

مروری بر روش‌های تصفیه پساب‌های روغنی با تأکید بر روش‌های غشایی جواد سعادت^۱، مجید پاکیزه^{۲*}

^۱ کارشناس ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
^۲ دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
دریافت: ۹۳/۱۱/۱ پذیرش: ۹۴/۲/۲۶

چکیده

پساب‌های روغنی در صنایعی همچون نفت، پتروشیمی و غذایی تولید می‌گردند. این پساب‌ها عمدتاً به شکل امولسیون‌های روغن/آب می‌باشند. جداسازی روغن نیاز به درک خواص فیزیکی و شیمیایی امولسیون‌های روغن/آب دارد. به‌منظور انتخاب فرآیند جداسازی مناسب، باید خواص متعددی که نقش کلیدی در پایداری امولسیون‌های روغن/آب دارند را اندازه‌گیری نمود، که از جمله آن‌ها می‌توان به کشش سطحی، زاویه تماس، پتانسیل زتا و توزیع اندازه قطرات اشاره نمود. تصفیه پساب‌های روغنی توسط روش‌های مختلفی صورت می‌گیرد و میزان جداسازی بستگی به غلظت و طبیعت فیزیکی روغن و توزیع اندازه ذرات و همچنین روش مورد استفاده دارد. هدف از این مقاله، مطالعه مشخصات و خواص سیستم روغن/آب و روش‌های جداسازی روغن از پساب‌های صنعتی می‌باشد. این روش‌ها شامل، جداسازی با نیروی گرانش و سانتریفیوژ، تصفیه شیمیایی، شناورسازی، فرآیندهای غشایی، تبخیر، جذب با کربن فعال و تصفیه بیولوژیکی می‌باشد. در پایان هزینه‌های تصفیه و روش‌های هیبرید غشایی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

کلمات کلیدی: امولسیون روغن/آب، تصفیه پساب‌های روغنی، فرآیندهای غشایی

مقدمه

پساب‌های حاوی امولسیون‌های روغن در آب در بسیاری از صنایع همچون فلزکاری، پالایش نفت، صنایع پتروشیمی، صنایع غذایی، صنایع چرم و صیقل فلزات تولید می‌گردند (جدول ۱). منشأ این پساب‌ها شامل سیالات خنک‌سازی در فرآیندهای فلزکاری (نورد فلز، برش فلز و سیم‌سازی)، حمام‌های شستشو برای تمیزکاری قطعات فلزی و پساب‌های کارواش‌ها می‌باشد [۱]. روغن‌های موجود در این پساب‌ها به عنوان

*pakizeh@um.ac.ir

آلودگی‌های خطرناک طبقه‌بندی می‌شوند و پیش از استفاده مجدد از آب در فرآیند یا تخلیه به سیستم فاضلاب و آب‌های سطحی، باید جدا شوند. این پساب‌های روغنی عمدتاً به شکل امولسیون‌های روغن در آب می‌باشند که مشکلات زیادی را برای صنایعی که ملزم به رعایت استانداردهای زیست‌محیطی می‌باشند، ایجاد می‌کند. استانداردهای معمول برای تخلیه پساب‌های روغنی در بازه ۱۵-۱۰ mg/L برای روغن‌های معدنی و سنتزی و ۱۵۰-۱۰۰ mg/L برای روغن‌های با منشأ گیاهی و جانوری می‌باشد [۲]. شکستن امولسیون‌ها و جداسازی روغن نیاز به درک کاملی از امولسیون‌ها دارد که شامل خواص فیزیکی و ترکیب شیمیایی آن‌ها می‌شود.

در این مقاله مروری، خواص فیزیکی شیمیایی مرتبط با امولسیون‌های روغن در آب و روش‌های مشخص کردن آن‌ها توضیح داده خواهد شد و همچنین روش‌های معمول جداسازی پساب‌های روغنی بیان خواهد گردید.

جدول ۱. میزان روغن و گریس موجود در جریان پساب برخی صنایع [۱]

| غلظت روغن (mg/L) | فرآیند صنعتی |
|------------------|------------------------|
| ۲۰-۴۰۰۰ | پالایش نفت |
| ۱۰۰-۲۰۰۰۰ | فلزکاری |
| ۵۰۰۰-۵۰۰۰۰ | نورد آلومینیوم |
| ۱۰۰۰-۱۰۰۰۰ | سیم‌سازی (مس) |
| ۴۰۰۰-۶۰۰۰ | پالایش روغن خوراکی |
| ۵۰۰-۱۴۰۰۰ | فرایندهای غذایی (ماهی) |
| ۱۰۰۰ - ۲۰۰۰ | تولید رنگ |
| ۳۰ - ۲۰۰۰ | پساب کشتی‌ها |
| ۵۰ - ۲۰۰۰ | کارواش |
| ۵۰۰ - ۱۵۰۰ | تعمیرات هواپیما |
| ۱۵۰۰-۱۲۵۰۰ | پشم شویی |
| ۲۰۰ - ۴۰۰۰۰ | چرم‌سازی |

روغن در پساب‌ها

انواع روغن‌های موجود در پساب‌ها

روغن‌های موجود در پساب‌ها ممکن است منشأ معدنی، گیاهی و یا جانوری داشته باشند. روغن‌ها معمولاً با توجه به شکل فیزیکی خود به چهار دسته ذیل تقسیم می‌گردند (جدول ۲) [۳]:

۱. روغن آزاد (شناور)^۱: این روغن در شرایط آرام به سرعت به سطح آب می‌آید.

^۱ free (floating) oil

۲. روغن پراکنده شده^۱: آرایش منظمی از قطرات کوچک روغن که بدون حضور عامل فعال سطحی^۲ و به دلیل بار الکتریکی خود به صورت پایدار می‌باشند.

۳. امولسیون روغن^۳: در این حالت روغن توزیعی مشابه روغن پراکنده شده دارد با این تفاوت که پایداری آن با توجه به برهمکنش‌هایی که با امولسیون کننده‌های (عمدتاً عامل‌های فعال سطحی) موجود در سطح مشترک روغن/آب دارد، بیش‌تر می‌باشد.

۴. روغن حل شده^۴: این روغن به صورت قطره قابل دیدن نمی‌باشد و کاملاً به صورت شیمیایی در آب حل شده و یا به صورت قطرات بسیار ریز در آب پراکنده شده است.

جدول ۲. سایز قطرات در مخلوط‌های روغن/آب [۳]

| نوع روغن | قطر قطره، D_p (μm) |
|------------------|-----------------------------|
| روغن آزاد | $150 \leq$ |
| روغن پراکنده شده | $20 - 150$ |
| امولسیون روغن | $20 \geq$ |
| روغن حل شده | $5 \geq$ |

گاهی اوقات پساب‌های روغنی را بر اساس اندازه میانگین قطرات آن‌ها طبقه‌بندی می‌کنند:

- پراکندگی اولیه ($D_p > 50 \mu m$)
- پراکندگی ثانویه ($D_p = 30 - 50 \mu m$)
- امولسیون مکانیکی ($D_p < 3 \mu m$)
- امولسیون شیمیایی ($D_p < 2 \mu m$)
- هیدروکربن‌های حل شده.

تصفیه پساب‌های روغنی توسط روش‌های مختلفی صورت می‌گیرد و میزان جداسازی روغن بستگی به طبیعت فیزیکی روغن موجود و اندازه قطرات آن دارد.

آنالیز پساب‌های روغنی

ترکیبات آلی موجود در آب معمولاً با اکسیژن مورد نیاز شیمیایی^۵ (COD) یا اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی^۶ (BOD) اندازه‌گیری می‌شود. COD معیاری از میزان اکسیژن مورد نیاز برای اکسیداسیون شیمیایی پساب

¹ dispersed oil

² surfactant

³ emulsified oil

⁴ dissolved oil

⁵ chemical oxygen demand

⁶ biochemical oxygen demand

در یک مدت زمان و دمای مشخص توسط یک اکسیدکننده خاص (مانند $KMnO_4$) می‌باشد. BOD معیاری از میزان اکسیژن مورد نیاز میکروارگانیسم‌ها برای اکسید کردن هوازی پساب تحت شرایط مشخص دمایی و زمانی می‌باشد. به صورت سنتی، BOD مهم‌ترین معیار میزان آلودگی پساب‌ها بوده است. با این وجود، روش‌های متعددی برای تعیین مقدار روغن موجود در پساب وجود دارد. معمول‌ترین روش استخراج روغن از پساب با استفاده از یک حلال آلی (مانند هگزان) می‌باشد. سپس فاز آلی تشکیل شده، جدا می‌گردد و میزان روغن به صورت mg/L یا mg/kg بسته به اینکه نمونه جامد است یا مایع، گزارش می‌شود [۴]. طیف‌سنجی مادون قرمز^۱ عموماً به عنوان دقیق‌ترین و تجدیدپذیرترین روش برای اندازه‌گیری میزان روغن در حلال پذیرفته شده است [۵].

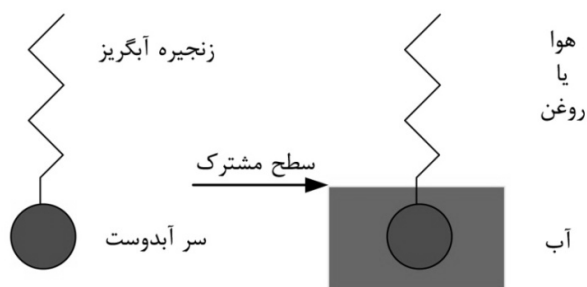
امولسیون‌های روغن/آب

امولسیون، یک ترکیب همگن ماکروسکوپی از دو (یا چند) نوع از مایعات امتزاج‌ناپذیر می‌باشد. در حقیقت امولسیون، یک سیستم ناهمگن می‌باشد که شامل حداقل یک مایع امتزاج‌ناپذیر، فاز داخلی، که به صورت قطرات درون فاز خارجی یا فاز پیوسته پراکنده شده است. در امولسیون روغن/آب، قطرات روغن در فاز پیوسته آب (بیش از ۳۰٪ آب) پراکنده شده‌اند و در امولسیون آب/روغن، فاز پیوسته روغن شامل قطرات آب (کم‌تر از ۲۵٪ آب) می‌باشد. امولسیون‌ها از نظر ترمودینامیکی پایدار نیستند و تنها در بازه‌های مشخص دمایی، فشار و غلظت تشکیل می‌گردند. نوع امولسیون تشکیل شده تابعی از ویسکوزیته، ثابت دی‌الکتریک، غلظت نسبی و وزن مخصوص هر دو فاز، نوع امولسیون کننده (عامل فعال سطحی) موجود و pH فاز آبی می‌باشد.

