

کاربرد غشای اسمز معکوس در تصفیه پساب صنایع پالایشگاهی

پیمان قدک^{۱*}، غلامرضا اسدا... فردی^۲، سید احمد میرباقری^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی عمران محیط زیست، دانشگاه خوارزمی

۲- دانشیار، گروه عمران دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه خوارزمی

۳- استاد، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

p_gdk@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۵/۲۸

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۰/۲۷

چکیده- فرآیندهای تولید نفت و گاز منجر به تولید حجم وسیعی از پساب می‌شود. حجم وسیع پساب تولیدی این صنایع در کشورهای نفت‌خیز که عمدتاً کشورهای خشک است باعث شده آنها تمرکز خود را روی یافتن روش‌های موثر و به صرفه برای بازیافت آن به عنوان مکمل منابع آب شیرین قرار دهند. پساب تولیدی این فرآیندها شامل ترکیبات آلی و معدنی متنوعی است که فلزات سنگین یکی از مهمترین این آلاینده‌های محسوب می‌شود. از این جمله فلز جیوه است که به شکل گسترده در صنایع نفتی از جمله پالایشگاه‌ها و صنایع پتروشیمی به منابع آبی زیرزمینی و در یاها تخلیه می‌شود. در این پژوهش با مطالعه موردی روی پساب یکی از پالایشگاه‌های گازی کشور، عملکرد سیستم غشایی اسمز معکوس تحت شرایط مختلف بهره‌برداری بررسی شد. بدین منظور تاثیر متغیرهای فشار (۵، ۷ و ۹ بار)، متغیرهای pH (۳، ۶، ۹ و ۱۱) و تغییرات غلظت فلز جیوه (۱، ۲، ۴، ۸ و ۱۶ میلی‌گرم در لیتر) بر راندمان حذف سیستم بررسی شد و از میان این متغیرها در هر یک از مراحل فوق با توجه به راندمان حذف جیوه، و همچنین پارامترهای دبی، COD، TDS، EC و کدورت شرایط عملکردی بهینه به دست آمد. بر پایه نتایج به دست آمده، عملکرد غشای اسمز معکوس در فشار ۷ بار و همچنین در pH برابر ۹ از منظر کیفیت آب خروجی و همچنین مزایای اقتصادی سیستم بهینه بود. در این شرایط راندمان حذف برای جیوه برابر ۹۷/۵۰٪، برای COD برابر ۹۹/۷۵٪ و میزان راندمان حذف TDS نیز برابر ۹۳/۲۹٪ ثبت شد. در مرحله آخر عملکرد غشای اسمز معکوس در مواجهه با شوک‌های احتمالی و همچنین غلظت‌های بالای جیوه بررسی شد، که نتایج نشان دهنده کاهش چشمگیر راندمان حذف در غلظت‌های بالا و غیر متعارف جیوه ورودی به سیستم است.

واژگان کلیدی: جیوه، پساب نفتی، فیلتراسیون غشایی، اسمز معکوس.

۱- مقدمه

از طریق پساب این صنایع وارد آب دریا می‌شود [۱]. برای نمونه فلز سمی و خطرناک جیوه که به طور طبیعی در ترکیبات نفت و گاز استحصالی وجود دارد و لازم است تا حد امکان میزان آن را در پساب خروجی این صنایع کاهش داد. در واحدهای پالایشگاهی به همراه پساب واحدهای

با توجه به قرارگیری عمده صنایع پالایشگاهی و پتروشیمی در کنار منابع آبی به ویژه دریاها، فلزات سنگین متعددی که عمدتاً عناصری مثل سیلیس، آهن، جیوه، آلومینیوم، کلسیم، منیزیم، نیکل و سدیم را شامل می‌شود؛

عملیاتی مختلف، مقدار قابل توجهی جیوه وارد محیط می‌شود و از آنجایی که فلز جیوه قابل تجزیه به وسیله‌ی موجودات زنده نیست و تمایل به تجمع در ارگانسیم‌های موجودات زنده را دارد باید بتوان با استفاده از روش‌های ممکن آن را تحت کنترل قرار داد [۲]. روش‌های مختلفی برای تصفیه فلزات سنگین ابداع شده است که از آن جمله می‌توان به ته‌نشینی شیمیایی، الکترولیتی، اسمز معکوس، الکتروفلوئاسیون، جذب سطحی روی کربن فعال، استفاده از مبادله کنندگان آلی، کاربرد ژئولیت ساخته شده از خاکستر و استفاده از راکتور SBR اشاره کرد. هر کدام از روش‌های بالا دارای مزایا و معایب خاص خود است. استفاده از غشای اسمز معکوس یک روش دیگر برای حذف این فلزات است به گونه‌ای که در صورت نیاز امکان بازیافت این عناصر نیز میسر است [۳]. همچنین در این روش عمل حذف کاتیون‌های فلزی تا حد مجاز صورت می‌گیرد و علاوه بر این باعث کاهش چشمگیر در حجم پساب شده و آب بازیافتی نیز بیشتر قابل استفاده در صنایع است [۳]. در این پژوهش با توجه به موارد گفته شده، به بررسی عملکرد غشای اسمز معکوس در حذف این عنصر پرداخته شده است.

عملیاتی مختلف، مقدار قابل توجهی جیوه وارد محیط می‌شود و از آنجایی که فلز جیوه قابل تجزیه به وسیله‌ی موجودات زنده نیست و تمایل به تجمع در ارگانسیم‌های موجودات زنده را دارد باید بتوان با استفاده از روش‌های ممکن آن را تحت کنترل قرار داد [۲]. روش‌های مختلفی برای تصفیه فلزات سنگین ابداع شده است که از آن جمله می‌توان به ته‌نشینی شیمیایی، الکترولیتی، اسمز معکوس، الکتروفلوئاسیون، جذب سطحی روی کربن فعال، استفاده از مبادله کنندگان آلی، کاربرد ژئولیت ساخته شده از خاکستر و استفاده از راکتور SBR اشاره کرد. هر کدام از روش‌های بالا دارای مزایا و معایب خاص خود است. استفاده از غشای اسمز معکوس یک روش دیگر برای حذف این فلزات است به گونه‌ای که در صورت نیاز امکان بازیافت این عناصر نیز میسر است [۳]. همچنین در این روش عمل حذف کاتیون‌های فلزی تا حد مجاز صورت می‌گیرد و علاوه بر این باعث کاهش چشمگیر در حجم پساب شده و آب بازیافتی نیز بیشتر قابل استفاده در صنایع است [۳]. در این پژوهش با توجه به موارد گفته شده، به بررسی عملکرد غشای اسمز معکوس در حذف این عنصر پرداخته شده است.

