مقایسه روش پروکسون با اکسیداسیون منفرد جهت کاهش مقدار لجن مازاد تصفیه‌خانه پالایشگاه بندرعباس

مهدی جلایر[۱،*]، رضامرندی[۲]، تورج نصرآبادی[۳]

[۱]دانشجوی دکترای مهندسی محیط زیست دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات و مهندس پالایش شرکت پالایش نفت بندرعباس، بندرعباس، ایران

[۲]دکترای مهندسی محیط زیست و عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال(دانشیار)، تهران، ایران

[۳]دکترای مهندسی محیط زیست و عضو هیئت علمی دانشگاه تهران، دانشکده محیط زیست(استادیار)، تهران، ایران

دریافت: ۹۳/۶/۱۹ پذیرش: ۹۳/۱۲/۲۳

چکیده

بی‌شک پالایشگاه‌ها در زنجیره تامین سوخت و انرژی نقشی غیرقابل‌انکار دارند. توجه همزمان به تداوم فرآیند تولید در کنار عدم آلودگی محیط‌زیست نیازمند بهینه‌سازی فرآیندهای تصفیه‌پساب و پسماندصنعتی و نیز استفاده از تکنیک‌های‌نوین در تصفیه‌خانه‌های پالایشگاهی است. مقدار لجن مازاد بیولوژیکی حاصل از تصفیه پساب صنعتی در پالایشگاه بندرعباس حدود ۴۰ تا ۵۰ تن در ماه است. برآوردها نشان می‌دهد که هزینه مدیریت پسماند لجن در این واحد صنعتی حدود ۴۰ تا ۶۰ درصد کل هزینه های تصفیه‌خانه است. علاوه بر این، دفع این مقدار پسماند که اغلب آغشته به مواد نفتی است موجب آثار مخرب زیست محیطی خواهد بود؛ لذا برای به حداقل رساندن مقدار لجن مازاد، در این تحقیق از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته استفاده گردید. نتایج حاصله نشان می‌دهد که استفاده از اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن در مقایسه با ازناسیون و نیز روش ترکیبی پروکسون بازده بهتری دارد. در بهینه‌ترین حالت آزمایش‌ها، مقدار لجن مازاد تا بیش از۷۷/۳۳ درصد و COD لجن تا ۵۶/۹۷ درصد کاهش یافت.

واژگان کلیدی: کاهش‌لجن، اکسیداسیون‌پیشرفته، پروکسون، لجن بیولوژیکی، پراکسیدهیدروژن

مقدمه

لجن‌های فاضلاب، باقیمانده حاصل از تصفیه فاضلاب هستند که در خلال تصفیه اولیه، ثانویه و یا تصفیه پیشرفته تولید می‌شوند. تصفیه و دفع لجن‌مازاد به عنوان یک معضل در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب در سرتاسر

* mahdi_jalayer@yahoo.com

دنیا از لحاظ زیست محیطی، اقتصادی، اجتماعی و قانونی مطرح می باشد. به همین دلیل رویکرد به سمت توسعه فناوری هایی برای کاهش تولید لجن فاضلاب پیش می‌رود. یکی از معایب عمده فرآیندهای تصفیه بیولوژیکی فاضلاب، تولید به نسبت زیاد لجن مازاد بیولوژیکی است[۱].

برای مدیریت کاهش لجن نهایی می‌توان از دو استراتژی کلی بهره جست: اول استفاده از روش‌هایی برای کاهش تولید لجن بیولوژیکی در فرآیند و دوم کاستن از مقدار لجن پس از تولید به روش‌های فیزیکوشیمیایی. در این تحقیق نیز با بهره گیری از استراتژی دوم به بررسی کاهش مقدار لجن تولید شده با استفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته پرداخته شده است.

سابقه کاهش لجن مازاد تولیدی در ایران شامل استفاده از روش هایی نظیر افزایش اکسیژن محلول[۱]، بهینه سازی پارامترهای تصفیه، تزریق کلر، تزریق ازن و افزایش درجه حرارت می‌باشد. در سطح جهان نیز علاوه بر روش‌های ذکرشده از افزودن مرحله بی‌هوازی، افزایش زمان ماند سلولی، تزریق ازن جزئی به لجن و شیوه فراصوتی[۲] استفاده گردیده است[۲].

