Research Paper

Application of Response Surface Methodology (RSM) to Optimize Coagulation–flocculation Process for Treatment of Metal Working Fluids Using Calcium Chloride and Ferric Sulfate

Kavoos Dindarloo[1], Ali Arezoumand[2], *Hamza Ali Jamali[3]

1. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hormozgan University of Medical Sciences, Bandar Abbas, Iran.
2. MSc. Student, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Qazvin University of Medical Sciences, Qazvin, Iran.
3. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Qazvin University of Medical Sciences, Qazvin, Iran.

Use your device to scan and read the article online

Citation: Dindarloo K, Arezoumand A, Jamali HA. [Application of Response Surface Methodology (RSM) to Optimize Coagulation–flocculation Process for Treatment of Metal Working Fluids Using Calcium Chloride and Ferric Sulfate (Persian)]. Journal of Sabzevar University of Medical Sciences. 2017; 23(6): 866-875. http://dx.doi.org/10.21859/sums-2306866

doi: http://dx.doi.org/10.21859/sums-2306866

Received: 29 Aug. 2016

Accepted: 19 Dec. 2016

Keywords:
Metal working fluid, Coagulation- flocculation, Calcium Chloride, Ferric Sulfate, Response surface methodology

ABSTRACT

Backgrounds The current study aimed at optimizing the coagulation-flocculation process to treat metal working fluids (MVF) by calcium chloride and ferric sulfate using response surface methodology (RSM).

Methods & Materials The removal efficiencies of chemical oxygen demand (COD), turbidity, and the amount of released oil via coagulation process using calcium chloride and ferric sulfate as coagulants were studied. Central Composite Design (CCD) and RSM were used to optimize the operating variables including coagulant dosage and pH. Quadratic models were developed for the 3 responses of COD, turbidity, and released oil from MWF.

Results The results of the current study indicated that the optimum conditions were calcium chloride dosage of 4 g/L at pH 3.5. The COD, turbidity removal efficiency, and oil releasing from MWF were 93%, 96.9%, and 31.8 mL, respectively and the level of desirability was 91.2%. Optimum condition for ferric sulfate was 6.5 g/L at pH 4.5. The COD, turbidity removal efficiency, and oil releasing from MWF were 62.1%, 93.6% and 13.7 mL, respectively and the level of desirability was 91%.

Conclusion Coagulation-flocculation process using calcium chloride, compared with conventional coagulants such as ferric sulfate, was very effective on pollutants removal. Calcium chloride usage was 35% less than common coagulant while removal efficiency was greater.

Corresponding Author:
Hamza Ali Jamali, PhD
Address: Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Qazvin University of Medical Sciences, Qazvin, Iran.
Tel: +98 (912) 3819051
E-mail: jamalisadraei@yahoo.com

به‌کارگیری روش سطح پاسخ در بهینه‌سازی فرایند انعقاد و لخته‌سازی برای تصفیه آب‌صابون با استفاده از سولفات‌فریک و کلرورکلسیم (استفاده از روش سطح پاسخ در تصفیه آب‌صابون)

کاووس دیندارلو[۱]، علی آرزومند[۲]، *حمزه‌علی جمالی[۳]

۱- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی هرمزگان، بندرعباس، ایران.
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی قزوین، قزوین، ایران.
۳- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی قزوین، قزوین، ایران.

تاریخ دریافت: ۸ شهریور ۱۳۹۵
تاریخ پذیرش: ۲۹ آذر ۱۳۹۵

چکیده

اهداف مطالعه حاضر، به‌منظور بهینه‌سازی فرایند انعقاد و لخته‌سازی به‌وسیله کلرورکلسیم و سولفات‌فریک در تصفیه آب‌صابون صنعتی به روش سطح پاسخ انجام شد.

مواد و روش‌ها با استفاده از دو منعقدکننده کلرورکلسیم و سولفات‌فریک، بازده فرایند انعقاد و لخته‌سازی در حذف اکسیژن لازم شیمیایی (COD) و کدورت و میزان آزادشدن روغن بررسی شد. برای بهینه‌سازی شاخص‌های بهره‌برداری از فرایند، شامل pH و مقدار مصرف ماده منعقدکننده، طرح مرکب مرکزی و روش سطح پاسخ به‌کاررفت. برای محاسبه سه متغیر پاسخ، شامل COD و کدورت و روغن آزادشده، از الگوی درجه دوم استفاده شد.

یافته‌ها نتایج نشان داد که شرایط بهینه در استفاده از کلرورکلسیم در فرایند انعقاد و لخته‌سازی برابر با مقدار ۴ گرم در لیتر و pH برابر ۳/۵ با میزان حذف COD و کدورت و آزادشدن روغن به‌ترتیب برابر با ۹۳ و ۹۶/۹درصد و ۳۱/۸ میلی‌لیتر و میزان مطلوب‌بودن برابر با ۹۱/۲درصد بود. در زمینه سولفات‌فریک، در شرایط بهینه غلظت ۶/۵ گرم در لیتر و pH برابر ۴/۵ با میزان حذف COD و کدورت و آزادشدن روغن به‌ترتیب ۶۲/۱ و ۹۳/۶درصد و ۱۳/۷میلی‌لیتر و میزان مطلوب‌بودن برابر با ۹۱درصد تخمین زده شد.

نتیجه‌گیری استفاده از منعقدکننده کلرورکلسیم در تصفیه آب‌صابون صنعتی، بازده حذف خوبی در حذف شاخص‌های آلایندگی بررسی‌شده داشت و درمقایسه‌با منعقدکننده متداول، مقدار مصرف منعقدکننده تقریباً ۳۵درصد کمتر بود؛ اما در زمینه بازده حذف آلاینده‌ها، بازده به‌مراتب بهتری داشت.

کلیدواژه‌ها:
آب‌صابون، انعقاد و لخته‌سازی، کلرورکلسیم، سولفات‌فریک، روش سطح پاسخ

مقدمه

آب‌صابون‌های صنعتی[1] به‌طور گسترده‌ای در فرایندهای ماشین‌کاری برای خنک‌کردن و روان‌کردن استفاده می‌شود. براساس برآوردها، مصرف سالانه آن‌ها در جهان ۲×۱۰^{۹} لیتر است و مقدار فاضلاب تولیدی آن‌ها باید بیش از ده برابر مقدار مصرف باشد؛ زیرا این ماده باید قبل از مصرف رقیق شود [۱]. آب‌صابون‌ها به دو دسته اصلی تقسیم می‌شود: ۱. گروه با پایه روغن که از روغن‌های محلول تشکیل شده است؛ ۲. گروه با پایه آب که گروه‌های دارای روغن‌های سینتتیک و روغن‌های نیمه‌سینتتیک را دربرمی‌گیرد [۲]. درحال‌حاضر، گروه اخیر آب‌صابون‌ها بیشترین کاربرد را در فرایندهای مهندسی دارد.

