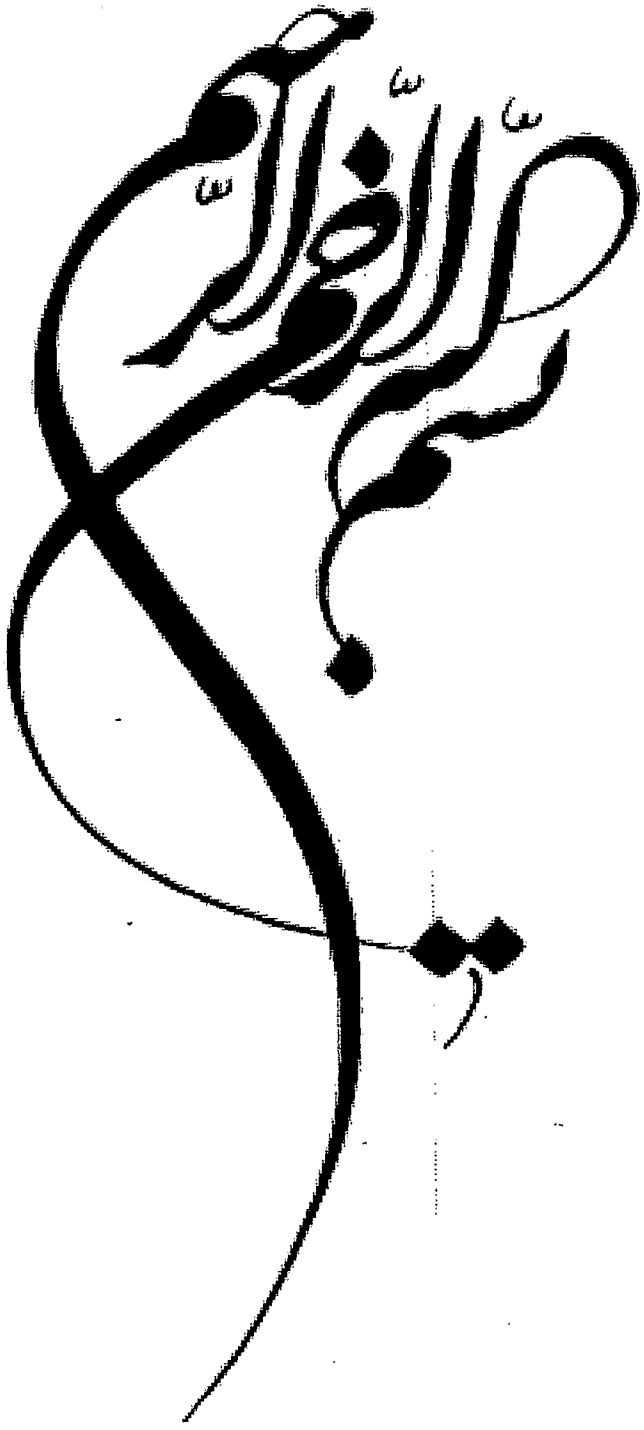


٩٦٢٩١

دانشگاه اصفهان
دانشکده فنی و مهندسی
گروه مهندسی شیمی

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی گرایش بیوتکنولوژی

حذف بیولوژیک DSO از خاک های آلوده

استادان راهنما:
دکتر محمد صادق حاتمی پور
دکتر گیتی امتیازی

استاد مشاور:
مهندس مسعود بهشتی

پژوهشگر:
حامد اسماعیلی طاهری

مهرماه ۱۳۸۶

۴۷۲۹۸

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات
و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه اصفهان است.

شیوه نگارش پایان نامه
مورد حمایت شده است
تحصیلات تکمیلی دانشگاه اصفهان

دانشگاه اصفهان
دانشکده فنی و مهندسی
گروه مهندسی شیمی

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی گرایش بیوتکنولوژی

آقای حامد اسماعیلی طاهری

تحت عنوان

حذف بیولوژیک DSO از خاک های آلوده

در تاریخ ۱۳۸۶/۷/۳۰ توسط هیات داوران زیر بررسی و با درجه **عالی** به تصویب نهایی رسید.

۱- استادان راهنمای پایان‌نامه	دکتر محمد صادق حاتمی پور با مرتبه‌ی علمی استادیار	امضا
	دکتر گیتی امتیازی با مرتبه‌ی علمی استاد	امضا
۲- استاد مشاور پایان نامه	مهندس مسعود بهشتی با مرتبه‌ی علمی مربی	امضا
۳- استاد داور داخل دانشگاه	دکتر سید فواد آقامیری با مرتبه‌ی علمی استادیار	امضا
۴- استاد داور خارج از دانشگاه	دکتر مرتضی خان احمدی با مرتبه‌ی علمی استادیار	امضا

امضای مدیر گروه

۱۳۸۷/۵/۲۸

تقدیر و تشکر

راهنمایی های ارزنده و دلسوزانه سرکار خانم دکتر گیتی امتیازی از چنان غنایی برخوردار بود، که هیچ قلمی را یارای تقدیر و تشکر نمی باشد. امید آن دارم که صمیمانه ترین مراتب قدردانی مرا با خلوص همیشگی شان پذیرا باشند.

در طی انجام این پایان نامه خداوند مهربان، بهره مندی از دریای صبر و شکیبایی، جناب آقای دکتر محمدصادق حاتمی پور را نصیب من نمود. راهنمایی خالصانه و استادانه ایشان را نیز ستودن با کلام مقدورنمی باشد. بالاترین مراتب قدردانی خود را تقدیم حضورشان می کنم.

