

بهینه‌سازی شرایط عملیاتی در یک سیستم اولترافیلتراسیون غشایی با استفاده از روش تاگوچی

پژوهش نفت

سال بیست و چهارم
شماره ۷۹

صفحه، ۱۱۹-۱۰۸ ۱۳۹۳

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۸/۱۰

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۲/۳/۱۲

فاطمه رکابدار^{۱*}، علی قشلاقی^۱، محمود همتی^۱، امین ریحانی^۲ و فروغ رجایی^۲

۱- پژوهشکده علوم و تکنولوژی پلیمر، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

واژه‌های کلیدی: آب تولید شده همراه نفت، اولترافیلتراسیون، بهینه‌سازی، تاگوچی، غشای پلیمری

چکیده

در این تحقیق، عملکرد یک غشای پلیمری تحت فرآیند اولترافیلتراسیون آب تولید شده همراه نفت با استفاده از یک فرآیند دو مرحله‌ای مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله اول، تاثیر پارامترهای عملیاتی مانند اختلاف فشار دو طرف غشاء، دما و سرعت جریان عرضی خوراک بر روی میزان افت فلاکس ناشی از گرفتگی غشا در طول فرآیند مورد مطالعه قرار گرفت. برای طراحی آزمایشات و بهینه‌سازی نتایج آزمایشگاهی، از آرایه متعامد (۳۳) L_۹ روش تاگوچی استفاده شد. برای تعیین مهم‌ترین پارامترهای موثر بر درصد افت فلاکس ناشی از گرفتگی غشاء، روش آنالیز واریانس مورد استفاده قرار گرفت. شرایط بهینه در سطح اول فشار (۱/۵ bar)، سطح دوم درجه حرارت (۴۰ °C) و سطح سوم سرعت جریان عرضی (۱ m/s) به دست آمد. در مرحله دوم، عملکرد سیستم اولترافیلتراسیون توسط غشای پلیمری تحت شرایط بهینه بررسی شد و میزان پس‌زنی روغن و گریس، TSS، کدورت و TOC به ترتیب برابر ۹۹٪، ۱۰۰٪، ۹۹٪ و ۶۸٪ دست آمد. همچنین اندازه ذرات موجود در خوراک از محدوده ۸۰۰-۲۰۰ nm به ۱/۵-۰/۳ nm کاهش یافت.

مقدمه

فرآیندهای پتروشیمیایی، پالایش نفت و تولید گاز طبیعی و روغن، همواره مقدار زیادی آب، فاضلاب، محتویات روغن، نمک، فلزات سنگین و دیگر اجزای آلی تولید می‌کنند [۱]. اثرات و طبیعت سمی این ترکیبات بر روی محیط زیست ایجاب می‌کند که قبل از انتشار تصفیه شوند که برای این منظور روش‌های مختلفی از جمله تصفیه بیولوژیکی، جذب سطحی و شناورسازی هوای محلول وجود دارد [۲]. روش‌های تصفیه قدیمی نیازمند مصرف زیاد انرژی و یا به کارگیری مواد شیمیایی زیادی می‌باشند که منجر به کاهش بازدهی و افزایش هزینه‌ها می‌شود. چهار روش فیلتراسیون غشایی برای تصفیه وجود دارد که عبارتند از: میکرو فیلتراسیون (MF) [۳ و ۴]، اولترافیلتراسیون (UF) [۵]، نانوفیلتراسیون (NF) و اسمز معکوس (RO) [۵].

*مسئول مکاتبات

rekabdarf@ripi.ir

آدرس الکترونیکی

امولسیون‌های فیلتراسیون غشایی به دلیل راندمان حذف بالا، عملیات آسان و هزینه‌های کمتر، در تصفیه آب‌های تولید شده همراه نفت استفاده می‌شوند [۶]. با این وجود این روش معایبی همچون گرفتگی و پلاریزاسیون غلظتی دارد که باعث افت فلاکس می‌شود. می‌توان افت فشار را با تنظیم شرایط عملیاتی همچون دما، فشار، pH و سرعت کنترل نمود [۷]. اگرچه در این زمینه کارهای قابل قبولی در دسترس است، ولی محدود به تغییر شرایط و عوامل می‌باشند. فیلتراسیون غشایی بدون در نظر گرفتن تأثیر عوامل مختلف بر روی هم که می‌تواند منجر به نتایج اشتباهی شود، فرآیندی پیچیده به نظر می‌آید. یک راه حل مطمئن برای این مسأله، ترکیب کل حالات مختلف عوامل با یکدیگر می‌باشد. با این حال استفاده از این روش، وقت گیر و پرهزینه است. زیرا با افزایش متغیرهای ورودی، تعداد آزمایشات مورد نیاز به سرعت بالا می‌رود. در نتیجه، روش جایگزین استفاده از طراحی آزمایش می‌باشد که با تعداد کمتر آزمایش، نتایجی مشابه به دست می‌آید [۸ و ۹].

فرآیندهای فیلتراسیون غشایی به دلیل راندمان حذف بالا، عملیات آسان و هزینه‌های کمتر، در تصفیه آب‌های تولید شده همراه نفت استفاده می‌شوند [۶]. با این وجود این روش معایبی همچون گرفتگی و پلاریزاسیون غلظتی دارد که باعث افت فلاکس می‌شود. می‌توان افت فشار را با تنظیم شرایط عملیاتی همچون دما، فشار، pH و سرعت کنترل نمود [۷]. اگرچه در این زمینه کارهای قابل قبولی در دسترس است، ولی محدود به تغییر شرایط و عوامل می‌باشند. فیلتراسیون غشایی بدون در نظر گرفتن تأثیر عوامل مختلف بر روی هم که می‌تواند منجر به نتایج اشتباهی شود، فرآیندی پیچیده به نظر می‌آید. یک راه حل مطمئن برای این مسأله، ترکیب کل حالات مختلف عوامل با یکدیگر می‌باشد. با این حال استفاده از این روش، وقت گیر و پرهزینه است. زیرا با افزایش متغیرهای ورودی، تعداد آزمایشات مورد نیاز به سرعت بالا می‌رود. در نتیجه، روش جایگزین استفاده از طراحی آزمایش می‌باشد که با تعداد کمتر آزمایش، نتایجی مشابه به دست می‌آید [۸ و ۹].

