Treatment of Cutting Oils by Ultrafiltration Method

Nazari - Alavi, A.R., Institute of Water and Energy,
Sharif University of Technology

Abstract

The cutting oils used in different industrial processes, can form micro emulsion (O/W) with water in different proportions. The direct discharge of their effluents could cause undesirable environmental effects. Ultrafiltration is one of the membrane processes that can be envisaged for treating such effluents.

During a separation, the membrane performance can change with time, and often a typical flux - time behaviour may be observed. The flux through the membrane decreases over time. This behaviour is mainly due to concentration polarization and fouling. This paper describes the type of laboratory tests, for investigating these phenomena.

During the tests, effects of pressure and concentration factor on the flux of permeate in a batch reactor was determined. The achieved results showed that increasing the pressure up to 3 bars causes flux to increase, and above this pressure the flux is decreased.

The relationship between the flux of permeate and concentration factor showed that increasing the concentration factor up to 2 causes flux to decrease and for higher increase it remains constant. In the case of increasing concentration factor, the gel layer was observed, and this was valid for all different pressures. Finally, the comparison between the pollution (TOD) of main effluent and permeate discharge showed that the rejection of solute by this method was about 90%.

تصفیه روغن‌های برش به روش اولترافیلتراسیون

علی‌رضا نظری علوی*

چکیده

امکان تصفیه بیولوژیکی فاضلاب‌های صنعتی همواره به دلیل آلوده و سمّی بودن آنها مورد سؤال بوده و متخصصین را به سوی روش‌های نوین سوق داده است. در سال‌های اخیر فرایندهای تصفیه فاضلاب به وسیله صافی‌های غشایی مانند اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس مورد توجه خاص قرار گرفته است. هدف از تحقیقات حاضر تصفیه روغن‌های برش (آب و صابون) به روش اولترافیلتراسیون است. در این آزمایش‌ها تأثیر فشار و فاکتور غلظت بر جریان فاضلاب تصفیه شده (جریان تراوش) در راکتور ناپیوسته مشخص شد و نتایج حاصل نشان داد که اثر فشار مؤثر بر جریان تراوش بیشتر از اثر لایه پلاریزاسیون است و با بالا رفتن فشار و گذشتن از ۳ بار این اثر معکوس می‌گردد.

پس از گذشت مدتی از آزمایش، جریان تراوش، ثابت و تغییرات فشار اثری بر آن نداشته و این زمانی است که لایه ژل بر روی غشا تشکیل یافته است. با بررسی تغییرات جریان بر حسب تابعی از لگاریتم غلظت، امکان تشکیل ژل و درصد روغن در آن پیش‌بینی شد.

اندازه گیری آلودگی آب تراوش شده (TOD) و مقایسه آن با فاضلاب اولیه نشان داد که راندمان فرایند بیشتر از ۹۰ درصد است.

مقدمه

اولترافیلتراسیون می‌تواند در فرایندهای مختلف جداسازی به منظور تغلیظ یا پاک سازی مواد مورد استفاده قرار گیرد. استفاده از این سیستم غشایی در صنایع مختلف مانند داروسازی، بیوشیمی و فراورده‌های لبنی برای دسترسی به اهداف ذکر شده متداول و کاربرد آن رو به افزایش است.

امکان جداسازی مواد در ابعاد مولکولی به وسیله فرایندهای غشایی مانند اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس و تطابق آنها در هنگام اجرا در مقیاس‌های کوچک و بزرگ به ویژه در زمانی که با فاضلاب‌های صنعتی روبرو هستند، باعث شده که کارشناسان محیط زیست نسبت به این فرایندها توجهی خاص نشان دهند. در کشورهایی مانند ایران که اکثر شهرهای آن فاقد شبکه جمع آوری فاضلاب می‌باشند و با وجود تأسیس شهرک‌های صنعتی، بسیاری از کارگاه‌ها در داخل شهرها باقی مانده‌اند که آلودگی محیط زیست به دلیل دفع نامناسب فاضلاب آنها امری اجتناب‌ناپذیر است. فرایند اولترافیلتراسیون در واحد کوچک و در محل می تواند به عنوان روش مؤثری برای رفع این مشکل مطرح شود. از جمله فاضلاب‌هایی که در تمامی کارگاه‌های صنعتی به چشم می‌خورد، فاضلاب روغن برش