همچنین از کمک های ارزنده و دقیق جناب آقای مهندس مسعود بهشتی استاد مشاور این پایان نامه که بدون همکاری ایشان انجام این پروژه میسر نبود، کمال قدردانی را دارم.

از جناب آقای دکتر سید فواد آقامیری و جناب آقای دکتر مرتضی خان احمدی که داوری این پایان‌نامه را به عهده گرفتند کمال تشکر را دارم.

از راهنمایی های ارزنده و راه گشای جناب آقای مهندس رسول شفیعی، کارشناس مجرب آزمایشگاه بیوتکنولوژی دانشگاه اصفهان سپاس گزاری می نمایم.

از جناب آقای مهندس نورالله جهان بازی مسئول محترم آزمایشگاه کنترل کیفیت فاز دوم و سوم مجتمع گازی پارس جنوبی که با تخصص بی نظیر ایشان اندازه گیری دقیق نمونه های DSO مقدور گردید، و همچنین تمامی همکاران ایشان از صمیم قلب سپاس گزارم.

از سرکار خانم مهندس رویا صمیمی که در تدوین و نگارش این پایان نامه همکاری نمودند صمیمانه سپاسگزارم.

همچنین از سرکار خانم راه حق و سرکار خانم بهروزشاد کمال تشکر را دارم.

از دانشجویان محترم کارشناسی ارشد بیوتکنولوژی دانشگاه اصفهان، آقای مهندس نواب صالحی قهفرخی، آقای مهندس امیر شرفی، آقای مهندس سعید سمپوری، خانم مهندس آیدا رنجبر، خانم مهندس لیلا بایندری، خانم مهندس مرضیه موسوی و آقای مهندس کسری کبیری صمیمانه سپاسگزارم.

از جناب آقای ترتیف زاده مسئول محترم آزمایشگاه مکانیک سیالات و عملیات واحد گروه مهندسی شیمی دانشگاه اصفهان کمال تشکر را دارم.

از سرکار خانم بهرامیان، سرکار خانم حقانی و سرکار خانم کردیان سپاس گزاری می نمایم.

در پایان از زحمات بی شائبه جناب آقای قره داغلی، آقای گواهی، آقای پالاهنگ و آقای موحدیان کارمندان محترم خدمات عمومی دانشکده فنی دانشگاه اصفهان کمال تشکر را دارم.

تقدیم به

او که در امر هدایت بندگان به قلم قسم خورد. به پدر و مادر مهربان و زحمت کشم که وجودشان برایم همه عشق بود و وجودم برایشان همه رنج. آنان که فروغ نگاهشان، گرمی کلامشان و روشنی رویشان سرمایه های جاودانی زندگی ام بوده است. در برابر وجود گرامی‌تان زانوی ادب بر زمین می‌نهم و با دلی مالامال از عشق و محبت دستانتان را بوسه می زنم.

به همه آنها که دوستشان دارم و

تو ای آشنا که ورقی از آنرا می گشایی.

چکیده

گازی که از زمین استخراج می شود شامل مقدار قابل توجهی اسید گاز است. ازجمله این اسید گازها می‌توان به هیدروژن سولفید و مرکاپتان ها اشاره کرد. استفاده از این گاز به صورت خام می تواند باعث آلودگی شدید هوا، باران‌های اسیدی و دیگر مسائل عمده‌ی محیط زیست گردد. در مجتمع گاز پارس جنوبی این آلاینده ها با استفاده از فرآیند مروکس از جریان گاز طبیعی جدا می شوند. در این فرآیند مرکاپتان ها و هیدروژن سولفید با استفاده از سود از جریان گاز جدا می شوند. محصول جانبی این فرآیند DSO است که مخفف واژگان Disulfide Oil می‌باشد. این ترکیب مخلوطی از دی متیل دی سولفید، متیل اتیل دی سولفید و دی اتیل دی سولفید می باشد. DSO دارای بویی بسیار زننده است و به شدت سمی می‌باشد. از جمله خطرات این ماده برای انسان و جانداران، سرطان زایی و تاثیرات آن بر فرآیند تولید مثل می‌باشد. خوردن این ماده به مرگ منجر می شود. نشت این ماده از مخازن نگهداری آن و نفوذ این ماده به آب دریا می تواند باعث آلودگی عمده‌ی محیط زیست منطقه شود. این مسئله و همچنین بررسی امکان دفن این ماده در خاک کویر و بعد از آن تجزیه‌ی بیولوژیک این ترکیب از جمله انگیزه های عمده برای انجام این پژوهش که برای اولین بار در جهان انجام شده است، بود.

با انجام این تحقیق باکتری های تجزیه کننده این ترکیب ها جداسازی شد. از میان ۷ گونه باکتری جداسازی شده دو باکتری به صورت موثر قادر به حذف این ترکیب و تصفیه‌ی خاک می باشند. این دوگونه با انجام آزمایش های اولیه به عنوان یک پانی باسیلوس و یک رودوکوکوس شناسایی شدند که هر دو باکتری نیز گرم مثبت هستند. همچنین با استفاده از طراحی آزمایش ها با روش تاگوچی تاثیر عواملی چون دما، مواد افزودنی، رطوبت، شوری و میزان میکروارگانیسم بر تجزیه این ترکیب مشخص و بهینه سازی گردید.

