

اندازه‌گیری فلاکس بحرانی در بیوراکتورهای غشایی جهت تصفیه پساب پالایشگاه تهران

مقدسه فلاح زاده^۱، محمود همتی*^۲

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، مهندسی فرایند، دانشکده فنی مهندسی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^۲ دانشیار پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده علوم و تکنولوژی پلیمر، تهران، ایران

دریافت: ۹۴/۵/۶ پذیرش: ۹۴/۹/۱۰

چکیده

یکی از جدیدترین تکنولوژی‌های تصفیه فاضلاب، ترکیب فرآیندهای بیولوژیکی با جداسازی غشایی می‌باشد که به سرعت در این صنعت در حال رشد است. فرایند MBR (بایو راکتورهای غشایی) با ادغام واحدهای ته نشینی (زالال سازی)، هوادهی و فیلتراسیون در یک راکتور، جایگزین فرآیندهای تصفیه متعارف (لجن فعال متعارف) شده است که به راحتی برای انواع فاضلاب‌ها قابل کاربرد است و راندمان مناسبی در حذف آلودگی‌ها دارد اما یکی از معضلات اساسی آن، گرفتگی غشا می‌باشد که به تدریج کارایی سیستم را کاهش می‌دهد. بنابراین پیدا کردن فلاکس بحرانی غشا و فعالیت در فلاکسی کمتر از فلاکس بحرانی، کمک مهمی به حل مسئله می‌کند. در این بررسی آزمایشگاهی، فلاکس بحرانی غشا پلیمری در سامانه آزمایشگاهی MBR پژوهشگاه نفت اندازه‌گیری شد. پساب واحد DAF پالایشگاه تهران به عنوان پساب ورودی در نظر گرفته شده و با استفاده از روش FLUX STEP و رسم نمودارهای مربوطه، فلاکس بحرانی مشخص شد.

کلمات کلیدی: تصفیه فاضلاب، بایو راکتور غشایی، گرفتگی غشا، فلاکس بحرانی، FLUX STEP

مقدمه

پساب پالایشگاه‌های نفت شامل ترکیبات ناشی از پالایش نفت خام، تولید سوخت، واسطه‌های پتروشیمیایی و روان‌سازها است. این پساب‌ها منبع عمده آلودگی محیط آبی بوده و از روغن و گریس به علاوه سایر ترکیبات آلی سمی تشکیل شده اند [۱-۲]. تصفیه پساب‌ها به روش‌های مختلفی از جمله ته نشینی، سانتریفیوژ، شناورسازی، فیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، انعقاد و لخته سازی، جذب سطحی،

*Hemmatim@ripi.ir / Mahmudhemmati@gmail.com

اکسیداسیون شیمیایی و بیولوژیکی و یا ترکیبی از آنها صورت می‌پذیرد. کاربرد برخی از این روش‌ها به دلیل قطر کوچک قطرات روغن موجود دشوار و زمان‌بر است. عموماً این روش‌ها شامل انتقال مواد از یک فاز واسطه به یک فاز دیگر هستند؛ در نتیجه به یک مرحله دیگر برای حذف ترکیبات آلی نیاز است [۳-۴].

