علوم و تکنولوژی محیط زیست ، شماره ۲۱ ، تابستان ۸۳

تصفیه پسابهای حاصل از شستشوی شیمیائی نیروگاه های حرارتی ایران

علی ترابیان
دانشکده محیط زیست ، دانشگاه تهران
امیرحسام حسنی
فرزام بابائی
فرنوش بشکوه
دانشکده محیط زیست ، واحد علوم تحقیقات ، دانشگاه آزاد اسلامی

واژه های کلیدی: پسابهای نیروگاهی ، شستشوی شیمیائی بویلر ، انعقاد و لخته سازی

چکیده

نیروگاههای تولید برق بدلیل مصرف زیاد آب و نیز آلودگیهای مربوطه یکی از پرجنجال ترین صنایع در زمینه آلوده سازی محیط زیست به شمار می روند . پساب این صنعت حاوی فلزات سنگین از قبیل آهن ، وا نادیم ، نیکل ، مس ، سرب و کرم می باشد که در صورت ورود به محیط زیست اثرات زیانباری برای انسان و دیگر موجودات زنده دارند و بعضاً موجب مرگ و میر می گردند .

در این تحقیق روش فنی و اقتصادی تصفیه پسابهای حاصل از شستشوی شیمیایی نیروگاههای حرارتی و کاهش مقدار فلزات سنگین موجود در این پسابها (به طور ویژه پساب نیروگاه سهند تبریز) مطابق با استانداردهای موجود مورد بررسی قرار گرفت.

حذف فلزات سنگین با استفاده از روش ترسیب شیمیایی یکی از روشهای اقتصادی کاربردی در تصفیه خانه های پساب های نیروگاههای حرارتی می باشد . یکی از مشکلات این روش تعیین محدوده pH مناسب جهت تشکیل رسوب هیدروکسید کلیه فلزات سنگین موجود در پساب می باشد . بنابراین در این تحقیق برای حذف فلزات سنگین از روش تغییرpH و فرآیند انعقاد و لخته سازی در pH های ۸ ، ۹ و ۱۰ استفاده گردید ، تا بهترین pH و بهترین ماده منعقد کننده جهت حذف فلزات سنگین موجود در پساب در یک مخزن و به طور همزمان معین گردد.

پساب های بخش های مختلف نیروگاه به طور سنتتیک و با استفاده از نمک های فلزات سنگین ، آمونیاک ، نیترات سدیم ، اسید کلریدریک و ... ساخته شد .

در پساب های ساخته شده فقط پساب پیش گرمکن هوا و پساب سمی اسید شویی بویلر حاوی فلزات سنگین می باشند . بنابراین pH این دو پساب با استفاده از سود سوز آور ۵۰٪ به pH های ۸ ، ۹ و ۱۰ افزایش داده شد . با انجام آزمایش جذب

اتمی بر روی نمونه ها مشخص گردید که بیشترین درصد حذف فلزات سنگین در پساب پیش گرمکن هوا در ۹ =pH و در پساب اسید شویی بویلر در ۸ = pH حاصل می گردد.

به منظور حذف بیشتر فلزات سنگین و رساندن غلظت آنها به حد قابل قبول استاندارد تخلیه فاضلابهای سازمان محیط زیست ایران با استفاده از فرآیند انعقاد و لخته سازی با سه ماده منعقد کننده کلرید فریک ، سولفات آهن و آلـوم و با ۴ غلظت ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلیگرم در لیتر ، آزمایش ادامه داده شد . در پساب پیش گرمکن هوا بیشترین درصد حذف فلزات سنگین با اضافه کردن آلوم با غلظت mg/lit ۲۵ حاصل گردید . با شرایط یاد شده میزان درصد حذف آهن ، وانادیم ، نیکل و مس به ترتیب برابر ۹۹/۹۸٪ ، ۹۷/۲۱٪ ، ۹۹/۹۴٪ ، ۹۹/۳۸٪ حاصل شد.

در پساب شیمیایی اسیدشوئی بویلر ، پس از انجام انعقاد و لخته سازی بیشترین درصد حذف فلزات سنگین با اضافه کردن آلوم با غلظت mg/lit ۵۰ حاصل گردید . با شرایط یاد شده میزان درصد حذف آهن برابر ۹۹/۹۸٪ بدست آمد.

مقدمه

یکی از صنایع آلاینده محیط زیست ، نیروگاههای حرارتی می باشند که به واسطه پسابهای شیمیایی خطری جدی برای محیط زیست به شمار می روند . عمده آلاینده های موجود برای این دسته از پسابها، فلزات سنگین نظیر آهن، وانادیم، نیکل، مس، سرب، کرم و همچنین سولفات ها و آمونیاک می باشد ، که قبل از ورود به منابع پذیرنده در محیط زیست می بایست تصفیه گردد .

