

Chemical Treatment of Oil-Water Emulsion (O/W)

Nazari-Alavi, A.R.

Lecturer of Institute of Water and Energy, Sharif University of Technology

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 COD and BOD). Their effluents could cause undesirable environmental effects. The oil forms the microemulsion (O/W) with water in different proportions. This is made possible by the aid of surfactants. Inversely, the addition of electrolyts cause the breakage of microemulsion. In this case, it is possible to separate aqueous phase from organic phase. This separation can decrease 98% of COD and BOD. The adaptability of this process to large and small scale applications should be very interesting for countries such as Iran where is in lack of sewage system, and industrial companies are usually situated in the urban areas.

This paper describe the type of laboratory tests for the treatment of these effluents. During the test, effects of different electrolyts (HCl, H₂SO₄, NaCl, MgSO₄. 7(H₂O), FeCL₃, Al₂(SO₄)₃. 18(H₂O) and their concentrations on breakage of microemulsion, was determined. The achieved results showed that mechanisms responsible for destabilization of colloids depend to the valence of the ions having a charge opposite to that of the colloid and separation of these phases (Oil-Water) can reduce the pollution about 98%.

تصفیه شیمیایی فاضلاب ناشی از کاربرد امولسیون روغن-آب

در صنعت

(دریافت: ۸۰/۶/۱۰ پذیرش: ۸۰/۸/۲۸)

علیرضا نظری علوی*

چکیده

روغن‌های برش برای کم کردن اصطکاک، خنک کردن، جلوگیری از خوردگی و موارد دیگر در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند. این روغن‌ها با نسبت‌های مختلف با آب مخلوط و تولید امولسیون می‌نمایند. شکست امولسیون به وسیله الکترولیت‌های مختلف مانند $1.8H_2O$ ، $Al_2(SO_4)_3$ ، $FeCl_3$ ، VH_2O ، $MgSO_4$ ، $NaCl$ ، H_2SO_4 و HCl ، جداسازی فاز آبدار از فاز آلی را امکان‌پذیر می‌سازد و فاز آبدار به دست آمده دارای آلودگی بسیار کمتری نسبت به روغن اولیه خواهد داشت.

روغن برش ۵٪ وزنی (۵٪ روغن - ۹۵٪ آب) که بیشتر در صنعت به کار می‌رود دارای آلودگی $COD=120(g/l)$ است که به عنوان فاضلاب خام مورد آزمایش قرار گرفت. در آزمایشات انجام شده مکانیزم انعقاد بررسی و مقدار بهینه هر الکترولیت برای رسیدن به کمترین آلودگی باقی‌مانده در پساب تولیدی تعیین گشت. نتایج به دست آمده نشان داد که ظرفیت هر الکترولیت و مقدار مورد نیاز آن برای شکست امولسیون نسبت عکس دارد. با وجود راندمان ۹۸٪ حاصل از این نوع تصفیه، به دلیل بالا بودن آلودگی فاضلاب خام، پساب تولیدی دارای شرایط استاندارد نبوده و برای دفع در محیط زیست احتیاج به تصفیه ثانویه می‌باشد.

مقدمه

در کشورهایی مانند ایران که اکثر شهرهای آن فاقد شبکه جمع‌آوری فاضلاب می‌باشند و با وجود تأسیس شهرک‌های صنعتی، بسیاری از کارگاه‌ها در داخل شهرها باقی مانده‌اند، روش‌های ساده و کم هزینه تصفیه شیمیایی می‌تواند به عنوان راهکاری مناسب برای رفع این معضل مطرح شود.

