

پردازش میکروامولسیون روغن - آب به دو روش اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس*

سیدجمال الدین هاشمیان^(۲)علیرضا نظری علوی^(۱)

چکیده در صنایع فلزکاری، برای کاهش اصطکاک و نیز خنک کردن قطعه کار و ابزار برش، از امولسیون روغن - آب (آب صابون) استفاده می شود. پس از تولید فاضلاب ناشی از کاربرد این امولسیون، امکان دفع مستقیم آن به محیط زیست به دلیل بالا بودن آلودگی ناشی از آن (TOD) وجود ندارد. فرآیندهای اسمز معکوس و اولترافیلتراسیون می توانند به عنوان راهکاری مناسب برای رفع این مشکل مطرح شوند. مقاله حاضر حاوی شرح و نتایج آزمایشات پایلوتی برای پردازش و تصفیه این نوع فاضلاب می باشد. آزمایشات در زمینه بازده تصفیه، دبی تراوش، فشار اسمزی، فشار اعمال شده و گرفتگی غشاء انجام گرفته است. در فرآیند اولترافیلتراسیون، زمانی که فاکتور غلظت بیشتر از ۲ می شود، لایه ژل بر روی غشاء مشاهده شده و در این حالت فلوی تراوش ثابت می ماند. برای مقادیر کمتر از ۲ فلوی تراوش به مرور با افزایش این فاکتور کاهش می یابد. در آزمایشات مربوط به اسمز معکوس تأثیرات فشار بر بازده تصفیه و دبی فاضلاب تصفیه شده (تراوش شده) مشخص شد. نتایج بدست آمده نشان داد که بالا رفتن فشار باعث افزایش دبی تراوش و درصد تصفیه می گردد.

واژه های کلیدی تصفیه، امولسیون، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، بازده، گرفتگی غشاء

Treatment of Microemulsion (O-W) by Ultrafiltration and

Reverse Osmosis Methods

A. Nazari-Alavi

J. Hashemian

Abstract In metal machining, a fluid is required to both lubricate and cool the tool and work piece. In many operations the fluid used is an oil water emulsion. During use it can not be discharged to most sewers (because of high TOD). RO and UF offer an alternate method for treating this effluent. This paper describes the type of laboratory test for the treatment of this effluent by RO and UF. These tests yield information on solute rejection, permeate flux, osmotic and applied pressure and membrane fouling. In UF processes, above degree of concentration 2, the gel layer was observed, and flux of permeate rested constant. Under this value, flux of permeate decreases. In RO processes, flux of permeate and solute rejection increased with applied pressure.

Key Words Treatment, Emulsion, Reverse Osmosis, Ultrafiltration, Solute Rejection, Fouling.

* نسخه اولیه مقاله در تاریخ ۷۹/۶/۳۰ و نسخه نهایی آن در تاریخ ۸۰/۶/۲۸ به دفتر نشریه رسیده است.

مقدمه

و بعنوان یک فاضلاب سمی، پردازش بیولوژیکی آن مورد سؤال است. در کشورهای اروپایی که امکان تخلیه مستقیم آن به شبکه جمع آوری فاضلاب وجود دارد، پردازش آن مستلزم پرداخت هزینه هنگفتی است. در کشور ما به دلیل عدم وجود شبکه جمع آوری فاضلاب این امکان نیز وجود ندارد. فرآیند اسمز معکوس و یا اولترافیلتراسیون که می تواند در مقیاسهای کوچک طراحی گردد، راهی برای حل این مشکل در محل می باشد. اهمیت این موضوع زمانی بیشتر مشخص می شود که با وجود تاسیس شهرکهای صنعتی، صنایع مختلفی در سطح شهرها به حیات خود ادامه می دهند. هدف از پژوهش حاضر تصفیه فاضلاب روغنهای برش با این دو روش می باشد.