جدول (۱) مروری بر پژوهش در مورد سیستم‌های غشایی

Tu (NTU)	EC (μmohs/cm)	TDS (mg/l)	پارامتر	کیهان نژاد [۷] (۱۳۸۵)
٪۴۷/۷	٪۸۷	٪۸۶/۵	درصد حذف RO	
راندمان حذف NF	راندمان حذف RO		پارامتر	Assadollah fardi [۸] (2013)
٪۸۶/۹۵	٪۹۴/۱۲	(mg/lit) TDS		
UF + RO	انعقاد + انعقاد + RO		پارامتر	Bohdziewicz [۶] et al. (2003)
٪۹۹/۸	٪۸۴	٪۹۹/۹	درصد حذف COD	
راندمان حذف (NF)	راندمان حذف (RO)		پارامتر	Coskun et al [۹] (2010)
٪۷۹	٪۹۶		COD	
TU (NTU)	COD (mg/l)		پارامتر	Chen and [۱۰] Chen (2004)
٪۹۲	٪۹۷		راندمان حذف RO	
TDS (mg/l)	COD (mg/l)		پارامتر	Chaudhani and Murthy (2010) [۱۱]
٪۹۲	٪۸۸/۶		راندمان حذف RO	
TDS (mg/l)	COD (mg/l)		پارامتر	Schoeman and [۴] Steyn (1996)
٪۹۵	٪۸۰		راندمان حذف RO	

در جدول (۱) خلاصه از کارهای انجام شده با استفاده از غشا مشاهده می‌شود.

در سال ۲۰۰۲ Bohdziewicz و همکاران به بررسی راندمان تصفیه پساب صنایع گوشت با استفاده از سیستم‌های غشایی اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس پرداختند. در این پژوهش آنها با ترکیب انعقاد سازی و اولترافیلتراسیون توانستند به راندمان حذف ٪۸۴ برای COD، ٪۸۱ برای BOD برسند [۶].

۲- مروری بر پژوهش‌های پیشین

پژوهش در زمینه سیستم‌های غشایی و ارائه راهکار در زمینه بهینه‌سازی شرایط بهره‌برداری آنها در سال‌های اخیر روندی رو به رشد داشته است. در سال ۱۹۹۶، Schoeman و همکاران اقدام به تصفیه پساب کارخانه فولاد با روش اسمز معکوس کردند. نتایج غالباً درصد‌های حذف بالای ٪۹۰ را برای فلزات و راندمان‌های ٪۸۰ و ٪۹۵ را برای حذف پارامترهای COD و TDS نشان دادند [۴]. در سال ۲۰۰۸ Bessbousse و همکاران با استفاده از غشای حاوی

۳- اهداف پژوهش

دست آمد. در مرحله بعد در فشار بهینه‌ای که از مرحله قبل به دست آمد، عملکرد سیستم در pHهای ۳، ۶، ۹ و ۱۱ بررسی شد تا pH بهینه نیز در این مرحله معین شود. برای تنظیم pH ابتدا نمونه پساب ساخته شده و متناسب با pH مورد نظر مقدار اسید هیدروکلریک ۳۰٪ و یا محلول سود سوزآور به آن اضافه شد، تا محلول نمونه به میزان pH مد نظر در هر مرحله برسد. سپس در آخرین مرحله در فشار و pH بهینه که از مراحل قبل به دست آمد، غلظت جیوه به عنوان پارامتر اصلی آزمایش افزایش داده شد (۱، ۲، ۴، ۸ و ۱۶ میلی‌گرم در لیتر) تا تأثیر این افزایش غلظت و همچنین شوک‌های احتمالی به سامانه بر میزان راندمان حذف سنجیده شود.

هدف کلی طرح، بررسی میزان کارایی غشای اسمز معکوس (Reverse Osmosis) در تصفیه پساب صنایع پالایشگاهی است. اهداف جزئی طرح شامل سنجش پارامترهای غلظت جیوه، COD، TDS، هدایت الکتریکی و کدورت، قبل از تصفیه و بعد از هر یک از مراحل تصفیه، محاسبه راندمان حذف پارامترهای غلظت جیوه، COD، TDS، هدایت الکتریکی و کدورت در کلیه مراحل تصفیه، تعیین تأثیر پارامترهای غلظت جیوه، فشار و تغییرات pH بر کارایی سیستم اسمز معکوس در حذف جیوه، COD، TDS و همچنین ارزیابی میزان شوک پذیری سامانه نسبت به غلظت ورودی جیوه است.

۴-۱- ساخت مصنوعی پساب پالایشگاه

به شکل کلی از مسیره‌های متعددی پساب واحدهای مختلف پالایشگاه جمع‌آوری شده و به سیستم تصفیه مرکزی مجتمع انتقال داده می‌شود. فرآیند تصفیه پساب مجتمع، فرآیند تصفیه متعارف بیولوژیک است و عملیات جداگانه‌ای برای حذف فلزات سنگین صورت نمی‌گیرد [۱۲]. در این واحد بسیاری از آلاینده‌ها شامل روغن‌ها و هیدروکربن‌ها از پساب حذف می‌شود، پس می‌توان از سیستم غشایی به عنوان سیستم تصفیه ثانویه برای حذف جیوه و سایر فلزات سنگین باقیمانده استفاده کرد [۱۲]. در این پژوهش برای ساخت مصنوعی پساب (مطالعه موردی یکی از پالایشگاه‌های گازی کشور) از آنالیز ارائه شده به وسیله واحد HSE پالایشگاه مورد نظر که از نمونه پساب خروجی واحد تصفیه خانه پساب مجتمع تهیه شده بود استفاده شد. آنالیز گفته شده در جدول (۲) ارائه شده است. از اضافه کردن همه ترکیبات به دلیل بی اثر بودن غلظت آنها چشم‌پوشی شد پس این موارد در جدول