عامل فعال سطحی

مخلوط آب و روغن معمولاً به صورت دو لایه مجزا جدا می‌گردد. اگر میزان روغن به حدی نباشد که یک لایه مجزا ایجاد شود، روغن به صورت قطرات کوچک معلق در آب باقی می‌ماند. برای ایجاد یک امولسیون آب/روغن یا روغن/آب پایدار، باید عامل فعال سطحی به امولسیون اضافه گردد. عامل‌های فعال سطحی، مولکول‌های آلی طولانی هستند که در مقادیر کم، کشش سطحی مایع را کاهش می‌دهند. مولکول‌های عامل فعال سطحی دارای یک سر آب‌دوست و یک زنجیره هیدروکربنی آب‌گریز هستند که در شکل ۱ نشان داده شده است. گروه آب‌دوست به شکل یون یا به شدت قطبی می‌باشد و با استفاده از پیوندهای هیدروژنی یا برهمکنش‌های الکترواستاتیکی در حلال‌های قطبی حل می‌گردد [۶-۷]. قسمت آب‌گریز معمولاً یک زنجیره خطی یا شاخه‌ای هیدروکربن می‌باشد که تنها برهمکنش‌های ضعیف حلال- حل شونده را از خود نشان می‌دهد. این ساختار مولکولی تعیین‌کننده رفتار عامل فعال سطحی و خواص شیمی فیزیکی آن در محلول می‌باشد.

¹ Infrared spectroscopy



شکل ۱. ساختار مولکولی یک عامل سطحی و جهت‌گیری آن در سطح مشترک

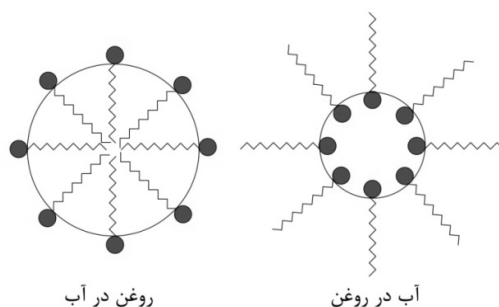
عامل‌های فعال سطحی بر اساس طبیعت گروه آب‌گریز به صورت ذیل تقسیم‌بندی می‌شوند:

- عامل‌های فعال سطحی آنیونی، دارای یک سر با بار منفی می‌باشند که معمولاً دارای یون‌های سولفات، سولفونات یا کربوکسیلیک هستند. سدیم دودسیل سولفات^۱ (SDS) معمول‌ترین عامل فعال سطحی آنیونی می‌باشد.
- عامل‌های فعال سطحی کاتیونی، دارای سرهایی با بار مثبت می‌باشند که معمولاً دارای گروه‌های آمونیوم چهار کربنی $[RN(CH_3)_3]^+$ یا فسفونیوم $[RP(CH_3)_3]^+$ هستند. ستیل ترمیتیل آمونیوم بروماید^۲ (CTAB) نمونه‌ای از آن می‌باشد.
- عامل‌های فعال سطحی آمفوتری شامل هر دو گروه یون‌های مثبت و منفی می‌باشد و خواص آن‌ها در محلول‌های آبی بر اساس مشخصات محیط ممکن است تغییر کند.
- عامل‌های فعال سطحی غیر یونی دارای یک قسمت قابل حل در آب که بخشی از یک مولکول آبدوست مثل پلی اتر است، می‌باشند. این عامل‌ها، مواد غیر آلی را در حلال‌های آلی حل می‌کنند. مشخصه کلیدی یک عامل فعال سطحی این است که غلظت بیش‌تری در فصل مشترک نسبت به توده مایع دارد که بستگی به غلظت آن دارد. در غلظت‌های بسیار کم از عامل فعال سطحی، هیچ جهت‌گیری وجود ندارد و مولکول عامل فعال سطحی به صورت افقی روی سطح مشترک قرار می‌گیرد. همان‌طور که غلظت افزایش می‌یابد، مولکول‌ها شروع به جهت‌گیری می‌کنند و این جهت‌گیری بستگی به طبیعت گروه آبدوست و سطح مشترک دارد. هنگامی که غلظت تا مقدار مشخصی افزایش پیدا می‌کند، تعداد مولکول‌های در دسترس به میزان کافی برای تشکیل یک لایه مولکولی در سطح مشترک است. به این غلظت، غلظت بحرانی مایسل^۳ (CMC) می‌گویند. اگر غلظت بیش از این افزایش یابد، مولکول‌های اضافی عامل فعال سطحی به یکدیگر متصل شده و ساختارهای سه بعدی منظمی به نام مایسل را تشکیل می‌دهند (شکل ۲). در نتیجه عامل فعال سطحی می‌تواند لایه‌ای را در اطراف قطرات روغن ایجاد کرده و مانع برخورد و به هم پیوستگی قطرات گردد. ساختار و شکل یک مایسل بستگی به دما، نوع عامل فعال سطحی و غلظت آن و حضور دیگر یون‌ها و ترکیبات آلی انحلال‌پذیر در آب دارد.

¹ Sodium dodecyl sulfate

² cetyl trimethyl ammonium bromide

³ critical micelle concentration



شکل ۲. مایسل های پایدار شده با عامل فعال سطحی

خواص امولسیون های روغن/آب

خواص مختلفی که در پایداری امولسیون روغن/آب نقش کلیدی ایفا می کنند را پیش از انتخاب روش های جداسازی باید اندازه گیری و تعیین نمود. تنها خواصی که ارتباط صنعتی دارند، از جمله کشش سطحی و بین سطحی^۱، زاویه تماس (خیس شوندگی)^۲، پتانسیل زتا^۳ و توزیع اندازه قطرات^۴ در اینجا مورد بررسی قرار خواهند گرفت [۸].

کشش سطحی و بین سطحی

کشش سطحی یا بین سطحی (γ) یک مایع معمولاً به صورت نیروهای قائم عمل کننده بر هر خطی از واحد طول سطح مایع یا به طور دقیق تر، کار مورد نیاز برای افزایش مساحت سطح به صورت هم دم و برگشت پذیر تعریف می گردد. هر دو تعریف به مرز بین دو فاز اشاره دارد: اگر یکی از آن ها فاز گازی باشد از اصطلاح کشش سطحی و برای مرز بین دو فاز غیر گازی از کشش بین سطحی استفاده می گردد [۹]. در یک امولسیون روغن/آب، حضور عامل فعال سطحی به طور قابل توجهی کشش بین سطحی را کاهش می دهد و این منجر به امولسیون های پایدار می گردد. اندازه گیری کشش سطحی و بین سطحی اطلاعات مفیدی را در مورد تأثیر عامل فعال سطحی موجود به دست می دهد.

زاویه تماس (خیس شوندگی)

زاویه تماس (θ) یک معیار کمی از خیس شوندگی یک جامد توسط مایع می باشد. همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، زاویه تماس از نظر هندسی، زاویه تشکیل شده بین مایع و سطح جامد می باشد. مقادیر کوچک زاویه تماس نشان می دهد که مایع خیس کنندگی خوبی دارد، در حالی که مقادیر بزرگ زاویه تماس نشان دهنده خیس کنندگی کم می باشد. بهترین امولسیون های روغن/آب برای برش فلزات، آن هایی

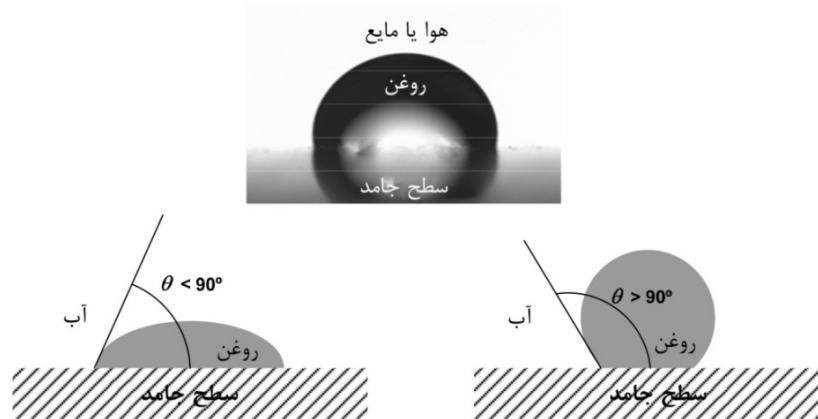
¹ surface and interfacial tension

² contact angle (wetting)

³ zeta potential

⁴ droplet size distribution

می‌باشند که خیس‌کنندگی خوبی برای سطح فلز دارند. کاهش در خیس‌کنندگی نشان دهنده ناپایداری امولسیون به دلیل آلودگی و تخریب روغن می‌باشد.



شکل ۳. خیس‌شوندگی و زاویه تماس

پتانسیل زتا

پتانسیل زتا (ζ) اطلاعاتی را در مورد پایداری امولسیون روغن/آب در اختیار قرار می‌دهد و با اندازه‌گیری سرعت قطرات باردار یا کلئوئید در یک میدان الکتریکی با قدرت مشخص تعیین می‌گردد. مقادیر زیاد ζ (مثبت یا منفی) پایداری امولسیون را افزایش داده و نشان دهنده سختی در به هم پیوستگی قطرات می‌باشد، اما ζ معمولاً وابسته به pH می‌باشد و دیگر عوامل مرتبط برای پیش‌بینی به هم پیوستگی قطرات روغن باید در نظر گرفته شود.

توزیع اندازه قطرات

توزیع اندازه قطرات (DSD) به عنوان تابعی از زمان، نشان دهنده پایداری امولسیون می‌باشد و عامل مهمی در عملکرد روش‌های جداسازی روغن از جمله ته‌نشینی^۱/شناورسازی^۲، فیلتراسیون غشایی^۳ و جذب^۴ به هم پیوستگی^۵ می‌باشد. معمول‌ترین روش‌های اندازه‌گیری توزیع اندازه قطرات، مشاهده با میکروسکوپ و پراش/عبور نوری^۶ می‌باشد. توزیع اندازه قطرات یک امولسیون روغن/آب بستگی به روش ایجاد امولسیون دارد. به عنوان یک روند معمول، هر مقدار سائز قطره کوچک‌تر باشد، پایداری امولسیون روغن/آب بیش‌تر خواهد بود.

