

کاربرد فناوری غشایی در تصفیه پساب واحد نمکزدایی نفت

سمانه فیاض^{۱*}، مظفر اسلامی^۲، فرهاد مشحون^۳

- ۱- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست
۲- فارغ التحصیل دکتری شیمی تجزیه، پژوهشکده حفاظت صنعتی و محیط زیست پژوهشگاه صنعت نفت
۳- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مدیریت مهندسی شیمی و محیط زیست، گروه محیط زیست پژوهشگاه صنعت نفت

* s.fayyaz@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۹۵/۰۴/۲۱]

تاریخ دریافت: [۹۴/۰۵/۲۳]

چکیده- عملیات استخراج نفت و گاز مهم‌ترین جریان پساب این صنعت در "آب بهره برداری" از نظر حجم است که ویژگی‌های کمی و کیفی آن با توجه به مکان برداشت تنوع زیادی دارد. با بالا رفتن عمر مخزن حجم "آب بهره برداری" افزایش می‌یابد. روش مدیریت "آب بهره برداری" بستگی به ترکیب موجود در "آب بهره برداری"، مکان و میزان دسترسی و کمیت منابع دارد. هدف از تصفیه "آب بهره برداری" رساندن مشخصات آن به استانداردهای دفع تعریف شده برای آن است. هدف این پژوهش مطالعه کاربرد سیستم‌های غشایی میکروفیلتر به صورت تکی و میکروفیلتر و اولترافیلتر به صورت ترکیبی برای تصفیه "آب بهره برداری" (پساب واحد نمکزدایی نفت) با هدف دستیابی به استاندارد تزریق به داخل چاه دفع بود. برای انجام این پژوهش یک پایلوت با مدول‌های غشایی میکروفیلتر کارتريج از جنس پلی پروپیلن با اندازه تخلخل ۰/۱ تا ۰/۰۱ میکرون برای انجام مطالعات ساخته شد. خوراک ورودی پساب خروجی از فیلتر شنی واحد تصفیه پساب نمکزدایی مارون ۲ بود. دو دبی مختلف با توجه به محدوده تعیین شده برای غشاها برای انجام آزمایش‌ها مطالعه شد و دبی ۳۲ LPM به عنوان دبی بهینه تعیین شد. نتایج فرایند ترکیبی میکروفیلتر و اولترافیلتراسیون بهتر از نتایج فرایند تکی میکروفیلتر بود. متوسط درصد حذف مولفه‌های بررسی شده برای مواد نفتی و روغنی (O&G) % ۹۸/۸۱، کدورت % ۹۸/۵۳ و جامدات معلق (TSS) % ۹۷/۰۶ بوده و اندازه ذرات معلق موجود به کمتر از ۰/۰۵ میکرون رسید. در هیچ یک از نمونه‌ها باکتری احیا کننده سولفات مشاهده نشد. نتایج به دست آمده از مطالعات با استانداردهای تزریق پساب به چاه دفع همخوانی داشت و کیفیت پساب تصفیه شده برای تزریق به چاه دفع مناسب بود. میزان بازیابی تراوایی غشا در پایان آزمایش ۹۶/۳۲ درصد بود.

کلید واژگان: آب بهره برداری، واحد نمک زدایی، میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، فرایندهای غشایی ترکیبی، چاه دفع.

۱- مقدمه

شیمیایی هیدروکربن‌ها و لایه زیرزمینی مجاور را پیدا می‌کند. ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی "آب بهره برداری" به شکل قابل ملاحظه‌ای بستگی به موقعیت جغرافیایی میدان، لایه زیرزمینی مربوط به آن و نوع هیدروکربن مجاور دارد. اجزای عمده موجود در "آب بهره برداری" عبارتند از: (۱) محتوای نمک: به صورت شوری، کل جامدات محلول یا هدایت الکتریکی بیان می‌شود (۲) نفت و روغن: مواد آلی که

در عملیات اکتشاف و بهره برداری نفت و گاز "آب بهره برداری" یک محصول جانبی است که در حجم بالا تولید می‌شود و نقش مهمی در سودآوری چاه‌های نفت و گاز دارد. "آب بهره برداری" در لایه‌های زیرزمینی محبوس و در حین استخراج همراه با نفت به سطح آورده می‌شود. به دلیل تماس طولانی آب با لایه نفتی در قرن‌های گذشته، آب ویژگی‌های

Chen و همکاران میکروفیلتر سرامیکی را برای حذف مواد نفتی و جامدات معلق بررسی کردند. غشا از جنس آلومینا با قطر منافذ بین $2/0\ \mu\text{m}$ تا $0/8\ \mu\text{m}$ و ضخامت حدود $30\ \mu\text{m}$ بود. سطح غشا نسبت به سرعت جریان تراونده برابر با $2/18\ \text{ft}^2$ بوده و در خروجی مقدار مواد نفتی کمتر از $5\ \text{mg/L}$ و جامدات معلق کمتر از $1\ \text{mg/L}$ اندازه‌گیری شد [7].

Beech نیز پژوهشی در رابطه با تاثیر فشار، دبی و شار عبوری از غشا در سه غشای مدل 5K، JW و BN روی میزان حذف نفت و جامدات معلق انجام دادند. نتایج نشان داد که هر سه غشا قابلیت تصفیه "آب بهره‌برداري" را دارند و می‌توانند کدورت را تا میزان 99٪ و نفت را تا میزان 78٪ کاهش دهند. نمودارهای شار نشان داد افزایش فشار در عرض غشا باعث افزایش شار و فشار بالاتر باعث گرفتگی سریع تر و کاهش شار می‌شود. افزایش دبی علاوه بر افزایش ظرفیت باعث کاهش سرعت گرفتگی و بهبود کیفیت آب می‌گردد. غشای مدل BN بالاترین شار و بیشترین مقدار جدا سازی، مدل 5K بالاترین دبی و کیفیت پایین تر محصول و مدل JW پایین ترین کیفیت و عملکرد را داشتند [8]. Burnett مطالعاتی در رابطه با تصفیه آب بهره برداری با استفاده از اولترا فیلتر و سپس اسمز معکوس انجام داد. تعیین مشخصات غشاها در یک سیستم آزمایشگاهی و سپس در مقیاس صنعتی انجام گرفت. نتایج نشان داد که اولترا فیلتر می‌تواند کدورت و نفت را به ترتیب به میزان 99٪ و 78٪ حذف نماید [9]. Cakmakci و همکاران نیز در مقیاس آزمایشگاهی پژوهشی جهت دستیابی به بهترین فرایند پیش تصفیه برای اسمز معکوس و نانو فیلتراسیون انجام دادند. مطالعات بر روی چاه‌های Vakiflar و Devecatagi انجام گرفت. طبق استاندارد، COD آب تصفیه شده برای دفع $250\ \text{mg/L}$ است. جریان ابتدا وارد یک کارتریج فیلتر و سپس به مدول غشایی هدایت شد. با توجه به نتایج فرایند ته-نشینی ساده، شناور سازی با هوای محلول، کارتریج فیلترسرامیکی یا فلزی 1 میکرون، میکروفیلتر سرامیکی یا فلزی 0/2 میکرون و جاذب کربن فعال برای تصفیه پیشنهاد شد [10]. Qiao و همکاران عملکرد سیستم ترکیبی اولترا فیلتر برای تصفیه آب بهره برداری جهت تزریق مجدد را