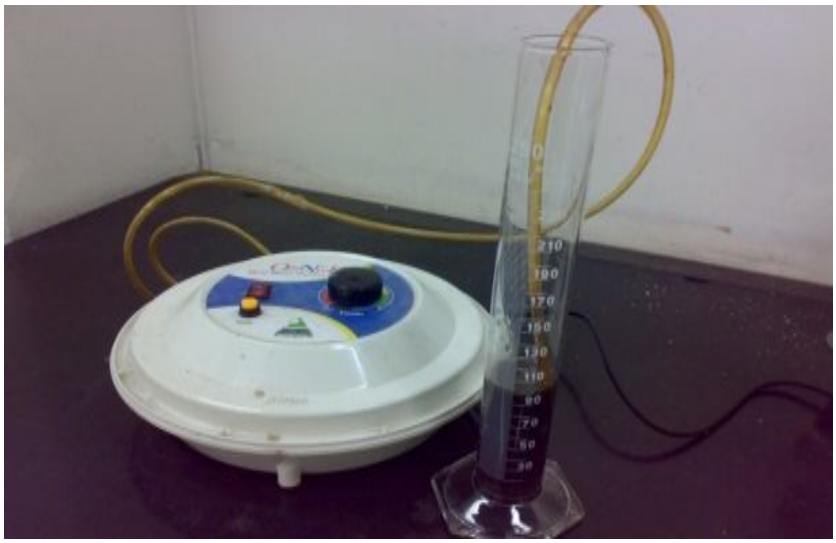
امروزه تولید فاضلاب‌های حاوی ترکیبات سمی و پیچیده، کاربرد فرآیندهای متداول تصفیه فاضلاب را محدود و در برخی موارد ناتوان کرده است. از طرفی طی دو دهه گذشته استانداردهای زیست‌محیطی سخت‌گیرانه‌تر شده است. در ۱۵ سال اخیر فناوری‌های مختلفی از لحاظ اقتصادی و فنی توسعه پیدا کرده‌اند. یکی از این فناوری های نوین به عنوان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته[۳] معروف است[۳]. سیستم‌های AOPs که از دهه ۱۹۷۰ شناخته شده اند به فرآیندهای اطلاق می‌گردند که مکانیزم شیمیایی واکنش آن‌ها بر پایه تولید ترکیب واسطه و بسیار واکنش‌پذیر رادیکال هیدروکسیل (HO•) استوار است که به عنوان آغازگر واکنش‌های زنجیره‌ای بیش‌ترین کارائی را در اکسیداسیون ترکیبات آلی دارد. به عنوان یک راه جدید برای کاهش‌حجم لجن تولیدی مازاد واحدهای تصفیه پساب، اولین بار در سال۱۹۹۴ تحقیقاتی در زمینه استفاده از ازن به عنوان یک روش اکسیداسیون پیشرفته آغاز شد [۶،۵،۴]. در سال ۲۰۰۰ آقای مولر و در سال ۲۰۰۳ آقای پارک و همکاران روش ازن‌زنی لجن جهت کاهش‌حجم را اقتصادی‌ترین روش معرفی‌کردند[۷]. بهلر و سیگریست[۴] در سال ۲۰۰۴ بر اساس آزمایشات تزریق ازن خود که روی دو سیستم موازی هوازی و غیر هوازی انجام یافته بود گزارش‌دادند که حجم لجن کاهش و دنیتریفیکاسیون به‌میزان ۶۰٪ به دلیل افزایش میزان کربن آزاد شده ناشی از ازن‌زنی بهبود پیدا کرده‌است[۸]. در سال ۲۰۰۶ شنگ بینگ[۵] و همکاران نشان‌دادند که ازن باعث کاهش ۴۰ درصدی حجم لجن می‌شود[۹]. در مقاله‌ای که ماینز[۶] و همکارانشان در سال ۲۰۰۶ ارائه نمودند به وضوح نشان‌داده‌شده که کاهش مقدار لجن در سیستم تزریق ازن به مراتب بالاتر از سیستم معمولی لجن فعال می‌باشد[۱۰]. فرآیند پروکسون[۷] ترکیب اکسنده‌های

[1]Dissolved Oxygen (DO)
[2]Ultrasonic
[3]Advanced Oxidation Processes (AOPs)
[4]Biehler&Siegrist
[5]Sheng-Bing
[6]Mines
[7]Peroxone

پراکسیدهیدروژن با ازن می‌باشد که تاکنون پیشینه‌ای برای کاهش لجن پالایشگاهی با استفاده از این روش در منابع، منتشر نشده است.