پیچیدگی ترکیب‌های موجود در پساب این گروه از آب‌صابون‌ها از مسائل اصلی مدیران محیط‌زیست است [۱].

آب‌صابون‌ها حاوی روغن‌ها، امولسیون‌کننده‌ها، دترجنت‌ها، مواد ممانعت‌کننده از خوردگی، عوامل مقاومت‌کننده در فشارهای زیاد، عوامل کاهش‌دهنده اصطکاک و عوامل ضدمیکروبی است. ازجمله روش‌های پیشنهادی تصفیه این پساب‌ها می‌توان به روش‌های فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی اشاره کرد [۳، ۴]. مهم‌ترین فرایندهای تصفیه فیزیکی و شیمیایی، تبخیر و استفاده از موادشیمیایی امولسیون‌شکن و اولترافیلتراسیون است [۵، ۶]. در روش‌های شیمیایی از منعقدکننده‌های مختلفی استفاده شده است.

امروزه استفاده از منعقدکننده‌ها در تصفیه آب‌وفاضلاب بسیار رایج و کاربرد این مواد روبه‌افزایش است که دلیل آن، کارایی فراوان این

1. Metal working fluids

* نویسنده مسئول:
دکتر حمزه‌علی جمالی
نشانی: قزوین، دانشگاه علوم پزشکی قزوین، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط.
تلفن: ۳۸۱۹۰۵۱ (۹۱۲) ۹۸+
پست الکترونیکی: jamalisadraei@yahoo.com

مواد در حذف مواد معلق، کدورت، فلزها و آلاینده‌ها از محلول‌های آبی و آماده‌سازی و پردازش برای تصفیه در مراحل بعدی است. همچنین این مواد بسیار ارزان و به‌راحتی دردسترس قرار دارد [۷].

ازجمله این ترکیب‌ها، کلرورکلسیم است. کلرورکلسیم به‌عنوان امولسیون‌شکن می‌تواند نیروی دافعه الکترواستاتیکی را کاهش و پتانسیل زتا را افزایش دهد. این کار ناپایداری امولسیون را تقویت می‌کند. افزون‌براین کلرورکلسیم می‌تواند هیدروکسیدهای کلوییدی را هیدرولیز کند و با جذب قطره‌های روغن، تعداد عوامل فعال سطحی آنیونی روی سطح قطره‌های امولسیون روغن را کاهش دهد و بدین‌ترتیب شکسته‌شدن امولسیون را تسهیل کند. درنتیجه روغن آزاد و امکان جداسازی فیزیکی آن فراهم می‌شود. این عمل، بار آلی فاضلاب آب‌صابون را کاهش خواهد داد [۸، ۹].

دقت نتایج حاصل از این روش، به انتخاب دقیق متغیرهای مقدار ماده منعقدکننده و pH بستگی دارد. به‌طور معمول، در آزمایشگاه‌ها برای بررسی تأثیر متغیر مستقل بر نتایج تحقیق و بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر در فرایند، از روش هربار یک عامل استفاده می‌شود. از معایب این روش سنّتی می‌توان به وقت‌گیربودن، پرهزینه‌بودن، خطای زیاد آن و نبودِ امکان بررسی آثار متقابل متغیرها بر پاسخ فرایند اشاره کرد [۵، ۸، ۱۰]. طرح مرکب مرکزی، یکی از روش‌های متداول خانواده سطح پاسخ است که به‌طور گسترده‌ای در الگوهای سطح پاسخ به‌کار می‌رود و روشی مفید و کاربردی برای طراحی و مطالعه فضای آزمایش محسوب می‌شود. این روش به‌دلیل داشتن توانایی بیشتر در پیش‌بینی پاسخ‌ها و بهینه‌سازی آن‌ها با انجام کمترین آزمایش‌ها و صرفه‌جویی در زمان و هزینه، درمقایسه‌با دیگر روش‌های طراحی آزمایش‌ها، بسیار ارزشمند است؛ به‌طوری که مدنظر محققان قرار گرفته است [۱۱، ۱۲].

تاکنون در هیچ‌یک از روش‌های تصفیه شیمیایی آب‌صابون صنعتی، از روش سطح پاسخ برای بهینه‌سازی فرایند استفاده نشده است. هدف از تحقیق حاضر، استفاده از کلرورکلسیم و سولفات‌فریک در تصفیه آب‌صابون صنعتی و مقایسه نتایج به‌دست‌آمده از کاربرد این دو منعقدکننده و بهینه‌سازی فرایند با به‌کارگیری طرح مرکب مرکزی روش سطح پاسخ بود.

مواد و روش‌ها

این مطالعه آزمایشگاهی در سال ۱۳۹۳ در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی قزوین انجام شد. به‌منظور بهینه‌سازی فرایند انعقاد و لخته‌سازی با استفاده از منعقدکننده‌های سولفات‌فریک و کلرورکلسیم، از طرح مرکب مرکزی[2] برای مقادیر ماده منعقدکننده و pH با حدود مشخص بالا و پایین و روش سطح پاسخ[3] استفاده شد [۱۲]. متغیرهای مستقل شامل pH و مقدار ماده منعقدکننده در سطوح مختلف و متغیرهای وابسته (پاسخ) شامل بازده حذف COD و کدورت و مقدار آزادشدن روغن بود. باتوجه‌به نتایج به‌دست‌آمده، الگوسازی انجام و سپس نقاط بهینه برای منعقدکننده‌ها استخراج شد.