۴- مواد و روش‌ها

روش انجام پژوهش در این پژوهش، مبتنی بر نتایج حاصل از آزمایش‌های تجربی با به کارگیری یک سیستم پایلوت اسمز معکوس و تحلیل نتایج به دست آمده به کمک مطالعات تجربی و تحلیلی بوده است. به این منظور، با انجام آزمایش‌های متعدد و با در نظر گرفتن متغیرهای مستقل و وابسته، تحت شرایط ورودی و خروجی مختلف، تغییرات آلاینده‌های پساب مورد بررسی قرار گرفت و در پایان با تغییرات در پارامترهای موثر در عملکرد سیستم غشایی RO برای حذف فلز جیوه، COD، TDS، EC و کدورت، روش بهینه بهره‌برداری سیستم انتخاب شد. متغیرهای این مطالعه شامل تغییرات فشار اعمالی به جریان ورودی، pH و غلظت جیوه در نمونه پساب ورودی بوده است. به این منظور پس از ساختن پساب مصنوعی با اضافه کردن مواد اصلی و موثر در کارایی سیستم و با توجه به حذف بیشتر مواد در پیش تصفیه، ابتدا در pH ثابت (۸)، فشار بهینه از میان فشارهای (۵، ۷ و ۹) بار برای سیستم به

(۲) با عبارت "Exclude" مشخص شده‌اند.

غلظت‌های مطلوب طبق جدول (۲) به آب اضافه شد تا پساب گفته شده به دست آید. ترکیب پساب مصنوعی از مواد جدول (۳) تشکیل شده است.

۴-۲- روش‌های اندازه‌گیری

در مرحله بعد پارامترهای EC، TDS، با استفاده از دستگاه TDS سنج MARTINI instrument مدل Mi30، ساخت کشور ایتالیا، کدورت با استفاده از دستگاه کدورت سنج Lovibond از مدل PC CHECKIT، ساخت کشور مجارستان و pH با استفاده از دستگاه WTW SERIES مدل pH 730 ساخت آلمان در پساب خام اندازه‌گیری شد. برای اضافه کردن یون جیوه از ترکیب نیترات جیوه استفاده شد به این منظور به ازای هر میلی‌گرم جیوه لازم، ۱/۶۲ گرم نمک نیترات جیوه به نمونه اضافه شد. پس از این مرحله، در مراحل مختلف آزمایش تجربی با به کارگیری غشای اسمز معکوس، دوباره پارامترهای COD به وسیله اسپیکرو فتومتر مدل PC Spectro Lovibond، ساخت کشور آلمان طبق استاندارد (5220D) و EC، TDS، کدورت و غلظت جیوه با استفاده از مدل UNICAM 919 ساخت کشور انگلستان با دقت یک میکروگرم طبق استاندارد (3112B) به کمک دستگاه جذب اتمی متعلق به دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران در پساب تصفیه شده اندازه‌گیری شد تا راندمان حذف به دست آید [۱۳]. به این منظور پس از هر بار نمونه‌گیری، نمونه‌ها بلافاصله در ظروف شیشه‌ای تیره رنگ آزمایشگاهی و در دمای پایین حدود ۴ درجه سانتی‌گراد به محل آزمایشگاه حمل شده و آزمایش شد [۱۴].

سنجش میزان COD موجود در نمونه همان‌گونه که قبلاً بیان شد با استفاده از دستگاه اسپیکروفتومتر طبق استاندارد (5220D) انجام شد. این پارامتر از طریق اکسیداسیون پساب به وسیله محلول اسیدی دی کرومات که تقریباً تمام مواد

جدول (۲) مشخصات پساب مصنوعی

پارامتر	ترکیب	واحد	مقدار در نمونه
pH	-	-	۸
دما	-	°C	۲۵
BOD ₅	قند و شکر		۱۳۰
COD	قند و شکر + نمک‌های فلزی + نشاسته		۲۷۰
TSS	رس بنتونیت		۳۴۰
کلر آزاد	-		
سولفید	-		
چربی و روغن	-		
کروم	-		
سرب	-		
مس	-		
نیکل	-		
روی	-		
آهن	-		
جیوه	نیترات جیوه		۳،۲۴
نیتروژن کل	نیترات آمونیوم		۵
باريوم	-		

جدول (۳) مشخصات مواد تشکیل دهنده پساب مصنوعی

پارامتر	ترکیب مورد استفاده	فرمول شیمیایی مواد
	شکر و مواد قندی	C ₆ H ₁₂ O ₆
	نشاسته	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n
جیوه (Hg)	نیترات جیوه	Hg(NO ₃) ₂
TSS	رس بنتونیت	Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·H ₂ O
تنظیم pH	اسید کلریدریک ۳۰٪	HCl
آمونیم (NH ₄ -N)	نیترات آمونیوم	NH ₄ NO ₃
تنظیم pH	هیدروکسید سدیم	NaOH

برای ساخت نمونه مصنوعی در حجم کافی برای آزمایش‌ها، با توجه به آنالیز موجود مواد مورد نظر با

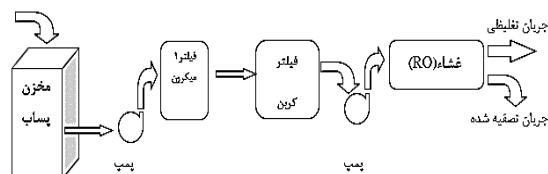
کارتريج کربن فعال (GAC) برای حذف کلر آزاد احتمالی شده و پس از آن وارد پمپ فشار بالا می‌شود و فشار آن به فشار عملیاتی مورد نظر می‌رسد. مشخصات تجهیزات به کار رفته در پایلوت در جدول شماره (۴) آورده شده است.