پسابهای نیروگاهها عمدتاً از پنج دسته زیر تشکیل شده اند :

الف ـ پسابهای ناشی از سیستمهای تصفیه آب که عمدتاً به شکل لجناب و پسابهای نمکی هستند .

بـ پسابهای سمی که شستشوی شیمیایی سطوح فلزی بخش آب و بخار در دوره اول راه اندازی و یا پس از رسوب بستن آنها در یک دوره راهبری، شستشوی سطوح در معرض دود و آتش بویلر و پیش گرمکن های هوا و پسابهای آزمایشگاه ناشی می شود .

ج – پسابهای روغنی که از آلوده شدن آب به سوخت و با روغن های مختلف مورد مصرف در نیروگاه در هنگام شستشوی محوطه سوخت تجهیزات سوخت رسانی، تخلیه مخازن روغن، تخلیه آب جمع شده در ته مخزن سوخت و یا کندانسه بخار که آلوده به سوخت باشد نشات می گیرد .

د- فاضلاب های بهداشتی که از آشپزخانه ، دستشویی ها و توالت های نیروگاه نشات می گیرد .

ه – پسبهای داغ که عمده مشکل آنها گرم بودن آنها در موقع تخلیه و اثرات سوء آنها بر محیط های زیست آب است (۱).

فرآیند های مرسوم حذف فلزات سنگین در دنیا شامل ترسیب هیدروکسید و ترسیب سولفید می باشد. فرآیندهای مدرن حذف فلزات به کمک اضافه کردن کربوماتها، بروهیدریدسدیم و ترسیب به کمک ارگانومتالیک ها می باشد . حذف فلزات محلول از پساب به وسیله فرآیند ترسب هیدروکسیدی با توجه به نامحلول بودن هیدروکسیدهای فلزی انجام می گیرد . مشکل اصلی این فرآیند این می باشد که هیدروکسید فلزات مختلف، سطوح مختلف pH را جهت حداقل حلالیت نیاز دارند و واکنش ها تعادلی می باشند . تعادلی بودن واکنش ها به این معناست که بعضی از هیدروکسیدهای فلزی به صورت یون محلول باز می گردند . همچنین به عنوان مثال در مورد اثر pH بر حداقل حلالیت ، نیکل کمترین حلالیت را در pH محدوده ۱۱/۰ – ۱۰/۵ را دارد ، ولی کرم کمترین حلالیت را در pH ۸/۰ – ۷/۵ دارد.

بنابراین با توجه به مطلب مذکور هدف این تحقیق با توجه به کیفیت پساب های نیروگاه حرارتی که هر کدام به تنهایی شامل گستره وسیعی از فلزات سنگین هستند و امکان تفکیک آنها و ایجاد pHمناسب جهت حداقل حلالیت نمی باشد ، پیدا کردن pH بهینه و بهترین ماده منعقد کننده و تصفیه پساب مذکور در یک مخزن می باشد .

مواد شیمیایی متداول استفاده در روش ترسیب هیدروکسیدی شامل سود سوز آور ، آهک و هیدروکسید منیزیم می باشد .(۲)

از روش های دیگر که در دنیا جهت تصفیه این دسته پسابها بکار برده می شود ، ترسیب سولفیدی می باشد . در این روش فلزات محلول می توانند به شکل سولفید و از طریق اضافه کردن سولفید سدیم از پساب حذف گردند. این روش نسبت به روش ترسیب هیدروکسیدی بازده بیشتری دارد ، اما می تواند به آسانی سولفیدهای سمی را در پساب باقی بگذارد و نسبت به روش هیدروکسیدی گرانقیمت تر می باشد .

در روشهای مدرن حذف فلزات سنگین با استفاده از کربوماتها ، ترسیب یک واکنش تعـــادلی است و کامل نمی شود . همچنین کربوماتها در سطوح pH اسیدی نمی توانند فعال باشند .

در روش مدرن بروهیدریدسدیم ، مزیت تولید حداقل مقدار لجن را نسبت به هر فرآیند دیگر را دارد . ولی معایبی دارد که تقریباً همیشه مانع از استفاده آن در سیستم اقتصادی و موثر می شود . یک عیب اصلی این فرآیند این است که مایع از لجن سریع جدا می شود و فلزات همراه با آب به داخل محلول باز می گردند . از مشکلات این فرآیند آنست که کنترل pH بحرانی است و گاز قابل انفجار هیدروژن در pH اسیدی تولید می گردد. هزینه بالای این ماده شیمیایی مشکل دیگر استفاده از این فرآیند می باشد و در نتیجه استفاده از آن بسیار مشکل است .