موادشیمیایی استفاده‌شده در این مطالعه از محصول مِرک[4] بود. ابتدا محلول‌های این دو منعقدکننده تهیه و در تحقیق از آن‌ها استفاده شد. آزمایش‌ها با استفاده از دستگاه جارتست ساخت ایران با ظروفی به حجم مفید یک لیتر انجام شد. سرعت چرخش تیغه‌ها در دور سریع و کُند به‌ترتیب نود و سی دور در دقیقه با زمان‌ماند به‌ترتیب یک و بیست دقیقه بود. زمان ته‌نشینی نیز سی دقیقه درنظرگرفته شد. سپس قیف دکانتور، روغن آزادشده را جداسازی می‌کرد که به‌صورت شناور در سطح مایع بود. همچنین با کمک پیپت از زلال آب رویی نمونه‌گیری و COD و کدورت باقی‌مانده اندازه‌گیری شد [۸، ۱۳، ۱۴]. همچنین COD براساس روش تقطیر برگشتی طبق شیوه‌نامه ارائه‌شده در کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب‌وفاضلاب اندازه گرفته شد [۱۵، ۱۶]. کدورت نیز به‌وسیله دستگاه کدورت سنج AN۲۱۰۰ شرکت HACH ارزیابی شد. افزون‌براین pH نمونه‌ها با استفاده از محلول اسیدسولفوریک و سود عادی تنظیم شد.

برای طراحی آماری آزمایش‌ها و تحلیل داده‌ها، از نسخه هفتم نرم‌افزار دیزاین اکسپرت[5] استفاده شد. قبل از طراحی تحقیق، با انجام آزمایش‌های مقدماتی دامنه محدودی از مقادیر مصرف ماده منعقدکننده و pH به‌دست آمد. مقدار مواد منعقدکننده از ۰/۱ گرم در لیتر شروع شد و مقدار آن‌ها تا حد رسیدن به بازده حذف مناسب COD و کدورت و مقدار آزادشدن روغن ادامه یافت. همچنین برای یافتن محدوده مؤثری از pH، دامنه وسیعی بین ۲ تا ۱۲ بررسی شد. درنتیجه برای منعقدکننده کلرورکلسیم و سولفات‌فریک مقادیر ۵/۵ تا ۲/۵ گرم در لیتر و ۷/۵ تا ۴/۵ گرم در لیتر و pH به‌ترتیب در دامنه‌های ۵ تا ۲ و ۵/۵ تا ۲/۵ انتخاب شد. سپس با رسم جدول، طرح مرکب مرکزی فاکتوریل کامل به‌صورت ۳[2] به‌علاوه چهار آزمایش اضافه به‌عنوان تکرارهای نقطه مرکزی انجام شد و نتایج هر آزمایش به‌دست آمد. جدول شماره ۱، سطوح متغیرهای مستقل به‌صورت سطوح واقعی و کدگذاری‌شده را نشان می‌دهد. مقادیر کدگذاری‌شده دو متغیر مستقل در پنج سطح ۱- (حداقل)، ۰/۵- ، ۰ (نقطه مرکزی)، ۰/۵+ و ۱+ (حداکثر) تنظیم شد. نتایج آزمایش‌های سه متغیر وابسته (پاسخ) انجام‌شده، به‌صورت درصد حذف COD و کدورت و مقدار آزادشدن روغن نشان داده شده است.

2. Central composite design

3. Response surface methodology

4. Merck

5. Design expert

الگوی معادله درجه دو آماری که می‌توان از آن برای پیش‌بینی شرایط بهینه استفاده کرد، به‌صورت معادله ۱ است.

معادله ۱.

$$Y=\beta_0+\sum_{i=1}^{k}\beta i.xi+\sum_{i=1}^{k}\beta ii.xi^2+\sum_{ii\leq j}^{k}\sum_{j}^{k}\beta ij.xi.xj+..+e$$

در این معادله، متغیر Y پاسخ، i ثابت خطی، j ثابت درجه دوم، β ثابت رگرسیون، k تعداد فاکتورهای بررسی و بهینه‌شده در آزمایش‌ها و e خطای تصادفی است.

کیفیت برازش الگوی چندجمله‌ای با ضریب تعیین (R^2) بیان شد و آزمون فیشر (F-test) نیز معنی‌داری آماری را در همان برنامه کنترل کرد. به‌منظور انتخاب الگوهای تجربی برای پیش‌بینی پاسخ، رابطه‌های خطی، چندجمله‌ای درجه دوم و سوم بر داده‌های به‌دست‌آمده از آزمایش‌ها برازش و سپس این الگوها تحلیل آماری شد تا الگوی مناسب گزینش شود. عوامل الگو در سطح اطمینان ۹۵درصد با کمک P ارزیابی شد. برای این منعقدکننده‌ها، نمودار سه‌بُعدی بر پایه آثار دو عامل مقدار ماده منعقدکننده و pH در پنج سطح رسم شد.

یافته‌ها

جدول شماره ۱، طراحی آزمایش‌ها و نتایج حاصل از آن‌ها را نشان می‌دهد. براساس این نتایج، الگوهای مختلف بر داده‌های به‌دست‌آمده برازش داده شد. نتایج تحلیل آماری نشان داد که درباره حذف COD و کدورت و آزادشدن روغن، الگوی مرتبه دوم درمقایسه‌با الگوهای خطی و درجه سوم و برهم‌کنش، برازش بیشتری داشت.

برای به‌دست‌آوردن برازش خوب، عوامل معنی‌دار الگو ارزشمند است. معادله درجه دوم که برای طرح مرکب مرکزی ارائه شده، در جدول شماره ۱ انتخاب شده است، تابعی از مقدار ماده منعقدکننده (A) و (pH B) است. این معادله شامل یک عدد ثابت، دو اثر درجه اول (عوامل A و B)، یک اثر متقابل (AB) و دو اثر درجه دوم (A^2 و B^2) است (معادله ۱). به‌منظور بررسی برازش، نتایج تحلیل واریانس شد. نتایج به‌دست‌آمده از اولین تحلیل واریانس پس از حذف عواملی اصلاح شد که ازنظر آماری معنی‌دار نبود. نتایج تحلیل واریانس در جدول شماره ۲ ارائه شده است.

تصویر شماره ۱، مقادیر پیش‌بینی‌شده متغیرهای وابسته

جدول ۱. طرح مرکب مرکزی دو متغیر مطالعه‌شده برای منعقدکننده‌های به‌کاررفته و نتایج حاصل از کاربرد آن‌ها.

