دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال دهم، شماره‌ی ۳۹
تابستان ۱۳۹۸، صفحات ٤٥-۳۷

تعیین ویژگی و حذف آلاینده‌های موجود در فاضلاب صنایع سرم سازی

رامین عباسی
گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
Email: Abbasiramin273@yahoo.com

لیلا امیرخانی
گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
Email: Amirkhani2009@gmail.com

چکیده

تصفیه فاضلاب چه در بعد صنعتی و چه شهری به دلیل استفاده از تجهیزات گران قیمت و مسائل مربوط به بهره برداری، مشکلات فراوانی را به همراه دارد. تصفیه فاضلاب صنایع دارویی، گسترهٔ وسیعی از روش‌های تصفیه فاضلاب‌هایی است که نه تنها در ساختار، بلکه در دامنه، به واسطه تنوع روش‌های تصفیه، تنوع دستگاه‌های تصفیه کننده، تنوع فصول و حتی زمان تفاوت دارند. در این تحقیق، ابتدا آنالیز پساب شرکت سرم‌سازی بعد از تصفیه بیولوژیکی در طول یک سال مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به بالا بودن میزان COD در برخی ماه های سال، کاهش COD پساب شرکت سرم‌سازی بعد از تصفیه بیولوژیکی و در مرحله تصفیه تکمیلی با استفاده از منعقدکننده آهک بررسی شد. مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند حذف COD با استفاده از طراحی آزمایش مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. مقدار بهینه راندمان حذف COD در مدت زمان ۱۸/۹ دقیقه، pH برابر ۵/۶ و مقدار منعقد کننده ۲ گرم بر لیتر بدست آمد که، در حدود ۵۱٪ بود. در این تحقیق، مدل‌سازی انجام گرفته برای فرآیند انعقاد با استفاده از روش رویه پاسخ، تطابق خوبی با داده‌های تجربی داشت.

کلید واژه: تصفیه، پساب سرم‌سازی، COD، روش رویه پاسخ، آهک، منعقدکننده.

مقدمه

آب از فراوان‌ترین ترکیبات زمین و ضروری‌ترین عوامل فیزیولوژیکی موجودات زنده به حساب می‌آید فقدان آب سالم و دفع غیر بهداشتی فاضلاب علت اصلی ۸۵ درصد از بیماری‌ها در کشورهای در حال توسعه می‌باشد. دسترسی به آب سالم از حقوق اولیه انسان‌ها می‌باشد [۱]. امروزه با گسترش کارخانه‌ها و مجتمع‌های صنعتی، تولید فاضلاب حاصل از فعالیت آن‌ها به امری اجتناب‌ناپذیر تبدیل گردیده است. تخلیه فاضلاب این واحدها به محیط زیست یا شبکه فاضلاب شهری خسارات جبران ناپذیری را مانند آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی، خوردگی تاسیسات شبکه فاضلاب و تاثیرات مخرب بر روی سیستم تصفیه بیولوژیکی فاضلاب را بر جای می‌گذارد. از این روی لزوم تصفیه فاضلاب این واحدها مطرح می‌گردد. فاضلاب خروجی کارخانه‌ها و مجتمع‌های تولیدی اغلب به فراخور زمینه فعالیت این واحدها، آلوده به آلاینده‌های متفاوتی از جمله نمک‌های معدنی، چربی و روغن، اسیدها و قلیاها، آب گرم، مواد پرتوزا، مواد آلی، رنگ، مواد جامد معلق و مواد شیمیایی سمی می‌گردد. با توجه به نوع آلاینده‌های موجود در فاضلاب این واحدها، روش تصفیه مطلوب انتخاب خواهد شد که از جمله روش‌هایی که می‌توان درباره فاضلاب‌های صنعتی بکار برد، انعقاد و لخته‌سازی، ازن زنی، چربی‌گیری، هوادهی، UASB، MBR و AOP می‌باشند [۲-۳]. در کشور ما صنایع داروسازی یکی از مهم‌ترین صنایع محسوب می‌شود و فاضلاب صنعتی حاصل از آن از آلاینده‌های مهم زیست محیطی می‌باشد. ترکیبات دارویی معمولا ترکیبات نسبتا پایداری در مقابل تصفیه بیولوژیکی هستند. میزان حذف این مواد در طول فرایند تصفیه بین ۰ تا ۱۰۰ درصد متغیر است که به آلاینده و روش حذف بستگی دارد و اگر این مواد در طول فرایند تصفیه از بین نروند وارد محیط‌های آبی و خاکی شده و تهدید جدی برای محیط زیست به حساب می‌آیند [۴].