مسئله تصفیه فاضلاب صنعتی امولسیون‌های روغن-آب مورد توجه بسیاری از صنایع مانند صنایع فلزی و کارگاه‌های مکانیکی می‌باشد. روغن استفاده شده در این امولسیون که به روغن برش یا آب و صابون معروف است، روغنی معدنی است که شامل مواد مختلفی مانند عوامل فعال سطحی^۱، باکتری‌سید، عامل مقاوم در مقابل فشار، ضد خوردگی و غیره می‌باشد. این مجموعه

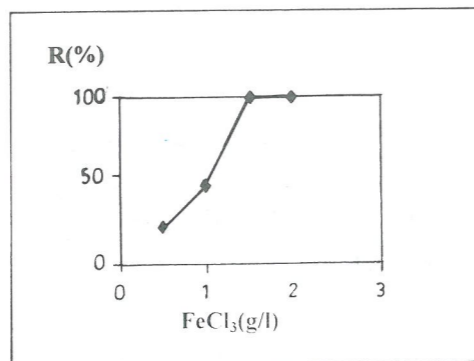
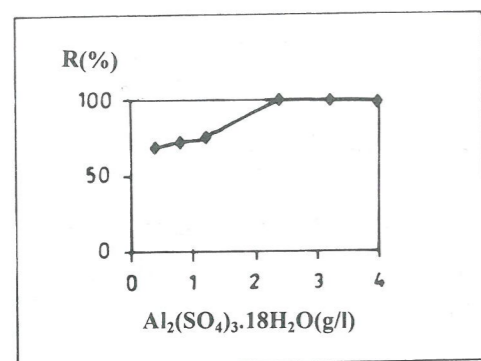
در نسبت‌های مختلف با آب، معمولاً از ۱ تا ۱۰ درصد روغن برای ۹۰ تا ۹۹ درصد آب، مخلوط و در صنعت استفاده می‌شود. اهداف اصلی کاربرد آن چرب کردن، کم کردن اصطکاک، خنک کردن، جلوگیری از خوردگی و خارج کردن مواد زائد از محیط کار است. این امولسیون در حقیقت یک سیستم دیفازیک است که از یک فاز پراکنده به صورت قطرات خیلی ریز در داخل مایع دیگری به نام فاز دربرگیرنده تشکیل شده است. چون فاز در برگیرنده آب است امولسیون از نوع مستقیم (O/W) می‌باشد. به دلیل آمفیپاتیک بودن، عوامل فعال سطحی تمایل دارند در سطح بین دو فاز آبدار و آلی قرار گیرند (شکل ۱).

ذرات تشکیل شده دارای بار الکتریکی شده و یک نوع پایداری الکترواستاتیک در بین آن‌ها به وجود می‌آید [۱]. معمولاً عامل فعال سطحی از نوع آنیونیک بوده و بار ذرات منفی است. جداسازی فاز آلی (روغن) از فاز

^۱ Surfactants

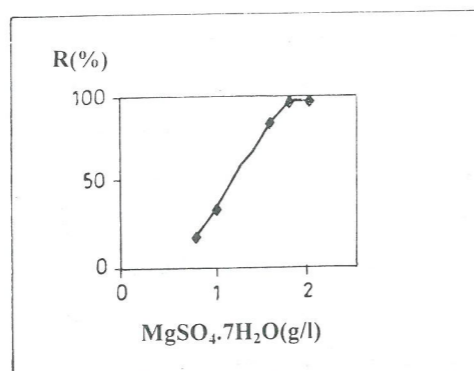
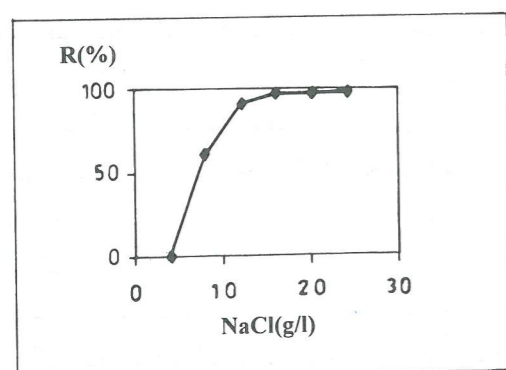
* عضو هیأت علمی دانشگاه صنعتی شریف- مرکز تحقیقات آب و انرژی

نمودارهای ۱ تا ۶- تغییرات راندمان تصفیه (%) بر حسب مقدار الکترولیت (g/l).