در آب حالت روغنی ایجاد می‌کنند. (3) مواد آلی و معدنی مختلف: موادی که به شکل طبیعی در لایه زیرزمینی وجود دارند، مواد شیمیایی که در حین حفاری و عملیات اضافه می‌شوند (4) مواد رادیو اکتیو طبیعی: این مواد در برخی لایه‌های زیرزمینی وجود دارند ولی مقدارشان معمولاً مشکل آفرین نیست [1]. نمک موجود باعث ایجاد مشکلاتی مثل رسوب، خوردگی، گرفتگی، کاهش نرخ انتقال حرارت، افزایش دمای لوله‌های هیت و مسمومیت کاتالیزور در عملیات کراکینگ و هیدرو کراکینگ در فرآوری نفت خام می‌شود. [2]. این نمک به همراه آب در واحد نمکزدایی از نفت جدا می‌شود. پساب تولیدی در واحد نمکزدایی حاوی مقادیر زیادی ترکیبات نفتی، املاح و ذرات جامد است. میزان تولید پساب بهره‌برداري بیشترین حجم را در بین فراورده‌های جانبی بهره‌برداري نفت و گاز دارد. درکل دنیا در حدود 210 میلیون بشکه در روز و به طور متوسط 3 بشکه آب به ازای هر بشکه نفت است. در واحد بهره‌برداري مارون 2 (واحد مطالعه شده) حدود 34 هزار بشکه آب زاید تولیدی روزانه از واحدهای نمکزدایی شرکت، با استفاده از شش حلقه چاه تزریقی پساب در مخزن آسماری مارون دفع می‌شود. مشکل فعلی گرفتگی چاه‌های تزریق به دلیل تصفیه ناکافی پساب قبل از تزریق است [3]. معمولاً اصلی‌ترین روش دفع پساب بهره‌برداري، تزریق پس از تصفیه است که کمترین مشکلات زیست محیطی را به دنبال دارد [2,4].

سیستم‌های غشایی مانند مایکرو فیلتراسیون و اولترافیلتراسیون به تازگی در تصفیه پساب بهره‌برداري نفت نیز کاربرد پیدا کرده است و بیشتر از ترکیبی از فرایندهای غشایی و دیگر فرایندها به عنوان یک روش اقتصادی با کیفیت محصول قابل قبول استفاده می‌شود. از مزایای این سیستم‌ها: راندمان بالا در حذف ذرات و هماهنگی با استاندارد، اشغال فضای کمتر، راهبری آسان‌تر، عملیات کاملاً فیزیکی بدون نیاز به افزودن ماده شیمیایی با آثار سوء زیست محیطی پایین، عدم تولید گرما، سهولت تغییر ظرفیت با تغییر تعداد مدول‌ها، عدم تاثیر کیفیت خوراک در کیفیت محصول خروجی و کیفیت ثابت محصول است [5,6].

نرخ شارمیانگین بهینه و راندمان حذف نفت و روغن و کل هیدروکربن‌های آلی را مطالعه کردند. سرعت جریان مقاطع در غشاها بین 0.6 m/s تا $1/3$ شار عبوری از غشا از $(3/4 \text{ L/h m}^2 \text{ bar})$ تا 3300 در فشار میان غشایی 1 bar و دمای آب ورودی 60°C بود. با استفاده از یک میکروفیلتر 0.1 میکرون و محلول "آب بهره‌برداري" ساختگی در آزمایشگاه شار خروجی از غشا پس از ۵ ساعت از مقدار $(1150 \text{ L/(h m}^2))$ به 200 کاهش پیدا کرد. با استفاده از غشای اولترافیلتر 0.05 میکرون تا 99% نفت و روغن و تا 39% کل هیدروکربن‌الی حذف شدند [14].

مایکروفیلتر و اولترافیلتر برای اولین بار در ایران در این پژوهش برای تصفیه "آب بهره‌برداري" نفت استفاده شده. پساب خروجی از فیلتر شنی واحد تصفیه پساب نم‌زدایی مارون ۲ به عنوان خوراک برای مقایسه عملکرد دو فرایند مایکروفیلتراسیون و مایکرو و اولترافیلتراسیون ترکیبی، استفاده شد. هدف انجام پژوهش دستیابی به استاندارد تزریق در چاه (اندازه ذرات کوچکتر از $10 \mu\text{m}$ ، مواد نفتی کمتر از 10 ppm و SRB^1 کمتر از 10 در هر میلی‌لیتر) بود. در زمان انجام مطالعات چاه‌های تزریق به دلیل تزریق پساب با تصفیه ناکافی و کیفیت پایین‌تر از استاندارد تزریق دچار گرفتگی شده و به ناچار پساب به حوضچه تبخیر فرستاده می‌شد و گرفتگی به دلیل وجود جامدات معلق و نفت و روغن در پساب تصفیه شده بود.

