پژوهش نفت شماره ۱۱۹، مهر و آبان ۱۴۰۰، صفحه ۴۰-۳۰

بررسی تأثیر منعقدکننده پلی آلومینیوم کلرید به‌همراه کمک منعقدکننده در کاهش آلاینده‌های کارخانه روغن نباتی

مهدی جهرومی[۱]، سید احمد عطائی[۱]، کریم قاسمی‌پناه*[۲] و امیر صرافی[۱]

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران

۲- پژوهشکده محیط‌زیست و بیوتکنولوژی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۳/۱۸

چکیده

روغن‌ها یکی از پیچیده‌ترین آلاینده‌ها در حوزه پساب‌ها بوده و حذف آنها معمولاً یک چالش است. این پژوهش با هدف کاهش و حذف آلاینده‌های موجود در پساب یکی از کارخانه‌های روغن نباتی به‌منظور جلوگیری از انباشت آلاینده‌های روغنی و کمک به حفاظت و سالم‌سازی محیط‌زیست تعریف شد. در این پژوهش، سعی بر آن شد تا فرآیند کاهش آلاینده‌ها با استفاده از روش انعقاد و لخته‌سازی به‌وسیله پلی آلومینیوم کلرید به‌عنوان منعقدکننده و تعدادی کمک منعقدکننده در pH، غلظت و قلیائیت‌های مختلف مورد بررسی قرار گیرد. مقدار مناسب مواد کمک منعقدکننده مصرفی در چهار سطح قلیائیت بررسی و تعیین گردید. با انجام آزمایش‌ها مشخص گردید که بهترین نتیجه مربوط به غلظت ppm ۱۰ پلی آلومینیوم کلرید در pH=۷ به‌عنوان منعقدکننده و ppm ۰/۳ کمک منعقدکننده Gfloc-C125 در قلیائیت ppm ۷۵ بوده است که باعث کاهش مقادیر کدورت، روغن، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی و کل مواد جامد معلق موجود در پساب به‌ترتیب به‌میزان ۸۹/۴٪، ۹۸/۸٪، ۶۲/۶٪ و ۹۷/۹٪ شد که با توجه به استانداردهای محیط‌زیستی جهت استفاده در آبیاری فضای سبز مناسب است.

کلمات کلیدی: پساب روغنی، منعقدکننده، کمک‌منعقدکننده، قلیائیت، پلی آلومینیوم کلرید

مقدمه

محیط‌زیست در مفهوم گسترده و جامع آن از هوا، آب و خاک تشکیل شده است که منابع لازم برای ادامه حیات موجودات کره زمین را با خود دارد. آلاینده‌های ناشی از فعالیت انسان در ورای حد پذیرش طبیعی محیطی هستند. تأثیر متقابل انسان و محیط‌زیست در مقابل حد بالای آلودگی نسبتاً دیر ظاهر شده است [۱]. رشد روزافزون صنایع باعث استفاده بیشتر از منابع آب شده است. فرآیندهای کاهش استفاده از این منابع بسیار با اهمیت است.

*مسؤول مکاتبات
آدرس الکترونیکی ghasemipanahk@ripi.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2021.3918.2783)

کارخانجات روغن نباتی یکی از صنایعی می‌باشند که مقدار زیادی آب مصرفی و همچنین، پساب دارند. این پساب در طی عملیات تولید به‌وجود می‌آید [۲]. حذف ذرات روغن از فاضلاب که به‌عنوان ترکیب پیچیده و تهدید بزرگ برای سلامت انسان و محیط‌زیست شناخته می شود، یک کانون تحقیقاتی در زمینه های تصفیه آب است. با توجه به هزینه‌های بالای تصفیه و کارآیی نامطلوب روش‌های معمول تصفیه، تصفیه فاضلاب روغنی همچنان موضوعی اساسی و ضروری است [۳]. فاضلاب‌های روغنی به‌دلیل داشتن محتوای آلی خطرناک یکی از خطرهای بزرگ محیط‌زیستی برای انسان‌ها، حیوانات و گیاهان می‌باشند که می‌تواند باعث آلودگی و از بین رفتن پوشش های گیاهی و جانوری شود که این امر ضرورت تصفیه این فاضلاب‌ها را افزایش می‌دهد [۴]. بیشتر موادی که در این گروه از آلاینده‌ها جای می گیرند، زیست تخریب‌پذیری پایینی داشته و رهایش آنها در محیط‌زیست می‌تواند آسیب های جدی را به محیط‌زیست وارد کند. روغن‌ها برحسب منابع و میزان آلودگی‌شان (محدوده اکسیژن مورد نیاز شیمیایی[1]) به‌دسته‌های مختلفی تقسیم می‌شوند و بر همین اساس فرآیندهای تصفیه‌ای مختلفی نیز برروی آنها تاثیرگذار است. خارج کردن ضایعات و آلاینده‌ها به روش‌های ایمن از محیط‌زیست انسان برای ادامه حیات، ضروری شناخته شده است. آلودگی فاضلاب روغنی عمدتاً در موارد زیر ظاهر می‌شود:

۱. تاثیر بر آب آشامیدنی و منابع زیرزمینی و به خطر انداختن منابع آبزیان
۲. تهدید سلامت انسان
۳. آلودگی جوی
۴. تاثیر بر تولید محصول
۵. ویران کردن چشم انداز طبیعی
۶. آسیب به زندگی جانوران و حیوانات [۵].

روش‌های مختلفی برای تصفیه فاضلاب‌های روغنی مانند روش‌های فیزیکی، بیولوژیکی، شیمیایی، مکانیکی و فرآیندهای غشایی وجود دارد [۶]. در هر حال بسیاری از تکنولوژی‌های مورد استفاده، انرژی بر، پیچیده و یا وقت‌گیر هستند که این موضوع ضرورت یافتن روش‌هایی با سهولت و هزینه کمتر را نشان می‌دهد [۷]. انعقاد و لخته‌سازی یکی از مهم‌ترین گام ها در طی تصفیه آب و پساب است. به‌طور سنتی، هدف اولیه در انعقاد، کاهش و یا حذف کدورت آب است. با پیدایش و کشف مواد منعقدکننده، حذف مواد آلی طبیعی به روش انعقاد در حال گسترش و در جهان پذیرفته شده است [۸]. در انعقاد و لخته‌سازی تجمع ذرات از طریق دو مکانیسم مجزا رخ می‌دهد: خنثی سازی بار و مکانیسم به هم چسبیدن ذرات. انعقاد و لخته‌سازی یک تکنولوژی قوی به لحاظ سازگاری است که می‌تواند روغن موجود در پساب را حذف کند. با این حال به‌دلیل پیچیدگی ترکیب فاضلاب روغنی، منعقدکننده خاصی را نمی‌توان برای تصفیه از قبل پیش بینی کرد و باید آزمایش‌های بسیاری برای انتخاب نوع منعقدکننده صورت پذیرد [۵]. انواع منعقدکننده‌ها عبارتند از:

۱. منعقدکننده‌های غیرآلی
۲. منعقدکننده‌های آلی
۳. منعقدکننده‌های طبیعی
۴. منعقدکننده‌های زیستی

در فرآیند انعقاد و لخته‌سازی، عوامل مختلفی تاثیرگذار می‌باشند که برخی از مهم‌ترین عوامل آن عبارتند از:

- غلظت
- pH
- قلیائیت
- دما
- پتانسیل زتا [۹].