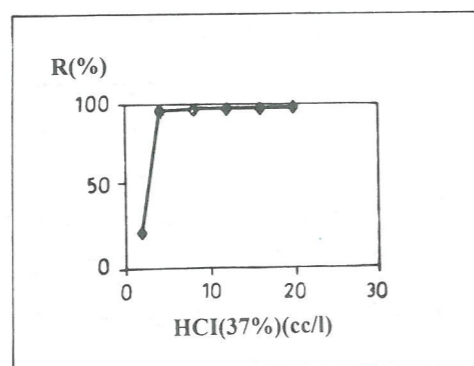
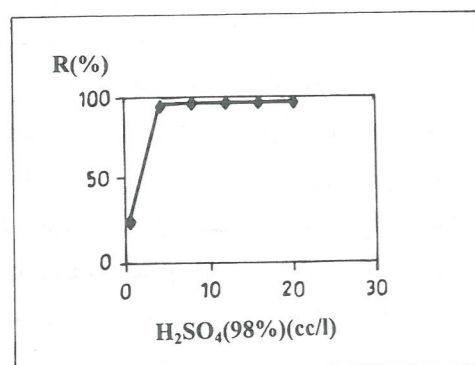
نمودار ۲- راندمان بر حسب مقدار آلوم.

نمودار ۱- راندمان بر حسب مقدار کلورفریک.



نمودار ۴- راندمان بر حسب مقدار سدیم کلراید.

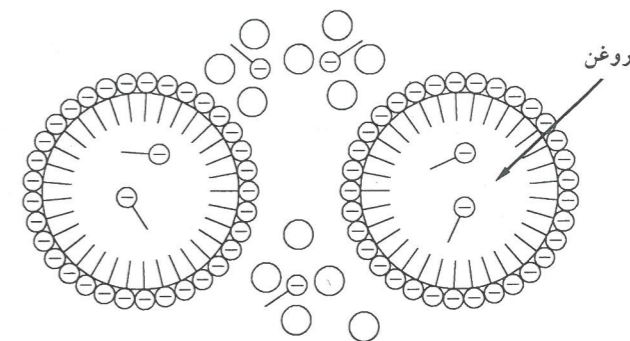
نمودار ۳- راندمان بر حسب مقدار سولفات منیزیم.



نمودار ۶- راندمان بر حسب مقدار اسید سولفوریک.

نمودار ۵- راندمان بر حسب مقدار اسید کلریدریک.

مولکول آب ○
عامل فعال سطحی ⊖



شکل ۱- سیستم تعادلی امولسیون روغن-آب عامل سطحی فعال.

بر اساس رابطه زیر محاسبه و نمودار آن بر حسب گرم در لیتر الکترولیت رسم گردید.

$$R\% = \frac{COD_i - COD_f}{COD_i} \times 100 \quad (1)$$

R% : راندمان

COD : COD_i روغن برش قبل از شکستن امولسیون

COD : COD_f فاز آبدار

COD نمونه‌ها به روش تقطیر برگشتی (راکتور HACH) و pH به وسیله pH-Meter E516 Titriskop اندازه‌گیری شد. به همین روش الکترولیت‌های دیگر نیز مورد آزمایش قرار گرفتند.

نتایج و بحث

آلودگی روغن برش (۵٪ وزنی) تهیه شده در آزمایشگاه بر حسب (g/l) COD = ۱۲۰ بوده که به عنوان آلودگی فاضلاب خام محسوب شده و درصد تصفیه بر اساس این مقدار محاسبه گردیده است. نمودارهای ۱ تا ۶ تغییرات درصد تصفیه بر حسب گرم در لیتر الکترولیت‌های مختلف و جدول ۱، pH و COD پساب (فاز آبدار) را نشان می‌دهد.

چنان که در شکل ۲ نشان داده شده است در محیط امولسیون دو سیستم تعادلی وجود دارد. یک تعادل بین عوامل فعال سطحی فاز آبدار و عوامل فعال سطحی موجود در سطح بین دو فاز و تعادل دوم بین عوامل فعال سطحی در سطح فی‌مابین و عوامل فعال سطحی موجود در فاز آلی [۲۱].