واژگان کلیدی: دی سولفیدها، خاک آلوده، تصفیه زیستی

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول:پیشگفتار ۱

فصل دوم: مفاهیم تصفیه زیستی

۲-۱) تصفیه زیستی ۹

۲-۱-۱) متابولیسم میکروبی ۱۱

۲-۱-۲) وضعیت متابولیسم ۱۲

۲-۱-۳) مسیرها و واکنش های میکروبی ۱۴

۲-۱-۴) سرعت و سینتیک تصفیه زیستی ۱۵

۲-۱-۴-۱) دسترس پذیری ۱۶

۲-۱-۴-۲) دوره تاخیر ۱۶

۲-۱-۵) فاکتورهای محیطی ۱۷

۲-۱-۵-۱) دما ۱۷

۲-۱-۵-۲) pH ۱۸

۲-۱-۵-۳) محتوای رطوبت ۱۹

۲-۱-۶) فاکتورهای میکروبی ۱۹

۲-۱-۷) مواد مغذی ۲۱

۲-۲) روش های تصفیه زیستی ۲۲

۲-۲-۱) تصفیه در محل ۲۲

۲-۲-۲) تصفیه خارج از محل ۲۳

۲-۲-۳) مزایای تصفیه زیستی ۲۵

۲-۲-۴) محدودیت های تصفیه زیستی ۲۷

فصل سوم: مروری بر مقالات علمی ۲۸

فصل چهارم: مواد و روش ها

۴-۱) مواد شیمیایی ۳۸

عنوان | صفحه

۴-۲) دستگاه های مورد استفاده ۳۹
۴-۳) تعیین میزان غلظت ترکیب های گوگردی فرار ۳۹
۴-۳-۱) اندازه گیری غلظت ترکیبات گوگردی بوسیله دستگاه UV ۴۰
۴-۳-۱-۱) روش انجام آزمایش ها با دستگاه UV ۴۰
۴-۳-۱-۲) منحنی استاندارد ۴۰
۴-۳-۲) تعیین غلظت ترکیبات گوگردی فرار بوسیله دستگاهGC ۴۲
۴-۳-۲-۱) نمونه های مایع ۴۲
۴-۳-۲-۲) آنالیز های کروماتوگرافی ۴۲
۴-۳-۲-۳) ستون کروماتوگرافی ۴۲
۴-۳-۲-۴) آشکارساز ۴۲
۴-۳-۲-۵) تعیین غلظت محلول‌های DSO بوسیله دستگاه گازکروماتوگرافی ۴۵
۴-۴) خاک ۴۶
۴-۴-۱) مشخصات خاک ۴۶
۴-۴-۱) میزان خاک ۴۶
۴-۵) ظرف‌های آزمایش ۴۷
۴-۶) روش استخراج DSO از خاک ۴۷
۴-۶-۱) حلال استخراج ۴۷
۴-۶-۲) چگونگی همزدن ۴۷
۴-۶-۲-۱) ورتکس ۴۷
۴-۶-۲-۲) حمام اولتراسونیک ۴۸
۴-۶-۳) بازده استخراج ۴۸
۴-۷) تبخیر DSO ۴۸
۴-۸) روش محاسبه درصد تجزیه DSO ۴۸
۴-۹) تصفیه زیستی خاک‌های آلوده به DSO ۴۹
۴-۹-۱) انتخاب میکروارگانیسم ۴۹
۴-۹-۲) آزمایش‌های انتخاب گونه های مناسب تجزیه کننده DSO از میان گونه های H، E و R ۴۹

۴-۹-۳) انتخاب سویه مناسب از میان همه سویه ها ۵۰
۴-۹-۴) انتخاب سویه مناسب از میان سویه های H، Bsh و Re68 ..... ۵۱
۴-۱۰) منحنی رشد ۵۲
۴-۱۱) پارامترهای موثر در تجزیه زیستی ترکیبات آلی ۵۲
۴-۱۱-۱) منبع کربن کمکی ۵۲
۴-۱۱-۲) شوری خاک ۵۲
۴-۱۱-۳) زمان ۵۳
۴-۱۱-۴) هوادهی ۵۳
۴-۱۱-۵)pH ۵۳
۴-۱۱-۶) اوره ۵۴
۴-۱۱-۷) رطوبت ۵۴
۴-۱۲) طراحی آزمایش ها ۵۴
۴-۱۳) آزمایش‌های تعیین سطح برای انجام آزمایش‌های بهینه سازی به روش تاگوچی ۵۴
۴-۱۴) آزمایش های غربال گری پارامتر های موثر بر تجزیه زیستی DSO ۵۶
۴-۱۴-۱) روش انجام آزمایش های غربالگری پارامترهای موثر بر تجزیه زیستیDSO ۵۸
۴-۱۵) بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر تصفیه زیستی DSO ۵۸
۴-۱۶) تصفیه زیستی DSO در خاک های آلوده در مقیاس پیشتاز کوچک ۶۱

فصل پنجم: نتایج و بحث

۵-۱) بازده استخراج ۶۲
۵-۲) تبخیر DSO ۶۳
۵-۳) انتخاب گونه های مناسب ۶۴
۵-۳-۱) آزمایش‌های انتخاب سویه‌های مناسب با باکتری‌های H، E و B ۶۴
۵-۳-۲) آزمایش های انتخاب سویه های مناسب (اندازه گیری شده با دستگاهGC-PFPD) ۶۵
۵-۳-۳) انتخاب‌سویه مناسب از میان سویه‌های H، Bsh و Re68 (اندازه‌گیری شده با GC-FID) ۶۶
۵-۴) ویژگی های باکتری های H و Re68 ..... ۷۱