جدول (۴) مشخصات تجهیزات به کار رفته در پایلوت

مدل	تجهیزات
FilmTec مدل BW30-4040 ساخت آمریکا	غشای RO Polyamide Thin Film Composite
Calpeda مدل TP-100E ساخت ایتالیا	پمپ فشار قوی
Pentax- CM-100 ساخت ایتالیا	پمپ بوستر
GAC-20BB	کارتريج کربن فعال
PP SEDIMENT FILTER -1 Micron	کارتريج میکروفیلتراسیون
Pentax- PR-25 ساخت ایتالیا	فشار سنج
Magin up - TDS-230 ساخت آمریکا	سنج TDS
LZM10G ساخت چین	دبی سنج

برای اجتناب از گرفتگی، بعد از هر آزمایش، غشاء با آب شهر به مدت ۴۵ دقیقه در یک چرخه بسته شستشو شد. گرفتگی غشاء باعث کاهش شار جریان تراویده و در نتیجه کاهش راندمان غشاء به سبب افزایش فشار لازم برای ثابت ماندن شار می‌شود. در صورت مواجه شدن با کاهش غیر منتظره و بیش از ۱۰ درصدی شار تراویده غشاء و یا نیاز به افزایش ۱۰ درصدی فشار عملیاتی مورد نیاز برای ثابت نگه داشتن شار، سیستم غشایی باید به شکل کامل تحت شستشوی شیمیایی قرار گیرد که در تمام مراحل آزمایش‌های این پژوهش، با توجه به ثابت بودن دبی تصفیه شده مشکل گرفتگی مشاهده نشد. شکل (۲) الگوی جریان در پایلوت را نشان می‌دهد.

جریان ورودی



شکل (۲) الگوی جریان در پایلوت

آلی موجود در پساب را به آب و دی اکسید کربن اکسیده می‌کند صورت می‌گیرد.

در این روش، اکسیداسیون با افزودن حجم مشخصی از نمونه به واکنش گر COD، به مدت ۲ ساعت با یک اکسید کننده قوی $K_2Cr_2O_7$ در محیط اسید سولفوریک در دمای $150^\circ C$ درجه سانتی‌گراد صورت گرفت. در پایان پس از سرد شدن تا دمای محیط و ته نشینی رسوبات، میزان COD هر نمونه مستقیماً به وسیله اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد [۱۳].

۳-۴- پایلوت و غشای اسمز معکوس

برای انجام این پژوهش و انجام آزمایش‌ها از سامانه پایلوت غشا اسمز معکوس مستقر در آزمایشگاه محیط زیست دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، دانشکده مهندسی عمران استفاده شد. نمایی از پایلوت یاد شده در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل (۱) نمای پایلوت

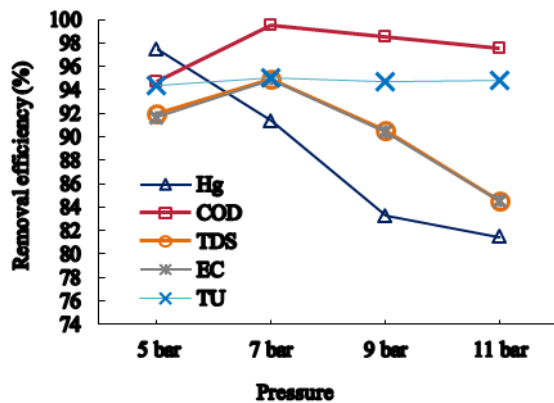
پساب مورد آزمایش از یک مخزن ذخیره به حجم ۱۰۰ لیتر تامین می‌شود که پس از عبور از یک فیلتر ۱ میکرونی (MF Filter) برای حذف تمامی جامدات معلق (TSS) وارد

تغلیظی (Concentrate) و تصفیه شده (Permeate) اندازه‌گیری شد. در پایان هر آزمایش پارامترهای TDS، EC، کدورت، COD و غلظت جیوه (C_{Hg}) اندازه‌گیری شد که این مقادیر در جدول (۶) قابل مشاهده است.

جدول (۶) مقادیر راندمان حذف در pH ثابت و فشارهای مختلف

C_{Hg} ($\mu\text{g/lit}$)	COD (mg/l)	Turbidity (NTU)	EC ($\mu\text{s/Cm}$)	TDS (mg/l)	غلظت‌های ورودی
۲۰۰۰	۴۰۰	۱۱۵/۰۴	۴۳۰	۲۱۵	
۵۱	۲۱	۶/۴۱	۳۵/۸۱	۱۷/۳۱	فشار ۵ بار
۱۷۳	۲	۵/۷۲	۲۱/۹۷	۱۰/۹۷	فشار ۷ بار
۳۳۵	۶	۶/۱۰	۴۱/۱۲	۲۰/۳۳	فشار ۹ بار
۳۷۱	۱۰	۵/۹۲	۶۶/۷۱	۳۳/۲۲	فشار ۱۱ بار

در مرحله بعد مقادیر راندمان حذف، برای TDS، COD، EC، کدورت (Tu) و غلظت جیوه (CHg) محاسبه شد. شکل (۳) نمودار تغییرات راندمان‌های حذف پارامترهای C_{Hg} ، TDS، EC و کدورت (Tu) را در pH ثابت برابر ۸ و فشارهای مختلف را نشان می‌دهد.



شکل (۳) تغییرات راندمان حذف در pH ثابت برابر ۸ و فشارهای مختلف

همان‌گونه که در شکل (۳) مشاهده می‌شود با افزایش فشار اعمال شده به سیستم راندمان حذف جیوه کاهش می‌یابد.

غشاهای مورد استفاده در این پژوهش ساخت شرکت FilmTec از جنس پلی آمیدی (Thin Film Composite) با مدول مارپیچی و محصول کشور آمریکا بوده است. طول غشا ۴۰ اینچ (معادل ۱/۰۱۶ متر) و قطر آن ۳/۹ اینچ (معادل ۹۹ میلی‌متر) است. غشاها دارای انواع مختلفی است که هر کدام کاربرد متفاوتی دارند و به منظور دستیابی به میزان حذف مورد نظر، از انواع مختلف آن استفاده می‌شود. مشخصات فنی غشا در جدول (۵) آمده است.