بیوراکتورهای غشایی^۱، ترکیبی از فرآیندهای لجن فعال و جداسازی غشایی هستند که با به‌کارگیری آنها نیاز به فرآیندهای ته‌نشینی و گندزدایی به کار رفته در شیوه‌های مرسوم لجن فعال از بین می‌رود. یک بیوراکتور غشایی، منافع قابل توجهی مانند تصفیه بیوتکنولوژی بهتر و کیفیت خروجی بالاتر نسبت به روش‌های سنتی تصفیه پساب را دارد [۵-۶]. یکی از بزرگترین مشکلات فناوری پیشرفته فیلتراسیون مورد استفاده در صنایع نظیر بیوراکتورهای غشایی گرفتگی زود هنگام غشاهای پلیمری توسط رسوب مواد و ترکیبات آلی و معدنی موجود در خوراک بر سطوح و منافذ آنها می‌باشد. عملکرد فیلتراسیون غشا در زمان گرفتگی کاهش می‌یابد که به خاطر مواد محلول و ذرات در دو طرف غشا و به خاطر تعامل بین اجزای لجن فعال و غشا است و این مشکل یک مسئله چالش برانگیز از ابتدای تولد بیوراکتورهای غشایی تا به حال و در آینده خواهد بود. پدیده گرفتگی سبب کندی جریان، توقف خط تولید برای شستشو و تمیز کردن، تخریب غشاها و دستگاه‌ها توسط شوینده‌های شیمیایی، تهدید سلامت مصرف‌کنندگان ناشی از باقیمانده مواد شوینده در محصول، آسیب‌های زیست محیطی و بالاخره کاهش بهره‌وری و افزایش هزینه‌های تولید می‌گردد [۷]. روش‌های مقابله با گرفتگی، شامل استفاده از هوادهی بصورت پیوسته، پمپ کردن آب تراوش یافته و شستشوی معکوس، شستشوی معکوس به وسیله فشار هوا، استفاده از محصولات ضد رسوب اختصاصی (مانند آنچه که شرکت فناوری NALCO برای بهبود عملکرد غشا ارائه می‌شود) و کار کردن در فلاکسی پایین‌تر از فلاکس بحرانی می‌باشد [۸] که در بحث حاضر اندازه‌گیری فلاکس بحرانی به عنوان راهکاری برای حل مسئله گرفتگی مدنظر محقق است.

فلاکس غشا که سرعت حجم یا جرم جریان عبوری از سطح غشا (لیتر بر متر مربع در ساعت) است یک فاکتور مهم در طراحی است که بر اقتصاد طراحی نیز بسیار تاثیر گذار است. فلاکس بحرانی یک پارامتر مقداری برای فیلتراسیون انواع غشاها یا انواع مختلف ترکیبات پساب‌ها است. در واقع فلاکس بحرانی به فلاکسی گفته می‌شود که در آن ذرات یا کلوئیدها روی غشا شروع به تشکیل کیک یا ژل می‌کنند [۹]. یک روش عملی اندازه‌گیری فلاکس بحرانی بر اساس آستانه گرفتگی بزرگتر از 10 pa/min یا تغییرات تراوش پذیری k/k_0 کوچکتر از ۰.۹ است [۸]. روش دیگر بر اساس نمودار فیلتراسیون است که فلاکس بحرانی نقطه‌ای است که رابطه بین فلاکس و فشار انتقالی غشا^۲ غیرخطی می‌شود. روش نمودار فیلتراسیون برای MBRها کاربردی و عملی است. اگر چه فلاکس بحرانی در دو فرم می‌تواند در نظر گرفته شود: در فرم اول نمودار فشار بر حسب فلاکس (در منطقه زیر بحرانی) خطی است درست مثل نمودار آب خالص و با همان شیب (منظور از نمودار آب خالص موقعی است که MBR به جای عبور پساب فقط با عبور آب خالص تست می‌شود). در فرم دوم باز هم نمودار TMP بر حسب فلاکس خطی است منتها شیب آن با نمودار آب خالص

