

تصفیه پساب نفتی با استفاده از فرآیند ترکیبی جذب - میکروفیلتراسیون با غشاهای سرامیکی

یاسر رسولی، محسن عباسی*، سید عبداللطیف هاشمی فرد
دانشگاه خلیج فارس بوشهر، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی
دریافت: 95/1/30 پذیرش: 96/9/22

چکیده

در این مطالعه چهار نوع غشای سرامیکی میکروفیلتراسیون مولیت، مولیت- آلومینا، مولیت- آلومینا- زئولیت و مولیت- زئولیت با استفاده از روش اکستروژن ساخته شدند. برای اطمینان از درست ساخته شدن غشاهای تست میکروسکوپ الکترونی، پراش پرتو ایکس، تخلخل سنجی، مقاومت مکانیکی و میانگین قطر حفره‌های غشاهای روی آن‌ها انجام شد. سپس این غشاهای در فرآیند ترکیبی جذب- میکروفیلتراسیون برای تصفیه پساب نفتی سنتزی به کار گرفته شدند. اثر غلظت کربن فعال و نوع غشاهای بر شار تراوایی غشا، درصد حذف مواد آلی، کدورت و COD بررسی شد. نتایج نشان داد که برای غشای مولیت، مولیت- آلومینا و مولیت- آلومینا- زئولیت بیشترین شار تراوایی در غلظت ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر و در غشای مولیت- زئولیت در غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمده است. افزایش کربن فعال با هر غلظتی به سیستم میکروفیلتراسیون باعث افزایش راندمان حذف مواد آلی، کدورت و COD در تمام غشاهای می‌شود.

کلمات کلیدی: غشای سرامیکی، میکروفیلتراسیون، کربن فعال پودری، پساب نفتی، فرآیند ترکیبی جذب- میکروفیلتراسیون

مقدمه

رهاسازی بدون تصفیه امولسیون‌های نفت در آب به محیط زیست، به دلیل ماهیت مواد آلی و سمی آن‌ها باعث از بین رفتن حیات جانوری، گیاهی و انسانی خواهد شد. همچنین با تصفیه این پساب‌ها می‌توان از آن‌ها در کاربردهای ثانویه مانند کشاورزی و یا شست و شوی خیابان‌ها استفاده کرد [۱، ۲]. روش‌های معمول تصفیه پساب‌ها مانند انعقاد، ته‌نشینی، جذب و روش‌های الکتریکی به دلیل مصرف زیاد انرژی، بازده پایین و دامنه کاربرد محدود، اقتصادی نیستند و امروزه روش‌های غشایی، مخصوصاً میکروفیلتراسیون به‌طور گسترده در فرآیند تصفیه پساب‌های نفتی به کار گرفته می‌شوند [۲-۴]. فرآیندهای ترکیبی به فرآیندهایی



اطلاق می‌شود که در آن یک روش معمول تصفیه پساب که عموماً جذب یا انعقاد می‌باشد، با یک فرآیند غشایی مانند میکروفیلتراسیون ترکیب می‌شود. در این روش کیفیت پساب تصفیه شده افزایش و مصرف انرژی و هزینه‌های عملیاتی کاهش می‌یابد [۵، ۶]. امروزه تحقیقات در حوزه تصفیه پساب‌ها به سمت فرآیندهای ترکیبی کشیده شده است. یانگ و همکاران [۷] امولسیون نفت در آب را با استفاده از فرآیند ترکیبی جذب-میکروفیلتراسیون با استفاده از غشاهای سرامیکی مورد تصفیه قرار داده‌اند. آن‌ها غشاهای سرامیکی زیرکونیا بر پایه آلومینا ساخته و از آلومینای فعال و دو نوع کربن فعال با مشخصات متفاوت استفاده کرده‌اند. نتایج نشان داد که افزایش جذب به سیستم تغییر قابل ملاحظه‌ای در راندمان حذف نفت از پساب ایجاد نکرده است در حالیکه باعث افزایش شارتراوایی غشا شده است. عباسی و همکاران [۸] تصفیه پساب نفتی سنتزی را با استفاده از فرآیند ترکیبی جذب-میکروفیلتراسیون مورد مطالعه قرار داده‌اند. آن‌ها از غشاهای سرامیکی مولیت و مولیت-آلومینا و کربن فعال به عنوان جذب استفاده کرده‌اند. آن‌ها اثر غلظت کربن فعال بر شارتراوایی غشا و راندمان حذف مواد نفتی را مطالعه کرده‌اند. نتایج نشان داد برای غشاهای مولیت و مولیت-آلومینا بالاترین شارتراوایی به ترتیب در غلظت ۲۰۰ و 400 mg L^{-1} از کربن فعال به دست می‌آید. با افزایش غلظت کربن فعال به طور پیوسته راندمان حذف مواد نفتی افزایش یافته است. آبیاناکا و همکاران [۹] در سال ۲۰۱۳ برای تصفیه آب و حذف مواد آلی طبیعی از فرآیند انعقاد-جذب-میکروفیلتراسیون استفاده کرده‌اند. در این مطالعه از کربن فعال پودری به عنوان عامل جذب با غلظت ۰ تا 250 g L^{-1} پلی آلومینیوم کلرید به عنوان عامل منعقد کننده با غلظت 2 g L^{-1} و غشای سرامیکی تجاری با قطر حفره‌های ۰/۱ میکرون و ۵۵ کانال استفاده شده است. در این مطالعه بیشترین درصد حذف کل مواد آلی ۸۰٪ گزارش شده است.

در این مطالعه، چهار نوع غشای سرامیکی میکروفیلتراسیون ارزان قیمت مولیت، مولیت-آلومینا، مولیت-آلومینا-زئولیت و مولیت-زئولیت ساخته شده‌اند. برای شناخت ویژگی‌های این غشاها آزمایش‌هایی نظیر تصویر میکروسکوپ الکترونی، آزمایش پراش پرتوایکس، تخلخل سنجی، تست مقاومت مکانیکی و میانگین قطر حفره‌های غشاها انجام گردید. سپس این غشاها در فرآیند ترکیبی جذب-میکروفیلتراسیون با استفاده از جذب کربن فعال در غلظت‌های ۱۰۰ تا ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر برای تصفیه پساب نفتی سنتزی به کار گرفته شدند و نتایج شارتراوایی، درصد حذف مواد آلی، کدورت و COD گزارش شده است.

مواد و روش‌ها

ساخت غشاهای سرامیکی

در این مطالعه غشاهای سرامیکی لوله‌ای شکل (قطر داخلی ۱۰ mm، قطر خارجی ۱۴ mm و طول ۱۰ cm) میکروفیلتراسیون مولیت، مولیت-آلومینا، مولیت-آلومینا-زئولیت و مولیت-زئولیت به وسیله مخلوط کردن خاک کائولن، آب مقطر، پودر آلفا آلومینا و زئولیت طبیعی و روش اکستروژن ساخته شده‌اند. خصوصیات مواد تشکیل دهنده و جزییات ساخت، در مطالعه گذشته شرح داده شده است [۱۰]. لازم به توضیح است که در این مطالعه در ساخت هر چهار نوع غشا از هیچ گونه ماده binder استفاده نشده است. دلیل این امر استفاده

از خاک کائولن است که خود یک نوع خاک رسی بسیار چسبنده و پیونددهنده قوی بوده و باعث پیوند مواد اولیه دیگر نظیر پودر آلفا آلومینا و زئولیت طبیعی می‌شود. در فرآیندهای ترکیبی ممکن است این نگرانی به وجود آید که کربن فعال خود تولید آلودگی ثانویه می‌نماید. بنابراین در این مطالعه، بعد از انجام هر آزمایش به مدت یک ساعت زمان داده شده تا کربن فعال که قطره‌های نفت را جذب کرده و تشکیل لخته داده، در ته مخزن پساب ته نشین شود. سپس با یک فیلتر معمولی از پساب جدا شده و به مدت ۳ ساعت در ۱۰۵ سانتی‌گراد در یک آون حرارت داده می‌شود تا خشک شود. سپس به مدت ۳ ساعت دیگر در دمای ۵۵۰ درجه در آون خلا حرارت داده می‌شود تا از دفع شدن مواد آلی جذب شده در ساختار اطمینان حاصل شود.