جدول (۵) مشخصات غشای RO

RO	نوع غشا
BW 30-4040	مدل
	جنس
پلی آمیدی	
۴۱	سطح فعال (m^2)
10^{-9}	قطر منافذ (mm)
۴۱	حداکثر فشار قابل تحمل (بار)
۴۵	حداکثر دمای قابل تحمل (سانتیگراد)
۲-۱۱	محدوده تحمل pH
۰/۱	حداکثر تحمل کلر آزاد (ppm)

۵- نتایج و بحث

در این پژوهش در تمام آزمایش‌ها پارامتر زمان و سایر شرایط یکسان در نظر گرفته شد و تمامی پارامترها در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شده و راهبری سیستم با عبور ۱۰۰ لیتر پساب مصنوعی ساخته شده، تحت عنوان خوراک (Feed) از سیستم صورت گرفت.

۵-۱ تأثیر فشار بر راندمان حذف پارامترهای پساب

در این مرحله ابتدا پساب در pH طبیعی خود (pH=8) ساخته شد و پارامترهای C_{Hg} ، TDS، EC و کدورت (Tu) آن اندازه‌گیری و ثبت شد. سپس فشارهای ۵، ۷ و ۹ بار به طور جداگانه به سیستم اعمال شد و در هر فشار میزان دبی

وقوع این پدیده را با توجه به افزایش دبی تصفیه شده تحت تاثیر افزایش فشار و در نتیجه عبور بیشتر یون‌های جیوه از منافذ غشا در فشارهای بالاتر می‌توان توجیه کرد. مطابق شکل (۳) راندمان حذف COD، TDS و EC با افزایش فشار تا ۷ بار افزایش یافته و از آن پس با افزایش فشار شاهد کاهش راندمان حذف است. در فشار ۷ بار راندمان حذف COD، TDS و EC به ترتیب برابر $94/89\%$ ، $99/50\%$ و $94/90\%$ است. در فشار ۷ بار بهترین راندمان حذف پارامترهای گفته شده ثبت شد. در مقادیر راندمان حذف کدورت (Tu) پساب در طول آزمایش تعیین فشار بهینه، تغییرات عمده ای مشاهده نشد که با توجه به پایین بودن مقادیر کدورت در پساب خوراک سیستم و همچنین حذف عمده آن در فیلتر کربن فعال قابل توجیه است. بر اساس نتایج به دست آمده مطابق شکل (۳)، با وجود فشار ۵ بار تا بیش از 97% راندمان حذف جیوه مشاهده می‌شود، اما با توجه به اینکه در فشارهای بالاتر دبی تصفیه شده به مراتب بیشتر است و اینکه راندمان حذف COD، EC و TDS به بیشینه مقدار خود می‌رسند، بنابراین فشار ۷ بار به عنوان فشار بهینه سیستم معرفی شد. مطابق شکل (۳) در فشار ۷ بار راندمان سیستم در حذف جیوه معادل $91/35\%$ به دست آمد. لازم به ذکر است که در این فشار نیز راندمان حذف جیوه در حد قابل قبول (بیش از 91%) ثبت شد.

۵-۲ تاثیر فشار بر دبی تصفیه شده، دبی تغلیظی، دبی کل و بازیافت آب

جدول (۷) تاثیر فشار بر دبی تصفیه شده، دبی تغلیظی، دبی کل (دبی ورودی که معادل مجموع دبی تصفیه شده و دبی تغلیظی است) و بازیافت آب خروجی در سیستم در pH ثابت برابر ۸ و فشارهای مختلف را نشان می‌دهد. میزان بازیافت آب برابر نسبت دبی تصفیه شده به دبی ورودی به

سیستم تعریف می‌شود [۱۵]. مطابق جدول (۷) با افزایش فشار اعمالی به سیستم و در نتیجه عبور مولکول‌ها از غشا، دبی تصفیه شده افزایش پیدا می‌کند. با توجه به نتایج قابل مشاهده از شکل (۳) و جدول (۷)، راندمان حذف جیوه در فشارهای ۵ بار و ۷ بار قابل قبول است، اما با در نظر گرفتن مقادیر بیشینه راندمان حذف پارامترهای TDS، COD و EC در فشار ۷ بار و همچنین افزایش قابل توجه دبی تصفیه شده سامانه از $3/15$ لیتر بر دقیقه به ۵ لیتر بر دقیقه در این محدوده فشار، پس این میزان فشار به عنوان فشار بهینه عملکرد سامانه ثبت شد. بیشتر بودن مقدار دبی تصفیه شده نمایانگر مزیت اقتصادی عملکرد سیستم در فشار ۷ بار است.

جدول (۷) تاثیر فشار بر دبی تصفیه شده، دبی تغلیظی، دبی کل و

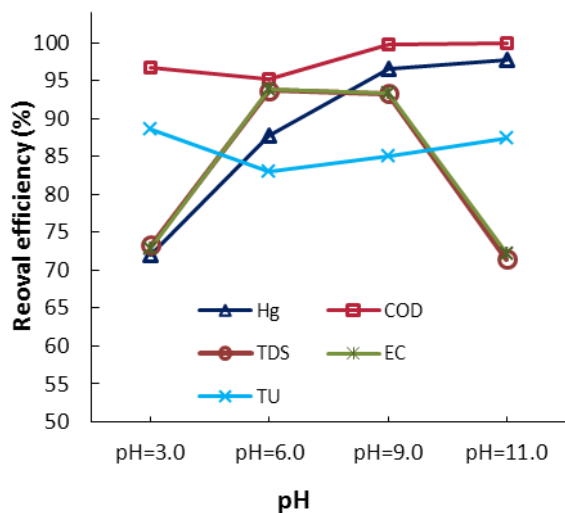
بازیافت آب خروجی در (pH=8) فشارهای مختلف

دبی تصفیه شده (L/min)	دبی تغلیظی (L/min)	دبی کل (L/min)	بازیافت آب (%)
۳/۱۵	۶	۹/۱۵	۳۴/۴۳
۵	۴/۶۱	۹/۶۱	۵۲/۰۳
۶	۰/۹۲	۶/۹۲	۸۶/۷۱

۵-۳ تاثیر تغییرات pH بر راندمان حذف پارامترهای پساب

به منظور یافتن pH بهینه، نمونه پساب در مقادیر مختلف pH (۳، ۶، ۹ و ۱۱) ساخته شده و پارامترهای COD، TDS، EC و کدورت (Tu) نمونه پساب خوراک سامانه اندازه‌گیری شد. سپس فشار بهینه (۷ بار) به سیستم اعمال شده و در پایان هر آزمایش پارامترهای TDS، COD، EC، کدورت (Tu) و غلظت جیوه (C_{Hg}) از جریان خروجی اندازه‌گیری شد. جدول (۸) مقادیر ورودی و خروجی هر یک از پارامترها در pHهای مختلف و فشار ثابت برابر با ۷ بار را نشان می‌دهد. همان گونه که از مقادیر مندرج در

