

طراحی پروسه پیشرفته بازیافت مواد و تصفیه پساب هیدروکربنی نفت خام با راندمان بسیار بالا

1390/05/18

در کشور ما به علت نبود سابقه توجه به مسائل زیست محیطی به دلایل گوناگون فرهنگی و اقتصادی، مواد نفتی و پساب آنها از قدیم الایام تاکنون و بدون توجه به عواقب ناشی از آن، به شکل غیر استاندارد و غیر بهداشتی تصفیه، دفع و دفن شده‌اند. این مسئله موجب افزایش خطرات بهداشتی و زیست محیطی گردیده است. پسابهای نفتی و آلودگی‌ها نفت خام و صنایع پتروشیمی از جمله مواردی است که همواره برای صنعت نفت باعث بروز مشکلات متعددی بوده است. پساب مراکز نفتی و لجن های نفتی به دلیل دارا بودن مقادیر بسیار زیادی مواد خطرناک و سمی، باعث آلودگی های وسیع و غیر قابل بازگشت در زیست بومها و محیط زیست مناطق همجوار گردیده و در درازمدت باعث بروز مشکلات محیطی و انسانی میگردد.

امروزه در کشورهای پیشرفته و برخی کشورهای در حال توسعه، با استفاده از سیستم های تصفیه و بازیابی، و بکارگیری فناوری های نوین، درصد بسیار عمده از این مواد آلاینده به صورت مواد بی خطر و یا کم خطر برای محیط زیست تبدیل شده و منابع آب، خاک و هوا از خطرات ناشی از پسابها و لجن های نفتی محفوظ می ماند.

در این پروژه، با بکارگیری مطالعات پژوهشی در زمینه سیستم های تصفیه مواد آلاینده نفتی، استفاده از سیستم تصفیه پیشرفته با استفاده از ماده هیدروژن پراکساید (H_2O_2)، به عنوان یکی از پیشرفته ترین روشهای تصفیه مواد آلاینده نفتی (ساخت نانو تکنولوژی) مورد توجه قرار گرفته است. از آنجایی که در این فناوری ماده هیدروژن پراکساید به عنوان ماده اولیه و اساسی مورد استفاده قرار می گیرد و نیز تولید این ماده در کشور ما با محدودیت هایی همراه می باشد. و همچنین ضرورت و نیاز به انتقال این فناوری به کشور، در این پروژه تولید ماده هیدروژن پراکساید برای بکار گیری در سیستم های تصفیه آلاینده های نفتی (با ترکیب درصد صنعتی) مورد ارزیابی قرار گرفته و راهکارهای انتقال تکنولوژی ساخت و تولید این ماده با ارزش ارائه شده است. همچنین راندمان و بهره وری استفاده از این فرآیند در مقایسه با دیگر روشهای بازیافت مواد نفتی مورد توجه می باشد.

۱. کلمات کلیدی

آلودگی های غیر قابل بازگشت، تصفیه پیشرفته، مواد آلاینده نفتی، تصفیه پسابها و لجن های نفتی، اکسیداسیون پیشرفته، نانو تکنولوژی

۱. مقدمه

در کشور ما به علت نبود سابقه توجه به مسائل زیست محیطی و بازیابی مواد انرژی زا (سوخت) به دلایل گوناگون فرهنگی و اقتصادی، مواد نفتی و پساب آنها از قدیم الایام تاکنون و بدون توجه به عواقب ناشی از آن، به شکل غیر استاندارد و غیر بهداشتی تصفیه، دفع و دفن شده‌اند.

استمرار این روشها، در اندر کنش با عوامل طبیعی مانند باد و بارش و... باعث شده است که پهنه های نسبتاً وسیعی از آلودگی خاک و به تبع آن بسیاری از آلاینده های سمی و خطرناک جذب بسترهای خاک و یا آبهای زیرزمینی شده ویا باعث آلودگی های خطرناک هوا گردد. که این مسئله موجب افزایش خطرات بهداشتی و زیست محیطی برای نسل های آینده نیز گردیده است.

