

# اندازه‌گیری فلزات سنگین وانادیم (V) و سرب (Pb) در فاضلاب خروجی پالایشگاه نفت آبادان و تأثیر آن بر رودخانه اروند

(دریافت ۸۱/۱۲/۲۱ پذیرش ۸۲/۵/۲)

احمد سواری\* احمدرضا لاهیجانزاده\*\* پریسا مهدیه\*\*\*

## چکیده

رودخانه اروند با به هم پیوستن رودخانه‌های دجله، فرات و کارون تشکیل می‌شود. این رودخانه تنها آبراه داخلی قابل کشتیرانی در ایران و تنها گذرگاه کشور عراق برای دسترسی به آب‌های بین‌المللی می‌باشد که در تأمین آب شرب، کشاورزی و صنایع شهرهای آبادان و خرمشهر با بیش از ۵/۰ میلیون نفر جمعیت از نقش مهمی برخوردار است. فاضلاب‌های صنعتی یکی از منابع اصلی آلودگی رودخانه اروند می‌باشند و پالایشگاه نفت آبادان بیشترین فاضلاب صنعتی را به این رودخانه تخلیه می‌نماید.

در این پژوهش به منظور تعیین میزان غلظت و بار آلودگی فلزات سنگین (V) و سرب (Pb) ناشی از فعالیت پالایشگاه آبادان، براساس اطلاعات کتابخانه‌ای و میدانی مورد نیاز، ایستگاه‌های مطالعاتی بر روی رودخانه تعیین شد. آنگاه نمونه‌برداری از ایستگاه‌ها و فاضلاب‌های خروجی پالایشگاه در چهار فصل از تابستان ۱۳۷۹ تا بهار ۱۳۸۰ انجام شده و پارامترهای V و Pb و هم‌چنین سایر پارامترهای فیزیکوشیمیایی براساس روش‌های استاندارد اندازه‌گیری گردید. نتایج به دست آمده در این پژوهش که با استفاده از دستگاه جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی حاصل گردید، نشان دهنده افزایش غلظت دو عنصر V و Pb در آب رودخانه از مناطق بالادست به سمت مناطق پایین‌دست می‌باشد، که متناسب با ورود آلاینده‌های خروجی‌های فاضلاب پالایشگاه بوده است. هم‌چنین خروجی‌های مورد بررسی نشان دهنده آن است که بیشترین میزان V و Pb ناشی از خروجی دوم فاضلاب پالایشگاه می‌باشد. واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، پالایشگاه نفت آبادان، اروندرود، وانادیم، سرب.

## Measurement of Heavy Metals (V, Pb) in Abadan Oil Refinery Effluents and Investigation of Effects on Arvand River

Savary, A. (Ph.D)\*, Lahijan-zadeh, A.R (M.Sc.)\*\*, and Mahdieh, P. (M.Sc.) \*\*\*

\*Chamran University

\*\*Khouzestan Environmental Protection Agency

\*\*\*Ahwaz Petroleum University

## Abstract

Arvand river is located in the northern part of the Persian Gulf receiving water from three major rivers namely Karoon, Tigris, and Euphrate. It is vital for the economic and ecological activities of the inhabitants of Khorramshahr and Abadan as it plays a major role in the agriculture, trade and oil transportation. The length of the river is about 60 km with mean discharge is about 1434 m<sup>3</sup>/s. The river receives wastewater from different urban, agricultural and industrial sources. Amongst all of them, Abadan oil refinery is the largest industry which refines 400,000 barrel per day and produces a large amount of wastewater. Untreated wastewater is discharged directly with no treatment in to the Arvand. To study the effect of