مواد و روشها

پایلوت اولترافیلتراسیون شامل: سلول اولترافیلتراسیون از نوع AMICON، کپسول گاز ازت برای تغییر و کنترل فشار در سلول، مخزن ذخیره برای دبی تراوش، ترازو و رایانه شخصی می باشد. حجم سلول ۴۰۰ سانتیمترمکعب مجهز به غشاء از نوع پلی اکریلونیتریل ساخت کارخانه R. POULENC Fr. می باشد. شکل (۱) فلودیگرام جریان را در این پایلوت نشان می دهد. سلول برای تحقیقات آزمایشگاهی طراحی و بصورت ناپیوسته مورد استفاده قرار می گیرد. سطح مؤثر غشاء ۴۱/۸ سانتیمترمربع است و برای کاهش احتمال گرفتگی غشاء و ایجاد جریان متلاطم از مگنت که در داخل سلول قرار گرفته و سرعت آن بوسیله همزن مغناطیسی کنترل می شود، استفاده شده است. سرعت همزن در ۳۰۰ دور در دقیقه ثابت شده تا از بوجود آمدن گرداب در داخل سلول جلوگیری شود. روغن

آشنایی با پدیده طبیعی اسمز به سالها قبل باز می گردد. کمبود آب شیرین در جهان باعث شد که متخصصان با الهام گرفتن از این پدیده به ساخت غشاهای مختلف روی آورند. با پیشرفت فن آوری و ساخت غشاهای مناسب، این فرآیند در جهت شیرین کردن آب شور مورد استفاده قرار گرفت و هنوز هم از روشهای مطرح در این رابطه است. ادامه و توسعه تحقیقات باعث شد که سیستمهای جداسازی غشائی به منظورهایی متفاوت در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گیرند. از جمله صنایعی که از این فرآیند در زنجیر تولید خود استفاده می کنند می توان صنایع غذایی، کاغذ سازی، لبنی، دارویی، رنگ سازی و غیره را نام برد [1].

استفاده از آب تقریباً در تمامی صنایع امری اجتناب ناپذیر است و در نهایت آب مصرفی و یا مقداری از آن، بسته به نوع صنعت، بصورت فاضلاب وارد محیط زیست می شود. با توجه به معضلاتی که این پدیده بوجود می آورد، تصفیه آن قبل از دفع امری واجب است. از طرفی در این زمینه مقررات سختی بوسیله مسئولان امر وضع گردیده است که باید از طرف صنایع مربوطه رعایت گردد. تصفیه بیولوژیکی متداول ترین راه برای رفع این معضل می باشد. با اینکه این فرآیند ساده و ارزان قیمت است اما قادر به پردازش هر نوع فاضلابی نمی باشد و از این رو، توجه به روشهای جدید امری لازم به نظر می رسد. از جمله روشهایی که می تواند در این زمینه مطرح شود، استفاده از فرآیندهای جداسازی غشایی است. در دو دهه اخیر فاضلابهای مختلفی به این روش تصفیه شده است [2,3,4,5,6]. فاضلاب روغنهای برش از جمله فاضلابهایی است که آلودگی بسیار بالایی دارد

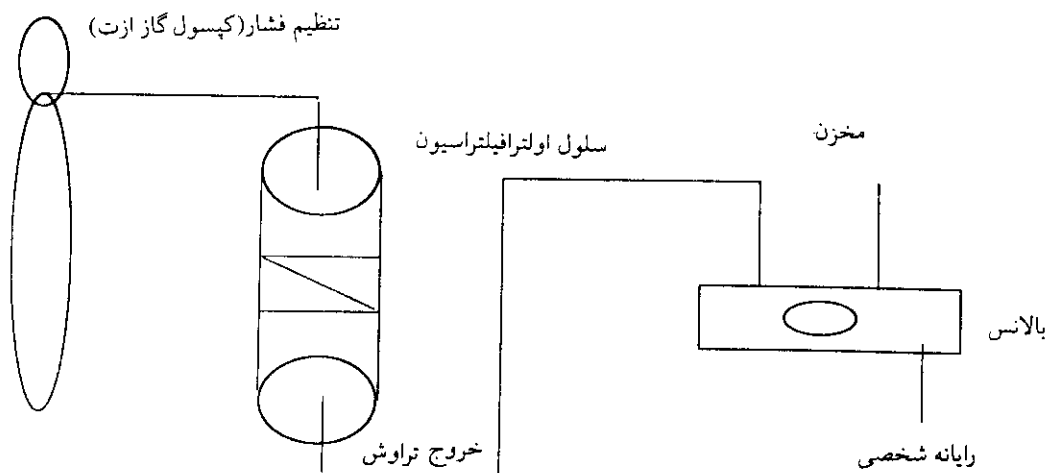
که به یک رایانه شخصی مرتبط است، اندازه‌گیری و تغییرات جریان نسبت به زمان و فاکتور غلظت مشخص می‌شود. برای شکستن امولسیون روغن برش از کلسیم کلرید به مقدار یک گرم در لیتر به ازای هر یک درصد روغن نسبت به آب از نظر وزنی استفاده شده و فاز آبدار بدین طریق جدا گردیده است.