شماره آزمایش	طراحی تحقیق		نتایج (بازده ٪)			طراحی تحقیق		نتایج (بازده ٪)		
	سولفات‌فریک (A)	(pH B)				کلرورکلسیم (A)	(pH B)			
	غلظت (گرم در لیتر) (کد)	معیار (کد)	حذف COD	حذف کدورت	روغن آزادشده (mL)	غلظت (گرم در لیتر) (کد)	معیار (کد)	حذف COD	حذف کدورت	روغن آزادشده (mL)
۱	۶(۰)	۴(۰)	۶۵	۹۷	۱۴	۴(۰)	۳/۵(۰)	۹۰/۵	۹۴	۳۰
۲	۶(۰)	۴(۰)	۵۶	۹۵	۱۳	۴(۰)	۳/۵(۰)	۸۹	۹۴	۲۷
۳	۶(۰)	۴(۰)	۶۱	۹۷	۱۲/۵	۴/۷۵(+۰/۵)	۳/۵(۰)	۸۸	۹۳	۷
۴	۶(۰)	۴(۰)	۶۳	۹۱	۱۴	۴(۰)	۴/۲۵(+۰/۵)	۹۰	۹۶	۳۰
۵	۴/۵(−۱)	۲/۵(۰)	۲۴/۵	۳۸	۵/۴	۴(۰)	۲/۷۵(−۰/۵)	۹۴	۹۶	۲۸
۶	۶(۰)	۴(۰)	۶۷	۹۷/۱	۱۵	۴(۰)	۳/۵(۰)	۹۶/۱	۱۰۰	۳۶
۷	۷/۵(+۱)	۲/۵(۰)	۲۵	۳۵	۵/۲	۴(۰)	۳/۵(۰)	۹۲/۶	۹۸	۳۲
۸	۶(۰)	۴/۷۵(۰)	۵۹	۸۶	۱۲/۴	۳/۲۵(۰/۵)	۳/۵(۰)	۸۹	۹۰	۲۹
۹	۵/۲۵(−۰/۵)	۴(۰)	۴۹	۸۱	۱۱/۴	۵/۵(+۱)	۵(+۱)	۶۷	۸۰	۱۳
۱۰	۶/۷۵(+۰/۵)	۴(۰)	۵۳	۸۵/۵	۱۳/۶	۲/۵(−۱)	۵(+۱)	۴۶/۴	۶۲	۱
۱۱	۶(۰)	۳/۲۵(۰)	۵۴	۸۰	۱۲/۱	۵/۵(+۱)	۲(−۱)	۶۰/۵	۸۰	۱۴
۱۲	۴/۵(−۱)	۵/۵(۰)	۱۹	۳۰	۴/۵	۴(۰)	۳/۵(۰)	۹۱	۹۴	۳۱
۱۳	۷/۵(+۱)	۵/۵(۰)	۵۱/۵	۶۰	۱۰/۲	۴(۰)	۳/۵(۰)	۶۵/۲	۷۵	۶

جدول ۲. نتایج تحلیل واریانس شاخص‌های پاسخ.

پاسخ	معادله نهایی به‌صورت عوامل کدشده	p	PLOF	R^2	Adj.R^2	A.P	S.D	C.V	PRESS
				سولفات‌فریک					
COD	۶۰/۴۲+۷/۷۸ A+۵/۲۲ B+۸/۰ A*B–۲۶/۳۹ A^2	۰/۰۰۰۱	۰/۴۴	۰/۹۶	۰/۹۳	۱۴/۵	۴/۳۳	۸/۷	۶۴۳
کدورت	A+۴/۶۷ B+۸/۵ A*B–۲۵/۷۲ A^2–۲۶/۷۴ B^2 ۹۳/۰۸+۶/۷۲	<۰/۰۰۰۱	۰/۱۲	۰/۹۹	۰/۹۸	۲۴	۳/۸۸	۵/۲	۵۴۶
روغن	۱۳/۵۲+۱/۴۶ A+۰/۹۴ B+۱/۴۸ A*B–۴/۰۱ B^2	<۰/۰۰۰۱	۰/۸۱	۰/۹۷	۰/۹۵	۱۶/۵	۰/۸۲	۷/۵	۲۳/۹
				کلرورکلسیم					
COD	۹۲/۸۸+۳/۴۲ A–۳/۱۸ B+۶/۳۳ A*B–۲۳/۴۶ A^2	<۰/۰۰۰۱	۰/۴۲۵	۰/۹۸	۰/۹۷	۲۴	۲/۸	۳/۴۴	۵۱۵/۸
کدورت	۹۶/۲+۵/۴۴ A–۲/۸۹ B+۳/۲۵ A*B–۱۹/۹۶ A^2	<۰/۰۰۰۱	۰/۷۹	۰/۹۷	۰/۹۵	۲۱/۱	۲/۴۱	۲/۷۱	۳۳۱
روغن	۳۱/۵۱+۴/۲ A^2–۱۳/۵۱ A^2	<۰/۰۰۰۱	۰/۴	۰/۹۶	۰/۹۳	۱۵	۲/۸۴	۱۲/۱	۱۰۰۷

مطالعه‌شده را درمقابل مقادیر واقعی آن‌ها در استفاده از سولفات‌فریک و کلرورکلسیم نشان می‌دهد و برای تشخیص رضایت‌بخشی الگو به ما کمک می‌کند.

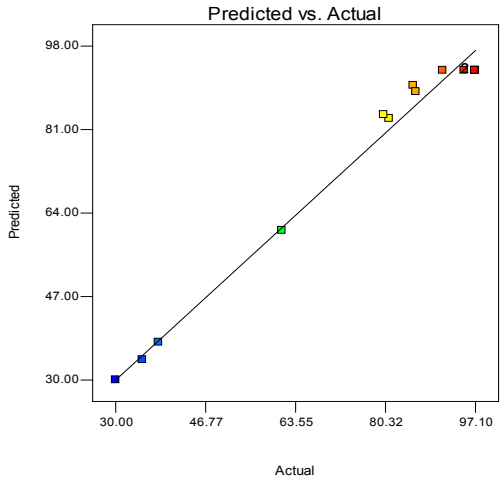
نمودارهای سطح پاسخ در زمان استفاده از سولفات‌فریک و کلرورکلسیم، به‌ترتیب در تصویر شماره ۲ ارائه شده است. تمامی نمودارها تقریباً شکلی متقارن با منحنی میزان‌های دایره‌ای دارد که از رسیدن به نقطه بهینه حکایت دارد.