¹ (Membrane Biological Reactors) MBRs

² TMP



فرق دارد. بعضی نیز معتقدند ۲/۳ بیشترین فلاکس عبوری ممکن از غشا، در شرایط عملیاتی متفاوت فلاکس بحرانی است البته منظور از بیشترین فلاکس، اندازه ی فلاکس در نقطه‌ای است که فشار عبوری غشا بعد از افزایش ناگهانی ثابت می‌ماند [۱۰]. فلاکس بحرانی معمولاً به وسیله ۲ روش افزایش پله پله فلاکس^۱ یا افزایش پله پله فشار^۲ اندازه‌گیری می‌شود. در میان روش‌های فوق روش افزایش پله پله فلاکس ترجیح دارد چون کنترل فلاکس آسانتر، روشی عملی‌تر و نتایج نسبتاً دقیق‌تر است. روش کار این طور است که فلاکس گام به گام تا یک حد ثابتی افزایش پیدا می‌کند و سپس کاهش میابد. هر فلاکسی برای یک دوره زمانی به کار می‌رود و به یک فشار ثابت بر می‌گردد. جایی که شیب نمودار فشار بر حسب زمان به طور ناگهانی تغییر می‌کند نقطه مربوط به فلاکس بحرانی است که فقط باید آن را بر نمودار فلاکس بر حسب زمان منطبق کرد تا فلاکس مربوطه دقیقاً مشخص شود. همچنین طول گام‌ها را زمان و ارتفاع آنها را فلاکس تشکیل می‌دهد [۱۱]. به طور کلی برای اندازه‌گیری فلاکس بحرانی برای فرایندهای کوتاه مدت می‌توانیم از روش افزایش پله پله فلاکس استفاده کنیم. دو متغیر قابل بررسی در این روش طول و ارتفاع گام‌ها است [۱۲]. مطالعات نشان داده که تغییر طول گام‌ها از ۵ تا ۶۰ دقیقه اثر چندانی مهمی روی فلاکس بحرانی ندارد، اما افزایش ارتفاع گام از ۳ به ۹ گرفتگی را افزایش می‌دهد [۱۳-۱۴].

مواد و روش آزمایش

یک پایلوت از بیوراکتور غشایی در پژوهشگاه نفت ساخته شد. دستگاه متشکل از تانک خوراک و راکتور و غشا و مدول آن، پمپ پری استالتیک، مبدل فشار^۳، کنترلر، فلومتر و جریان هوادهی و ترازوها و ظرف جمع آوری آب خالص است، که بخش‌های مختلف دستگاه در شکل ۱ به صورت شماتیک ارائه شده است. ابتدا پساب واحد شناورسازی با هوای محلول تصفیه‌خانه پالایشگاه تهران (DAF)^۴ وارد تانک خوراک می‌شود که مشخصات آن در جدول ۱ آورده شده است. این تانک مجهز به شیرهای برقی است. هنگامی که سطح راکتور از سطح مورد نظر پایین‌تر باشد این شیر باز می‌شود تا از لوله‌هایی که تانک را به راکتور وصل می‌کند پساب وارد راکتور گردد. لجن فعال با توجه به غلظت مورد نظر به راکتور اضافه می‌شود. MLSS یعنی (غلظت مواد جامد معلق در راکتور) برای آزمایش‌های اولیه تقریباً ۳ گرم در لیتر در نظر گرفته شد. در داخل راکتور مدولی نصب است که غشا روی آن چسبانده می‌شود، بالای سر مدول غشا دستگاه مبدل فشار متصل است که داده‌ها را به کنترلر انتقال می‌دهد. همچنین راکتور به پمپ پری استالتیک متصل است. با تغییر درصد پمپ، تغییر فلاکس و به دنبال آن تغییر اندازه فشار بر روی غشا اعمال می‌شود، این فشار اندازه‌گیری شده به کنترلر داده شده و از آنجا داده‌ها به رایانه فرستاده می‌شود. داده‌های فشار و زمان و... ثبت می‌گردد. لازم به ذکر است غشا موجود در راکتور به صورت انتخابی بر روی آن چسبانده می‌شود، که با در نظر گرفتن نوع