عنوان صفحه

۵-۵) آزمایش های تعیین سطح عوامل موثر بر تصفیه زیستیDSO ۷۳
۵-۶) آزمایش های غربالگری پارامترهای موثر برتصفیه زیستی DSO ۷۴
۵-۷) تاثیر شوری خاک بر تصفیه زیستی DSO ۷۹
۵-۸) آزمایش های بهینه سازی تصفیه زیستی توسط گونهH ۸۱
۵-۹) آزمایش های بهینه سازی تصفیه زیستی توسط گونهH با در نظر گرفتن دما ۸۴
۵-۱۰) تصفیه زیستی در مقیاس پیشتاز کوچک ۸۸

فصل ششم: نتیجه گیری و پیشنهادات

نتیجه گیری ۹۲
پیشنهادها ۹۵

فهرست جدول ها

عنوان **صفحه**

جدول(۲-۱): انواع مکانیزم واکنش های میکروبی ۱۳

جدول(۲-۲): انواع واکنش های میکروبی ۱۵

جدول(۲-۳): عناصر و مقادیر مورد نیاز آنها بر اساس ترکیبات تشکیل دهنده پیکره سلولی ۲۱

جدول(۴-۱): دستگاه ها و تجهیزات مورداستفاده در آزمایش ها ۳۹

جدول (۴-۲): مثال هایی از ستون های پرشده و آشکارساز های استفاده شده با شرایط تعیین غلظت ترکیبات گوگردی ۴۳

جدول (۴-۳): مثال هایی از ستون های موئین و آشکارسازهای با شرایط تعیین غلظت ترکیبات گوگردی ۴۴

جدول(۴-۴): شرایط دستگاه گاز گروماتوگرافی و روش اعمال شده برای تعین غلظت نمونه ها ۴۵

جدول(۴-۵): ویژگی های خاک نمونه برداری شده از منطقه پارس جنوبی ۴۶

جدول(۴-۶): شرایط آزمایش های انتخاب سویه های مناسب (آنالیز شده با آشکارساز PFPD) ۵۱

جدول (۴-۷): شرایط آزمایش های انتخاب سویه های مناسب (آنالیز شده با آشکارساز FID) ۵۱

جدول(۴-۸): آزمایش های تعیین سطوح برای آزمایش های غربالگری تصفیه زیستی DSO ۵۵

جدول(۴-۹): طرح آزمایش های L18 برای غربالگری پارامترهای موثر بر فعالیت گونه H و Re68 در تصفیه زیستی DSO ۵۶

جدول(۴-۱۰): سطوح انتخابی برای آزمایش های غربالگری پارامتر های موثربرای هر دو باکتری ۵۷

جدول(۴-۱۱): جدول آزمایش‌های غربال‌گری پارامتر های موثر بر فعالیت Hو Re68 ..... ۵۷

جدول(۴-۱۲): جدول طراحی آزمایش های بهینه سازی تجزیه زیستیDSO توسط باکتری H ۵۹

جدول(۴-۱۳): جدول سطوح انتخابی برای بهینه سازی پارامتر های موثر بر فعالیت H ۵۹

جدول(۴-۱۴): آزمایش های بهینه سازی پارامترهای موثر بر فعالیت H ۵۹

جدول(۴-۱۵): جدول سطوح انتخابی برای بهینه سازی پارامتر های موثر بر فعالیت H به همراه دما ۶۰

جدول(۴-۱۶): آزمایش های بهینه سازی پارامترهای موثر بر فعالیت H به همراه دما ۶۰

جدول(۵-۱): آزمایش های تعیین بازده استخراج DSO از خاک ۶۳

جدول(۵-۲): اندازه گیری تبخیر DSO براساس وزن ۶۳

جدول (۵-۳): درصد کاهش DSO توسط باکتری های H، E و B (اندازه گیری شده با دستگاه UV) ۶۵