۲- روش کار

۲-۱- ساخت پایلوت

پایلوت مورد مطالعه (شکل ۱) از دو مدول غشایی مایکروفیلتر کارت‌ریج از جنس پلی پروپیلن با اندازه تخلخل 0.45 میکرون و اولترا فیلتر از نوع الیاف توخالی از جنس پلی پروپیلن با اندازه تخلخل 0.1 تا 0.1 میکرون ساخته شد. مدول‌ها با آرایش موازی در پایلوت نصب شدند و با شیرآلات تعبیه شده این امکان وجود داشت که هرکدام از غشاها در مسیر جریان قرار گیرند. غلاف غشا همواره برای

بررسی کردند. پایلوت شامل: تانک هوادهی، فیلتر شنی و مدول اولترا فیلتر بود. غشای UF از جنس آلیاژ PVC و آرایش لوله‌های توخالی با سطح موثر 40 m^2 و دمای آب $35-40^\circ\text{C}$ بوده است. مطالعه نشان داد که می‌توان باکتری‌ها، مواد احیا کننده، جامدات معلق و سولفید، آهن و منگنز را تا میزان زیادی کاهش داد. ولی این روش در حذف COD و SRB کارایی زیادی ندارد. آب تصفیه شده قابلیت تخلیه به آبهای سطحی و تزریق مجدد به چاه را داشته است. درصد حذف جامدات معلق و نفت به ترتیب 70% و 90% و مقدار آن‌ها در خروجی به ترتیب کمتر از 0.5 و $1/10$ میلی‌گرم در لیتر بوده است [11]. رکابدار و همکاران در یک پایلوت میکرو فیلتراسیون دو نوع خوراک: الف- خوراک سنتزی (آب/گازوئیل / سورفکتانت) ب: پساب خروجی واحد API تصفیه خانه پالایشگاه تهران را مورد تصفیه قرار دادند. غشا از جنس پلی سولفون با اندازه حفره‌های 0.2 میکرون بوده است. در فشار $1/5$ بار، سرعت جریان عرضی $1/25 \text{ m/s}$ و دمای 35°C درصد حذف نفت $97/1\%$ و غلظت نفت خروجی $2/9 \text{ mg/L}$ بوده است که قابل تخلیه به محیط زیست و استفاده برای کشاورزی بوده است [12]. یگانه و همکاران جداسازی امولسیون‌های روغن از آب را با فرایند میکروفیلتراسیون با جریان مقاطع برای دو خوراک، پساب مصنوعی از روغن امولسیون و آب و پساب هیدروکربوری امولسیون یک کارخانه آزمایش نمودند و تاثیر غلظت و pH را در دمای 27°C روی شار خروجی و درصد حذف را تعیین کردند. غشا از جنس پلی وینیلیدین فلوراید با اندازه متوسط حفره 0.22 میکرون و تخلخل حدود 65% به شکل مستطیل با مساحت 25 cm و خوراک دارای pH $5/5$ و روغن با غلظت 5% وزنی بوده است. افزایش غلظت باعث کاهش شار و افزایش درصد حذف شده و کاهش pH موجب کاهش درصد حذف شده است. با توجه به مطالعات فشار 1 بار و سرعت 1 m/s بهینه بوده است [13]. ابراهیمی و همکاران ویژگی‌ها و کاربرد غشاهای سرامیکی میکرو فیلتر اولترافیلتر و نانوفیلتر را برای تصفیه آب بهره‌برداري نفت با هدف تعیین

۲-۲- روش انجام آزمایش

مطالعه در دو بخش انجام شد: (۱) تصفیه با میکرو فیلتر کارتریج (۲) تصفیه ترکیبی با میکروفیلتر و اولترافیلتر. ویژگی‌های غشاهای استفاده شده در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱. ویژگی‌های غشاهای مطالعه شده

Micro filter	Ultra filter	membrane
PPF 0-5	H2O S2000	Type
polypropylene	polypropylene	Material
Spun fiber	hollow fiber	Shape
2-8.3 * 20	4*40	Size (in)
-	16	Area(m ²)
Water Safe	Hydro One	Manufacturer
0.45	0.1 - 0.01	Pore (μ) size
-	30000 - 50000	MWCO (Dalton)
Out to in	Out to in	Flow direction
42 >	33.3 >	Flow rate (L/min)
2 >	1 - 6	Pressure (bar)
4 - 62	4 - 40	Temperature (^o C)
-	1 - 14	pH range
-	50	Input particle size (μ)
-	20	Allowed turbidity (NTU)

Table1. Properties of the tested membranes

مانعت از خشک شدن غشا در حالت غیر فعال پر از آب بود. شیر نمونه‌گیری در خروجی غشاها و پایین تمام مخازن نصب شد. مخزن پلی اتیلن (TK2) با حجم ۱m³ متر مکعب برای شستشوی معکوس و مستقیم اولترافیلتر، شستشوی شیمیایی و همچنین سنجش نفوذ پذیری غشا در نظر گرفته شد. مخزن پلی پروپیلن (TK1) به حجم ۱۰۰۰۰ L با توجه به حجم خوراک مصرفی برای انجام مطالعات هریک از غشاها در دو دبی و با هدف انجام آزمایش‌های با خوراک با کیفیت ثابت برای ذخیره خوراک ورودی در نظر گرفته شد. دو مخزن پلی اتیلن (TK3) و (TK4) برای ذخیره جریان خروجی از هریک از غشاها در نظر گرفته شد. مخزن ذخیره محصول هر مدول می‌توانست به عنوان مخزن خوراک مدول دیگر در مدار قرار گیرد. یک پمپ با دبی بیشینه ۲۰۰۰L/h برای پمپاژ و انتقال سیال در نظر گرفته شد. شیر تنظیم بعد از پمپ و جریان کنارگذر امکان تغییر فشار و دبی را فراهم می‌آورد. جریان سنج با قابلیت سنجش دبی تا ۶۰ L/min (دو برابر بیشینه دبی مجاز غشا) و تحمل فشار ۶۰ bar در مسیر لوله ورودی به غشا قرار داده شد. فشارسنج تعبیه شده در ورودی و خروجی غشاها تا ۱۰bar فشار را نمایش می‌داد. قطر لوله‌ها با در نظر گرفتن سرعت معمول بین ۱ m/s تا ۲ برای سیال درون لوله، ۳/۴ in و به دلیل نمکی بودن پساب از جنس فولاد زنگ نزن انتخاب شد.