نتایج و بحث

فرآیند اولترافیلتراسیون که با هدف غلیظ سازی حلال مورد استفاده قرار می‌گیرد دارای دو مشکل اساسی است. مشکل اول مسئله لایه پلاریزاسیون است که تأثیر منفی بر دبی تراوش دارد و مشکل دوم تشکیل ژل بر روی غشاء و گرفتگی حفره‌های آن است که می‌تواند بصورت جذب غیر قابل برگشت ظاهر و باعث کاهش سطح مؤثر غشاء گردد [9,8]. برای بررسی این دو موضوع در اولین مرحله از امولسیون پنج درصد حجمی استفاده شد و اثرات تغییرات فشار و فاکتور غلظت بر فلوی آب تراوش شده مورد آزمایش قرار گرفت. (شکل ۳)

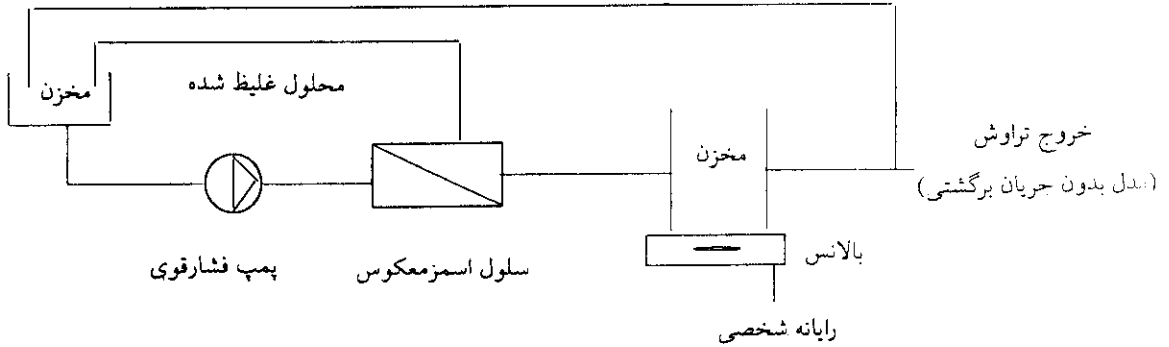
برش ساخت کارخانه ELF و از نوع SAREFL. A می‌باشد. pH محلول با آب آن ۷ است. برای بررسی بازده تصفیه_i TOD محلول مادر (فاضلاب ۱٪، ۲٪، ۳٪، ۴٪ حجمی روغن) و TOD آب تراوش شده به وسیله TOD-Meter Ionics اندازه‌گیری و درصد تصفیه محاسبه گردیده است.

پایلوت اسمز معکوس شامل: مخزن ذخیره، پمپ فشار قوی، سلول اسمز معکوس، میدل خنک کننده و وسایل لازم برای کنترل فشار و دبی جریان می‌باشد. سلول اسمز از نوع SEPA-CF ساخت کارخانه Osmonics است. جریان متلاطم در این سلول به وسیله تور مخصوصی که بر روی غشاء قرار می‌گیرد تولید می‌شود. در تمامی آزمایشات دبی $Q=620 \text{ l/h}$ ، دما $T=30^\circ\text{C}$ و $\text{pH}=7$ ثابت شده‌اند. شکل (۲) فلودیاگرام جریان را در این پایلوت نشان می‌دهد [7]. سلول اسمز مجهز به غشاء نیمه تراوا از جنس استات سلولز با سطح ۱۵۵ سانتیمتر مربع می‌باشد. آب تراوش شده در مخزن جمع آوری که بر روی ترازویی