آزمایش‌های شناخت ویژگی‌های غشاهای ساخته شده

برای تعیین تخلخل غشاها از روش اشباع با آب مقطر استفاده می‌شود. سطح غشاها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی ساخت کشور چک (Tescan Vega 3) با ولتاژ شتابدهی الکترونی ۲۰ kV مورد بررسی قرار گرفته شده‌اند. دستگاه پراش پرتوایکس ساخت کشور هلند (Philips PW1800 with Cu K α radiation) به منظور فازهای تشکیل شده بعد از کلسیناسیون غشاها مورد استفاده قرار گرفته شده است. ولتاژ شتابدهی و جریان مورد استفاده ۴۰ kV و ۲۰ mA می‌باشد.

میانگین شعاع حفره‌ها غشاها با استفاده از معادله Guerout-Elford-Ferry به دست آمده است. [11, 12]:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9-1.75\varepsilon) \times 8\mu l \times PF}{\varepsilon \times TMP}} \quad (1)$$

که در آن ε تخلخل غشاها، μ ویسکوزیته آب مقطر در دمای عملیاتی (۳۵ سانتی‌گراد)، PF شار تراوایی آب مقطر از غشا در فشار (TMP) مربوطه می‌باشد.

آزمون خمش سه نقطه با استاندارد ASTM C1505-01 با استفاده از دستگاه تست خمش SANTAM STM-150 با ظرفیت ۱۵۰ kN و با ولتاژ ۲۰۰ V برای تعیین مقاومت مکانیکی غشاها به کار رفته است [13].

ساخت پساب نفتی

پساب نفتی سنتزی با غلظت ۱۰۰۰ mg L⁻¹ به وسیله مخلوط کردن نفت خام گچساران و آب مقطر تهیه شد. امولسیفایر Triton X-100 خریداری شده از شرکت Merck آلمان برای پایداری بیشتر پساب سنتزی به مقدار ۰/۱ درصد وزنی افزوده شد. مشخصات پساب سنتزی مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شده است.



جدول ۱. مشخصات و ویژگی‌های پساب مورد استفاده

پارامتر	واحد	مقدار
کل مواد آلی (TOC)	mg L ⁻¹	1000
کدورت	mg L ⁻¹	140
COD	mg L ⁻¹	10240
کل جامدات محلول (TDS)	mg L ⁻¹	25
کل جامدات معلق (TSS)	mg L ⁻¹	42
pH	-	6/2

قطر قطره‌های امولسیون نفت در آب توسط دستگاه آنالیز اندازه ذرات ساخت کشور ایالات متحده آمریکا (Microtrac, MN402-NS-4M) اندازه‌گیری شد و میانگین قطر قطره‌های امولسیون نفت در آب به مقدار کافی کوچک می‌باشد (۱۱۲ نانومتر) تا امولسیون پایدار نفت در آب ایجاد شود [۱۴].

سیستم میکروفیلتراسیون

سیستم آزمایشگاهی طوری طراحی شده است که کنترل شرایط عملیاتی (دما، فشار، سرعت جریان عرضی) آسان و با دقت زیاد انجام شود و جزئیات و نکات صنعتی در آن لحاظ شده است. تمام جزییات مربوط به سیستم آزمایشگاهی در مطالعه گذشته بیان شده است [۱۴].

مراحل انجام آزمایش

تأثیر شرایط عملیاتی مختلف از جمله فشار (۰/۵ تا ۴ بار)، سرعت جریان عرضی (۰ تا ۲ متر بر ثانیه) و دما (۱۵ تا ۵۵ درجه سانتی‌گراد) بر روی شار تراوایی، درصد حذف مواد آلی و گرفتگی غشاهای مولیت و مولیت-آلومینا در مطالعه قبل [۱] مورد تحقیق قرار گرفته شده است و مقادیر بهینه به دست آمده است. بنابراین در این مطالعه که ادامه کار پیشین می‌باشد، این مقادیر بهینه (فشار ۳ بار، دما ۳۵ °C و سرعت جریان عرضی ۱/۵ m/s) مورد استفاده قرار گرفته شده است. شار تراوایی، حجم (V) جریان تراوش یافته در واحد سطح (A) و واحد زمان (t) می‌باشد که طبق معادله ۲ توصیف می‌شود.

$$PF = \left(\frac{V}{A t} \right) \quad (2)$$

درصد حذف مواد آلی توسط غلظت نمونه آلی در جریان خوراک (C_f) و غلظت همان نمونه در جریان تراوش یافته (C_p) تعریف می‌شود.

$$R = \left(1 - \left(\frac{C_p}{C_f} \right) \right) \quad (3)$$

آنالیزهای پساب

امولسیون نفت در آب سنتز شده در آزمایشگاه در طول موج ۲۲۰ nm دارای بیشترین شدت جذب می‌باشد، لذا از دستگاه طیف سنج ماوراء بنفش (Shimadzu UV-1800) در طول موج مذکور، برای اندازه‌گیری غلظت مواد نفتی در آب در جریان تراوش یافته از غشاهای استفاده شده است [۱۵، ۱۶]. بر اساس نمودار

جذب امواج فرابنفش بر حسب طول موج که برای پساب مورد نظر به دست آمده است در طول موج ۲۲۰ نانومتر حداکثر جذب به دست آمده است. با تغییر غلظت مواد نفتی در پساب هیچ گونه تغییری در طول موجی که حداکثر جذب در آن اتفاق می افتد مشاهده نشده است، به همین دلیل این طول موج برای تعیین غلظت مواد آلی در جریان تراوش یافته انتخاب شده است [۶]. ضریب همبستگی (R^2) منحنی کالیبراسیون برای این پساب ۰/۹۹۸۵ به دست آمده است که نشان دهنده دقت بالای روش جذب برای تعیین غلظت مواد آلی در جریان تراوش یافته می باشد.

نتایج و بحث

مطالعه ویژگی های غشاهای ساخته شده

در این مطالعه به منظور تعیین ساختار و اطمینان از درست ساخته شدن غشاها، بر روی هر چهار نوع غشاهای سرامیکی، تست میکروسکوپ الکترونی، پراش پرتو ایکس، تخلخل سنجی، میانگین قطر حفره های غشاها و مقاومت مکانیکی انجام شده است که در ادامه توضیح داده خواهند شد.

تست میکروسکوپ الکترونی

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح چهار نوع غشای ساخته شده که در مطالعه گذشته [۱۴] گرفته شده است، نشان می دهد که ساختار سطحی هر غشا از دیگری متفاوت می باشد و هر غشا دارای ویژگی های خاص خود می باشد. این تصاویر همچنین نشان داد که سطوح غشاهایی که ساخته شده اند بدون حفره ها خیلی بزرگ است که موجب نقص در ساختار غشاها می شوند. نقص در حفره ها غشا زمانی ایجاد می شود که سطح دارای حفره ها بزرگ در مقایسه با میانگین قطر حفره های غشا باشد. در این صورت شار تراوایی غشا افزایش می یابد در حالیکه عملکرد درصد حذف مواد آلی به شدت افت می کند [۱۷].

تست پراش پرتو ایکس

تست پراش پرتو ایکس به منظور شناسایی و اطمینان از فازهای تشکیل شده بر روی هر چهار نوع غشا انجام شد. الگوی پراش پرتو ایکس برای چهار نوع غشای ساخته شده انجام شده است که نمودارهای مربوطه در مطالعه اخیر آورده شده است [۱۴]. در دمای ۱۱۰۰ سانتی گراد خاک کائولن تحت دما کریستاله شده به فاز مولیت، کوارتز^۱ و کریستوبالیت^۲ تبدیل می شود. الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد که برای غشاهای مولیت و مولیت-زئولیت، بیشترین فاز تشکیل شده کوارتز و مولیت و کمترین فاز کریستوبالیت می باشد. در مورد غشاهای مولیت-آلمینا و مولیت-آلمینا-زئولیت، بیشترین فاز تشکیل شده کوراندوم و کوارتز و کمترین فاز مولیت و کریستوبالیت می باشد.

¹ Quartz

² Cristobalite



تست تخلخل سنجی

درصد تخلخل غشاهای ساخته شده در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با اضافه کردن پودر آلفا آلومینا و زئولیت طبیعی در ساختار غشاها، تخلخل نسبت به غشای مولیت افزایش می‌یابد. این افزایش تخلخل به دلیل قرار گیری پودر آلفا آلومینا و زئولیت طبیعی بین ذرات خاک کائولن در ساختار غشاها می‌باشد که باعث افزایش شار تراوایی غشاهای مولیت-آلومینا، مولیت-آلومینا-زئولیت و مولیت-زئولیت نسبت به غشای مولیت می‌شود.