جهت حذف ناخالص‌ها معلق و مواد کلوئیدی موجود در آب و فاضلاب از روش انعقاد و لخته‌سازی استفاده می‌شود که لازمه آن، افزودن ماده منعقدکننده می‌باشد که منجر به خنثی شدن بار ذرات کلوئیدی شده و در نتیجه این ذرات به یکدیگر نزدیک‌تر شده و تشکیل ذرات درشت‌تری می‌دهند لخته‌های بدست آمده که ذرات معلق و کلوئیدی را به همراه دارند، به حد کافی درشت هستند و به راحتی ته نشین و صاف می‌شوند. فرایند انعقاد از جایگاه ویژه‌ای در صنعت تصفیه برخوردار است.

آهک نسبت به دیگر مواد آلکالی دارای مزایایی چون قیمت بسیار ارزان، در دسترس بودن و نداشتن مواد شیمیایی مختلف است. این عوامل به همراه توانایی آهک در حذف فلزات سنگین و کنترل لجن‌ها سبب گسترش مصرف آهک خام و آهک‌های فرآوری شده نظیر آهک زنده و آهک هیدراته در تصفیه فاضلاب‌ها شده است [۵].

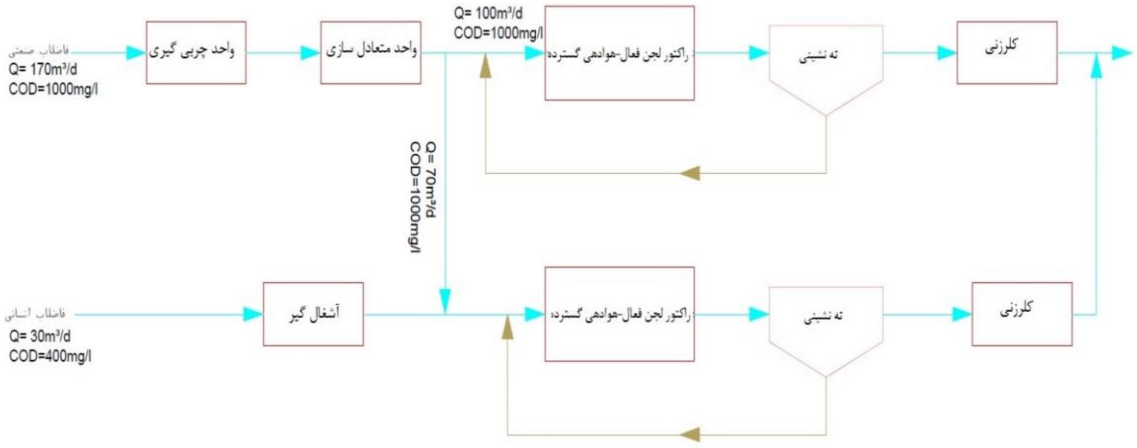
هدف از این مطالعه موردی، بررسی ویژگی‌ها و تجزیه و تحلیل فاضلاب شرکت سرم‌سازی شهید قاضی تبریز و فرایند تصفیه بیولوژیکی (تصفیه به روش لجن فعال) آن و ارائه راه حل اجرایی اصلاح و تصفیه تکمیلی فاضلاب به روش انعقاد و بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر فرایند انعقاد و بهینه-سازی آن‌ها به روش رویه پاسخ است.

مواد و روش‌ها

فاضلاب شرکت سرم‌سازی، شامل دو بخش فاضلاب انسانی و صنعتی می‌باشد که وارد واحد تصفیه خانه می‌شود. فاضلاب صنعتی پس از عبور از واحدهای چربی‌گیری و متعادل‌سازی به قسمت راکتور لجن فعال وارد می‌شوند و سپس بعد از انجام ته‌نشینی، مرحله کلرزنی انجام می-شود. COD فاضلاب صنعتی ورودی به واحد تصفیه خانه ۱۰۰۰ mg/l بوده و COD فاضلاب انسانی ورودی به واحد تصفیه خانه ۴۰۰mg/l می‌باشد. دبی فاضلاب صنعتی ورودی ۱۷۰ m^3/d و دبی فاضلاب انسانی ورودی ۳۰ m^3/d می‌باشد.