بحث

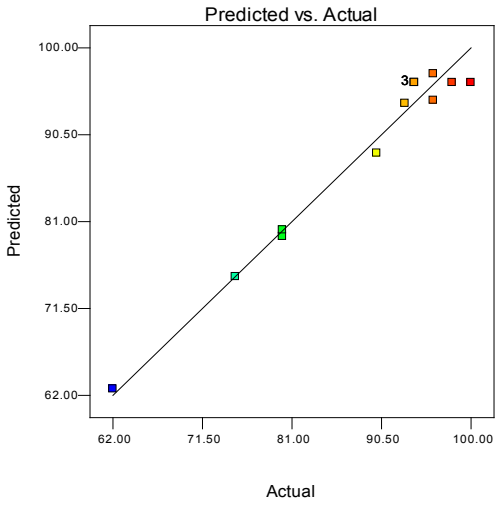
این مطالعه نشان داد که الگوی مرتبه دوم برای پیش‌بینی نتایج حاصل از فرایند انعقاد در تصفیه پساب آب‌صابون صنعتی مناسب است. ضریب R^2 که نسبت کل تغییر پاسخ پیش‌بینی‌شده الگو را ارائه می‌دهد، نشان‌دهنده نسبت مجموع مربع‌های ناشی از رگرسیون[6] به کل مجموع مربع‌ها[7] است. بزرگ‌بودن R^2 و نزدیک به یک بودن آن مطلوب و توافق مطلوب با R^2 تعدیل‌یافته ضروری است [۱۷]. بزرگ‌بودن R^2 تأییدکننده تطابق رضایت‌بخش داده‌های آزمایش‌ها بر الگوی مرتبه دوم است. در این تحقیق در تمامی موارد ضریب R^2 بزرگ‌تر از ۰/۹۵ بود و ضریب Adj. R^2 بزرگ‌تر از ۰/۹۳ بود؛ بنابراین الگوی مرتبه دوم بر داده‌ها برازش خوبی داشت. ضریب آزمون ضعف برازش[8]، تغییر داده‌ها را حول الگوی برازش‌شده توصیف می‌کند. اگر الگو به‌خوبی

6. Sum of squares regression
7. Sum of squares total
8. Test lack of fit

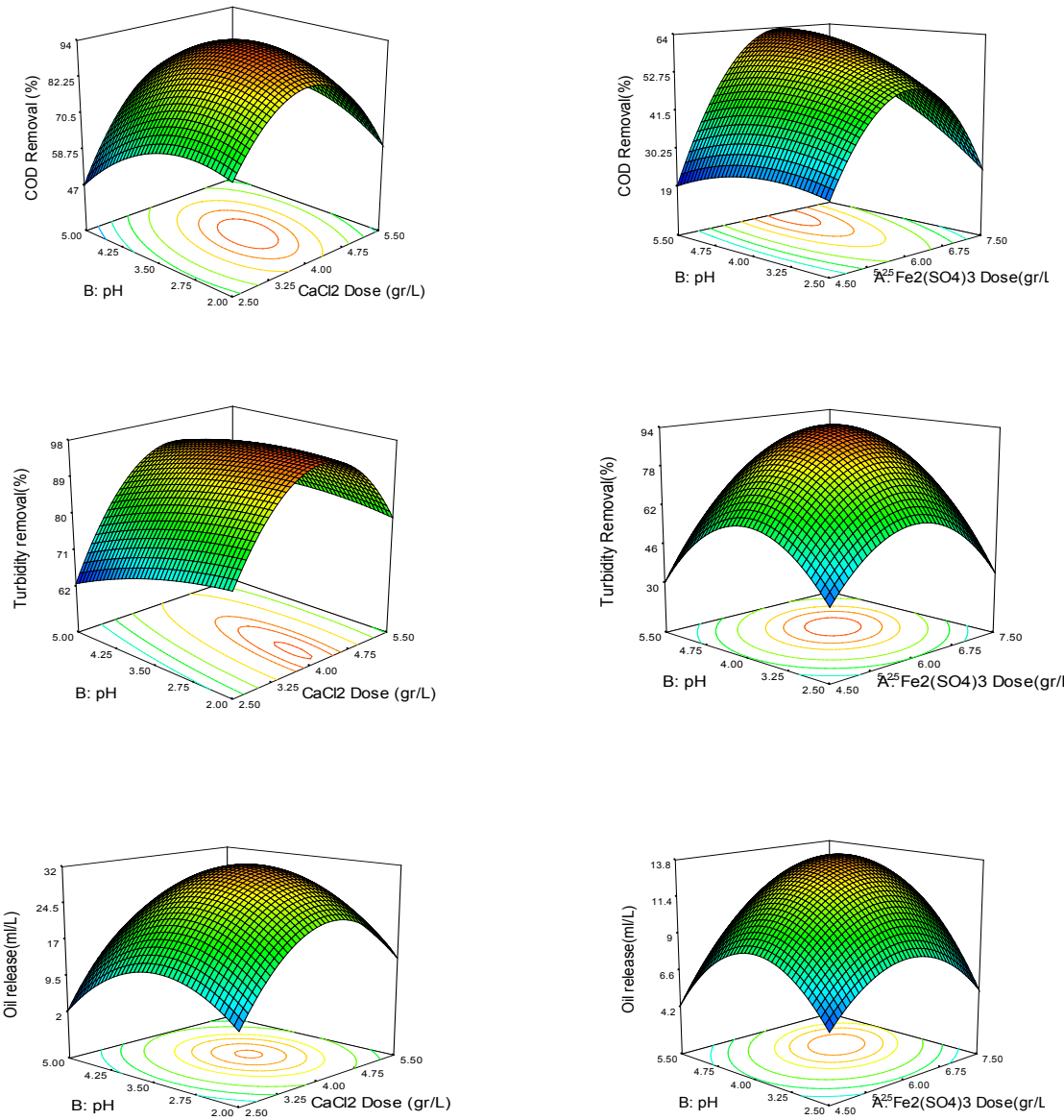
الف.



ب.



تصویر ۱. نمودار مقادیر واقعی درمقابل مقادیر پیش‌بینی‌شده حذف آلاینده‌ها برای سولفات‌فریک (الف) و کلرورکلسیم (ب).