شکل ۱. نمودار P&ID پایلوت مطالعاتی

Hybrid Membrane Pilot-Scale Plant for Oilfield-Produced Wastewater Treatment

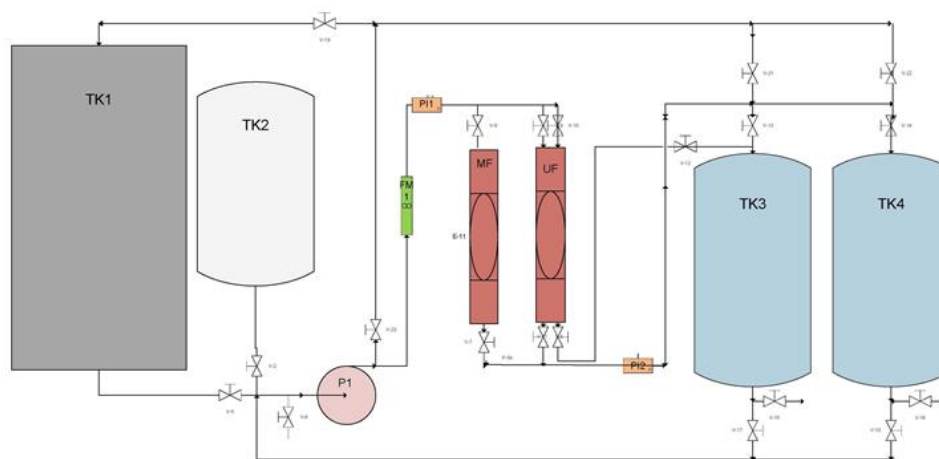


Fig. 1. P&ID figure of study pilot

عرض غشا و دبی جریان در مدت ۱۲۰ دقیقه در دو دبی ۳۲ و ۴۲ لیتر بر دقیقه برای مایکروفیلتراسیون آمده است. در شکل (۱) تغییرات فشار در عرض غشا (TMP) نسبت به زمان برای مایکروفیلتراسیون در دو دبی ارائه شده است.

جدول ۲. کیفیت خوراک ورودی به پایلوت

TM	Flow rate 42 LPM		TMP (psi)	Flow rate 32 LPM		Time (min)
	Outlet pressure (psi)	Inlet pressure (psi)		Outlet pressure (psi)	Inlet pressure (psi)	
12	20	32	9	1	10	0
12	20	32	9	1	10	30
12	20	32	9	1	10	60
13	20	33	9.5	1	10.5	90
13	20	33	10	1	11	120
14	20	34	10	1	11	150

Table 2. Quality of the pilot feed

جدول ۳. TMP و فشار نسبت به زمان در مایکروفیلتراسیون

2	1	Feed
59.85	72.34	Particle size (μ)
26	42	Oil and grease (ppm)
29800	31100	Sodium (ppm)
0.2	0.15	Iron (ppm)
1.8	1.5	Strontium (ppm)
5.2	4.9	Barium (ppm)
2431	3061	Magnesium (ppm)
12100	11650	Calcium (ppm)
530	680	COD (ppm)
170	188	TOC (ppm)
564	550	Sulfate (ppm)
7.9	7.2	Sulfide (ppm)
235	300	Alkalinity (ppm)
105	170	TSS (ppm)
129134	128720	TDS (ppm)
24	40	Turbidity (NTU)
6.3	6.4	pH

Table 3. TMP and pressure versus time in microfiltration

همانگونه که در این شکل مشاهده می‌شود در دبی ۴۲ L/min افزایش TMP نسبت به دبی ۳۲ L/min نیم ساعت زودتر اتفاق می‌افتد و مقدار افزایش نیز دو برابر است. در دبی ۴۲ L/min در ازای تصفیه ۳۱۵۰ L پساب فشار psi

خوراک مورد نیاز از واحد نمکزدایی مارون ۲ در دو مرحله با حجم 12 m^3 انتقال داده شد. فشار ورودی، فشار خروجی، TMP و کیفیت آب هر نیم ساعت یکبار ثبت شدند. نمونه‌گیری در داخل ظروف آماده شده با توجه به شرایط هر آزمایش انجام و در زمان مجاز به آزمایشگاه فرستاده شد.

برای هر دبی در هر فرایند پنج بار نمونه‌گیری انجام شد و مجموعاً در هر فرایند ۱۰۰۰۰ لیتر پساب در دو دبی مختلف آزمایش شد. ابتدا مایکروفیلتراسیون در دو دبی ۳۲ و ۴۲ لیتر در دقیقه انجام گرفت. سپس برای محاسبه نفوذ پذیری، غشای اولترافیلتر به مدت ۱ ساعت با آب تمیز آزمایش شد. در مرحله بعد پساب خروجی از مایکروفیلتر (ذخیره شده در مخزن TK4) از اولترافیلتر عبور داده شد. دو دبی ۱۶ و ۳۲ لیتر در دقیقه برای اولترافیلتر در نظر گرفته شد. نمونه‌گیری هر یک ساعت انجام و فشار ورودی و خروجی و TMP هر نیم ساعت ثبت شد. در انتها غشای اولترا فیلتر دوباره با آب تمیز و شرایط اولیه برای محاسبه میزان بازیابی آزمایش شد. میزان بازیابی از طریق ضریب تراوایی اولیه و نهایی قابل محاسبه بود. تمام آزمایش‌ها بر اساس روش‌های موجود در کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب صورت گرفت [15].

۳- نتایج

استاندارد تعریف شده برای تزریق پساب به چاه دفع بر اساس استاندارد برنامه ریزی تلفیقی وزارت نفت بدین شرح است: اندازه جامدات معلق (TSS size) کوچکتر از 10μ ، مواد نفتی (Oil & Grease) کمتر از ۱۰ ppm و باکتریهای کاهنده سولفات (SRB) کمتر از $10 \text{ \#}/\text{mL}$. مشخصات دو خوراک انتقالی از خروجی تصفیه خانه واحد نمکزدایی در زمان انجام مطالعه در جدول (۲) آمده است. مشاهده می‌شود که غلظت مواد نفتی و روغنی و اندازه ذرات در خروجی تصفیه‌خانه، از استاندارد تزریق بالاتر است. نتایج به دست آمده در هر مرحله از مطالعات در این بخش آمده است.

۳-۱- مایکروفیلتراسیون

در جدول (۳) تغییرات فشار ورودی و خروجی، فشار در

بیشینه درصد حذف در دبی ۳۲ L/min و برابر با ۹۲/۸۶ درصد است. در شکل (۳) تغییرات درصد حذف نسبت به زمان بر اساس اندازه بزرگترین ذره مشاهده شده در نمونه به وسیله میکروسکوپ الکترونی رسم شده است. اندازه بزرگترین ذرات در این فرایند به ۱ μ می‌رسد. مطابق استانداردهای تزریق، تعداد SRB در خروجی باید کمتر از ۱۰ عدد در میلی لیتر باشد. نمونه به مدت ۱۰ روز مورد آزمایش قرار گرفت و تعداد باکتری‌های موجود در آن صفر بود.

