

ارزیابی عملکرد سیستم تصفیه فاضلاب صنعتی مجتمع پتروشیمی تبریز

علی بهنامی^۱، محمد شاکر خطیبی^{۲*}، سیاوش درفشی^۳، اسماعیل فاتحی فر^۴، میرمحمد چاوشباشی^۳، زهرا اکبری^۱

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تبریز
- ۲- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تبریز
- ۳- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، اداره HSE شرکت پتروشیمی تبریز
- ۴- استاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

shakerkhatibi@yahoo.com

چکیده - این مطالعه با هدف ارزیابی عملکرد سیستم لجن فعال تصفیه خانه فاضلاب صنعتی مجتمع پتروشیمی تبریز انجام شده است. سیستم تصفیه شامل آشغال گیر، واحد API، متعادل سازی، انعقاد و لخته سازی، سیستم DAF، حوض هوادهی، زلال ساز اولیه و ثانویه و فیلتر سیون است. این تصفیه خانه برای تصفیه فاضلاب صنعتی و بهداشتی تولیدی از واحدهای مختلف مجتمع و با هدف استفاده دوباره از پساب تصفیه شده طراحی شده است. برای ارزیابی عملکرد تصفیه خانه، نمونه های ترکیبی ۱۲ ساعته متناسب با دبی در ۴ نوبت در مدت ۶ ماه برداشته شد و پارامترهای COD، BOD₅، TSS، فنل، سیانید، روغن، آمونیاک و TKN مطابق با روش های استاندارد اندازه گیری شد. ساختار جمعیت میکروبی سیستم بیولوژیکی نیز بررسی شد. بر اساس نتایج ارزیابی عملکرد کلی و واحد به واحد تصفیه خانه، مقادیر COD، BOD₅ و TSS در ورودی و خروجی تصفیه خانه به ترتیب 230 ± 1319 ، 491 ± 967 و 174 ± 227 میلی گرم بر لیتر و $19/6 \pm 73/6$ ، $25/9 \pm 33/6$ و $5/9 \pm 6/4$ میلی گرم در لیتر بوده است. همچنین، در مقادیر بار آلی $0/15 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ و $0/48 \pm$ در حوض بیولوژیکی، راندمان حذف COD و BOD₅ به طور میانگین به ترتیب ۳۷ و ۴۶ درصد بدست آمد. نتایج آنالیز میکروبی نشان داد که از میان باکتری های جداسازی شده، جنس های *Bacillus*، *Pseudomonas*، *Alcaligenes*، *Moraxella* و *Veillonella* به عنوان باکتری های نیتریفایر هتروتروف غالب در سیستم شناسایی شد.

واژگان کلیدی: ارزیابی عملکرد، پتروشیمی، فاضلاب، لجن فعال، آنالیز میکروبی

۱- مقدمه

با توجه به مصرف زیاد آب در صنعت پتروشیمی حجم بسیار بالایی فاضلاب تولید می شود [1-5] که دارای آلاینده های مختلفی از جمله هیدروکربن های آلیفاتیک و آروماتیک چندحلقه ای، ترکیبات فنلیک، سولفیدها، فلزات سنگین، سیانید، اسیدهای آلی، روغن و آمونیاک است [3،5-9]. این ترکیبات به عنوان ترکیبات دارای ساختار شیمیایی پیچیده، اکسیژن مورد

طی ۲ دهه اخیر، رشد سریع صنایع پتروشیمی در نقاط مختلف جهان با تولید محصولات متنوع به منظور تامین نیازهای صنایع پایین دستی همراه بوده است. در ایران نیز به دلیل وجود منابع عظیم نفتی و گازی، مشتقات و فرآورده های تولیدی حاصل از پالایش نفت و گاز به عنوان مواد اولیه و خوراک در صنعت پتروشیمی مورد استفاده قرار گرفته و این صنعت را به عنوان صنعت پایه که نقش مهمی در رشد اقتصادی کشور ایفا

یا ظرفیت تصفیه مورد نیاز خواهد بود [16-18].

جدول (۱) ویژگی‌های فاضلاب صنایع پتروشیمی

Parameter	Unit	References		
		Sponza and Gök	Tobiszewski, et al (2012)	Qin, et al (2007) [14]
pH	-	7.2±0.1	9	6.4-10.4
COD	mg/l	1475±14	1340	720-1590
BOD ₅	mg/l	384±13	430	-
Phenols	mg/l	-	5.6	-
Sulfide	mg/l	-	39.9	-
Total N	mg/l	21±2	32	-
NH ₄ ⁺ -N	mg/l	4.4±1.4	50.7	56-132
Oil	mg/l	206±12	9	14-20

Table 1. Characteristics of petrochemical wastewater

به طور معمول، داده‌های موجود در یک تصفیه‌خانه فاضلاب بر پایه استانداردهای تخلیه متمرکز بوده و دربرگیرنده آنالیز فاضلاب ورودی و پساب خروجی است [20]. این داده‌ها تنها به منظور ارزیابی کلی تصفیه‌خانه مفید بوده و تعیین اثربخشی واحدهای مختلف تصفیه‌خانه نیازمند مطالعه عملکرد واحدها به صورت مجزا است. اندازه‌گیری پارامترهای ورودی و خروجی از هر یک از واحدهای تصفیه و انجام آنالیزهای آماری مربوطه می‌تواند منجر به شناسایی مشکلات احتمالی و ارائه راهکارهای ارتقا یا مهندسی دوباره شود.

در خصوص ارزیابی عملکرد تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری و صنعتی مطالعات زیادی در نقاط مختلف دنیا صورت گرفته است. در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۰۶ در اسپانیا انجام گرفت، عملکرد ۸ تصفیه‌خانه فاضلاب شهری با تکنولوژی‌های مختلف ارزیابی شد. در این تصفیه‌خانه‌ها از فرآیندهای هوادهی گسترده فشرده^۳، لجن فعال متعارف^۴، هوادهی گسترده متعارف^۵ و دیسک بیولوژیکی^۶ استفاده شده است. هدف از مطالعه نیز ارزیابی عملکرد تصفیه‌خانه‌ها و مقایسه آنها با عملکرد

نیاز شیمیایی (COD) و بیولوژیکی (BOD) بالا و با قابلیت تجزیه پایین طبقه‌بندی می‌شوند [10]. ویژگی‌های فاضلاب صنایع پتروشیمی در جدول (۱) ارائه شده است. تخلیه بدون تصفیه یا با تصفیه نامناسب این فاضلاب به منابع پذیرنده می‌تواند سبب بروز آلودگی‌های جدی زیست‌محیطی و مشکلات سلامتی در انسان‌ها شود [11، 2، 1].