در کارخانه روغن نباتی مورد تحقیق، از آهک برای کاهش مواد آلاینده استفاده می‌شود که نتیجه آن تولید لجن آهکی زیاد است.

1. Chemical Oxygen Demand (COD)

پژوهش نفت شماره ۱۱۹، مهر و آبان ۱۴۰۰، صفحه ۴۰-۳۰

این در حالی است که عملکرد آن در کاهش آلاینده‌ها مناسب است. هدف این پژوهش کاهش مواد آلاینده پساب با استفاده از مواد منعقدکننده و کمک منعقدکننده بجای آهک مصرفی در کارخانه است تا آلاینده بیشتری را کاهش داده و مقدار لجن کمتری نیز تولید شود تا مدیریت بهتری برروی لجن انجام شود و هزینه‌های کارخانه کاهش و عملکرد واحد تصفیه بهبود یابد. انعقاد به‌دلیل سازگاری با شرایط مختلف، یک تکنولوژی قوی محسوب می‌شود که می‌تواند روغن و همچنین، برخی ترکیبات پلیمری تجزیه شونده سازگار با محیطزیست را حذف کند. عمل انعقاد در سال‌های اخیر به‌طور گسترده‌ای در صنعت تصفیه مورد استفاده قرارگرفته است [۵]. به‌طور مثال، عوامل مؤثر انعقاد در تصفیه پساب‌های فرآیند تولید کائوچوی طبیعی در سال ۲۰۲۰ مورد بررسی قرار گرفته و اثر بخشی آن نشان داده شده است [۱۰]. مانچینی و همکاران تصفیه روغن امولسیون را در فاضلاب روغنی و نمکی با استفاده از انعقاد و لخته‌سازی امکان‌سنجی کردند [۱۱]. گومز و همکاران از این روش برای تصفیه فاضلاب فرآیند تولید قهوه استفاده کردند [۱۲].

از ویژگی‌های این روش نسبت به دیگر روش‌ها می‌توان به ساده بودن انجام آن در صنعت و عملیاتی کردن آن و همچنین طیف گسترده مواد منعقدکننده و کمک منعقدکننده و کم هزینه بودن و اثرگذاری بالای آن نسبت به دیگر روش‌ها اشاره کرد [۱۳]. استفاده از ماده منعقدکننده مناسب می‌تواند به‌عنوان جایگزینی برای آهک باشد و باعث حذف مشکلات محیطزیستی و اقتصادی ناشی از لجن آهک باشد. استفاده از کمک منعقدکننده برای تصفیه پساب، تاکنون در این کارخانه خاص صورت نگرفته است و در این تحقیق، بررسی تاثیر شرایط مختلف عملیاتی در تصفیه و جداسازی مواد روغنی از پساب و تاثیر آن بر سایر عوامل آلاینده انجام شده است.

مواد و روش

آزمایش‌ها و مواد مصرفی

در این پژوهش عوامل غلظت منعقدکننده، نوع و غلظت کمک منعقدکننده، قلیائیت و pH فاکتورهای متغیری می‌باشند که تاثیر آنها برروی فرآیند تصفیه پساب مورد بررسی قرار می‌گیرد. به‌منظور اندازه‌گیری میزان روغن و TSS و COD به‌ترتیب از روابط ۱، ۲ و ۳ استفاده گردید:

$$\mathrm{Oil}=\frac{(W_1-W_2)10^6}{V_{sample}} \quad (۱)$$

که در آن مقادیر W_1 و W_2 به‌ترتیب وزن ظرف اولیه و وزن ظرف پس از انجام آزمایش اندازه‌گیری روغن و V حجم نمونه برحسب میلی لیتر می‌باشد که مقدار روغن را برحسب ppm بیان می‌دارد.

$$\mathrm{TSS}=\frac{(W_1-W_2)10^6}{V_{sample}} \quad (۲)$$

که در آن مقادیر W_1 و W_2 به‌ترتیب وزن ظرف اولیه و وزن ظرف پس از انجام آزمایش اندازه‌گیری و V حجم نمونه برحسب میلی لیتر است که مقدار را برحسب ppm بیان می‌دارد.

$$\mathrm{COD}=\frac{(\mathrm{blank}-\mathrm{sample})800}{V_{sample}} \quad (۳)$$

که در آن منظور از مقادیر blank و sample، حجم فروز آمونیوم سولفات $(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O)$ استفاده شده برای تیتر کردن نمونه‌های blank و sample می‌باشد که در رابطه بالا قرار داده و مقدار COD محاسبه می‌گردد.

نمونه شاهد

برای مقایسه عملکرد منعقدکننده و کمک منعقدکننده استفاده شده و همچنین، تاثیرات pH بر نتیجه آزمایش، نمونه شاهد در شرایط کاملاً مشابه با دیگر نمونه‌ها تهیه شده و بدون اضافه کردن هیچ‌گونه منعقدکننده و کمک منعقدکننده و همچنین، تغییر در pH در آزمایش‌ها قرار می‌گیرد.

تنظیم قلیائیت و pH

برای تنظیم قلیائیت از بی کربنات سدیم یا جوش شیرین استفاده شد. ابتدا محلولی با غلظت ppm ۱۰۰۰ از بی کربنات سدیم ساخته و سپس برای بالا بردن قلیائیت در مقادیر دلخواه از این محلول استفاده شد. در مواردی که نیاز به کاهش pH بود از ماده اسید سولفوریک ۹۸٪ و در مواردی که نیاز به افزایش pH از محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۱ M استفاده شد.