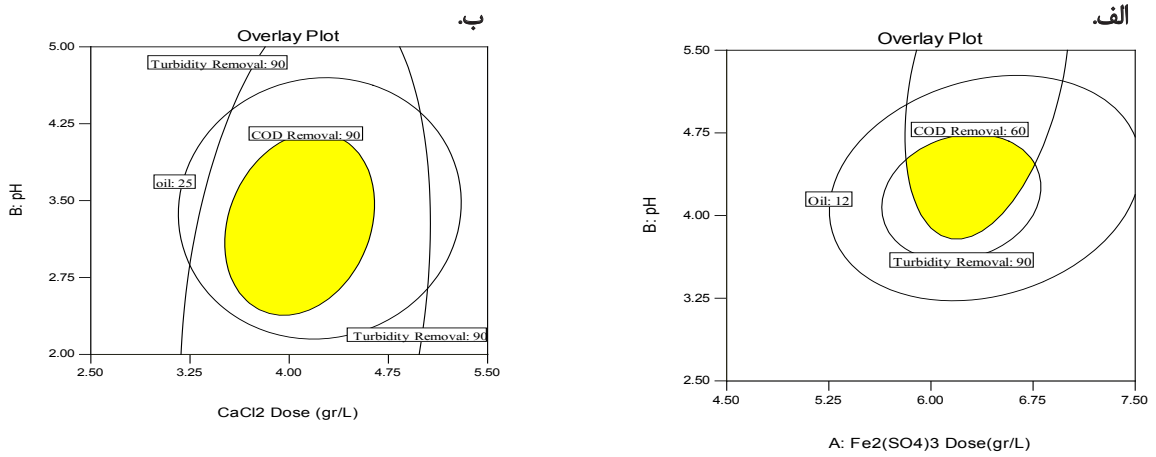


تصویر ۲. نمودارهای سطح پاسخ حذف آلاینده‌ها به‌وسیله سولفات‌فریک و کلرورکلسیم.

برازش نشده باشد، این آزمون معنی‌دار است [۱۸]. آزمون ضعف برازش مربوط‌به الگوی مرتبه دوم برازش‌یافته، برای پاسخ‌های به‌دست‌آمده در این تحقیق معنی‌دار نبود. این امر تأییدکننده برازش خوب داده‌ها بر الگوی انتخاب شده است که از وجود الگوی هم‌بستگی معنی‌داری بین متغیرهای مستقل و پاسخ‌ها حکایت دارد. همچنین در حذف COD و کدورت و آزادشدن روغن از آب‌صابون، الگوی درجه دوم ازنظر آماری معنی‌دار بود. کفایت دقت[9]، دامنه مقادیر پیش‌بینی‌شده در نقاط طراحی را با خطای متوسط پیش‌بینی مقایسه می‌کند. مقادیر بیشتر کفایت دقت، بیانگر قدرت بیشتر الگو در پیش‌بینی میزان حذف COD و کدورت و میزان آزادشدن روغن است. نسبت‌های بزرگ‌تر از چهار، نشان‌دهنده کفایت الگوهاست [۱۸، ۱۹]. در این مطالعه، در تمامی حالت‌ها مقدار کفایت دقت بیشتر از چهار بود که نشان‌دهنده توان بیشتر الگو در پیش‌بینی نتایج است.

تصویر شماره ۱، مقادیر پیش‌بینی‌شده درمقابل مقادیر واقعی متغیرهای مطالعه‌شده برای سولفات‌فریک و کلرورکلسیم را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، بین داده‌های واقعی و داده‌های به‌دست‌آمده از الگو، توافق کافی وجود دارد. این موضوع از مناسب‌بودن الگوی انتخابی برای داده‌ها حکایت دارد. ضریب تغییر (C.V)، نسبت خطای استاندارد تخمین به متوسط مقدار پاسخ پیش‌بینی‌شده است و به‌عنوان قابلیت تکرارپذیری الگو

9. Adequate precision



تصویر ۳. نمودار روی‌هم‌گذاری‌شده ناحیه بهینه برای سولفات‌فریک (الف) و کلرورکلسیم (ب).

تعریف می‌شود. زمانی الگویی تکرارپذیر درنظرگرفته می‌شود که مقدار ضریب تغییر آن، کمتر از ۱۰درصد باشد [۱۹، ۲۰]. براساس مقادیر ارائه‌شده در جدول شماره ۲، به‌غیر از الگوی حذف روغن به‌وسیله کلرورکلسیم، در بقیه موارد مقادیر ضریب تغییر الگوها کمتر از ۱۰درصد است.

همه نمودارهای سطح پاسخ مربوطبه سولفات‌فریک و کلرورکلسیم که در تصویر شماره ۲ ارائه شده است، تقریباً شکلی متقارن با منحنی میزان‌های دایره‌ای دارد. همچنین تمامی نمودارهای پاسخ، نقطه اوج واضح دارد که شرایط بهینه برای بیشترین پاسخ را نشان می‌دهد و به دو عامل مقدار مواد منعقدکننده و pH در ناحیه طراحی وابسته است. نمودارها رابطه متقابل مقدار ماده منعقدکننده و pH را روی پاسخ‌های دوایر هم‌مرکز نزدیک به‌هم ایجاد کرده است؛ بنابراین نقطه بهینه در دامنه طراحی قرار گرفته و طراحی تحقیق به‌خوبی انجام شده است. نقطه مرکزی این دایره‌های هم‌مرکز، نقطه بهینه است. نتایج نشان داد که نقطه بهینه برای سولفات‌فریک در pH برابر ۴/۵ و مقدار ۶/۵ گرم در لیتر بود. درباره کلرورکلسیم، مقدار شرایط بهینه برابر با ۴ گرم در لیتر و pH برابر ۳/۵ است. با دورشدن از این نقاط، بازده حذف کدورت و COD و میزان آزادشدن روغن کاهش می‌یافت. بازده حذف COD به‌وسیله سولفات‌فریک و کلرورکلسیم به‌ترتیب برابر با ۶۲/۱ و ۹۳درصد بود.

ویجون ژانگ و همکاران با مصرف یکسان (۳ گرم در لیتر) از کلرورکلسیم، کلرورسدیم، کلرورفریک، سولفات‌فریک پلیمری، سولفات‌فرو و پلی‌آلومینیم کلراید به‌عنوان امولسیون‌شکن در تصفیه آب‌صابون، مشاهده کردند که این منعقدکننده‌ها بازده حذف COD به‌ترتیب ۸۵، ۵۸، ۴۹، ۴۰، ۴۶ و ۴۶درصد داشت. بازده آزادسازی روغن نیز به‌ترتیب ۸۵، ۶۵، ۶۰، ۵۳، ۵۰ و ۵۰درصد بود که ضمن همخوانی با نتایج این تحقیق، نشان‌دهنده عملکرد خوب کلرورکلسیم درمقایسه‌با منعقدکننده‌های دیگر بود [۲۰].