در بیشتر سیستم‌های تصفیه فاضلاب صنعتی به کاربرد فرآیند لجن فعال به علت پایین بودن هزینه بهره‌برداری و راندمان مناسب در مقایسه با دیگر روش‌های تصفیه تکیه شده است [12]. فاضلاب صنایع پتروشیمی نیز عموماً از طریق تصفیه بیولوژیکی به‌ویژه از طریق سیستم لجن فعال به همراه پیش‌تصفیه جداسازی روغن تصفیه می‌شود [8، 11، 13، 14]. با این حال، با توجه به ماهیت فاضلاب صنعت پتروشیمی، عملکرد سیستم‌های لجن فعال متعارف برای تصفیه این فاضلاب دارای نوسان بوده [15] و کارایی واحدهای مختلف سیستم لجن فعال با نقاط ضعف و قوت همراه بوده است که در مواردی، این امر دست‌یابی به استانداردهای تخلیه پساب خروجی را با مشکلاتی مواجه کرده است. استانداردهای سختگیرانه تخلیه پساب از یک سو و نیازهای استفاده دوباره از پساب با توجه به کمبود منابع آبی از سوی دیگر، لزوم طراحی و بهره‌برداری بهینه از تاسیسات تصفیه فاضلاب را آشکار می‌سازد. از این رو، ارزیابی عملکرد تصفیه‌خانه‌های فاضلاب موجود به‌عنوان یک ابزار مفید به منظور شناسایی نقاط ضعف واحدهای مختلف تصفیه‌خانه، برنامه‌ریزی برای ارتقاء عملکرد واحدهای با راندمان پایین، پاسخگویی به نیازهای تصفیه بالاتر، امکان‌سنجی اعمال بارگذاری آلی و هیدرولیکی بیشتر و در نهایت دستیابی به فرآیند تصفیه مناسب در تصفیه‌خانه مطرح است. نتایج ارزیابی عملکرد یک تصفیه‌خانه اطلاعاتی را به منظور بهبود روش‌های طراحی واحدهای مختلف و بهره‌برداری موثرتر در تصفیه‌خانه‌های دیگر در اختیار قرار می‌دهد. حتی در مورد سیستم‌های تصفیه با عملکرد مناسب نیز، ارزیابی عملکرد دوره‌ای تصفیه‌خانه به منظور افزایش قابلیت و

^۴Conventional activated sludge

^۵Conventional extended aeration

^۶Bio-disc

^۱Chemical Oxygen Demand

^۲Biological Oxygen Demand

^۳Compact extended aeration

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- منطقه مطالعه شده

این مطالعه در واحد تصفیه فاضلاب مجتمع پتروشیمی تبریز در سال ۱۳۹۳ انجام شده است. متوسط دبی فاضلاب ورودی به تصفیه‌خانه $3144 \text{ m}^3/\text{d}$ بوده و تصفیه‌خانه شامل مراحل تصفیه مقدماتی (آشغالگیر مکانیکی، حوض API، یکنواخت‌ساز، انعقاد و لخته‌ساز و حوض DAF)، تصفیه ثانویه (واحدهای حوض هوادهی، زلال‌ساز اولیه، انعقاد، زلال‌ساز ثانویه و گندزدایی) و تصفیه پیشرفته (فیلترهای شنی) است. فلودپاگرم واحدهای مختلف تصفیه در شکل (۱) نشان داده شده است. بخشی از پساب خروجی از این تصفیه‌خانه برای مصارف آبیاری فضای سبز و آتش‌نشانی به داخل مجتمع برگشت داده می‌شود و مازاد آن به منابع پذیرنده تخلیه شده و به مصارف کشاورزی می‌رسد.

۲-۲- نمونه‌برداری، آنالیز و تجهیزات استفاده شده

نمونه‌برداری در ۴ مرحله در طول ۶ ماه در سال ۱۳۹۳ انجام گرفت. نمونه‌ها به صورت مرکب و متناسب با دبی (ترکیبی ۱۲ ساعته از ساعت ۸ صبح تا ۸ شب) بر اساس روش‌های استاندارد نمونه‌برداری آب و فاضلاب در شرایط آب و هوایی خشک (بدون بارندگی) برداشته شدند. نمونه‌های ساعتی پس از برداشت، به سرعت به آزمایشگاه انتقال یافته و برای ترکیب نمونه‌ها و انجام آنالیزهای مورد نظر، در دمای 4°C ذخیره شدند. نمونه‌برداری از ورودی و خروجی تصفیه‌خانه و از ورودی و خروجی تمامی واحدهای تصفیه انجام شد و در تمامی نمونه‌ها، پارامترهای COD ، BOD_5 ، کل جامدات معلق (TSS)، کل جامدات محلول (TDS)، کلیاتیت کل، سولفات، فسفات، آمونیاک، TKN ، نیتريت، نترات، روغن، فنل، سیانید و سولفید اندازه‌گیری شدند. همچنین، نمونه‌برداری از لجن فعال حوض بیولوژیکی و جریان‌های لجن برگشتی و دفعی به منظور تعیین غلظت جامدات معلق مایع مخلوط (MLSS)، جامدات معلق

تصفیه‌خانه‌های دیگر و تعیین کیفیت پساب نهایی مطابق با استاندارد های ارو پایی بوده است. بر اساس نتایج، تصفیه‌خانه‌های مطالعه شده، راندمان مطلوبی در کاهش آلاینده‌ها داشتند و کیفیت پساب نهایی برای دفع مناسب بوده است. بر این اساس، تکنولوژی‌های هوادهی گسترده متعارف و لجن فعال متعارف دارای راندمان عملکردی بهتری بودند [21]. در مطالعه دیگری در سال ۲۰۱۴ در پاکستان، عملکرد سیستم بی‌هوازی-هوازی در تصفیه فاضلاب صنعتی به صورت واحد به واحد و کلی ارزیابی شد. نتایج نشان داد که عملکرد کلی تصفیه‌خانه رضایت‌بخش نبوده و راهبری نامناسب واحدهای مختلف تصفیه‌خانه باعث کاهش کیفیت پساب خروجی و عدم دستیابی به استانداردهای تخلیه شده است [22]. در پژوهش دیگری، پایش ۱۰ ساله عملکرد کلی سیستم برکه‌های تکمیلی کم‌عمق که پساب خروجی از سیستم بستر لجن بی‌هوازی با جریان رو به بالا (UASB) را دریافت می‌کنند، در برزیل انجام شد. نتایج نشان داد که عملکرد سیستم در کاهش آلاینده‌های آلی، آمونیاک و همچنین کلیفرم‌ها و تخم انگل‌ها رضایت‌بخش بوده اما حذف فسفر، سوراخ‌کانت‌ها و ریزآلاینده‌ها با محدودیت‌هایی روبرو بوده است [23].