ماده منعقدکننده

استفاده از منعقدکننده‌های پلیمری موجب کاهش میزان مصرف آهک و همچنین، کاهش حجم لجن تشکیل شده می‌شود که این کار باعث کاهش هزینه‌های عملیاتی و افزایش بازدهی می‌گردد. در آزمایش‌های اولیه که برای انتخاب ماده منعقدکننده مناسب انجام گرفت، مشخص شد که از بین تعدادی ماده منعقدکننده مانند پلی آلومینیوم کلرید، کلروفریک و آلوم، ماده پلی آلومینیوم کلرید برروی پساب کارخانه مورد نظر اثرگذاری بهتری داشت و کدورت پساب را مقدار بیشتری کاهش داد. این منعقدکننده‌ها نسبت به مواد جدید جمع‌کننده روغن در مقیاس نانو قابل دسترس‌تر هستند و همچنین، هزینه مناسب‌تری دارند و مقدار روغن و دیگر پارامترهای مهم را مطابق با استانداردهای محیط‌زیست کاهش می‌دهند که لزوم استفاده از دیگر مواد را که همین قابلیت را ولی با هزینه بیشتر دارند و تهیه آن‌ها به‌دلیل مسایل تحریم و تولید، سخت‌تر نیز است از بین می‌برند. در جدول ۱ مواد منعقدکننده و کمک منعقد کننده و در جدول ۲ مشخصات پساب مورد بررسی آورده شده است.

کمک منعقدکننده‌ها

اضافه کردن کمک منعقدکننده‌ها به‌منظور کمک به‌عمل انعقاد و لخته‌سازی صورت می‌گیرد. کمک منعقدکننده‌های مختلف کارآیی مشخصی برروی بخشی از فرآیند دارند. به‌عنوان مثال به‌منظور تثبیت pH، به‌منظور جبران کمبود قلیائیت، از بین بردن کربن دی اکسید و کاهش سختی آب که عامل ممانعت‌کننده در انعقاد هستند تاثیر می‌گذارند. کمک منعقدکننده‌های مختلفی تا به امروز شناخته شده‌اند که در این میان، برخی از آنها که در بازار ایران قابل دسترس‌تر بود برای بررسی در این پژوهش انتخاب شد.

روش کار

در ابتدا نمونه پساب از کارخانه روغن نباتی تهیه شد. به‌دلیل اینکه در کارخانه موردنظر پساب در یک حوضچه ریخته شده و در آنجا زمان ماندی در حدود h ۵ به آن داده می‌شود تا مواد و لخته‌های درشت آن جدا شده و سپس عمل انعقاد انجام شود، در این پژوهش نیز مطابق فرآیند کارخانه، به نمونه زمان ماند h ۵ داده شد.

جدول۱ مواد شیمیایی و میزان مورد مصرف آن‌ها در آزمایش جار

نمونه	منعقدکننده	غلظت (ppm)	pH	کمک منعقدکننده	غلظت (ppm)	قلیائیت (ppm)
پساب کارخانه روغن نباتی	پلی آلومینیوم کلرید	۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۵، ۲۰	۵، ۶، ۷، ۸	Gfloc-C125 Gfloc-C150 Gfloc-C1007 ZETAfloc7530 ZETAfloc7563	۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵	۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰

جدول ۲ مشخصات پساب مورد استفاده

ردیف	آزمایش / نمونه	pH @ ۲۵ °C	COD (mg/L)	TSS (mg/L)	Oil (mg/L)	کدورت اولیه (NTU)	کدورت پس از ۵ ساعت (NTU)
۱	پساب کارخانه روغن نباتی	۷/۰۲	۳۷۰	۱۴۵	۲۸۰	۴۵۰	۵۰

پژوهش نفت شماره ۱۱۹، مهر و آبان ۱۴۰۰، صفحه ۴۰-۳۰

در ادامه، محلول پلی آلومینیوم کلرید با غلظت ppm ۱۰۰۰ ساخته شد. سپس، نمونه پساب در بشرهای mL ۵۰۰ ریخته شد. برای هر مرحله ابتدا pH تنظیم شد. سپس محلول پلی آلومینیوم کلرید با غلظت‌های مشخص شده در جدول ۱ به نمونه اضافه گردید. نمونه‌ها در دستگاه جارتست قرار داده شد و آزمایش‌ها با روش استاندارد ASTM D2035 آزمایش جار انجام شد. نمونه‌ها ابتدا با سرعت ۲۰۰ rpm به‌مدت ۱ min و سپس به‌مدت ۲۰ min با سرعت ۲۰ rpm مخلوط شد و پس از آن دستگاه را خاموش کرده و پس از مدت ۲۰ min زمان ته نشینی، مقادیر کدورت آن اندازه گرفته شد. برای سهولت اعلام نتایج، ابتدا فقط شاخص کدورت به‌عنوان ملاک تصمیم‌گیری اعلام شده و از اعلام وضعیت اندازه و شکل لخته صرف نظر شده است. در مرحله تعیین نوع و غلظت کمک منعقدکننده و قلیائیت مناسب نیز در هر قلیائیت، طبق جدول ۱، مقدار مشخص شده از کمک منعقدکننده به نمونه اضافه و مقادیر بهینه تعیین شد.

نتایج

تعیین pH و غلظت مناسب منعقدکننده

با توجه به اینکه pH و غلظت از مهم‌ترین عوامل در اثربخشی انعقاد و لخته‌سازی هستند، آزمایش‌ها در ابتدا به‌منظور تعیین غلظت و pH مناسب منعقدکننده انجام شد که نتایج آن در جدول ۳ ارائه گردیده است.

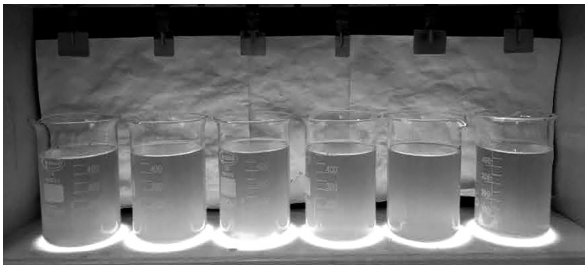
جدول ۳ نتایج مقادیرو میزان کاهش کدورت پس از تزریق پلی آلومینیوم کلرید در pH و غلظت‌های مختلف