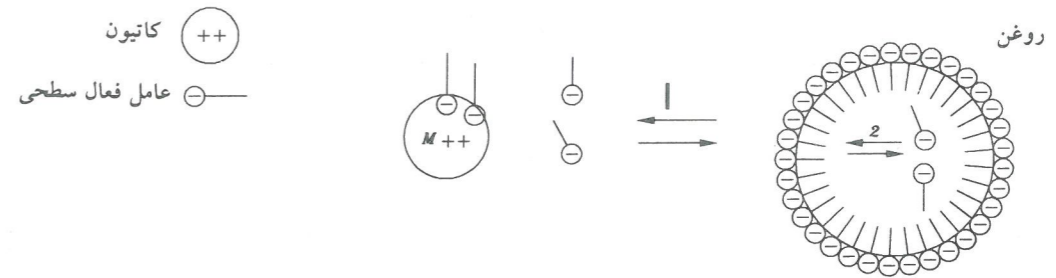
زمانی که الکترولیت به امولسیون اضافه می‌گردد حلالیت این ماده در فاز آبدار کم و در نتیجه تعادل به

آبدار (آب) می‌تواند تا حدود بسیار زیادی از درجه آلودگی این فاضلاب کم کند. در این مقاله نتایج آزمایشات انجام شده برای شکستن سد انرژی الکتریکی توسط یون‌هایی با بار مخالف [۲] و در نهایت انعقاد فاز آلی و جداسازی آن از فاز آبدار مورد بررسی قرار گرفته است.

روش تحقیق

برای انجام آزمایشات فاضلاب روغن‌های برش کارگاه‌های مرکزی دانشگاه صنعتی شریف و صنایع نصر وابسته به ارتش مورد بررسی قرار گرفت. چنان که مشاهده شد هنگامی که روغن برش مقداری از خواص خود را از دست می‌دهد و معمولاً باید تعویض گردد از طرف کاربران با اضافه کردن مقداری روغن به امولسیون موجود دوباره مورد مصرف قرار می‌گیرد که در این صورت مقدار روغن موجود در امولسیون تغییر یافته و درصد آن قابل برآورد نخواهد بود. لذا روغن برش ۵٪ وزنی که بیشترین مصرف را در صنعت دارد در آزمایشگاه تهیه و آزمایشات بر روی آن انجام گرفت. در اولین قدم آلودگی روغن برش تهیه شده بر حسب COD اندازه‌گیری شد.

در مرحله بعد در دکانتورهای نیم لیتری و در هر یک مقدار ۲۵۰ ml از روغن تهیه شده و مقدار مشخصی از نمک ۱۸H₂O . Al₂(SO₄)₃ ریخته شد. پس از اختلاط کامل به مدت دو روز به حالت سکون باقی ماند و پس از این زمان مانند pH و COD فاز آبدار هر یک از نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. معمولاً انعقاد حداکثر پس از یک ساعت حاصل می‌گردد ولی برای اطمینان کامل از جداسازی دو فاز این زمان انتخاب گردید. راندمان تصفیه



شکل ۲- سیستم تعادلی جذب عامل سطحی فعال توسط یون فلزی.

جدول ۱- pH و COD باقی مانده در پساب تولیدی برای مقدار الکترولیت مصرف شده.

الکترولیت	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$FeCl_3$	NaCl	H_2SO_4 (۹۸٪)	HCl (۳۷٪)
مقدار	۲/۴ (g/l)	۱/۸ (g/l)	۱/۵ (g/l)	۱۶ (g/l)	۱ (cc/l)	۱ (cc/l)
pH	۳/۸	۶/۹	۲/۸	۷/۱	۱/۸	۱/۸
COD (g/l)	۲	۴	۳	۱/۹	۴	۴

$Al_8(OH)_4^{4+}$ و آهن به صورت $Fe(OH)^{2+}$ ، $Fe(OH)_4^{4+}$ می باشند که در آب قابل حل هستند.