اجرای طرح‌های توسعه‌ای در صنایع پتروشیمی و احداث واحدهای جدید، افزایش ظرفیت واحدهای موجود و اعمال تغییرات در فرایند تولید به منظور ارتقای کیفیت محصولات، نمونه‌هایی از دلایل ایجاد تغییرات در کمیت و کیفیت فاضلاب ورودی به واحدهای تصفیه پساب این صنایع به شمار می‌روند. از این رو، به‌روزرسانی و ارتقاء سیستم‌های تصفیه موجود متناسب با ویژگی‌های کمی و کیفی فاضلاب ورودی به شکلی که پساب با کیفیت مناسب با قابلیت استفاده دوباره یا تخلیه به منابع پذیرنده تولید کند، امری ضروری است. در این راستا، این مطالعه با هدف ارزیابی عملکرد سیستم لجن فعال هوادهی گسترده در تصفیه فاضلاب مجتمع پتروشیمی تبریز انجام شده و کارایی سیستم تصفیه به صورت واحد به واحد بررسی شده است.

§Total Kjeldahl Nitrogen

¶Mixed Liquor Suspended Solids

¶Up-flow Anaerobic Sludge Blanket

¶American Petroleum Institute

¶Dissolved Air Floatation

جداسازی جنس‌های مختلف باکتریایی در محیط‌های کشت عمومی PCA-agar و R2A-agar انجام گرفت. کلنی‌های رشد یافته پس از ۴۸ ساعت انکوباسیون در دمای 35°C ، برای خالص‌سازی باکتری‌های هتروتروف به محیط کشت نوترینت آگار (NA) منتقل شدند. به منظور شناسایی باکتری‌های جدا سازی شده، از روش‌های استاندارد شناسایی باکتری‌ها با بهره‌گیری از کشت‌های اختصاصی و آزمون‌های بیوشیمیایی استفاده شد [25]. کشت اولیه نمونه‌ها برای جداسازی و شناسایی جنس‌های مختلف قارچ‌ها در محیط‌های کشت ساپروز دکستروز آگار (SDA) و رزینگال (RB) انجام شد. برای جلوگیری از رشد باکتری‌ها در محیط‌های کشت قارچی، 1 g/l کلرامفنیکل خالص به این محیط‌ها افزوده شد. کلنی‌های قارچی رشد یافته پس از ۷ روز انکوباسیون در دمای 25°C ، برای خالص‌سازی به محیط SDA منتقل شدند. پس از تهیه کلنی‌های خالص قارچی، بررسی مورفولوژیکی آنها به وسیله میکروسکوپ بعد از تهیه اسلاید کالچر و رنگ‌آمیزی با لاکتوفنل کاتن‌بلو انجام گرفت. به منظور عکس‌برداری از اسلایدهای آماده شده از میکروسکوپ مانتورینگ استفاده شد.

فرار مایع مخلوط (MLVSS)، شاخص حجمی لجن (SVI) و COD انجام شد. برای تعیین مقدار تمامی پارامترها از دستورالعمل روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب استفاده شده است [24]. دما، DO و pH در محل نمونه‌برداری با استفاده از دستگاه‌های پرتابل DO متر (AQUALYTIC مدل AL20OXI) و pH متر (EDT RE 357-Microprocessor) اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری مقادیر پارامترهای MLSS و MLVSS از کاغذ صافی فایبرگلاس با قطر منافذ $0.45\ \mu\text{m}$ استفاده شد.

۳-۲- بررسی ساختار میکروبی

به منظور جداسازی و شناسایی گونه‌های میکروبی فعال در حوض بیولوژیکی، ۶ مرحله نمونه‌برداری از لجن فعال انجام گرفت. در هر مرحله، نمونه‌های لجن فعال از ۶ نقطه متفاوت در حوض بیولوژیکی با استفاده از ظروف شیشه‌ای استریل برداشته شده و با هم ترکیب شدند و در نهایت ۱ لیتر نمونه در هر مرحله تهیه شد. نمونه‌های برداشته شده در دمای 4°C به سرعت به آزمایشگاه منتقل شدند. کشت اولیه نمونه‌ها برای

شکل (۱) فلودیگرام واحدهای مختلف تصفیه‌خانه فاضلاب مجتمع پتروشیمی تبریز

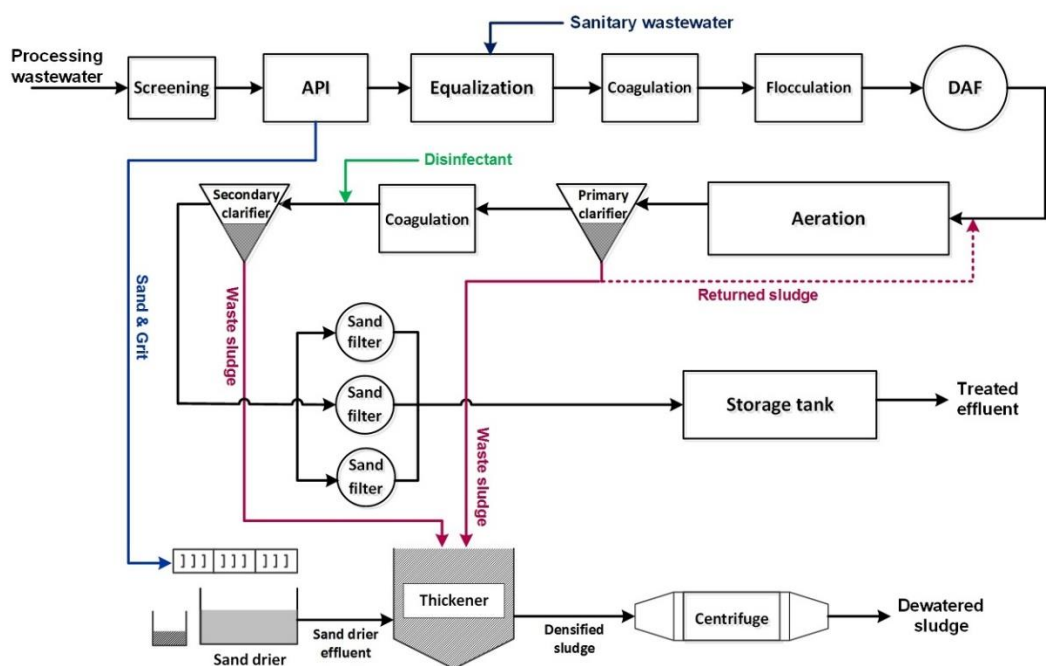


Fig. 1. Flow diagram of wastewater treatment plant in Tabriz petrochemical complex

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی‌های کمی و کیفی فاضلاب ورودی به تصفیه‌خانه
ویژگی‌های کمی و کیفی فاضلاب ورودی به تصفیه‌خانه به صورت میانگین و انحراف معیار در جدول (۲) ارائه شده است.