همچنین عملکرد کلرورکلسیم و سولفات‌فریک در حذف کدورت و آزادسازی روغن در شرایط بهینه به‌ترتیب برابر با ۹۶/۹درصد و ۳۱/۷میلی‌لیتر و ۹۳/۶درصد و ۱۳/۷میلی‌لیتر بود. در این شرایط میزان مطلوب‌بودن الگو برای کلرورکلسیم و سولفات‌فریک، به‌ترتیب ۹۱/۲ و ۹۰/۹درصد بود که به‌روشنی نشان می‌داد بازده کلرورکلسیم بهتر از سولفات‌فریک است. نتایج بهتر کلرورکلسیم در بهبود ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی پساب آب‌صابون، دلیل اصلی توصیه استفاده از آن در تصفیه این نوع پساب‌هاست.

نتایج تحقیق کارمن پازو و همکاران نشان داد که با اضافه‌کردن ۰/۰۵ مول در لیتر کلرورکلسیم به پساب آب‌صابون با COD و کدورت اولیه به‌ترتیب ۶۷هزار میلی‌گرم در لیتر و ۵هزار و ۵۷۰ NTU طی تصفیه تکمیلی شامل اولترافیلتراسیون و تبخیر خلأ، مقدار COD و کدورت به‌ترتیب به ۱۰۴ میلی‌گرم در لیتر و ۱۲ NTU رسید. این میزان نشان‌دهنده نقش مهم کلرورکلسیم در ناپایدارسازی امولسیون روغن در آب است [۹]. کن تونگ و همکاران بازده حذف روغن و COD در تصفیه نفت فوق‌سنگین با استفاده از کلرورکلسیم و پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی را به‌ترتیب ۹۸/۰۴ و ۹۴/۴۸درصد گزارش کردند [۸]. این نتایج نشان‌دهنده نقش بی‌نظیر کلرورکلسیم در بهبود میزان حذف آلاینده‌های روغنی امولسیونی است.

در پژوهش‌هایی که با چندین متغیر وابسته مواجه هستیم، تعیین شرایط بهینه که به‌طور همزمان همه شاخص‌ها درحدمطلوبی حذف می‌شود، با روی‌هم‌قراردادن گرافیکی منحنی میزان‌های سطح پاسخ، امکان‌پذیر است. بهینه‌سازی گرافیکی، مقادیری از پاسخ‌ها در فضای متغیر مستقل را به‌صورت سایه‌دار مشخص می‌کند که با معیارهای بهینه‌سازی برازش داشته باشند [۹، ۲۱].

برای رسیدن به ناحیه حذف به‌نسبت دقیق در حذف آلاینده‌های مطالعه‌شده، حدود حداقل پاسخ‌های انتخابی برای هر شاخص به‌عنوان حداقل مقادیر مجاز تعیین شد. این مقادیر برای کلرورکلسیم در زمینه میزان حذف COD و کدورت و مقدار

آزادشدن روغن به‌ترتیب ۹۰ و ۹۰درصد و ۲۵ میلی‌لیتر و در زمینه سولفات‌فریک این مقادیر به‌ترتیب ۶۰ و ۹۰درصد و ۱۲ میلی‌لیتر بود. این مقادیر که به‌طور نسبی نزدیک به بیشترین عملکردهای دست‌یافتنی در حذف این آلاینده‌ها به‌شمار می‌رود و هریک از منعقدکننده‌ها از آن‌ها استفاده کرده است، برای دستیابی به ناحیه حذف به‌نسبت دقیق به‌کار گرفته شد.

ناحیه سایه‌دار تصویر شماره ۳، شرایط بهینه استفاده از سولفات‌فریک و کلرورکلسیم را نشان می‌دهد. باتوجه‌به این تصویر شرایط بهینه برای سولفات‌فریک، pH برابر ۴/۵ و مقدار ۶/۵ گرم در لیتر و برای کلرورکلسیم، pH برابر ۳/۵ و مقدار ۴ گرم در لیتر بود. بنابراین با مقدار مصرف کمتر کلرورکلسیم، می‌توان به بازده حذف COD و کدورت و میزان آزادشدن روغن بیشتری درمقایسه‌با سولفات‌فریک دست یافت. همچنین ضمن کاهش مقدار مصرف موادشیمیایی در زمان استفاده از کلرورکلسیم، حجم لجن تولیدی نیز کاهش می‌یابد.

برای راستی‌آزمایی نتایج پیش‌بینی‌شده الگو، دو آزمایش اضافی در شرایط بهینه هر دو ماده منعقدکننده انجام و با نتایج الگو مقایسه شد. نتایج نشان داد که در زمینه کلرورکلسیم، میزان انحراف‌معیار برای حذف COD و کدورت و آزادشدن روغن به‌ترتیب ۱/۱۲± و ۱/۱۳± و ۱/۶۳± بود. در زمینه سولفات‌فریک نیز میزان انحراف‌معیار برای حذف COD و کدورت و آزادشدن روغن به‌ترتیب ۱/۳۵± و ۱/۲± و ۰/۶۹± بود. این نتایج نشان‌دهنده همخوانی مطلوب الگو با داده‌های آزمایشگاهی است که از مطلوب‌بودن الگو در پیش‌بینی داده‌ها حکایت دارد.

باتوجه‌به تحلیل داده‌های این مطالعه، به‌نظر می‌رسد که فرایند فیزیکوشیمیایی انعقاد و لخته‌سازی که از روش‌های ساده و متداول تصفیه به‌شمار می‌آید، برای تصفیه پساب‌های آب‌صابون مناسب است و انجام آن توصیه می‌شود. کلرورکلسیم درمقایسه‌با منعقدکننده‌های متداول، بازده بیشتری در حذف آلاینده‌های بررسی‌شده دارد. افزون‌براین باتوجه‌به مقدار مصرف کمتر، ازنظر اقتصادی و زیست‌محیطی برای تصفیه پساب آب‌صابون مطلوب‌تر است. برای رسیدن به استانداردهای دفع پساب، مراحل تصفیه بیشتری لازم است؛ بااین‌حال فرایند انعقاد و لخته‌سازی کلرورکلسیم را می‌توان به‌عنوان پیش‌تصفیه یا تصفیه تکمیلی درنظرگرفت. روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی نیز به‌عنوان روشی مطلوب برای طراحی تحقیق و بهینه‌سازی فرایند انعقاد و لخته‌سازی پیشنهاد می‌شود.