ردیف	غلظت منعقدکننده (ppm)	مقدار کدورت (میزان کاهش کدورت)			
		pH=۵	pH=۶	pH=۷	pH=۸
۱	بدون منعقدکننده (نمونه شاهد)	۲۷	۲۹	۳۷	۳۰
۲	۲	۲۳ (٪۱۴/۸)	۲۶ (٪۱۰/۳)	۱۸ (٪۵۱/۳)	۱۸ (٪۴۰)
۳	۴	۱۷ (٪۳۷)	۱۹ (٪۳۴/۴)	۱۶ (٪۵۶/۷)	۱۷/۶ (٪۴۱/۳)
۴	۶	۱۶ (٪۴۰/۷)	۱۸ (٪۳۷/۹)	۱۷/۵ (٪۵۲/۷)	۱۶/۵ (٪۴۵)
۵	۸	۱۶/۵ (٪۳۸/۸)	۱۶ (٪۴۴/۸)	۱۷ (٪۵۴)	۱۶ (٪۴۶/۶)
۶	۱۰	۱۴ (٪۴۸/۱)	۱۵ (٪۴۸/۲)	۱۳ (٪۶۴/۸)	۱۴ (٪۵۳/۳)
۷	۱۲	۱۳/۸ (٪۴۸/۸)	۱۴/۶ (٪۴۹/۶)	۱۲/۸ (٪۶۵/۴)	۱۳/۵ (٪۵۵)
۸	۱۵	۱۳ (٪۵۱/۸)	۱۳/۹ (٪۵۲)	۱۲ (٪۶۷/۵)	۱۲/۵ (٪۵۸/۳)
۹	۲۰	۱۲ (٪۵۵/۵)	۱۲/۵ (٪۵۶/۸)	۱۱/۳ (٪۶۹/۴)	۱۱ (٪۶۳/۳)

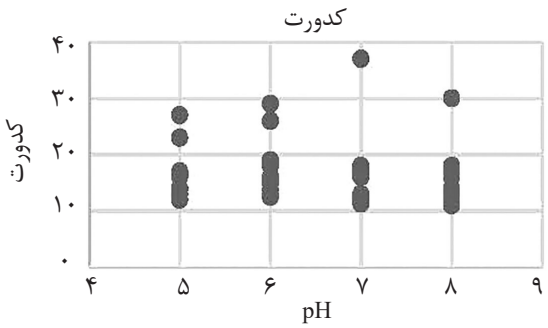
تأثیر یک منعقدکننده معمولاً به‌میزان pH بستگی دارد. انواع مختلف پساب براساس pH، نیاز به منعقدکننده‌های مختلفی دارند زیرا بعضی از منعقدکننده‌ها در محیط قلیایی و بعضی در محیط اسیدی عملکرد مناسب‌تری دارند. تأثیرات pH به شدت مهم است. بررسی فرآیندهای مختلف تصفیه در آب و فاضلاب نشان می‌دهد که pH و درجه حرارت عوامل مهمی در عملکرد لخته‌سازی و خواص ته‌نشینی می‌باشند [۱۳]. غلظت یکی از مهم‌ترین پارامترها در فرآیند انعقاد و لخته‌سازی است. غلظت بهینه برای هر منعقدکننده‌ای در شرایط مختلف پساب و همچنین، موارد اقتصادی متفاوت است. غلظت‌های کم یا ناکافی، عمل خنثی‌سازی بار ذرات را به‌طور نامناسبی انجام می‌دهد و چسبندگی بین ذرات خوب انجام نمی‌گیرد. در عین حال، غلظت‌های بالاتر از حد نیز باعث پوشش ذرات لجن با ماده منعقدکننده شده که موجب احیاء پایداری ذرات معلق لخته می‌گردد که به آن "اثر پایداری مجدد" می‌گویند [۸]. براساس نتایج به‌دست آمده از نمونه‌ها در شکل ۱، در جدول ۳ که در شکل‌های ۲ و ۳ نیز نشان داده شده است، مشخص شد که مناسب‌ترین غلظت برروی این پساب در pH= ۷، مقدار ppm ۱۰ است. در رابطه با تاثیر pH، ماتسویی و همکاران [۱۵] نیز به این نتیجه رسیدند که پلی آلومینیوم کلرید در pH بین ۷-۸ عملکرد بهتری در انعقاد دارد. در رابطه با غلظت نیز چن و همکاران [۱۶] با افزایش مقدار پلی آلومینیوم کلرید از ۰ تا g ۴۰، مقدار بیشتری اسید چرب را توانستند از نمونه مورد آزمایش خود کاهش دهند. با توجه به تاثیر کم کاهش کدورت در غلظت‌های بالاتر از ۱۰ و همچنین، افزایش هزینه‌ها، غلظت بهینه برای پلی آلومینیوم کلرید برای این پساب، ppm ۱۰ و pH= ۷ است. برای تعیین نقش کمک منعقدکننده‌ها در کاهش بیشتر آلاینده‌های موجود از چندین کمک منعقدکننده به‌همراه پلی آلومینیوم کلرید در سطوح مختلف قلیائیت استفاده شد که در ادامه به نتایج این بخش ارائه شده است.

آزمایش پلی آلومینیوم کلرید به‌همراه کمک منعقدهای مختلف در چهار سطح قلیائیت

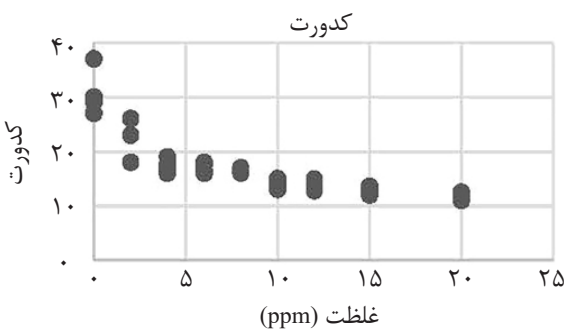
نتایج بهینه در غلظت‌های مختلف کمک منعقدکننده و قلیائیت‌های مختلف که بیشترین کاهش کدورت را در بین مقادیر مختلف قلیائیت داشتند در جدول ۴ مشخص شده است.



شکل ۱ آزمایش جار با پلی آلومینیوم کلرید در pH= ۷ در غلظت‌های مختلف



شکل ۲ آزمایش جار پلی آلومینیوم کلرید در pH مختلف



شکل ۳ آزمایش جار پلی آلومینیوم کلرید در غلظت‌های مختلف

پژوهش نفت شماره ۱۱۹، مهر و آبان ۱۴۰۰، صفحه ۴۰-۳۰

جدول ۴ درصد کاهش کدورت پس از تزریق پلی آلومینیوم کلرید و کمک منعقدهای مختلف در pH=۷ و چهار سطح قلیائیت