¹ sedimentation

² flotation

³ membrane filtration

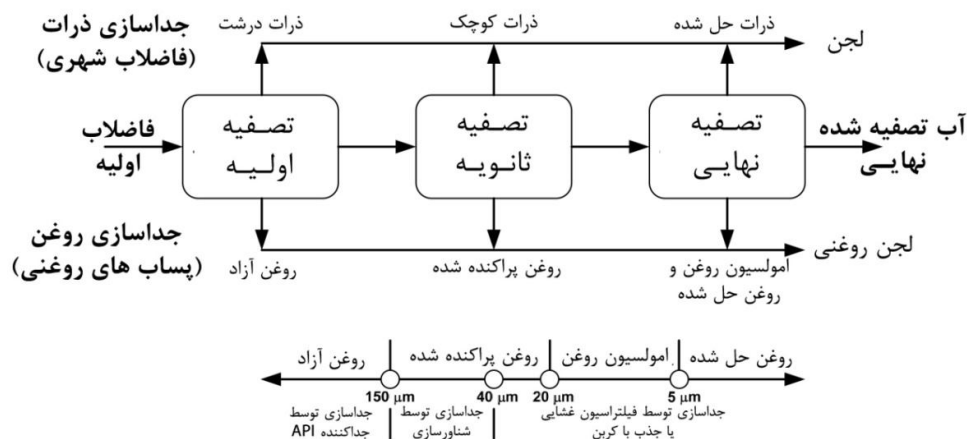
⁴ adsorption

⁵ coalescence

⁶ light transmission/scattering

روش‌های جداسازی روغن از پساب‌های صنعتی

جداسازی روغن از پساب‌ها عمدتاً به غلظت و طبیعت فیزیکی روغن موجود و سایز قطرات بستگی دارد. مشابه تصفیه فاضلاب‌های شهری، همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، ترکیبی از روش‌های مختلف برای تصفیه پساب‌های روغنی مورد نیاز است که شامل یک جریان اصلی تصفیه آب و یک جریان برای کنترل لجن‌های روغنی می‌باشد. در خط جریان اصلی تصفیه، هدف رسیدن به یک خروجی عاری از آلاینده می‌باشد که بتوان آن را به محیط دفع کرد و یا مجدداً در فرآیند از آن استفاده نمود.



شکل ۴. تشابه فرآیند بین تصفیه فاضلاب شهری و پساب‌های روغنی [۳]

تصفیه اولیه^۱ شامل مراحل جداسازی فیزیکی می‌باشد تا جامدات معلق از طریق ته‌نشینی جدا گردند. در پساب‌های روغنی، مرحله اول برای جداسازی روغن آزاد استفاده می‌شود. روش‌های معمول مورد استفاده در این قسمت، جداسازی با نیروی گرانش و سانتریفیوژ می‌باشد.

تصفیه ثانویه^۲ با هدف کاهش مقدار مواد آلی که پس از تصفیه اولیه باقیمانده است، صورت می‌گیرد. در جداسازی پساب‌های روغنی، تصفیه ثانویه به منظور شکستن امولسیون روغن/آب و جدا نمودن روغن حل شده استفاده می‌شود. روش‌های معمول در این مرحله، تصفیه شیمیایی، شناورسازی و فیلتراسیون غشایی می‌باشد.

تصفیه نهایی^۳ یک فرآیند فیزیکی شیمیایی می‌باشد که به منظور کاهش سطح ترکیبات آلی و غیر آلی حل شده انجام می‌گیرد. در تصفیه پساب‌های روغنی در این مرحله، روغن‌های حل شده، پراکنده شده و امولسیون‌های روغن با سایز قطرات بسیار ریز جدا می‌گردند. تبخیر، اسمز معکوس و جذب روی کربن فعال از معمول‌ترین روش‌ها در این مرحله می‌باشند.

¹ primary treatment

² secondary treatment

³ tertiary treatment

تصفیه اولیه

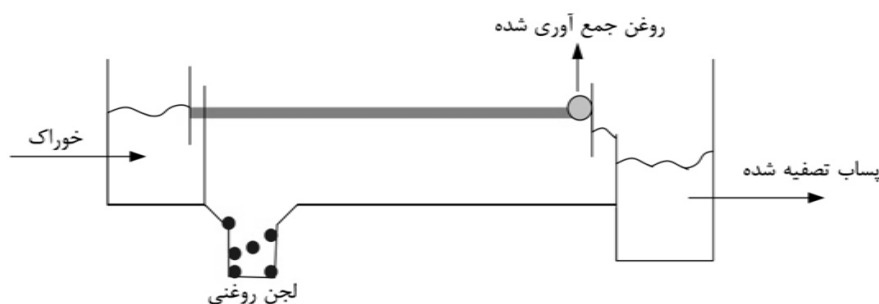
این مرحله عمدتاً به منظور جدا نمودن روغن آزاد و جامدات موجود در پساب صورت می‌گیرد و بر اساس اختلاف دانسیته می‌باشد. روش‌های مختلف جداسازی در تصفیه اولیه در ذیل توضیح داده می‌شود.

جداسازی با نیروی گرانش

این روش ارزان‌ترین و معمول‌ترین روش برای حذف روغن‌های آزاد در پساب‌های روغنی می‌باشد. این روش مبتنی بر اختلاف دانسیته بین فازهای روغن و آب می‌باشد. روغن به روی سطح تانک آمده و سپس جمع‌آوری می‌گردد. بر اساس قانون استوکس، پارامترهای کلیدی در این جداسازی، اختلاف دانسیته، سایز قطره و ویسکوزیته می‌باشند. بازده یک جداکننده با نیروی گرانش بستگی به طراحی هیدرولیکی مناسب و زمان ماند پساب دارد.

تجهیزات و دستگاه‌های مختلفی وجود دارند که از جداسازی با نیروی گرانش استفاده می‌کنند و طراحی آن‌ها به گونه‌ای می‌باشد که مانع اغتشاش در سیستم شده و به هم‌پیوستگی قطرات روغن را تقویت می‌کند. سیستم‌های صنعتی معمول عبارت‌اند از: الف) جداکننده API^۱ ب) لخته‌کننده صفحه‌ای^۲ ج) واحدهای شناورسازی^۳ [۱۰-۱۱].

در میان سیستم‌های فوق جداکننده‌های API کاربرد گسترده تری در صنایع دارند که در ادامه به توضیح آن می‌پردازیم. این جداکننده‌ها شامل یک صافی مستطیلی همراه با یک رویه گیر^۴ سطحی برای جدا نمودن روغن و یک شکاف در کف به منظور جدایی فلزات می‌باشد (شکل ۵). بازده جداسازی بستگی به عواملی همچون نوع، غلظت و ویسکوزیته روغن، سرعت جریان خوراک و حضور آلاینده‌هایی همچون عامل‌های فعال سطحی دارد. طراحی جداکننده‌های API به گونه‌ای می‌باشد که قطرات روغن آزاد بزرگ‌تر از $150 \mu\text{m}$ را جدا می‌کند [۱۲].



شکل ۵. شماتیک یک جداکننده API

^۱ API separator
^۲ plate coalescer
^۳ flotation unit
^۴ skimmer

جداکننده های API طراحی ساده ای داشته و هنگامی استفاده می شوند که نیاز به جداسازی اندک، هزینه ها حداقل و فضای کافی در اختیار باشد. پساب تصفیه شده خروجی از جداکننده های API دارای قطرات روغن کوچکتر از $30 \mu\text{m}$ و غلظت روغن کم تر از 200 mg/L می باشد [۱۲].

جداسازی با سانتریفیوژ

این جداکننده ها نیز بر اساس اختلاف دانسیته بین دو فاز روغن و آب عمل می کنند اما جداسازی با اعمال نیروی سانتریفیوژ توسط سانتریفیوژها یا هیدروسیکلون ها بهبود می یابد. از این روش ممکن است در تصفیه ثانویه نیز به منظور شکستن امولسیون های آب/روغن با اضافه کردن لخته ساز استفاده گردد [۱۳-۱۴].

تصفیه ثانویه

هدف از این مرحله شکستن امولسیون های روغن/آب و جداسازی روغن پراکنده شده می باشد. این فرآیندها را می توان به صورت کلی به روش های شیمیایی، فیزیکی یا الکتریکی دسته بندی نمود. اغلب از روش های شیمیایی، عمدتاً لخته سازی و ته نشین سازی استفاده می گردد، همچنین این روش ها، جداسازی های مکانیکی را بهبود می بخشد. روش های فیزیکی شامل فیلتراسیون و جداسازی غشایی می باشد. شناورسازی با هوا را می توان به عنوان روش مکانیکی در نظر گرفت، اما معمولاً در آن از مواد شیمیایی نیز استفاده می گردد. روش های الکتریکی عمدتاً برای جداسازی امولسیون های آب/روغن استفاده می گردند و در این جا بحث نخواهند شد.

تصفیه شیمیایی: لخته سازی و ته نشین سازی

تصفیه شیمیایی برای جداسازی روغن معلق و کلوئیدی از پساب های روغنی استفاده می گردد. اضافه کردن مواد شیمیایی به سیستم روغن - آب به تنهایی جداسازی را انجام نمی دهد، بلکه منجر به جداسازی بهتر روش های فیزیکی به وسیله تولید قطرات بزرگ تر روغن می گردد. ذرات روغن در یک محلول آبی دارای بار سطحی هستند و با نزدیک شدن دو قطره به یکدیگر، دافعه الکترواستاتیکی مانع از به هم پیوستن و تشکیل قطرات بزرگ تر می شود. با استفاده از مواد شیمیایی، بار سطحی قطرات روغن کاهش یافته و فاز معلق ناپایدار می شود، در نتیجه به هم پیوستگی قطرات بیش تر می شود.

جداسازی فاز پراکنده روغن از طریق دو مکانیسم صورت می گیرد: لخته سازی و ته نشینی، که در بیش تر مواقع مکمل یکدیگر می باشند. در این فرآیندها از نمک های غیر آلی و پلیمرهای آلی که به لخته سازها و ته نشین کننده ها معروف هستند، استفاده می شود.

افزودن لخته سازها (نمک کاتیون های چند ظرفیتی: AlCl_3 ، FeCl_3 ، CaCl_2 ، FeSO_4 و ...) به امولسیون روغن/آب دو اثر عمده دارد: فشرده کردن سطح موثر لایه احاطه کننده قطره روغن و کاهش بار سطحی قطرات روغن با اضافه نمودن کاتیون. این موضوع منجر به کاهش پتانسیل زتا شده و قطرات به هم پیوسته روغن شروع به تشکیل می کنند. اضافه نمودن مواد غیر آلی مثل اسیدها و نمک ها (آلومینیوم سولفات،

نمک‌های آهن‌دار) باعث افزایش هدایت الکتریکی فاز پیوسته (آب) شده و در نتیجه بار سطحی قطرات را کاهش داده و منجر به افزایش به هم پیوستگی قطرات روغن می‌گردد. پلی الکترولیت‌ها^۱ و پلیمرهای آلی معمولاً برای ته‌نشینی قطرات روغن استفاده می‌گردند. این مواد معمولاً یا بار سطحی قطرات روغن را تغییر می‌دهند (پلی الکترولیت‌ها) یا با مکانیسم‌های اتصال‌دهنده منجر به تشکیل توده‌های روغن می‌شوند (پلیمرها)، اما این مواد تحت تأثیر pH قرار نمی‌گیرند. در تمامی موارد، تصفیه شیمیایی منجر به بهبود به هم پیوستگی قطرات روغن می‌شود، که سپس با روش‌های مختلفی مکانیکی جدا می‌گردند.