بانگرسی علمی و پژوهشی به مراکز پالایشی و فرآورش نفتی و ذخیره سازی نفت خام و...، به عنوان یکی از عوامل مهم آلوده کننده منابعی مثل آب، خاک و هوا، کنترل ریسک و جلوگیری از رخدادهای ناخواسته و فجایع انسانی و زیست محیطی، بیش از پیش حائز اهمیت می باشد.

با توجه به گسترش صنایع نفت و گاز و پتروشیمی و خطرات زیست محیطی آنها، بسیاری از مهندسين با استفاده از فناوری های نوین، جهت اصلاح و تجدید حیات آنها سعی نموده اند. تامین و بهینه کردن سیستمهای بازیافت و تصفیه پسابها و لجن های نفتی، استفاده از مواد سازگار با محیط زیست در انجام عمل تصفیه و بازیابی و ... از جمله فعالیتهای انجام شده در کشورهای مختلف می باشد.

۱. بیان مسئله

پسابهای نفتی و آلودگی ها نفت خام و صنایع پتروشیمی از جمله مواردی است که همواره برای صنعت نفت باعث بروز مشکلات متعددی بوده است. پساب مراکز نفتی و لجن های نفتی به دلیل دارا بودن مقادیر بسیار زیادی مواد خطرناک و سمی ، باعث آلودگی های وسیع و غیر قابل بازگشت در زیست بومها و محیط زیست مناطق همجوار گردیده و در درازمدت باعث بروز مشکلات محیطی و انسانی میگردد. درصد بسیار زیادی از این مواد به عنوان آلاینده های خطرناک زیست محیطی می باشند که در استاندارد های زیست محیطی معتبر بین المللی، خارج شدن آنها به محیط زیست ممنوع اعلام شده است. که متأسفانه در کشور ما با وجود پیشرفت های مختلف در زمینه محیط زیست و صنعت نفت، تا کنون برای رفع این معضل اقدامات اساسی صورت نپذیرفته است. امروزه در کشورهای پیشرفته و برخی کشورهای در حال توسعه ، با استفاده از سیستم های تصفیه ، و بکارگیری فناوری های نوین ، درصد بسیار عمده از این مواد آلاینده به صورت مواد بی خطر و یا کم خطر برای محیط زیست تبدیل شده و منابع آب، خاک و هوا از خطرات ناشی از پسابها و لجن های نفتی محفوظ می ماند

در این پروژه، با بکارگیری مطالعات پژوهشی در زمینه سیستم های تصفیه مواد آلاینده نفتی، استفاده از سیستم تصفیه پیشرفته با استفاده از ماده هیدروژن پراکساید (H_2O_2) و بکارگیری فناوری نانو، به عنوان یکی از پیشرفته ترین روشهای تصفیه و بازیافت مواد آلاینده نفتی مورد توجه قرار گرفته است.

از آنجایی که در این فناوری ماده هیدروژن پراکساید به عنوان ماده اولیه و اساسی مورد استفاده قرار می گیرد و نیز تولید این ماده در کشور ما با محدودیت هایی همراه می باشد. و همچنین ضرورت و نیاز به انتقال این فناوری به کشور، در این پروژه تولید ماده هیدروژن پراکساید برای بکار گیری در سیستم های تصفیه آلاینده های نفتی (با ترکیب درصد صنعتی) مورد ارزیابی قرار گرفته و راهکارهای انتقال تکنولوژی ساخت

و تولید این ماده با ارزش ارائه شده است. همچنین روشهای نوین در بازیافت و بازیابی مواد با ارزش به چرخه سوخت مورد ارزیابی و بهترین روش پیشنهاد گردیده است

۱. اهداف پروژه

- ❖ بازیابی و استفاده بهینه از مواد نفتی قابل برگشت به چرخه انرژی
- ❖ دستیابی به خودکفایی در تولید ماده با ارزش هیدروژن پراکساید H_2O_2 به روش نانو در کشور
- ❖ استفاده از قابلیت های پاکسازی و رفع آلودگی ماده H_2O_2 در صنایع نفت و گاز و پتروشیمی
- ❖ استفاده از قابلیت های جداسازی و خالص سازی و راندمان بسیار بالا
- ❖ کاربرد وسیع ماده در صنایع مختلف
- ❖ دستیابی به فناوری و کاربری مواد اکسید کننده و پالاینده در صنعت نفت کشور
- ❖ ایجاد اشتغال موثر و پویا