روش تاگوچی، به منظور یافتن ویژگی‌های فرآیند بهینه که حساسیت به اختلالات را به حداقل برساند، به کار می‌رود. این روش به منظور بررسی تأثیر پارامترها با تعداد آزمایشات کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶]. آزمایشات طراحی شده به روش تاگوچی، نحوه رسیدن سیستماتیک به شرایط بهینه را فراهم می‌نماید [۱۰]. حسام پور و همکاران [۱۱] ۱۸ آزمایش در مورد فرآیند اولترافیلتراسیون یک نمونه امولسیون نفت در آب، با استفاده از روش تاگوچی انجام دادند و به بررسی شار نفوذی از غشاء تحت شرایط مختلف عملیاتی از جمله pH، غلظت نفت، سرعت جریان خوراک، دما و غلظت نمک‌های NaCl و CaCl₂ پرداختند. هر یک از عوامل دارای سه سطح بود. شرایط بهینه هنگامی که غلظت‌های نمک و روغن در پایین‌ترین سطح (NaCl = 0 g/L, CaCl₂ = 0 g/L) و (5.0% v/v) و دما، اختلاف فشار دو طرف غشاء و سرعت جریان در بالاترین سطح بودند (دما ۴۰ °C، فشار ۳/۵ bar و سرعت جریان ۳/۲ m/s) به دست آمد. رضوان پور و همکاران [۲] تأثیرات جنس غشاء، فشار، میزان روغن درون خوراک، سرعت جریان خوراک و pH را بر روی اولترا فیلتراسیون

در این تحقیق به بررسی پارامترهای مؤثر بر کاهش فلاکس عبوری برای تصفیه آب تولید شده همراه نفت توسط فرآیند اولترافیلتراسیون با استفاده از یک غشای پلیمری، پرداخته شده است. سه عامل دما، اختلاف فشار دو طرف غشاء و سرعت جریان عرضی، انتخاب شدند. هدف، یافتن ترکیبی از سطوح این پارامترهاست که منجر به کمترین میزان افت فلاکس شود. شرایط بهینه، با استفاده از روش تاگوچی و به کارگیری نسبت سیگنال به اغتشاش (S/N or signal to noise) حاصل از نتایج تجربی، به دست می‌آید. آنالیز واریانس جهت تعیین میزان اهمیت عوامل مورد اشاره، استفاده شد. به علاوه، یک آزمایش طولانی مدت تحت شرایط بهینه برای حذف نفت و گریس، جامدات معلق کل (TSS)، اجزای آلی کل (TOC) و کدورت جهت برآوردن انتظارات یکی از واحدهای نمک زدایی ایران، با استفاده از غشای پلیمری اولترا فیلتر صورت گرفته است. در نهایت، توزیع اندازه ذرات در پساب تصفیه شده به منظور رسیدن به اندازه‌ای کمتر از ۰/۱ μ برای حل شونده‌ها به عنوان نیازی برای واحد نمک‌زدایی، اندازه‌گیری شد.

مواد و روش‌ها

غشاء

یک غشای پلیمری (PAN ۳۵۰) صفحه‌ای مستطیل شکل با مساحت ۶۶/۱۵ cm^۲ که از شرکت sepro ایالات متحده خریداری شده، در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت. این غشاء میزان آب دوستی بالایی دارد و ویژگی‌های شرکتی غشا در جدول ۱ آمده است.

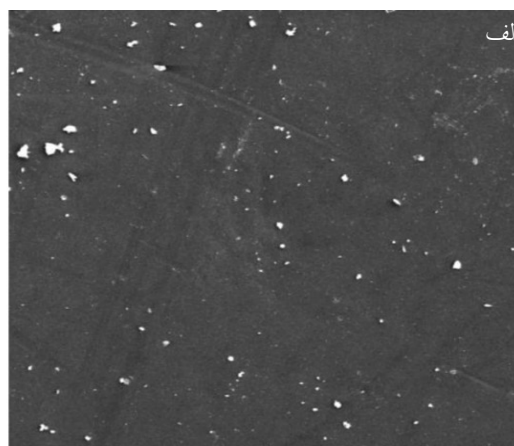
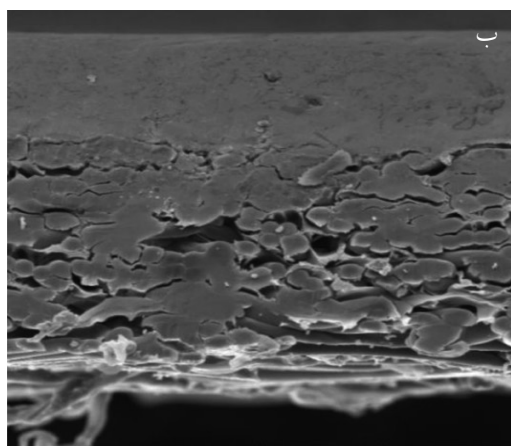
شکل ۱ تصویر ساختار غشاء را توسط میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد.

روش تاگوچی، به منظور یافتن ویژگی‌های فرآیند بهینه که حساسیت به اختلالات را به حداقل برساند، به کار می‌رود. این روش به منظور بررسی تأثیر پارامترها با تعداد آزمایشات کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶]. آزمایشات طراحی شده به روش تاگوچی، نحوه رسیدن سیستماتیک به شرایط بهینه را فراهم می‌نماید [۱۰]. حسام پور و همکاران [۱۱] ۱۸ آزمایش در مورد فرآیند اولترافیلتراسیون یک نمونه امولسیون نفت در آب، با استفاده از روش تاگوچی انجام دادند و به بررسی شار نفوذی از غشاء تحت شرایط مختلف عملیاتی از جمله pH، غلظت نفت، سرعت جریان خوراک، دما و غلظت نمک‌های NaCl و CaCl₂ پرداختند. هر یک از عوامل دارای سه سطح بود. شرایط بهینه هنگامی که غلظت‌های نمک و روغن در پایین‌ترین سطح (NaCl = 0 g/L, CaCl₂ = 0 g/L) و (5.0% v/v) و دما، اختلاف فشار دو طرف غشاء و سرعت جریان در بالاترین سطح بودند (دما ۴۰ °C، فشار ۳/۵ bar و سرعت جریان ۳/۲ m/s) به دست آمد. رضوان پور و همکاران [۲] تأثیرات جنس غشاء، فشار، میزان روغن درون خوراک، سرعت جریان خوراک و pH را بر روی اولترا فیلتراسیون

جدول ۱- مشخصات شرکتی غشای PAN ۳۵۰

مشخصات	توضیحات
نام صنعتی	PAN ۳۵۰
ماده تشکیل دهنده	پلی اکریلونیتریل (PAN)
MWCO* (kDa)	۲۰
فلاکس آب مقطر (L/m ² .h.bar)	۱۰۰۰
محدوده pH	۳-۱۰
محدوده pH (شستشو)	۳-۱۰
دمای ماکزیمم (°C)	۱۰۰
زاویه تماس (درجه)	۴۴

* جرم مولکولی برش



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی^۱ غشای PAN ۳۵۰ (الف) سطح مقطع و (ب) سطح جانبی

مدول غشایی پمپ می شود. سرعت جریان عرضی و فشار مورد نیاز با شیرهای ورودی به مدول و فلومترهای موجود در مسیر جریان تنظیم می گردد. دما نیز یکی از پارامترهای کنترلی می باشد، لذا، یک سیستم سردکننده و یک سیستم گرم کننده در مخزن خوراک تعبیه شده است. وزن فلاکس تراوشی توسط ترازوی دیجیتالی اندازه گیری می شود و خوراک تصفیه نشده توسط یک جریان برگشتی به داخل مخزن خوراک برمی گردد.