شناورسازی

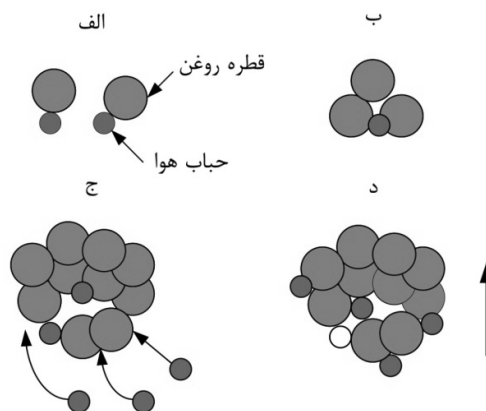
این روش ممکن است به عنوان یک روش فیزیکی - شیمیایی برای جداسازی امولسیون روغن/آب انگاشته شود. این روش که بهبود یافته روش جداسازی با نیروی گرانش می‌باشد هنگامی که اختلاف دانسیته روغن/آب به اندازه کافی نمی‌باشد تا بتوان روغن را جدا نمود، استفاده می‌گردد. در روش شناورسازی حباب‌های ریز هوا به درون پساب وارد می‌گردد و با اتصال به قطرات روغن یا حتی فلزات سبک باعث شناورتر شدن آن‌ها می‌گردد. در نتیجه روغن و جامدات آسان‌تر و سریع‌تر به سطح می‌آیند و سپس از روی سطح جمع‌آوری می‌شوند. روش شناورسازی معمولاً نیاز به استفاده از مواد شیمیایی که عمدتاً به عنوان لخته کننده یا ته‌نشین کننده عمل می‌کنند، دارد. مکانیسم برهم‌کنش بین حباب‌های هوا و قطرات روغن در این روش در شکل ۶ نشان داده شده و شامل مراحل ذیل می‌باشد [۱۵]:

الف) برخورد و متصل شدن حباب‌های ریز هوا به سطح قطرات روغن.

ب) برخورد بین قطرات متصل به حباب‌های هوا با هم و تشکیل توده‌های روغن.

ج) به دام افتادن حباب‌های بیش‌تر هوا در ساختار قطرات روغن همان‌طور که حباب‌ها به سطح می‌رسند.

د) بالا رفتن ساختارهای توده‌ای به حالت جاروبی^۲.



شکل ۶. مکانیسم برهم‌کنش بین حباب‌های هوا و قطرات روغن در طی شناورسازی [۱۵]

¹ polyelectrolytes

² sweep

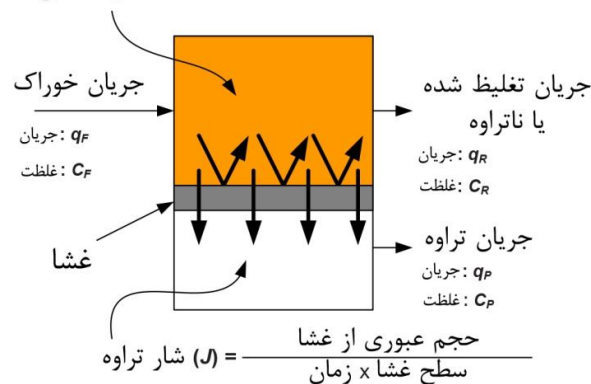
جداسازی غشایی: میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون

فیلتراسیون غشایی در جداسازی امولسیون روغن و روغن حل شده موفق‌ترین روش می‌باشد، همچنین تمامی دیگر انواع روغن‌های موجود در پساب‌ها را می‌توان با روش‌هایی که در قبل توضیح داده شد، تصفیه نمود. در جدول ۳ مشخصات فرآیندهای غشایی با نیرومحرکه فشار آورده شده است [۱۶]. شماتیک یک فرآیند غشایی با استفاده از نیرومحرکه فشار در شکل ۷ نشان داده شده است. ذرات حل شونده^۱ بزرگ‌تر از حفرات غشا، توسط غشا دفع گردیده و وارد جریان تغلیظ شده^۲ یا ناتراوه^۳ گشته و سپس از سیستم خارج می‌شوند، در حالی که حلال و ذرات کوچک‌تر از حفرات غشا عبور کرده و وارد جریان تراوه^۴ می‌گردند.

جدول ۳. فرآیندهای غشایی با نیرومحرکه فشار [۱۶]

| فرآیند غشایی | میانگین اندازه حفرات (μm) | اختلاف فشار (bar) |
|-----------------------|---------------------------|-------------------|
| میکروفیلتراسیون (MF) | ۰/۱ - ۱۰ | ۰/۵ - ۱ |
| اولترافیلتراسیون (UF) | ۰/۰۱ - ۰/۱ | ۱ - ۱۰ |
| نانو فیلتراسیون (NF) | ۰/۰۰۱ - ۰/۰۱ | ۱۰ - ۳۰ |
| اسمز معکوس (RO) | ۰/۰۰۱ > | ۳۰ - ۵۰ |

درصد ذرات حل شونده دفع شده (R) = درصد دفع



علاوه بر شار تراوه که در شکل ۷ توضیح داده شده است، فرآیندهای غشایی توسط پارامترهای ذیل مشخص می‌گردند: درصد دفع^۵ (R) ، بازیابی^۶ (S) ، کاهش حجم^۷ (VR) و نسبت تغلیظ حجم^۸ (VCR) :

¹ solutes

² concentrate

³ retentate

⁴ permeate

⁵ rejection

⁶ recovery

⁷ volume reduction

⁸ volume concentrate ratio

$$R = 1 - \left(\frac{C_P}{C_F}\right) \quad (1)$$

$$S = \frac{q_P}{q_F} \quad (2)$$

$$VR = \frac{q_F}{q_R} \quad (3)$$

$$VCR = \frac{V_F}{V_R} \quad (4)$$

غشاهای از مواد آلی و غیر آلی مختلفی ساخته می‌شوند اما به طور کلی از لحاظ جنس می‌توان آن‌ها را به چهار دسته مختلف تقسیم‌بندی نمود که عبارت‌اند از:

۱- غشای پلیمری

۲- غشای سرامیکی

۳- غشای فلزی

۴- غشای مایع

اغلب غشاهای تجاری که در صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرند از نوع پلیمری هستند. پلیمرهای متداولی که در ساخت غشای از آن‌ها استفاده می‌شود در جدول ۴ آمده است [۱۷].

جدول ۴. پلیمرهای متداولی که در غشاهای جداسازی روغن استفاده می‌شوند.

| فرآیند غشایی | جنس غشای |
|--------------|----------------------|
| MF | سلولز نیترات (CN) |
| NF, RO | پی بکس (PEBAX) |
| RO, UF, MF | سلولز استات (CA) |
| RO, UF, MF | پلی آمید (PA) |
| UF, MF | پلی سولفون (PSf) |
| UF, MF | پلی اتر سولفون (PES) |
| UF, MF | پلی کربنات (PC) |
| NF, UF, MF | پلی اترایمید (PEI) |

در طول ۲۰ سال گذشته راه‌های مناسبی برای توسعه پلیمرهایی که در ساخت غشاها استفاده می‌شوند، ارائه شده است. همین امر موجب گردید که برخی از غشاهای پلیمری بتوانند در گستره دمایی 150°C - 20°C و در اختلاف فشارهای تا حدود 2000 psi مورد استفاده قرار گیرند [۱۷].

توسعه فناوری‌های غشایی در ۵۰ سال اخیر منجر به کاربرد گسترده آن در تصفیه امولسیون‌ها شده است. معمول‌ترین فرآیندهای جداسازی غشایی برای تصفیه امولسیون روغن/آب، فرآیند میکروفیلتراسیون [۱۸-۱۹] و اولترافیلتراسیون [۲۰-۲۱] می‌باشد. فرآیند اسمز معکوس به عنوان تصفیه نهایی در نظر گرفته می‌شود و در قسمت بعد توضیح داده خواهد شد.

اصلی‌ترین مشکل در فرآیندهای غشایی، کاهش شار تراوه با زمان در اثر پلاریزاسیون غلظتی، گرفتگی غشا - به علت جذب روغن یا ماده فعال سطحی روی دیواره حفرات غشا - تشکیل لایه ژل یا گرفتگی حفرات غشا توسط قطرات روغن می‌باشد. با توجه به اهمیت پدیده گرفتگی غشاها در جداسازی روغن/آب در بخش آتی این موضوع به تفصیل مورد بررسی قرار می‌گیرد.

هیچ مرز مشخصی بین میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون در تصفیه امولسیون‌های روغن/آب وجود ندارد، زیرا تشکیل لایه ژل مانند روغن روی سطح غشا، باعث تغییر انتخاب پذیری آن گشته و یک غشاء میکروفیلتراسیون ممکن است مانند یک غشاء اولترافیلتراسیون عمل کند [۱۶، ۲۲]. غشاهای میکروفیلتراسیون دارای شار تراوه بالاتری می‌باشند اما روغن بیشتری را از خود عبور می‌دهند. غشاهای اولترافیلتراسیون که دارای حفرات کوچک‌تر می‌باشند، در بسیاری از موارد انتخاب می‌گردند تا کیفیت تراوه مطمئن‌تری حاصل گردد.

یک فرآیند غشایی کامل شامل مدول‌های غشایی، خطوط جریان، پمپ و ابزارآلات کنترلی می‌باشد. چهار نوع اصلی از مدول‌های غشایی عبارت‌اند از: قاب و صفحه^۱، الیاف توخالی^۲، لوله ای^۳، حلزونی^۴ [۱۶، ۲۲].

یک سیستم اولترافیلتراسیون معمول برای تصفیه پساب‌های روغنی شامل مخزن خوراک، یک مرحله پیش تصفیه به منظور حذف ذرات و روغن آزاد، یک پیش فیلتر، یک تانک فرآیند^۵ و مدول غشایی می‌باشد (شکل ۸). واحد غشایی به صورت نیمه پیوسته عمل می‌کند. جریان ناتراوه حاوی روغن به تانک فرآیند بازگردانده می‌شود و جریان تراوه به صورت پیوسته از سیستم خارج می‌گردد. پساب روغنی تازه به تانک فرآیند اضافه گردیده و در نتیجه سطح تانک ثابت باقی می‌ماند. حجم تغلیظ شده نهایی تنها ۳-۵٪ حجم پساب روغنی اولیه می‌باشد.