جدول (۵-۴): درصد کاهش DSO در آزمایش سوم ۶۶

جدول (۵-۵): میزان تصفیه DSO توسط باکتری H بدون آب و بدون مواد غذایی ۶۷

عنوان صفحه

جدول (۵-۶): میزان تصفیه DSO توسط باکتری Hهمراه با آب و بدون مواد غذایی..... ۶۷
جدول (۵-۷): میزان تصفیه DSO توسط باکتری Hهمراه با آب و مواد غذایی..... ۶۷
جدول (۵-۸): میزان تصفیه DSO توسط باکتری Bsh بدون آب و بدون مواد غذایی..... ۶۸
جدول (۵-۹): میزان تصفیه DSO توسط باکتری Bsh همراه با آب و بدون مواد غذایی..... ۶۸
جدول (۵-۱۰): میزان تصفیه DSO توسط باکتری Bsh همراه با آب و مواد غذایی..... ۶۸
جدول (۵-۱۱): میزان تصفیه DSO توسط باکتری Re68 بدون آب و بدون مواد غذایی..... ۶۹
جدول (۵-۱۲): میزان تصفیه DSO توسط باکتری Re68 همراه با آب و بدون مواد غذایی..... ۶۹
جدول (۵-۱۳): میزان تصفیه DSO توسط باکتری Re68 همراه با آب و مواد غذایی..... ۶۹
جدول(۵-۱۴): نتایج آزمایش های تعیین سطح برای آزمایش های بهینه سازی تصفیه زیستیDSO..... ۷۳
جدول (۵-۱۵): نتایج آزمایش های غربال گری پارامترهای موثر تجزیه زیستی توسط H..... ۷۴
جدول(۵-۱۶):جدول تحلیل واریانس برای پارامترهای موثر بر تجزیه زیستی DSO توسط گونه H..... ۷۵
جدول (۵-۱۷): نتایج آزمایش های غربال گری پارامترهای موثر بر تصفیه زیستی توسط Re68..... ۷۷
جدول(۵-۱۸): تحلیل واریانس آزمایش های غربالگری پارامترهای موثر بر فعالیت Re68..... ۷۸
جدول (۵-۱۹): نتایج آزمایش های بهینه سازی پارامتر های موثر بر تصفیه زیستی توسط گونه H..... ۸۱
جدول(۵-۲۰): تحلیل واریانس آزمایش های بهینه سازی پارامترهای موثر بر تجزیه DSO توسط گونه H. ۸۲
جدول(۵-۲۱): آزمایش های بهینه سازی پارامترهای موثر بر فعالیت H به همراه دما..... ۸۴
جدول(۵-۲۲):آزمایش های بهینه سازی پارامترهای موثر بر فعالیت H به تفکیک اجزا H..... ۸۵
جدول(۵-۲۳): جدول تحلیل واریانس آزمایش های بهینه سازی تجزیه زیستی DSO توسط گونه H..... ۸۸
جدول(۵-۲۴): میزان تجزیه DSO توسط باکتری Re68 کشت داده شده درون نوترینت براث در ۲۴ ساعت.. ۸۹
جدول(۵-۲۵): میزان تجزیه DSO توسط باکتری Re68 کشت داده شده درون نوترینت براث در ۴۸ ساعت.... ۸۹
جدول(۵-۲۶): میزان تجزیه DSO توسط باکتری H کشت داده شده درون نوترینت براث در مدت ۲۴ ساعت..... ۸۹
جدول(۵-۲۷): میزان تجزیه DSO توسط باکتری H کشت داده شده درون نوترینت براث در ۴۸ ساعت.... ۹۰
جدول(۵-۲۸): میزان تجزیه DSO توسط باکتری H کشت داده شده درون ملاس در زمان ۲۴ ساعت..... ۹۰
جدول(۵-۲۹): میزان تجزیه DSO توسط باکتری H کشت داده شده درون ملاس در زمان ۴۸ ساعت..... ۹۰

فهرست شکل ها

عنوان **صفحه**

شکل(۱-۱): فرآیند مروکس برای تصفیه گاز طبیعی از مرکاپتان ها..... ۶

شکل(۲-۱):مثلث تجزیه زیستی..... ۱۱

شکل(۲-۲): میزان کاربرد تکنیک های خارج از محل و در محل..... ۲۴

شکل(۲-۳): میزان کاربرد تصفیه زیستی در محیط های گوناگون..... ۲۴

شکل(۴-۱): منحنی استاندارد غلظت DSO بر اساس جذب UV..... ۴۱

شکل (۵-۱): منحنی تبخیرDSO ازخاک در دمای ۳۲ درجه سانتی گراد..... ۶۴

شکل(۵-۲): منحنی رشد باکتری H در ۳۰ درجه سانتی گراد..... ۷۱

شکل(۵-۳): منحنی رشد باکتری Re68 در ۳۰ درجه سانتی گراد..... ۷۱

شکل (۵-۴):تصویر میکروسکوپی باکتری H با بزرگنمایی ۴۰۰x..... ۷۲

شکل (۵-۵):تصویر میکروسکوپی باکتری Re68 با بزرگنمایی ۴۰۰x..... ۷۲

شکل (۵-۶): نمودار تاثیر پارامترهای بررسی شده بر روی میزان تصفیه زیستی DSO برای گونه H..... ۷۵

شکل (۵-۷): نمودار تاثیر پارامترهای بررسی شده بر میزان تصفیه زیستی DSO برای گونه Re68..... ۷۸

شکل(۵-۸): نمودار تاثیر پارامتر های بررسی شده در آزمایش های بهینه سازی فعالیت باکتری H..... ۸۱

شکل(۵-۹): نمودار هم پاسخ برای مهمترین عوامل تاثیر گذار بر تصفیه زیستی DSO توسط گونه H..... ۸۲

شکل(۵-۱۰): نمودار سطح پاسخ برای عوامل موثر بر تجزیه زیستی DSO بر اساس میانگین پاسخ ها..... ۸۳

شکل(۵-۱۱): نمودار تاثیر دما بر تجزیه زیستی DSO ۸۵

شکل(۵-۱۲): نمودار تاثیر رطوبت بر تجزیه زیستی DSO ۸۵

شکل(۵-۱۳): نمودار تاثیر شوری بر تجزیه زیستی DSO ۸۷

شکل(۵-۱۴): نمودار تاثیر میزان باکتری بر تجزیه زیستی DSO ۸۷

شکل (۵-۱۵): طیف گازکروماتوگرافی برای خاک تصفیه شده با باکتری Re68 در مقایسه با شاهد..... ۹۱

فصل اول

پیشگفتار

در قرن بیستم زمانی که آگاهی چندانی در مورد تاثیر تولید، استفاده و پخش مواد شیمیایی بر روی محیط زیست وجود نداشت مقادیر زیادی از این مواد به درون محیط زیست تخلیه شدند. در آن زمان عقیده بر این بود که مقادیر نامحدود از زمین و منابع در اختیار بشر می باشد. هم اکنون منابع جهان با درجه‌های متفاوت، بی دقتی و ضعف ما را در استفاده از آنها نشان می‌دهند. هم اکنون به خوبی روشن است که مکان های آلوده یک خطر بالقوه برای سلامتی انسان و سایر جانداران می باشند. درک پیوسته این مساله به تلاش های بین المللی برای محافظت از محیط زیست منجر شده است.