جدول ۲. درصد تخلخل غشاهای ساخته شده به روش اشباع با آب

نوع غشا	درصد تخلخل
مولیت	32/6
مولیت-آلومینا	34
مولیت-آلومینا-زئولیت	34
مولیت-زئولیت	46/6

میانگین قطر حفره‌های غشاهای ساخته شده

میانگین قطر حفره‌های غشاهای ساخته شده برای غشاهای مولیت، مولیت-آلومینا، مولیت-آلومینا-زئولیت و مولیت-زئولیت به ترتیب ۰/۴۵۱، ۰/۵۰۷، ۰/۵۵۶ و ۰/۵۲۷ میکرون می‌باشد. مشابه آنچه که بخش مربوط به تخلخل غشاها گفته شد، با افزایش پودر آلفا آلومینا و زئولیت طبیعی در ساختار غشاها، میانگین قطر حفره‌ها غشاهای مولیت-آلومینا، مولیت-آلومینا-زئولیت و مولیت-زئولیت به دلیل قرار گیری این پودرها در ساختار غشاها باعث افزایش میانگین قطر حفره‌ها غشاها نسبت به غشای مولیت می‌شود.

مقاومت مکانیکی غشاهای ساخته شده

مقاومت مکانیکی غشاهای مولیت، مولیت-آلومینا، مولیت-آلومینا-زئولیت و مولیت-زئولیت به ترتیب ۱۸/۳، ۲۴/۶، ۲۲/۲ و ۱۹/۸ مگاپاسکال می‌باشد. همان‌طور که در بخش تست پراش مشاهده شد، بیشترین تشکیل فاز کوراندوم مربوط به غشای مولیت-آلومینا می‌باشد. پودر آلفا آلومینا موجود در ساختار این غشا تحت دما به فاز کریستالی کوراندوم تبدیل می‌شود. مهم‌ترین مشخصه فاز کریستالی مذکور، قدرت مکانیکی بالا و خاصیت ضد سایشی آن است. بنابراین در غشاهای مولیت-آلومینا بیشترین مقاومت مکانیکی مشاهده شده است. در غشای مولیت-آلومینا-زئولیت به دلیل استفاده کمتر از پودر آلفا آلومینا و متعاقب آن تشکیل کمتر فاز کریستالی کوراندوم، مقاومت مکانیکی کمتر از غشای مولیت-آلومینا می‌باشد. همچنین در غشای مولیت-زئولیت به دلیل استفاده از زئولیت طبیعی و تشکیل فازهای کریستالی بیشتر نسبت به غشای مولیت، مقاومت مکانیکی بالاتر می‌باشد.

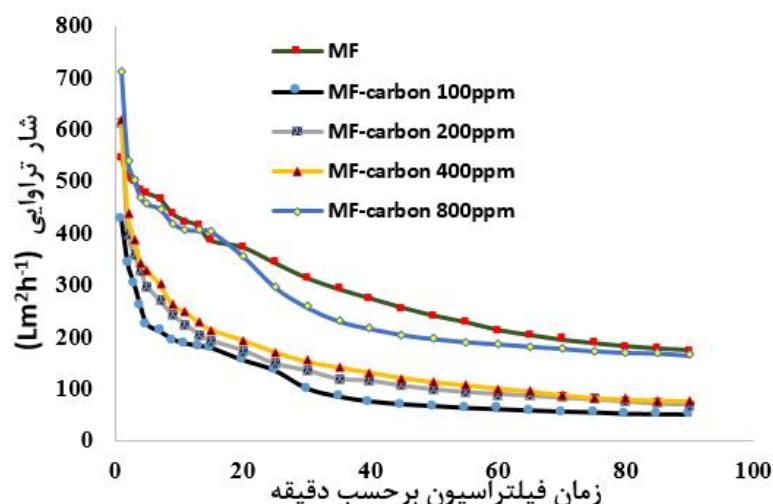
عملکرد غشاها در فرآیند جذب - میکروفیلتراسیون

در این مطالعه اثر غلظت کربن فعال و نوع غشای سرامیکی بر شار تراوایی غشاها، درصد حذف مواد نفتی،

COD و کدورت از پساب تحقیق شده است که در ادامه بررسی خواهند شد.

اثر غلظت کربن فعال بر شار تراوایی غشاها

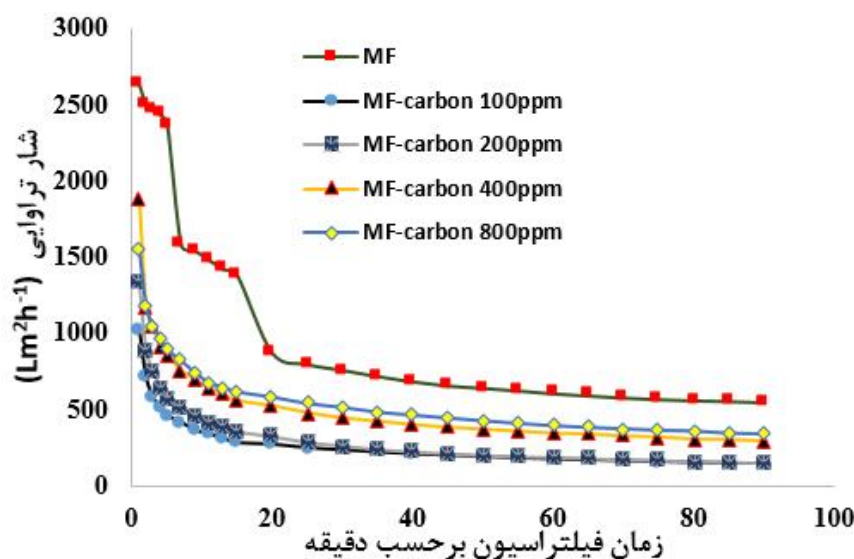
شکل ۱ اثر غلظت کربن فعال را بر روی شار تراوایی غشاهای سرامیکی مولیت در تصفیه پساب نفتی نشان می‌دهد. همانطور که شکل نشان می‌دهد با افزایش غلظت کربن فعال، شارهای تراوایی پایین تری نسبت به فرآیند میکروفیلتراسیون بدون افزایش کربن فعال، حاصل می‌شود. با افزایش غلظت کربن فعال از 100 mg L^{-1} تا 800 mg L^{-1} شار تراوایی غشا به طور پیوسته افزایش می‌یابد، اما در مقایسه با فرآیند میکروفیلتراسیون بدون اضافه کردن کربن فعال، شارهای تراوایی پایین تر می‌باشد. در غلظت 100 mg L^{-1} از کربن فعال شار تراوایی $49 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ می‌باشد که با افزایش غلظت کربن فعال تا 800 mg L^{-1} شار تراوایی نیز افزایش یافته و به مقدار $165 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ می‌رسد.



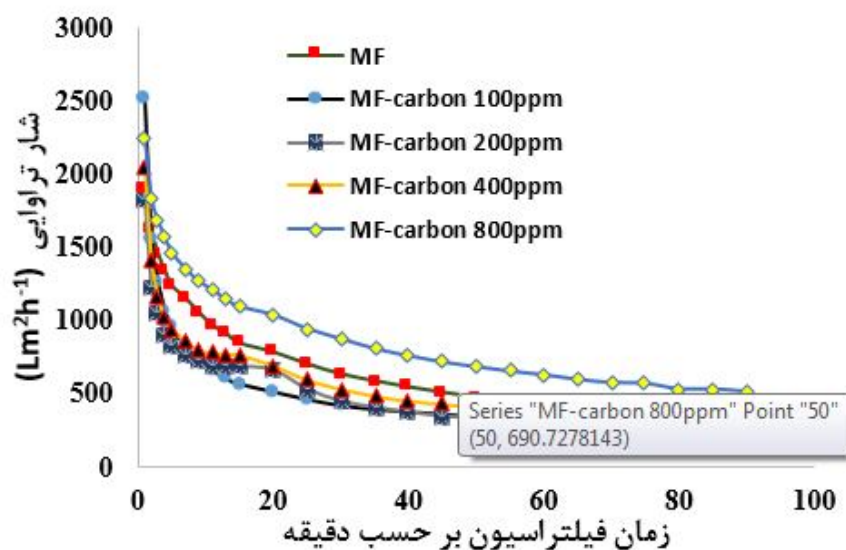
شکل 1. اثر غلظت کربن فعال بر روی شار تراوایی غشاهای مولیت