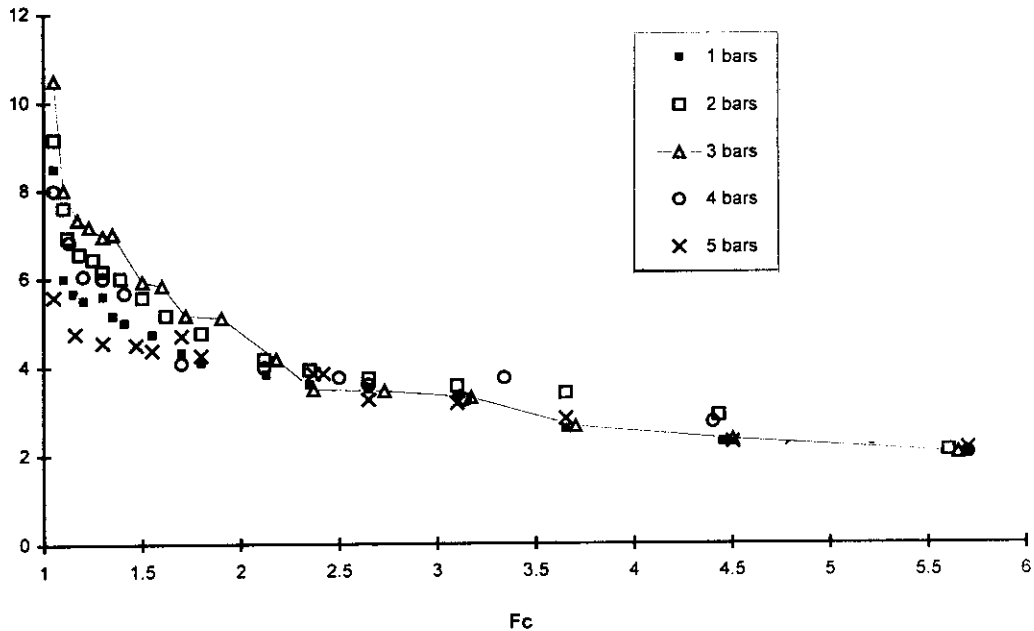
شکل ۱ فلودیاگرام جریان در پایلوت اولترافیلتراسیون

برگشت تراوش (مدل جریان برگشتی کامل)



شکل ۲ فلودیاگرام جریان در پایلوت اسمز معکوس

Flux $\cdot 0.01 \text{ cm}^3/\text{mn.cm}^2$



شکل ۳ تغییرات فلوی تراوش نسبت به فاکتور غلظت

این نتایج نشان می‌دهد که تا زمانی که فاکتور غلظت تغییر چندانی نکرده است (حدود ۲) اثر فشار بر فلوی تراوش بیشتر از اثر لایه پلاریزاسیون می‌باشد. این نکته برای فشارهای کمتر از ۳ بار قابل رؤیت است. ولی در

در آغاز آزمایش، تغییر فشار باعث تغییر فلوی تراوش می‌شود. برای فشارهای پایین، از ۱ تا ۳ بار، با بالا رفتن فشار فلوی نیز افزایش می‌یابد و برعکس، با گذشتن از ۳ بار افزایش فشار باعث کاهش فلوی تراوش می‌شود.