عمده این پارامترها در فیلتر کربن فعال حذف می‌شود، افزایش مقادیر ورودی باعث عبور بیشتر ذرات از غشا شد، بنابراین راندمان حذف TDS و هدایت الکتریکی کاهش یافت. بنابر این pH برابر با ۹ به عنوان pH بهینه ثبت شد. در این مقدار pH راندمان حذف سیستم برای جیوه، مقدار قابل قبول ۹۶/۷۵٪ و برای COD برابر ۹۹/۷۵٪ به دست آمد. مقادیر یاد شده در شرایطی حاصل شد که سیستم معیارهای کارکرد پایدار غشا و همچنین دبی تصفیه شده مطلوب را نیز برآورده نمود. افزودن اسید یا باز به محلول پساب باعث افزایش مقادیر کدورت در ورودی سیستم شد. مطابق جدول (۷) مقادیر کدورت در خروجی سیستم تقریباً ثابت باقی ماند و طبق شکل (۴) راندمان حذف، تغییرات قابل توجهی نشان نداد که این موضوع با توجه به جذب عمده کدورت به وسیله فیلتر کربن فعال قابل توجیه است.



شکل (۴) تغییرات راندمان حذف در (P=7Bar) و pH های مختلف

۵-۴ تأثیر غلظت‌های بالای جیوه بر راندمان حذف پارامترهای پساب

در این بخش از آزمایش محدودده عملکرد قابل قبول سیستم

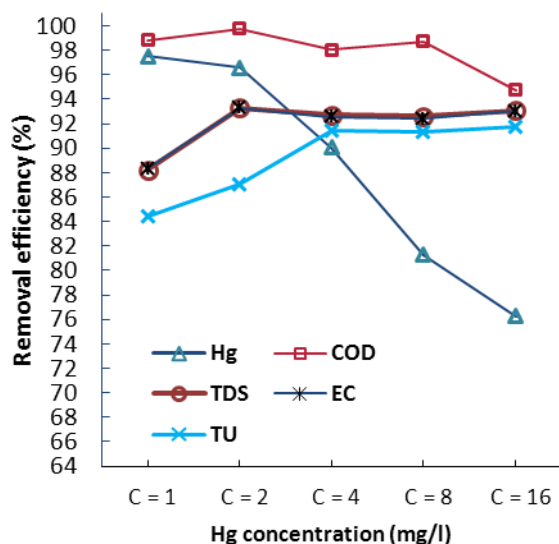
جدول (۸) مشخص است، با افزایش میزان pH که ناشی از افزایش میزان سود سوزآور در محلول است مقادیر TDS، EC و کدورت افزایش یافت و همچنین منجر به افزایش لخته سازی و افزایش راندمان حذف جیوه و COD شد. مطابق شکل (۴) با افزایش pH، در فشار بهینه برابر ۷ بار، راندمان حذف جیوه و COD به طور چشم‌گیری افزایش یافت به گونه‌ای که در pH برابر ۱۱، این مقدار برای جیوه به ۹۷/۸۲٪ و برای COD به ۱۰۰٪ رسید. این نتایج نشان دهنده عملکرد قابل قبول سیستم در فشار بهینه ۷ بار است. عملکرد غشا در pH های بالا، به ویژه در pH های بالای ۱۰، به دلیل تشکیل رسوب در منافذ غشا، بهتر است. در مقادیر pH بالاتر، به دلیل ایجاد رسوب‌های شدید در سطح غشا، گرفتگی زودتر صورت می‌گیرد، پس با وجود افزایش راندمان حذف، این میزان pH گزینه مطلوبی به عنوان pH بهینه نیست.

جدول (۸) مقادیر ورودی و خروجی هر یک از پارامترها در pH های مختلف و فشار ثابت برابر با ۷ بار

C _{Hg} (μg/lit)	COD (mg/l)	Turbidity (NTU)	EC (μs/cm)	TDS (mg/l)		
۲۰۰۰	۴۰۰	۵۵	۸۶۶/۵	۴۲۱	ورودی	pH=3
۷۶۰	۱۳	۶/۲۴	۲۳۵	۱۱۲/۲	خروجی	
۲۰۰۰	۴۰۰	۳۳/۳	۱۱۲۸	۵۴۸	ورودی	pH=6.0
۲۴۶	۱۹	۵/۶۳	۶۸/۵	۳۴/۳	خروجی	
۲۰۰۰	۴۰۰	۳۸/۸	۱۱۹۹	۶۰۱	ورودی	pH=9.0
۶۸	۱/۰۱	۵/۸۲	۸۰/۴۵	۴۰/۳۱	خروجی	
۲۰۰۰	۴۰۰	۴۷/۰	۱۵۵۹	۷۷۲	ورودی	pH=11.0
۴۴/۰	۰/۰	۵/۸۹	۴۳۳	۲۲۰	خروجی	

مطابق شکل (۴) مقادیر راندمان حذف TDS و EC تا محدوده pH برابر با ۹ افزایش یافته و به ترتیب به مقدار ۹۳/۲۹٪ و ۹۳/۳۰٪ رسید. از آن پس با افزایش pH، با توجه به افزایش مقادیر این پارامترها در خوراک سیستم و با توجه به اینکه

راندمان حذف جیوه برابر ۹۷/۵۰٪، COD برابر ۹۹/۷۵٪ و میزان راندمان حذف TDS نیز برابر ۹۳/۲۹٪ ثبت شد.