اکنون با توجه به داده های ذکر شده به بررسی مدل های مختلف انعقاد و تطابق آن ها با نتایج آزمایشات می پردازیم. در مکانیسم متراکم شدن لایه دوپل الکتریکی^۱ با افزایش الکترولیت به سیستم، لایه نفوذی تدریجاً متراکم می شود و تا زمانی که ضخامت این لایه به حدی برسد که نیروهای جاذبه و اندروالسی بتوانند بر نیروهای دافعه الکترواستاتیکی غلبه کنند، ذرات کلوئیدی پایدار خواهند بود. وقتی غلظت الکترولیت در محیط به مقدار کافی برسد، پدیده شکست و انعقاد روغن به سرعت رخ می دهد. در حالی که آنچه از نمودارهای ۱ و ۲ استنباط می شود این است که در این دو سیستم شکست امولسیون از مقادیر کم الکترولیت شروع و نهایتاً با افزایش غلظت الکترولیت در محیط پدیده شکست تکمیل می شود که این امر با پدیده تراکم لایه دوپل الکتریکی مغایرت دارد. از طرف دیگر در مورد انعقاد جارویی^۲ تشکیل رسوب مواد منعقد کننده عامل اصلی ته نشینی ذرات کلوئیدی و نتیجتاً شکست امولسیون می باشد. در حالی که در مورد آلوم و کلوروفریک، pH محیط به گونه ای است که کمپلکس های تشکیل شده اکثراً در آب قابل حل می باشند و از طرفی شکست

^۱ Double Layer Compression

^۲ Sweep

سمت جبران این اثر جابه جا می گردد. این جابه جایی حرکت عوامل فعال سطحی مستقر بر سطح بین دو فاز به سمت فاز آبدار خود را نشان می دهد و به همین دلیل جابجایی از فاز آلی به سمت سطح بین دو فاز نیز انجام می پذیرد. حال اگر مقدار الکترولیت کافی باشد این فرایند می تواند تا استخراج کامل از محیط ادامه و در نتیجه سد الکتریکی از بین رفته و انعقاد ذرات روغن امکان پذیر گردد.

الکترولیت های تری والان آزمایش شده (آلوم و کلوروفریک) با اضافه شدن در آب به یونهای Fe^{3+} و Al^{3+} تفکیک گشته که به نوبه خود هیدراته و تشکیل کمپلکس $Al(H_2O)_6^{3+}$ و $Fe(H_2O)_6^{3+}$ را می دهند [۴]. سپس در یک سری واکنش هیدرولیز شده و پروتون آزاد می سازند [۴]. کاهش pH پساب به دلیل آزادسازی این پروتون هاست. در مسیر هیدرولیز محصولات مختلفی مانند $[Al_8(OH)_4]^{4+}$ ، $[Al(H_2O)_7(OH)_2]^+$ ، $[Al(H_2O)_5(OH)_2]^{2+}$ برای آلومینیوم و $[Fe(H_2O)_6(OH)]^{2+}$ ، $[Fe(H_2O)_5(OH)_2]^+$ ، $[Fe_7(OH)_7]^{4+}$ برای آهن پدیدار می گردند [۳و۴]. نوع غالب این کمپلکس ها وابستگی شدیدی به pH محیط و غلظت نمک خواهد داشت. با توجه به جدول ۱ و با در دست داشتن pH محیط می توان نوع غالب این کمپلکس ها را تعیین کرد [۳]. بر این اساس آلومینیوم بیشتر به صورت $Al(OH)_3^{+}$