J: فلوی حلال

C_0 : غلظت ماده حل شده در محلول

K_0 : ضریب انتقال جرم

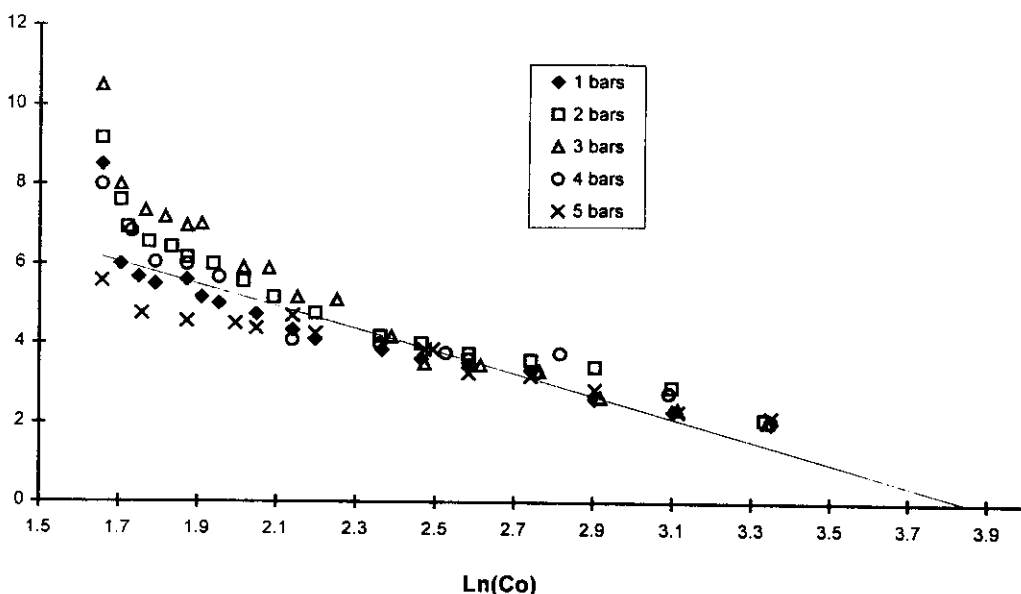
با بررسی رابطه (۱) میتوان پیش بینی کرد که بعد از تشکیل ژل، بالا رفتن $\ln(C_0)$ باعث کاهش دبی تراوش بصورت خطی خواهد شد. این پیش‌بینی در بخشی از شکل (۴) که بصورت خطی می‌باشد، قابل رویت است. در این دامنه ژل بطور کامل بر روی غشاء تشکیل شده است. برای غلظت‌های کمتر شکل (۴) خطی نیست. در این دامنه غلظت روغن در جوار غشاء هنوز به غلظت لازم برای تشکیل ژل نرسیده است. با استفاده از این نمودار می‌توان غلظت روغن در ژل تشکیل یافته را هنگامی که فلوی تراوش به صفر می‌رسد، پیش‌بینی نمود. غلظت روغن بر اساس این روش حدود ۴۴ درصد می‌باشد.

فشارهای بیشتر این لایه پلاریزاسیون است که اثری بیشتر از اثر فشار اعمال شده دارد و آغاز تشکیل ژل و گرفتگی حفرات غشاء می‌باشد. چنانکه در شکل (۳) مشخص است پس از مدتی فلوی تراوش تقریباً ثابت می‌باشد و تغییرات فشار اثری بر آن ندارد. در این دامنه، مقاومت لایه پلاریزاسیون بیشتر از مقاومت غشاء بوده و احتمالاً ژل بر روی غشاء بوجود آمده است. خارج کردن غشاء و مشاهده آن این فرضیه را تایید می‌کند.

شکل (۴) تغییرات فلوی تراوش را همانند تابعی از لگاریتم غلظت متوسط روغن در داخل سلول برای فشارهای مختلف نشان می‌دهد. زمانی که غلظت در نزدیکی غشاء به حدی خاص C_g می‌رسد فلوی تراوش مستقل از فشار و ثابت خواهد بود [7,6]. در این حالت رابطه زیر را می‌توان نوشت:

$$J = K_0 \ln \frac{C_g}{C_0} \quad (1)$$

Flux*0.01cm3/mn.cm2



شکل ۴ تغییرات فلوی تراوش نسبت به لگاریتم غلظت (درصد حجمی)

امولسیون مادر تنها جداسازی روغن از محلول باعث کاهش آلودگی تا ۹۵ درصد می‌گردد. برای پردازش این فاز پایلوت اسمز معکوس در مدل با جریان برگشتی کامل راه اندازی شد و اثر تغییرات فشار بر راندمان تصفیه از لحاظ کیفی و کمی بررسی گردید (شکل ۶).