۱ افزایش می‌یابد حال اینکه در دبی ۳۲ L/min این مقدار برابر با ۴۸۰۰ L است. با توجه به لزوم تعویض غشا پس از افزایش فشار تا حد ۲ bar این حجم بسیار حائز اهمیت است. در جدول (۴) مولفه‌های کیفی خوراک و جریان خروجی و درصد حذف برای میکروفیلتراسیون در دو دبی ۳۲ و ۴۲ L/min آمده است. همچنان که مشاهده می‌شود کمینه غلظت نفت خروجی در فرایند با شدت جریان ۳۲ L/min برابر با ۳ ppm است.

شکل ۲. درصد حذف مواد نفتی و روغنی نسبت به زمان در میکروفیلتراسیون

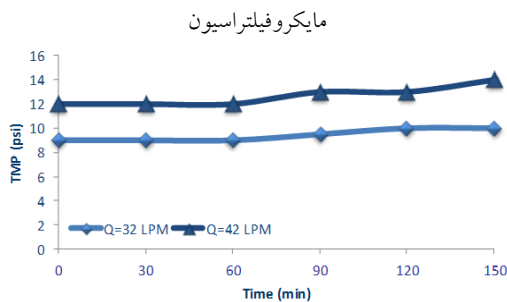


Fig. 2. Removal percentage of oil and greases versus time in microfiltration

شکل ۱. تغییرات TMP نسبت به زمان در میکروفیلتراسیون

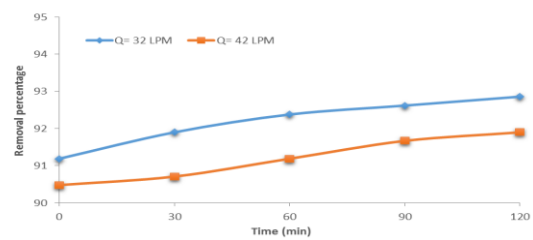


Fig. 1. TMP variation versus time in microfiltration

در شکل (۲) تغییرات درصد حذف مواد نفتی و روغنی

نسبت به زمان آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود

جدول ۴. کیفیت خوراک و جریان خروجی در دو دبی نسبت به زمان در میکروفیلتراسیون

Particle size (μ)	Oil and grease (ppm)	TSS (ppm)	TDS (ppm)	Turbidity (NTU)	pH	Time (min)
72.34	42	170	128720	40	6.4	97.93
3.9	3.7	18	126044	7.4	6.4	0
94.61	91.19	89.41	2.07	81.50	Removal (%)	Flow rate 32 L/min
2.8	3.4	16	125830	6.8	6.4	
96.13	91.90	90.59	2.25	83.00	Removal (%)	
2.2	3.2	12	125499	5.5	6.3	
96.96	92.38	92.94	2.50	86.25	Removal (%)	
1.5	3.1	10	125038	5.2	6.3	
97.93	92.62	94.12	2.86	87.00	Removal (%)	Flow rate 42 L/min
0.9	3	9	124784	5	6.3	
98.76	92.86	94.71	3.06	87.50	Removal (%)	
6.1	4	22	127212	8.5	6.5	
91.57	90.48	87.06	1.17	78.75	Removal (%)	
4.75	3.9	18	126320	7.2	6.5	
93.43	90.71	89.41	1.86	82.00	Removal (%)	Flow rate 42 L/min
2.9	3.7	16	125576	6	6.4	
95.99	91.19	90.59	2.44	85.00	Removal (%)	
2.35	3.5	13	125510	5.9	6.4	
96.75	91.67	92.35	2.49	85.25	Removal (%)	
1.5	3.4	10	125460	5.4	6.4	
97.93	91.90	94.12	2.53	86.50	Removal (%)	120

Table 4. Quality of feed and flux in two flow rates versus time of microfiltration.

جدول ۵ تغییرات TMP، فشار و شار نسبت به زمان در اولترا فیلتراسیون غیر مستقیم

Time min	Flow rate 16 L/min					Flow rate 32 L/min				
	Flow rate (L/m)	Inlet pressure (psi)	Outlet pressure (psi)	TMP (psi)	Flux (LM H)	Flow rate (L/m)	Inlet pressure (psi)	Outlet pressure (psi)	TMP (psi)	Flux (LMH)
0	16	20	3	17	60	35	50	10	40	120
30	16	20	3	17	60	35	50	10	40	120
60	16	20	3	17	60	35	50	10	40	120
90	16	20.5	3	17.5	60	35	50.5	10	40.5	120
120	16	21	3	18	60	35	51	10	41	120
2 minutes forward flushing										
122	16	20	3	17	60	35	50	10	40	120
150	16	20	3	17	60	35	50	10	40	120
180	16	21	3	18	60	35	51	10	41	120
210	16	21	3	18	60	35	51	10	41	120
240	16	21	3	18	60	34	51	10	41	116.25
2 minutes forward flushing										
242	16	20	3	17	60	35	50	10	40	120

Table 5. TMP, pressure and inlet flux versus time in indirect ultrafiltration

شکل ۴. تغییرات TMP و شار نسبت به زمان در اولترافیلتراسیون غیر

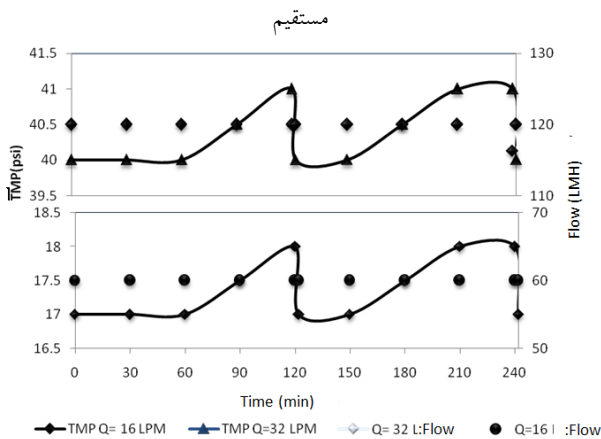


Fig. 4. TMP and flow variation versus time at indirect filtration

در نمودار (۵) تغییرات درصد حذف مواد نفتی و روغنی در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه و دو دبی برای فرایند اولترا فیلتراسیون غیرمستقیم آمده است.