آژانس حفاظت محیط زیست[1] این کار را با تنظیم برنامه محدودیت تخلیه پسماند[2] (LDR) انجام داد. این برنامه سطوح مجاز برای پسماندهای خطرناک و استاندارد های تصفیه آنها را برای تولید کننده ها، صاحبان صنایع و منتقل کننده ها تعیین می کند.

LDR از سه قسمت اصلی تشکیل شده است.

- جلوگیری از تخلیه پسماندهای خطرناک قبل از تصفیه.

1- Environmental Protection Agency
2- Land Disposal Restriction

- جلوگیری از رقیق کردن که به این معنی است که از رقیق کردن پسماندها به منظور پوشاندن غلظت واقعی‌شان جلوگیری شود.
- جلوگیری از ذخیره کردن پسماندها بجای تصفیه آنها.

آژانس حفاظت محیط زیست واژه پسماند خطرناک را برای پسماندهایی که برای سلامتی انسان و محیط زیست مضر هستند بکار می برد. پسماند های خطرناک ممکن است جامد، مایع، گاز و یا به صورت لجن باشند و می‌توانند از منابع گوناگونی بوجود آیند. طبق قوانین آژانس، پسماندی که دارای یکی از ویژگی های زیر باشد به عنوان پسماند خطرناک در نظر گرفته می شود.

- اشتعال پذیری[1]: پسماندهایی که می توانند آتش زا باشند و یا احتراق را تقویت کنند.
- خورندگی[2]: آن دسته از پسماندهایی که باعث خوردگی می شوند و pH بالا یا پایین دارند.
- واکنش پذیری[3]: پسماندهایی که به راحتی وارد واکنش های سخت و شدید شوند.
- سمیت[4]: پسماند هایی که برای سلامتی انسان و سایر موجودات مضر و خطرناک باشند(۱).

آکادمی ملی علوم آمریکا، آلودگی را بصورت زیر تعریف کرده است. آلودگی تغییرات نامطلوب در خواص فیزیکی و بیولوژیکی هوا، آب یا خاک است که باعث به خطر انداختن سلامت، بقاء و فعالیت های انسان و سایر موجودات زنده می شود. بر پایه تعریف فوق، آلودگی لزوماً تنها خسارت های فیزیکی نمی باشد، بلکه ایجاد وقفه در استفاده انسان نیز آلودگی است(دبیری، ۱۳۷۵).

براساس یک دسته بندی کلی، آلودگی ها به سه دسته آلودگی های بیولوژیکی، آلودگی های فیزیکی و آلودگی‌های شیمیایی تقسیم می شوند که در این بین آلودگی های شیمیایی وسیع ترین طیف آلودگی در دنیا را تشکیل می دهند و خود بسته به نوع ترکیبات عامل به دو دسته آلی و غیر آلی تقسیم می شوند(Clark,2001). از میان آلاینده‌های شیمیایی، آلاینده‌های آلی با توجه به تولید و کاربرد روزانه بیش از ۷۰۰۰۰ ماده شیمیایی آلی مصنوعی گسترده‌ترین طیف آلاینده ها را تشکیل می دهند که دراین میان تعداد کمی ازآنها از نظرچگونگی تاثیرشان بر سلامتی انسان و محیط زیست مورد بررسی قرار گرفته اند(Rittmann & McCarty, 2001).

در حال حاضر سالانه حدود ۲۳ میلیون تن پسماند خطرناک به درون زمین تخلیه می شود. تخلیه بدون کنترل این مواد به درون زمین تهدیدی برای سلامتی انسان و محیط زیست به شمار می‌رود. آلودگی خاک ها، آب های زیر

1- Ignitability
2- Corrosivity
3- Reactivity
4- Toxicity

زمینی، رسوبات، آب های سطحی و هوا با مواد شیمیایی پایدار و خطرناک یکی از مشکلات عمده دنیای صنعتی امروز می‌باشد. یافتن روش مناسب کنترل و حذف این آلاینده ها از جمله مهمترین دغدغه های دنیای صنعتی می‌باشد. این کار به منظور جلوگیری از تاثیرات بد این آلاینده ها روی محیط زیست، سلامتی انسان و همچنین تصفیه این مکان ها برای استفاده مجدد انجام می شود. زمانی عقیده بر این بود که ظرفیت تجزیه آلاینده ها در خاک نامحدود است و بنابراین دفن کردن در خاک یک روش بی بدیل برای رهایی از پسماندها بود. هم اکنون می دانیم که خاک تنها حدود ۳۰ تن ماده خشک قابل تجزیه را در هر ۱۰۰۰۰ متر مربع در سال تجزیه می کند. این مقدار برای رسوب ها بدلیل محدودیت اکسیژن به ۳ تن کاهش می یابد. گذشته از ظرفیت محدود خاک و رسوب‌ها برای تجزیه آلاینده ها، پایداری طولانی مدت بعضی از آلاینده ها، هزینه بالای حمل ونقل و احتمال پخش شدن آلاینده ها از دیگر معایب این روش می باشند. برای مثال هنگامی که آب باران از درون آلاینده های دفن شده عبور می کند و به سفره های آب زیر زمینی می‌رسد، آنها را آلوده می کند(Wainwright, 1999).