\* عضو هیات علمی دانشگاه شهید چمران اهواز

\*\* کارشناس ارشد محیط زیست - اداره کل حفاظت محیط زیست خوزستان

\*\*\* کارشناس ارشد محیط زیست - دانشکده مهندسی نفت اهواز

wastewater of Abadan oil refinery on the water quality of Arvand river, the present research project was conducted. For this purpose all available information concerning the production processes, kind and amounts of raw material, products, water consumption and wastewater production were collected, and carefully analyzed. After this step, 5 stations (3 on the river and 2 on the wastewater canal) were selected and sampling was conducted. Sampling period was adjusted for an annual period starting summer 2000 and terminating spring 2001. Sampling methodology was according to standard methods for water and wastewater and V and Pb were measured by atomic absorption spectrophotometer (Graphite). Results, have shown that V and Pb concentrations were increase along the river. Also in comparing with the world standards it has been shown that the amount of Pb in the third station of the river was higher than WHO standards.

پستانداران و سمیت متوسطی برای سایر حیوانات دارد. سمیت این عنصر در پستانداران به واسطه ایجاد اختلال در فعالیت سیستم‌های آنزیمی آن‌ها صورت می‌گیرد. براساس تحقیقات واسیک<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۲ اثرات سرطانی، کاهش وزن و مرگ برای این عنصر قابل ذکر می‌باشد [۳ و ۴].

فلز سرب نیز از جمله عناصر موجود در پوسته زمین است که به طور طبیعی در سراسر دنیا یافت می‌شود. در نفت سوخت حاصل از عملیات پالایش نیز مقداری از این عنصر به صورت کلرید، سولفات و یا ترکیبات آلی فلزی وجود دارد. هم‌چنین بعضی از ترکیبات شیمیایی سرب به عنوان آلاینده‌هایی برای بالا بردن درجه آرام‌سوزی بنزین به آن اضافه می‌شوند. در انسان سرب بر حسب زمان تماس و مقدار مواجهه آن، اثرات بیولوژیکی گوناگونی را باعث می‌گردد و تأثیر آن بر روی سنتز هم، کاهش سنتز هموگلوبین و در نتیجه کم‌خونی در افراد و خصوصاً کودکان ثابت شده است. سرب هم‌چنین سبب بروز ضایعات کلیوی می‌گردد و به صورت غیر مستقیم بر روی قلب اثر می‌گذارد [۵ و ۶].

هدف از این مطالعه در وهله اول تعیین وضعیت موجود کیفیت رودخانه اروند به لحاظ فلزات سنگین وانادیم (V) و سرب (Pb) و برخی پارامترهای فیزیکوشیمیایی در فصول مختلف سال بوده و در مراحل بعدی، تعیین کیفیت فاضلاب خروجی پالایشگاه آبادان و میزان بار آلوده راه یافته از این خروجی به رودخانه از دیگر اهداف پروژه در نظر گرفته شده است. بررسی

## مقدمه

رودخانه اروند از بهم پیوستن رودخانه‌های دجله، فرات و کارون تشکیل شده است. طول این رودخانه از محل تلاقی رودخانه‌های دجله، فرات و کارون تا دهانه خلیج فارس در حدود ۶۰ کیلومتر می‌باشد. اروندرود با متوسط دبی ۱۴۳۴ مترمکعب در ثانیه به عنوان منبع اصلی تأمین کننده آب شرب شهرهای آبادان، خرمشهر، مزارع و نخیلات، شرکت نفت و برخی کارخانجات غذایی می‌باشد. این رودخانه علاوه بر پذیرا شدن پساب‌های صنعتی، کشاورزی و شهری کشور عراق در بالادست محل ورود پساب‌های شهرهای آبادان و خرمشهر، هم‌چنین پذیرای فاضلاب صنایع آلاینده بزرگی از جمله پتروشیمی و پالایشگاه نفت آبادان می‌باشد. این پالایشگاه یکی از بزرگ‌ترین و قدیمی‌تری پالایشگاه‌های ایران و جهان با ظرفیت ۴۰۰ هزار بشکه در روز است که به دلیل قدمت و فرایند قدیمی آن آلودگی و اثرات زیست‌محیطی زیادی به محیط آبی رودخانه اروند وارد می‌سازد، به طوری که روزانه فاضلابی به حجم ۴۵۴۲۰۰ مترمکعب به رودخانه تخلیه می‌کند. فاضلاب پالایشگاه حاوی فلزات سنگین ناشی از مواد بازدارنده، کاتالیست‌ها، نفت خام و مشتقات آن، مواد افزودنی و دور ریزهای حاصل از خوردگی تأسیسات است [۱].