شکل ۵. درصد حذف مواد نفتی و روغنی نسبت به زمان در اولترا

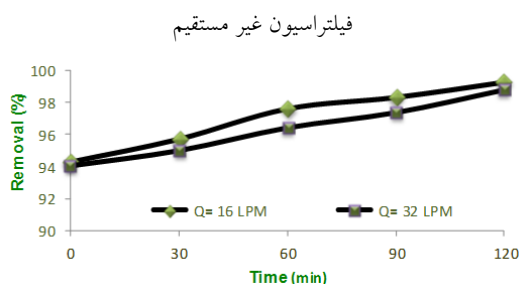


Fig. 5. Oil and greases removal percentage versus time at indirect ultrafiltration

شکل ۳. درصد حذف اندازه ذرات نسبت به زمان در مایکرو فیلتراسیون

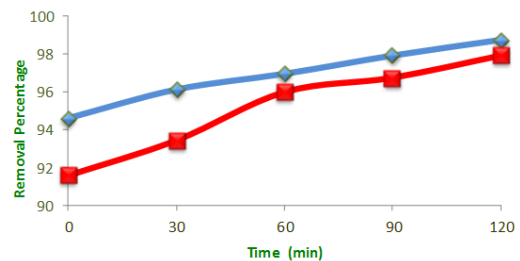


Fig. 3. Particle size removal percentage versus time in microfiltration

۳-۲- اولترافیلتراسیون غیر مستقیم

در جدول (۵) تغییرات فشار ورودی و خروجی، فشار در عرض غشا، دبی و شار جریان در مدت ۱۲۰ دقیقه در دو دبی ۳۲ و ۱۶ L/min برای اولترا فیلتراسیون غیر مستقیم آمده است. در شکل (۴) تغییرات فشار در عرض غشا و شار نسبت به زمان در دو دبی و دو مرحله شستشوی مستقیم مشاهده می شود. مقدار TMP در هر دو دبی پس از شستشو برابر مقدار اولیه است. حالت موجدار نمودار ۴ بیانگر همین تغییرات فشار در عرض غشا در حین انجام فرایند و قبل و بعد از هر مرحله شستشو است. در دبی ۳۲ L/min شار در زمان ۲۴۰ دقیقه از ۱۲۰ به ۱۱۶/۲۵ LMH کاهش یافته و پس از شستشو دوباره به مقدار اولیه بر می گردد حال اینکه در دبی ۱۶ L/min مقدار شار تا انتهای آزمایش ثابت و برابر ۶۰ LMH است.

شکل ۶. تغییرات اندازه ذرات نسبت به زمان در اولترافیلتراسیون غیر مستقیم

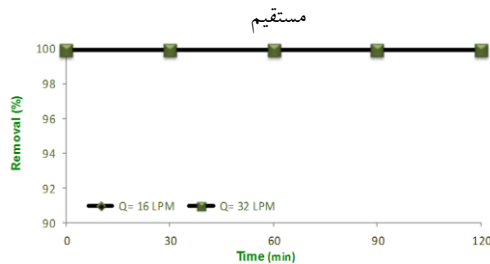


Fig. 6. Particle size variation versus time at indirect ultrafiltration

۳-۳- نفوذپذیری غشا در ابتدا و انتها و درصد بازیابی

برای محاسبه بازیابی قبل از انجام آزمایش با پساب اصلی ابتدا پایلوت با آب تمیز راه اندازی شده و میزان نفوذ پذیری اندازه‌گیری شد. پس از پایان آزمایش‌ها با پساب اصلی نیز دوباره همین آزمایش با آب تمیز شاهد تکرار شده و از روی این دو مقدار نفوذپذیری درصد بازیابی غشا محاسبه شد. در جدول (۷) داده‌های آزمایش در ابتدا و انتها آمده است. آزمایش‌ها در دبی ۱۶ LPM برابر با ۹۶۰ LPH انجام گرفت.

در جدول (۶) کیفیت خوراک و جریان خروجی و درصد حذف نسبت به زمان در فرایند اولترا فیلتراسیون غیرمستقیم در دو دبی ۱۶ L/min و ۳۲ آمده است. با توجه به جدول (۶) در اولترافیلتراسیون غیر مستقیم غلظت مواد نفتی کمتر از ۱ ppm است که کمترین میزان آن ۰/۳ ppm در دبی ۱۶ L/min به دست می‌آید. افزایش دبی نیز تا حد خیلی کمی درصد حذف را کاهش می‌دهد. اندازه ذرات بر اساس قطر بزرگترین ذره مشاهده شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی در جدول (۶) گزارش شده است. اندازه ذرات باقی مانده در هر دو دبی کوچکتر از ۰/۰۵ μ است که کمینه اندازه قابل تشخیص به وسیله دستگاه است. در نمودار (۶) درصد حذف ذرات در مدت ۱۲۰ دقیقه و در دو دبی آمده است. تغییرات درصد حذف بر اساس تعداد بزرگترین ذرات مشاهده شده محاسبه شده است. نتیجه آزمایش SRB انجام شده روی نمونه برابر با صفر بود.

جدول ۶. خوراک، جریان خروجی و درصد حذف نسبت به زمان در اولترافیلتراسیون غیر مستقیم

Particle (μ) size	Oil & greases (ppm)	Fe (ppm)	TSS (ppm)	TDS (ppm)	Turbidity (NTU)	pH	Time (min)	Flow rate (L/min)
6.1	3.5	0.07	15	125875	6.5	6.4	Inlet feed	
0.05	2.4	0.05	7	122344	2.7	6.1	0	
99.18	31.42	28.57	53.33	2.80	58.46	Removal (%)		
0.05	1.8	0.05	5	115630	2.3	6.1	30	
99.18	48.57	28.75	66.66	8.13	64.61	Removal (%)		
0.05	1	0.05	3	108816	1.7	6	60	16 L/min
99.18	71.43	28.57	80.00	13.55	73.85	Removal (%)		
0.05	0.7	0.05	3	106000	0.9	6	90	
99.18	80.00	28.57	80.00	19.76	86.15	Removal (%)		
0.05	0.3	0.05	2	101000	0.5	6	120	
99.18	91.43	28.57	86.67	21.54	92.31	Removal (%)		
0.05	2.5	0.05	8	123564	3.6	6.2	0	
99.18	۲۸/۵۷	28.57	46.66	1.83	44.61	Removal (%)		
0.05	2.1	0.05	7	118743	2.3	6.2	30	
99.18	40.00	28.57	53.33	5.67	64.61	Removal (%)		
0.05	1.5	0.05	6	112556	2	6.1	60	32 L/min
99.18	57.14	28.57	60.00	10.58	69.23	Removal (%)		
0.05	1.1	0.05	5	111034	1.1	6.1	90	
99.18	68.57	28.57	66.66	11.79	83.07	Removal (%)		
0.05	0.5	0.05	3	108064	0.6	6.1	120	
99.18	85.71	28.57	80.00	14.15	90.77	Removal (%)		