۱. روشهای مختلف تصفیه و بازیابی پساب و لجن های نفتی

روشهای متعددی برای پاکسازی و بازیابی لجنهای نفتی وجود دارد که هر کدام دارای ویژگی های خاص خود می باشند. با توجه به وجود برخی مواد افزودنی در لجنهای حاصل از مخازن واحدهای مختلف صنعت نفت و ویژگی های خاص این مواد از جمله حلالیت در آب، تجزیه پذیری پایین توسط میکروارگانیسمها، جذب پایین در خاک و حرکت پذیری بالا می بایست از روشهایی استفاده نمود که این مواد را به صورت سازگار با محیط زیست دفع نماید. در این راستا، تجارب عملی در دنیا مبتنی بر چهار روش به شرح زیر می باشد:

- AIR STRIPPING
- GRANULAR ACTIVATED CARBON (GAC)
- HYDRECARBONIC HOLLOW FIBER MEMBRANES
- advanced oxidation process (aop)

تفصیل روشهای فوق اشاره به شرح زیر است :

AIR STRIPPING (A

در این روش پساب آلوده جهت انتقال قسمت عمده مواد آلی فرار، به طور مستمر با هوا در تماس می باشد. **راندمان** این روش به عواملی نظیر ثابت هنری، مشخصات برج و دمای آب و هوا بستگی دارد.

مزایای این روش:

- فن آوری کاربردی، تجاری و آزمایش شده
- توانایی در نیل به حذف مناسب
- توانایی در تحمل تغییرات جریان ورودی
- توانایی این روش محدود به ۲۴۰ متر مکعب در ساعت می باشد.

معایب این روش عبارت است از:

- احتمال آلودگی هوا و نیاز به تصفیه هوا
- احتمال نیاز به تصفیه مجدد
- رسوب کلسیم ، منگنز و آهن در این سیستم و نیاز به رسوب زدایی دستگاه

GRANULAR ACTIVATED CARBON (GAC) (A)

GAC متشکل از مواد با کربن بالا نظیر پوست نارگیل، انواع زغال و چوب می باشند. این مواد جاذب مناسبی برای ترکیبات آلی بوده و در حذف مواد آلی از پسابها مورد استفاده قرار می گیرند.

مزایای این روش:

- فن آوری آزمایش شده
- با بهره برداری مناسب نیل به راندمان عالی عملی است
- فن آوری ساده

معایب این روش عبارت است از:

- مواد آلی طبیعی و مواد شیمیایی محلول در پساب نظیر بنزن قابلیت بالاتری را در جذب توسط GAC داشته و به راحتی جایگزین می شوند که باعث کاهش شدید راندمان می شود.
- تغییرات ناگهانی در غلظت دیگر مواد آلی در پساب ورودی باعث کاهش شدید راندمان می شود.
- بعلت محدودیت گزینه های طراحی، مدل های تجاری موجود در بازار از مدل های دست ساز گرانتر است.
- حداکثر دبی ورودی محدود به ۱۲۰ متر مکعب در ساعت می باشد.

۱. HYDRECARBONIC HOLLOW FIBER MEMBRANES (HFM)

ممبرانها لایه نازکی از مواد نیمه تراوا هستند که بعلت ماهیت فیزیکی و شیمیایی می توانند دو مایع را جدا از م نگهدارند HFM. ها. ممبرانهایی هستند که برای استحصال گاز از مایعات استفاده می شوند. در این روش از HFM های داراي خلل و فرج میکروسکوپی و ایجاد خلأ جهت جدا کردن مواد آلی فرار استفاده می شود .