طراحی آزمایش بر مبنای روش تاگوچی

روش تاگوچی شامل چندین مرحله از جمله طراحی ماتریس آزمایشات، انجام آزمایشات، استفاده از نسبت S/N برای آنالیز نتایج، آنالیز واریانس، بهینه سازی شرایط و تایید میزان اطمینان نقطه بهینه انتخاب شده، می باشد.

همان طور که در شکل ۱ (ب) ملاحظه می شود، این غشاء دارای ساختار مرکب و دولایه ای است. این تصویر نشان می دهد که لایه نازک بالایی به عنوان انتخاب پذیر بر روی لایه زیرین که به عنوان نگه دارنده عمل می کند، قرار دارد.

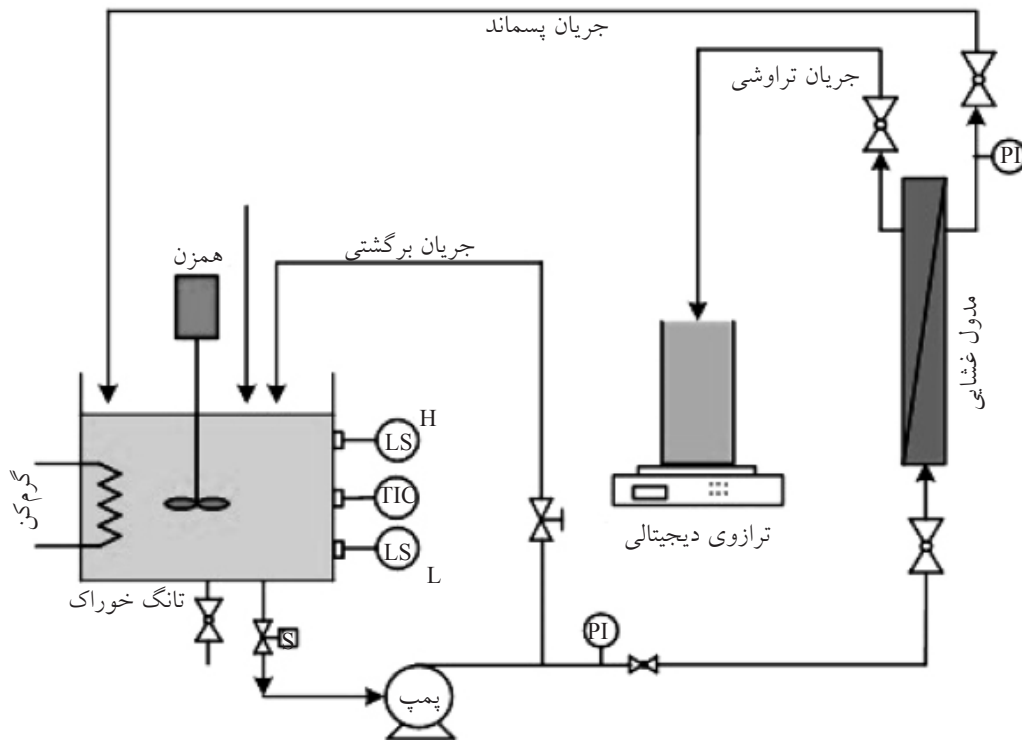
خوراک فرآیند

پساب نفتی به کار رفته در آزمایشات، مربوط به یکی از واحدهای نمک زدایی در ایران می باشد که حاوی نفت و گریس (۴۲ mg/L)، TSS (۱۰۸ mg/L)، TOC (۱۰۹ mg/L) با کدورت ۹۰ و pH= ۸/۵ می باشد. محدوده توزیع اندازه ذرات خوراک ۲۰۰-۸۰۰ nm است که وجود روغن های محلول در خوراک را تأیید می کند [۱۲].

سامانه غشایی

شکل ۲ شماتیک سیستم آزمایشگاهی اولترافیلتراسیون را نشان می دهد. پساب موجود در مخزن خوراک به داخل

1. SEM Image



شکل ۲- شماتیک سیستم فیلتراسیون غشایی

یافتن شرایط بهینه به کار برده می‌شود. از آنجا که کمترین میزان افت فلاکس مدنظر می‌باشد، از معیار "در شرایط کوچک‌تر، مطلوب‌تر" برای یافتن نقطه بهینه استفاده شده است. بنابراین، مقادیر S/N از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۳]:

$$S/N = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i^2 \right) \quad (1)$$

که n تعداد تکرار آزمایشات و Y_i مقدار پارامتر پاسخ (در اینجا افت فلاکس) می‌باشد.

آنالیز واریانس

آنالیز واریانس به منظور محاسبه میزان اهمیت پارامترهای کنترلی انجام شد. نتایج تحلیل آنالیز واریانس معمولاً به صورت جدولی شامل مجموع مربعات، درجه آزادی و میانگین مربعات (واریانس) هر عامل و خطا، پارامتر آماری معنی‌دار F -ratio برای هر عامل و درصد سهم هر عامل در پاسخ ($\%P$) ارائه می‌شود. آنالیز واریانس ابزار قدرتمندی جهت تشخیص معنی‌دار بودن اثرات است که به طور گسترده در تحلیل‌های آماری به کار گرفته می‌شود [۱۴ و ۱۵].

در این تحقیق با توجه به مقالات، سه فاکتور فشار، دما و سرعت جریان عرضی به عنوان پارامترهای کنترلی در سه سطح به شرح زیر انتخاب شدند [۶ و ۱۱]:

فشار: ۱/۵، ۳ و ۵ bar.

دما: ۲۵، ۴۰ و ۵۵ °C.

سرعت جریان عرضی: ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ m/s.

در روش تاگوچی از یک آرایه متعامد و طراحی آزمایش فاکتوریل جزئی برای کاهش آزمایشات استفاده می‌شود. کاربرد این آرایه سبب می‌شود که تعداد آزمایشات به ۹ کاهش یابد، در صورتی که تعداد کل آزمایشات ۲۷ می‌باشد. آرایه متعامد $L_9(3^3)$ روش تاگوچی شامل ۹ آزمایش برای سه فاکتور با سه سطح می‌باشد که در جدول ۲ گزارش شده است. این آرایه دارای ۸ درجه آزادی بوده و هر یک از فاکتورها ۲ درجه آزادی دارند. اگر N و k_A به ترتیب تعداد کل آزمایشات و تعداد سطوح فاکتورها باشند، درجه آزادی کل برابر است با $N-1$ و درجه آزادی هر فاکتور برابر است با k_A-1 .