کمک منعقدکننده	قلیائیت (ppm) ۲۵	قلیائیت (ppm) ۵۰	قلیائیت (ppm) ۷۵	قلیائیت (ppm) ۱۰۰
Gfloc-C125	٪۸۰	٪۸۲	٪۸۹/۴	٪۸۴
Gfloc-C150	٪۸۲/۲۵	٪۸۴/۵	٪۸۳/۳	٪۸۳/۷
Gfloc-C1007	٪۷۹/۷	٪۸۱/۸	٪۷۶/۲	٪۸۱/۶
ZETA floc 7530	٪۸۲/۳	٪۸۰/۲	٪۸۰	٪۸۲/۳
ZETA floc 7563	٪۷۶/۱	٪۷۸/۴	٪۸۱/۹	٪۸۲

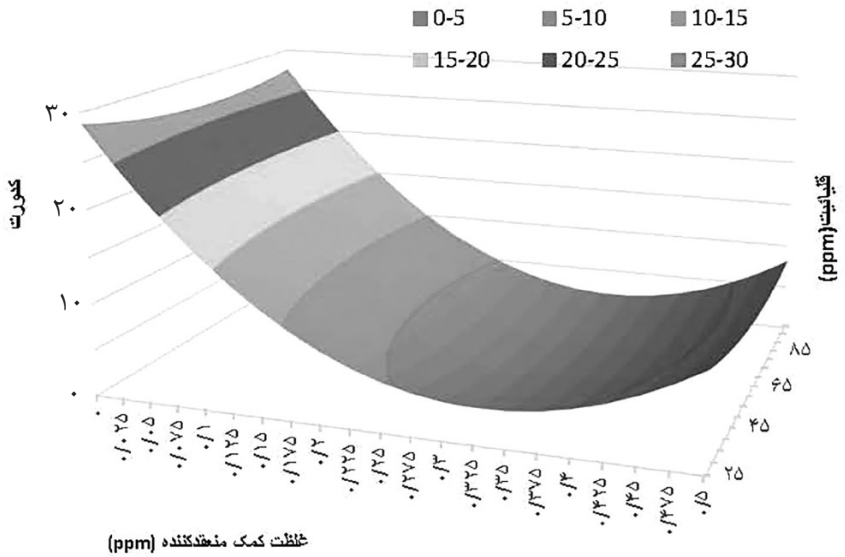
این نتایج نشان می‌دهد که اضافه شدن کمک منعقدکننده و قلیائیت به بهبود عملکرد انعقاد کمک می‌کند. افزایش بیشتر قلیائیت موجب بهتر شدن عملکرد نمی‌شود. مقایسه نتایج با دیگر محققین نظیر یه و همکاران [۸] صحت نتایج به‌دست آمده در این آزمایش را تأیید می‌کند. این محققین به این نتیجه رسیده بودند که قلیائیت محدوده انعقاد و لخته‌سازی را برای منعقدکننده‌های مختلف گسترش می‌دهد و نقش کمکی ایفا می‌کند ولی بالا بردن قلیائیت لزوماً باعث بهتر شدن عملکرد انعقاد نمی‌شود و تاثیر آن برروی عملکرد انعقاد و لخته‌سازی پلی آلومینیوم کلرید محدودتر است. همان‌طور که از جدول ۴ و در شکل‌های ۴ و ۵ و ۶ قابل مشاهده است، کمک منعقدکننده Gfloc-C125 بالاترین درصد کاهش را نشان می‌دهد. در شکل ۲ نیز بیشترین مقدار کاهش در محدوده قلیائیت ۷۵ و غلظت ppm ۰/۳ برای کمک منعقدکننده در قسمت آبی رنگ قابل مشاهده می‌باشد. براساس نتایج به‌دست آمده از آزمایشات، تحلیل نتایج با استفاده از نرم‌افزار صورت گرفت که نتایج این تحلیل در جدول ۵ قرار داده شده است. با توجه به ضرایب به‌دست آمده از جدول ۵، معادله حاکم بر این مسأله به‌صورت زیر است:

$$f(x)=2.943-9.467X_1-0.865X_2-0.241X_1X_2+14.239X_1^2+1.570X_2^2$$

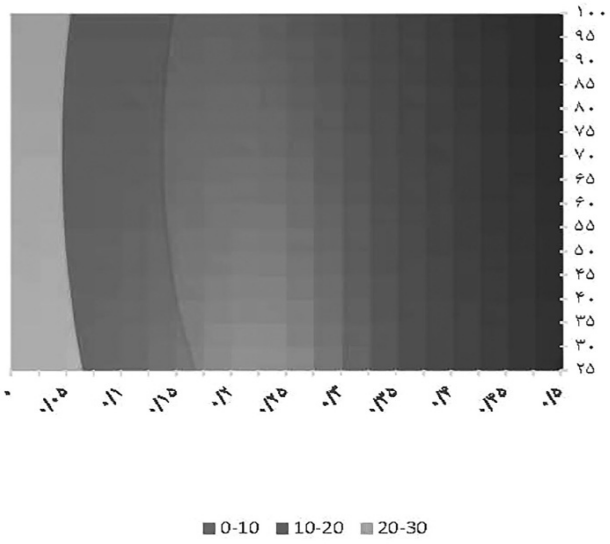
که در آن غلظت کمک منعقدکننده= X_1 و میزان قلیائیت= X_2 است. با حل کردن این معادله توسط نرم‌افزار اکسل، مقادیر بهینه هر کدام از متغیرها قابل محاسبه است. مقادیر بهینه به‌دست آمده از حل معادله بالا به شرح زیر است:

$$\begin{cases} X_1=033 \\ X_2=73.8 \end{cases}$$

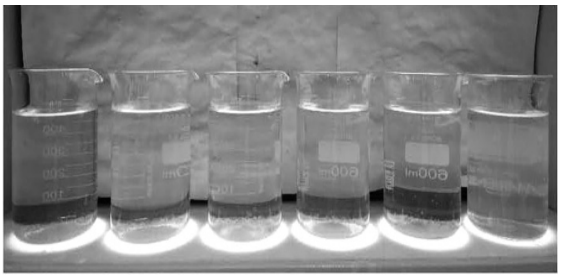
تحلیل و مقایسه نتایج محاسبه شده توسط نرم‌افزار نیز با مقدار بهینه به‌دست آمده از نتایج آزمایش، اختلاف ٪۱/۶ دارد که صحت انجام این آزمایش را نشان می‌دهد. اندازه‌گیری مقادیر کاهش روغن، TSS و COD نمونه‌هایی که بیشترین کاهش کدورت را داشتند با توجه به نتایج به‌دست آمده، مشخص شد که تمام نتایج در کاهش کدورت، روغن، TSS و COD در محدوده مناسب استاندارد محیط‌زیستی جهت آبیاری فضای سبز قرار دارند و می‌توان به‌منظور کاهش هزینه‌ها، عامل قلیائیت را ملاک و معیاری جهت انتخاب کمک منعقدکننده مناسب در نظر گرفت. نتایج کاهش کدورت، روغن، TSS و COD در جدول ۶ آمده است: با توجه به نتایج درج شده در جدول ۶، می‌توان از ماده منعقدکننده پلی آلومینیوم کلرید با غلظت ppm ۱۰ و کمک منعقدکننده Gfloc-C125 با غلظت ppm ۰/۳ در قلیائیت ۷۵ استفاده کرد زیرا بالاترین درصد پاک‌سازی را دارد. همچنین با توجه به‌قیمت مناسب جوش‌شیرین، تفاوت آشکاری از نظر هزینه ندارد، درصورتی‌که کاهش مقادیر لجن نسبت آهک، باعث کاهش هزینه‌های پاک‌سازی در مجموع فرآیند می‌شود. همان‌طور که در جدول ۷ مشاهده می‌شود، تمام مقادیر به‌دست آمده برای کمک منعقدکننده Gfloc-C125 مطابق با استانداردهای زیست‌محیطی جهت آبیاری فضای سبز است.