* عضو هیأت علمی دانشگاه صنعتی شریف - مرکز تحقیقات آب و انرژی

است. این روغن‌ها که حاوی عوامل فعال سطحی[1] هستند، می‌توانند با آب، (آب و صابون) مخلوط و تولید میکروامولسیون نمایند [۴ و ۵]. تحقیقات مختلفی برای تصفیه این نوع فاضلاب انجام شده است. روش‌هایی که مورد استفاده قرار گرفته‌اند عبارتنداز: تصفیه شیمیایی، فیزیکوشیمیایی [۱] و تصفیه به روش اسمز معکوس [۲ و ۳]. اساس پژوهش‌های انجام شده بر جداسازی روغن از آب برای کاهش آلودگی و پردازش فاز آبدار بوده است. تحقیقات حاضر کاربرد فرایند اولترافیلتراسیون در تصفیه مستقیم این فاضلاب (بدون جداسازی آب از روغن) و امکان گرفتگی[2] غشا را مورد بررسی قرار می‌دهد.

نظریه اولترافیلتراسیون

اولترافیلتراسیون به فرایند جداسازی در فاز مایع گفته می‌شود که در نتیجه نفوذ و گذر از غشای نیم تراوا بر اثر گرادیان فشار حاصل می‌شود. یک غشای نیم تراوا در حقیقت مانعی است که در برابر انتقال جرم بعضی از مواد موجود در محلول قرار می‌گیرد. این بدان معناست که بر اساس ساختار خود به بعضی از مواد در ابعاد مولکولی اجازه عبور داده و دیگر مواد را رد می‌کند. حق عبور مولکول‌ها بستگی به اندازه آنها دارد. دامنه عملکرد اولترافیلتراسیون بر اساس قطر متوسط مولکول از ۱۰ تا ۱۰۰۰ انگستروم و وزن مولکولی بیشتر از ۵۰۰ گرم بر مول است [۸ و ۹]. برای مولکول‌های کوچکتر باید از فرایند اسمز معکوس استفاده کرد. فشار اعمال شده از یک تا پنج بار توصیه می‌شود. در شکل ۱:

F: تغذیه سلول

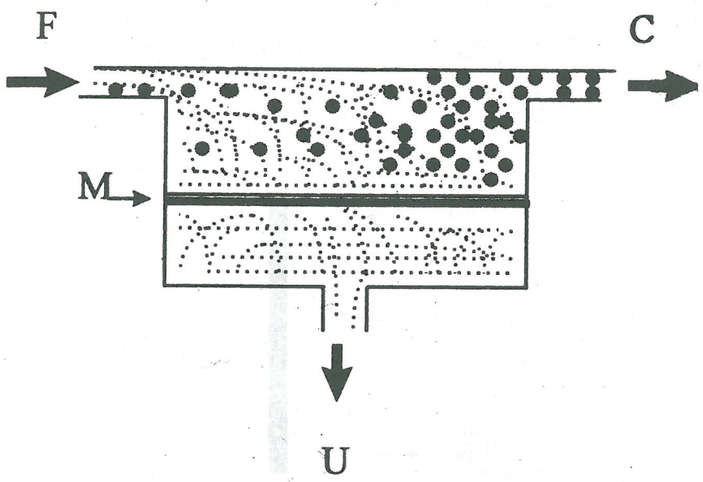
C: محلول تغلیظ شده[3]

U: حلال تغلیظ شده[4]