روش های جدید سعی در از بین بردن کامل این آلودگی ها و یا حداقل تبدیل آنها به مواد بی‌ضرر دارند. بعضی از تکنولوژی هایی که به این منظور استفاده شده اند عبارتند از سوزاندن آلاینده ها در دمای بالا، انواع مختلف تخریب شیمیایی (به عنوان مثال دکلرینه کردن که به وسیله بازکاتالیز می شود و یا اکسیداسیون uv)، استخراج با حلال و یا دفع حرارتی. این روش ها می توانند در کاهش سطح های مختلف آلودگی و آلودگی های مختلف موثر باشند ولی چندین نقص عمده دارند، از جمله اینکه از لحاظ فن‌آوری پیچیده هستند، در مقیاس پایین، قیمت تمام شده آنها بالاست و اقبال عمومی ندارند. به ویژه برای حالت سوزاندن که ممکن است هم کارکنان و هم ساکنان نزدیک این واحدها را با آلودگی‌های بیشتر مواجه سازد.

استفاده از روش های بیولوژیک به عنوان یک روش مناسب برای تصفیه محیط زیست در سال‌های اخیر مورد توجه روزافزون قرار گرفته است(Vidali, 2001).

خاک جایگاه اشکال بیشماری اعم از گیاه، حیوان و موجودات میکروسکوپی می باشد. جلوه و شکوه این جهان پنهان توسط پیتر فارب چنین توصیف گردیده است. انسان بر روی بام یک دنیای پنهانی زندگی می کند که درآن سرزمینی باشکوه و اسرارآمیزنهفته است. ساکنان این دنیای تاریک و امپراطوری عظیم که مرزهای آن بوسیله دیوارهای خاکی محدود شده است مخلوقات عجیبی هستند که همواره در حال زندگی و تنازع بقا می‌باشند. با در نظر گرفتن خاک دو جمعیت هستند که می توانند از ائتلاف و کار کردن با یکدیگر سود ببرند. یکی انسان‌ها هستند که بر روی خاک زندگی می کنند و دیگری جمعیت میکروبی است که درون خاک زندگی می کند. هر دو آنها پیوسته لازم دارند که با موقعیت های جدید وفق یابند. آنها می توانند اطلاعاتشان را به

اشتراک بگذارند و از توانایی های یکدیگر بهره ببرند(Verstraete & Top, 1999). میکروارگانیسم ها با اینکه ساده به نظر می رسند ولی کاملا سازمان یافته هستند. در سال های اخیر مشخص شده است که آنها چگونه متابولیسم خود را تنظیم و با مواد شیمیایی رابطه برقرار می کنند. (Kovarova & Egli, 1998).

ترکیبات گوگردی آلی که در گاز و دیگر سوخت های فسیلی وجود دارند بدلیل تاثیرات منفی مستقیم و غیرمستقیم بر روی محیط زیست توجه قابل ملاحظه ای را به خود جلب کرده اند(Bok et al., 2006). گاز خروجی از مخزن گازی در شرایط عادی مخلوطی از هیدروکربن های گازی است. معمولا گاز طبیعی حاوی ۷۵٪ متان، ۲۰٪ هیدروکربن‌های دیگر (بیشتر اتان) و ۵٪ گازهایی که به عنوان گازهای اسیدی شناخته می‌شوند، می باشد. گازهای اسیدی معمولا شامل دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید می باشد.

میعانات گازی عمدتا شامل هیدروکربن های زنجیری سه یا چهار کربنه یعنی پروپان، بوتان و یا نسخه های غیراشباع آنها یعنی پروپن و بوتن می باشد. به همراه این ترکیب ها بعضی از آلودگی های جزئی به ویژه ترکیب‌های گوگردی مثل سولفور کربونیل (COS) و مرکاپتان ها وجود دارند. این مرکاپتان ها عمدتا شامل متیل‌مرکاپتان(CH_3SH)، اتیل مرکاپتان(C_2H_5SH)، پروپیل مرکاپتان(C_3H_7SH) و به ندرت مرکاپتان های با وزن ملکولی بالاتر می باشند.

از روش های مختلفی می توان برای جداکردن مرکاپتان ها از جریان های گازی استفاده کرد. از جمله این روش‌ها می‌توان به استفاده از غربال های ملکولی و یا استخراج مرکاپتان ها بوسیله سود اشاره کرد. استخراج مرکاپتان ها بوسیله سود یک روش کاملا کاربردی است که تحت عنوان فرآیند استخراج گاز مروکس صنعتی شده است. در زیر خلاصه‌ای از فرآیند مروکس که در مجتمع گاز پارس جنوبی نیز برای تصفیه گاز طبیعی طراحی و اجرا شده است، توضیح داده می شود.

در فرآیند مروکس مرکاپتان های محلول در سود در یک واحد چند مرحله ای استخراج و دفع می شوند. بدلیل وزن ملکولی پایین مرکاپتان های سبک در سود(NaOH) محلول هستند. بنابر این از این ویژگی می توان برای تصفیه مرکاپتان های سبک در جریان هیدروکربن ها استفاده کرد.

واکنش استخراج بوسیله معادله (۱) نشان داده می شود.

$$RSH + NaOH \leftrightarrow NaSR + H_2O \qquad (۱)$$

سپس سودی که غنی ازمرکاپتان های استخراج شده بـه شـکل سـدیم مرکاپتیـد اسـت طبـق واکـنش (۲) بازیافـت می‌شود.

$$4NaSR + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2RSSR + 4NaOH \qquad (۲)$$

واکنش توسط کاتالیست های WS^{TM} که در فاز آبی محلول سود پخش می شوند به یک سرعت اقتصادی می‌رسد. واکنش کلی به صورت واکنش (۳)می باشد.

$$2RSH + 0.5O_2 \rightarrow RSSR + H_2O \qquad (۳)$$

واحد استخراج گاز مروکس معمولا از یک برج ترکیبی[۱] تشکیل شده است که شامل قسمت های پیش شستشو[۲]، استخراج وقسمت شستن با آب[۳] می باشد. یک سیستم بازیافت سـود مرکاپتـان هـای اسـتخراج شـده را بـه DSO^4 تبدیل می کند و سود بازیافت شده به واحد استخراج برگشت داده می شود.