$$(TOD_1 = 5133 \text{ mg/l} \text{ و } TOD_2 = 4200 \text{ mg/l})$$

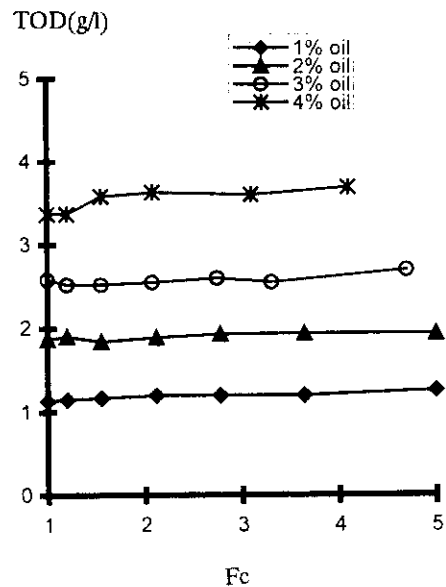
بالا رفتن فشار تا ۲۰/۳۸ بار باعث افزایش بازده تصفیه شده و از آن به بعد تقریباً ثابت می‌ماند. بازده تصفیه بر اساس فشار اعمال شده (ΔP) و فشار اسمزی ($\Delta \pi$) به صورت رابطه (۲) تعریف می‌شود [11,2]:

$$R (\%) = \frac{A(\Delta P - \Delta \pi)}{A(\Delta P - \Delta \pi) + B} \quad (2)$$

که در آن A و B دو ثابت برای یک محلول و غشاء مشخص می‌باشند. حد R هنگامی که فشار اعمال شده به سمت بی نهایت میل می‌کند برابر یک است، یعنی بازده تصفیه برابر ۱۰۰ خواهد بود. به این ترتیب، با افزایش فشار انتظار بهبود بازده تصفیه می‌رود. در عین حال، پس از گذشتن از یک فشار مشخص و بهینه (۲۰/۳۸ بار) بازده ثابت می‌ماند. در حقیقت در فشارهای زیاد همزمان با بالا رفتن دبی حلال، دبی ماده حل شده نیز در عبور از غشاء افزایش یافته و نسبت این دو ثابت می‌ماند. از این رو، بازده تصفیه پس از گذشتن از فشار خاصی تقریباً تغییر نمی‌یابد چنانکه در شکل (۶) مشخص است به سوی یک مجانب سوق می‌یابد [11]

بازده تصفیه در این زمان برابر ۸۵ درصد است یعنی پساب خروجی دارای TOD ۷۷۰ میلی گرم در لیتر است. در این میان تغییرات pH بسته به نوع آلاینده، می‌تواند باعث افزایش [2] و یا کاهش [1] بازده گردد. ذکر این مطلب لازم است که از امتیازات این روش، تصفیه بدون مصرف هیچگونه ماده شیمیایی است چرا که در غیر این صورت، استفاده از مواد شیمیایی برای تغییر pH، باعث می‌شود که این مهم جایگاه خود را از دست بدهد.

سرانجام، برای بررسی راندمان فرایند و اثر فاکتور غلظت بر آن، TOD_1 آب تراوش برای غلظت‌های مختلف روغن در محلول اولیه و همچنین در طول زمان و با بالا رفتن فاکتور غلظت اندازه‌گیری شد. آزمایشها در فشار ۳ بار که فشار بهینه در آزمایشات قبلی بود، انجام گرفت که نتایج آن در شکل (۵) نشان داده شده است.



شکل ۵ تغییرات TOD در آب تراوش شده نسبت به فاکتور غلظت

چنانکه در شکل (۵) مشاهده می‌شود TOD مستقل از فاکتور غلظت است و مقدار آن به درصد روغن بستگی دارد. با توجه به اینکه محلولهای ۱، ۲، ۳، ۴ درصد حجمی روغن دارای TOD_0 به ترتیب، ۲۱/۷۵، ۴۳/۵، ۶۵/۲۵ و ۸۷ گرم در لیتر می‌باشد راندمان فرایند در هر مورد بیشتر از ۹۰ درصد می‌باشد. در فرآیند اسمز معکوس، در اولین مرحله از امولسیون ۵ درصد وزنی که قبل از شکست امولسیون دارای TOD ۱۲۵ گرم در لیتر است، استفاده شد و فاز آبدار جدا گردید [12]. TOD فاز آبی برابر ۵/۱۳ گرم در لیتر می‌باشد که با توجه به آلودگی