وانادیم عنصری است که در پوسته زمین یافت می‌شود و به طور طبیعی در نفت خام، نفت سوخت و ذغال سنگ وجود دارد. این عنصر به عنوان یک محصول جانبی پالایشگاه‌های نفت به شمار می‌رود به طوری که استخراج وانادیم از خاکستر نفت می‌تواند به عنوان یک منبع برای آن به شمار آید. وانادیم سمیت نسبتاً شدیدی برای انسان و

<sup>۱</sup> Wasik



وضعیت فرایند پالایشگاه و ارائه راهکارها و پیشنهادهای کاهش دهنده آلودگی براساس نتایج حاصله نیز در اهداف طرح پیش‌بینی و ارائه شده است.

### روش تحقیق

با توجه به مطالب عنوان شده و اهداف تحقیق منابع مطالعاتی در مراکز علمی و معتبر در سطح دنیا و کشور و سازمان‌های مرتبط با این پروژه روش تحقیق مشخص و تحت بررسی قرار گرفت. سپس محدوده مورد مطالعه مشخص و با توجه به اطلاعات مبسوطی که از وضعیت پالایشگاه از نظر میزان تولید، نوع مواد اولیه، محصول، فرایند تولید، حجم آب مصرفی و به خصوص محل تخلیه فاضلاب‌ها به رودخانه به دست آمده بود و با در نظر گرفتن شرایط و امکانات تعداد ۵ ایستگاه نمونه‌برداری از آب (۳ ایستگاه بر روی رودخانه اروند و ۲ ایستگاه بر روی دو خروجی فاضلاب پالایشگاه) انتخاب شد

(شکل ۱). محل ایستگاه‌های رودخانه‌ای به گونه‌ای انتخاب گردید که وضعیت رودخانه را قبل و بعد از خروجی‌های فاضلاب پالایشگاه مشخص نماید. برنامه زمان‌بندی شده نمونه‌برداری بدین نحو بود که از تمامی ایستگاه‌های منتخب در چهار فصل تابستان ۱۳۷۹ تا بهار ۱۳۸۰ نمونه‌برداری به عمل آید. برای نمونه‌برداری از ایستگاه نمونه‌بردار آب استفاده شد به طوری که در محل هر ایستگاه رودخانه‌ای از دو نقطه مختلف در عرض رودخانه و در دو عمق (۰/۲ و ۰/۸ از کف رودخانه) برداشته و سپس آب برداشته شده از دو عمق در دو عرض مختلف مربوط به یک ایستگاه با یکدیگر مخلوط شده و بدین ترتیب یک نمونه از هر ایستگاه به دست آمد. در محل هر خروجی، به دلیل عمق کم از سه نقطه در عرض کانال آن نمونه مرکب تهیه و پس از تثبیت (براساس روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب) به آزمایشگاه منتقل می‌شد.

مراحل آماده‌سازی و هضم نمونه‌ها براساس روش‌های آزمایشگاهی انجام شده و سپس با استفاده از دستگاه جذب اتمی شیماتسو مدل AA-686 مجهز به سیستم کوره گرافیتی مقادیر فلزات اندازه‌گیری گردید. [۲].

تحلیل نتایج به دست آمده در این پروژه با استفاده از نرم‌افزار SPSS صورت پذیرش و روش‌ها آماری آنالیز واریانس دو طرفه به دلیل در نظر گرفتن زمان چهارفصل نمونه‌برداری از ایستگاه‌های مورد نظر انتخاب گردید، هم‌چنین مورد ارزیابی قرار گرفت و اطلاعات به دست آمده از نمونه‌ها در یک بانک اطلاعاتی ذخیره گردید تا برای مراحل بعدی مورد استفاده قرار گیرد.