Table 6. Feed, and removal percentage versus time at indirect ultrafiltration

جدول ۷. داده‌های آزمایش نفوذ پذیری با آب تمیز در ابتدا و انتهای کار با پابلوت

Percolation (L/M2H bar)	Flow (LMH)	Membrane Area (m ²)	Flow rate (LPH)	TMP (bar)	Outlet pressure (bar)	Inlet pressure (bar)	Time
57.14	60	16	960	1.05	0.05	1.1	Beginning
55.04	60	16	960	1.09	0.07	1.16	End

Table 7. Diffusivity test data using clean water at the beginning and end of the pilot study

شده است. مشاهده می‌شود که تنها در یک مورد در فرایند میکروفیلتراسیون مقدار TSS از نتایج به دست آمده در این پژوهش کمتر بوده که با توجه تفاوت نوع غشای استفاده شده قابل توجه است. همچنین مقدار TSS در فرایند اولترافیلتراسیون در یک فرایند ترکیبی از این پژوهش پایین تر است که با توجه ترکیبی بودن و استاندارد متفاوت بر اساس روش دفع در آن فرایند قابل توجه است. نکته آخر اینکه با توجه به هدف از انجام این پژوهش در رسیدن به استانداردهای وضع شده برای دفع به چاه تزریق، نتایج موفقیت آمیز بوده است.

تشکر و قدرانی

بدینوسیله از همکاری و حمایت‌های جناب آقای دکتر حسین گنجی دوست و سرکار خانم دکتر بیتا آیتی نهایت تشکر و قدردانی را داریم.

علائم و نشانه‌ها

علائم	شرح
API	American Petroleum Institute
COD	Chemical Oxygen Demand
LMH	Liter Per Square Meter Hour
LPM	Liter Per Minute
MF	Micro Filtration
NTU	Nephelometry Turbidity Unit
P&ID	Process and Instrumentation Diagram
PFD	Process Flow Diagram
ppm	Part per million
SRB	Sulfide Reductive Bacteria
TDS	Total Dissolved Solid
TMP	Trans membrane Pressure
TOC	Total Organic Carbon
TSS	Total Suspended Solid
UF	Ultra Filtration
WT	Weight Percent

با توجه به داده‌های آزمایش، ضریب تراوایی در ابتدا و انتهای کار به ترتیب برابر با $57/14$ و $55/04$ $L/M^2 h bar$ است. درصد بازیابی غشا پس از انجام آزمایش برابر $96/32$ است که نشان می‌دهد گرفتگی جدی و غیر قابل برگشتی در غشا رخ نداده است. نتایج نشان می‌دهد غشای استفاده شده برای این پساب مناسب بوده است. آزمایش تراوایی بدون شستشوی شیمیایی انجام گرفت.

۴- نتیجه گیری

کیفیت محصول خروجی در کلیه فرایندها به زیر حد استاندارد رسیده است. در میکروفیلتراسیون در دبی 32 LPM افزایش TMP در مدت مساوی از دبی 42 LPM کمتر است. در غشای میکرو در دبی 42 LPM در ازای تصفیه 3150 L پساب فشار 1 psi افزایش می‌یابد حال اینکه در دبی 32 LPM این مقدار برابر با 4800 L است. با توجه به لزوم تعویض غشا با افزایش فشار، دبی 32 LPM پیشنهاد می‌شود. راندمان حذف مواد در این فرایند از اولتراسیون کمتر است که البته مقدار آن از حد استاندارد پایین تر است. اولترا فیلتراسیون غیرمستقیم به دلیل کیفیت بهتر محصول به عنوان فرایند بهینه توصیه می‌شود. با توجه به عدم تاثیر زیاد دبی در کیفیت محصول خروجی، دبی بیشینه تعریف شده برای غشا برابر با 32 LPM برای فرایند توصیه می‌شود. با این دبی می‌توان در ازای هر مدول غشایی 46 متر مکعب پساب را در روز تصفیه نمود. در این فرایند درصد حذف کدورت برابر با $98/53$ ، مواد نفتی و روغنی $98/81$ ، کل جامدات معلق $98/23$ و اندازه ذرات $99/93$ است. میزان بازیابی غشا پس از پایان فرایند برابر $96/32$ درصد است که نشان می‌دهد در غشا گرفتگی جدی و غیر قابل بازگشتی رخ نداده است. مقایسه نتایج پژوهش‌های پیشین با این پژوهش در جدول (۸) ارائه

جدول ۸. مقایسه نتایج تحقیقات با تحقیقات پیشین

Research results				Practical parameters	Membrane type	Wastewater type	Researchers
Removal (%)	Feed concentration (WT%)	Characteristic		Pressure : 1 bar Velocity : 1 MPS	MF 0.22μ	Khalgiran gas refinery	Yeganeh et al. 2008
98	5	Oil & greases (ppm)					
Outlet concentration	Inlet concentration	Component		Pressure : 15 bar Velocity : 1.25 MPS	MF 0.2 μ	API effluent	Rekabdaran et al. 2008
2.9	99	Oil & greases (ppm)					
0.2 μMF effluent	UF effluent	Characteristic		-	MF, UF	desalination	cakmakci et al 2007
871	710	Outlet COD					
Outlet concentration	Inlet concentration	Characteristic		-	UF	desalination	Qiao et al. 2007
-	<75	Oil & greases (ppm)					
> 0.6	4 - 8	(ppm)TSS					
-	1.845	Particle size(μ)					
0.4	2 - 4	Turbidity (NTU)					
Removal percentage	Characteristic			-	UF	desalination	Burnett 2006
78	Oil & greases (ppm)						
99	Turbidity (NTU)						
Removal percentage	Inlet concentration	Characteristic		-	3types UF	desalination	Beech 2006
94.31 – 47.32	42.5–192.8	Oil & greases (ppm)					
95.75 - 99.87	252.3 -1000	Turbidity (NTU)					
Removal (%)	UF effluent	MF effluent	influent	Characteristic			
98.81	0.5	3.4	26 - 42	Oil & greases (ppm)			
97.06	5	10	105 - 170	(ppm)TSS	Indirect ultrafiltration	MF, UF	Current study results
99.92	0.05	1.5	59.85 - 72.34	Particle size((μ)	Flow : 3 LPM	desalination	
98.53	0.6	5.4	24 - 40	Turbidity (NTU)			
Membrane recovery at the end of the process : 96.32 %							

Table 8. Comparison with previous studies

2. Giorno & Drioli, 2006 *An introduction to membrane science & technology*, Institute on Membrane Technology at University of Calabria, Italy.