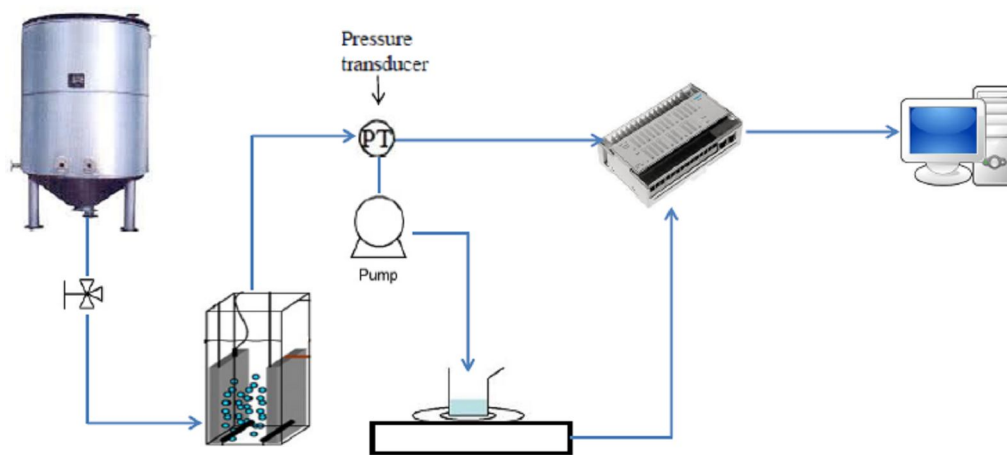
¹ flux step

² pressure step

³ pressure transducer

⁴ the dissolved air floatation

پساب، غشا اولترافیلتراسیون^۱ پلیمری تخت به عنوان غشا هدف در نظر گرفته شد که به روش جدایی فاز، در آزمایشگاه ساخته شد. غشایی که بر روی مدول چسبانده شده به صورت معلق در داخل راکتور قرار می‌گیرد. پس از روشن شدن کنترلر، ترازوها و پمپ در زمان‌های مختلف، در بازه‌های ۴ ساعته و ۸ ساعته از دستگاه تست گرفته شد که بر اساس منابع علمی موجود، این بازه‌های زمانی بهترین زمان برای آزمایش‌های کوتاه مدت است. دستگاه به یک رایانه متصل است که در نرم افزار مرتبط با دستگاه، زمان انجام آزمایش، حداکثر و حداقل درصد پمپ پری استالتیک، زمان استراحت پمپ و تعداد گام‌های زمان به عنوان ورودی نرم افزار داده می‌شود و سیستم داده‌های خروجی مبدل فشار را اندازه‌گیری کرده و داده‌های (فشار انتقالی غشا)^۲ TMP بر حسب زمان را در اختیار محقق می‌گذارد. داده‌های خروجی وارد نرم افزار اکسل شده و نمودار فشار بر حسب زمان رسم می‌گردد. با وجود نمودارهای فشار بر حسب زمان، داده‌های منطقی در اختیار است. جایی که شیب نمودار به طور ناگهانی تغییر می‌کند نقطه مدنظر در این تحقیق است. این نمودار را بر نمودار فلاکس بر حسب زمان منطبق کرده تا فلاکس مربوطه مشخص شود. طول گام‌ها یعنی زمان به صورت انتخابی، ۱۰ دقیقه و ارتفاع گام‌ها یعنی فلاکس، ۶ LMH در نظر گرفته شد.



شکل ۱. شماتیک دستگاه

جدول ۱. مشخصات پساب واحد DAF پالایشگاه تهران (بر حسب mg بر liter)