با افزایش غلظت کربن فعال قدرت جذب مواد آلی افزایش می‌یابد و جذب بیشتری صورت می‌گیرد در نتیجه شارهای تراوایی بالاتری با افزایش غلظت کربن فعال به دست می‌آید. اما کربن فعال خود در هر غلظتی باعث گرفتگی بیشتر غشا می‌شود و نتیجه این است که شار تراوایی فرآیند میکروفیلتراسیون بالاتر از فرآیند ترکیبی جذب-میکروفیلتراسیون می‌باشد. شکل ۲ اثر غلظت کربن فعال بر روی شار تراوایی غشاهای مولیت-آلومینا را نشان می‌دهد. در غشاهای مولیت-آلومینا به دلیل قرار گرفتن پودر آلومینا در ساختار، میانگین قطر حفره‌ها بالاتر است و در نتیجه شارهای تراوایی بالاتر از غشای مولیت می‌باشد. بالاترین شار تراوایی در غشای مولیت-آلومینا در فرآیند ترکیبی جذب-میکروفیلتراسیون در غلظت 800 mg L^{-1} از کربن فعال به دست می‌آید. در این غشا نیز با افزایش غلظت کربن فعال به طور پیوسته از 100 تا 800 mg L^{-1} شار تراوایی حین تصفیه پساب نفتی افزایش می‌یابد. در غشای مولیت-آلومینا با 100 mg L^{-1} کربن فعال،

شارتراوایی $154 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ می باشد که با افزایش غلظت کربن فعال تا 800 mg L^{-1} شارتراوایی نیز افزایش یافته و مقدار $343 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ را نشان می دهد. تاثیر غلظت کربن فعال بر روی شارتراوایی غشاهای مولیت-آلومینا-زئولیت در شکل ۳ نشان داده شده است. برای غشاهای مولیت-آلومینا-زئولیت با افزایش غلظت کربن فعال از ۱۰۰ تا 400 mg L^{-1} به طور پیوسته شارتراوایی افزایش می یابد، اما مقادیر شار کمتر از فرآیند میکروفیلتراسیون بدون افزایش کربن فعال می باشد. با افزایش غلظت کربن فعال تا 800 mg L^{-1} قدرت جذب افزایش یافته و شارتراوایی مقادیر بیشتری نسبت به زمانی که کربن فعال اضافه نشده است را نشان می دهد.

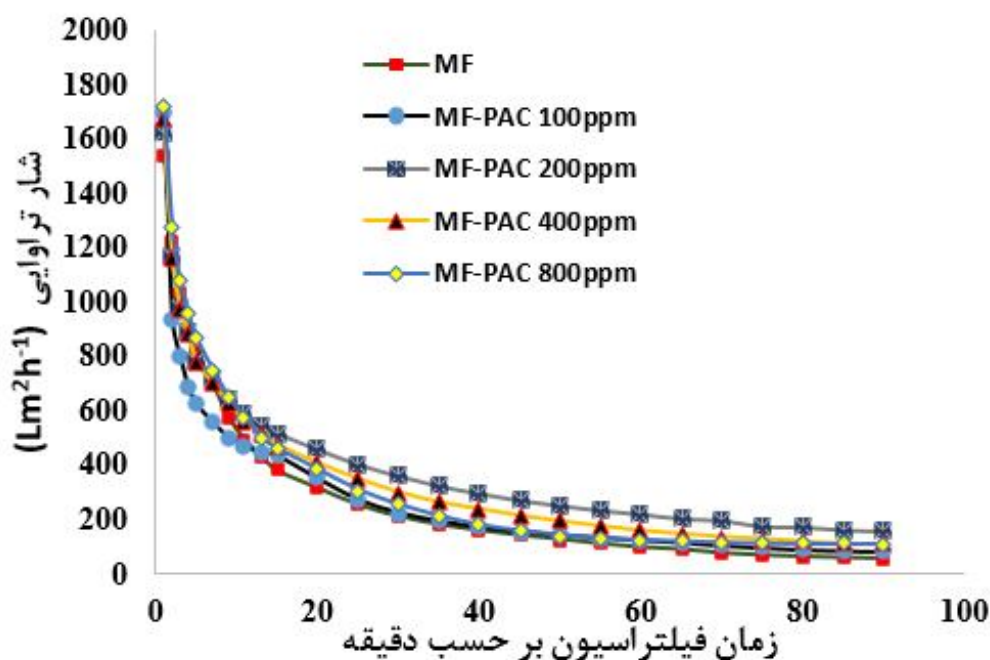


شکل 2. اثر غلظت کربن فعال بر روی شارتراوایی غشاهای مولیت-آلومینا



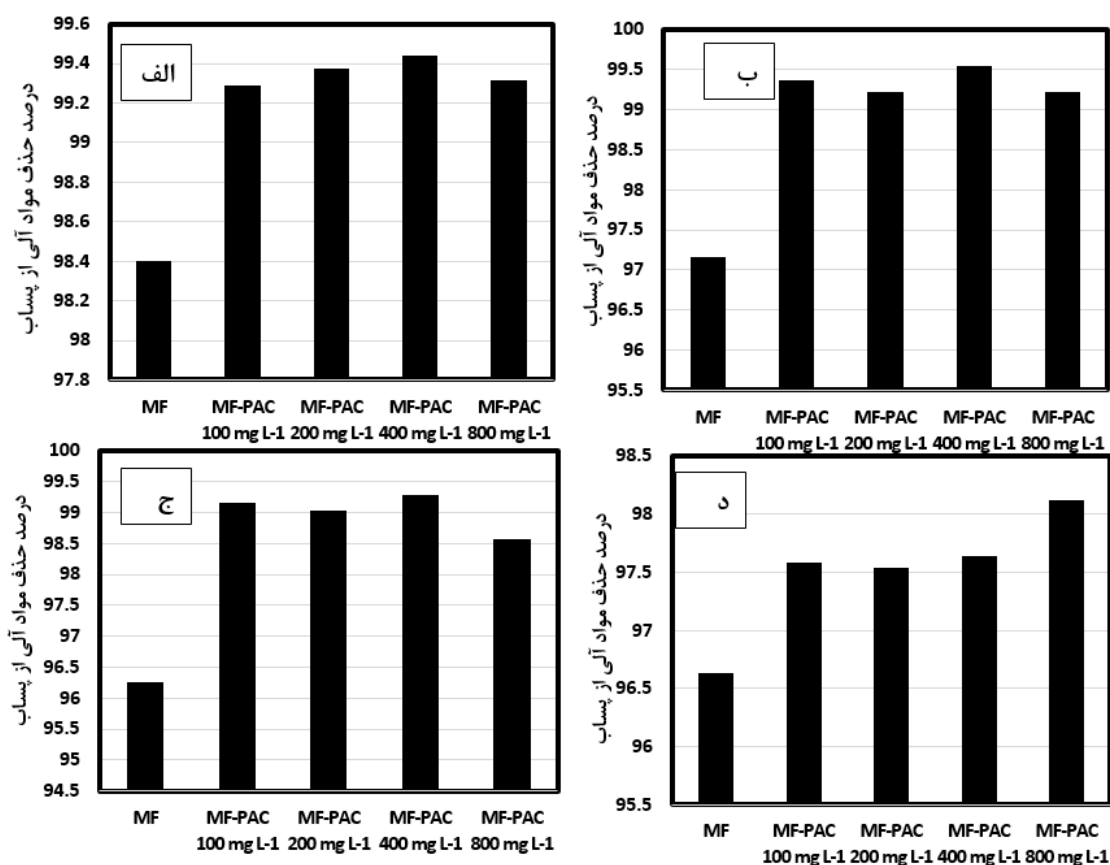
شکل 3. اثر غلظت کربن فعال بر روی شارتراوایی غشاهای مولیت-آلومینا-زئولیت

در غشاهای مولیت-زئولیت همانطور که شکل ۴ نشان می‌دهد افزودن کربن فعال به سیستم میکروفیلتراسیون باعث افزایش شار تراوایی نسبت به زمانی که کربن فعال در سیستم نباشد، می‌شود. بالاترین شار تراوایی غشاهای مولیت-زئولیت زمانی به دست می‌آید که کربن فعال با غلظت 200 mg L^{-1} به سیستم افزوده شود.