امولسیون در غلظت های نسبتاً پائینی از این دو نمک رخ می دهد. در نتیجه شکست امولسیون با مکانیزم انعقاد جارویی نیز دور از انتظار است. اما گونه های شیمیایی محلول موجود در محیط می توانند به راحتی بر روی سطح ذرات کلوئیدی جذب شده و چون بار آن ها مخالف بار سطحی ذرات کلوئیدی است با کاهش پتانسیل سطحی موجب ناپایداری ذرات کلوئیدی شوند. بنابراین می توان گفت که الکترولیت های سه ظرفیتی آلوم و کلوروفریک علاوه بر پیوند با عامل سطحی فعال و جابه جایی سیستم تعادلی می توانند به صورت جذب سطحی و خنثی سازی بار الکتریکی^۳ نیز باعث شکست امولسیون شوند. با بررسی نمودار ۳ می توان مباحث ذکر شده در مورد الکترولیت های سه ظرفیتی را به نمک های دو ظرفیتی نیز تعمیم داد. آزمایشات انجام شده در مورد الکترولیت های منوالان نشان می دهد که اضافه نمودن آن ها به محیط به طور تدریجی باعث ناپایداری امولسیون مانند الکترولیت های تری و دی والان نمی گردند و شکست امولسیون برای مقدار مشخصی از آن به طور ناگهانی است. این پدیده با متراکم شدن لایه دوپل الکتریکی مطابقت دارد. در حقیقت وارد کردن الکترولیت به محیط باعث کاهش ضخامت لایه دوپل الکتریکی و در نتیجه نیروی دافعه ایجاد شده به وسیله کلوئید می گردد. با وارد کردن مقدار بیشتر الکترولیت نیروی جاذبه و اندروالسی اضافه و زمانی که این نیرو از نیروی دافعه بیشتر می شود آزادسازی عامل فعال سطحی و انعقاد دو ذره کلوئیدی (روغن) را به همراه خواهد داشت. چنان که آزمایشات نشان می دهد مقدار الکترولیت مورد نیاز برای شکستن امولسیون با ظرفیت آن نسبت عکس دارد.

^۳ Adsorption and Charge Neutralization

منابع و مراجع

یعنی هر چقدر ظرفیت کاتیون بیشتر باشد مقدار مصرف آن برای شکست امولسیون کمتر خواهد بود و این موضوع با قانون شولز-هاردی^۴ تطابق دارد [۳و۴]. آلودگی باقی مانده در پساب را می توان به دو قسمت آلودگی معدنی و آلی تقسیم کرد. آلودگی معدنی، حاصل کاربرد نمک ها برای شکستن امولسیون می باشد. وجود موادی مانند ضد خوردگی، عامل مقاوم در مقابل فشار و باقیمانده مواد فعال سطحی به صورت محلول نیز می توانند عامل آلودگی آلی باشند. این پساب دارای استانداردهای لازم برای دفع در محیط زیست نیست و تصفیه ثانویه لازم دارد. تصفیه ثانویه می تواند به روش های فیزیکی و شیمیایی مانند جذب سطحی به وسیله کربن فعال، اسمز معکوس و یا به روش های بیولوژیکی مانند استفاده از لاگون های بی هوازی صورت پذیرد. در همه حالات خنثی سازی و تنظیم pH لازم و در مورد روش های بیولوژیکی به دلیل وجود مقدار زیادی نمک که می تواند عامل بازدارنده محسوب شود تست بیولوژیکی پیشنهاد می گردد.

نتیجه گیری

بررسی های انجام شده نشان داد که الکترولیت ها با ظرفیت های مختلف ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ، $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ، $FeCl_3$ ، $NaCl$ ، H_2SO_4 ، HCl) قادرند امولسیون روغن برش را شکسته و جداسازی فاز آبدار از فاز آلی را امکان پذیر سازند. جداسازی روغن از آب باعث کاهش آلودگی آن، تا ۹۸٪ می گردد. با وجود بالا بودن راندمان تصفیه (۹۸٪) پساب تولیدی دارای استانداردهای لازم جهت دفع در محیط نیست و احتیاج به تصفیه ثانویه می باشد.

^۴ Schulze-Hardy Rule

- 1- Evans D.F., Mitchell D.J. (1980), " Oil Water, and Surfactant ", J. Phys. Chem., 90, 2817-2825.
- 2- Fletcher P.D. (1986), " The Partitioning of Solutes Between Water-in-Oil Microemulsions and Conjugate Aqueous Phases ", J.Chem. Soc., Faraday Trans., 82, 2651-2664.
- 3- Benfield L. D., Judkins J.F., and Wend B. L. (1982), " Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", Prentice- Hall, Inc.
- 4- Snoeyink V. L., Jenkins D. (1980), " Water Chemistry ", Wiley Inc.