### نتایج و بحث

در این بخش، ابتدا میانگین نتایج حاصل از چهارفصل نمونه‌برداری از ایستگاه‌های رودخانه‌ای در جدول ۱ و هم‌چنین میانگین نتایج حاصل از چهار فصل نمونه‌برداری

از خروجی‌های فاضلاب پالایشگاه در جدول ۲ ارائه می‌گردد.

مقایسه میانگین نتایج چهار فصل نمونه‌برداری از ایستگاه‌های منتخب بر رودخانه اروند نشان می‌دهد که غلظت وانادیم در ایستگاه اول (به عنوان ایستگاه شاخص در بالادست خروجی اول فاضلاب پالایشگاه) ۱۰/۳ppb بوده که در ایستگاه دوم در پایین‌دست خروجی اول به ۱۹/۸ppb افزایش می‌یابد. مقدار وانادیم در ایستگاه سوم رودخانه نیز به ۲۴ppb می‌رسد. میزان وانادیم در ایستگاه‌های دوم و سوم نسبت به ایستگاه اول بالاتر است. لازم به ذکر است که خروجی دوم فاضلاب پالایشگاه، در واقع خروجی واحد بازیافت مواد نفتی و روغنی (ROP)<sup>۱</sup> می‌باشد که پساب تمام واحدهای تقطیر اتمسفریک و تقطیر در خلاء به آن هدایت می‌شود. این پساب ناشی از آب خنک‌کننده پمپ‌ها، شست و شوی واحد و ریزش

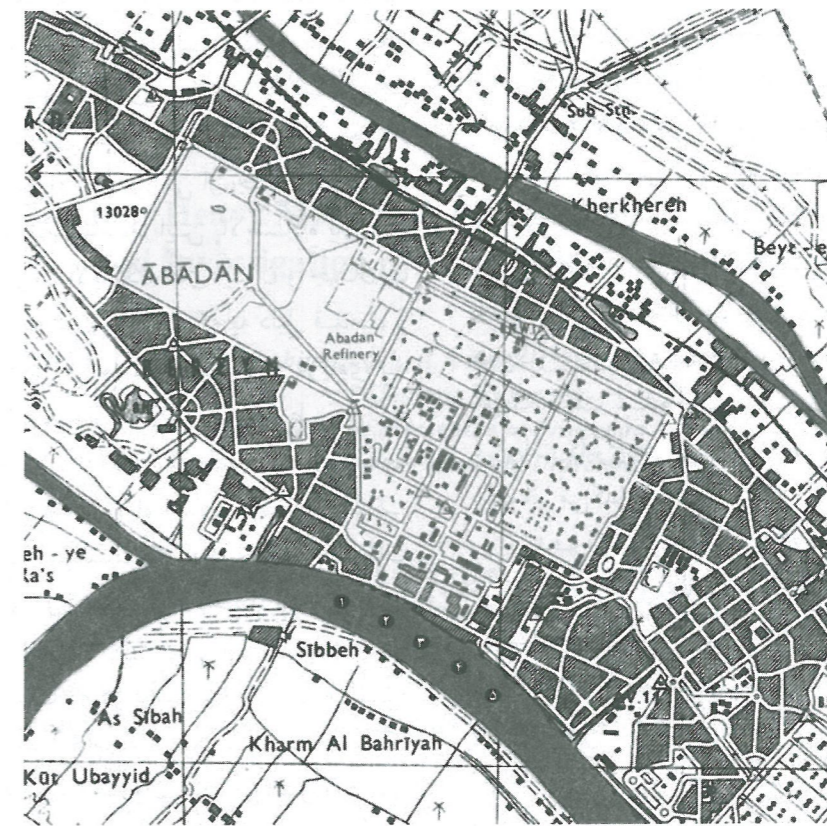
<sup>۱</sup> Recovery Oil Plant

جدول ۱- میانگین نتایج چهارفصل نمونه‌برداری و برخی شاخص‌های آماری V و Pb در ایستگاه‌های رودخانه‌ای