شکل ۱ شماتیک بخش‌های مختلف تصفیه خانه را نشان می‌دهد.

برای انجام عملیات تصفیه تکمیلی، ۵۰ میلی‌لیتر پساب خروجی از راکتور بیولوژیکی با COD اولیه ۳۰۰ mg/l در داخل بشر ریخته شد. دز مشخص آهک (۳/۰–۲۵/۲۵ g/l) و در محدوده pH (۸–۴) به بشر محتوی پساب افزوده شده و در زمانهای ۷/۵ الی ۳۷/۵ دقیقه طبق طراحی آزمایش انجام شده، در دمای محیط اختلاط صورت گردید. بعد از اتمام زمان ته‌نشینی نمونه‌ها بلافاصله مورد آنالیز قرار گرفتند [۶].



شکل ۱: شماتیک قسمت‌های مختلف تصفیه خانه

متغیرهای مورد بررسی عبارتند از: مقدار دز منعقد کننده، pH و زمان تماس. برای هر متغیر مطالعه شده سطح بالا ۱+ و سطح پایین ۱- انتخاب شد که سطوح کدگذاری و مقادیر واقعی در جدول ۱ نشان داده شده است. به علاوه جدول ۲ لیست آزمایش‌ها را در طراحی آزمایش بر پایه طراحی CCD نشان می‌دهد که با نرم‌افزار دیزاین اکسپرت ۱۳ طراحی شده است.

جدول ۱- سطوح و مقادیر واقعی متغیرهای مستقل

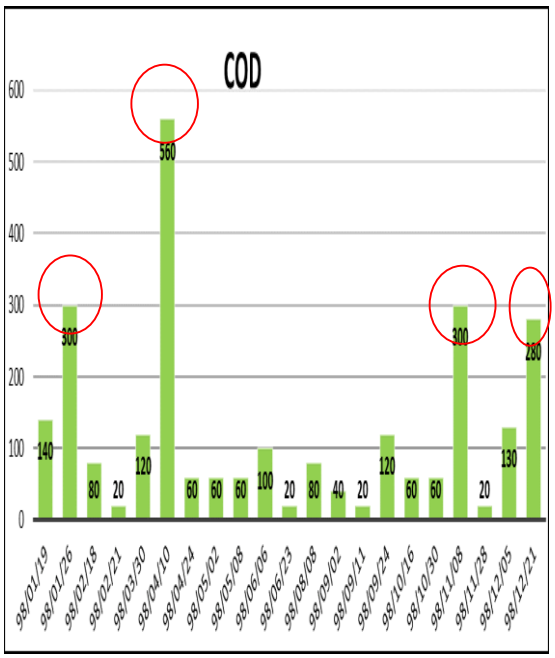
متغیر مستقل	علامت	محدوده و سطح		
		بالا	متوسط	پایین
دز منعقدکننده (g/l)	X_1	۲/۵	۱/۷۵	۱
مدت زمان تماس (min)	X_2	۳۰	۲۲/۵	۱۵
pH	X_3	۷	۶	۵

یافته‌ها و بحث

نتایج آزمایشات شیمیایی حاصل از تصفیه بیولوژیکی فاضلاب سرم‌سازی در بازه سال ۹۸ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مربوط به آزمون‌ها، نشان داد در برخی ماه‌ها نتایج مربوط به آزمون COD بالاتر از حد مجاز بودند (شکل ۲).

به منظور بهبود خصوصیات وکاهش بیش‌تر بار آلودگی فاضلاب خروجی از راکتور بیولوژیکی، تاثیر انعقاد شیمیایی بوسیله منعقدکننده شیمیایی آهک روی پساب سرم‌سازی به عنوان سیستم تصفیه تکمیلی (post treatment) مورد آزمایش قرار گرفت.

به فاضلاب خروجی از سیستم مقادیر مختلف آهک اضافه شد و تاثیر پارامترهای دز منعقد کننده، زمان و pH در میزان کاهش COD مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۲: نتایج آزمون COD فاضلاب صنعتی خروجی از واحد تصفیه بیولوژیکی

با توجه به سه فاکتور اصلی در نظر گرفته شده، نرم افزار ۲۰ آزمایش طراحی کرده است که نتایج آزمایشگاهی بدست آمده برای درصد حذف COD به عنوان پاسخ، بر اساس طرح مرکب مرکزی در جدول ۲ نشان داده شده است.