در روش مدرن حذف فلزات سنگین ، با استفاده از ترسیب ارگانومتالیکی ، به وسیله تشکیل انواع ویژه از ترکیبات ارگانومتالیک نا محلول ، کلیه فلزات کنترل شده می توانند به سطوح غیر قابل تشخیص کاهش داده شوند . حجم لجن تولید شده قابل مقایسه با حجم لجن تولیدی در روش بروهیدرید می باشد . در این روش می بایست ابتدا هر گونه حذف سیانید یا گرم که ممکن است مورد نیاز باشد ، انجام شود . (۲و۳)

مواد و روشها

با توجه به اینکه نیروگاه سهند تبریز در حال تاسیس می باشد و امکان انجام تحقیق بر روی پساب های تولیدی نیروگاه وجود نداشت ، به منظور مشخص کردن pH بهینه و بهترین ماده منعقد کننده و غلظت مربوطه ، پساب های بخش های مختلف نیروگاه با توجه به اطلاعات دریافتی از شرکت مپنا به طور سنتتیک و با استفاده از نمک های فلزات سنگین شامل $FeSO_4, NH_4VO_3, NiSO_4, CuC_{12}$ و دیگر مواد شیمیایی مورد نیاز از قبیل آمونیاک ، نیترات سدیم ، اسید کلریدریک ، اسید سولفوریک و سود سوزآور ساخته شد .

PH پساب های سنتتیک پیش گرمکن هوا و اسید شویی بویلر بر اساس روش ۴۲۴ کتاب استاندارد متد و با استفاده از pH متر Hanna ساخت ایتالیا اندازه گیری شد . غلظت فلزات سنگین آهن ، وانادیم ، نیکل و مس موجود در پساب های سنتتیک با استفاده دستگاه جذب اتمی به ترتیب براساس روش های B ۳۱۰ ، A ۳۲۲ ، A ۳۱۶ ، A ۳۰۸ کتاب استاندارد متد اندازه گیری شد . سپس pH هر دو پساب ، با اضافه کردن سود ۵۰٪ به pH های ۸، ۹ و ۱۰ افزایش داده شد . همانند روشهای مرحله قبل فلزات سنگین باقیمانده در پساب شفاف ایجاد شده برروی لجن توسط دستگاه جذب اتمی مذکور اندازه گیری شد . در نمونه ای که بیشترین در صد حذف فلزات

سنگین بدست آمد ، آزمایشات جار تست با سه ماده منعقد کننده کلرید فریک ، سولفات فرو و آلوم انجام شد . دستگاه جارتست زاگ شیمی و ساخت ایران می باشد . در آزمایش جارتست سرعت مرحله اختلاط سریع ۲۵۰rpm و سرعت مرحله اختلاط آرام ۲۰ rpm انتخاب شد . بر روی پساب شفاف ایجاد شده بر روی فلاکهای ته نشین شده ، آزمایش جذب اتمی انجام و غلظت فلزات سنگین باقیمانده در هر نمونه اندازه گیری شد . (۴ و ۵) قابل ذکر است که در هر مرحله پس از تزریق مواد منعقد کننده در حدود ۲۰min به نمونه ها زمان داده می شد تا لخته های ایجاد شده ، ته نشین گردند و سپس پساب زلال ایجاد شده بر روی لخته ها جدا گردیده و تحت آزمایش جذب اتمی قرار می گرفت . (۴)

نتایج

نتایج آزمایشات در ۲ جدول و ۶ نمودار ارائه گردیده است. نتایج آزمایش جذب اتمی بر روی پساب خام پیش گرمکن هوا و پساب های پیش گرمکن هوا در pH های ۷ ، ۸، ۹ ، ۱۰ و ۱۱ در جدول ۱ و نمودار ۱ ارائه گردیده است . بیشترین درصد حذف مربوط به pH=۹ می باشد. با توجه به اینکه غلظت باقیمانده فلزات سنگین در پساب های مذکور در محدوده قابل قبول استاندارد تخلیه فاضلاب های سازمان محیط زیست ایران نمی باشد ، با استفاده از فرآیند انعقاد و لخته سازی با سه ماده منعقد کننده کلریدفریک ، سولفات فرو، آلوم آزمایش در ۳ pH ۸ ، ۹ و ۱۰ ادامه داده شد . با توجه به اینکه مواد منعقد کننده در ۴ غلظت ۲۵، ۵۰ ، ۷۵ و ۱۰۰ میلیگرم در لیتر به نمونه ها تزریق و تحت آزمایش جارتست قرار گرفت ، در کل ۳۶ نمونه تحت آزمایش جذب اتمی قرار گرفت . غلظت فلزات سنگین باقیمانده در نمونه های مذکور در pH=۹ در نمودارهای ۳ الی ۵ ارائه گردیده است .

