزان فلزات کاهش یافته است. با این وجود در این میان تنها میزان نیکل و کلسیم در محدوده استانداردها قرار گرفته‌اند. بدین منظور نیاز است برای حذف بیشتر سایر فلزات از روش‌های تصفیه تکمیلی استفاده نمود. برای حذف آهن از نمونه می‌توان از روش‌های هوادهی ته‌نشینی و فیلتر نمودن، تنظیم pH و اکسیداسیون بوسیله کلر و یا ازن استفاده کرد. روی را با استفاده از رسوب‌دهی با آهک یا سود و همچنین روش اسمز معکوس می‌توان تصفیه نمود. سرب را معمولاً از طریق ترسیب به صورت کربنات یا هیدروکسید از پساب جدا می‌کنند.

۴- نتیجه گیری و پیشنهادات

یکی از مسائل موجود در تمامی صنایع نفت شامل پالایشگاه‌ها، پتروشیمی، مراکز استخراج و حمل و پابانه‌ها، مشکل وجود لجن‌های حاوی فلزات سنگین و ترکیبات نفتی در مراحل مختلف فرایند است که آن را به یک معضل جدی زیست محیطی تبدیل کرده است. بدین جهت این پروژه به منظور برطرف نمودن این نقیصه با همکاری شرکت ملی پخش فراورده‌های نفتی انجام گردید.

نتایج حاصل از این پروژه نشان داد که لجن مخزن بنزین حاوی مقادیر بالای چربی و روغن، جامدات و فلزات سنگین می‌باشد. راه‌سازی این لجن بدون اعمال روش‌های تصفیه می‌تواند تهدیدکننده سلامت عمومی بوده و همچنین به‌عنوان یک منبع آلوده‌کننده محیط زیست مطرح گردد.

در این پروژه با استفاده از روش‌های انعقاد، لخته‌سازی و لجن فعال می‌توان ۹۸٪ از کدورت، ۹۷٪ از TS، ۹۸٪ از COD، ۹۸٪ از BOD₅، ۹۹٪ از چربی و روغن، ۲۵٪ از نیترات و ۳۷٪ از فسفات را حذف نموده و در محدوده قابل قبول استانداردهای موجود قرار داد. همچنین این روش‌ها قادرند میزان فنول را در محدوده قابل قبول استاندارد حذف کنند. علاوه بر آن روش‌های تصفیه مورد استفاده می‌توانند فلزات را کاهش دهند. با این وجود تنها میزان نیکل و کلسیم در محدوده استاندارد قرار می‌گیرند. از این‌رو جهت حذف بیشتر فلزات نیاز است از روش‌های تصفیه خاص هر یک از آنها بهره جست.

در کل می‌توان گفت روش‌های اعمال شده در این پروژه، بار آلودگی لجن بنزین را کاهش داده و در محدوده قابل پذیرش استانداردها قرار می‌دهد. بنابراین با اعمال این روش‌ها اهداف این پروژه محقق گردیده‌اند. انتخاب این روش‌ها با در نظر گرفتن پارامترهایی مانند مسائل اقتصادی، زمان، فضای مورد نیاز، کارایی، قابلیت اجرا و ملاحظات زیست محیطی صورت گرفته است.

از آب تصفیه شده لجن می‌توان برای آبیاری فضای سبز استفاده نمود همچنین با استفاده مجدد این پساب در صنایع پتروشیمی و پالایشگاه می‌توان به حفظ منابع آبی کمک نمود.

بقایای فراورده‌های نفتی موجود در لجن را با استفاده از جداکننده‌ها می‌توان احیا نمود و آن را به چرخه تولید بازگرداند. می‌توان برخی از فلزات موجود در لجن را که در صنعت پر کاربرد هستند احیا نموده و مورد استفاده قرارداد. بدین ترتیب از هدرروی آنها جلوگیری نمود.

از لجن باقیمانده در انتهای تصفیه با کنترل نشت مواد آلاینده آن می‌توان برای زیرسازی جاده‌ها استفاده نمود.

تشکر و قدردانی

از دانشگاه صنعتی اصفهان و شرکت پخش فراورده‌های نفتی که حمایت مالی این پروژه را تقبل نمودند صمیمانه قدردانی می‌نمایم.