روش تحقیق

در این تحقیق جهت کاهش مقدار لجن بیولوژیکی از اکسیدکننده‌های ازن و پراکسید هیدروژن استفاده گردید. ازن مورد نیاز با استفاده از یک دستگاه ازن ساز مدل MHP1H ساخت کشور آلمان تامین گردید. این دستگاه در هر ساعت ۲۰۰mg ازن تولید می‌کند (شکل۱). پراکسید هیدروژن مورد استفاده در این طرح با غلظت (w/v)٪۳۰ با نام تجاری PRS Panreac ساخت کشور اسپانیا می‌باشد.



شکل۱. دستگاه ازن‌ساز MHP1H

در ابتدای تحقیق نمونه های آزمون از مسیر جریان برگشتی لجن‌فعال از کلاریفایر به حوض اکسیداسیون تصفیه‌خانه پالایشگاه نفت بندرعباس به روش 887ASTM برداشته شده و سپس به آزمایشگاه منتقل گردید. پس از آب‌گیری اولیه و اختلاط کامل لجن، تست‌های COD به روش ASTM-D1888 و توسط دستگاه DR2800 ساخت شرکت HACH آمریکا و مجهز به COD Reactor مخصوص به خود انجام گرفت. جهت انجام تست COD، هر بار مقدار ۲ سی‌سی از نمونه‌ها به کیت‌های مخصوص اضافه شده و سپس در داخل رآکتور به مدت یک ساعت قرار می‌گیرند. کیت‌ها پس از هم‌دما شدن با محیط، در داخل دستگاه DR2800 قرار گرفته و میزان COD بر اساس اندازه‌گیری طول موج ۶۲۰nm توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر نمایش داده می شود. pH نمونه توسط دستگاه سنجش مربوطه با نام تجاری 691pH Meter ساخت شرکت METROHM با روش ASTM 7676 اندازه‌گیری گردید. به منظور دست‌یابی به مقدارکل مواد جامد معلق TSS، طبق استاندارد ISO11923، بااستفاده از دستگاه فیلتراسیون خلاء و صافی "MILLIPORE" ۰/۸µm عمل‌شد. در این آزمون‌ها از ترازوی دیجیتال Sartorius مدل CP423S با دقت ۰/۰۰۱گرم و آون

آزمایشگاهی ساخت شرکت BICASA با امکانات تنظیم دمای دلخواه استفاده گردید. پس از آنالیز اولیه لجن مورد آزمایش، در بخش نخست، روش‌های اکسیداسیون پیشرفته ازناسیون و سپس استفاده از پراکسیدهیدروژن به صورت منفرد و با هدف کاهش مقدار لجن و تعیین شرایط بهینه مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت. پس از یافتن شرایط بهینه هر حالت، در بخش دوم اقدام به ترکیب بهینه‌ترین حالات استفاده از ازن و پراکسیدهیدروژن گردیده و اثر ترکیبی پروکسون بر کاهش لجن سنجیده شد. تزریق ازن برای نمونه های مشابه ۱۰۰ میلی لیتری ولی در زمان های ۲۰،۴۰،۶۰،۸۰ تا ۱۲۰ دقیقه انجام شده که پس از پایان تزریق ازن، به هرکدام از این نمونه ها اجازه ته نشینی داده شد. حجم لجن ته‌نشین شده در زمان های ۳۰ تا۱۵۰ دقیقه با فاصله زمانی نیم ساعت پس از پایان تزریق ازن یادداشت گردید. بعد ازگذشت ۱۶و۲۴ ساعت از اتمام تزریق ازن، مجدداً حجم لجن برای تمامی نمونه ها یادداشت شد. در ادامه آزمایش، تست سنجش میزان COD نمونه‌ها انجام گرفته و با تجمیع نتایج مقدار لجن نهایی و COD، حالت تزریق ازن به مدت ۸۰ دقیقه به عنوان بهینه‌ترین حالت در بین حالت‌های مختلف انتخاب شده و در تست های ترکیبی از این زمان به عنوان مدت ازناسیون استفاده گردید. برای بررسی اثر پراکسیدهیدروژن بر کاهش لجن، مقادیر مختلف پراکسیدهیدروژن از ۱ تا ۱۰ سی‌سی به هر استوانه مدرج محتوی ۱۰۰ سی‌سی نمونه لجن افزوده شد. در ادامه مقدار نهایی لجن باقیمانده، بازده حذف لجن، مقدار COD و بازده حذف بارآلودگی در هر روش محاسبه گردید. در انتها با مقایسه نتایج روش‌های مختلف بهترین گزینه‌ها برای کاهش مقدار لجن بیولوژیکی پالایشگاه بندرعباس ارائه گردید.