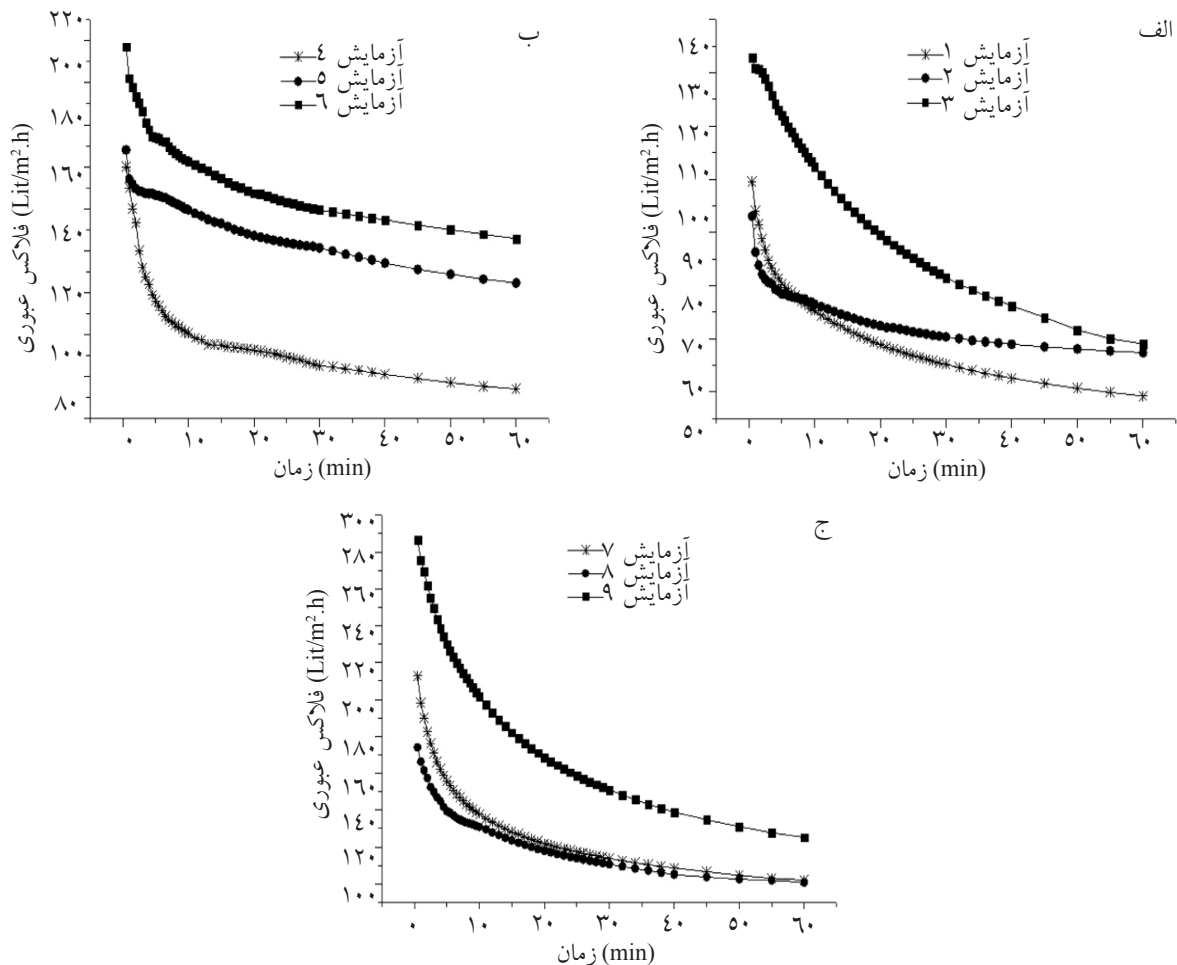
در روش تاگوچی، سیگنال و اغتشاش بیان‌کننده مقادیر مطلوب و نامطلوب پارامترهای پاسخ می‌باشد. نسبت S/N مقادیر پاسخ حاصل از نتایج آزمایشگاهی، برای

نتایج و بحث

نتایج تاگوچی

بالاترین درصد کاهش فلاکس در طول فیلتراسیون (۰/۵۶) در آزمایش ۹ و کمترین کاهش فلاکس (۰/۲۸) در آزمایش ۲ اتفاق افتاده است. در جدول ۳ مقادیر فلاکس‌های اولیه (J_0) و نهایی (J_p) تراوش شده، افت فلاکس ناشی از گرفتگی غشاء و نسبت‌های S/N محاسبه شده برای هر سری از آزمایشات ارائه شده است.

شکل (۳) افت فلاکس عبوری بر حسب زمان (دقیقه) را در طول فرآیند اولترافیلتراسیون برای تمام آزمایش‌هایی که بر اساس آرایه L_9 روش تاگوچی جدول ۲ انجام گرفته، نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود،



شکل ۳- تغییرات فلاکس تراوشی بر حسب زمان در دماها و سرعت جریان‌های مختلف الف) فشار ۱/۵ bar، ب) فشار ۳ bar و ج) فشار ۵ bar.

جدول ۲- آرایه متعامده L_9 روش تاگوچی [۱۳-۱۵].

شماره آزمایش	فشار (bar)	دما (°C)	سرعت جریان عرضی (m/s)
۱	۱/۵	۲۵	۰/۵
۲	۱/۵	۴۰	۰/۷۵
۳	۱/۵	۵۵	۱
۴	۳	۲۵	۰/۷۵
۵	۳	۴۰	۱
۶	۳	۵۵	۰/۵
۷	۵	۲۵	۱
۸	۵	۴۰	۰/۵
۹	۵	۵۵	۰/۷۵

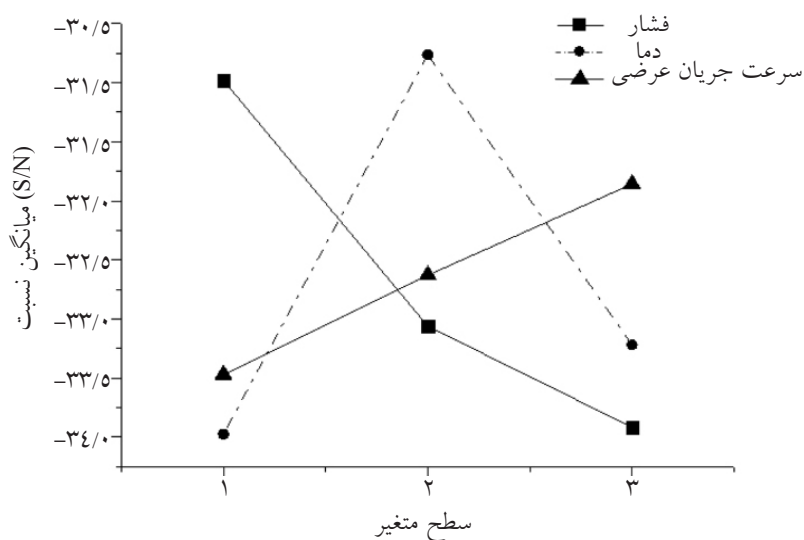
جدول ۳- فلاکس‌های اولیه، نهایی و درصد کاهش فلاکس در فرآیند اولترا فیلتراسیون و نسبت S/N برای هر آزمایش.