شـــکل ۴ نمـودار کانتـور 3D آزمایـش PAC بههمـراه Gf-C125 در قلیائیت‌هـای مختلـف شـکل ۴ نمـودار کانتـور 3D آزمایـش PAC بههمـراه Gf-C125 در قلیائیت‌هـای مختلـف



شکل ۵ نمودار کانتور 2D آزمایش PAC بههمراه Gf-C125 در قلیائیت‌های مختلف



شکل ۶ آزمایش PAC بههمراه Gf-C125 در قلیائیت ۷۵

پژوهش نفت شماره ۱۱۹، مهر و آبان ۱۴۰۰، صفحه ۴۰-۳۰

جدول ۵ نتایج آماری و تحلیلی انجام شده با نرم‌افزار

	جدول رگرسیون	
Multiple R	۰/۸۷۸۶۴۱۷۲۶	
R Square	۰/۷۷۲۰۱۱۲۸۳	
Adjusted R Square	۰/۶۷۷۰۱۵۹۸۵	
Standard Error	۵/۷۵۱۷۱۹۴۰۸	
Observations	۱۸	
Significance F	۰/۰۰۱۴۸۶۸۲۲	
ANOVA	Coefficients	P-value
Intercept	۲/۹۴۳۲۲۹۱۶۷	۰/۳۶۸۵۲۴۲
X_1	-۹/۴۶۷۳۲۱۴۲۹	۰/۰۰۰۴۸۹۷۷۷
X_2	-۰/۸۶۵۸۳۳۳۳۳	۰/۶۱۱۵۳۰۲۶۲
$X_1 X_2$	-۰/۲۴۱۶۰۷۱۴۳	۰/۹۲۱۰۴۰۷۲۷
X_1^2	۱۴/۲۳۹۹۵۵۳۶	۰/۰۰۱۲۴۹۱۴۷
X^2_2	۱/۵۷۰۶۲۵	۰/۶۴۲۱۳۱۲۴

جدول ۶ اندازه‌گیری مقادیر کاهش روغن، کل مواد جامد معلق و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی نمونه‌هایی با حداکثر کاهش کدورت پساب

ردیف	کمک منعقدکننده	غلظت کمک منعقدکننده (ppm)	قلیائیت (ppm)	روغن (ppm)	روغن (٪)	TSS (ppm)	TSS (٪)	COD (ppm)	COD (٪)
۱	Gfloc-C125	۰/۳	۷۵	۳/۲	۹۸/۸	کمتر از ۳	۹۷/۹	۱۳۹	۶۲/۶
۲	Gfloc-C150	۰/۳	۵۰	۱۱/۵	۹۲	کمتر از ۳	۹۷/۹	۱۴۹/۵	۵۹/۶
۳	Gfloc-C1007	۰/۵	۵۰	۱۳/۳	۹۰/۸	کمتر از ۳	۹۷/۹	۱۵۹	۵۷
۴	ZETA floc 7530	۰/۴	۱۰۰	۱۴/۵	۹۰	کمتر از ۳	۹۷/۹	۱۶۱/۵	۵۶/۳
۵	ZETA floc 7563	۰/۵	۱۰۰	۱۶/۹	۸۸/۳	کمتر از ۳	۹۷/۹	۱۶۹	۵۴/۳

جدول ۷ مقایسه نتایج به‌دست آمده در آزمایشات با استاندارد محیط‌زیست

ردیف	فاکتورهای مورد بررسی	پساب اولیه (ppm)	مقادیر پس از تصفیه (ppm)	استاندارد محیط‌زیست برای آبیاری فضای سبز (ppm)
۱	روغن	۲۸۰	۳/۲	۱۰
۲	کل مواد جامد معلق	۱۴۵	≥۳	۴۰
۳	اکسیژن مورد نیاز شیمیایی	۳۷۰	۱۳۹	۲۰۰
۴	pH	۷/۲۰	۷	۸/۴-۶/۵

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به‌دست آمده مشاهده می‌شود که استفاده از منعقدکننده به‌همراه کمک منعقدکننده‌ها برروی پساب روغنی اثرگذاری مطلوبی در کاهش آلاینده‌های محیط‌زیستی داشته است. همان‌طور که در قسمت‌های قبل اشاره شد تهیه این مواد نسبت به دیگر مواد مانند مواد جمع‌کننده در مقیاس نانو ساده‌تر بوده و برای استفاده در صنعت مناسب‌تر است. استفاده از این مواد می‌تواند جایگزینی برای آهک باشد و باعث کمتر شدن مشکلات لجن شود. نتایج نشان می‌دهد ماده منعقدکننده پلی آلومینیوم کلرید در pH=۷ و با غلظت ۱۰ ppm و کمک منعقدکننده Gfloc-C125 با غلظت ۰/۳ ppm در قلیائیت ۷۵ علاوه‌براینکه آلایندگی را به‌طور مناسبی کاهش داده است، مقدار لجن کمتری نسبت به آهک تشکیل می‌شود که چسبندگی بسیار کمی دارد که به‌جهت پاک‌سازی ساده تر است و هزینه‌های عملیات پاک‌سازی و حمل و نقل را کاهش می‌دهد. تحلیل نتایج محاسبه شده توسط نرم‌افزار نیز با مقدار بهینه به‌دست آمده از نتایج آزمایش، اختلاف ۱/۶٪ دارد که صحت این آزمایش را نشان می‌دهد. بررسی عامل قلیائیت با توجه به اینکه باعث کاهش مقدار مصرفی مواد منعقدکننده و کمک منعقدکننده و در مقابل بالا بردن عملکرد می‌شود بسیار حائز اهمیت است که در پژوهش‌های مشابه کمتر مورد توجه قرار گرفته است. طی بررسی‌های صورت گرفته در این پژوهش عامل قلیائیت نقش کمک‌کننده را در فرآیند انعقاد ایفا می‌کند. این عامل با تثبیت pH به عملکرد بهتر پلی آلومینیوم کلرید کمک کرده و باعث بهتر انجام شدن انعقاد می‌شود. البته بالا بردن آن لزوماً باعث بهتر شدن عملکرد نمی‌شود. همچنین با توجه به اینکه دیگر کمک منعقده‌ها در قلیائیت‌های مشابه نسبت به Gfloc-C125 عملکرد خوبی نداشتند، استفاده از آنها باعث بالا رفتن هزینه‌ها می‌شود. به همین دلیل Gfloc-C125 به‌عنوان کمک منعقدکننده مناسب‌تر انتخاب شد. استفاده از پلی آلومینیوم کلرید به‌همراه Gfloc-C125 مقدار کدورت را ۸۹/۴٪ کاهش داد. در این حالت مقادیر روغن، کل مواد جامد معلق و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی به‌ترتیب از ۲۸۰ ppm، ۱۴۵ ppm و ۳۷۰ ppm، به ۳/۲ ppm، کمتر از ۳ ppm و ۱۳۹ ppmرسید. بنابراین از این پساب بازیابی شده می‌توان برای آبیاری فضای سبز استفاده کرد و آب را به چرخه بازگرداند.