فرآیندهای میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون قادر نیستند روغن‌های حل شده را از آب جدا کنند. برای این منظور می‌بایست از دیگر روش‌ها همچون اسمز معکوس استفاده نمود. فاکتور کلیدی تعیین‌کننده اقتصاد فرآیندهای غشایی به طور مشخص، شدت جریان آب تصفیه شده می‌باشد. انتخاب جنس غشا نیز

¹ plate and frame

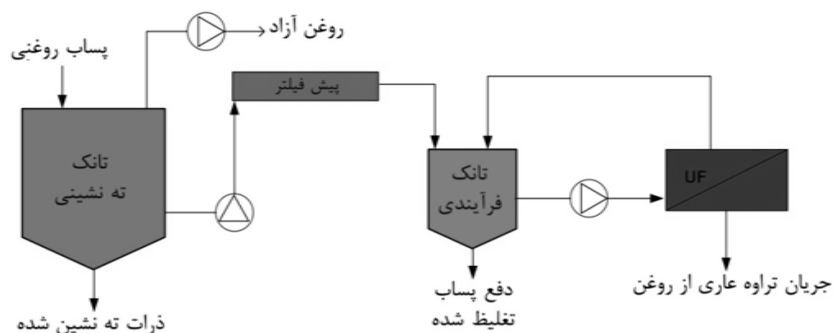
² hollow fiber

³ tubular

⁴ spiral

⁵ process tank

حائز اهمیت می‌باشد: غشاهای معدنی مقاومت شیمیایی خوبی داشته اما گران می‌باشند در حالی که غشاهای پلیمری مقاومت کم‌تری داشته اما به طور قابل ملاحظه‌ای ارزان‌تر و دارای قابلیت شکل دهی مناسبی می‌باشند.



شکل ۸. فرآیند اولترافیلتراسیون به منظور تصفیه پساب‌های روغنی

یانگ و همکارانش [۲۳] با لایه نشانی MnO_2 روی سطح غشای کائولین^۱، یک غشا کامپوزیت دو لایه برای جداسازی روغن ساختند که در آن غلظت بهینه محلول کائولین و $KMnO_4$ باید به ترتیب ۰/۴ و ۰/۱ گرم بر لیتر باشد. ایشان مشاهده نمودند که با افزایش غلظت روغن در خوراک، شار تراوه کاهش و درصد دفع روغن افزایش می‌یابد. غشای ساخته شده در محیط‌های قلیایی و خنثی پایدار بوده و دارای درصد دفع بیش از ۹۹٪ می‌باشد. ایشان همچنین مشاهده نمودند با افزایش دما از ۲۸۳ به ۳۱۳ K، درصد دفع از ۹۹/۹٪ به ۹۸/۲٪ کاهش و شار تراوه از ۱۲۰/۱ به $۱۵۳/۲ L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ افزایش می‌یابد.

آبادی و همکارانش [۲۴] از یک غشای سرامیکی $MF (\alpha-Al_2O_3)$ جهت جداسازی پساب روغنی استفاده نمودند. غشا ساخته شده قادر است بیش از ۹۵٪ جداسازی روغن را انجام دهد. همچنین این محققین اثر پارامترهای عملیاتی همچون اختلاف فشار، سرعت عرضی جریان و دما را روی شار تراوه و درصد دفع روغن بررسی نمودند. شرایط بهینه پیشنهادی اختلاف فشار ۰/۱۲۵ MPa، سرعت عرضی ۲/۲۵ m/s و دمای $۳۲/۵^\circ C$ می‌باشد.

میتال و همکارانش [۲۵] یک غشا کامپوزیت سرامیکی- پلیمری ارزان قیمت از خاک رس و کائولین به منظور جداسازی روغن از آب ساختند. ایشان مشاهده نمودند که افت شار بیش‌تری در فشارهای بالا و غلظت بالای روغن در خوراک رخ می‌دهد. همچنین درصد دفع با زمان افزایش پیدا می‌کند و به حدود ۹۳٪ در غلظت خوراک ۲۰۰ mg/L و فشار ۱۳۸ kPa می‌رسد. به علت استفاده از مواد ارزان قیمت در ساخت غشا، غشای حاصل شده در مقایسه با نمونه تجاری از قیمت بسیار کم‌تری برخوردار است.

صالحی و همکارانش [۲۶] از یک غشای نانوفیلتراسیون از جنس PAN با اندازه حفرات ۱۰ nm برای جداسازی روغن از پساب خروجی واحد نم‌زدایی پالایشگاه تهران استفاده نمودند. ایشان موفق شدند به میزان ۹۹/۹٪ روغن را جداسازی نموده که استانداردهای لازم زیست محیطی برای استفاده مجدد از آب در فرآیند یا تخلیه به محیط زیست را برآورده می‌کند.

^۱ Kaolin

در جدول ۵ خلاصه‌ای از تحقیقات غشایی انجام شده و میزان جداسازی روغن آورده شده است.

جدول ۵. تحقیقات غشایی انجام شده در حذف روغن از آب

| مرجع | میزان جداسازی | فرآیند غشایی |
|----------------------|-----------------------------------|------------------|
| یو و همکاران [۲۷] | کاهش میزان روغن به کمتر از ۱ mg/L | اولترافیلتراسیون |
| سانگ و همکاران [۲۸] | جداسازی روغن ۹۷٪ | میکروفیلتراسیون |
| یانگ و همکاران [۲۳] | جداسازی روغن ۹۹٪ | نانوفیلتراسیون |
| هوآ و همکاران [۱۹] | جداسازی روغن ۹۲/۴٪ | میکروفیلتراسیون |
| سویی و همکاران [۲۹] | جداسازی روغن ۹۹٪ | میکروفیلتراسیون |
| صالحی و همکاران [۲۶] | جداسازی روغن ۹۹/۹٪ | نانوفیلتراسیون |

استفاده از غشاها برای تصفیه پساب‌های روغنی نیازمند صرف انرژی کم‌تری در مقایسه با روش‌های حرارتی بوده و کیفیت تراوه خروجی مناسبی را دارد. با این وجود، فرآیندهای غشایی شامل محدودیت‌های ذیل می‌باشند [۳۰]:

- افزایش مقیاس تقریباً از یک اندازه مشخص به بعد به صورت خطی خواهد بود و سرمایه‌گذاری برای حجم‌های زیاد پساب، بالا خواهد بود. به صورت سرانگشتی، هزینه یک سیستم غشایی حدوداً پنج برابر هزینه غشا می‌باشد.
- طول عمر غشا، به خصوص برای غشاهای پلیمری تابعی از گرفتگی و تخریب آن در طی زمان استفاده می‌باشد. اغلب نیاز می‌باشد که غشاها را تعویض نمود که این خود منجر به افزایش هزینه‌های عملیاتی می‌گردد.

پدیده گرفتگی غشا در جداسازی روغن/آب

پدیده گرفتگی غشا یک عامل کلیدی می‌باشد که موفقیت اقتصادی و علمی فرآیندهای غشایی را تحت تاثیر خود قرار می‌دهد. گرفتگی غشا وابسته به شار تراوه و پایداری آن با زمان می‌باشد. تغییرات معمول شار تراوه با زمان به صورت یک کاهش شدید در لحظات اولیه و سپس یک افت تدریجی با شیب کم در طی زمان می‌باشد.

ساختار غشا تاثیر بسزایی در بهبود میزان شار تراوه دارد. اگر حفرات غشا از سایز مولکول‌های محلول بزرگ‌تر باشند، این ذرات/قطرات روغن ممکن است وارد حفرات غشا شده و منجر به گرفتگی برگشت‌ناپذیر غشا گردند. هنگامی که حفرات غشا کوچک‌تر از سایز ذرات/قطرات روغن موجود در خوراک هستند، این ذرات/قطرات روغن روی سطح غشا انباشته شده و منجر به انسداد حفرات غشا و یا تشکیل یک لایه کیک می‌گردد.

انواع مختلف گرفتگی غشا در شکل ۹ نشان داده شده است. مکانیسم‌های گرفتگی غشا شامل موارد ذیل می‌باشد [۳۱]:

(الف) گرفتگی کامل حفرات

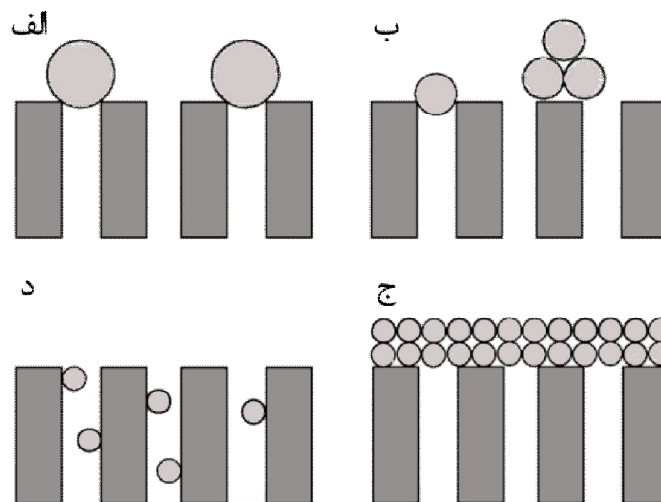
(ب) گرفتگی میانی

(ج) گرفتگی استاندارد (تدریجی)

(د) تشکیل لایه کیک

در طی فرآیندهای غشایی، ممکن است این مکانیسم‌ها به صورت همزمان اتفاق بیافتند. شدت گرفتگی غشا را می‌توان متأثر از ۳ عامل دانست:

- ✓ پارامترهای عملیاتی
- ✓ مشخصات خوراک
- ✓ مشخصات غشا



شکل ۹. شماتیک مکانیسم‌های گرفتگی غشا، (الف) گرفتگی کامل حفرات، (ب) گرفتگی میانی، (ج) گرفتگی

استاندارد (تدریجی)، (د) تشکیل لایه کیک [۳۱]

عموما پارامترهای عملیاتی نقش بسزایی را در میزان گرفتگی غشا ایفا می‌کنند، به طور خاص افزایش در فشار عملیاتی باعث تشکیل لایه کیک با دانسیته بالاتر روی سطح غشا می‌گردد که در نهایت منجر به گرفتگی کامل حفرات می‌شود [۳۲]. همچنین شیمی سطح غشا، برهم‌کنش‌های بین غشا و ذرات و برهم‌کنش‌های بین ذرات عوامل کلیدی در فهم بهتر پدیده گرفتگی غشا می‌باشند [۳۳].