نسبت S/N	کاهش فلاکس (%) $(J_f - J_i) / J_i \times 100$	فلاکس عبوری (L/m ² . h)		شماره آزمایش
		J_f	J_i	
-۳۳/۶۲۴۸	۴۸	۵۷	۱۱۰	۱
-۲۸/۹۴۳۲	۲۸	۸۲	۱۱۴	۲
-۳۰/۳۷۰۳	۳۳	۹۲	۱۳۹	۳
-۳۳/۹۷۹۴	۵۰	۷۸	۱۵۹	۴
-۳۰/۸۸۱۴	۳۵	۹۵	۱۴۶	۵
-۳۴/۳۲۰۱	۵۲	۹۹	۲۰۶	۶
-۳۴/۳۲۰۱	۵۲	۱۰۳	۲۱۳	۷
۳۲/۴۶۵۰	۴۲	۱۰۱	۱۷۴	۸
-۳۴/۹۶۳۸	۵۶	۱۲۶	۲۸۶	۹

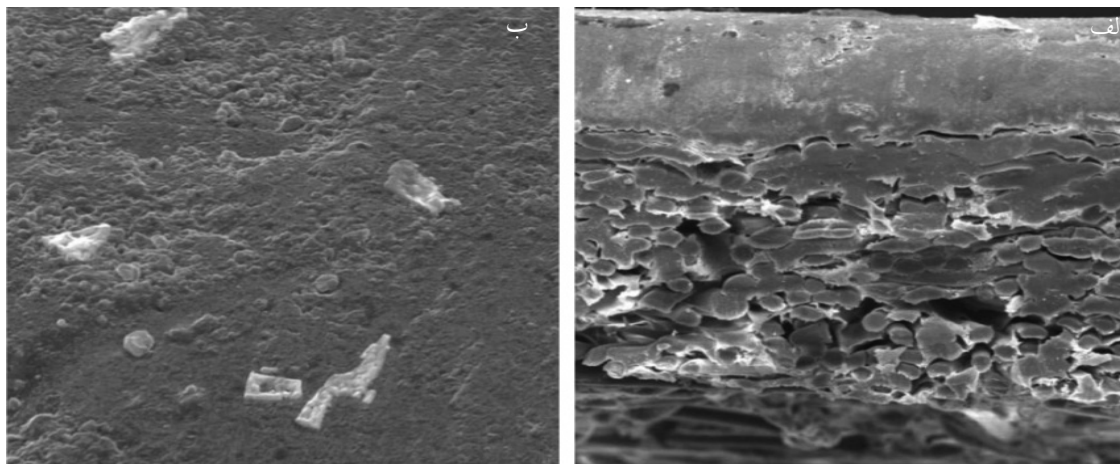
بنابراین، با افزایش دما میزان گرفتگی و افت فلاکس کاهش می‌یابد [۶]. با توجه به شکل ۴ می‌توان دریافت که کمترین میزان افت فلاکس (بالاترین مقدار نسبت S/N) در دمای ۴۰ °C روی داده است.

پارامتر کنترلی فشار یکی از مهم‌ترین فاکتورها برای بررسی وجود پدیده گرفتگی و نوع گرفتگی سیستم در عملیات فرآیند غشایی می‌باشد [۶]. شکل ۴ نشان می‌دهد که افزایش فشار باعث کاهش نسبت S/N می‌شود. بنابراین، کمترین میزان گرفتگی در پایین‌ترین فشار (۱/۵ bar) اتفاق می‌افتد. بر اساس قانون داریسی، افزایش اختلاف فشار در دو طرف غشا باعث افزایش فلاکس می‌شود، اگر چه اثرات گرفتگی این افزایش را محدود می‌کند [۲۰ و ۲۱]. با افزایش فشار، پدیده شناخته شده پلاریزاسیون غلظتی بر روی سطح غشاء رخ می‌دهد و اختلاف غلظت بین دو طرف غشاء افزایش می‌یابد [۴ و ۲۲]. بنابراین، نیروی محرکه نفوذ افزایش می‌یابد و ذرات بیشتری از درون غشا عبور می‌کند. اتصال حفره‌ها با سطح غشا توسط توده‌های مواد نفتی روی می‌دهد می‌افتد و با جریان فلاکس جریان خروجی مقابله می‌کند. بنابراین، اتصال حفرات در فشارهای بالاتر بیشتر اتفاق می‌افتد که باعث فشردن رسوبات بر روی سطح غشاء و گرفتگی سریع حفره‌ها می‌گردد که نهایتاً میزان مقاومت گرفتگی و افت فلاکس بیشتر را سبب می‌شود شکل [۲۰ و ۲۱].

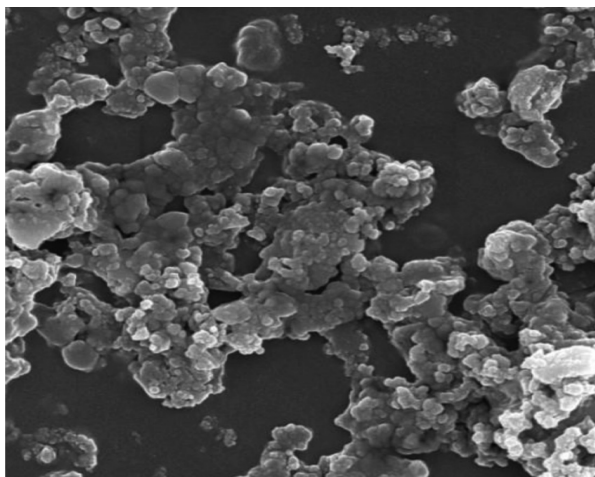
متوسط نسبت S/N برای هر فاکتور در سه سطح در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، شیب خطوط بین سطوح مختلف برای فاکتورهای دما و فشار یکسان نیست. بنابراین سطوح، تاثیر متفاوتی بر روی کاهش فلاکس و گرفتگی غشاء دارند. در محدوده دمایی ۴۰-۲۵ °C میزان افت فلاکس در طول آزمایش کمتر از زمانی است که دما در محدوده ۴۰-۵۵ °C قرار دارد. پس با افزایش دما در محدوده ۴۰-۵۵ °C میزان گرفتگی غشاء افزایش می‌یابد که باعث افت فلاکس بیشتر شده است. از طرفی تحقیقات نشان داده که افزایش دما سبب افزایش فلاکس می‌شود [۱۶ و ۱۷]. این افزایش فلاکس معمولاً با ویسکوزیته حلال، ضریب نفوذ حلال در غشاء و میزان انبساط حرارتی ماده تشکیل دهنده غشاء توضیح داده می‌شود. افزایش دما باعث کاهش ویسکوزیته حلال و در نتیجه سبب افزایش ضریب نفوذ حلال می‌شود. همچنین، به دلیل دمای بالا ممکن است ساختار غشاء منبسط شود و حل شونده‌ها بتوانند به آسانی از میان غشا عبور کنند [۱۸ و ۱۹]. بنابراین، می‌توان گفت در محدوده دمایی ۴۰-۵۵ °C، افزایش میزان افت فلاکس را می‌توان به انسداد بین حفرات و سطح غشاء نسبت داد که ناشی از ذرات حل شونده‌ای است که در دماهای بالا به آسانی از سطح غشا عبور می‌کنند. این پدیده در شکل ۵ نشان داده شده است. در محدوده دمایی ۴۰-۲۵ °C این انبساط حرارتی برای غشاء رخ نداده و اتصال حفره‌ای اتفاق نیفتاده است،