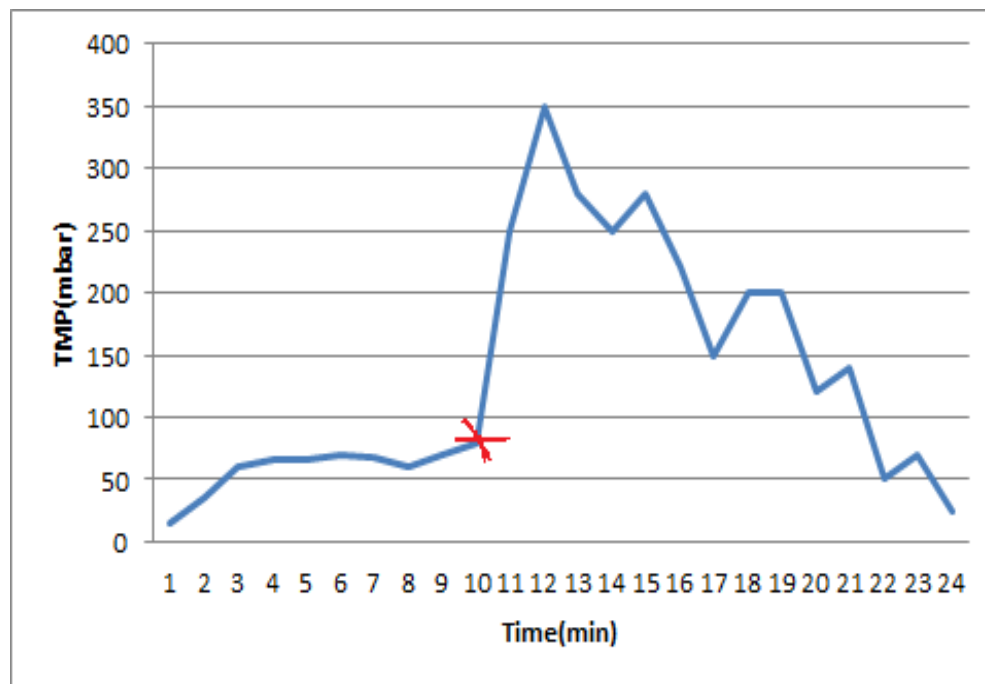
COD	Phenols	BOD5	OTOLI & GREASE	^{-۳} PO4	^{-۲} NO	^{-۳} NO	TOC	TSS	TURBIDITY (NTU)
۳۴۳	۴۲۴	۱۱۲	۱۹	۹۳	۲۹.۱	۱۳۲.۱	۱۳۸	۲۳۰	۹۵