مزایای این روش:

- ممبرین ها به فضای کمتری نیاز دارند
- در مراحل مدولار می توان به راندمان بهتر دست پیدا نمود
- این روش به لحاظ مکانیکی قابل اعتماد است
- اجزاء این روش به سادگی قابل تهیه و نصب است

مزایای این روش نسبت به دمش هوا:

- نیاز به نرخ کمتر هوا و در نتیجه احتمال کمتر نیاز به تصفیه هوا
- با توجه به وجود ممبرین می توان نرخ هوا و پساب را به طور جداگانه کنترل کرد

معایب این روش عبارت است از:

- آزمایشات عملی بسیار محدودی انجام شده است
- رسوبات کلسیم ، منگنز و آهن بر روی ممبرین باعث گرفتگی خلل و فرج می شوند.
- نیاز به تهیه ممبرانها از خارج از کشور
- این روش جهت تصفیه آب زیر زمینی بدون ترکیبات فلزی کاربرد دارد
- عمر مفید واحد شناخته معلوم نیست
- بدلیل استفاده از چند مدول در این سیستم ابعاد مدولها به واسطه ملاحظات اقتصادی داراي محدودیت می باشد که منجر به محدود شدن ظرفیت می شود.

(A)

این روش که عموماً به روش ازن زنی متداول است، مشتمل بر تعداد زیادی واکنشهای مولکولی ازن، اکسیژن و رادیکال آزاد می باشد. این روش توانایی زیادی در اکسید کردن دارد. ازن توانایی کاملی در اکسید کردن ترکیبات آلی نظیر MTBE و تبدیل آنها به دی اکسید کربن و آب دارد. نگرانی اصلی در این باب تولید محصولات ثانویه نظیر و (TERT-BUTYLE FORMATE) TBF (TERT-BUTYLE ALCOHOL) است.

این موضوع تنها زمانی اتفاق می افتد که زمان جهت انجام واکنشها مناسب نباشد.

مزایای این روش:

- دفع مواد زاید جامد خطرناک و تصفیه هوا نیاز ندارد زیرا MTBE به طور کامل از بین رفته است
- این روش در میدان عمل مقرون به صرفه است
- توانایی این روش در معدوم کردن کلیه ترکیبات آلی سمی موجود در پساب
- افزایش میزان اکسیژن محلول
- قابلیت استفاده در پساب های حاوی رسوبات فلزی
- توانایی تحمل تغییرات غلظت آلاینده های سمی در پساب ورودی

معایب این روش:

- کاهش راندمان در صورت وجود COD بالا
- تولید محصولات جانبی خطرناک در صورت عدم تناسب زمان ازن زنی
- نیاز به تخصص در بهره برداری

نتیجه گیری روشهای بازیابی و تصفیه مواد:

در میان روشهای یاد شده تنها استفاده از اکسیداسیون و مواد اکسیدان قوی می تواند آلاینده های موجود زیست محیطی را با حداکثر راندمان از بین ببرد و مواد قابل برگشت را به سیستم بازگرداند

با توجه به اینکه پسابهای مخازن دارای COD بالا هستند، از مواد دمولسیفایر جهت جدا کردن هیدروکربنها استفاده کرده و مواد جدا شده بعنوان نفت مازوت قابل استفاده خواهند بود (روش بازیافت موثر) .
پساب حاصله دارای COD کمتری خواهد بود که راندمان اکسیداسیون و حذف مواد افزودنی به فرآورده های نفت خام با موفقیت کامل انجام خواهد شد .

قابلیت هیدروژن پراکساید اکسید کنندگی است. این ماده به عنوان یک اکسیدان قوی برای از بین بردن باکتریها و ویروسها موارد استفاده فراوانی دارد. در طبیعت این ماده از ترکیب آب باران با ازن موجود در لایه های فوقانی جو بوجود می آید. این ترکیب ، به صورت بسیار ناپایدار و شکفت آوری باعث میکروب زدایی می گردد. یکی از روشهای ردیابی لایه های باران زا ، تولید این ماده در لایه های فوقانی جو می باشد.

مصارف ماده هیدروژن پراکساید

✓ مصارف زیست محیطی

- ماده موثر کنترل آلودگی آب

- اکسید کننده و تجزیه کننده ترکیبات آلوده کننده پساب و تبدیل به مواد داری کاربری انرژی
- کاهش دهنده میزان COD و BOD لجن و پساب صنعتی
- کاهش دهنده ترکیبات سیانیدی و نمکهای فلزی
- کاهش دهنده ترکیبات آلی سمی
- کاهش سمیت مواد آمینی، آلدئیدی، استرها، اتیلن گلیکول (مانند MTBE)
- مورد استفاده در روشهای رفع آلودگی از خاک و تانکهای نفت و گاز
- خارج کننده ترکیبات NO_x در فاز گازی
- خارج کننده ترکیبات یونی نیتريت و نیترات از فاز آلی و آبی

✓ مصارف رنگبری (سفید کنندگی و...)