نتایج و بحث

در ابتدا آنالیز اولیه بر روی لجن مازاد بیولوژیکی تصفیه خانه پالایشگاه انجام پذیرفت. نتایج این آنالیز در جدول ۱ آمده است.

جدول۱. نتایج آنالیز اولیه لجن

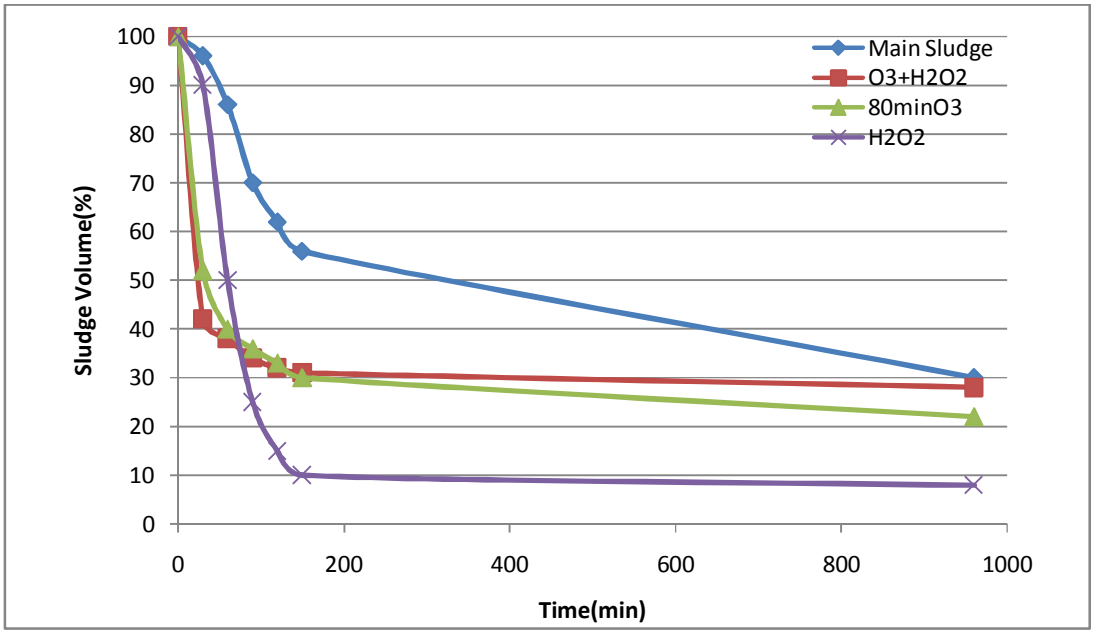
پارامتر	مقدار	واحد	روش آزمون
COD	۱۵۵۷۰	mg/L	ASTM-D1888
pH	۷/۲	---	ASTM7676
TSS	۶۴۶۰	mg/L	ISO11923
Conductivity	۳۰۸۰	µsiemens/cm	ASTM1125

در خصوص حجم اولیه لجن، ذکر این نکته ضروریست که با عنایت به عدم امکان آب‌گیری کامل لجن بیولوژیکی، همواره مقدار زیادی آب همراه لجن باقی‌می‌ماند که دوفاز شدن آب همراه لجن صرف زمان بسیار طولانی را می‌طلبد. در آزمایشات این تحقیق از هر۱۰۰ سی‌سی لجن آب‌گیری شده پس از گذشت حدود

یک روز مقدار ۳۰ سی‌سی لجن متراکم ته نشین شده و باقیمانده به‌صورت لجن‌آب غیرمتراکم و شفاف بر روی توده متراکم قرار گرفته است. لذا حجم لجن در نمونه اولیه ۳۰ درصد در نظر گرفته شده است.