شکل ۴- تأثیرات اصلی پارامترهای کنترلی بر روی میانگین نسبت S/N در سطوح مختلف



شکل ۵- تصویر SEM پس از اولترا فیلتراسیون، گرفتگی‌ها و انسداد حفرات ایجاد شده بین حفرات و سطح غشاء توسط ذرات موجود در خوراک، (الف) سطح جانبی غشای PAN ۳۵۰ و (ب) سطح جانبی با بزرگ‌نمایی بیشتر



شکل ۶- تصویر SEM سطح مقطع غشاء: کیک و گرفتگی تشکیل شده حاصل از فرآیند خوراک روی سطح غشاء

محاسبه شده در آزمایشات این تحقیق در حدود ۷٪ می‌باشد که به اندازه کافی از محدودیت ذکر شده فاصله دارد. این بدان معناست که خطا در نتایج آزمایشات تاثیر ناچیزی دارد. برای دستیابی به محاسبات کمی در آنالیز واریانس از پارامتری به نام درصد سهم هر فاکتور (%) استفاده می‌کنیم [۶]. درصد سهم تمام فاکتورها در جدول ۴ آورده شده است. دیده می‌شود که دما دارای بیشترین تاثیر در آزمایشات می‌باشد و بعد از آن به ترتیب فشار و سرعت جریان عرضی قرار دارند.

آزمایش طولانی مدت

مرحله دوم، بررسی عملکرد غشای PAN ۳۵۰ تحت شرایط بهینه در فرآیند اولترافیلتراسیون پساب می‌باشد. برای این منظور فرآیند اولترافیلتراسیون به مدت ۸ ساعت بر روی خوراک صورت گرفت. تغییرات فلاکس پساب تصفیه شده از غشاء با زمان در شکل ۷ رسم شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، کاهش فلاکس در نتیجه گرفتگی حفرات یا همان گرفتگی داخلی در دقایق نخست فرآیند رخ می‌دهد و در ادامه پلاریزاسیون غلظتی و تشکیل لایه کیک نیز مزید بر علت شده است [۲۵ و ۲۶].

پس از آن فلاکس تراوشی از غشاء با زمان به آرامی افت می‌کند تا جایی که به نظر می‌رسد نوعی پایداری در سیستم حاکم شده است. در ساعات پایانی مقدار فلاکس تقریباً ثابت است. به طوری که در ۶ ساعت پایانی فقط ۱۱٪ افت فلاکس اتفاق می‌افتد. درصد افت فلاکس در یک ساعت اول ۳۰٪ و میزان فلاکس نهایی در طول ۸ ساعت $54 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ می‌باشد.

همچنین با توجه به شکل ۴ می‌توان گفت که با افزایش سرعت جریان عرضی، نسبت S/N افزایش می‌یابد. بنابراین، کمترین میزان افت فلاکس در بالاترین سرعت (1 m/s) اتفاق می‌افتد. در سرعت جریان عرضی 0.5 m/s به دلیل پایین بودن تلاطم، لایه کیک سریع‌تر تشکیل می‌شود و این لایه ثانویه باعث کاهش بیشتر فلاکس می‌گردد. ولی با افزایش سرعت جریان عرضی به دلیل بالا رفتن تلاطم و آشفتگی جریان، مرتباً قسمتی از لایه تشکیل شده به وسیله اثرات هیدرودینامیکی جریان از سطح غشاء کنده می‌شود و به توده مایع باز می‌گردد. بنابراین، ضخامت لایه تشکیل شده در سرعت‌های بالاتر، کمتر و در نتیجه مقاومت ناشی از گرفتگی و میزان افت فلاکس کمتر می‌شود [۲۰، ۲۳ و ۲۴].

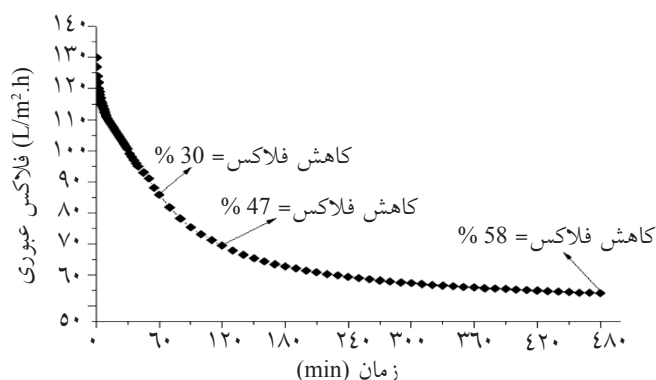
شرایط برای بهینه‌سازی افت فلاکس ناشی از گرفتگی بر اساس سطوحی که بزرگ‌ترین نسبت S/N را برای فاکتورهای کنترلی داشتند، انتخاب شد. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، ترکیب فشار 1.5 bar ، دما 40°C و سرعت جریان عرضی 1 m/s بهترین شرایط عملیاتی برای فرآیند اولترافیلتراسیون به منظور می‌نیم کردن میزان افت فلاکس ناشی از گرفتگی غشاء می‌باشد. اگر جدول ۲ با دقت بررسی شود، مشاهده می‌شود که شرایط بهینه انتخاب شده برای افت فلاکس می‌نیم در آرایه L_4 وجود نداشته و آزمایش مربوط به آن انجام نشده است.