نتایج آزمایش جذب اتمی بر روی پساب خام اسید شویی بویلر و در pH های ۸ ، ۹ و ۱۰ در جدول ۲ و نمودار ۲ ارائه گردیده است . بیشترین درصد حذف مربوط به ۸ = pH می باشد . با توجه به اینکه غلظت باقیمانده فلزات سنگین در پساب های مذکور در محدوده قابل استاندارد تخلیه فاضلاب های سازمان محیط زیست ایران نمی باشد، با استفاده از فرآیند انعقاد و لخته سازی با سه ماده منعقد کننده کلریدفریک ، سولفات فرو ، آلوم آزمایش در ۳ pH ۸ ، ۹ و ۱۰ ادامه داده شد . با توجه به اینکه مواد منعقد کننده در ۴ غلظت ۲۵، ۵۰ ، ۷۵ ، ۱۰۰ میلیگرم در لیتر به نمونه ها تزریق و تحت آزمایش جارتست قرار گرفت ، در کل ۳۶ نمونه تحت آزمایش جذب اتمی قرار گرفت . غلظت فلزات سنگین با قیمانده در نمونه های مذکور در ۸ = pH در نمودار ۶ ارائه گردیده است .

بحث و نتیجه گیری

با بررسی جدول ۱ و نمودار ۱ مشاهده می گردد که در پساب پیش گرمکن هوا بیشترین درصد حذف فلزات سنگین مربوط به ۹ = pH می باشد . بنابراین به طور منطقی نیز بیشترین درصد حذف مابقی فلزات سنگین در پساب با استفاده از مواد منعقد کننده ، در همین pH بدست می آید . ولی به منظور اطمینان کامل ، کلیه نمونه ها تحت آزمایش انعقاد و لخته سازی به کمک دستگاه جارتست قرار گرفتند . نتایج گواه مطلب ذکر شده می باشد . با توجه به این مطلب ، در بخش قبل فقط نمودارهای مربوط به انعقاد و لخته سازی در ۹ = pH در نمودارهای ۳ الی ۵ ارائه گردید . همانطور که در نمودارهای مذکور مشاهده می شود ، بیشترین درصد حذف فلزات با اضافه کردن آلوم با غلظت ۲۵mg/lit حاصل می گردد . با شرایط یاد شده میزان درصد حذف آهن ، وانادیم ، نیکل و مس به ترتیب برابر ۹۹/۹۸٪ ، ۹۷/۲۱٪ ، ۹۹/۹۴٪ ، ۹۹/۳۸٪ می باشد .

با بررسی جدول ۲ نمودار ۲ مشاهده می گردد که در پساب اسیدی شستشوی بویلر در محدوده آزمایش ۸ الی

۱۰ بیشترین درصد حذف آهن مربوط به pH =۸ می باشد. درصد حذف آهن در pH مذکور و پس از اضافه کردن سه ماده منعقد کننده کلرید فریک ، سولفات فرو ، آلوم در نمودار ۶ ارائه گردیده است . همانطور که در این نمودار مشاهده می گردد ، بیشترین درصد حذف آهن با اضافه کردن آلوم با غلظت ۵۰mg/lit حاصل می گردد . با شرایط ذکر شده میزان درصد حذف آهن ۹۹/۹۸٪ می باشد .

بنابراین با بررسی جداول و نمودارهای ارائه شده مشاهده می گردد که رفتار حذف فلزات سنگین در پساب ها، علی رغم ظاهر ساده ، نیاز به تامل و بررسی زیادی دارد . همانطور که از نمودارها مشخص است ، با اضافه شدن غلظت ماده منعقد کننده درصد حذف افزایش نمی یابد . یکی از دلایل این امر اثر فلزات سنگین بر روی یکدیگر و تشکیل کمپلکس ها می باشد . به عنوان مثال همانطور که در نمودار ۱ مشاهده می گردد ، در پساب پیش گرمکن هوا بیشترین درصد حذف آهن در pH = ۹ بدست می آید ، در صورتیکه در پساب اسیدی شستشوی بویل ، بیشترین درصد حذف آهن در pH = ۷ بدست آمده و در صورتیکه آزمایش ادامه داده شود ، بیشترین درصد حذف در pH = ۵ – ۵/۵ مشاهده می گردد . بنابراین انتخاب بهترین ماده منعقد کننده و غلظت مناسب آن با توجه به فلزات سنگین موجود در پساب و اثرات متقابل آنها بر یکدیگر ، فقط با آزمایش جارتست در آزمایشگاه بدست می آید و انجام این تحقیق قبل از بهره برداری از تصفیه خانه امری ضروری می باشد. از دیگر موارد بدست آمده در این تحقیق و تفاوت آن با تحقیق های انجام شده دیگر حذف کلیه فلزات سنگین در یک مخزن و به طور همزمان می باشد .