مشاهدات نشان می‌دهد که در شرایط تزریق مقادیر مختلف ازن به لجن، درست پس از قطع عملیات ازناسیون سرعت ته‌نشینی در نمونه های ازن خورده در مقایسه با لجن اولیه به شدت افزایش یافته است اما پس ازگذشت حدود ۲ ساعت سرعت ته نشینی کند شده است. در بین حالات مختلف تزریق ازن، حالت تزریق ازن به مدت ۸۰ دقیقه به عنوان بهینه‌ترین حالت در بین حالت‌های مختلف انتخاب شده و در تست های ترکیبی از این زمان به عنوان مدت ازناسیون استفاده گردید.

نکته جالب توجه در آزمایش تزریق پراکسید هیدروژن به نمونه‌های لجن حرکت براونی ذرات داخل استوانه مدرج پس از افزودن آب اکسیژنه است. به دلیل تداوم حرکت مواد، ته نشینی لجن در این حالت بسیار کند انجام شده و لذا پس از گذشت ۱۸ساعت از افزودن پراکسیدهیدروژن به نمونه ها، حجم لجن ته نشین شده اندازه‌گیری گردید. تجمیع نتایج COD با حداقل مقدار لجن‌نهایی منجر به انتخاب حالت استفاده از دوز ۳ سی‌سی از پراکسیدهیدروژن به عنوان بهینه‌ترین حالت کاهش لجن گردید. سپس حالت ترکیبی پروکسون مورد بررسی قرارگرفته و نتایج مقدار لجن نهایی باقیمانده و COD لجن در هر حالت مشخص گردید. شکل۲ نمودار مقایسه ای حالت ترکیبی پروکسون را در مقایسه با روش‌های منفرد هر یک نشان می‌دهد.



شکل۲. اثر حالت ترکیبی پروکسون بر کاهش لجن در مقایسه با حالت های اکسیداسیون منفرد

بیش‌ترین بازدهی از نظر کاهش مقدار لجن

در جدول۲ حالت‌های مختلف تست‌های انجام شده بر اساس بهترین بازدهی از نقطه نظر کاهش حجم نهایی لجن مرتب شده است.

جدول۲. مقایسه بازده حذف لجن در حالات مختلف

شرایط نمونه (در ۱۰۰سی‌سی نمونه لجن)	حجم‌نهایی لجن (٪)	بازده‌حذف‌لجن (٪)
۳ سی‌سی پراکسیدهیدروژن	۸	۷۳/۳۳
۱۰ سی‌سی پراکسید هیدروژن	۱۰	۶۶/۶۷
۵ سی‌سی پراکسید هیدروژن	۱۰	۶۶/۶۷
۸۰ دقیقه ازناسیون	۱۹	۳۶/۶۷
۶۰ دقیقه ازناسیون	۲۰	۳۳/۳۳
۱۲۰ دقیقه ازناسیون	۲۰	۳۳/۳۳
۴۰ دقیقه ازناسیون	۲۳	۲۳/۳۳
۲۰ دقیقه ازناسیون	۲۶	۱۳/۳۳
ازن + پراکسید هیدروژن	۲۸	۶/۶۷
نمونه لجن اولیه	۳۰	۰/۰۰

همان‌گونه که از جدول فوق مشخص است حالت ترکیبی پروکسون در مقایسه با حالات منفرد اکسیداسیون از کم‌ترین بازده برخوردار است. استفاده از ۳ سی‌سی پراکسیدهیدروژن با بازده ۷۳ درصدی بهترین نتیجه را داشته است. نتایج تمامی حالت‌های استفاده از ازناسیون در رده های بعد از پراکسید قرار گرفته است.

بیشترین بازدهی از نظر کاهش مقدار COD

مقایسه حالت‌های مختلف از نظر کاهش مقدار COD در جدول۳ نشان داده شده است.