| ایستگاه     | پارامتر      | ایستگاه       |           |
|-------------|--------------|---------------|-----------|
|             |              | وانادیم (ppb) | سرب (ppb) |
| ایستگاه اول | میانگین      | ۱۰/۳          | ۳۵/۷      |
|             | انحراف معیار | ±۴/۹۹         | ±۹/۹      |
| ایستگاه دوم | میانگین      | ۱۹/۸          | ۵۴/۸      |
|             | انحراف معیار | ±۸/۰۹         | ±۱۵/۵۸    |
| ایستگاه سوم | میانگین      | ۲۴            | ۷۱        |
|             | انحراف معیار | ±۹/۸۹         | ±۲۱/۰۷    |

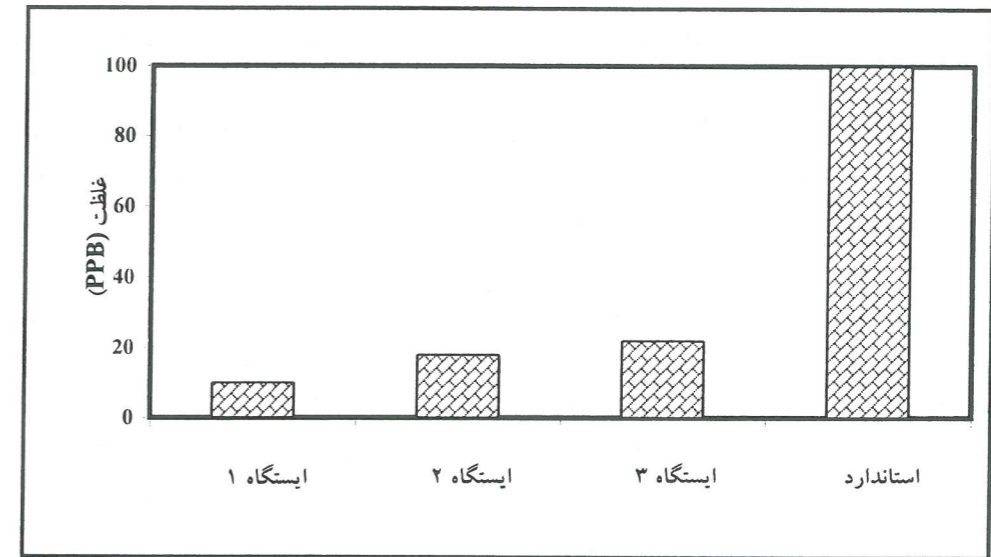
جدول ۲- میانگین نتایج چهارفصل نمونه‌برداری و برخی شاخص‌های آماری V و Pb در خروجی‌های فاضلاب پالایشگاه

| ایستگاه   | پارامتر      | ایستگاه       |           |
|-----------|--------------|---------------|-----------|
|           |              | وانادیم (ppb) | سرب (ppb) |
| خروجی اول | میانگین      | ۲۷/۳          | ۲۰۵       |
|           | انحراف معیار | ±۶/۱۸         | ±۲/۱۶     |
| خروجی دوم | میانگین      | ۴۷/۸          | ۳۲۷       |
|           | انحراف معیار | ±۹/۵۳         | ±۲۹/۸۶    |



شکل ۱- موقعیت و محل ایستگاه‌های منتخب





شکل ۲- تغییرات میانگین نتایج وانادیم در چهار فصل نمونه برداری از ایستگاه‌های رودخانه اروند

از شیر تلمبه‌ها می‌باشد که حاوی مقادیری روغن و نفت است و روی سطح زمین می‌ریزد که می‌تواند از طریق خروجی ROP وارد رودخانه گردد. از آنجا که در فصل زمستان نیز کانال ROP لایروبی شده است، آلودگی فاضلاب این خروجی می‌تواند دلیل دیگری بر افزایش مقدار وانادیم در ایستگاه سوم رودخانه باشد. نتیجه آزمون آماری بر روی نتایج به دست آمده از ایستگاه‌های مطالعاتی نشان می‌دهد که تغییرات افزایشی غلظت وانادیم کاملاً معنی‌دار بوده است ( $P\text{-value} = 0/000$ ). شکل ۲، روند این تغییرات را نشان می‌دهد.