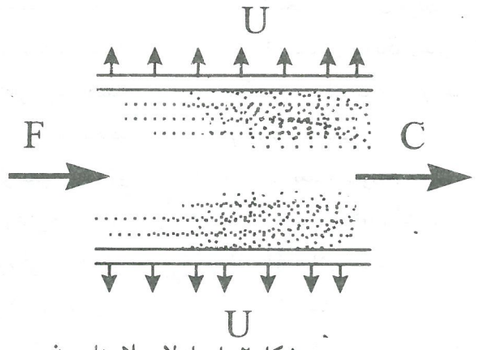
M: غشا

چنان‌که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، محلول تحت فشار، وارد سلول شده که بعضی از مولکول‌ها از غشا، تراوش و باقی‌مانده که غلیظ شده است از سیستم خارج می‌گردد. نحوهٔ انتقال جرم در عبور از غشا را توسط فرایند اولترافیلتراسیون با استفاده از پدیده موئینگی[5] توضیح می‌دهند. بر اساس این نظریه غشا را محیطی با سوراخ‌های ریز در نظر می‌گیرند که ضرایب تراوایی (نفوذپذیری)[6] و گزینش‌پذیری غشا[7] بستگی به قطر و تعداد سوراخ‌ها دارد [۸].

1- Surfactant
2- Fouling
3- Retentate
4- Permeate
5- Capillary
6- Permeability
7- Selectivity



شکل ۱- اصول کلی اولترافیلتراسیون



شکل ۲- ایجاد لایه پلاریزاسیون

توسعه این فرایند در مقیاس صنعتی معمولاً به دلیل پدیده پلاریزاسیون و تشکیل لایه ژل، محدود است. در این فرایند جداسازی در مقیاس مولکولی انجام می‌شود که باگذشت زمان امکان تجمع مولکول‌ها در سطح غشا افزایش می‌یابد (شکل ۲). در این شکل :

F: تغذیه سلول

C: محلول تغلیظ شده

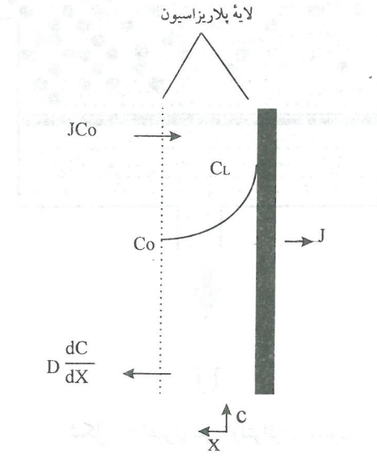
U: حلال تغلیظ شده

اگر غلظت ماده حل شده را در نزدیکی غشا C_1 و غلظت آن را در محلول اولیه C_o فرض کنیم فاکتور پلاریزاسیون به صورت فرمول (۱) تعریف می‌شود :