^۱ ultrafiltration

^۲ Transmembrane pressure

نتایج و بحث

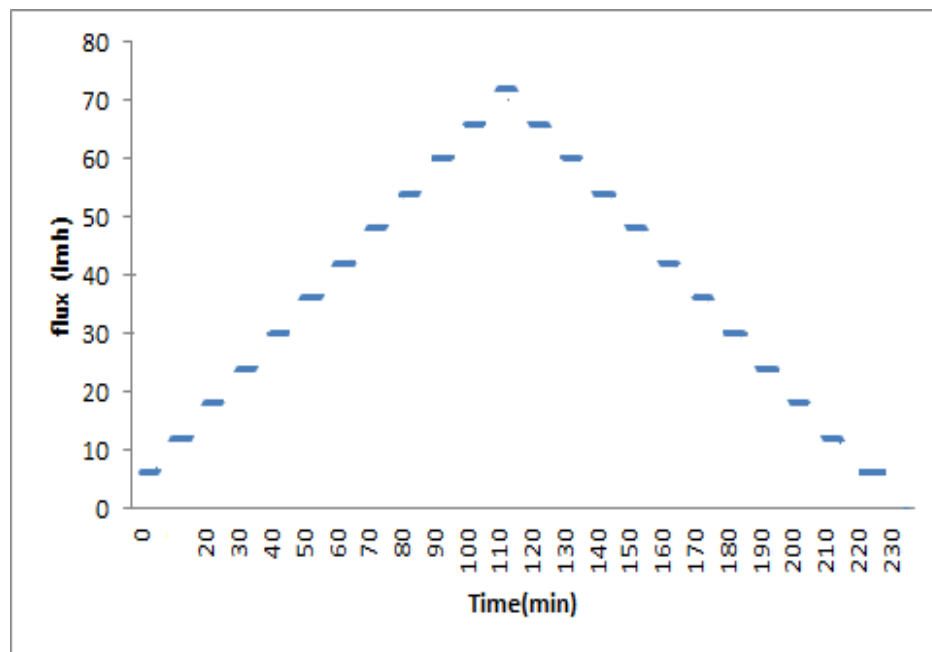
بر اساس داده‌های ثبت شده در رایانه، نمودار فشار بر حسب زمان رسم شد. آزمایش اولیه مربوط به غشا پلیمری پلی اکریلونیتریل (PAN)^۱ است. دلیل انتخاب غشای PAN UF و پیدا نمودن فلاکس بحرانی آن برای پساب پالایشگاه تهران، این است که طبق مطالعات انجام شده، این غشا میزان آب‌دوستی بالا و عملکرد خوبی در تصفیه پساب پالایشگاهی و پساب‌های روغنی دارد، مخصوصاً در جایی که تنوع حلال‌های مختلف و روغن‌های متفاوت وجود دارد. فاضلاب‌های روغنی (نفتی) حاوی مواد پلیمری با وزن مولکولی زیاد و کاتیون‌های فلزی با بار زیاد می‌باشند، در نتیجه با PAN UF پساب خروجی کیفیت بالاتری دارد [۶]. همانطور که در نمودار می‌بینیم فلاکس پله پله زیاد می‌شود تا موقعی که فشار به حداکثر می‌رسد، این نمودار تا این نقطه صعودی است، بعد از آن طبق قانون مورد نظر در روش افزایش پله پله فلاکس، فلاکس در این مرحله، پله پله کم می‌شود تا به نقطه اولیه برسد، بنابراین بخش دوم نمودار نزولی است که نتایج در شکل ۲ ارائه شده است. در نقطه‌ی مشخص شده در شکل، شیب نمودار به طور ناگهانی تغییر می‌کند و مربوط به فلاکس بحرانی است.



شکل ۲. نمودار فشار بر حسب زمان

حال نمودار فوق باید با نمودار فلاکس زمان تطبیق داده شود تا فلاکس مربوطه مشخص شود (شکل ۳).

^۱ Polyacrylonitrile



شکل ۳. نمودار فلاکس بر حسب زمان

از انطباق دو نمودار این نتیجه دریافت می‌شود که نقطه تغییر شیب در گام دهم قرار دارد و منطبق بر فلاکس ۶۰ LMH است و بنابراین این فلاکس به عنوان فلاکس بحرانی پلی اکریلو نیتریل (PAN) در شرایط تعریف شده معرفی می‌شود. مطالعات نشان داده که اگر آزمایشات به صورت بلند مدت طراحی و انجام شود تاثیر زیادی روی فلاکس بحرانی دارد و عدد مربوطه را به طور قابل توجهی کاهش می‌دهد [۱۵]

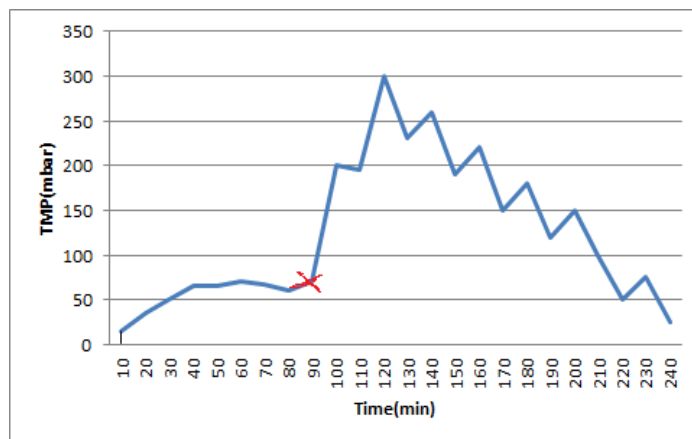
بررسی فلاکس بحرانی غشا پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF)^۱