Reference

1. *Razanian, S.M., 1993 "Power plants Wastewater Disposal and treatment Methods Report", chemistry and wrrosion group, Moshaneer consuiting Eng.co.*
2. *"Chemistry, Organic, "Microsoft® Encarta. Copyright ©1993 Microsofr Corporation. Copyright © 1993 Funk & Wagnall's Corporation*
3. *Thermal and water power plants Technical specification In term of applied power, Type of generators, Type of fet and Regional Electricity covered Area", 2000, Moshaneer consolting Eng.Co.*
4. *Jallali Mctahari, S.A., 1993 "Power plants in for mation Report , Appendix No.1" , chemistry and corrosion group, Moshaneer consulting Eng.Co.*
5. *Standard method for the examination of water and wastewater, 19 edition, 1992*

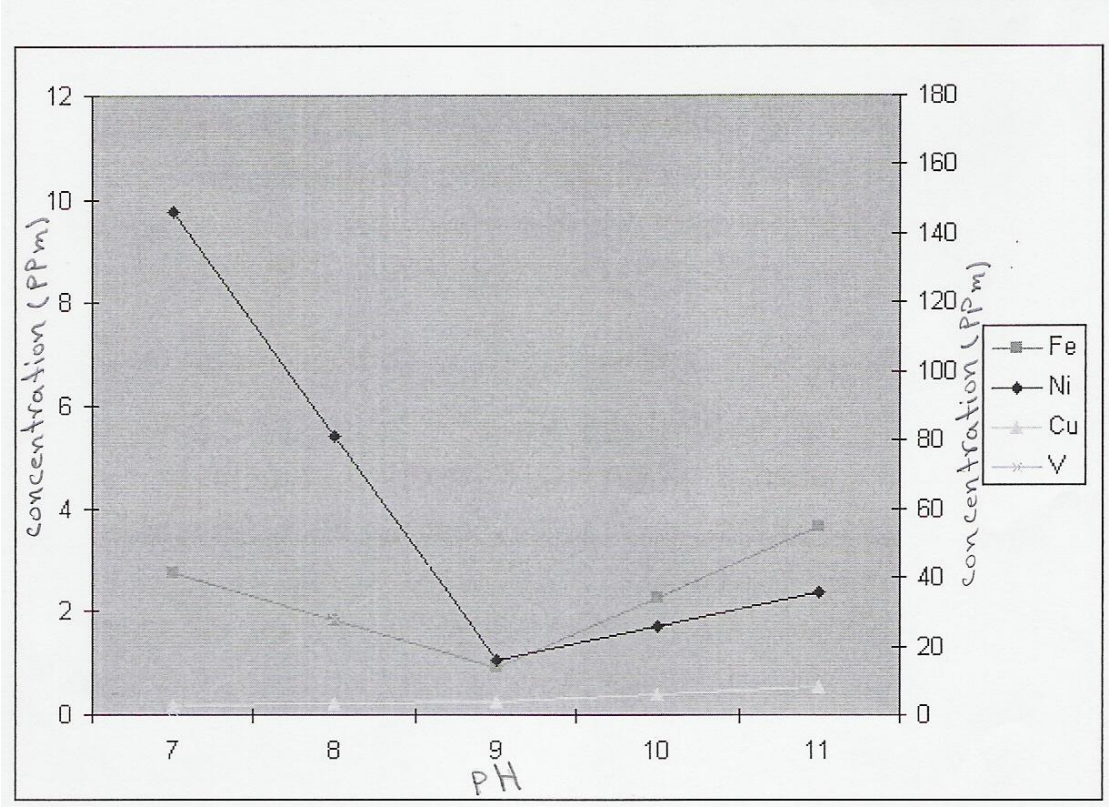
جدول(۱) نتایج آزمایش جذب اتمی بر روی نمونه های ۱ تا ۶ پساب پیش گرمکن هوا