شکل 4. اثر غلظت کربن فعال بر روی شار تراوایی غشاهای مولیت-زئولیت

اثر افزایش غلظت کربن فعال بر درصد حذف مواد آلی از پساب
شکل ۵ تاثیر افزایش غلظت کربن فعال بر روی درصد حذف مواد آلی از پساب برای هر چهار نوع غشا را نشان می‌دهد. همانطور که شکل نشان می‌دهد برای تمام غشاها و در هر غلظتی از کربن فعال، درصد حذف مواد آلی از پساب بیشتر از فرآیند میکروفیلتراسیون بدون کربن فعال می‌باشد. در غشاهای مولیت، مولیت-آلومینا و مولیت-آلومینا-زئولیت، بهترین درصد حذف نفت در غلظت کربن 400 mg L^{-1} و در مورد غشاهای مولیت-زئولیت بهترین درصد حذف در غلظت 800 mg L^{-1} از کربن فعال به دست می‌آید. در غشای مولیت درصد حذف مواد آلی از مقدار $98/4\%$ در فرآیند میکروفیلتراسیون تا $99/5\%$ در فرآیند ترکیبی جذب-میکروفیلتراسیون افزایش می‌یابد. این افزایش برای غشاهای مولیت-آلومینا، مولیت-آلومینا-زئولیت و مولیت-زئولیت به ترتیب از $97/2\%$ تا $99/5\%$ ، از $96/3\%$ تا $99/3\%$ و از $96/6\%$ تا $98/3\%$ می‌باشد.

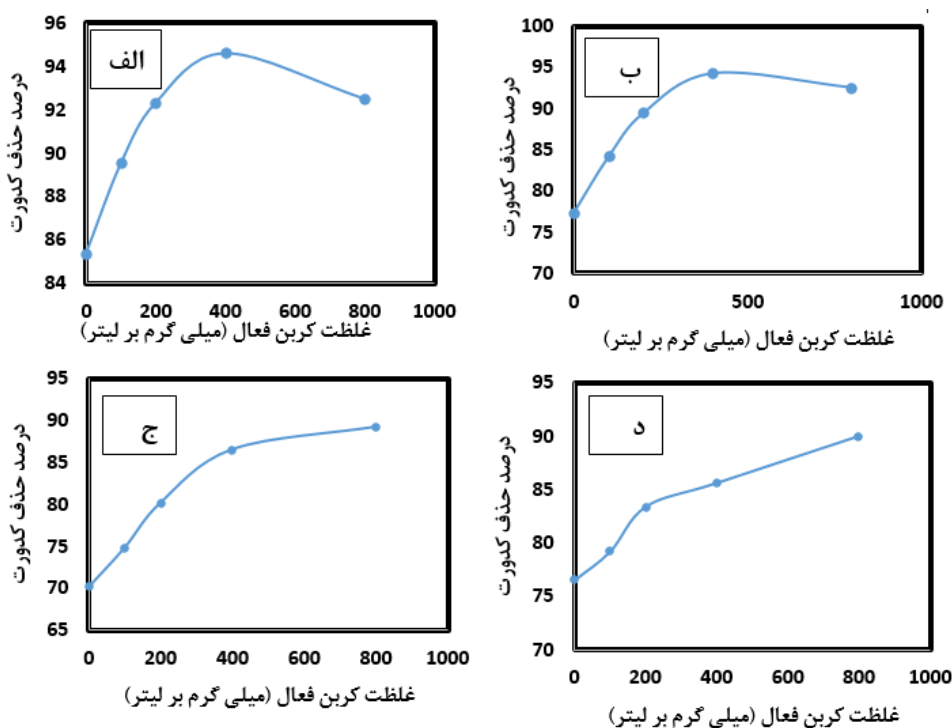


شکل ۵: تاثیر افزایش غلظت کربن بر روی درصد حذف مواد آلی از پساب برای غشاهای الف) مولیت ب) مولیت - آلومینا ج) مولیت - آلومینا د) زئولیت - مولیت

اثر غلظت کربن فعال بر درصد حذف کدورت

شکل ۶ تاثیر افزایش غلظت کربن فعال در فرآیند ترکیبی جذب-میکروفیلتراسیون بر روی کدورت جریان تراوش یافته را برای هر چهار نوع غشا نشان می‌دهد. با توجه به شکل، درصد حذف کدورت در تمام غشاهای همانند درصد حذف مواد آلی بالا می‌باشد. کم‌ترین و بیش‌ترین درصد حذف کدورت به ترتیب ۷۵٪ و ۹۴٪ است. با توجه به قسمت «الف» از شکل ۶، با افزایش غلظت کربن فعال از ۰ تا ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر، درصد حذف کدورت به طور پیوسته از مقدار ۸۵٪ تا ۹۴٪ افزایش یافته اما با افزایش غلظت آن تا ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر به دلیل تجمع بیش از حد کربن در مخزن پساب باعث افزایش کدورت شده و تا حدی درصد حذف کدورت کاهش می‌یابد. برای غشای مولیت-آلومینا نیز همانند غشای مولیت، همانطور که در قسمت «ب» از شکل ۶ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت کربن فعال در فرآیند ترکیبی از مقدار ۰ تا ۴۰۰ میلی گرم یک روند صعودی در درصد حذف کدورت از مقدار ۷۷٪ تا ۹۴٪ مشاهده می‌شود و با افزایش غلظت کربن فعال تا ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر، روند کاهشی حذف کدورت مشاهده می‌گردد. در مورد غشاهای مولیت-آلومینا-زئولیت و مولیت-زئولیت همانطور که قسمت‌های «ج» و «د» از شکل ۶ نشان می‌دهد، به دلیل بیشتر بودن میانگین قطر حفرات این دو نوع غشا نسبت به غشاهای مولیت و مولیت-آلومینا، درصد حذف کدورت

پایین تری به دست می آید. در این دو نوع غشا برخلاف مولیت و مولیت-آلومینا، سیر کاملاً صعودی درصد حذف کدورت با افزایش ۰ تا ۸۰۰ میلی گرم غلظت کربن فعال در فرآیند ترکیبی به دست می آید.



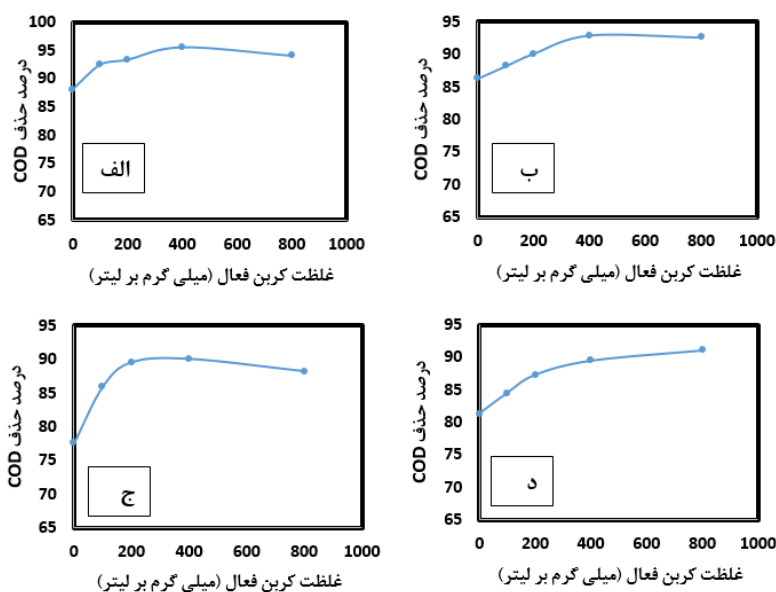
شکل 6. تاثیر افزایش غلظت کربن فعال در فرآیند ترکیبی جذب-میکروفلتراسیون بر روی درصد حذف کدورت برای غشاهای الف) مولیت ب) مولیت-آلومینا ج) مولیت-آلومینا-زئولیت د) مولیت-زئولیت

اثر غلظت کربن فعال بر درصد حذف COD

به دلیل اینکه COD مقدار اکسیژن مورد نیاز برای تجزیه مواد آلی موجود در نمونه پساب تعریف می شود، بنابراین انتظار می رود درصد حذف COD نمونه های تصفیه شده نیز همانند درصد حذف مواد آلی در فرآیند میکروفلتراسیون و فرآیند ترکیبی جذب-میکروفلتراسیون با استفاده از کربن فعال، بالا باشد. شکل ۷ تاثیر افزایش غلظت کربن فعال بر روی پارمتر درصد حذف COD نمونه پساب تصفیه شده را نمایش می دهد. بیشترین درصد حذف COD برابر با ۹۵/۶٪ مربوط به غشای مولیت و غلظت ۴۰۰ میلی گرم از کربن فعال در فرآیند ترکیبی جذب-میکروفلتراسیون می باشد. همانطور که قسمت «الف» از شکل ۷ نشان می دهد، با استفاده از غشای مولیت و افزایش غلظت کربن فعال از ۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر، درصد حذف COD از مقدار ۸۸٪ تا ۹۵/۶٪ افزایش می یابد اما با افزایش غلظت تا ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر به دلیل کاهش درصد حذف مواد آلی (افزایش محتوای مواد آلی)، درصد حذف COD نیز تا مقدار ۹۴/۱٪ کاهش می یابد. در غشای مولیت-آلومینا با توجه به قسمت «ب» از شکل ۷، روند افزایش و کاهش درصد حذف COD همانند غشای مولیت می باشد با این تفاوت که به دلیل بیشتر بودن میانگین قطر حفره ها و تخلخل