مراجع

[1]. Peavy H S, Ronald , Rowe Tchobanoglius G (1985) Environmental engineering, McGraw-Hill Inc, 2985.
[2]. Khouni I, Louhichi G, Ghrabi A, Moulin P (2020) Efficiency of a coagulation/flocculation membrane filtration hybrid process for the treatment of vegetable oil refinery wastewater for safe reuse and recovery, Process Safety and Environmental Protection, 135: 323-341
[3]. Chuanliang Zhaoab Junyuan Zhoua YiY anaLiwei Yanga Guohua Xinga Huanyu Lia Pei Wu aMingyuan Wanga Huaili Zhengc (2020), Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review, Science of the Total Environment S0048-9697(20)36324-5.
[4]. Rasouli Y, Abbasi M, Hashemifard S A (2017), Investigation of in-line coagulation-Mf hybrid process for oily wastewater treatment by using novel ceramic membranes, Journal of Cleaner Production, 161: 545-559.
[5]. Yu L, Mei H, He F (2017) A review of treating oily wastewater, Arabian Journal of Chemistry, 10: S1913 S192.
[6]. Ibrahim S, Shaobin W, HaMing A (2010) Removal of emulsified oil from oily wastewater using a gicultural waste barley straw, Biochemical Engineering Journal, 49: 78-83.
[7]. Merma A G, Santos B F, Rego A S, Hacha R R, Torem M L(2020) Treatment of oily wastewater from mining industry using electro coagulation: Fundamental sand process optimization, Journal of Materials Research and Technology, 9, 6: 1516415176.
[8].Ye C, Wang D, Shi B, Yu J, Qu J, Edwards M, Tang H (2007) Alkalinity effect of coagulation with poly aluminum chlorides: Role of electro static patch, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 294, 1-3: 163–173.
[9]. Wei H, Gao B, Ren J, Li A, Hu Yang (2018) Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: Areview,Water Research, 143, 608e631.
[10]. Tanikawa D, Kataokab T, Sonaka H, Hirakata Y, Hatamoto M, Yamaguchi T (2020) Evaluation of key factors for residual rubber coagulation in natural rubber processing wastewater, Journal of Water Process Engineering, 33.

[11]. Mancini G, Panzica M, Fino D, Cappello S, Yakimov M, Luciano A (2016) Feasibility of treating emulsified oily and salty waste waters through coagulation and bio-regenerated GAC filtration, Journal of Environmental Management, 1-8.
[12]. Gomesdebarros V, Rodrigues C S D, Botellosuarez W A, Duda R M, Alvesdeoliveira R, Dasilva E S, Faria J L, Boaventura R A R, Madeira L M (2020) Treatment of biodigested coffee processing wastewater using Fenton›s oxidation and coagulation/flocculation, Environmental Pollution, 259.
[13]. Ye H, Chen L, Kou Y, How Z T, Chelme-Ayala P, Wang Q, El-Din M G (2021) Influences of coagulation pretreatment on the characteristics of crude oil electric desalting wastewaters, Chemosphere, 264: 128531.
[14]. Ghanizadeh G, Sarraf pour R (2001) The effects of temperature and pH on tlability of activated sludge flocs, Iranian Journal of Public Health, 30, 3-4: 139-142.
[15]. Matsui Y, Shirasaki N, Yamaguchi T, Kondo K, Machida K, Fukuura T, Matsushita T (2017) Characteristics and components of poly aluminum chloride coagulants that enhance arsenate removal by coagulation: Detailed analysis of aluminum species, Water Research, 118: 177e186.
[16]. Chen Y, Wu Y, Wang D, Li H, Wang Q, Liu Y, Peng L, Yang Q, Li X, Zeng G, Chen Y (2017) Understanding the mechanisms of how poly aluminium chloride inhibits short chain fatty acids production from An aerobic fermentation of waste activated sludge, Chemical Engineering Journal, 31976-9.

Petroleum Research
Petroleum Research, 2021(October-November), Vol. 31, No. 119, 7-9
DOI: 10.22078/pr.2021.3918.2783

Investigation of the Effect of Poly Aluminum Chloride Coagulant with Coagulant Aids for Oily Wastewater Treatment from a Vegetable Oil Factory

Mahdi Jahroumi[1], **Seyed Ahmad Ataei**[1], **Karim Ghasemipanah**[2]* **and Amir Sarrafi**[1]
1. Faculty of Enginireeing, Chemical Engineering Group, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran
2. Environment and Biotechnology Research Division, Research Institute of Petroleum Industry. Tehran, Iran
ghasemipanahk@ripi.ir
DOI: 10.22078/pr.2021.3918.2783

Received: February/20/2021 Accepted: June/08/2021

Introduction

With industrial development, there is an increase in oil usage, which causes in turn the increase in wastewater pollution. Due to this point, treating oily wastewater becomes an important issue. Some methods are used for treating oily wastewater like filtration, centrifugal separation and coagulation [1]. Coagulation is a better technology because of its adaptability and ability to remove emulsified oil [2]. Coagulation is widely used in recent years in oily wastewater treatment. Various environmental factors like pH, alkalinity, coagulant and coagulant aids concentration, have an impact on the coagulation process [3]. Generally, surface charge of colloidal particles has an effect on the pH which causes charge neutralization and coagulation [2]. In addition, alkalinity plays an important role in coagulation process due to the provision of anions such as –OH which causes insoluble compounds formation and precipitation [4]. Concentration of coagulant is another important factor and should be optimized. Low concentration of coagulant, neutralizes the charge of particles inappropriately and high concentration of coagulant also decreases coagulation stability. This study was aimed to investigate coagulants and coagulant aids with effective function as a water and oil separation to produce irrigation water suitable for plants.