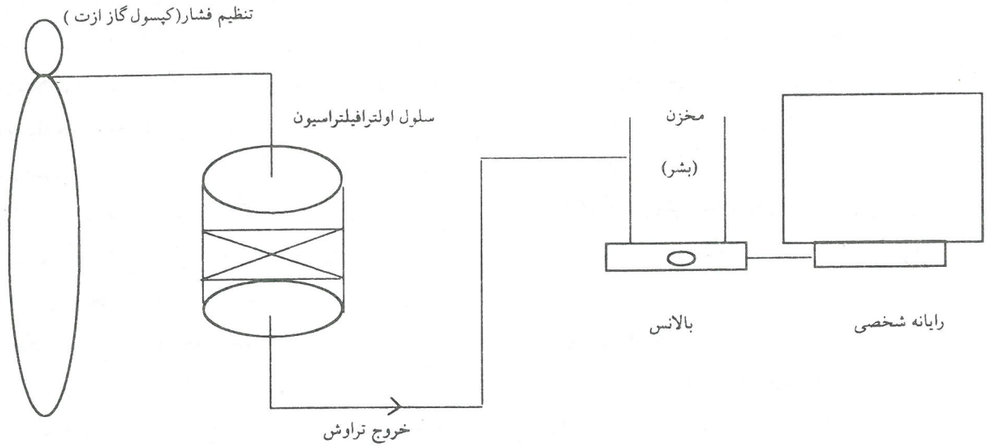
$$\gamma = \frac{C1}{C_o} \qquad (۱)$$

بزرگی این فاکتور نشان دهنده پیشرفت این پدیده در محیط کار است و نتایج حاصل از آن کاهش جریان حلال و راندمان سیستم است و در صورت بالارفتن فاکتور پلاریزاسیون و رسیدن غلظت بر روی غشا به حد خاصی (C_g)، تشکیل لایه ژل را به همراه خواهد داشت.

برای پیش‌بینی جریان حلال در صورت وجود لایه پلاریزاسیون، مدل ساده‌ای پیشنهاد شده است [۸ و ۱۲]. بر اساس این مدل افزایش غلظت ماده حل شده در نزدیکی غشا تا رسیدن به تعادلی خاص ادامه یافته و پس از آن ثابت می‌ماند. این تعادل زمانی ایجاد می‌شود که جریان ماده حل شده در گذر از غشا که بر اثر گرادیان فشار حاصل می‌شود (JC)، برابر جریان ماده حل شده باشد که در مسیر مخالف بر اثر گرادیان غلظت در لایه پلاریزاسیون ($D \frac{dC}{dX}$)، به طرف محلول اولیه حرکت می‌کند (شکل ۳).



شکل ۳- پروفیل غلظت در لایه پلاریزاسیون



(مدل بدون جریان برگشتی)

شکل ۴- شمای پایلوت اولترافیلتراسیون

رابطه (۲) مدل ریاضی این تعادل را تعریف می‌کند [۸ و ۹].

$$JC - D \frac{dC}{dX} = O \qquad (۲)$$

J: جریان حلال

C: غلظت ماده حل شده در لایه پلاریزاسیون

D: ضریب نفوذ ماده حل شده

X: فاصله تا غشا

انتگرال این معادله زمانی امکان‌پذیر است که ضریب نفوذ D در تمامی نقاط لایه پلاریزاسیون که دارای ضخامت δ است، ثابت باشد که با این فرض انتگرال رابطه (۲) به صورت زیر خواهد بود :

$$J = \frac{D}{\delta} Ln \frac{C1}{C_o} = K_o Ln \frac{C1}{C_o} \qquad (۳)$$

C_o: غلظت ماده حل شده در محلول

C_1: غلظت ماده حل شده در لایه پلاریزاسیون

K_o: ضریب انتقال جرم ($\frac{D}{\delta}$)

زمانی که غلظت در نزدیکی غشا به حدی خاص (C_g) می‌رسد جریان تراوش، مستقل از فشار و ثابت خواهد بود. در این حالت می‌توان رابطه (۳) را به صورت زیر نوشت:

$$J = K_o Ln \frac{Cg}{C_o} \qquad (۴)$$

طبیعت محلول مورد پردازش، سطح غشا و خواص آن، هرگونه اثر فیزیکوشیمیایی مانند پیوند یونی و هیدروژنی بین ماده حل شده و غشا، از عواملی هستند که در پدید آمدن ژل بر روی غشا اثر می‌گذارند.

مواد و روشها

شکل ۴ شمای پایلوت مورد استفاده را نشان می‌دهد. پایلوت اولترافیلتراسیون شامل: سلول اولترافیلتراسیون از نوع AMICON، کپسول گاز ازت برای تغییر و کنترل فشار در سلول اولترافیلتراسیون، مخزن ذخیره برای دبی تراوش[1]، بالانس و رایانه شخصی می‌باشد. حجم سلول، $400 cm^3$ و مجهز به غشا از نوع پلی‌اکریلونیتریل ساخت کارخانه رن پولنس فرانسه[2] می‌باشد.