شکل (۵) نمودار تغییرات راندمان حذف سیستم در (P=7Bar, pH=9) و غلظت‌های مختلف جیوه

کاهش راندمان حذف سیستم‌های اسمز معکوس در اثر افزایش غلظت ورودی فلزات سنگین عموماً مشاهده می‌شود، در این آزمایش هدف ارزیابی مقدار حساسیت سیستم و همچنین محدوده عملکرد قابل اعتماد سیستم و میزان شوک پذیری سیستم بوده است. مطابق شکل (۵) راندمان حذف پارامتر COD با افزایش غلظت جیوه به طور نسبی کاهش یافت که با توجه به کاهش راندمان حذف جیوه و عبور نمک‌های آن از غشا و در نتیجه افزایش COD خروجی از غشا قابل توجیه است. میزان راندمان حذف سایر پارامترها به طور نسبی ثابت و در محدوده قابل قبول مشاهده شد.

مقایسه نتایج این مطالعه در مورد حذف COD و TDS با نتایج مطالعات کیهان نژاد (۱۳۸۵)، (Chen, T.K. (2004)، (Coskun et al. (2010)، (Chaudhari and Murthy (2010) و Asadollahfardi et al. (2013) نشان دهنده عملکرد قابل قبول و

و همچنین ارزیابی حساسیت سیستم به شوک‌های احتمالی مورد بررسی قرار گرفت. جدول (۹) مقادیر ورودی و خروجی هر یک از پارامترها در pH ثابت برابر ۹ و فشار ثابت ۷ بار و در غلظت‌های متغیر جیوه ورودی در محدوده ۱ میلی‌گرم بر لیتر تا ۱۶ میلی‌گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. مطابق جدول (۹) با افزایش میزان نمک نیترات جیوه در نمونه، میزان پارامترهای EC، TDS و کدورت ورودی سیستم افزایش یافت.

جدول (۹) مقادیر ورودی و خروجی هر یک از پارامترها در pH برابر ۹ و فشار ثابت ۷ بار در غلظت‌های مختلف جیوه ورودی

Turbidity (NTU)	EC (µs/Cm)	TDS (mg/l)	COD (mg/l)	C _{fig} (µg/lit)	غلظت جیوه ورودی (µg/lit)	غلظت جیوه خروجی (µg/lit)
۳۸/۸۰	۳۹۶	۱۹۹	۴۰۰	۱۰۰۰	ورودی	۱۰۰۰
۵/۸۲	۴۶/۲۰	۲۳/۴۰	۲۵/۰	۲۵/۰	خروجی	
۳۸/۸	۱۱۹۹	۶۰۱	۴۰۰	۲۰۰۰	ورودی	۲۰۰۰
۵/۸۲	۸۰/۴۵	۴۰/۳۱	۱/۰	۶۸/۰	خروجی	
۶۲/۰	۴۱۴	۲۰۸	۴۰۰	۴۰۰۰	ورودی	۴۰۰۰
۵/۳۱	۲۹/۵۰	۱۴/۴۴	۸/۰	۳۸۰	خروجی	
۶۲/۰	۴۳۵	۲۱۸	۴۰۰	۸۰۰۰	ورودی	۸۰۰۰
۵/۴۰	۳۰/۰	۱۴/۶۷	۵/۰	۱۵۰۰	خروجی	
۶۲/۰	۴۶۹	۲۳۵	۴۰۰	۱۶۰۰۰	ورودی	۱۶۰۰۰
۵/۱۰	۲۷/۵۰	۱۳/۸۰	۳۳/۰	۳۸۰۰	خروجی	

شکل (۵) تغییرات راندمان حذف سیستم در فشار ۷ بار و pH برابر ۹ و غلظت‌های مختلف جیوه را نشان می‌دهد. مطابق شکل (۵) با افزایش غلظت جیوه به طور کلی راندمان حذف سیستم کاهش یافت، این کاهش در راندمان حذف، در غلظت‌های بالاتر به شکل چشم‌گیری مشاهده شد و همچنین مقادیر راندمان حذف جیوه در محدوده غلظت‌های کمتر از ۴ میلی‌گرم بر لیتر که محدوده متعارف میزان غلظت جیوه ورودی در پساب صنایع پالایشگاهی و پتروشیمی است، قابل قبول است. در این محدوده غلظت،

راندمان حذف بالاتر این روش است.

۷- مراجع

- [1] Ahmadun, F.I.; Pendashteh, A.; Abdullah, L.C.; Biak, D.R.A.; Madaeni, S.S and Abidin, Z.Z.. "Review of technologies for oil and gas produced water treatment". *Journal of Hazardous Materials*; 170, 2009, 530-551
- [2] Saglam, A.; Yalcinakaya, Y; and Denizli, A. "Biosorption of mercury by carboxymethylcellulose and immobilized *Phanerochaete chrysosporium*" *Microchemical Journal*, 71, 2002, 73-81
- [۳] حسینی؛ شیما سادات؛ "تعیین روش بهینه در کاهش املاح محلول آب مورد استفاده در بویلرهای صنعت نفت با استفاده از سیستم‌های غشایی"؛ پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشکده عمران، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی. (۱۳۹۰).
- [4] Schoeman, A. and Steyn, P. "Treatment Using Reverse Osmosis of an Effluent from Stainless Steel Manufacture". *Water Research*, 92 (3), 1996, 1979-1984
- [5] Bessbousse, H., Rhlalou, T., Verchere, J.F. and Lebroun, L. "Sorption and filtration of Hg (II) ions from aqueous solutions with a membrane containing poly (ethyleneimine) as a complexing polymer". *Journal of membrane science*; 2008, 325, 997-1008
- [6] Bohdziewicz, J.; Sroka, E; Korus, I; "Application of Ultrafiltration and Reverse Osmosis to the Treatment of the Wastewater Produced by the Meat Industry". *Polish Journal of Environmental Studies*; 12(3), 2003, 269-247
- [۷] کیهان‌نژاد، م. (۱۳۸۵). "تصفیه پیشرفته پساب‌های شهری و صنعتی با هدف حذف فلزات سنگین به کمک صافی". پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشکده عمران، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی.
- [8] Asadollahfardi, G., Rezvani, A. and Moradinejad, S. (2013). "Pilot study and modeling for salinity reduction in drinking water in Berjand" *Journal of Water Supply Research and Technology—AQUA* 62(7): 487-492
- [9] Coskun, T., Debik, E. and Demir, N. M. (2010). "Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes". *Desalination* 259: 65-70

۶- نتیجه گیری

در این پژوهش با توجه به یافته‌های حاصل از مطالعه آزمایشگاهی و پایلوت در تصفیه پساب پالایشگاهی نتایج زیر به دست آمد.