دومین غشا پلیمری که برای بررسی فلاکس بحرانی انتخاب شد PVDF است که هم به خاطر خاصیت آب‌گریزی قابل مقایسه با غشا آب‌دوست PAN بوده، هم از پلیمرهای در دسترس و بسیار پرکاربرد در حوزه تصفیه پساب به شمار می‌رود. برای این غشا هم مثل غشا PAN عمل کرده و با داده‌های فشار زمان، نمودار و فلاکس مربوطه مشخص می‌گردد که نتایج در شکل ۴ آورده شده است. در اینجا هم طول گام‌های (زمان)، ده دقیقه و ارتفاع گام‌ها (فلاکس)^۲ ۶ LMH انتخاب می‌شود که در شکل ۵ نشان داده شده است و نتیجه بررسی فوق فلاکس بحرانی ۵۴ LMH را به دنبال دارد.

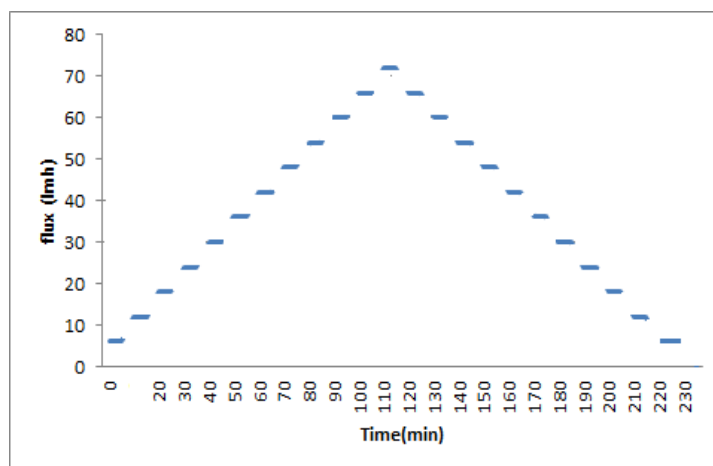
مطالعات نشان داده اگر بین مراحل افزایش فلاکس استراحت میانی وجود داشته باشد گرفتگی دیرتر اتفاق می‌افتد، از طرفی در غشای لوله‌ای نسبت به تخت، عدد فلاکس بحرانی کاهش می‌یابد. طبق نتایج مقاله [۱۶] برای غشای اولترافیلتراسیون لوله‌ای PVDF، همراه با استراحت میانی، عدد فلاکس تقریباً ۵۰ LMH به دست آمد.

^۱ polyvinylidene difluoride

^۲ L/m².h



شکل ۴. نمودار فشار بر حسب زمان



شکل ۵. نمودار فلاکس بر حسب زمان

نتیجه گیری

بیوراکتورهای غشایی بازدهی بالاتری نسبت به بقیه روش‌های سنتی دارند. در فرایند MBR (بیوراکتورهای غشایی) با ادغام واحدهای ته نشینی (زالال سازی)، هوادهی و فیلتراسیون در یک راکتور هزینه مجموع کمتری نسبت به بقیه روش‌ها وجود دارد. عدد فلاکس بحرانی برای غشا PAN در ۳ MLSS گرم در لیتر و دمای ۲۰ درجه سانتیگراد ۶۰ LMH به دست آمده است یعنی برای جلوگیری از گرفتگی بهتر است فلاکس ورودی به MBR پایین‌تر از این فلاکس باشد و برای غشای PVDF در همین شرایط عدد فلاکس بحرانی ۵۴ LMH به دست آمد که با توجه به این اعداد، غشای PAN با فلاکس بحرانی بیشتر بر PVDF ترجیح دارد. از طرفی طبق نتایج مقاله [۱۷] که به گرفتگی ناشی از EPS^۱ مربوط به لجن فعال، به عنوان یکی از عوامل گرفتگی اشاره دارد، عدد مربوطه را در غشای PVDF بیشتر از PAN اعلام کرده است که از

^۱ Extra cellular polymeric substance

این بعد با نتیجه حاصل از پژوهش فوق قابل مقایسه و تاییدکننده ی آن است چرا که گرفتگی بیشتر، عملاً به فلاکس بحرانی کمتر منجر خواهد شد. از طرف دیگرهم چون غشا PVDF آبریز است، گرفتگی سطحی زودتر از غشا PAN اتفاق خواهد افتاد و عدد فلاکس بحرانی کمتر خواهد شد.