استاندارد عنوان شده در شکل ۲، فوق براساس مقادیر موسسه تحقیقات صنعتی ایران برای آب آشامیدنی می‌باشد (۱۳۷۶).

مقایسه میانگین نتایج چهار فصل نمونه برداری از خروجی‌های فاضلاب پالایشگاه نشان می‌دهد، که بیشترین غلظت وانادیم مربوط به خروجی دوم به میزان  $47/8\text{ppb}$  بوده و کمترین میزان آن به مقدار  $27/3\text{ppb}$  مربوط به خروجی اول می‌باشد. یکی از خوراکی‌های پالایشگاه نفت آبادان، نفت خام امیدیه است که براساس آزمایش‌ها و گزارش‌های پالایشگاه حاوی  $57000\text{ppb/l}$  وانادیم می‌باشد که میزان بسیار بالایی است. همچنین بقایا و ته‌مانده‌های تقطیر اتمسفریک که توسط تقطیر در حلال به فرآورده‌های دیگر تبدیل می‌شوند، حاوی مقادیر وانادیوم می‌باشند. از

آنجا که پساب تمام واحدهای تقطیر اتمسفریک و تقطیر در حلال به خروجی دوم هدایت می‌شوند، عوامل مذکور می‌توانند از جمله دلایل افزایش وانادیم در خروجی دوم فاضلاب پالایشگاه به حساب آیند. هم‌چنین لایروبی این خروجی در فصل زمستان نیز می‌تواند عامل بسیار مهمی در افزایش میانگین غلظت در چهار فصل نمونه برداری باشد. نتیجه آزمون آماری حاکی از آن است که تغییرات غلظت وانادیم در خروجی‌های فاضلاب پالایشگاه دارای تفاوت معنی‌داری در سطح  $1\%$  می‌باشد ( $P\text{-value} = 0/000$ ).

نتایج به دست آمده از چهار فصل نمونه برداری از خروجی‌های فاضلاب پالایشگاه نشان می‌دهد که میزان بار آلوده وانادیمی که به رودخانه تخلیه می‌گردد به مقدار  $6/55$  تن در سال می‌باشد که در این خصوص بیشترین بار آلوده به میزان  $4/745$  تن در سال از طریق خروجی دوم و کمترین آن با مقدار  $1/807$  تن در سال توسط خروجی اول به رودخانه تخلیه می‌گردد.

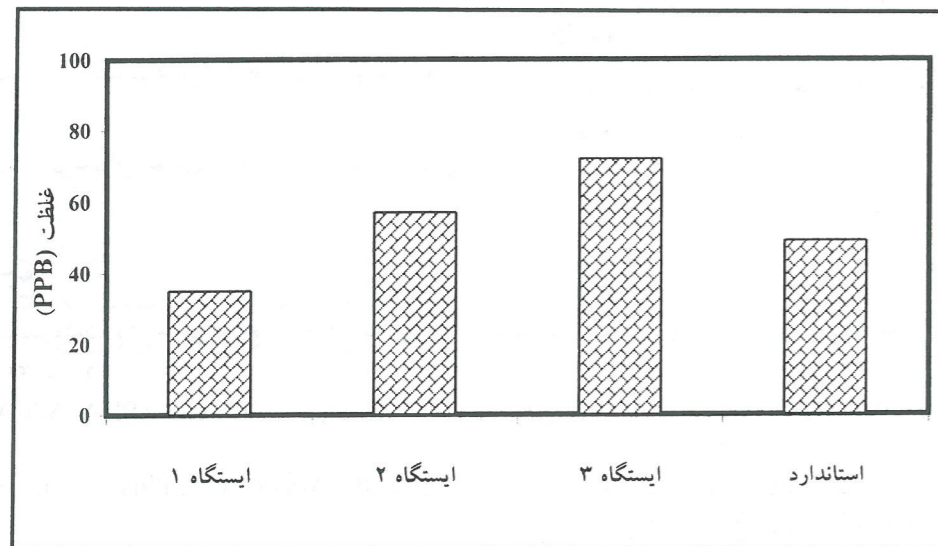
نتایج میانگین چهار فصل نمونه برداری از ایستگاه‌های منتخب بر روی رودخانه اروند بیانگر آن است که غلظت سرب در ایستگاه اول  $35/7\text{ppb}$  بوده که در ایستگاه دوم در پایین دست خروجی اول به میزان  $54/8\text{ppb}$  رسیده و سپس در ایستگاه سوم به مقدار  $71\text{ppb}$  افزایش می‌یابد. احتمال دارد دلیل افزایش سرب در فصل پاییز انجام