نتایج آنالیز واریانس

نتایج آنالیز واریانس در جدول ۴ گزارش شده است. مقادیری که برای خطا گزارش شده‌اند از پارامترهای غیرقابل کنترل (نویز یا اغتشاش) ناشی می‌شوند. در حالت کلی این مقدار خطا باید کمتر از ۵۰٪ باشد [۶]. همان‌طور که در جدول ۴ دیده می‌شود مقدار خطای

جدول ۴- نتایج آنالیز واریانس برای میزان افت فلاکس ناشی از گرفتگی

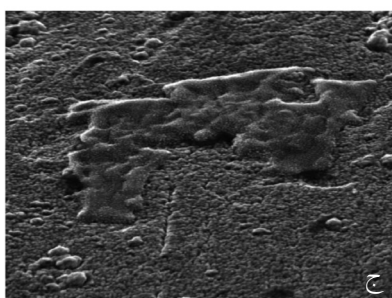
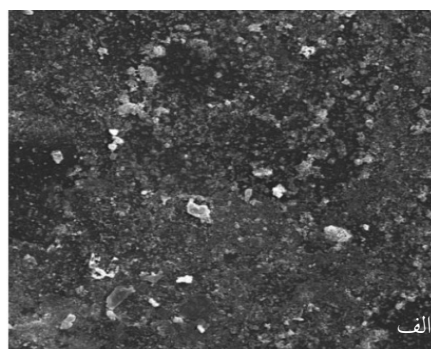
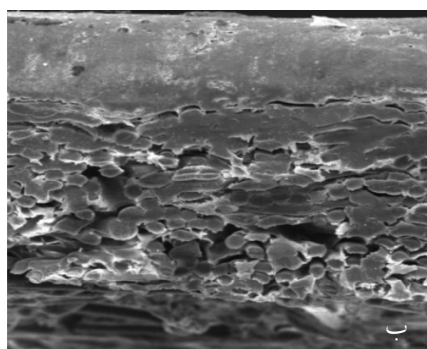
پارامتر	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	درصد سهم (%)
فشار	۲	۲۹۲/۶۷	۱۴۶/۳۳	۳۴
دما	۲	۳۷۸/۰۰	۱۸۹/۰۰	۴۴
سرعت جریان عرضی	۲	۸۲/۶۷	۴۱/۳۳	۱۵
خطا	۲	۳۲/۶۷	۱۶/۳۳	۷
کل	۸	۷۸۶/۰۰	---	۱۰۰



شکل ۷- تغییرات فلاکس تراوشی از غشای پلیمری PAN ۳۵۰ با زمان در شرایط بهینه عملیاتی (فشار ۱/۵ bar ، دما ۴۰ °C و سرعت جریان عرضی ۱ m/s)

فرآیند اولترافیلتراسیون در شرایط بهینه که توسط روش تاگوچی تعیین گردیده در جدول ۵ نشان داده شده است. مقادیر پس‌دهی بر مبنای غلظت‌های خوراک و ترکیب غلظت‌های پساب تصفیه شده در پایان آزمایش، محاسبه شده است. مشاهده می‌شود که در پساب تصفیه شده نهایی نفت، و گریس و TSS کاملاً حذف شده، ولی TOC به طور کامل حذف نشده است. همچنین برای نشان دادن کارایی غشای ذکر شده توزیع اندازه ذرات پساب تصفیه شده در شکل ۹ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اندازه ذرات از محدوده ۸۰۰-۲۰۰ nm در خوراک به محدوده ۱/۵-۰/۳ nm کاهش یافته است.

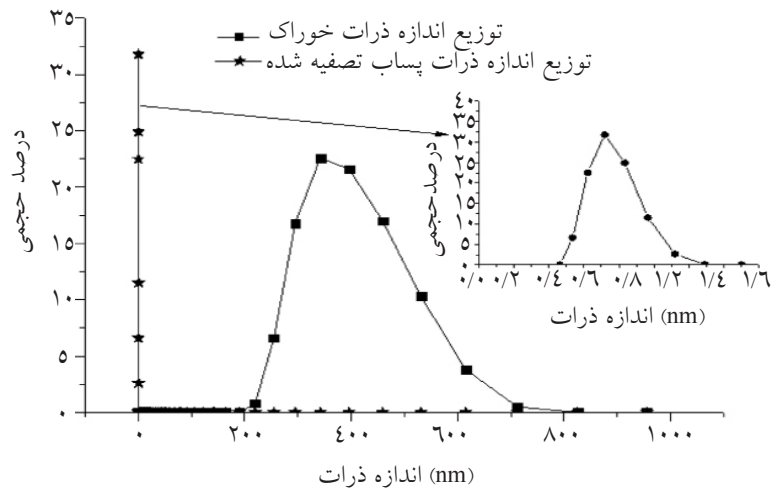
کاهش فلاکس مربوط به جرم گرفتگی غشا است که شامل اثرات تلفیقی جذب و تجمع ذرات معلق و کلونیدی بر روی سطح غشاء و دیواره حفره‌ها به طور برگشت‌ناپذیر می‌باشد. تقریباً تمامی اجزای خوراک تا حد مشخصی باعث رسوب گرفتن غشا می‌شود. ماهیت و میزان رسوبات غشا بستگی به نوع و چگونگی توزیع اندازه منافذ و ذرات، غلظت مواد محلول، هیدرودینامیک جریان، خواص سطح غشا و اثرات متقابل غشا - مواد محلول دارد [۲۷]. کیک تشکیل شده روی سطح غشا و ذرات گیر کرده در حفرات غشاء پس از فرآیند اولترافیلتراسیون در شکل ۸ به خوبی نشان داده شده است. عملکرد غشای PAN ۳۵۰ تحت



شکل ۸- تصویر SEM از گرفتگی‌های مختلف ایجاد شده در غشا توسط خوراک، الف) از سطح غشاء و کیک تشکیل شده، ب) از سطح جانبی و ج) از سطح جانبی با بزرگ‌نمایی بیشتر و ذرات گیر کرده در حفرات غشاء

جدول ۵- کارایی فرآیند اولترافیلتراسیون برای غشای PAN ۳۵۰ در شرایط بهینه.

پارامتر	واحد	کیفیت خوراک	کیفیت پساب تصفیه شده	درصد حذف (%)
نفت و گریس	mg/L	۴۲	<1/5 ppm	٪ ۹۹
TSS	mg/L	۱۰۸	Trace	٪ ۱۰۰
کدورت	NTU	۹۰	۰/۵	٪ ۹۹/۹۹
TOC	mg/L	۱۰۹	۳۵	٪ ۶۸



شکل ۹- توزیع اندازه ذرات خوراک و پساب تصفیه شده

آنالیز واریانس نشان می‌دهد که دما دارای بیشترین تاثیر بر روی پارامتر پاسخ و سرعت جریان عرضی دارای کمترین تاثیر می‌باشد.

(۲) تحت شرایط بهینه در یک آزمایش طولانی مدت میزان حذف ٪۹۹ نفت و گریس، ٪۱۰۰ TSS، ٪۹۹ کدورت و ٪۶۸ TOC به دست آمد.