غشای مولیت-آلومینا نسبت به مولیت، شار تراوایی بالاتر و درصد حذف مواد آلی پایین تر است که در نتیجه باعث پایین تر بودن درصد حذف COD نسبت به غشای مولیت می شود. در قسمت «ج» شکل ۷ درصد حذف COD برحسب افزایش غلظت کربن فعال برای غشای مولیت-آلومینا-زئولیت در فرآیند ترکیبی جذب-میکروفیلتراسیون نشان داده شده است. در این مورد نیز با افزایش غلظت کربن فعال از ۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر به دلیل افزایش حذف مواد آلی از پساب، درصد حذف COD از مقدار ۷۷٪ تا مقدار ۸۸٪ افزایش می یابد. در مورد غشای مولیت-زئولیت همانطور که قسمت «د» شکل ۷ نشان می دهد، با افزایش غلظت کربن فعال از ۱۰۰ تا ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر در فرآیند ترکیبی، درصد حذف COD به طور پیوسته از مقدار ۸۱٪ تا ۹۱٪ افزایش می یابد.

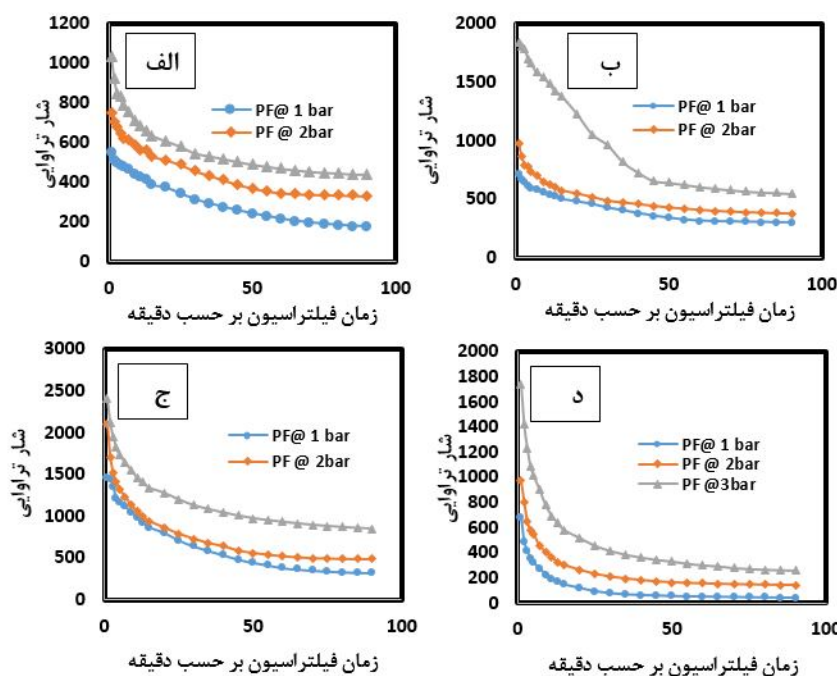


شکل 7. تاثیر افزایش غلظت کربن فعال در فرآیند ترکیبی جذب-میکروفیلتراسیون بر روی درصد حذف کدورت برای غشاهای الف) مولیت ب) مولیت-آلومینا ج) مولیت-آلومینا-زئولیت د) مولیت-زئولیت

اثر تغییرات فشار بر عملکرد غشاها

اثر افزایش فشار بر شار تراوایی غشای مولیت در فرآیند جذب-میکروفیلتراسیون با استفاده از ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر کربن فعال در قسمت «الف» از شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به اینکه فشار نیرو محرکه فرآیند غشایی میکروفیلتراسیون می باشد، بنابراین همانطور که انتظار می رود با افزایش فشار از ۱ تا ۳ بار، با ثابت نگه داشتن متغیرهای عملیاتی دیگر (دما و سرعت جریان عرضی) شارهای تراوایی حین تصفیه پساب نفتی با استفاده از غشای مولیت به طور پیوسته افزایش می یابد. برای غشای مولیت-آلومینا نیز نتایج اثر تغییر فشار بر روی شار تراوایی در قسمت «ب» شکل ۸ به نمایش درآمده است. در غشای مولیت-آلومینا به دلیل بالاتر بودن میانگین قطر حفره ها، شارهای تراوایی نسبت به غشای مولیت بالاتر است و با افزایش فشار

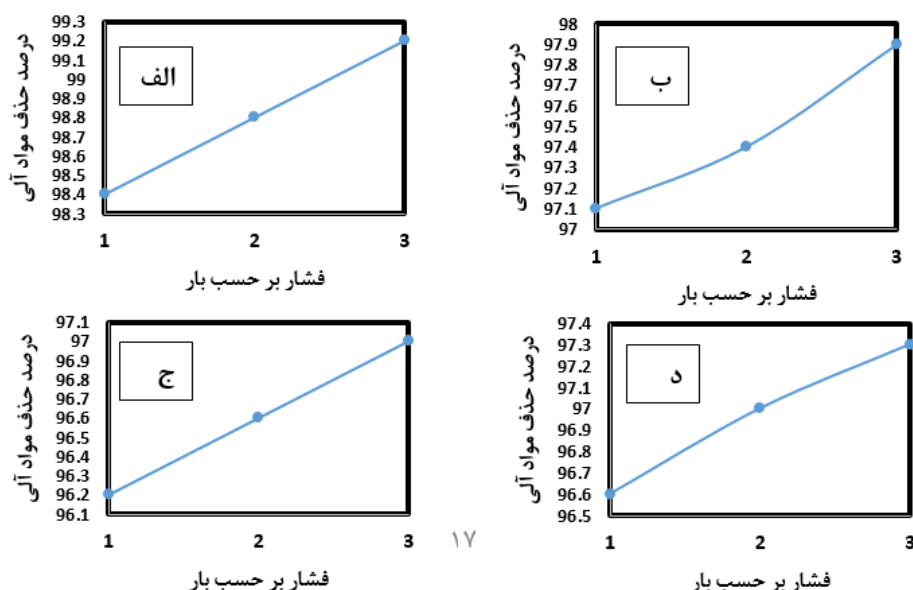
از ۱ تا ۳ بار، این مقادیر افزایش می‌یابد. در این غشا هنگامی که فشار ۳ بار اعمال می‌شود، به دلیل اینکه در لحظات اولیه فیلتراسیون، حفره‌های غشا گرفته نشده، شارهای تراوایی بالاست. اما با گذشت زمان، به دلیل تشکیل لایه کیک بر روی سطح غشا و گرفتگی حفره‌ها، شارهای تراوایی کاهش یافته و در نهایت به مقادیر نسبتاً پایداری می‌رسند. در مورد غشاهای مولیت-آلومینا-زئولیت و مولیت نیز باتوجه به قسمت‌های «ج» و «د» از شکل ۸، به دلیل بالاتر بودن میانگین قطر حفرات نسبت به غشاهای مولیت و مولیت-آلومینا، شارهای تراوایی بالاتر می‌باشد. با افزایش فشار از ۱ تا ۳ بار در این غشاها، شارهای تراوایی به طور پیوسته افزایش می‌یابد. در غشای مولیت-زئولیت در فشار ۳ بار، به دلیل بالا بودن فشار و متراکم‌تر شدن لایه گرفته شده سطح، شارهای تراوایی در ابتدا بالاست ولی با گذشت زمان به شدت افت پیدا می‌کند.