تشکر و قدردانی

از تمامی کارکنان واحد پلیمر پژوهشگاه نفت و استاد گرامی جناب آقای دکتر ارجمند کمال تشکر را دارم.

منابع

1. Diya'uddin B.H., Wan Duad W.M.A., Abdul Aziz A.R., Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 89, 2011, pp. 95-105.
۲. سعیدی م.، خلوتی فهلیانی ا.، کاهش اکسیژن خواهی شیمیایی پساب خروجی پالایشگاه گازی پارس جنوبی به روش انعقاد الکتریکی، آب و فاضلاب، ۱۳۸۹، شماره ۱، صص ۴۰-۴۸.
3. Zouboulis A.I., Avranas A., Treatment of oil-in-water emulsion by coagulation and dissolved-air flotation, *Colloids and Surfaces*, vol. 172, 2000, pp. 153-161.
4. Thamer J.M., Hashim M., Eman H.Z.A.A., Treatment of oily wastewater, *Eng. & Technology*, vol. 25, 2007, pp. 407-421.
5. Cicek N, Effectiveness of the membrane bioreactor in the bio degradation of high molecular weight compounds, *Water Research*, vol. 32, 1998, pp. 1553.
6. Judd S.J., *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for water and wastewater treatment*, (2011).
7. Cui Z.F., Chang S., Fane A.G., The use of gas bubbling to enhance membrane processes , *Journal of Membrane Science* ,vol. 221, 2003, pp 1-35
8. Clech A., Jefferson B., Changb I., Simon J., Judd a., Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor , *Journal of Membrane Science* ,vol. 227, 2003,pp.81-93.
9. Howell J.A., Subcritical flux operation of microfiltration, *Journal of Membrane Science* vol. 107 (1-2), 1995, pp.165.
10. Bacchin,P.,A, possible link between critical and limiting flux for colloidal systems: consideration of critical deposit formation along a membrane,J. *Membrane Sci*,vol. 228, 2004, pp.237-241.
11. Le-Clech P.,Impact of aeration solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bio reactor,J. *Membrane Sci* , vol. 218, 2003,pp. 117-129
12. Defrance L., Jaffrin M.Y., Reversibility of fouling formed in activated sludgefiltration, *Journal of Membrane Science*, vol.157 (1), 1999, pp. 73
13. Le-Clech P., Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor, *J. Membrane Sci*, vol.227 (1-2), 2003, pp. 81-93.
14. Tiranuntakula M., Schneider B., Jegatheesan V., Assessments of critical flux in a pilot-scale membrane bioreactor, *Bio resource Technology*, vol.102, 2011, pp.5370-5374
15. Navaratna D., Veeriah Jegatheesan Implications of short and long term critical flux experiments for laboratory-scaleMBR operations,*Bioresource Technology*, vol 102, 2011, pp.5361-5369.



16. Kyoung Hoon Chu a, Sung Soo Yoo a, Jae Young Ahn a, Jae Seok Jo b, Kwang Baik Ko a, Determining flux behavior via a modified flux-step method for surface water treatment: pilot-scale ultrafiltration membrane operation, *Desalination*, vol. 341 ,2014, pp. 19–26.
17. Guojun Zhang a, , Shulan Ji a, Xue Gaoa, Zhongzhou Liu b, Adsorptive fouling of extracellular polymeric substances with polymeric ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science* vol.309, 2008, pp 28–35.