عملیات تعمیرات و آب‌بندی واحد تقطیر ۷۵ بالایی‌های سربی بوده باشد. هم‌چنین لایروبی حوضچه‌ها و کانال ROP در فصل زمستان نیز می‌تواند سبب افزایش میزان سرب شده باشد. نتیجه آزمون آماری بر روی نتایج به دست آمده از ایستگاه‌های مطالعاتی نشان می‌دهد که تغییرات افزایشی غلظت سرب کاملاً معنی‌دار بوده است ( $P\text{-value} = 0/000$ ) نمودار ۲ روند این تغییرات را نشان می‌دهد. استاندارد عنوان شده در شکل ۳ فوق براساس مقادیر موسسه تحقیقاتی صنعتی ایران و سازمان بهداشت جهانی برای آب آشامیدنی می‌باشد. (۱۳۷۶)

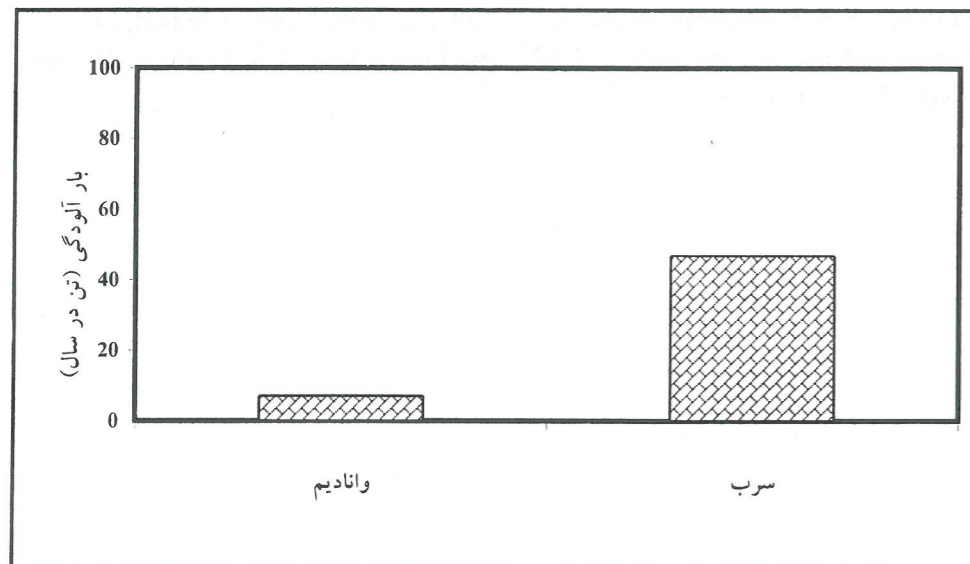
مقایسه میانگین نتایج چهار فصل نمونه برداری از

خروجی‌های فاضلاب پالایشگاه (شکل ۴) نشان می‌دهد که بیشترین غلظت سرب مربوط به خروجی دوم به میزان  $327\text{ppb}$  و کمترین آن با مقدار  $205\text{ppb}$  مربوط به خروجی اول می‌باشد. براساس آنالیز نفت خام امیدیه، میزان سرب در حدود  $10000\text{ppb}$  اندازه‌گیری شده است که احتمال دارد سرب مذکور از طریق شست و شوی واحدها و یا رواناب‌های سطحی به خروجی‌ها راه پیدا کرده باشد.