3. Poorhang J. 2017: Maroon oil and gas producing company introduction.<http://mogpc.nisoc.ir/HomePage.aspx?TabID=5038&Site=mogpc.nisoc&Lang=fa-IR> (accessed 27 January 2017)

References

مراجع

1. Drewes J Cath T Debrox J Veil I 2016 Produced water treatment and beneficial use information center: Sustainable and beneficial use of produced water from coal bed methane resources. http://aqwatec.mines.edu/produced_water/intro/pw/index.htm (accessed 27 January 2017)

11. Qiao X., Zhang Z., Yu J. & Ye X. April 2007 Performance characteristics of a hybrid membrane pilot-scale plant for oilfield-produced wastewater Environmental Science and Engineering. *Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China.*
12. Rekabdar F., Rahmatpoor A. & Gheshlaghi A., 2008 Oily wastewater treatment of refinery processes using microfiltration membrane system. *Polymer technology and science research center, research institute of petroleum industry.*
13. Yeganeh M. K. & Mesgarian R., 2008 Emulsified hydrocarbon pollutant removal from refinery wastewater using microfiltration membrane system. *Shahid hashemi nejad gas refinery company (khangiran)*
14. Ebrahimi M., Shams K., Ashaghi a, L. Engel a, D. Willershausen a, P. Mund b, P. Bolduan b, P. & Czermak a, c, 2008 Characterization and application of different ceramic membranes for the oil-field produced water treatment. *Engineering with Membranes 2008 – Membrane Processes: Development, Monitoring and Modelling From the Nano to the Macro Scale*, Volume 245, Issues 1–3, 15 September 2009, Pages 533-540.
15. American Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA), and the Water Environment Federation (WEF). 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1496
4. Daniel Arthur J. Bruce P.E. Langhus G. Chirag Patel C.P.G. March 2005 *Technical summary of oil and gas produced water treatment technologies.* All consulting, LLC, Tulsa,
5. Boysen. 2006 *Membrane filtration: An emerging tool for produced water management*, separation process inc., United States of America.
6. Veil J.A., Puder M.G., Elcock D, and Redweik R.J. Jr., 2004 *A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane*, Prepared by Argonne National Laboratory for the U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory.
7. Chen A. S. C., Flynn J. T., Cook R.G. & Casaday A.L., 1991 Removal of oil, grease, and suspended solids from produced water with ceramic cross flow microfiltration, *Society of Petroleum Engineers*, 6 (2), 131- 136.
8. Beech S. J. August 2006 Oil removal for produced water treatment and micellar cleaning of ultrafiltration membranes, Texas A&M University.
9. Burnett D. B. July 2006 Advanced membrane filtration technology for cost effective recovery of fresh water from oil & gas produced brine. *Texas A & M University Harold Vance Department of Petroleum Engineering Texas Experimental Engineering Station (TEES).*
10. Çakmakci M., Kayaalp N. & Koyuncub I. January 2007 Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes. *Environmental engineering department, Zonguldak Karaelmas University, Environmental Engineering Department, Istanbul Technical University, Turkey.*

Application of Membrane Technologies in Wastewater Treatment of Desalting Plants

S. Fayyaz^{1*}, M. Eslami², F. Mashhoon³

1- Civil and Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

2- environment and industrial protection research center, Research institute of petroleum industry, Tehran, Iran.

3- environment research center. Research institute of petroleum industry, Tehran, Iran.

s.fayyaz@modares.ac.ir

Abstract:

The rapid boost of wastewater volumes produced in the world is opening a new market for membranes, which have a significant potential to take the role as the main technology for these applications. today, an increasing number of wastewater treatment facilities are using membrane technologies, and this number is growing year by year. Membranes processes have high selectivity values required to achieve high water and wastewater quality standards, are more cost-effective than other conventional processes, require less area, and can replace several unit treatment processes with a single one.

In the past years, microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes, as well as membrane bioreactors (MBRs), have been increasingly implemented in water and wastewater treatment processes such as groundwater, desalination of brackish water and seawater, and decontamination of wastewater of diverse nature and sources, e.g., including urban wastewater, coking, carwash, nuclear power, power engineering, steel industry, textile and tannery, pulp and paper, pharmaceutical, and agro-food industries, such as dairy, beverage, winery, tomato and olive oil, among others. Other membrane processes, such as electrodialysis (ED), membrane distillation (MD) and forward osmosis (FO) are also being explored.

Produced water is the largest waste stream generated in oil and gas industries. It is a mixture of many organic and inorganic compounds. Because of the increasing volume of waste all over the world in the recent decade, the outcome and effect of discharging produced water on the environment has lately become a significant issue of environmental concern. Produced water is conventionally treated through different physical, chemical, and biological methods. In offshore platforms because of space constraints, compact physical and chemical systems are used. However, current technologies cannot remove small-suspended oil particles and dissolved elements. Besides, many chemical treatments, whose initial and/or running costs are high produce hazardous sludge. As high salt concentration and variations of effective characteristics have direct influence on the turbidity of the effluent, it is appropriate to incorporate a physical treatment, e.g., membrane to refine the final effluent. For these reasons, major research efforts in the future could focus on the optimization of current technologies and use of combined physico-chemical and/or biological treatment of produced water in order to comply with reuse and discharge limits.

The objective of this study was to evaluate the feasibility of treating desalting plant produced water to meet the applicable flow rate limits and injection to well standard consistently using single and hybrid membrane processes to reduce the risk of clogging of the injection well. The treated effluents of two sand filtration units from Aghajari maroon were used as feed. A Pilot scale hybrid membrane unit with a spun polypropylene of 0.45 μ pore size microfilter and a hollow fiber polypropylene of 0.1 to 0.01 μ pore size ultrafilter membrane were used in this study. Trials on different membrane fluxes were conducted for two processes: microfiltration, and hybrid micro and ultrafiltration processes. Results show that flow rate of 32 LPM was more applicable. The optimal flux was 120 LMH. The average removal percentages of Turbidity, Oil and grease, TSS and particle size were 98.53, 98.81, 98.23 and 99.93, respectively. The results showed that the quality of the product consistently met the requirements for well injection. It is concluded that it is feasible to treat the produced water using micro and ultra filters.

Keywords: Produced water, desalting plant, microfiltration, ultrafiltration, membrane filtration, hybrid membrane processes, disposal well.