- با افزایش فشار اعمال شده به سیستم راندمان حذف جیوه کاهش می‌یابد. بنابراین فشار ۷ بار به عنوان فشار بهینه سیستم معرفی شد.

- با افزایش فشار اعمالی به سیستم و در نتیجه افزایش فشار به سیال برای عبور مولکول‌ها از غشا، دبی تصفیه شده افزایش یافته و به تبع آن با توجه به کاهش چشمگیر دبی تغلیظی و دبی کل، میزان بازیافت آب نیز افزایش یافت.

- با افزایش pH راندمان حذف جیوه و COD به طور چشم‌گیری افزایش یافته و در پایان این مرحله از آزمایش pH برابر با ۹ به عنوان pH بهینه معرفی شده است.

مقدار جیوه موجود در پساب صنایع پالایشگاهی بیشتر کمتر از ۲ میلی‌گرم بر لیتر است که در این محدوده عملکرد سیستم قابل قبول بوده و راندمان حذف برای جیوه برابر ۹۷/۵۰٪، برای COD برابر ۹۹/۷۵٪ و میزان راندمان حذف TDS نیز برابر ۹۳/۲۹٪ ثبت شد برای غلظت‌های بالاتر و یا شوک‌های احتمالی کیفیت پساب خروجی کاهش یافته و قابلیت اعتماد سیستم کاهش می‌یابد. در این مطالعه موردی

استفاده از سیستم غشایی اسمز معکوس برای حذف جیوه از نمونه پساب پالایشگاه مورد آزمایش موثر بوده و نتایج عملکرد قابل قبول سیستم را نشان می‌دهد. برای غلظت‌های بیشتر جیوه در پساب ورودی، رقیق کردن و استفاده از تانک متعادل ساز ممکن است کارگشا باشد.

- [10] Chen, T.K. and Chen, J.N. (2004). "Combined membrane bioreactor (MBR) and reverse osmosis (RO) system for thin-film transistor – liquid crystal display TFT-LCD, industrial wastewater recycling". *Water Science and Technology* 50(2): 99-106
- [11] Chaudhari, L. and Murthy, Z.V.P. (2010). "Treatment of Landfill leachates by Nanofiltration". *Journal of Environmental Management* 91: 1209–1217.
- [12] Kidney, A. J; parish, W." *fundamentals of natural gas processing*", (5th edition), London, Taylor & Francis group, 2006, 20-275
- [13] Greenberg, A. et al. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st Edition. 2005, 1368.
- [۱۴] لوری اچ. جی. لاژونسن. (۱۹۹۳). "تجزیه اسپکتروشیمیایی بوسیله جذب و نشر اتمی". ترجمه جمشید منظوری لشکر. ۱۳۷۶. تبریز: دانشگاه تبریز.
- [۱۵] غلامی؛ میترا؛ "کاربرد فناوری غشا جهت حذف رنگ از فاضلاب صنایع نساجی"؛ پایان نامه دکترا، دانشکده بهداشت دانشگاه تهران؛ (۱۳۸۱).

Application of reverse osmosis membrane in refinery wastewater treatment

P. Ghadak^{1*}, G. Asadollahfardi², A. Mirbagheri³

1- M.Sc. of Civil Environmental Engineering, Faculty of Civil and Environmental Eng., Kharazmi University, Iran

2- Associate Prof., Civil Eng. Dept., Kharazmi University, Iran

3- Professor, Civil Eng. Dept., khaje nasir Toosi University of technology, Iran

p_gdk@yahoo.com

Abstract:

Oil and gas processing activities cause excess water consumption, which leads to excessive wastewater production. This produced waste water contains mineral and biological compounds which can contaminate water and groundwater. Huge amount of this produced wastewater in Oil-rich countries, which generally are arid countries, drive them to find more effective methods for water reuse as a new water resource. One of the most important water pollution is heavy metal, so investigators are believe that heavy metals impact on environment is more hazardous than radioactive toxicity to ground water and seas. Various physical, chemical and biological methods of waste water treatment are applied in refining and petrochemical industries. Considerable amount of mercury with different operational units' wastewater is discharge to environment from various refinery units. Since mercury is not biodegradable and tend to accumulate in living organisms, we must be able to control it by using effective methods. Application of membrane filtration is new method for water and wastewater treatment process. In this research, by application of case study method on one of Iranian gas refineries, reverse osmosis membrane system performance under different operating conditions, was studied. For this purpose effects of variable parameters, namely operating pressure (5, 7 and 9 bar), pH (3, 6, 9, 11) and mercury concentration (1, 2, 4, 8 and 12 mg/l) on removal performance were studied. Considering removal performance of mercury, COD, TDS, EC, Turbidity and also membrane flow rate, optimum operating condition was obtained. Base on the results, reverse osmosis membrane performance is highly efficient in optimum condition, namely 7 bar pressure and pH=9, from permeate water quality and economical aspects. By increasing system pressure a significant decline in mercury and COD removal efficiency was observed. removal efficiency of mercury, COD, and TDS in 7 bar pressure condition was 91.35%, 99.55%, and 94.89% respectively and also permeate flowrate was acceptable, so 7 bar was found as optimum pressure. On the next stage of investigation, although by increasing wastewater samples' pH, a considerable increase in mercury and COD removal efficiency was observed, it cause a dramatic rise in TDS and turbidity in feed wastewater and also in permeate stream. More over high value of pH, namely pH=11 can make membrane subject to fouling. So pH=9 was chosen as an optimum pH. Finally, reverse osmosis membrane performance in encountering with possible shocks and high concentration of influent mercury, was investigated. Although results showed a significant decrease in membrane removal efficiency which subjected to high influent mercury concentration, reverse osmosis membrane system efficiency subjected to conventional mercury concentration of refineries was acceptable in mercury removal. Reverse osmosis membrane performance is efficient in optimum parameters' value namely 7 bar pressure and pH=9, so removal efficiency of mercury, COD, and TDS was 97.5%, 99.75% and 93.29% respectively.

Keywords: Mercury, Refinery wastewater, Membrane filtration, Reverse osmosis