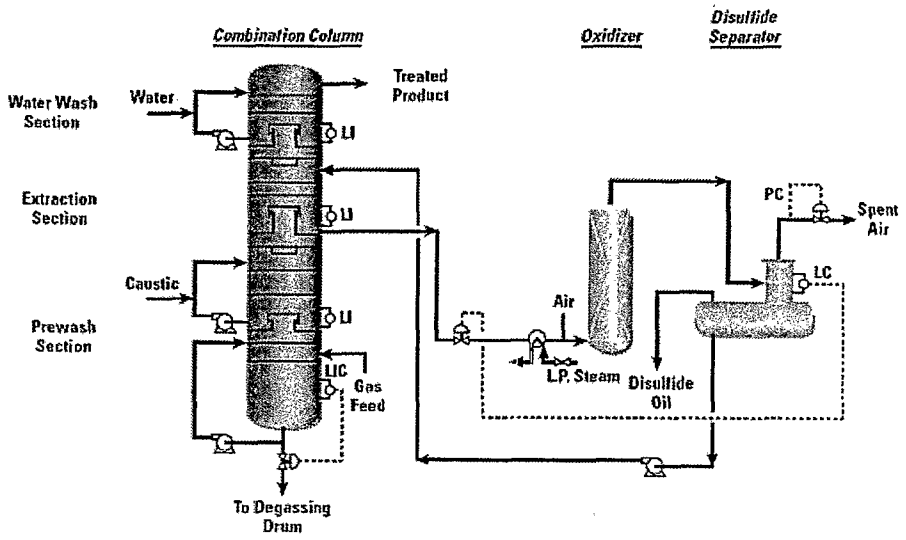
فرآیند به این صورت است که ابتدا جریان خوراک به پایین برج وارد می شود. در این مرحله معمولا واحد پیش شستشو وجود دارد. گاز از سینی های قسمت پیش شستشو به طرف بالا حرکت می کند و با محلول سودی که در حال چرخش است، تماس داده می شود تا H_2S و CO_2 از گازدفع شود. گازی که قسمت پیش شستشو را ترک می‌کند از درون سینی های واحد استخراج به طرف بالا حرکت می کند و با سود تماس پیدا می کند. سود از قسمت بالای واحد استخراج وارد می شود. مرکاپتان ها به درون محلول سود جذب می شوند. در این قسمت سود و گاز دارای جریان مخالف هستند.

قسمت شستشو در بالای قسمت استخراج قرار گرفته است. گاز خارج شده از واحد استخراج به این قسمت وارد می‌شود و از درون سینی های آن که در آن آب بر خلاف جهت گاز می آید، عبور می کند تا آن مقدار از سود که بوسیله گاز حمل شده است را جذب کند.

سودی که حاوی مقادیر زیادی از مرکاپتان های استخراج شده است از قسمت استخراج به واحد بازیافت سود وارد می شود. در قسمت بازیافت سود، محلول سود غنی از مرکاپتان که حاوی کاتالیست های WS^{TM} مروکس نیز می‌باشد، بوسیله هوا به درون اکسیدکننده[۵] تزریق می شود و در این مرحله با کمک کاتالیست به DSO که در آب نامحلول است، تبدیل می شود. سود و DSO سپس به جداکننده وارد می شوند و در آنجا از یکدیگر جدا می شوند. در جداکننده سود در بالا و DSO در پایین قرار می گیرد.

1- Combination
2- Prewash
3- Water Wash
4- DiSulfide Oil
5- Oxidizer

سود بازیافت شده به قسمت استخراج برگشت داده می شود. نمایی از این فرآیند در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.



شکل(۱-۱): فرآیند مروکس برای تصفیه گاز طبیعی از مرکاپتان ها

از جمله مزایای این روش می توان به هزینه سرمایه گذاری پایین[1]، هزینه عملیاتی پایین[2]، آسانی عملیات[3]، بازده بالا[4] و کیفیت بالای محصول[5] اشاره کرد(www.uop.com).

DSO به نام‌های Merox Disulfide oil، Metrox disulfide، MDSO شناخته می شود. این ماده یک مایع زرد رنگ است که دارای بوی تند شبیه به بوی پیاز می‌باشد.

آزمایش های تأثیرات اکولوژیک روی این محصول انجام نشده است ولی، این محصول، لجن تانک های ذخیره‌سازی آن و هر آب یا خاکی که با این محصول تماس داشته است می تواند برای انسان،گیاهان، حیوانات و آبزیان به شدت خطرناک باشد. معرفی تاثیراتی سوئی که DSO بر سلامتی انسان دارد، ضرورت تصفیه این ترکیب را به وضوح مشخص می کند.

DSO اگر استنشاق، خورده و یا از راه پوست جذب شود به شدت خطرناک می باشد. غلظت بالای بخارDSO ممکن است باعث سرگیجه ، کسالت و یا حتی خفگی شود. پوست، غشاء های مخاطی شش ها، سیستم اعصاب

1- Low capital investment
2- Low operating cost
3- Ease of operation
4- High efficiency design
5- Product Quality