شکل 8. اثر افزایش فشار (1 تا 3 بار) در فرآیند جذب-میکروفیلتراسیون بر روی شار تراوایی غشاهای (الف) مولیت (ب) مولیت-آلومینا (ج) مولیت-آلومینا-زئولیت (د) مولیت-زئولیت

اثر افزایش فشار بر روی درصد حذف مواد آلی از پساب برای تمام غشاها در فرآیند ترکیبی جذب-میکروفیلتراسیون با استفاده از ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر کربن فعال در شکل ۹ نشان داده شده است. باتوجه به اینکه فشار عامل مثبتی برای افزایش شار تراوایی تمام غشاهای میکروفیلتراسیون می‌باشد، لذا این انتظار می‌رود که درصد حذف مواد آلی با افزایش فشار کاهش یابد، اما در عمل با افزایش فشار، درصد حذف مواد آلی به مقدار کمی افزایش می‌یابد. این به دلیل آنست که با افزایش فشار، لایه کیک نشسته بر روی سطح غشا متراکم‌تر شده و قطره‌های نفت در امولسیون هنگام عبور از آن به دام می‌افتند و جذب لایه می‌شوند، بنابراین درصد حذف مواد آلی افزایش می‌یابد. در قسمت «الف» شکل ۹ اثر افزایش فشار بر روی درصد

حذف مواد آلی برای غشای مولیت نشان داده شده است. با توجه به شکل با افزایش فشار از ۱ تا ۳ بار، درصد حذف مواد آلی از مقدار ۹۸/۴٪ تا ۹۹/۲٪ افزایش می‌یابد. با توجه به قسمت «ب» از همان شکل، برای غشای مولیت-آلومینا این افزایش از مقدار ۹۷/۱٪ تا ۹۷/۹٪ می‌باشد. در قسمت «ج» و «د» از شکل ۹ اثر افزایش فشار بر روی درصد حذف مواد آلی برای غشاهای مولیت-آلومینا-زئولیت و مولیت-زئولیت مشاهده می‌شود. در مورد این دو غشا نیز با افزایش فشار از ۱ تا ۳ بار، درصد حذف مواد آلی به ترتیب از ۹۶/۲٪ و ۹۶/۶٪ تا ۹۷٪ و ۹۷/۳٪ افزایش می‌یابد.

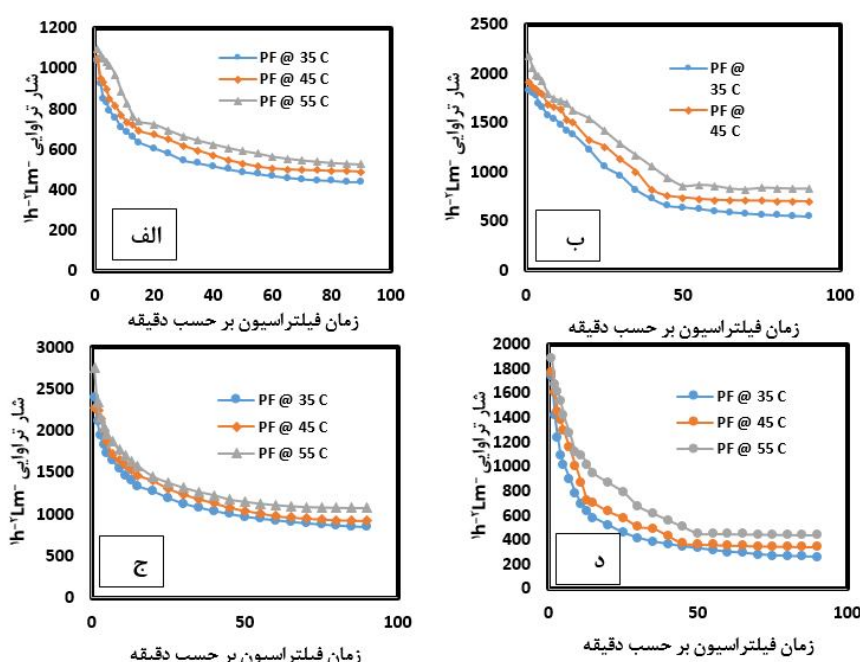


شکل 9. اثر افزایش فشار (1 تا 3 بار) در فرآیند جذب-میکروفیلتراسیون بر روی درصد حذف مواد آلی برای غشاهای (الف) مولیت (ب) مولیت-آلومینا (ج) مولیت-آلومینا-زئولیت (د) مولیت-زئولیت در شرایط عملیاتی فشار 3 بار، سرعت جریان عرضی 1/5 متر بر ثانیه و 800 میلی گرم بر لیتر کربن فعال

اثر تغییرات دما بر عملکرد غشاها

اثر افزایش دما (۳۵، ۴۵ و ۵۵ سانتی گراد) با ثابت ماندن دیگر شرایط عملیاتی (فشار ۳ بار و سرعت جریان عرضی ۱/۵ متر بر ثانیه) بر روی شار تراوایی چهار نوع غشای سرامیکی در فرآیند جذب-میکروفیلتراسیون با استفاده از ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر کربن فعال، در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به این شکل و قسمت قبل (اثر افزایش فشار بر روی شار تراوایی) می‌توان دریافت که شار تراوایی غشاهای سرامیکی در این مطالعه، تابعی قوی از فشار و ضعیف از دما است. این به آن معنی است که با افزایش فشار، شار تراوایی غشاهای سرامیکی نسبت به زمانی که دما افزایش یابد، مقادیر بالاتری را نشان می‌دهند. با افزایش دما گرانیوی آمولسیون نفتی کاهش یافته و باعث سیالیت بیشتر آن شده که عبور بیشتر قطره‌های نفت از میان حفره‌های غشا و افزایش شار تراوایی و کاهش درصد حذف مواد آلی را نتیجه می‌دهد. در قسمت «الف» از شکل ۱۰ تاثیر افزایش دما بر روی شار تراوایی غشای مولیت نشان داده شده است. با توجه به دلایل ذکر

شده، با افزایش دما از ۳۵ تا ۵۵ سانتی‌گراد، شار تراوایی پایا (شار تراوایی در زمان نهایی تصفیه) از مقدار $440 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ تا $526 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ افزایش می‌یابد. با توجه به قسمت «ب» از همین شکل، این افزایش شار تراوایی برای غشای مولیت-آلومینا از مقدار $549 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ تا $830 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ می‌باشد. برای غشای مولیت-آلومینا-زئولیت نیز قسمت «ج» از شکل ۱۰ اثر افزایش دما بر روی شار تراوایی این نوع غشا را در فرآیند ترکیبی-جذب میکروفیلتراسیون با ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر کربن فعال را نشان می‌دهد. در مورد این غشاها نیز با افزایش دما از ۳۵ تا ۵۵ سانتی‌گراد، شار تراوایی پایا از مقدار $992 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ تا $1076 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ افزایش می‌یابد. در نهایت برای غشای مولیت-زئولیت با توجه به قسمت «د» از شکل ۱۰، با افزایش دمای عملیاتی شار تراوایی نیز از مقدار $258 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ تا $440 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ افزایش می‌یابد.

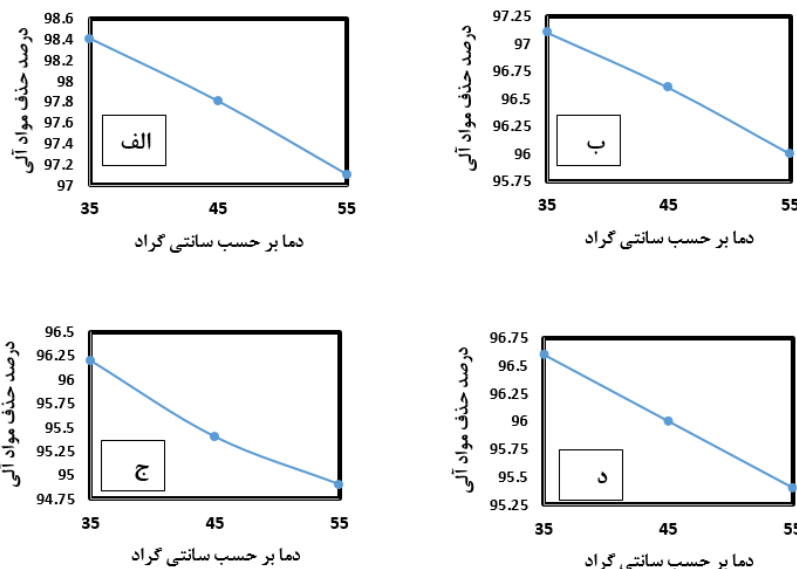


شکل 10. اثر افزایش دما (35، 45 و 55 سانتی‌گراد) در فرآیند جذب-میکروفیلتراسیون بر روی شار تراوایی برای غشاهای الف) مولیت ب) مولیت-آلومینا ج) مولیت-آلومینا-زئولیت د) مولیت-زئولیت در شرایط عملیاتی فشار 3 بار، سرعت جریان عرضی 1/5 متر بر ثانیه و 800 میلی گرم بر لیتر کربن فعال