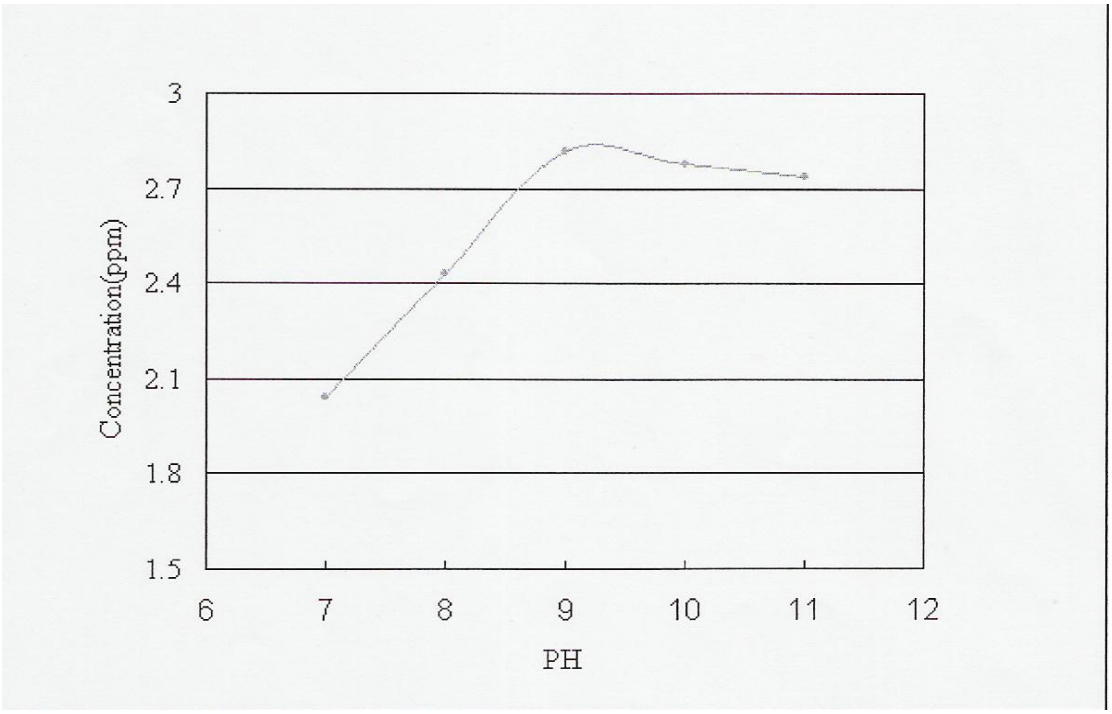
شماره نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶
PH	5	7	8	9	10	11
غلظت آهن (mg/lit)	799.98	2.752	1.827	0.902	2.275	3.648
غلظت وانادیم (mg/lit)	850.1	1.26	28.08	54.9	157.9	260.9
غلظت نیکل (mg/lit)	460.15	9.777	5.417	1.057	1.719	2.381
غلظت مس (mg/lit)	85.02	2.58	3.105	3.63	5.82	8.01

جدول (۲) نتایج آزمایش جذب اتمی بر روی نمونه های ۱ تا ۶ پساب اسیدی شستشوی بویلر

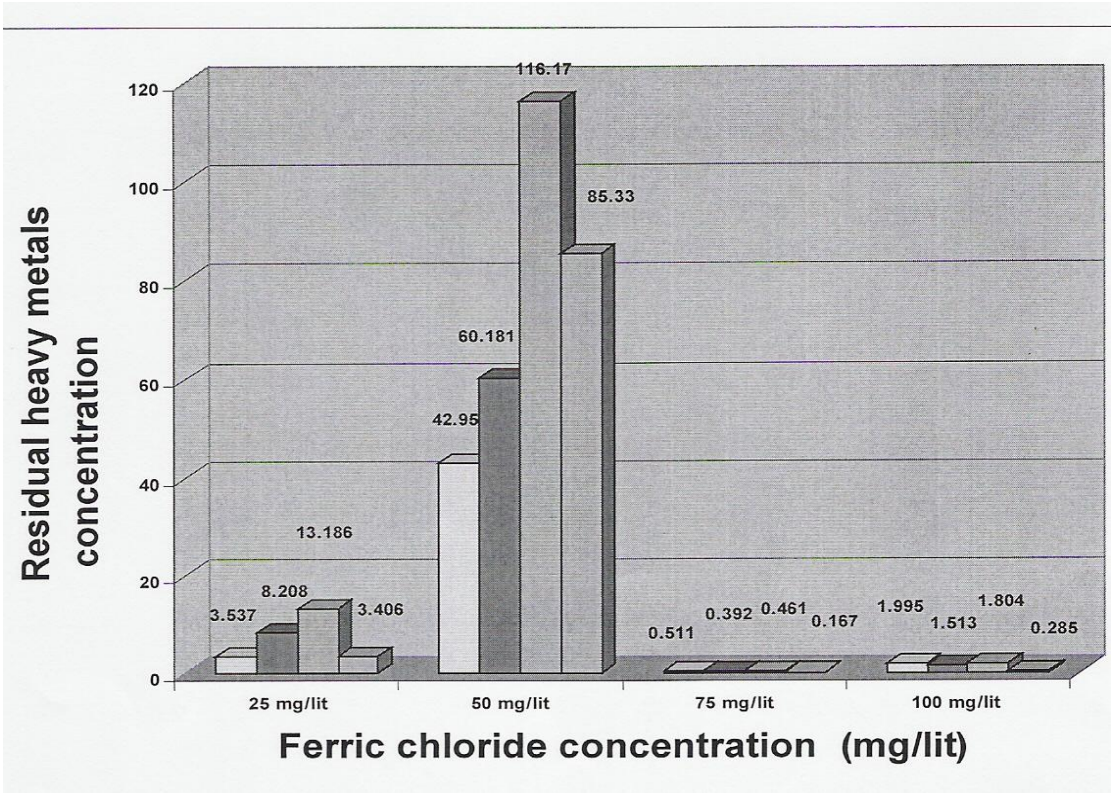
شماره نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶
PH	5	7	8	9	10	11
غلظت آهن (mg/lit)	694.75	2.04	2.43	2.82	2.778	2.736