- رنگبری از کاغذ (بازیافت)
- پارچه و منسوجات (کتان، پشم و...)
- خمیر چوب
- رنگبری از سطوح جامد (به ویژه چوب والیاف)
- رنگبری از ترکیبات روغنی و واکس ها

✓ مصارف گندزدایی و میکروب زدایی (آب و محلولها)

✓ مصارف شیمیایی

- ساخت بعضی از اسید و نمکهای پروکساید فلزی (روی، کلسیم، منیزیم و...)

✓ صنایع معدنی و سنگ معادن

✓ صنایع نظامی

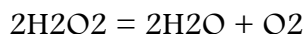
- سوخت نازل ها

✓ صنایع لاستیک و پلاستیک

✓ صنایع غذایی

روشهای تهیه ماده هیدروژن پراکساید (ماده قابل بازیابی و تبدیل کننده مواد نفتی مضر به مواد مفید)

الف- آزمایشگاهی و پایلوت:



تهیه این ماده در آزمایشگاه به روشهای زیر امکان پذیر است:

- ✓ احیا کاتدیک اکسیژن
- ✓ ترکیب مستقیم آب و اکسیژن
- ✓ ترکیب مستقیم مونوکسید کربن و آب
- ✓ تهیه با استفاده ترکیبات پروکسی
- ✓ استفاده از الکترولیت های فلزی

روشهای جدید آزمایشگاهی مبتنی بر مبانی ملکولی و ذرات بنیادی نیز در مجامع علمی بین المللی مورد تحقیق و پژوهش قرار می گیرد.

ب- صنعتی:

*** تهیه شیمیایی خشک**

تولید ماده هیدروژن پراکساید اولین بار با این روش در کشور انگلستان انجام شد. در آنجا با استفاده از سوزاندن نمک های باریم (Ba) ، و تولید ماده اکسید باریم (BaO_2) به تولید هیدروژن پراکساید نائل آمدند. به این ترتیب که، ماده اکسید باریم را به روش سنتی در آب محلول نموده و هیدروژن پراکساید تولید نمودند. این ماده دارای خاصیت رنگبری می باشد(به دلیل حذف و اکسید رنگدانه های آلی) به همین دلیل از هیدروژن پراکساید تولیدی در انگلستان اولین بار برای بی رنگ نمودن کلاه و دیگر وسایل پوششی (به عنوان مد جدید لباس) استفاده نمودند و این ماده به عنوان یک ماده مصرفی و تجاری معرفی گردید.

روشهای صنعتی دیگری بعد از آن مورد توجه قرار گرفت که به طور اجمال عبارتند از:

*** تهیه الکتروشیمی**

در این روش که یک نوع اکسیداسیون با کیفیت فوق العاده بالا می باشد، از سه مرحله واکنش تشکیل شده است :

در مرحله نخست یک اکسیدانت آندیک، یونهای سولفات و یونهای پروکسی دی سولفات را با هم جفت می کند:

در مراحل بعدی هیدروژن پراکساید در اثر هیدرولیز یونهای پروکسی دی سولفات در چند فاز تشکیل می گردد:

برای تهیه الکترو شیمیایی دو روش بسیار مشهور Degussa-Weissentein و روش Müncher وجود دارد که هر کدام به نوعی با استفاده از واکنشهای کلی فوق ، هیدروژن پراکساید تولید می کند.

* اتواکسیداسیون آلکالین (AO)، به روش نانو تکنولوژی

در این روش ۲ آلکیل - ۹،۱۰ آنتراکینون در حضور کاتالیست مناسب با هیدروژن ترکیب شده و ترکیبی به نام هیدروکینون را تشکیل می دهد. سپس کاتالیست اضافه شده بازیابی شده و هیدروکینون توسط گاز اکسیژن اکسید می گردد. و هیدروژن پراکسید همراه با کینون تولید می گردد. H_2O_2 آمیخته با آب بود و کینون توسط یک چرخه بازگشتی هیدروژناسیون به سیستم باز می گردد.