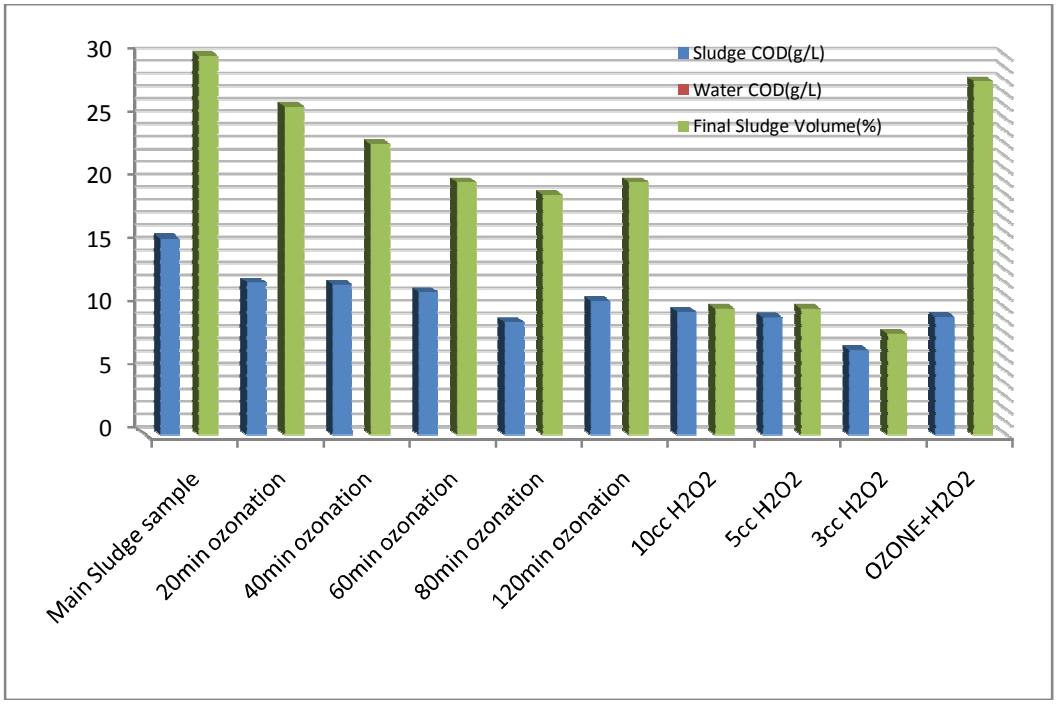
جدول۳. مقایسه بازده حذف COD در حالات مختلف

شرایط نمونه (در ۱۰۰سی‌سی نمونه لجن)	COD لجن (mg/L)	بازده‌حذف COD (%)
۳ سی‌سی پراکسیدهیدروژن	۶۷۰۰	۵۶/۹۷
۸۰ دقیقه ازناسیون	۸۹۲۰	۴۲/۷۱
۵ سی‌سی پراکسید هیدروژن	۹۳۰۰	۴۰/۲۷
ازن + پراکسید هیدروژن	۹۳۴۰	۴۰/۰۱
۱۰ سی‌سی پراکسید هیدروژن	۹۷۵۰	۳۷/۳۸
۱۲۰ دقیقه ازناسیون	۱۰۶۰۰	۳۱/۹۲
۶۰ دقیقه ازناسیون	۱۱۲۹۵	۲۷/۴۶
۴۰ دقیقه ازناسیون	۱۱۹۱۰	۲۳/۵۱
۲۰ دقیقه ازناسیون	۱۲۰۷۵	۲۲/۴۵
نمونه لجن اولیه	۱۵۵۷۰	۰/۰۰

مقایسه نتایج COD در حالات مختلف بیانگر آنست که باز هم حالت استفاده از ۳ سی‌سی پراکسید بهترین نتیجه را با بازده حدود ۵۷ درصد داشته است. نکته قابل ذکر دیگر بازده ۴۰ درصدی روش پروکسون در حذف COD است. روش ازناسیون در زمینه حذف بارآلودگی کم‌ترین توفیق را داشته‌اند.

نتیجه‌گیری

برای تصمیم گیری نهایی در رابطه با این موضوع که کدام یک از روش های پروکسون یا اکسیداسیون منفرد نسبت به یکدیگر ارجحیت دارد باید به بررسی همزمان دو فاکتور COD نمونه ها و حجم نهایی لجن پرداخته شود دلیل این امر آنست که ممکن است روشی منجر به کاهش لجن گردد ولی همزمان مقدار بار آلودگی را افزایش دهد. در رابطه با نمودار زیر (شکل۳) ذکر این نکته حایز اهمیت است که در آزمون‌های مختلف، مقادیر حجم لجن نهایی حداکثر ۳۰ درصد بوده ولی مقادیر COD تا ۲۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر گسترده شده است لذا جهت ایجاد همخوانی در مقادیر محور ۷، نتایج تست COD با واحد گرم بر لیتر محاسبه شده است.