با استفاده از روش‌های پیشگیرانه مناسب می‌توان مانع گرفتگی غشا شد و مقدار گرفتگی را کنترل نمود. یکی از این روش‌ها همان‌طور که در بخش‌های قبلی بیان گردید پیش تصفیه با استفاده از فرآیند لخته‌سازی و فیلتراسیون به منظور حذف ذرات بزرگ که باعث گرفتگی غشا می‌شوند، می‌باشد. همچنین می‌توان از فرآیندهای MF و UF برای پیش تصفیه خوراک در جداسازی با استفاده از غشا NF استفاده نمود [۳۴]. با

استفاده از روش‌های اصلاح سطح غشا و ساخت غشاهایی با آب‌دوستی بیش‌تر نیز می‌توان از گرفتگی غشا جلوگیری نمود. این کار با افزودن نانوذره‌های مختلف به ماتریس غشا صورت می‌گیرد [۳۵].

تصفیه نهایی

این مرحله معمولاً مورد نیاز نمی‌باشد. این مرحله ممکن است در مواقعی که قصد استفاده مجدد یا تخلیه به محیط‌زیست داریم، به منظور بهبود کیفیت آب خروجی، کاهش مقدار COD آن، مقدار نمک‌های معدنی و فلزات حل‌شده مورد نیاز باشد. تکنولوژی‌های عمده در این مرحله در ذیل توضیح داده می‌شوند.

تبخیر

تبخیر مایع یک فرآیند انتقال حرارتی می‌باشد که منجر به تغییر فاز حداقل یکی از اجزاء موجود در مخلوط مایع می‌گردد. از این روش برای بازیافت یک مایع فرار از یک مخلوط استفاده می‌گردد و محصول باقیمانده می‌تواند یک مایع یا یک جامد و یا ترکیبی از هر دو باشد. تبخیرکننده‌ها برای حجم‌های کم از پساب مناسب می‌باشند زیرا مقدار انرژی بسیار زیادی را مصرف می‌کنند [۳۶].

چندین نوع مختلف از تبخیرکننده‌ها با توجه به مکانیسم انتقال حرارت آن‌ها وجود دارد. همان‌طور که در جدول ۶ نشان داده‌شده است، تبخیرکننده‌هایی که اغلب در مقیاس صنعتی استفاده می‌شوند، آن‌هایی هستند که از بخار به عنوان سیال گرم‌کننده استفاده می‌کنند [۳۷-۳۹].

جدول ۶. تبخیرکننده‌های صنعتی معمول [۳۸]

| مشخصات | نوع تبخیرکننده |
|--|---|
| هزینه پایین. مناسب برای مایعات با ویسکوزیته کم. شستشوی آسان. مناسب برای مایعاتی که ممکن است باعث رسوب فلزات روی سطح لوله‌ها گردند. | تبخیرکننده با لوله‌های افقی تبخیرکننده با لوله‌های کوتاه عمودی |
| مناسب برای تبخیر مایعاتی که کف‌کنندگی زیادی دارند. مناسب برای مایعات حساس به دما و ویسکوز. مایع درون لوله‌ها پمپ می‌شود. مناسب برای مایعات حساس به دما، مایعات ویسکوز و مایعات با مقدار نمک بالا و کف‌کنندگی زیاد می‌باشد. | تبخیرکننده با لوله‌های بلند عمودی - تبخیرکننده فیلم بالا رونده ^۱ - تبخیرکننده فیلم ریزان ^۲ |
| مدل اصلاح‌شده تبخیرکننده فیلم ریزان می‌باشد. برای مایعات ویسکوز توصیه می‌شود. بخار تولیدشده، فشرده‌شده و برای گرمایش خوراک استفاده می‌گردد. | تبخیرکننده با جریان چرخشی اجباری ^۳ تبخیرکننده با فیلم چرخشی ^۴ تبخیرکننده با فشرده‌سازی بخار |

¹ rising film evaporator

² falling film evaporator

³ forced circulation evaporator

⁴ agitated film evaporator

پساب‌های روغنی به دما حساس نمی‌باشند اما مقدار نمک و کف کنندگی آن‌ها بالا می‌باشد، در نتیجه تصفیه آن‌ها معمولاً توسط تبخیرکننده‌های فیلم بالارونده صورت می‌گیرد که دارای مزیت‌های هزینه سرمایه‌گذاری پایین، تعمیر و نگهداری آسان و بازده انتقال حرارت مناسب می‌باشند [۳۶]. همچنین به منظور کاهش هزینه‌های انرژی، تبخیر در خلأ به طور گسترده‌ای در تصفیه پساب‌های روغنی مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این وجود، عملکرد این روش به خوبی مورد مطالعه قرار نگرفته و تنها اطلاعات اندکی در مراجع موجود می‌باشد [۴۰-۴۱].

تبخیرکننده‌ها قادر به حذف روغن از جریان پساب نمی‌باشند، آن‌ها تنها حجم پساب را کاهش داده و در نتیجه هزینه تخلیه به محیط‌زیست کاهش می‌یابد. کار با تبخیرکننده‌ها آسان است، فضای کمی را اشغال نموده و نوع روغن حائز اهمیت نمی‌باشد. با این وجود، شستشو و نظافت تبخیرکننده‌ها دشوار بوده و در نتیجه باید استفاده از آن‌ها تنها در هنگامی که سایر روش‌ها مناسب نیستند، صورت پذیرد.

جذب روی کربن فعال

این روش بر اساس جذب آلاینده‌ها روی یک بستر کربن فعال می‌باشد. از کربن فعال می‌توان برای تصفیه پساب‌های روغنی و جداسازی ترکیبات آلی حل‌شده باقی‌مانده پس از تصفیه اولیه و ثانویه استفاده نمود. عمده‌ترین کاستی این روش گران بودن کربن‌های فعال می‌باشد و استفاده از آن‌ها نیاز به فرآیند فعال‌سازی و غیرفعال سازی دارد [۴۲].

به منظور کاهش هزینه بالای فرآیند جذب، لجن فاضلاب به عنوان یک ماده خام بالقوه برای تولید کربن فعال برای تصفیه پساب‌ها در نظر گرفته می‌شود. در سال‌های اخیر، اغلب اصلاح شیمیایی جاذب‌های معمولی با اضافه کردن گروه‌های عاملی به درون ماتریس جاذب صورت گرفته تا ظرفیت جذب و انتخاب پذیری بالاتری برای ترکیبات آلی مشخصی حاصل گردد [۴۲].

تصفیه بیولوژیکی

تصفیه بیولوژیکی به علت هزینه‌های پایین آن، به طور قابل توجهی در تصفیه پساب‌های روغنی مورد توجه قرار گرفته است. با این وجود، مهم‌ترین مشکل این روش نگهداری و حفظ شرایط پایدار و یکنواخت برای جمعیت میکروبی موجود در واحدهای لجن فعال می‌باشد [۴۳].

دما و pH دو عامل بسیار مهم در رسیدن به حداکثر بازده فرآیند در تصفیه بیولوژیکی می‌باشند. مقادیر بهینه دما و pH به ترتیب 40°C و ۶-۷ می‌باشد. همچنین برای تصفیه امولسیون‌های روغن/آب، نسبت خوراک به میکروارگانیسم‌ها باید در بازه ۰/۶۳-۰/۲۲ باشد [۴۴].

اسمز معکوس

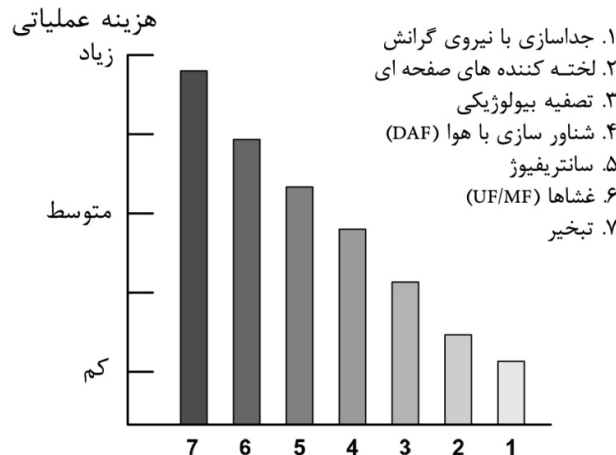
همان‌طور که در قسمت تصفیه ثانویه توضیح داده شد، اسمز معکوس (RO) یکی از فرآیندهای غشایی با نیرو محرکه فشار است که دارای حفرات با سایز بسیار کوچک (کوچک‌تر از ۵/۰ nm) و فشار عملیاتی بالا

(۵۰-۳۰ بار) می‌باشد. اسمز معکوس قادر به دفع نمک‌هایی می‌باشد که فرآیندهای میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون نمی‌توانند جدا نمایند. همچنین، این روش بهترین روش موجود برای جداسازی فلزات حل شده^۱ (TDS) می‌باشد و با آن می‌توان به بیش از ۹۵٪ جداسازی دست‌یافت [۴۵].

مشابه دیگر فرآیندهای غشایی، مهم‌ترین مشکل این فرآیند نیز کاهش شار تراوه به علت گرفتگی غشا می‌باشد. فرآیند اسمز معکوس معمولاً به عنوان مرحله نهایی در فرآیندهای هیبرید استفاده می‌گردد تا آب خروجی با کیفیت مطلوب حاصل گردد.

هزینه‌های جداسازی

هزینه‌های جداسازی برای پساب‌های روغنی بستگی به نوع روغن موجود در پساب دارد. این هزینه‌ها برای جداسازی روغن آزاد کم‌تر می‌باشد و به همین ترتیب برای روغن پراکنده شده، امولسیون روغن و روغن حل شده افزایش می‌یابد. با این وجود، هزینه‌های تصفیه تنها تابعی از روش مورد استفاده نمی‌باشد بلکه وابسته به دستگاه‌ها و تجهیزات مورد استفاده نیز است، در نتیجه مقایسه بین روش‌های مختلف توضیح داده شده دشوار می‌باشد. شکل ۱۰ مقایسه کیفی بین هزینه‌های عملیاتی چندین روش جداسازی پساب‌های روغنی ارائه می‌دهد [۳].



شکل ۱۰. هزینه‌های عملیاتی تکنولوژی‌های مختلف برای تصفیه پساب‌های روغنی [۳]

فرآیندهای هیبرید غشایی^۲

امروزه ترکیبی از دو یا چند روش جداسازی مختلف (فرآیندهای هیبرید) و به خصوص فرآیندهای هیبرید غشایی برای جداسازی پساب‌های روغنی در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد تا بتوان به استانداردهای سخت‌گیرانه تخلیه پساب‌ها به محیط‌زیست دست یافت، همچنین هزینه‌ها را کاهش داد و به بازده جداسازی بهتری رسید [۱۶، ۲۲].