نمودار (۱) نمودار تغییرات غلظت باقیمانده فلزات سنگین در پساب پیش گرمکن هوا

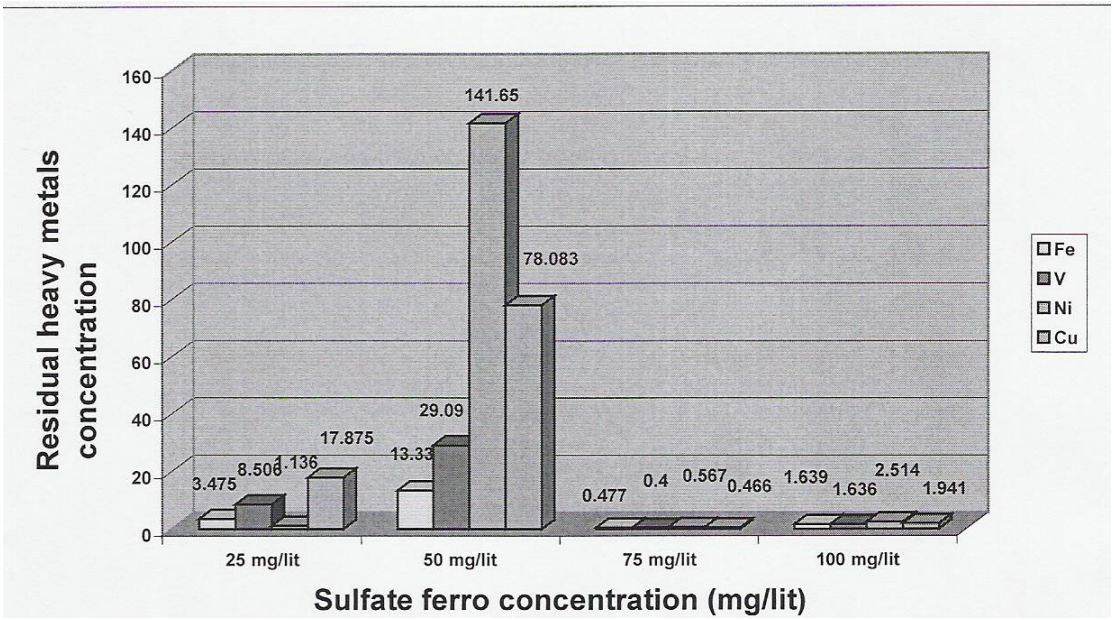




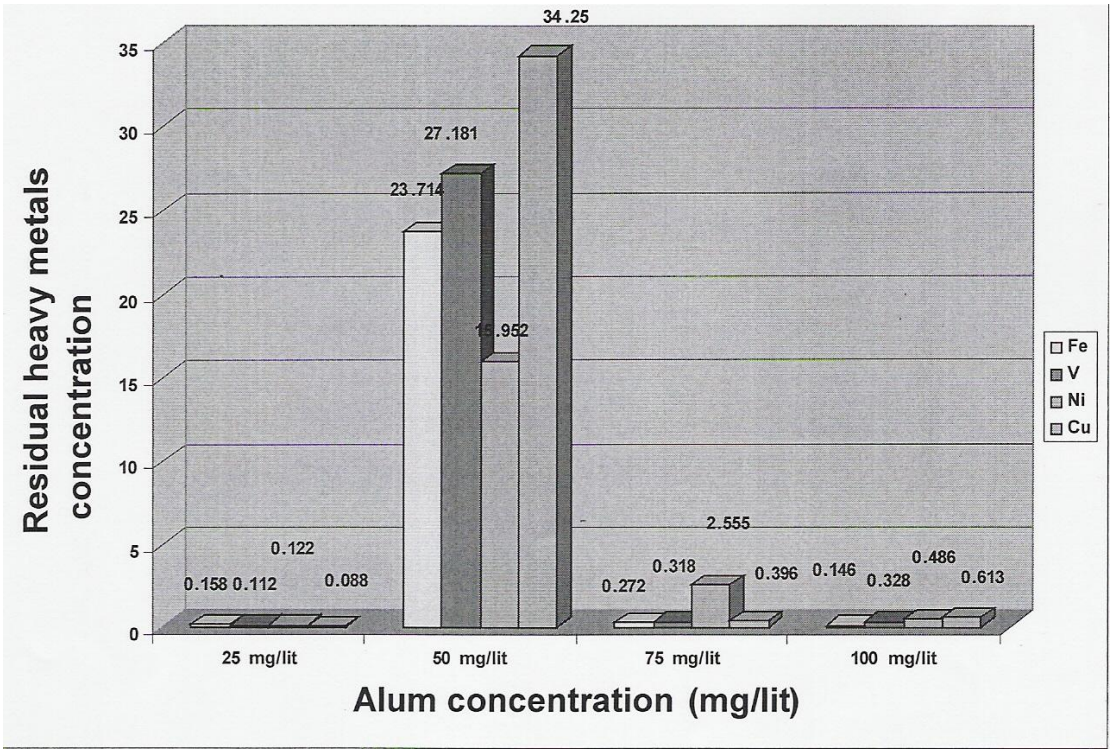
نمودار(۲) نمودار غلظت باقیمانده فلزات سنگین در پساب اسید شویی بویلر



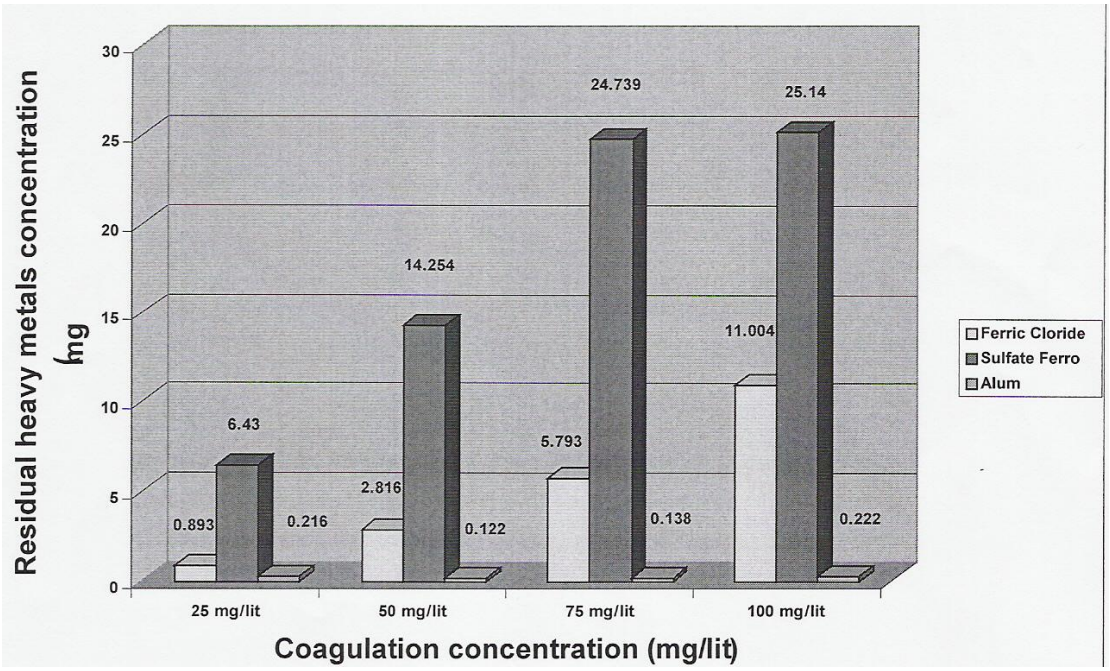
نمودار (۳) نمودار فلزات باقیمانده در پساب پیش گرمکن هوا در pH = ۹ و با ماده منعقد کننده کلرید فریک



نمودار(۴) نمودار غلظت فلزات باقیمانده در پساب پیش گرمکن هوا در pH = ۹ و با ماده منعقد کننده سولفات فرو



نمودار (۵) نمودار غلظت فلزات باقیمانده در پساب پیش گرمکن هوا در pH = ۹ و با ماده منعقد کننده آلوم



نمودار (۶) نمودار غلظت آهن باقیمانده در پساب اسید شویی بویلر در pH = ۸