جدول (۲) ویژگی‌های فاضلاب خام ورودی

Parameter	unit	Measured data
Influent flow	m ³ /h	106
pH	-	8 ± 1.5
Temperature	°C	33.6 ± 1.1
Total COD	mg/l	1319 ± 230
BOD ₅	mg/l	967 ± 491
TSS	mg/l	227 ± 174
TDS	mg/l	334 ± 166
Oil & Grease	mg/l	41.5 ± 8.2
TKN	mg/l	183
Phenols	mg/l	5.9 ± 2.2
Cyanide	µg/l	5.2 ± 1.3

Table 2. Characteristics of influent raw wastewater

بر اساس نتایج ارائه شده در جدول (۲) ملاحظه می‌شود که مقدار دبی متوسط ورودی به تصفیه‌خانه $106 \text{ m}^3/\text{h}$ است که در مقایسه با مقدار دبی متوسط طراحی ($200 \text{ m}^3/\text{h}$) کمتر است. این امر باعث شده تا زمان ماند هیدرولیکی (HRT) واحدهای مختلف تصفیه به جز واحد بیولوژیکی به مقدار قابل توجهی افزایش یابد. عدم تاثیر بر HRT واحد بیولوژیکی به دلیل وجود جریان برگشت لجن به این واحد بوده است. بالا بودن HRT، دمای بالای فاضلاب ورودی، وجود اختلاط در واحدهای تصفیه مقدماتی و اولیه و قابلیت فرار شدن ترکیبات آلاینده موجود در فاضلاب پتروشیمی باعث شده است تا ترکیبات آلی فرار موجود در فاضلاب فرآیندی ورودی با شدت بیشتری به هوای اطراف انتشار یابند که این امر باعث افزایش آلودگی هوای محیط تصفیه‌خانه شده است. همچنین بر اساس نتایج، مقادیر میانگین و انحراف معیار COD ورودی به واحد تصفیه $1319 \pm 230 \text{ mg/l}$ بوده که در 60% در صد موارد (131 روز از 220 روز مورد مطالعه) مقدار COD فاضلاب ورودی بیش از 965 mg/l (مقدار طراحی واحد تصفیه) اندازه‌گیری شده است.

در 17% در صد موارد نیز غلظت COD فاضلاب ورودی بیش از 1500 mg/l به ثبت رسیده است. نسبت BOD₅/COD فاضلاب ورودی 0.73 محاسبه شده است که نشان‌دهنده قابلیت تجزیه بیولوژیکی خوب این فاضلاب است اما با این حال، حضور ترکیبات سمی و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی از جمله سیانید و فنل باید مورد توجه قرار گیرد. مقادیر غلظت COD، فنل، pH و روغن در فاضلاب ورودی جدول (۲) قابل مقایسه با مقادیر این پارامترها در مطالعات مشابه می‌باشد [3, 14, 19]. نتایج آنالیز آماری پارامترهای اندازه‌گیری شده در این مطالعه به منظور ارزیابی عملکرد واحدهای مختلف عملیاتی و فرآیندی موجود در واحد تصفیه، به صورت میانگین و انحراف معیار در جدول (۳) ارائه شده است.

شکل (۲) مقادیر میانگین روزانه COD پساب

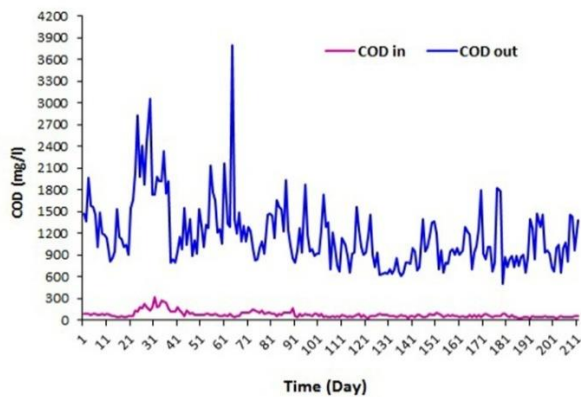


Fig. 2. Daily average values of COD

کارایی واحدهای مختلف تصفیه‌خانه در حذف COD و BOD₅ در شکل (۳) نشان داده شده است. بر این اساس ملاحظه می‌شود که به ترتیب 69% و 82% درصد از COD و BOD₅ فاضلاب ورودی قبل از رسیدن فاضلاب به حوض بیولوژیکی حذف شده است. این در حالی است که واحدهای به کار رفته قبل از واحد بیولوژیکی بیشتر با هدف جداسازی مواد جامد، روغن و یکنواخت‌سازی پارامترهای کمی و کیفی فاضلاب ورودی تعبیه شده‌اند.

جدول (۳) مقادیر پارامترها در واحدهای مختلف تصفیه

Parameter	Unit	Sampling points								
		Influent	Screening	API	Equalization	DAF	Aeration	Clarifier1	Clarifier2	Filtration
pH	—	8±1.5	—	7.9±0.84	7.4±0.29	6.52±1.35	7.36±0.46	7.38±0.65	7.69±0.77	7.67±0.76
Temperature	°C	33.6±1.1	33.2±1.2	32.6±1.1	31.2±1	30.8±1	30.1±0.9	29.3±0.8	28.6±0.8	28±0.8
TDS	mg/l	335±166	—	—	419±99	425±104	456±76	463±82	491±124	509±193
TSS	mg/l	227±174	224±95	177±82	172±95	46±20	—	8±3	6.3±1.7	4±1
Alkalinity	mg/l	126±70	—	—	—	137±31.2	133±31.8	—	129±34	127±31.8
Phenols	mg/l	5.9±2.2	—	—	—	4.9±1.7	0.02±0.01	—	—	0.01±0.00
Cyanide	µg/l	5.2±1.3	—	—	—	—	—	—	—	1±0.71
Sulfate	mg/l	604±93	—	—	—	—	321±100	—	305±80	305±74
Phosphate	mg/l	10.1±6.6	—	—	—	—	4.8±3.6	3.7±3.1	—	3.4±3.1
Oil & grease	mg/l	41.5±8.2	—	24±5	—	15.8±4.1	—	—	—	12±4.9
COD	mg/l	1319±230	1034±161	962±321	783±224	415±134	260±67	166±43	139±36	100±13
BOD ₅	mg/l	967±491	—	—	568±220	175±91	94±53	—	—	54±23
Nitrite-N	mg/l	—	—	—	—	—	0.04±0.03	—	0.04±0.06	0.02±0.02
Nitrate-N	mg/l	—	—	—	—	—	4.26±0.87	—	12.4±5.3	10.1±2.9
TKN	mg/l	183±15	—	—	—	161±8	115±11	—	—	142±9.4
Ammonia-N	mg/l	9.1±7	—	—	—	—	1.31±0.35	—	0.86±0.51	0.77±0.46
Sulfide	mg/l	0.28±0.1	—	—	—	—	0.14±0.06	—	0.1±0.01	0.09±0.01

Table 3. The values of parameters in wastewater treatment plant

فرار ناشی از دمای بالای فاضلاب ورودی و وجود اختلاط در جریان ورودی خواهد بود. همچنین، شکل (۴) نشان می‌دهد که فرایندها و عملیات تصفیه فاضلاب در این تصفیه‌خانه تاثیر چندانی بر سولفات فاضلاب ورودی نداشته و میانگین مقادیر خروجی این پارامتر تفاوت معنی‌داری با میانگین مقادیر فاضلاب ورودی ندارد.