مراجع

- [1] Ahmadun, F.R., Pendashteh, A., 2009, "Review of technologies for oil and produced water", *J.Hazrd. Mater.*, 170 , 530-551.
- [2] Zhou, F.S., Zhao, M.F., Ni, W.X., Dang, Y.S., Pu, C.S., Lu, F.J., 2000, "Inorganic polymeric flocculent FMA for purifying oilfield produced water: preparation and uses", *Oilfield Chem.* 17, 256-259.
- [3] Frankiewicz, T.C., Gerlach J., 2000, "Removal of hydrocarbons, mercury and arsenic from oil-field produced water", *US Patent No. 6,117-333*Inbook, A., ed., 1991. *Book title*, 1st ed., Vol. 2 of Series Title. Publisher Name, Publisher address, Chap. 1, pp. 1- 3. See also URL <http://www.abc.edu>.
- [4] Yang, Z.G., Zhang, N.S., 2005, "Treatment of produced wastewater by flocculation settlement-Fenton oxidation-adsorption method", *J. Xi'an Shiyu Univ. Nat.Sci. Ed.* 20 , 50-53. Inproceedings, A., 1991. "Article title". In Proceedings Title, A. Editor and B. Editor, eds., Vol. 1 of *Series name*, Organization Name, Publisher Name, pp. 1-3. Paper number 1234.
- [5] Tellez, G.T., Nirmalakhandan, N., Gardea, J.L. 2002, "Torresdey, Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water", *Adv. Environ. Res.* 6 , 455-470. Masterthesis, A., 2003. "Thesis Title". MS Thesis, University of Higher Education, Cambridge, MA, May. See also URL <http://www.abc.edu>.
- [6] Palmer, L.L., Beyer, A.H., Stock, J., 1991, "Biological oxidation of dissolved compounds in oil field produced water by a field pilot biodisk", *J. Petrol. Technol.* 8308-PA, 1136-1140. PhD thesis, A., 2003. "Thesis Title". PhD Thesis, University of Higher Education, Cambridge, MA, May. See also URL <http://www.abc.edu>.
- [7] Li, Q., Kang, C., Zhang, C., 2005, "Waste water produced from an oilfield and continuous treatment with an oil-degrading bacterium", *Process Biochem.* 40 ,873-877.
- [8] Zhao, X., Wang, Y., Ye Z., Borthwick, A.G.L., Ni J., 2006, "Oil field wastewater treatment in biological aerated filter by immobilized microorganisms", *Process Biochem.* 41 , 1475-1483.
- [9] Asia, I.O., Enweani, I.B., Eguavo, O.I., 2006 "Characterization and treatment of sludge from the petroleum industry", *J.Biotechnology*, 5, 461-466.
- [10] Qiao, X., Zhang, Z., Yu, J., Ye, X., 2008, "Performance characteristics of a hybrid membrane pilot-scale plant for oilfield produced wastewater", *Desalination* 225, 113-122.
- [11] APHA (2006). Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22th Edition. American Public Health Association, Washington D.C.
- [۱۲] قلی‌کندی، گ. ب.، ۱۳۸۸، *طراحی تصفیه‌خانه فاضلاب*، انتشارات نوپردازان، ۴۳۵-۴۶۰.
- [۱۳] علی‌پور، و.، *تصفیه آب*، ۱۳۸۱، انتشارات دانش‌نما، ترجمه، ۵۷-۶۳.
- [۱۴] نوریمند، ک.، ۱۳۸۰، *فرایند لجن‌فعال*، انتشارات آمه، ۱۵-۲۳.
- [۱۵] سازمان حفاظت محیط زیست، کیوانی، ن.، ۱۳۸۲، *ضوابط و استانداردهای زیست محیطی*، انتشارات دایره سبز، ۴۷-۵۲.
- [۱۶] کوچک‌زاد، م.ت.، ۱۳۸۴، *صنعت نفت و محیط زیست*، انتشارات کوثر، ۱۷۰-۱۷۵.
- [۱۷] ادریسی، م.، ۱۳۸۴، *اصول حفاظت محیط زیست*، انتشارات دانش پویان جوان، ۱۲۸-۱۵۵.