سلول برای تحقیقات آزمایشگاهی طراحی و به صورت

1- Permeate

2- RHONE POULENC France

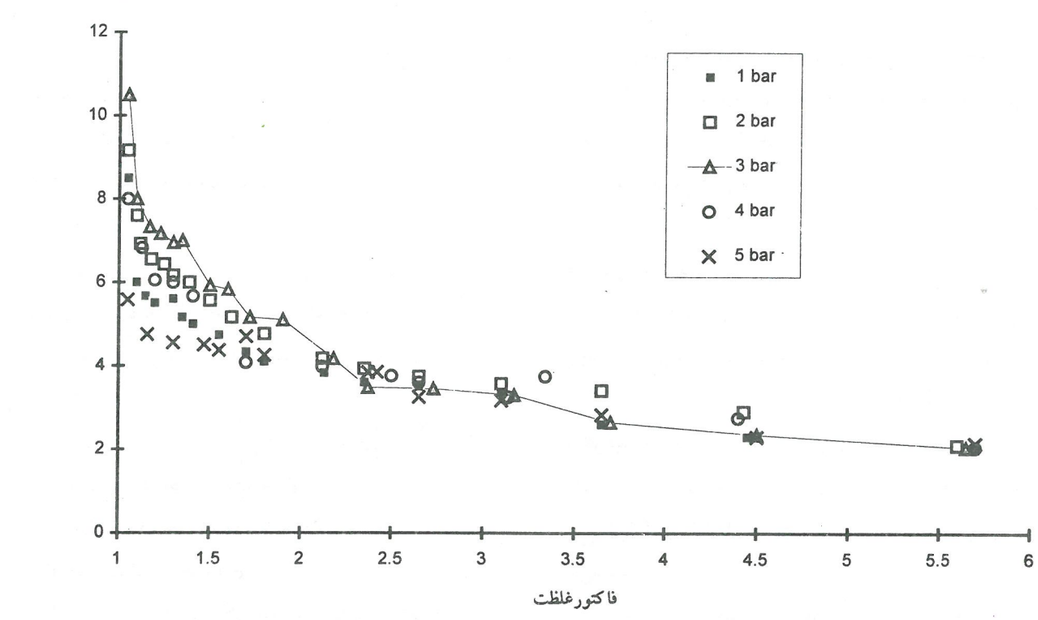
راکتور ناپیوسته مورد استفاده قرار می‌گیرد. سطح مؤثر غشا $41/8cm^2$ است و برای کاهش احتمال گرفتگی غشا و ایجاد جریان متلاطم از منیت که در داخل سلول قرار گرفته و سرعت آن به وسیله همزن مغناطیسی کنترل می‌شود استفاده شده است. سرعت همزن در ۳۰۰دور در دقیقه ثابت می‌شود تا از به وجود آمدن گرداب[1] در داخل سلول جلوگیری شود. روغن ساخت کارخانه الف[2] و از نوع سارفل آ[3] می‌باشد. حدود ۸۰درصد آن روغن معدنی و حدود ۲۰درصد آن مواد فعال سطحی[4] و مواد فعال کمکی[5] می‌باشد. pH محلول همراه با آب، ۷ است.

در صورت گرفتگی غشا، ژل تولید شده از آن جدا و درصد آب آن به وسیله آب‌سنج بک‌من[6] اندازه گیری شده است. آب تراوش شده وارد مخزن جمع آوری می‌شود. مخزن بر روی بالانسی که به یک رایانه شخصی متصل است قرار دارد که بدین وسیله بررسی تغییرات دبی جریان نسبت به فاکتور غلظت امکان‌پذیر می‌باشد. نرم افزار موجود در هر ۱۰ ثانیه یک بار مقدار دبی تراوش راکه به وسیله بالانس اندازه گیری می‌شود، ثبت و باکاهش حجم آب تراوش شده نسبت به درصد حجمی در زمان راه‌اندازی پایلوت، قادر است که فاکتور غلظت را محاسبه نماید که تعدادی از این محاسبات (۱۷ نقطه) به صورت تصادفی انتخاب و در نمودار ۱ ارائه شده است. برای بررسی بازده تصفیه، به دلخواه در فاکتورهای غلظت مختلف، از دبی تراوش قبل از رسیدن به مخزن ذخیره، نمونه‌برداری و TOD_i محلول اولیه (فاضلاب ۱٪، ۲٪، ۳٪ و ۴٪ حجمی روغن) و TOD_o آب تراوش شده به وسیله TOD سنج یونی اندازه گیری و درصد تصفیه محاسبه گردیده است.