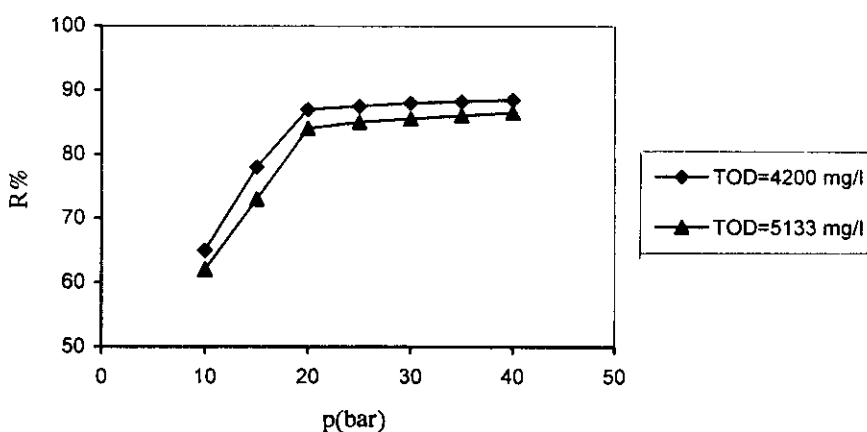
یاد شده بر روی فاز آبدار ناشی از شکست محلول روغن ۴ درصد وزنی که دارای $TOD_i = 4200$ میلی گرم در لیتر است، انجام شد. نتایج آزمایشها در شکل‌های (۶) و (۷) ارائه گردیده است. به طور کلی، در یک فشار مشخص برای فاضلاب با آلودگی کمتر به دلیل کم شدن فشار اسمزی، درصد تصفیه و دبی تراوش بیشتر می‌شود. این عامل باعث افزایش فشار مؤثر ($\Delta P - \Delta \pi$) می‌شود که با بازده تصفیه و دبی فاضلاب تصفیه شده رابطه مستقیم

دبی حلال (J) در عبور از غشاء رابطه مستقیم با فشار اعمال شده دارد، رابطه (۳) [11]:

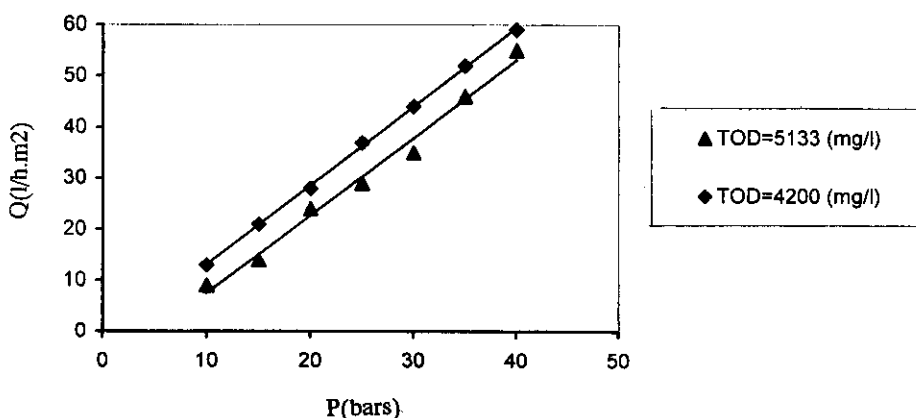
$$J = A (\Delta P - \Delta \pi) \quad (3)$$

بالا رفتن فشار باعث افزایش دبی تراوش می‌شود که در نمودار یاد شده کاملاً مشخص است. فشار بهینه را می‌توان با توجه به بازده تصفیه ۲۰/۳۸ بار انتخاب نمود.

برای بررسی اثر غلظت مواد حل شده، آزمایشهای



شکل ۶ اثر تغییر فشار بر بازده تصفیه برای دو فاضلاب مختلف



شکل ۷ اثر تغییرات فشار بر دبی تراوش برای دو فاضلاب مختلف

$$(TOD_i = 5133 \text{ mg/l}, TOD_i = 4200 \text{ mg/l})$$

پردازش فاز آبدار به روش اسمز معکوس دارای بازدهی بیشتر از ۸۵ درصد برای روغن ۵ درصد، و ۸۸ درصد برای روغن ۴ درصد است. آزمایشهای انجام شده در مدل با جریان برگشتی کامل نشان داد که تغییرات فشار نسبت مستقیم با دبی تراوش و بازده تصفیه دارد که برای فاضلاب خام با آلودگی کمتر این دو پارامتر در فشار ثابت بیشتر خواهند بود. با وجود بالا بودن بازده تصفیه، همانند روش قبل پساب تولیدی دارای استانداردهای لازم نیست و احتیاج به سلول دیگری است که باید به صورت سری در سیستم قرار گیرد.