(۳) اندازه ذرات از محدوده ۲۰۰-۸۰۰ نانومتر در خوراک به محدوده ۱/۵-۰/۳ nm در پساب تصفیه شده کاهش یافت. بر اساس نتایج به دست آمده، غشای پلیمری PAN ۳۵۰ توانست به صورت موفقیت‌آمیز نیازهای واحد نمک زدایی (میزان نفت و گریس >۵ ppm، ناچیز=TSS، کدورت >۵، پس‌زنی TOC <۶۵٪ و اندازه ذرات >nm ۱۰۰) را برآورده کند.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق یک بررسی دو مرحله‌ای به منظور رسیدن به خواسته‌های یک واحد نمک زدایی در ایران، صورت گرفت. در مرحله اول، برای بهینه‌سازی شرایط عملیاتی به منظور می‌نیم کردن میزان افت فلاکس از روش طراحی آزمایش تاگوشی استفاده شد. به منظور آنالیز نتایج آزمایشات، نسبت S/N (در شرایط کوچک‌تر، مطلوب‌تر) به کار گرفته شد. در مرحله دوم، عملکرد غشای پلیمری PAN ۳۵۰ تحت شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این دو مرحله عبارتند از:

(۱) بر اساس بالاترین میزان نسبت S/N، شرایط بهینه در سطح اول فشار (۱/۵ bar)، سطح دوم دما (۴۰ °C) و سطح سوم جریان عرضی (۱ m/s) به دست آمد. نتایج حاصل از

مراجع

- [1]. Asatekin A. and Mayes A. M., "Oil industry waste water treatment with fouling resistance membranes containing amphiphilic comb copolymers", Environ. Sci. Technol., 43, 4487-4492, 2009.
- [2]. Rezvanpour A., Roostaazad R., Hesampour M., Nystrom M., and Ghotbi C., "Effective factors in the treatment of kerosene-water emulsion by using UF membranes", J. Hazard. Mater., 161, 1216-1224, 2009.
- [3]. Seo J. and Vogelpohl A., "Membrane choice for waste water treatment using external cross flow tubular membrane filtration", Desalination, 249, pp. 197-204, 2009.
- [4]. Madaeni S. S., Gheshlaghi A. and Rekabdar F., "Membrane treatment of oily wastewater from refinery processes", Asia-Pac. J. Chem. Eng., DOI: 10.1002/apj. pp. 1619, 2012.
- [5]. Nouzaki K., Nagata J. and et al., "Preparation of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes for waste water treatment", Desalination, 144, 53-59, 2002.
- [6]. Gonder Z. B., Kaya Y., Vergili I. and Barlas H., "Optimization of filtration conditions for CIP wastewater treatment by nanofiltration process using Taguchi approach", Sep. Purif. Technol., 70, 265-273, 2010.
- [7]. Schafer A. I., Fane A. G. and Waite T. D., *Nanofiltration principles and applications*, Elsevier Ltd., UK, 1-85617-405-0, 2005.
- [8]. Falamaki C., Veysizadeh J., "Taguchi design of experiments approach to the manufacture of one-step alumina microfilter/membrane supports by the centrifugal casting technique", Ceram. Int., 34, 1653-1659, 2008.
- [9]. Peng W., I. Escobar C., White D. B., "Effects of water chemistries and properties of membrane on the performance and fouling-a model development study", J. Membr. Sci., 238, 33-46, 2004.
- [10]. Mousavi S. M., Yaghmaei S., Jafari A., Vossoughi M. and Ghobadi Z., "Optimization of ferrous biooxidation rate in a packed bed bioreactor using Taguchi approach", Chem. Eng. Process., 46, 935-940, 2007.
- [11]. Hesampour M., Kryzaniak A., Nystrom M., "The influence of different factors on the stability and ultrafiltration of emulsified oil in water", J. Membr. Sci., 325, 199-208, 2008.
- [12]. King S., *Oily wastewater management study*, Final Report, Cited at This Link: www.govlink.org/hazwaste, 1999.
- [13]. Ross P. J., *Taguchi techniques for quality engineering*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1996.
- [14]. Montgomery D. C., *Design and analysis of experiments*, (6th ed.), John Wiley & Sons, N.Y., 2005.
- [15]. Masters I., Khoei A. R. and Gethin D. T., "The application of taguchi methods to the aluminum recycling process", Proc. 4th ASM International Conference on the Recycling of Metals, Vienna, 115 - 124, 1991.
- [16]. Janknecht P., Lopes D. and Mendes A. M., "Removal of industrial cutting oil from oil emulsions by polymeric ultra- and microfiltration membranes", Environ. Sci. Technol., 38, 4878-4883, 2004.
- [17]. Hesampour M., Kryzaniak A. and Nystorm M., "Treatment of waste water from metal working by ultrafiltration", considering the effects of operating conditions, Desalination, 222, 212-221, 2008.
- [18]. Sharma R. R., Agrawal R. and Chellam S., "Temperature effect on sieving characteristics of thin-film composite nanofiltration membranes: pore size distributions and transport parameters", J. Membr. Sci., 223, 69-87, 2003.

- [19]. Kowalska I., K. Majewska-Nowak, M. Kabsch-Korbutowicz, "Influence of temperature on anionic surface active agent removal from a water solution by ultrafiltration", *Desalination*, 198, 124–131, 2006.
- [20]. Mohammadi T. and Esmaelifar A., "Wastewater treatment of a vegetable oil factory by a hybrid ultrafiltration-activated carbon process", *J. Membr. Sci.*, 54, 129-137, 2005.
- [21]. Fernandez G., Carlos O., Carolina A., Garcia Y. and Mara S. L., *The Study of Oil/Water Separation in Emulsion by Membrane Technology*, SPE, Inc., 2001.
- [22]. Banerjee P., DasGupta S., De S., "Removal of dye from aqueous solution using combination of advanced oxidation process and nanofiltration", *J. Hazard. Mater.*, 140, 95–103, 2007.
- [23]. Abadi S. R. H., Sebzari M. R., Hemmati M., Rekabdar F. and Mohammadi T., "Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater", *Desalination*, 265, 222–228, 2011.
- [24]. Salahi A., Abbasi M. and Mohammadi T., "Permeate flux decline during UF of oily wastewater: Experimental and modeling", *Desalination*, 251, 153–160, 2010.
- [25]. Rahimpour A., Rajaeian B., Hosienzadeh A., Madaeni S. S. and Ghoreishi F., "Treatment of oily wastewater produced by washing of gasoline reserving tanks using self-made and commercial nanofiltration membranes", *Desalination*, 265, 190–198, 2011.
- [26]. Abbasi M., Sebzari M. R. and Mohammadi T., "Enhancement of Oily Wastewater Treatment by Ceramic Microfiltration Membranes using Powder Activated Carbon", *Chem. Eng. Technol.*, 34 (8), pp. 1252–1258, 2011.
- [27]. Akdemir E. O., Ozer A., "Investigation of two ultrafiltration membranes for treatment of oily wastewater", *Desalination* 249, pp. 660–666, 2009.