شکل۳. مقایسه همزمان کاهش لجن و COD در حالات ترکیبی و غیرترکیبی

با توجه به نمودار فوق، حالت منفرد اکسیداسیون با ۳ سی‌سی پراکسیدهیدروژن بهترین حالت چه از نظر کاهش مقدار لجن و چه از لحاظ کاهش بارآلودگی COD خواهد بود. لذا لزوماً حالت‌های ترکیبی نظیر

پروکسون بهترین نتیجه را در بر نخواهد داشت. اظهار نظر درخصوص علت این امر نیازمند انجام تحقیقات بیش‌تری است.

هزینه دفع لجن مازاد بسیار متغیر بوده و از ۱۰۰ تا ۵۰۰ دلار بر تن گزارش شده است[۹]. با توجه به مخاطرات دفع لجن مازاد پالایشگاهی به‌دلیل امکان وجود مواد نفتی، فلزات سنگین، گوگرد و مواد شیمیایی همراه لجن و لزوم جداسازی اولیه مواد مخاطره‌آمیز و نظارت ویژه بر دفن مواد در سایت مخصوص و تحت نظارت سازمان حفاظت محیط زیست و با عنایت به آمار هزینه‌های مربوطه در پالایشگاه، تخمین هزینه دفع در حدود ۵۰۰ دلار به ازای هر تن معقول به نظر می‌رسد. طبق محاسبات انجام شده با درنظرگرفتن تزریق حدود ۳۰ لیتر پراکسیدهیدروژن به ازای هر مترمکعب لجن، حدود ۲۵ درصد از لجن مازاد دفعی در ماه یعنی معادل ۱۵ تن کاسته خواهد شد. با کم کردن هزینه تزریق این ماده از مقدار سود حاصله از کاهش هزینه دفع لجن، حدود۶۵۰۰ دلار یا معادل ۲۲۰ میلیون ریال صرفه جویی در هزینه‌های ماهیانه صورت خواهد گرفت که صرفه جویی سالیانه آن بالغ بر ۲۶۴۰میلیون ریال خواهد شد.

مراجع

۱. کایدی،ن، تکدستان،ا، محمودی،پ، جعفری موسوی،ع ا، "مدیریت روش‌های مختلف کمینه سازی لجن های بیولوژیکی در تصفیه خانه های شهری و صنعتی"، پنجمین همایش تخصصی مهندسی محیط زیست، ۱۳۹۰

۲. اقتصاد،ف، تکدستان،ا، حسنی،ا ح، سخاوت جو،م ص، " بررسی کاهش لجن مازاد بیولوژیکی درسیستم لجن فعال توسط اکسیداسیون بخشی از لجن توسط فنتون"، چهاردهمین همایش ملی بهداشت محیط، ۱۳۹۰

۳. جمشیدی،ن، طالبی آذر،ل، نژاد بهادری،ف، " فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته روشی مطمئن برای تصفیه پساب‌های صنعتی،اولین کنفرانس پتروشیمی ایران، ۱۳۸۷

4. Yasui,A., Shibata,H., (1994), "Activated SlugeOzonation To Reduce Sludge Production In Membrane Bio Reactor(MBR) ",Jurnal Of Hazardous Materials, B135, 406-411

5. Biehler,H. ,Siegrist, A. (1994), " Operational strategies for an activated sludge process in conjunction with ozone oxidation for zero excess sludge production during winter season", Water Research, Volume 39, Issue 7, 1199-1204

6. Lee J.W., H.-Y.Cha, K.Y. Park, K.-G. Song and K.H. Ahn,(2005), " Operational strategies for an activated sludge process in conjunction with ozone oxidation for zero excess sludge production during winter season" Water Research, Volume 39, Issue 7, April 2005, Pages 1199-1204

7. Naso M., A., Hiavola And E. Rolle, (2008) "Application Of Excess Activated SlugeOzonation In An SBR Plant", Water Science and Technology, Wst, 58.1

8. Magdanela A. Dytczak, Kathleen L. Londry, HansruediSiegrist, Jan A. Oleszkiewicz.(2007), "Ozonation Reduces Sludge Production and Improves Denitification", Water Res. 41,543-550

9. Sheng-Bing He., Gang xue,Bao-Zhen Wang ,(2006),"Activated SlugeOzonation To Reduce Sludge Production In Membrane Bio Reactor(MBR) ",Jurnal Of Hazardous Materials, B135 , 406-411
10.Mines, L., (2006) " Critical Design Review Sludge Ozonation Versus Aerobic Sludge Digestion", MN Technologies