شکل (۴) مقادیر غلظت سولفات، TSS و TDS پس‌اب در واحدهای تصفیه

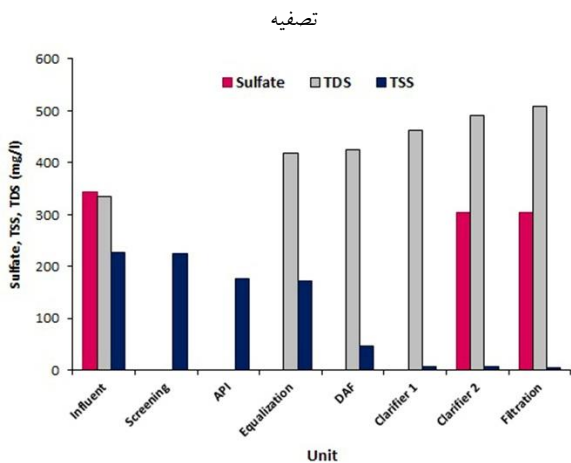


Fig. 4. Sulfate, TDS and TSS values in treatment units

مقادیر میانگین غلظت روغن، فنل و اکسیژن محلول در

شکل (۳) کارایی واحدهای تصفیه‌خانه در حذف COD و BOD₅

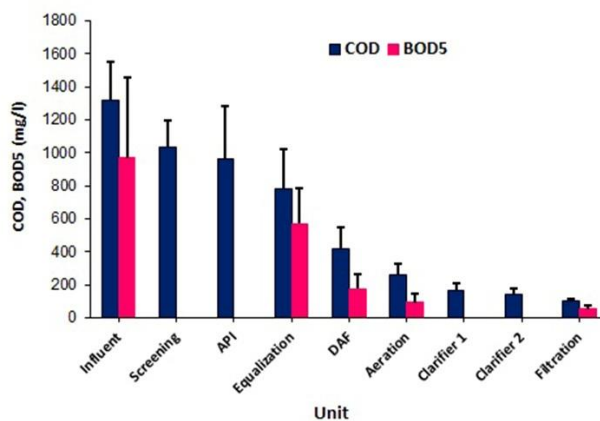


Fig. 3. Removal efficiency of COD and BOD₅ in treatment units

کارایی واحدهای مختلف تصفیه‌خانه در حذف سولفات، است. بر این اساس ملاحظه می‌شود که در واحد آشغالگیر، به‌طور میانگین ۰/۰۱ درصد از TSS و ۲۱/۶ درصد از COD حذف فاضلاب ورودی کاهش یافته است. با توجه به درصد پایین حذف TSS در آشغالگیر، سهم ناچیزی از COD حذف شده را می‌توان به TSS حذف شده مربوط دانست پس، بخش عمده COD حذف شده در این واحد مربوط به خروج ترکیبات آلی

اطلاعات راهبری واحد تصفیه بیولوژیکی در جدول (۴) ارائه شده و با مقادیر طراحی این واحد مقایسه شده است. زمان ماند در حوض بیولوژیکی از ۲۷/۵ ساعت (مقدار طراحی برای دبی $200 \text{ m}^3/\text{h}$) به ۲۰/۶ ساعت کاهش یافته است. این میزان کاهش در زمان ماند هیدرولیکی می‌تواند به دلیل حجم بالای لجن برگشتی از زلال ساز ۱ باشد که تقریباً معادل کل لجن ته‌نشین شده زلال‌ساز ۱ است (۹۸ درصد). همان‌گونه که در جدول (۴) ارائه شده است، غلظت MLSS در حوض هوادهی و در لجن برگشتی به ترتیب 203 ± 1463 و 1080 ± 2323 میلی‌گرم در لیتر اندازه‌گیری شده است. کاهش زمان ماند هیدرولیکی از یک سو و پایین بودن غلظت MLSS حوض هوادهی و لجن برگشتی (RAS) از سوی دیگر می‌تواند اکسیداسیون ترکیبات آلی، جداسازی جامدات معلق و شاخص زمان ماند سلولی (SRT) را تحت تاثیر قرار دهد [21]. پایین بودن غلظت MLSS در حوض بیولوژیکی می‌تواند ناشی از پایین بودن ضریب باردهی سلولی (Y) به دلیل دمای بالای فاضلاب، مقادیر SRT بالا در واحد بیولوژیکی و حضور ترکیبات سمی و بازدارنده در فاضلاب باشد [27]. این امر باعث شده است تا راندمان حذف COD و BOD₅ در این واحد افت کرده و مقادیر غلظت هر دو پارامتر در پساب خروجی در مقایسه با مقادیر استاندارد طراحی پساب خروجی بالاتر باشد.

با توجه به نتایج به دست آمده، TSS خروجی از واحد زلال-ساز $1 \pm 3 \text{ mg/l}$ اندازه‌گیری شده که مطابق با استانداردهای تخلیه است. بر این اساس، حوض زلال‌ساز ۲ غلظت 8 mg/l مواد جامد معلق ورودی به این حوض را به 63 mg/l در خروجی کاهش می‌دهد. واحد فیلتراسیون شنی نیز راندمان پایینی در کاهش آلاینده‌ها دارد، به گونه‌ای که، راندمان حذف COD در این واحد ۲۸ درصد محاسبه شده است و این فیلترها میزان mg/l از 63 TSS ورودی را به 4 mg/l کاهش می‌دهند. میانگین مقادیر غلظت نیتروژن آمونیاکی و نیتراتی به همراه کلیتیت و افزایش شکل (۶) نشان داده شده است. کاهش غلظت آمونیاک و افزایش غلظت نیترات در طول تصفیه‌خانه می‌تواند ناشی از انجام فرایند نیتریفیکاسیون بیولوژیکی باشد.

واحدهای مختلف تصفیه‌خانه در شکل ۵ نشان داده شده است. بر اساس شکل‌های (۴) و (۵) مشاهده می‌شود که راندمان حذف روغن و TSS در واحد API به ترتیب ۴۲ و ۲۱ درصد است. با توجه به دبی ورودی به این واحد، زمان ماند در این واحد حدود $4/7$ ساعت بوده که بیشتر از مقدار طراحی است ($2/5$ ساعت). به‌علاوه، با توجه به شکل‌های (۳) و (۴) مشاهده می‌شود که سیستم DAF تاثیر زیادی در کاهش پارامترهای TSS، BOD₅ و COD داشته و راندمان حذف این پارامترها به ترتیب ۷۳، ۶۹ و ۴۷ درصد محاسبه شده است. به دلیل پایین بودن مقدار دبی ورودی به این واحد در مقایسه با مقادیر طراحی، بار سطحی ورودی کمتر از بار سطحی طراحی بوده و می‌تواند دلیلی بر بالا بودن راندمان حذف TSS، BOD₅ و COD باشد. از سوی دیگر، با توجه به اینکه راندمان حذف COD و BOD₅ در این واحد بالاتر از راندمان روغن حذف شده (۳۴ درصد) است، بخشی از COD و BOD₅ حذف شده در این واحد را می‌توان به خروج ترکیبات آلی فرار از سطح حوض، به دلیل کاربرد هوای محلول در این واحد نسبت داد. تزریق هوای محلول (bar) در کنار دمای بالای فاضلاب، عامل مهمی در انتشار ترکیبات فرار به هوا می‌باشد. همچنین، کاهش غلظت BOD₅ در این واحد می‌تواند در نتیجه وجود جامدات فعال بیولوژیکی و شرایط مطلوب هوایی در فرایند DAF باشد [26].