[[آنتراکینون باید در یک حلال مناسب حل شود بنابراین، تعدادی از حلالهای مانند الکلها، آروماتیک و یا استرها مورد توجه قرار می گیرد]]

حلالها در پروسه AO، به روش نانو تکنولوژی به چند قسمت مختلف طبقه بندی می گردند:

☞ حلالهای کینون

☞ حلالهای هیدروکینون

☞ حلالهای ترکیبی (مختلط)

انتخاب نوع کینون و حلالهای مناسب در کیفیت و قابلیت های هیدروژن پراکسید تولید بسیار موثر است.

کاتالیستهای مورد استفاده در این پروسه از نوع کاتالیست های *Reiny nickel* یا پالادیم سیاه می باشد.

این تکنولوژی یک روش تولیدی بسیار پیشرفته و مدرن در جهان می باشد که با عناوین چرخه تولیدی Riedel-pfleiderer یا BASF به نام مبتکرین این روش تهیه شناخته شده می باشد. و امروزه در بسیاری از کشورهای جهان با استفاده از این روش مقادیر بسیار بالا از H_2O_2 با ترکیب درصد های متفاوت و کیفیت متنوع تولید می شود.

* روش تهیه از پروپانول (روش صنعتی شل)

این روش بر پایه اکسیداسیون الکل نوع اول و نوع دوم مبتنی می باشد. به این ترتیب که الکل نوع اول و دوم در فاز گازی و یا آبی با اکسیژن ترکیب شده و تولید آلدئید و کتون همراه با H_2O_2 مینمایند. واکنش با الکل نوع اول راحتتر صورت می پذیرد اما با استفاده از تمهیداتی، الکل نوع دوم نیز این واکنش انجام داده و نتایج بسیار مطلوبی دارد. اولین پلان صنعتی این روش توسط شرکت بین المللی شل Shell ساخته شد. هم اکنون در کشور روسیه نیز با استفاده از این روش (استفاده از ۲ پروپانول) واحد صنعتی مشغول تولید H_2O_2 می باشد.

نتیجه گیری:

با توجه به عملکرد های صنعت نفت کشور و همچنین پتانسیل های اجرایی موجود، استفاده از تکنولوژی های پیشرفته و مدرن که مطابق با استانداردهای بین المللی و کاربردی که بتوان از آن در بازیافت مواد و فرآورده های سوختی استفاده نمود، همواره مورد توجه بوده است.

نظر به اینکه پروسه AO یکی از بهترین پروسه های H2O2 به عنوان ماده اکسید کننده و تجزیه کننده ترکیبات آلوده کننده پساب و تبدیل مواد به مواد دارای کاربری انرژی مفید در دنیا می باشد، بنابراین به عنوان گزینه بهینه بازیابی مواد هیدروکربنی و بازیافت مواد لجن مخازن نفتی پیشنهاد می گردد. که روشهای نوین تاثیرگذار بر مواد نفتی و حلال های مختلف پشتیبان و راندمان بازیافت و نیز پروسه طراحی شده در گزارشات تشریحی این پروژه موجود است و قابل ارائه می باشد.

همچنین پروسه استفاده از ماده پروپانول (روش شل) به دلیل وجود ماده اولیه ارزان در کشور و همچنین مطالعات و بررسی های امکان سنجی تولید، به عنوان یکی دیگر از گزینه های پیشنهادی و عملیاتی دیگر می باشد.

بنابراین تولید ماده H2O2 با استفاده از روشهای مدرن اتواکسیداسیون (AO) ، روشهای به روز شده فرآیند AO (فناوری نانو شیمی) به عنوان بهترین گزینه تولیدی در کشور و راندمان بسیار بالای بازیافت مواد نفتی و بازگشت مواد با ارزش به چرخه تولید سوخت و انرژی می باشد. مطرح می گردد.

شماره 27 :

تهیه کننده : حمید مینایی

منابع : حمید مینایی Email:hmtmchem@yahoo.com,hamidminaiechem@yahoo.com مریم حسین پور

طهرانی Email: m250_tehrani@yahoo.com