نتایج و بحث

فرایند اولترافیلتراسیون که با هدف غلیظ سازی و جداسازی حلال مورد استفاده قرار می‌گیرد دارای دو مشکل اساسی است. اول مسئله لایه پلاریزاسیون که تأثیر منفی بر دبی تراوش دارد و مشکل دوم تشکیل ژل بر روی غشاکه می‌تواند به صورت جذب غیر قابل برگشت،[7] ظاهر و باعث کاهش

1- Vortex
2- ELF
3- SAREFL. A
4- Surfactant
5- Co - Surfactant
6- Beckman
7- Irreversible



نمودار ۱ - تغییرات جریان تراوش شده نسبت به فاکتور غلظت

سطح مؤثر غشا گردد. برای بررسی این دو موضوع در اولین مرحله، از امولسیون پنج درصد حجمی استفاده و اثرات تغییرات فشار و فاکتور غلظت بر جریان آب تراوش شده مورد بررسی قرار گرفت (نمودار ۱).

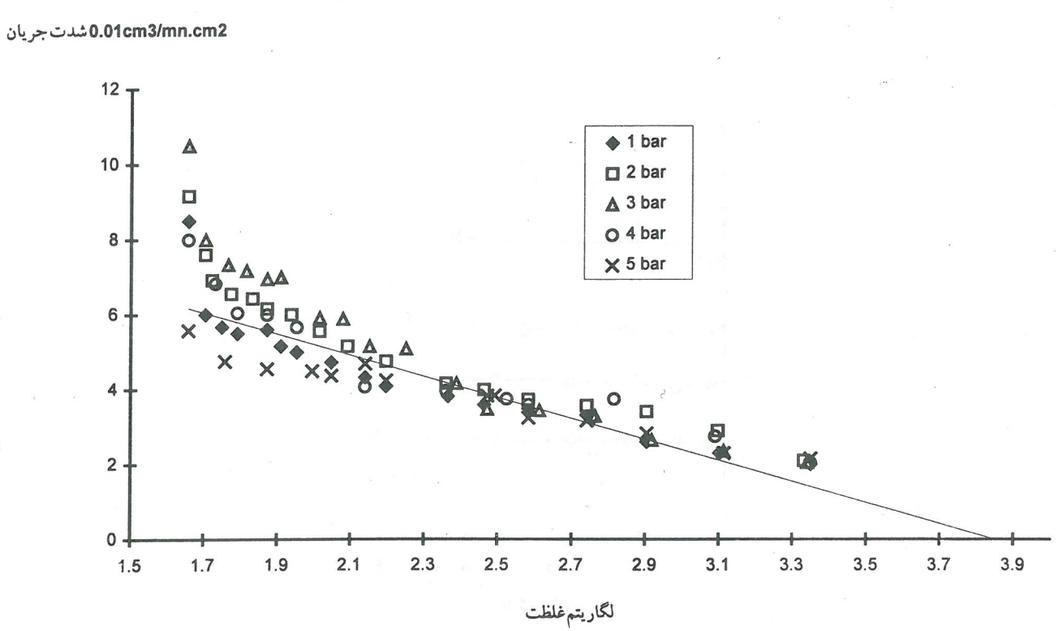
در آغاز آزمایش، تغییر فشار باعث تغییر جریان تراوش می‌شود. برای فشارهای پایین، از ۱ بار تا ۳ بار با بالارفتن فشار، جریان نیز افزایش می‌یابد و برعکس باگذشتن از ۳ بار، افزایش فشار باعث کاهش جریان تراوش می‌شود.