¹ total dissolved solids

² membrane hybrid processes

گاهی اوقات ممکن نیست از یک سیستم غشایی ساده برای جداسازی پساب‌های روغنی استفاده نمود. در این شرایط، از فرآیندهای هیبرید غشایی برای رسیدن به عملکرد مناسب و افزایش طول عمر غشا استفاده می‌گردد. فرآیندهای غشایی را به راحتی می‌توان با روش‌های دیگر جداسازی نیز ترکیب نمود. امروزه، فرآیندهای هیبرید غشایی برای تصفیه پساب‌های صنعتی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. فرآیندهای غشایی را می‌توان با روش‌های سنتی همچون (تقطیر، تبخیر، جذب، استخراج با حلال و ...) یا واکنش‌های شیمیایی و بیولوژیکی ترکیب کرد.

الف) فرآیندهای هیبرید غشایی با پیش‌تصفیه مکانیکی خوراک

بعضی از پساب‌های صنعتی ممکن است منجر به گرفتگی شدید غشا گردد، در نتیجه برای رسیدن به یک شار تراوه بالا و پایدار باید از پیش‌تصفیه استفاده نمود. معمولاً فرآیند با جداسازی فلزات ته‌نشین شده و روغن‌های آزاد پیش از جداسازی غشایی (عمدتاً UF) آغاز می‌گردد [۴۶]. این کار را می‌توان با استفاده از فیلترهای خلأ، سانتریفیوژ یا هیدروسیکلون‌ها انجام داد. سپس پساب روغنی باقیمانده به تانک فرآیند منتقل شده و به واحد UF پمپ می‌شود تا امولسیون‌های روغن جدا شده و تراوه خروجی به سیستم فاضلاب تخلیه می‌گردد. این فرآیند به‌طور معمول در صنایع خودروسازی استفاده می‌گردد [۲۲].

ب) فرآیندهای هیبرید غشایی با پیش‌تصفیه شیمیایی خوراک

فرآیندهای مشخصی وجود دارد که می‌توان از پیش‌تصفیه شیمیایی به جای مکانیکی استفاده نمود، که شامل یک تانک فرآیندی می‌باشد که در آن لخته‌سازی [۴۷] یا عملیات شناورسازی با هوا (DAF) [۴۸-۴۹] اتفاق می‌افتد. لخته‌سازی امولسیون‌ها یک مرحله مهم و تأثیرگذار در عملکرد غشا و رسیدن به یک شار تراوه بالا و جلوگیری از گرفتگی غشا می‌باشد.

ج) فرآیندهای هیبرید غشایی با خالص‌سازی تراوه یا ناتراوه

در اینجا هدف اصلی رسیدن به استانداردهای زیست‌محیطی برای تخلیه پساب‌ها پس از جداسازی قسمت عمده آلودگی‌ها توسط جداسازی غشایی با مصرف انرژی پایین می‌باشد. ترکیب فرآیند UF با فرآیند فتوکاتالیستی^۱، فرآیند هیبریدی را شکل می‌دهد که قادر است با تغییر ساختار روغن‌های باقیمانده و تبدیل آلاینده‌های آلی به آلاینده‌های غیر آلی، فاضلاب را تصفیه نماید [۵۰]. در بعضی فرآیندها ذرات کربن فعال (PAC) به چرخه گردش خوراک اضافه می‌گردد تا ترکیبات آلی را جذب کرده و جداسازی آن‌ها توسط غشا را آسان سازد و در نهایت مقدار COD و TOC تراوه خروجی را در مقایسه با جداسازی UF یا تصفیه بیولوژیکی کاهش دهد [۵۱]. تصفیه ناتراوه زمانی مورد توجه می‌باشد که روغن مجدداً قابل استفاده باشد که در این حالت از یک فرآیند UF همراه با تقطیر یا تبخیر استفاده می‌گردد. مزایای این فرآیندها استفاده

^۱ photocatalytic

از انرژی کم تر می باشد؛ زیرا مقادیر اعظم آب توسط واحد غشایی تصفیه می گردد که انرژی کمتری نسبت به تبخیرکننده یا برج تقطیر نیاز دارد.

د) ترکیب دو فرآیند غشایی

پسابهای روغنی را می توان گاهی با ترکیب دو فرآیند غشایی تصفیه نمود تا به یک خروجی با کیفیت بالا رسید که از آن می توان برای مقاصد مختلفی استفاده کرد. تصفیه پسابهای روغنی توسط ترکیبی از فرآیندهای UF/NF یا UF/RO صورت گرفته است. چندین پساب روغنی مختلف با این فرآیندها تصفیه شده اند، از جمله: پسابهای روغنی از اتاق های موتور [۵۲] و صنایع اتومبیل سازی [۵۳] پساب صنایع فلزکاری [۵۴-۵۵] امولسیون های روغن/آب از صنایع کابل سازی [۵۶]، نمک زدایی از پسابهای روغنی پالایشگاه نفت [۴۵] و تصفیه پساب کشتی ها [۵۷] اشاره نمود.

ه) راکتورهای غشایی

راکتورهای غشایی، سیستم های نوین تصفیه پسابها می باشند که تکنولوژی جداسازی غشایی را با واکنش های شیمیایی یا بیولوژیکی ترکیب می کنند. استفاده از راکتورهای شیمیایی غشایی برای تصفیه پسابهای صنایع فلزکاری مورد مطالعه قرار گرفته است [۵۸]. این فرآیند بر اساس ترکیب فرآیند MF یا UF با یک واکنش شیمیایی شامل ناپایدار کردن شیمیایی قطرات روغن با اضافه نمودن $CaCl_2$ می باشد که منجر به لخته شدن و به هم پیوستگی قطرات روغن می گردد. بیوراکتورهای غشایی به عنوان جایگزینی برای روش های سنتی لجن فعال در تصفیه پسابها استفاده می شوند. بیوراکتور غشایی شامل یک بیوراکتور همراه با یک فرآیند غشایی، عمدتاً MF یا UF می باشد. در این فرآیند، آلاینده ها توسط لجن فعال تخریب شده و سپس آب تصفیه شده پس از عبور با فشار از درون غشا به دست می آید [۵۹-۶۱]. غشاها به عنوان مانعی جهت عبور میکروارگانیسم ها و ذرات معلق عمل می کنند و در نتیجه خروجی نهایی دارای کیفیت بهتری نسبت به روش سنتی تصفیه بیولوژیکی می باشد. بیوراکتورهای غشایی برای تصفیه پسابهای روغنی در چندین واحد مختلف از شرکت صنایع اتومبیل سازی جنرال موتور در آمریکا و کانادا با استفاده از غشاهای UF مورد بهره برداری قرار گرفته اند [۶۲]. واحد غشایی روغن موجود در پساب را دفع کرده و سپس توسط فرآیند بیولوژیکی در یک راکتور هوازی تخریب می شوند، در نهایت غلظت روغن در آب خروجی به کم تر از 6 mg/L می رسد. از بیوراکتورهای غشایی در تصفیه پسابهای سنتزی حاوی گازوئیل یا روغن روان کاری به همراه مواد فعال سطحی [۶۳] و همچنین پساب پالایشگاه نفت [۶۴] استفاده شده است.

نتیجه گیری

پسابهای روغنی در بسیاری از فرآیندهای صنعتی تولید می گردند و روغن های موجود در این پسابها باید پیش از استفاده مجدد یا تخلیه به محیط زیست جدا گردند. روغن موجود در پسابها می تواند منشأ معدنی،

جانوری یا گیاهی داشته باشد و معمولاً به چهار دسته روغن آزاد، روغن پخش شده، امولسیون روغن و روغن حل شده تقسیم می شود. می بایست یک روش جداسازی مشخص برای هر نوع از پساب های صنعتی با توجه به طبیعت فیزیکی روغن موجود در آن، استفاده گردد.

این پساب های روغنی عمدتاً به شکل امولسیون روغن در آب می باشند، در نتیجه شکستن امولسیون ها و جداسازی روغن نیاز به درک و شناخت صحیحی از خواص فیزیکی و ترکیب شیمیایی آن ها دارد. خواص متعددی که نقش کلیدی را در پایداری امولسیون روغن/آب ایفا می کنند (عمدتاً کشش سطحی و بین سطحی، توزیع اندازه قطرات و پتانسیل زتا) باید اندازه گیری شده تا اطلاعات مفیدی را در خصوص پایداری امولسیون و در نتیجه انتخاب روش مناسب جداسازی روغن در اختیار قرار دهد.

تصفیه پساب های روغنی را می توان مشابه تصفیه فاضلاب های شهری توصیف کرد. یک تصفیه اولیه برای جداسازی روغن آزاد از جریان پساب صورت می گیرد. سپس تصفیه ثانویه برای شکستن امولسیون روغن/آب و جداسازی روغن پخش شده انجام گرفته و در نهایت به منظور جداسازی امولسیون روغن و روغن حل شده از تصفیه نهایی استفاده می شود.

جداسازی با نیروی جاذبه معمول ترین روش برای جداسازی روغن آزاد ($D_p \geq 150 \mu m$) در پساب های روغنی می باشد. معمولاً از جداکننده های API، لخته کننده های صفحه ای و تجهیزات شناورسازی (DAF و IAF) در این روش استفاده می گردد. از تصفیه شیمیایی در پساب های حاوی امولسیون های روغن/آب و برای جداسازی روغن های معلق و کلوئیدی استفاده می گردد. فرآیندهای غشایی نیز به منظور حذف امولسیون های روغن/آب (MF و UF) و روغن های حل شده (RO و NF) استفاده می گردند.

هزینه های تصفیه پساب های روغنی برای جداسازی روغن آزاد کم تر بوده و به ترتیب برای جداسازی روغن پخش شده، امولسیون روغن و روغن حل شده افزایش می یابد.

امروزه، ترکیبی از دو یا چند روش جداسازی (فرآیندهای هیبرید) مورد نیاز است تا بتوان به استانداردهای سخت گیرانه زیست محیطی دست یافت. مخصوصاً فرآیندهای هیبرید غشایی اغلب برای تصفیه پساب های روغنی در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار می گیرند. فرآیندهای هیبرید باعث کاهش هزینه های عملیاتی و سرمایه گذاری، کاهش مصرف انرژی و افزایش بازده جداسازی می شوند.