شکل (۵) مقادیر غلظت روغن، فنل و اکسیژن محلول پساب در واحدهای تصفیه

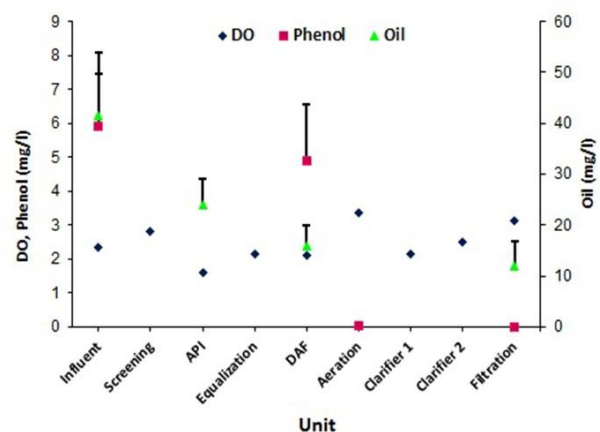


Fig. 5. Oil, Phenol and DO values in treatment units

مطالعه متعلق به نیتریفایرهای هتروتروف بوده و به عنوان باکتری‌های موثر در تجزیه هیدروکربن‌های نفتی در مطالعات مشابه دیگر نیز گزارش شده‌اند [11,28,31]. پیش از این، *Pseudomonas putida* به عنوان باکتری غالب تجزیه کننده اکریلونیتریل از لجن فعال سیستم تصفیه فاضلاب پتروشیمی گزارش شده بود [32]. همچنین، ۱۰ جنس مختلف قارچی از لجن فعال جداسازی شد که برخی از آن‌ها تا حد گونه نیز شناسایی شدند. در میان جنس‌های مختلف قارچی جداسازی شده، جنس‌های *Geotrichum*، *Chrysosporium*، *Trichoderma* و *Penicillium Aspergillus* به عنوان جنس‌های غالب شناسایی شدند که در مطالعات مشابه نیز این قارچ‌ها از لجن فعال حوض بیولوژیکی تصفیه‌خانه‌های صنایع نفت و پتروشیمی جداسازی و گزارش شده‌اند [11,28,31].

۴- نتیجه گیری

این مطالعه با هدف ارزیابی عملکرد واحد تصفیه فاضلاب مجتمع پتروشیمی تبریز انجام شد و نتیجه‌گیری نهایی را می‌توان در موارد زیر خلاصه نمود:

- نتایج به دست آمده نشان‌دهنده احتمال انتشار ترکیبات آلی فرار از پساب به هوای محیط بوده پس، احداث یک واحد Stripping در ابتدای واحد بازیافت به منظور کنترل انتشار این ترکیبات ضروری است.

- راندمان حذف COD و BOD₅ در واحد بیولوژیکی به ترتیب ۳۷ و ۴۶ درصد محاسبه شده است. از دلایل عمده راندمان پایین حذف می‌توان به پایین بودن غلظت BOD₅ ورودی به این واحد که منجر به پایین آمدن بار آلی ورودی و نسبت F/M در حوض بیولوژیکی شده است، اشاره نمود. این موضوع به همراه SRT بالا باعث شده تا ضریب تولید و باردهی سلولی به ۰/۲۷۶ کاهش یابد که در نتیجه آن مقادیر MLSS و MLVSS حاکم بر حوض بیولوژیکی نیز کمتر از مقادیر طراحی شده است. ممکن است پایین بودن نرخ تولید بیومس در واحد بیولوژیکی مربوط به وجود ترکیبات سمی و بازدارنده در فاضلاب ورودی باشد.

- غلظت لجن ته‌نشین شده در واحد زلال ساز ۱ کمتر از مقادیر

جدول (۴) اطلاعات راهبری واحد بیولوژیکی

Parameter	Unit	Measured data	Design values
pH	—	6.52 ± 1.35	6.5 – 7.5
Temperature	°C	30.3 ± 0.88	—
DO	mg/l	3.93 ± 0.35	—
HRT	h	20.6	27.5
SRT	day	39.3	3 – 15
SVI	ml/g	127 ± 11	—
MLSS	mg/l	1463 ± 203	3000 – 4000
MLVSS	mg/l	1294 ± 175	—
MLSS (RAS)	mg/l	2323 ± 1080	—
MLVSS (RAS)	mg/l	2017 ± 867	25 – 75

Table 4. Operational data on biological reactor

شکل (۶) مقادیر غلظت آمونیاک، نیترات، قلیانیت، TKN و pH پساب در واحدهای تصفیه

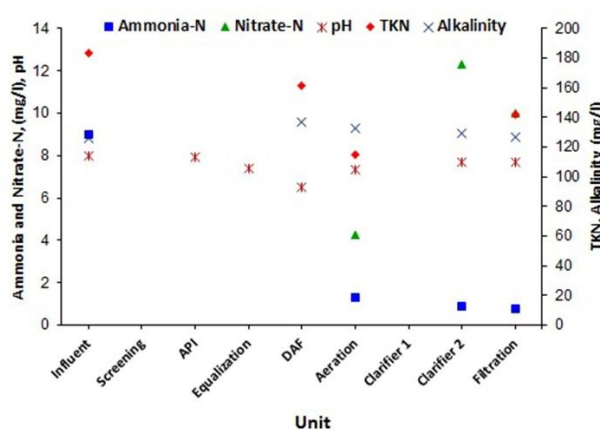


Fig. 6. Ammonia-N, Nitrate-N, Alkalinity, TKN and pH values treatment units

۳-۴ ساختار میکروبی لجن فعال

نتایج آنالیز میکروبی حاکی از ثابت بودن ساختار جمعیت میکروبی لجن فعال در طول ۸ ماه بررسی در این مطالعه است. بررسی میکروبی لجن فعال در این مطالعه منجر به جداسازی ۱۵ جنس و ۷۴ گونه باکتریایی مختلف شد. از میان ۱۵ جنس شناسایی شده، جنس‌های *Moraxella*، *Pseudomonas*، *Bacillus*، *Alcaligenes* و *Veilonella* به عنوان جنس‌های باکتریایی غالب در لجن فعال شناسایی شده‌اند. اطلاعات مربوط به باکتری‌های قابل کشت جداسازی شده از لجن فعال حوض بیولوژیکی در جدول (۵) ارائه شده است. بر این اساس، بیشتر جنس‌های باکتریایی غالب جداسازی شده از لجن فعال در این

characterization of specific organic constituents of petrochemical effluents. *Water Research*, 43(15), 3797-3812.