این نتایج نشان می‌دهد که تا زمانی که فاکتور غلظت تغییر چندانی نکرده است (حدود ۲) اثر فشار بر جریان تراوش بیشتر از اثر لایه پلاریزاسیون می‌باشد. این حالت مهم برای فشارهای کمتر از ۳ بار امکان‌پذیر است ولی در فشارهای بیشتر این لایه پلاریزاسیون است که اثری بیشتر از فشار اعمال شده دارد و در این مرحله، تشکیل ژل بر روی غشا آغاز می‌شود.

چنان که در نمودار ۱ مشخص است پس از مدتی جریان تراوش تقریباً ثابت بوده و تغییرات فشار، اثری بر آن ندارد. در این دامنه، مقاومت لایه پلاریزاسیون بیشتر از مقاومت غشا بوده و احتمالاً ژل بر روی غشا به وجود آمده است. خارج کردن غشا و مشاهده آن این فرضیه را تأیید می‌کند.

نمودار ۲ تغییرات جریان تراوش را در برابر تابعی از لگاریتم غلظت متوسط روغن در داخل سلول برای فشارهای مختلف نشان می‌دهد (روابط ۳ و ۴). با بررسی رابطه (۴) می‌توان پیش‌بینی کرد که بعد از تشکیل ژل، بالا رفتن ($Ln(C_o)$) باعث کاهش دبی تراوش به صورت خطی خواهد شد. این پیش‌بینی در بخشی از نمودار ۲ که به صورت خطی می‌باشد قابل رویت است. در این دامنه، ژل به طور کامل بر روی غشا تشکیل شده است.

برای غلظت‌های کمتر، نمودار ۲ خطی نیست. در این دامنه، غلظت روغن در جوار غشا، هنوز هم به غلظت لازم (C_g) برای تشکیل ژل نرسیده است و تغییرات جریان تراوش طبق رابطه (۳) خواهد بود. با استفاده از این نمودار می‌توان غلظت روغن در ژل تشکیل یافته را هنگامی که جریان تراوش به صفر می‌رسد، پیش‌بینی نمود. غلظت روغن بر اساس این روش حدود ۴۴درصد می‌باشد.



نمودار ۲ - تغییرات جریان تراوش نسبت به لگاریتم غلظت (درصد حجمی)

مقایسه این روش با اندازه گیری مستقیم مقدار آب و روغن (جدول ۱) در ژل به وجود آمده نشان می‌دهد که مدل انتخابی، قدرت پیش‌بینی مسائل گرفتگی غشا، که در مقیاس صنعتی بسیار مهم است را دارد.

جدول ۱ - درصد روغن در ژل

غلظت روغن در محلول برحسب درصد حجمی	فشار برحسب بار	غلظت روغن در ژل برحسب درصد حجمی
۵	۲	۴۰/۵
۵	۳	۳۷/۵
۵	۴	۳۹

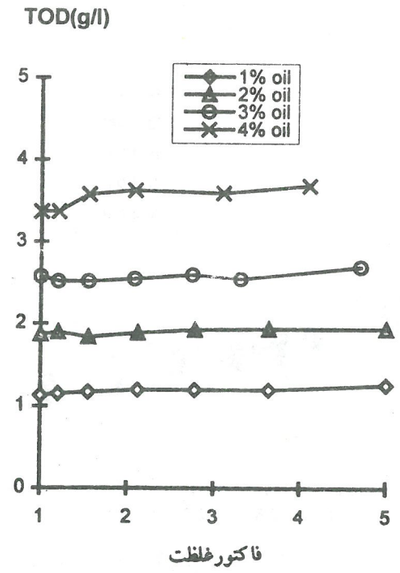
نهایتاً برای بررسی راندمان فرایند و اثر فاکتور غلظت بر آن، TOD_i آب تراوش، برای غلظت‌های مختلف روغن در محلول اولیه و هم‌چنین در طول زمان و بالارفتن فاکتور غلظت‌اندازه گیری شد. آزمایش‌ها در فشار ۳بار که فشار بهینه در آزمایش‌های قبلی بود، انجام و نتایج آن در نمودار ۳ نشان داده شده است.