معادله ۱ برای برازش داده‌ها مورد استفاده قرار گرفت [۷].

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^{n} a_i x_i + \sum_{i=1}^{n} a_{ii} x_i^2 + \sum_{i,j=1}^{n} a_{ij} x_i x_j$$

ضرایب رگرسیون تخمینی برای مدل نهایی کاهش یافته و همچنین اهمیت رگرسیون‌ها در جدول ۳ آمده است.

باید توجه شود که مقادیر پایین شاخص p و نسبت‌های بالای F نشان‌دهنده اهمیت بیش‌تر یک عبارت بر متغیرهای پاسخ مورد مطالعه است.

مدل‌های کاهش یافته بعد از حذف عبارت‌های کم‌اهمیت بدست می‌آیند.

نتایج دلالت بر آن داشت که، ضریب تعیین (R^2) مدل برای پاسخ درصد حذف ۰/۹۵ بود. مقادیر بالای R^2 بدست آمده، مناسب بودن مدل پیشنهادی را تایید کرد.

علاوه بر این بالا بودن مقادیر F برای مدل پیشنهادی، مناسب بودن مدل را تایید کرد (جدول ۳).

جدول ۲- آزمایش‌های طراحی شده از روش طرح مرکب مرکزی برای حذف COD با منعقد کننده شیمیایی و نتایج آزمایشگاهی و پیش بینی شده

شماره آزمایش	دز منعقد کننده (g/l)	زمان (min)	pH	درصد حذف COD	
				آزمایشگاهی	پیش‌بینی شده
۱	۱	۱۵	۵	۴۱	۴۲/۲۷
۲	۲/۵	۱۵	۵	۴۸	۴۹/۲۷
۳	۱	۳۰	۵	۳۳	۳۴/۲۷
۴	۲/۵	۳۰	۵	۴۱	۴۲/۲۷
۵	۱	۱۵	۷	۴۲	۴۳/۵
۶	۲/۵	۱۵	۷	۴۰	۴۱/۵
۷	۱	۳۰	۷	۴۲	۴۳/۵۲
۸	۲/۵	۳۰	۷	۴۱	۴۲/۵
۹	۰/۲۵	۲۲/۵	۷	۳۴	۳۲/۶
۱۰	۳/۲۵	۲۲/۵	۶	۴۰	۳۸/۶
۱۱	۱/۷۵	۷/۵	۶	۴۵	۴۳/۶
۱۲	۱/۷۵	۳۷/۵	۶	۳۸	۳۶/۴
۱۳	۱/۷۵	۲۲/۵	۶	۴۴	۴۲/۸۵
۱۴	۱/۷۵	۲۲/۵	۸	۴۶	۴۴/۳۵
۱۵	۱/۷۵	۲۲/۵	۶	۵۱	۵۰/۲۶
۱۶	۱/۷۵	۲۲/۵	۶	۵۰	۵۰/۲۶
۱۷	۱/۷۵	۲۲/۵	۶	۵۱	۵۰/۲۶
۱۸	۱/۷۵	۲۲/۵	۶	۵۱	۵۰/۲۶
۱۹	۱/۷۵	۲۲/۵	۶	۵۱/۴	۵۰/۲۶
۲۰	۱/۷۵	۲۲/۵	۶	۵۰	۵۰/۲۶

جدول ۳- احتمال اهمیت (شاخص P، نسبت F)، ضرایب رگرسیون، R^2 و R^2 تعدیل شده برای مدل کاهش یافته نهایی حذف COD توسط منعقد کننده شیمیایی

پارامترها	متغیرها	درصد حذف COD (Y)		ضریب رگرسیون Y	
		نسبت F	شاخص P		
				a_0	-۴۶/۷۸
اصلی	X_1	۱۱/۷۹	۰/۰۰۶۴	a_1	۴۱/۸۱
	X_2	۱۶/۰۴	۰/۰۰۲۵	a_2	۰/۱۲۱۶
	X_3	۰/۷۳۶۷	۰/۴۱۰۸	a_3	۱۹/۶۱
درجه دوم	X_{11}	۱۱۰/۶۳	<۰/۰۰۰۱	a_{11}	-۶/۵۲
	X_{22}	۵۳/۱۵	<۰/۰۰۰۱	a_{22}	- ۰/۰۴۵
	X_{33}	۲۲/۸۵	۰/۰۰۰۷	a_{33}	-۱/۶۶
برهمکنش	X_{12}	۰/۱۶۳۷	۰/۶۹۴۳	a_{12}	۰/۰۴۴
	X_{13}	۱۳/۲۶	۰/۰۰۴۵	a_{13}	-۳
	X_{23}	۱۰/۴۸	۰/۰۰۸۹	a_{23}	۰/۲۶۷
رگرسیون		۲۱/۴۰	<۰/۰۰۰۱		
R^2		۰/۹۵۰۶			
Adjusted R_2		۰/۹۰۶۲			