منابع

1. Patterson, J.W., *Industrial wastewater treatment technology*: Butterworth Publishers, Stoneham, MA, 1985.
2. Group, W.B., *Pollution prevention and abatement handbook*. Oil and Gas Development (onshore) Guideline, 1998.
3. Metcalf, I. and H. Eddy, *Wastewater engineering; treatment and reuse*. 2003.
4. Kvernheim, A., et al., *Development of a new hydrocarbon index for oil-in-water*. Chemosphere, **39**(15): p. 2707-2722, 1999.
5. Farmaki, E., et al., *Validation of a FT-IR method for the determination of oils and grease in water using tetrachloroethylene as the extraction solvent*. Desalination, **210**(1): p. 52-60, 2007.



6. Falbe, J.r., *Surfactants in consumer products*. 1987.
7. Porter, M., *Handbook of Surfactants Blackie Academic and Professional*. Glasgow, UK, 1994.
8. Hrudehy, S. and S. Kok, *Environmentally relevant characteristics of oil-in-water emulsions*. Oil in Freshwater: Chemistry, Biology, Countermeasure Technology. Pergamon Press, New York, NY 1987. Edited by John H. Vandermeulen and Steve E. Hrudehy. p 58-70, 4 fig, 1 tab, 26 ref., 1987.
9. Duncan, J.S., *Introduction to colloid and surface chemistry*, Butterworth, Heinemann, 1992.
10. Al-Shamrani, A.A., A. James, and H. Xiao, *Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation*. Water Research, **36**(6): p. 1503-1512, 2002.
11. Bensadok, K., M. Belkacem, and G. Nezzal, *Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation*. Desalination, **206**(1-3): p. 440-448, 2007.
12. Simmons, M., J. Wilson, and B. Azzopardi, *Interpretation of the flow characteristics of a primary oil-water separator from the residence time distribution*. Chemical Engineering Research and Design, **80**(5): p. 471-481, 2002.
13. Cambiella, A., et al., *Centrifugal separation efficiency in the treatment of waste emulsified oils*. Chemical Engineering Research and Design, **84**(1): p. 69-76, 2006.
14. Curtis, D., *Hydrocyclone for oil-from-water separation*. Filtration & Separation, **33**(4): p. 291-292, 1996.
15. Bennett, G.F. and R.W. Peters, *The removal of oil from wastewater by air flotation: a review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, **18**(3): p. 189-253, 1988.
16. Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology Second Edition*: Kluwer Academic Pub, 1996.
17. Rodgers, V.G.J., *Membrane Processes*, by R. Rautenbach and R. Albrecht, John Wiley & Sons, UK (1989, reprinted 1994). 459 pages. ISBN 0-47-191-1100. Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing, **3**(3-4): p. 236-237, 1995.
18. Hu, B. and K. Scott, *Influence of membrane material and corrugation and process conditions on emulsion microfiltration*. Journal of Membrane Science, **294**(1): p. 30-39, 2007.
19. Hua, F., et al., *Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment*. Chemical Engineering Journal, **128**(2): p. 169-175, 2007.
20. Chakrabarty, B., A. Ghoshal, and M. Purkait, *Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane*. Journal of Membrane Science, **325**(1): p. 427-437, 2008.
21. Rezvanpour, A., et al., *Effective factors in the treatment of kerosene-water emulsion by using UF membranes*. Journal of Hazardous Materials, **161**(2): p. 1216-1224, 2009.
22. Cheryan, M., *Ultrafiltration and microfiltration handbook*: CRC press, 1998.
23. Yang, T., Z.-F. Ma, and Q.-Y. Yang, *Formation and performance of Kaolin/MnO₂ bi-layer composite dynamic membrane for oily wastewater treatment: Effect of solution conditions*. Desalination, **270**(1): p. 50-56, 2011.
24. Abadi, S.R.H., et al., *Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater*. Desalination, **265**(1): p. 222-228, 2011.
25. Mittal, P., S. Jana, and K. Mohanty, *Synthesis of low-cost hydrophilic ceramic-polymeric composite membrane for treatment of oily wastewater*. Desalination, **282**: p. 54-62, 2011.
26. Salahi, A., et al., *Nano-porous membrane process for oily wastewater treatment: optimization using response surface methodology*. Journal of Environmental Chemical Engineering, **1**(3): p. 218-225, 2013.

27. Li, Y.S., et al., *Treatment of oily wastewater by organic-inorganic composite tubular ultrafiltration (UF) membranes*. Desalination, **196**(1): p. 76-83, 2006.
28. Song, C., et al., *Preparation of coal-based microfiltration carbon membrane and application in oily wastewater treatment*. Separation and Purification Technology, **51**(1): p. 80-84, 2006.
29. Cui, J., et al., *Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water*. Journal of Membrane Science, **325**(1): p. 420-426, 2008.
۳۰. سلجوقی، ا.، غفاریان، و.، اخوت، ا.، فناوری ساخت، اصلاح و ارزیابی غشاهای پلیمری، سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی، چاپ اول، ۱۳۹۲.
31. Vela, M.C.V., et al., *Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG*. Separation and Purification Technology, **62**(3): p. 489-498, 2008.
32. Kumar, S.M. and S. Roy, *Recovery of water from sewage effluents using alumina ceramic microfiltration membranes*. Separation Science and Technology, **43**(5): p. 1034-1064, 2008.
33. Susanto, H., Y. Feng, and M. Ulbricht, *Fouling behavior of aqueous solutions of polyphenolic compounds during ultrafiltration*. Journal of Food Engineering, **91**(2): p. 333-340, 2009.
34. Maartens, A., P. Swart, and E. Jacobs, *Feed-water pretreatment: methods to reduce membrane fouling by natural organic matter*. Journal of Membrane Science, **163**(1): p. 51-62, 1999.
35. Elimelech, M., et al., *Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes*. Journal of Membrane Science, **127**(1): p. 101-109, 1997.
36. Bishop, J. and D. Arlidge, *Evaporators-use in re-refining*. Hydrocarbon Processing, **58**(7): p. 131-136, 1979.
37. Dang, G., *Rerefining of used oils—A review of commercial processes*. Tribotest, **3**(4): p. 445-457, 1997.
38. Green, D.W., *Perry's chemical engineers' handbook*. Vol. 796. 2008: McGraw-hill New York.
39. McCabe, W.L., J.C. Smith, and P. Harriott, *Unit operations of chemical engineering*. 1985.
40. Canizares, P., et al., *Evaluation of a simple batch distillation process for treating wastes from metalworking industries*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **79**(5): p. 533-539, 2004.
41. Gutiérrez, G., et al., *The effect of additives on the treatment of oil-in-water emulsions by vacuum evaporation*. Journal of Hazardous Materials, **144**(3): p. 649-654, 2007.
42. Rozada, F., et al., *Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems*. Bioresource technology, **87**(3): p. 221-230, 2003.
43. Van der Gast, C.J. and I.P. Thompson, *Effects of pH amendment on metal working fluid wastewater biological treatment using a defined bacterial consortium*. Biotechnology and bioengineering, **89**(3): p. 357-366, 2005.
44. Cheng, C., D. Phipps, and R.M. Alkhattar, *Treatment of spent metalworking fluids*. Water Research, **39**(17): p. 4051-4063, 2005.
45. Norouzbahari, S., R. Roostaazad, and M. Hesampour, *Crude oil desalter effluent treatment by a hybrid UF/RO membrane separation process*. Desalination, **238**(1): p. 174-182, 2009.



46. Jönsson, A.-S. and G. Trägårdh, *Ultrafiltration applications*. Desalination, **77**: p. 135-179, 1990.
47. Zhang, H., et al., *Treatment of waste filtrate oil/water emulsion by combined demulsification and reverse osmosis*. Separation and Purification Technology, **63**(2): p. 264-268, 2008.
48. Al-Zoubi, H., S. Al-Thyabat, and L. Al-Khatib, *A hybrid flotation–membrane process for wastewater treatment: an overview*. Desalination and Water Treatment, **7**(1-3): p. 60-70, 2009.
49. Ghidossi, R., et al., *Ferry oily wastewater treatment*. Separation and Purification Technology, **64**(3): p. 296-303, 2009.
50. Karakulski, K., W. Morawski, and J. Grzechulska, *Purification of bilge water by hybrid ultrafiltration and photocatalytic processes*. Separation and Purification Technology, **14**(1): p. 163-173, 1998.
51. Mohammadi, T. and A. Esmaelifar, *Wastewater treatment of a vegetable oil factory by a hybrid ultrafiltration-activated carbon process*. Journal of Membrane Science, **254**(1): p. 129-137, 2005.
52. Karakulski, K., A. Kozłowski, and A. Morawski, *Purification of oily wastewater by ultrafiltration*. Separations Technology, **5**(4): p. 197-205, 1995.
53. Olsson, M. and N. Lindskog. *Membrane technology used for waste water treatment within the Volvo Group*. in *Proc Euromembrane*. 1995.
54. Hilal, N., et al., *The use of ultrafiltration and nanofiltration membranes in the treatment of metal-working fluids*. Desalination, **167**: p. 227-238, 2004.
55. Von Mylius, U., *Membrane filtration processes in treatment and recycling of metal finishing waste waters*. Recents Prog Genie Procedes, **21**: p. 283-287, 1992.
56. Karakulski, K. and A.W. Morawski, *Treatment of spent emulsion from a cable factory by an integrated UF/NF membrane system*. Desalination, **149**(1): p. 163-167, 2002.
57. Tomaszewska, M., A. Orecki, and K. Karakulski, *Treatment of bilge water using a combination of ultrafiltration and reverse osmosis*. Desalination, **185**(1): p. 203-212, 2005.
58. Belkacem, M., et al., *New results in metal working wastewater treatment using membrane technology*. Journal of Membrane Science, **106**(3): p. 195-205, 1995.
59. Cornel, P. and S. Krause, *Membrane bioreactors for wastewater treatment*. Advanced Membrane Technology and Applications: p. 217-238, 2008.
60. Rosenberger, S., et al., *Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal waste water*. Water Research, **36**(2): p. 413-420, 2002.
61. Stephenson, T., et al., *Membrane bioreactors for wastewater treatment*. 2000.
62. Sutton, P.M., P.N. Mishra, and P.M. Crawford, *Combining biological and physical processes for complete treatment of oily wastewaters*. International biodeterioration & biodegradation, **33**(1): p. 3-21, 1994.
63. Scholz, W. and W. Fuchs, *Treatment of oil contaminated wastewater in a membrane bioreactor*. Water Research, **34**(14): p. 3621-3629, 2000.
64. Pankhania, M., K. Brindle, and T. Stephenson, *Membrane aeration bioreactors for wastewater treatment: completely mixed and plug-flow operation*. Chemical Engineering Journal, **73**(2): p. 131-136, 1999.