در پایان توجه به این مطلب ضروری است که پردازشهای بیولوژیکی معمولاً ارزانتر از فرآیندهای فیزیکوشیمیایی تمام می‌شوند. البته این موضوع زمانی قابل توجه است که فاضلاب مورد پردازش قابلیت تصفیه بیولوژیکی را داشته باشد. بنابراین، بررسی امکان تصفیه بیولوژیکی این نوع فاضلاب می‌تواند ادامه‌ای بر مطالعات حاضر باشد.

دارد. بازده این نوع تصفیه ۸۵ درصد برای روغن ۵ درصد و ۸۸ درصد برای روغن ۴ درصد است.

نتیجه‌گیری

مطالعات حاضر نشان داد که روش غشائی اولترافیلتراسیون برای پردازش مستقیم محلول روغن برش و روش غشائی اسمز معکوس برای پردازش فاز آبدار ناشی از شکست امولسیون آب - روغن می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. در روش اولترافیلتراسیون، گرفتگی غشاء به صورت لایه پلاریزاسیون و لایه ژل در اثر بالا رفتن درصد روغن و حالت کلوئیدی محلول، خود را نشان می‌دهند. اثر لایه پلاریزاسیون و ژل تولید شده، بستگی به فشار و غلظت روغن در نزدیکی غشاء دارد. بازده این نوع تصفیه بیش از ۹۰ درصد می‌باشد ولی با وجود این به دلیل بالا بودن آلودگی محلول اولیه، پساب تولیدی دارای استانداردهای لازم نیست و احتیاج به سلول دیگری است که به صورت سری در سیستم قرار گیرد.

مراجع

1. Lacey, R., Loeb, S., "Industrial Processing with Membrane", Wiley & Sons, (1971).
2. Marinas, B. J. "Reverse osmosis technology for wastewater reuse", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 24, No. 9, pp. 215-229, (1991).
3. Cartwright, P. S., "Industrial wastewater treatment with membranes" *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 25, No. 7-8, pp. 1565-1571, (1992).
4. Winfield, B. A., "The treatment of sewage effluents by reverse osmosis", *Water Reserch*, Vol. 13, pp. 561-564, (1979).
5. Buckley, C. A., Kerr, C. A., Simpson, A. E., "Small - scale tests to determine the feasibility of reverse osmosis and ultrafiltration for the treatment of industrial effluents", *Water SA*, Vol. 18, No. 1, pp. 63-68, (1992).

6. Bilstad, T., Madland, M., "Membrane separation of raw and anaerobically digested pig manure", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 25, No. 10, pp. 19-26, (1992).
7. Nazari Alavi, A., "Traitements Tertiaires d'Effluents Aqueux d'Huile de Coupe Par Or, Adsorption et Traitement Biologique", These de DEA, GPI, INSAT, Fr., (1993).
8. Blatt, W., Dravid, A., "*Solute Polarization and Cake Formation in Membrane Ultrafiltration*", Membrane Science and Technology, plenum press, pp. 47-97, (1970).
9. Mulder, M., "*Basic Principles of Membrane Technology*", Klumer Academic Publishers, (1996).
10. Smith, C. V., Gregorio, D., "*Ultrafiltration Water Treatment*", Membrane Science and Technology, Plenum Press, pp. 209 - 210, (1970).
11. Maurel, A., "Techniques de l'Ingenieur", Vol. J3, *Trasferts de Matiere*, pp. 2790-2793, (1978).
12. Zhu, S., "*Etude des Traitements Physico-Chimiques d'Epuraton des Emulsion de Coupe*", These de Doctorat, GPI, INSAT, Fr., pp. 56-97, (1990).