چنان که در نمودار ۳ مشاهده می‌شود TOD مستقل از فاکتور غلظت است و مقدار آن بستگی به درصد روغن دارد. با توجه به این که محلول‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ درصد حجمی روغن دارای TOD_o به ترتیب ۲۱/۷۵، ۴۳/۵، ۶۵/۲۵ و ۸۷ گرم در لیتر می‌باشد، راندمان فرایند در هر مورد بیشتر از ۹۰درصد می‌باشد.

نتیجه گیری

مطالعات حاضر نشان داد که روش اولترافیلتراسیون می‌تواند به عنوان روشی مؤثر در تصفیه فاضلاب روغن‌های برش، مورد توجه قرار گیرد. گرفتگی غشا به صورت لایه پلاریزاسیون و لایه ژل و در اثر بالارفتن درصد روغن و حالت کلوئیدی محلول، خود را نشان می‌دهد. اثر لایه پلاریزاسیون و ژل تولید شده، بستگی به فشار وارده و غلظت روغن در نزدیکی غشا دارد.

بازده این نوع تصفیه بیشتر از ۹۰درصد می‌باشد ولی با این وجود به دلیل بالابودن آلودگی محلول اولیه، پساب تولیدی دارای استانداردهای لازم نیست و احتیاج به سلول دیگری است که به صورت سری در سیستم قرار می‌گیرد.



نمودار ۳- تغییرات TOD در آب تراوش شده نسبت به فاکتور غلظت

منابع و مراجع

۱- نظری علوی، ع. ۱۳۷۶، پیش تصفیه فاضلاب ناشی از کاربرد روغن برش در صنعت به روش شیمیایی و جذب سطحی، سومین همایش بررسی مشکلات مبتلا به صنعت آب و فاضلاب کشور، اصفهان.

۲- نظری علوی، ع. و هاشمیان، ج. ۱۳۷۶، تصفیه فاضلاب روغن های امولسیون پذیر به روش اسمز معکوس، سمینار کشوری حفاظت از منابع آب آشامیدنی، تهران.

۳- نظری علوی، ع. ۱۳۷۷، تصفیه فاز آبدار روغن های محلول به روش اسمز معکوس، مجله آب و فاضلاب، شماره ۲۵، صفحات ۴۹-۴۵.

4- Evans, D. F., and Mitchell, D., (1980). " *Oil, Water and Surfactant* ", J. Phys. Chem., 90: 2817-2825.

5- Fletcher, P., (1980). " *The Partitioning of Solutes Between Water - in Oil Microemulsion and Coagulate Aqueous Phases* ", J. Chem. Soc., Faraday Trans., 82.

6- Buckley, C., (1992). " *Small - Scale Tests to Determine the Feasibility of Reverse Osmosis and Ultrafiltration for the Treatment of Industrial Effluents* ", Water SA, 18 (1): 63-67.

7- Smith, C.V., and Gregorio, D., (1970). " *Ultrafiltration Water Treatment* ", Membrane Science and Technology, Plenum Press, 209-210.

8- Maurel, A., (1978). " *Techniques de I' Ingenieur* ", Vol. J3, Transferts de Matiere, 2790 - 3.32795-6.

9- Mulder, M., (1996). " *Basic Principles of Membrane Technology*", Kluwer Academic Publishers.

10- Michaels, A.S., (1968)." *Progress in Separation and Purification*", Wiley & Sons, U.S.A, Vol. 1: 297-334.

11- Lacey, R., and Loebs, S. (1971). " *Industrial Processing with Membranes*", Wiley & Sons, U.S.A.

12- Blatt, W., and Dravid, A. (1970). " *Solute Polarization and Cake Formation in Membrane Ultrafiltration* ", Membrane Science and Technology, Plenum Press, 47-97.