تاثیر افزایش دما بر روی درصد حذف مواد آلی از پساب نفتی در فرآیند ترکیبی جذب-میکروفیلتراسیون با استفاده از غلظت ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر کربن فعال برای هر چهار نوع غشای سرامیکی در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همانطور که در بخش قبل نیز ذکر شد، با افزایش دما گرانیوی پساب کاهش یافته و نفوذپذیری آن بیشتر می‌شود. بنابراین شار تراوایی افزایش و متعاقب آن درصد حذف مواد آلی از پساب کاهش می‌یابد. قسمت «الف» شکل ۱۱ نشان می‌دهد که با افزایش دما از ۳۵ تا ۵۵ سانتی‌گراد، درصد حذف مواد آلی در غشای مولیت در فرآیند ترکیبی جذب-میکروفیلتراسیون با استفاده از ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر



کربن فعال، از ۹۸/۴٪ تا ۹۷/۱٪ کاهش می‌یابد. این کاهش برای غشای مولیت-آلومینا با توجه به قسمت «ب» از همین شکل، از مقدار ۹۷/۱٪ تا ۹۶٪ می‌باشد. در قسمت‌های «ج» و «د» نیز کاهش درصد حذف مواد آلی با افزایش دما مشاهده می‌شود. با افزایش دما از ۳۵ تا ۵۵ سانتی‌گراد، درصد حذف در غشاهای مولیت-آلومینا-زئولیت و مولیت-زئولیت به ترتیب از مقادیر ۹۶/۲٪ و ۹۶/۶٪ تا ۹۴/۹٪ و ۹۵/۴٪ کاهش می‌یابد. در پایان لازم به ذکر است که به علت ساخته شدن این غشاها از مواد معدنی در دسترس و ارزان قیمت، بسیار اقتصادی و دارای ویژگی‌های منحصر به فردی برای تصفیه پساب‌های نفتی می‌باشند. همچنین کربن فعال می‌تواند در راستای کمک به تصفیه بیشتر برای رسیدن به محصول تصفیه شده با مشخصات خاص بسیار راهگشا و عملی باشد.



شکل 11. اثر افزایش دما (35، 45 و 55 سانتی‌گراد) در فرآیند جذب-میکروفلتراسیون بر روی درصد حذف مواد آلی برای غشاهای (الف) مولیت (ب) مولیت-آلومینا (ج) مولیت-آلومینا-زئولیت (د) مولیت-زئولیت در شرایط عملیاتی فشار 3 بار، سرعت جریان عرضی 1/5 متر بر ثانیه و 800 میلی گرم بر لیتر کربن فعال

نتیجه گیری

در این مطالعه چهار نوع غشای سرامیکی مولیت، مولیت-آلومینا، مولیت-آلومینا-زئولیت و مولیت-زئولیت با استفاده از روش اکستروژن ساخته شدند. با آزمایش‌هایی نظیر تست میکروسکوپ الکترونی، تست پراش پرتو ایکس، تخلخل سنجی، مقاومت مکانیکی و میانگین قطر حفره‌های غشاها، ویژگی‌های این غشاها مطالعه شده و همچنین از درست ساخته شدن آن‌ها اطمینان حاصل شده است. سپس این غشاها در فرآیند ترکیبی جذب-میکروفلتراسیون برای تصفیه پساب‌های نفتی به کار گرفته شدند. اثر غلظت کربن فعال بر روی شار تراوایی غشاها، درصد حذف مواد آلی، کدورت و COD مطالعه شد. نتایج نشان داد که برای غشاهای مولیت، مولیت-آلومینا و مولیت-آلومینا-زئولیت افزایش غلظت کربن فعال باعث افزایش شار تراوایی غشا

می‌شود و بالاترین شار تراوایی در غلظت 800 mg L^{-1} از کربن فعال به دست می‌آید. در غشای مولیت-ژئولیت بیشترین شار تراوایی غشا در غلظت 200 mg L^{-1} حاصل می‌شود. با افزایش غلظت کربن فعال به سیستم میکروفیلتراسیون در تمام غلظت‌ها و غشاها، درصد حذف مواد آلی، کدورت و COD به طور معناداری افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش فشار، شارهای تراوایی و درصد حذف مواد آلی افزایش می‌یابد در حالیکه با افزایش دما شارهای تراوایی افزایش ولی درصد حذف مواد آلی در فرآیند ترکیبی جذب-میکروفیلتراسیون کاهش می‌یابد.

منابع

- [1] M. Abbasi, M. Mirfendereski, M. Nikbakht, M. Golshenas, and T. Mohammadi, "Performance study of mullite and mullite-alumina ceramic MF membranes for oily wastewaters treatment," *Desalination*, vol. 259, pp. 169-178, 2010.
- [2] M. Abbasi and A. Taheri, "Effect of Coagulant Agents on Oily Wastewater Treatment Performance Using Mullite Ceramic MF Membranes: Experimental and Modeling Studies," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 21, pp. 1251-1259, 2013.
- [3] S. R. H. Abadi, M. R. Sebzari, M. Hemati, F. Rekabdar, and T. Mohammadi, "Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater," *Desalination*, vol. 265, pp. 222-228, 2011.
- [4] M. Abbasi, A. Salahi, M. Mirfendereski, T. Mohammadi, F. Rekabdar, and M. Hemmati, "Oily wastewater treatment using mullite ceramic membrane," *Desalination and Water Treatment*, vol. 37, pp. 21-30, 2012.
- [5] W. L. Ang, A. W. Mohammad, N. Hilal, and C. P. Leo, "A review on the applicability of integrated/hybrid membrane processes in water treatment and desalination plants," *Desalination*, vol. 363, pp. 2-18, 2015.
- [6] M. Arzani, H. R. Mahdavi, O. Bakhtiari, and T. Mohammadi, "Preparation of mullite ceramic microfilter membranes using Response surface methodology based on central composite design," *Ceramics International*, vol. 42, pp. 8155-8164, 2016/05 2016.
- [7] Y. Yang, R. Chen, and W. Xing, "Integration of ceramic membrane microfiltration with powdered activated carbon for advanced treatment of oil-in-water emulsion," *Separation and purification technology*, vol. 76, pp. 373-377, 2011.
- [8] M. Abbasi, M. Reza Sebzari, and T. Mohammadi, "Enhancement of oily wastewater treatment by ceramic microfiltration membranes using powder activated carbon," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 34, pp. 1252-1258, 2011.
- [9] A. Abeynayaka, L. Tuana, C. Visvanathana, H. Yonekawab, and Y. Watanabe, "Pre-treatment option for hybrid ceramic microfiltration systems for surface water treatment," 2013.
- [10] Y. Rasouli, M. Abbasi, and S. A. Hashemifard, "Investigation of in-line coagulation-MF hybrid process for oily wastewater treatment by using novel ceramic membranes," *Journal of Cleaner Production*, 2017.
- [11] E. Yuliwati, A. F. Ismail, T. Matsuura, M. A. Kassim, and M. S. Abdullah, "Characterization of surface-modified porous PVDF hollow fibers for refinery wastewater treatment using microscopic observation," *Desalination*, vol. 283, pp. 206-213, 2011.
- [12] X. Zhang, W.-Z. Lang, H.-P. Xu, X. Yan, and Y.-J. Guo, "The effects of hydroxyapatite nano whiskers and its synergism with polyvinylpyrrolidone on poly (vinylidene



- fluoride) hollow fiber ultrafiltration membranes," *RSC Advances*, vol. 5, pp. 21532-21543, 2015.
- [13] K. Li, *Ceramic membranes for separation and reaction*: John Wiley & Sons, 2007.
- [14] Y. Rasouli, M. Abbasi, and S. A. Hashemifard, "Oily wastewater treatment by adsorption-MF hybrid process using PAC, natural zeolite powder and low cost ceramic membranes," *Water Science and Technology*, p. wst2017247, 2017.
- [15] J. Fang, G. Qin, W. Wei, X. Zhao, and L. Jiang, "Elaboration of new ceramic membrane from spherical fly ash for microfiltration of rigid particle suspension and oil-in-water emulsion," *Desalination*, vol. 311, pp. 113-126, 2013.
- [16] J. Cui, X. Zhang, H. Liu, S. Liu, and K. L. Yeung, "Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water," *Journal of Membrane Science*, vol. 325, pp. 420-426, 2008.
- [17] B. Zhu, X. Hu, J.-W. Shin, I.-S. Moon, Y. Muraki, G. Morris, *et al.*, "A method for defect repair of MFI-type zeolite membranes by multivalent ion infiltration," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 237, pp. 140-150, 1/1/ 2017.