تشکر و قدردانی

از کارشناسان آزمایشگاه شیمی محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی قزوین به خاطر همکاری صیمانه تشکر می‌کنیم. این پژوهش حامی مالی ندارد.

References

[1] Jagadevan S, Jayamurthy M, Dobson P, Thompson IP. A novel hybrid nano zerovalent iron initiated oxidation – Biological degradation approach for remediation of recalcitrant waste metalworking fluids. Water Research. 2012; 46(7):2395–404. doi: 10.1016/j.watres.2012.02.006

[2] Moscoso F, Deive FJ, Villar P, Pena R, Herrero L, Longo MA, et al. Assessment of a process to degrade metal working fluids using Pseudomonas stutzeri CECT 930 and indigenous microbial consortia. Chemosphere. 2012; 86(4):420–6. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.10.012

[3] Gilbert Y, Veillette M, Duchaine C. Metalworking fluids biodiversity characterization. Journal of Applied Microbiology. 2010; 108(2):437–49. doi: 10.1111/j.1365-2672.2009.04433.x

[4] Lucas García JA, Grijalbo L, Ramos B, Fernández-Piñas F, Rodea-Palomares I, Gutierrez-Mañero FJ. Combined phytoremediation of metal-working fluids with maize plants inoculated with different microorganisms and toxicity assessment of the phytoremediated waste. Chemosphere. 2013; 90(11):2654–61. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.042.

[5] Grijalbo L, Fernandez-Pascual M, García-Seco D, Gutierrez-Mañero FJ, Lucas JA. Spent metal working fluids produced alterations on photosynthetic parameters and cell-ultrastructure of leaves and roots of maize plants. Journal of Hazardous Materials. 2013; 260:220–30. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.05.026

[6] Rodriguez-Verde I, Regueiro L, Pena R, Álvarez JA, Lema JM, Carballa M. Feasibility of spent metalworking fluids as co-substrate for anaerobic co-digestion. Bioresource Technology. 2014; 155:281–8. doi: 10.1016/j.biortech.2013.12.090

[7] Kiani Feizabadi, GH, Mahvi, AM, Dehghani, MH, Nabizadeh, R, Barani, M. [Investigating efficiency of coagulants in removing heavy metals from composting plant leachate (Persian)]. Journal of Sabzevar University of Medical Sciences. 2015; 22(1):57-65 .

[8] Tong K, Zhang Y, Chu PK. Evaluation of calcium chloride for synergistic demulsification of super heavy oil wastewater. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2013; 419:46–52. doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.11.047

[9] Gutiérrez G, Lobo A, Benito JM, Coca J, Pazos C. Treatment of a waste oil-in-water emulsion from a copper-rolling process by ultrafiltration and vacuum evaporation. Journal of Hazardous Materials. 2011; 185(2-3):1569–74. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.088

[10] Lin KYA, Yang H, Petit C, Hsu FK. Removing oil droplets from water using a copper-based metal organic frameworks. Chemical Engineering Journal. 2014; 249:293–301. doi: 10.1016/j.cej.2014.03.107

[11] Mandal T, Maity S, Dasgupta D, Datta S. Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. Desalination. 2010; 250(1):87–94. doi: 10.1016/j.desal.2009.04.012

[12] Myers RH, Montgomery DC, Anderson-Cook CM. Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments. Philadelphia: John Wiley & Sons; 2009.

[13] Chibowski S, Grządka E, Patkowski J. Comparison of the influence of a kind of electrolyte and its ionic strength on the adsorption and electrokinetic properties of the interface: Polyacrylic acid/MnO_2/electrolyte solution. Colloids and Surfaces A: Phys-

icochemical and Engineering Aspects. 2008; 326(3):191–203. doi: 10.1016/j.colsurfa.2008.05.038

[14] Keowmaneechai E, McClements DJ. Effect of $CaCl_2$ and KCl on physiochemical properties of model nutritional beverages based on whey protein stabilized oil-in-water emulsions. Journal of Food Science. 2002; 67(2):665–71. doi: 10.1111/j.1365-2621.2002.tb10657.x

[15] American Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA), & The Water Environment Federation (WEF). Standard methods for the examination of water and wastewater. New York: American Public Health Association; 2012.

[16] Ghanbari F, Mazaheri Tehrani A, Mahdipour F, Mirshafeean S, Moradi M, Sharifi Maleksari H. Evaluation of electrocoagulation processeffect in decolorization of dying wastewater by using Al/Fe & Al/Cu electrodes Quarterly (Persian)]. Journal of Sabzevar University of Medical Sciences. 2014; 20(5):716-25.

[17] Muhamad MH, Sheikh Abdullah SR, Mohamad AB, Abdul Rahman R, Hasan Kadhum AA. Application of Response Surface Methodology (RSM) for optimisation of COD, NH_3–N and 2,4-DCP removal from recycled paper wastewater in a pilot-scale granular activated carbon sequencing batch biofilm reactor (GAC-SBBR). Journal of Environmental Management. 2013; 121:179–90. doi: 10.1016/j.jenvman.2013.02.016.

[18] Arslan-Alaton I, Akin A, Olmez-Hanci T. An optimization and modeling approach for H_2O_2/UV-C oxidation of a commercial non-ionic textile surfactant using central composite design. Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2009; 85(4): 435–582. doi: 10.1002/jctb.2315

[19] Wu Y, Zhou S, Qin F, Ye X, Zheng K. Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using Response Surface Methodology (RSM). Journal of Hazardous Materials. 2010; 180(1-3):456–65. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.052

[20] Zhang W, Xiao P, Wang D. Central treatment of different emulsion wastewaters by an integrated process of physicochemically enhanced ultrafiltration and anaerobic–aerobic biofilm reactor. Bioresource Technology. 2014; 159:150–6. doi: 10.1016/j.biortech.2014.02.067

[21] Liu X, Li XM, Yang Q, Yue X, Shen TT, Zheng W, et al. Landfill leachate pretreatment by coagulation–flocculation process using iron-based coagulants: Optimization by response surface methodology. Chemical Engineering Journal. 2012; 200-202:39–51. doi: 10.1016/j.cej.2012.06.012