[2] Chen C., Yu J., Yoza B. A., Li Q. X. & Wang G. 2015 A novel "wastes-treat-wastes" technology: Role and potential of spent fluid catalytic cracking catalyst assisted ozonation of petrochemical wastewater. *Journal of Environmental Management*, 152, 58-65.

[3] Tobiszewski M., Tsakovski S., Simeonov V. & Namieśnik J. 2012 Chlorinated solvents in a petrochemical wastewater treatment plant: An assessment of their removal using self-organising maps. *Chemosphere*, 87(8), 962-968.

[4] Zhang H., He Y., Jiang T. & Yang F. 2011 Research on characteristics of aerobic granules treating petrochemical wastewater by acclimation and co-metabolism methods. *Desalination*, 279(1-3), 69-74.

[5] Behnami A., Shakerkhatibi M., Dehghanzadeh R., Zoroufchi Benis K., Derafshi S. & Fatehifar E. 2016 The implementation of data reconciliation for evaluating a full-scale petrochemical wastewater treatment plant. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 22586-22595.

[6] Malamis S., Katsou E., Di Fabio S., Frison N., Cecchi F. & Fatone F. 2014 Treatment of petrochemical wastewater by employing membrane bioreactors: a case study of effluents discharged to a sensitive water recipient. *Desalination and Water Treatment*, 53(12), 3397- 3406.

[7] Mao I. F., Chen M. L., Lan C. F., Chang Y. P. & Chang S. C. 1994 Mutagenicity determination of the wastewater emitted from petrochemical industry in Taiwan. *Water, Air, and Soil Pollution*, 76(3-4), 459-466.

[8] Takht Ravanchi M., Kaghazchi T. & Kargari A. 2009 Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. *Desalination*, 235(1-3), 199-244.

[9] Yeruva D. K., Jukuri S., Velvizhi G., Naresh Kumar A., Swamy Y. V. & Venkata Mohan S. 2015 Integrating sequencing batch reactor with bio-electrochemical treatment for augmenting remediation efficiency of complex petrochemical wastewater. *Bioresource Technology*, 188, 33-42.

[10] Liu S., Ma Q., Wang B., Wang J. & Zhang Y. 2014 Advanced treatment of refractory organic pollutants in petrochemical industrial wastewater by bioactive enhanced ponds and wetland system. *Ecotoxicology*, 23(4), 689-98.

[11] Shokrollahzadeh S., Azizmohseni F., Golmohammad F., Shokouhi H. & Khademhaghighat F. 2008 Biodegradation potential and bacterial diversity of a petrochemical wastewater treatment plant in Iran. *Bioresource Technology*, 99(14), 6127-6133.

[12] Cho S. H., Lee H. J. & Moon S. H. 2008 Integrated electroenzymatic and electrochemical treatment of petrochemical wastewater using a pilot scale membraneless system. *Process Biochemistry*, 43(12), 1371-1376.

[13] Zhao L. J., Ma F. & Guo J. B. 2009 Applicability of anoxic-oxic process in treating petrochemical

بهینه است پس، لجن برگشتی قادر به تنظیم نسبت F/M در واحد بیولوژیکی نبوده و بر این اساس، با توجه به کاهش لجن دفعی، مقادیر SRT در واحد بیولوژیکی نیز بیشتر از مقادیر بهینه برای یک سیستم لجن فعال است.

- کاهش غلظت آمونیاک و افزایش غلظت نترات در طول تصفیه‌خانه ناشی از انجام فرایند نیتریفیکاسیون بیولوژیکی بوده و این موضوع با جداسازی و شناسایی باکتری‌های نیتریفایر هتروتروف همراه بوده است.

جدول (۵) باکتری‌های جداسازی شده از لجن فعال

Genus	No. of isolates	% of total isolates
<i>Bacillus</i>	8	10.8
<i>Alcaligenes</i>	9	12.2
<i>Pseudomonas</i>	11	14.9
<i>Serratia</i>	2	2.7
<i>Veillonella</i>	7	9.5
<i>Escherichia</i>	1	1.4
<i>Vibrio</i>	3	4.1
<i>Klebsiella</i>	2	2.7
<i>Neisseria</i>	4	5.4
<i>Moraxella</i>	13	17.6
<i>Yersinia</i>	2	2.7
<i>Shigella</i>	2	2.7
<i>Micrococcaceae</i>	4	5.4
<i>Streptococcaceae</i>	1	1.4
<i>Staphylococcus</i>	3	4.1
Unidentified	2	2.7
Total	74	100

Table 5. Isolated bacteria from activated sludge

۵- تشکر و قدردانی

این مقاله گرفته شده از داده‌های پایان‌نامه کارشناسی ارشد مصوب دانشگاه علوم پزشکی تبریز است. نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند بدین وسیله از شرکت پتروشیمی تبریز و کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی تبریز تقدیر و تشکر به عمل آورند.

References

۶- مراجع

[1] Botalova O., Schwarzbauer J., Frauenrath T. & Dsikowitzky L. 2009 Identification and chemical

series treating UASB reactor effluent: Ten years of intensive monitoring of a system in Brazil. *Ecological Engineering*, 71, 206-214.

[24] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 2005 21st Ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.

[25] Staley J. T., Boone D. R., Brenner D. J., Vos P. D., Garrity G. M., Goodfellow M., Krieg N. R., Rainey F. A. & Schleifer K. H. 2005 *Bergey's manual of systematic bacteriology*, 2nd Ed., Springer Science and Business Media.

[26] Al-Mutairi N. Z., Al-Sharifi F. A. & Al-Shammari S. B. 2008 Evaluation study of a slaughterhouse wastewater treatment plant including contact-assisted activated sludge and DAF. *Desalination*, 225(1-3), 167-175.

[27] Tchobanoglous G., Burton F. L. & Stensel H. D. 2003 *Wastewater engineering: treatment and reuse*, 4th ed., Metcalf & Eddy Inc., McGraw-Hill, New York.

[28] Chaillan F., Le Flèche A., Bury E., Phantavong Y. H., Grimont P., Saliot A. & Oudot J. 2004 Identification and biodegradation potential of tropical aerobic hydrocarbon-degrading microorganisms. *Research in Microbiology*, 155(7), 587-595.

[29] Danana G. H., Parekh L. J. & Ramakrishnan C. V. 1985 Bacterial profile of petrochemical industry effluents. *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*, 39(1), 27-37.

[30] Suzuki T., Yamaguchi T. & Ishida M. 1998 Immobilization of *Prototheca zopfii* in calcium-alginate beads for the degradation of hydrocarbons. *Process Biochemistry*, 33(5), 541-546.