Materials and Methods

Coagulant and Coagulant Aids Preparation

In order to initiate the tests, 1000 ppm of coagulant and coagulant aid solutions were prepared separately. For this purpose, 1g of each sample was placed in the volumetric flasks and made up to 1000 ml with distilled water.

JAR TEST

To perform the tests, oily wastewater samples were poured in 500 ml beakers. Then, the alkalinity of the samples was adjusted. Coagulant and coagulant aids were then added to the beakers. The effect of coagulation and flocculation by measuring the parameters such as turbidity, oil, COD and TSS were determined.

Results and Discussion

Experiments were first performed in order to determine the appropriate concentration of coagulant, the results are presented in Table 1. As it is obvious in Table 1, the best concentration of coagulant was 10 ppm at pH=7. By increasing the concentration more than 10 ppm, there is no significant effect on turbidity reduction.

Table 1 Turbidity reduction with different concentration of poly aluminum chloride.

NO.	Poly aluminum chloride concentration (ppm)	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8
1	2	14.81%	10.34%	51.35%	40%
2	4	37.03%	34.48%	56.75%	41.33%
3	6	40.74%	37.93%	52.7%	45%
4	8	38.88%	44.82%	54.05%	46.66%
5	10	48.14%	48.27%	64.86%	53.33%
6	12	48.88%	49.65%	65.4%	55%
7	15	51.85%	52.06%	67.56%	58.33%
8	20	55.55%	56.89%	69.45%	63.33%

Comparison of results with the results of Matsui et al. [5]. research in 2017 shows the similarity. The best results at different alkalinity and concentrations of coagulant aids that had the greatest effect on decreasing the turbidity of wastewater is shown in Table 2.

Comparison of the obtained results showed a good agreement with the results of Ye et al. work in 2007 [6], which indicates that the alkalinity can increase the coagulation strength of poly aluminum chloride.

The amounts of oil, COD and TSS reduction in wastewater were achieved after applying coagulant aids. Also, it was showed the best results in decreasing turbidity (Table 2) has happened. The results are shown in Table 3.

It was found out that the treated wastewater with coagulant and coagulant aid, reduction of turbidity, oil, TSS and COD showed a good accordance with environmental standards amounts for irrigation water. According to the results of Table 3, 10 ppm of poly aluminum chloride as a coagulant and 0.3 ppm of Gfloc-C125 as a coagulant aid can be used in 75 ppm alkalinity. Whereas, in other methods the amount of alkalinities used are 2 to 4 times of the mentioned amount above, so that the cost will rise. Table 4 shows the results compared to environmental standard amounts with good agreements.

Table 2 Turbidity reduction in different alkalinities and concentration ranges of coagulant aids.

Coagulant aids	Coagulant aids Concentration(ppm)	Alkalinity (ppm)	Reduce turbidity (%)
Gfloc-C125	0.3	75	89.41%
Gfloc-C150	0.3	50	84.53%
Gfloc-C1007	0.5	50	81.86%
ZETA floc 7530	0.4	100	82.35%
ZETA floc 7563	0.5	100	82.05%

Table 3 Reduction of Oil, TSS, COD by coagulant aids.

NO	Coagulant aids	COD (%)	TSS (%)	Oil (%)
1	Gfloc-C125	62.63%	97.93%	98.8%
2	Gfloc-C150	59.6%	97.93%	92%
3	Gfloc-C1007	57%	97.93%	90.8%
4	ZETA floc 7530	56.3%	97.93%	90%
5	ZETA floc 7563	54.3%	97.93%	88.3%

Table 4 Comparing the experiment results after coagulation and environmental standards.

NO.	Test	wastewater (ppm)	Wastewater after Coagulation (ppm)	Environmental standard (ppm)
1	Oil	280	3.2	10
2	TSS	145	3≥	40
3	COD	370	139	200

Conclusions

The results of the current study depicted that the use of coagulants and coagulant aids for oily wastewater treatment has a good effect on COD, TSS and oil reduction. In addition, it was shown that poly aluminum chloride and Gfloc-C125 with concentration of 10 ppm and 0.3 ppm in alkalinity of 75, not only can reduce the wastewater pollutions significantly, but also can decrease costs of wastewater treatment. It means that in this method, the amount of material used for reaching to desired alkalinity is lesser than the other methods, so more acceptable economically. Using wastewater with high turbidity can reduce the performance of coagulant and coagulant aids. The main purpose of this study was to coagulate the materials that separate hardly. However, it was found out that coagulation and flocculation in these conditions also significantly reduced the amount of turbidity, oil, total suspended solids, and chemical oxygen demand without impairing the treatment. Also, the use of other coagulant aids which function more costs than Gfloc-C125. In this regard, Gfloc-C125 was chosen as the most suitable coagulant aid. In optimal conditions, the amounts of oil, total suspended solids and chemical oxygen demand were 280 ppm, 145 ppm, 370 ppm to 3.2 ppm, below 3 ppm and 139 ppm, respectively.

References

1. Pushkarev V V, Yuzhaninov A G, Men S K (1983) Treatment of oil containing waste water, Printed in the United State of America, copy right by Allerton Press.
2. Yu L, Han M, He F (2017) A review of treating oily wastewater, Arabian Journal of Chemistry, 10, S1913–S1922.
3. Wei H , Gao B, Ren J, Li A, Yang H (2018), Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review, Water Research 143, 608e631.
4. Peavy H S, Rowe D R, Tchobanoglous G (1985) Environmental Engineering, McGraw-Hill, US.
5. Matsui Y, Shirasaki N, Yamaguchi T, Kondo K, Machida K, Fukuura T, Matsushita T (2017), Characteristics and components of poly-aluminum chloride coagulants that enhance arsenate removal by coagulation: Detailed analysis of aluminum species, Water Research 118: 177e186.
6. Ye C, Wang D, Shi B, Yu J, Qu J, Edwards M, Tang H (2007) Alkalinity effect of coagulation with polyaluminum chlorides: Role of electrostatic patch. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 294, 1-3, 163-173.