نتیجه آزمون آماری بر روی نتایج به دست آمده از خروجی‌های فاضلاب پالایشگاه نشان می‌دهد که تغییرات سرب دارای تفاوت معنی‌دار می‌باشد. ( $P\text{-value} = 0/000$ )



شکل ۳- تغییرات میانگین نتایج سرب در چهار فصل نمونه برداری از ایستگاه‌های رودخانه اروند



نمودار ۴- میزان بار آلودگی خروجی‌های فاضلاب پالایشگاه

نتایج به دست آمده از چهار فصل نمونه برداری از خروجی‌ها نشان می‌دهد که میزان بار آلوده سربی که به رودخانه تخلیه می‌گردد به مقدار ۴۶/۱۲ تن در سال می‌باشد که در این ارتباط بیشترین بار آلوده به میزان ۳۲/۵۲ تن در سال از طریق خروجی دوم و کمترین آن با مقدار ۱۳/۶ تن در سال توسط خروجی اول به رودخانه تخلیه می‌گردد.

### پیشنهادات

- ۱- جداسازی رواناب‌های سطحی، آب‌های خنک کننده، آب‌های فرایندی و فاضلاب‌های بهداشتی از یکدیگر.
- ۲- استفاده از کاتالیست‌هایی با طول عمر و قابلیت احیای بالا.
- ۳- استفاده از برج‌های خنک کننده جهت خنک‌سازی

### منابع و مراجع

- ۱- امین‌زاده ب.، بذرافشان، ع.ا.، حاجی‌پور ح.، (۱۳۷۷). "بررسی فلزات سنگین در آب و رسوبات اروندرود"، فصلنامه تحقیق، پژوهشگاه صنعت نفت، سال هشتم، ش. ۲۹، ص. ۱۵.
- 2- (1998). "Standard Method for Water and Wastewater Examination", 20<sup>th</sup> ed. APHA, WEA, AWWA, U.S.A.
- 3- (1992). "Toxicological Profile for Vanadium. TP-91/29", ATSDR, Atlanta, GA, Plus Appendices, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, pp 106.
- 4- Kerr, J.A. (1988). "Chapter on Vanadium In the Electronic Encyclopedia", (TM), the 21 Volume Academic American Encyclopedia on CD-ROM, (C) Grolier Electronic Publishing, Inc, Danbury, CT.
- 5- Manahan, S.E., (1991). "Environmental Chemistry", 5<sup>th</sup> ed. Lewis Publishers Chelsea, MI.
- 6- Eisler, R. (1988). "Lead Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates", a Synoptic Review, U.S. Fish Wild. Serv. Biol. Rep. 85 (1.14), pp 134.

آب‌های گرم فرایندی.

- ۴- پایش روزانه جریان‌های خروجی از فاضلاب‌ها و پایش ماهیانه فلزات و مقایسه آن‌ها با مقادیر استاندارد.
- ۵- در چرخه در آوردن آب‌های خنک کننده پالایشگاه که به صورت یک طرفه یا Once Through برای خنک‌سازی به کار می‌روند.
- ۶- بازیافت و استفاده مجدد از ترکیباتی نظیر فنل‌ها، سود کاستیک و حلال‌های مصرفی.
- ۷- احداث سیستم‌های مختلف تصفیه فاضلاب‌های صنعتی و بهداشتی به منظور رساندن پارامترهای آلوده کننده به حد مجاز و در مواردی بازسازی و بهینه‌سازی سیستم موجود و هم‌چنین سیستم بازیافت روغن و نفت (ROP).
- ۸- آموزش‌های عمومی و تخصصی پرسنل و متخصصین پالایشگاه.