[31] Akbari Z., Shakerkhatibi M., Mosaferi M., Asl Rahnema Akbari N., Shiri Z., & Farshchian M. R. 2016 Isolation and identification of dominant microorganisms in activated sludge of ABS effluent treatment plant and evaluation of their potential for acrylonitrile biodegradation. *The Journal of Urmia University of Medical Sciences*, 27(5), 375-383. (In Persian).

[32] Shakerkhatibi M., Ganjidoust H., Ayati B., & Fatehifar E. 2009 Isolation and identification of an acrylonitrile-degrading bacterial strain from a petrochemical wastewater treatment system activated sludge and its efficiency in acrylonitrile removal. *Journal of School of Public Health and Institute of Public Health Research*, 6(3-4), 119-128. (In Persian).

wastewater. *Journal of Zhejiang University Science A*, 10(1), 133-141.

[14] Qin J. J., Oo M. H., Tao G., & Kekre K. A. 2007 Feasibility study on petrochemical wastewater treatment and reuse using submerged MBR. *Journal of Membrane Science*, 293(1-2), 161-166.

[15] Zhao L. J., Ma F., Guo J. B. & Zhao Q. L. 2007 Petrochemical wastewater treatment with a pilot-scale bioaugmented biological treatment system. *Journal of Zhejiang University Science A*, 8(11), 1831-1838.

[16] Kumar K. S., Kumar P. S. & Babu M. R. 2010 Performance evaluation of Waste water treatment plant. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2(12), 7785-7796.

[17] Akbari Z., Shakerkhatibi M., Mosaferi M., Derafshi S., Fatehifar E., Chavoshbashi M. M., & Behnami A. 2016 Evaluation of operating performance of ABS wastewater treatment system. *Modares Civil Engineering Journal*, 16(2), 31-40. (In Persian).

[18] Shakerkhatibi M., Mosaferi M., Zorufchi Benis K., & Akbari Z. 2016 Performance evaluation of a full-scale ABS resin manufacturing wastewater treatment plant: a case study in Tabriz Petrochemical Complex. *Environmental Health Engineering and Management Journal*, 3(3), 151-158.

[19] Sponza D. T. & Gök O. 2010 Effect of rhamnolipid on the aerobic removal of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) and COD components from petrochemical wastewater. *Bioresource Technology*, 101(3), 914-924.

[20] Puig S., Van Loosdrecht M. C. M., Colprim J. & Meijer S. C. F. 2008 Data evaluation of full-scale wastewater treatment plants by mass balance. *Water Research*, 42(18), 4645-4655.

[21] Colmenarejo M. F., Rubio A., Sánchez E., Vicente J., García M. G. & Borja R. 2006 Evaluation of municipal wastewater treatment plants with different technologies at Las Rozas, Madrid (Spain). *Journal of Environmental Management*, 81(4), 399-404.

[22] Haydar S., Hussain G., Nadeem O., Haider H., Bari A. J. & Hayee A. 2014 Performance evaluation of anaerobic-aerobic treatment for the wastewater of potato processing industry: A case study of a local chips factory. *Pakistan Journal of Engineering and Applied Sciences*, 14(1), 27-37.

[23] Dias D. F. C., Possmoser-Nascimento T. E., Rodrigues V. A. J. & Von Sperling M. 2014 Overall performance evaluation of shallow maturation ponds in

Performance evaluation of Tabriz petrochemical wastewater treatment plant

A. Behnami¹, M. Shakerkhatibi^{2*}, S. Derafshi³, E. Fatehifar⁴, M. M. Chavoshbashi³, Z. Akbari¹

- 1- MSc student, Department of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran
- 2- Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Health and Environment Research Center, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran
- 3- MSc of Chemical Engineering, HSE Office, Tabriz Petrochemical Complex, Tabriz, Iran
- 4- Professor, Faculty of Chemical Engineering, Environmental Engineering Research Center, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

shakerkhatibi@yahoo.com

Abstract:

Petrochemical industry is one of the major industries playing significant role in the economy of Iran. In general, petrochemical effluents contain various contaminants including suspended solids, organic matters, oil and grease, metal salts, sulfide, ammonia, hydrocarbons, cyanides, volatile organic compounds and other toxic substances. In most of petrochemical complexes, wastewaters are treated by activated sludge process along with the oil/water separation systems as a pretreatment. Since the performance evaluation of wastewater treatment plant is required to assess the effluent quality, to meet higher treatment requirement and to know the feasibility of handling higher hydraulic and/or organic loadings, this study was conducted to evaluate the performance of a full-scale petrochemical wastewater treatment plant.

Wastewater treatment system consists of a screening unit, an API, an equalization basin, coagulation and flocculation, DAF system, an aeration tank, primary and secondary clarifier and filtration. The treatment plant was designed to treat the wastewater generated from different units of petrochemical complex with reuse purposes of treated effluent. To evaluate the performance of the treatment plant, 12-h composite flow weighted samples were carried out in 4 days within 6 months and were analyzed for COD, BOD₅, TDS, TSS, phenol, cyanide, oil, ammonia and TKN in accordance to standard methods. Microbial structure of activated sludge was also evaluated.

According to the results, the actual average influent flow was significantly lower than the average design flow based on the long-term data and our measurements. This increases the hydraulic retention time (HRT) in all units in the WWTP. Based on the results, the values of COD, BOD₅ and TSS in the influent and effluent were 1319 ± 230 , 967 ± 491 and 227 ± 174 mg/l and 73.6 ± 19.6 , 33.6 ± 25.9 and 6.4 ± 5.9 mg/l, respectively. The ratio of BOD₅/COD was calculated about 0.58 indicates a good potential for biodegradability of the wastewater. The results also revealed that 68.5% removal of COD and 81.9% removal of BOD₅ have been occurred in preliminary and primary units while; these units are usually designed for the elimination of oil and suspended solids as well as the equalization of quantitative and qualitative parameters of the influent. At an organic loading of 0.48 ± 0.15 kg/m³.d, the removal efficiencies for COD and BOD₅ in biological unit were calculated about 37 and 46% respectively. The mean value of MLSS within the biological reactor was 1463 mg/l. In addition, the mean plus standard deviation values of MLSS measured in returned activated sludge (RAS) were 2323 ± 1080 mg/l. According to the daily average concentrations of COD in the effluent of the WWTP, in some cases within the study period, the COD values were exceeded from national discharge standards. Microbial analysis showed that among the isolated bacterial strains, the genus belonging to *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Bacillus* and *Moraxella* as heterotrophic nitrifying bacteria was identified as predominant strains in biological unit.

Based on the results, in 64% of our measurements (135 days from 209 days of study period), the daily average effluent COD values were above national guidelines for surface water discharge (60 mg/l). In 3% of the time during the study period, the daily average values of COD in the effluent were more than 200 mg/l. The results also indicated that the average effluent concentration of oil was significantly higher than the expected design value.

Keywords: Performance evaluation, Petrochemical, Wastewater, Activated sludge, Microbial analysis