همان‌طور که در جدول۲ نیز مشخص است، درصد حذف از۳۳ تا ۵۱/۴ تغییر می‌کند. جدول ۳ نشان می‌دهد که عبارت-های خطی و درجه دوم تمام متغیرهای مستقل به غیر از pH و برهم‌کنش پارامترها به غیر از دز منعقد کننده و زمان اثر معناداری (p<۰/۰۵) بر درصد حذف دارند.

نتایج این جدول همچنین نشان می‌دهد که زمان، به دلیل بالا بودن مقدار F، اهمیت و اثر بیش‌تری را بر درصد حذف، نسبت به پارامترهای دز منعقد کننده و pH دارد. همچنین نتایج بدست آمده برای ضرایب رگرسیون نشان می‌دهد که پارامترهای اصلی اثر مثبت بر درصد حذف دارند. این امر بدان معناست که در مقادیر پایین دز منعقدکننده، زمان و pH درصد حذف با افزایش هر کدام از متغیرهای مستقل اشاره شده افزایش می‌یابد و برعکس. نتایج عکس برای اثرات متغیرهای مستقل در سطوح بالایی برای درصد حذف COD بدست آمد.

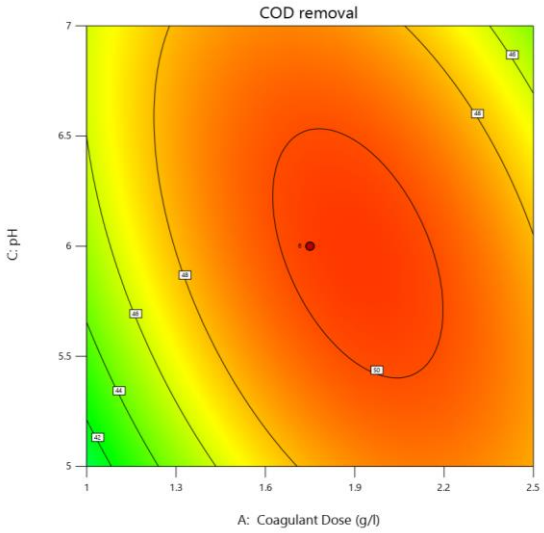
همان‌طور که از جدول۳ مشخص است پارامترهای درجه دوم دارای ضرایب رگرسیون منفی هستند. از طرفی اثر برهم‌کنش بین دز منعقدکننده و pH و برهم‌کنش بین زمان و pH، اثرات معناداری بر روی درصد حذف COD دارد.

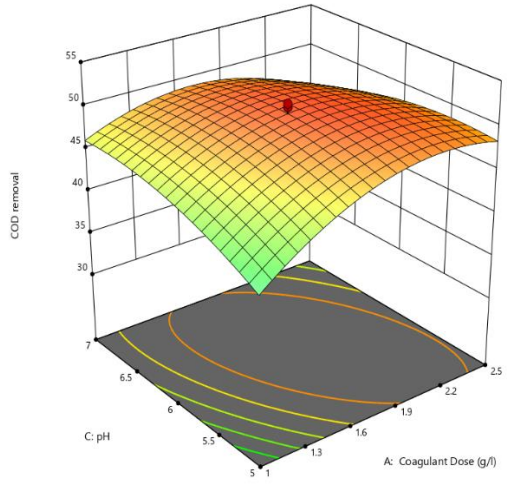
اشکال ۳ و ۴ اثر برهم‌کنش پارامترها را بر درصد حذف نشان می‌دهند. اثر این برهم‌کنش در شکل به صورت نمودار کانتور دو بعدی و سطح پاسخ سه بعدی نشان داده شده است.

همانطور که از این شکل مشخص است در مقدار ثابت pH، با افزایش دز منعقدکننده، درصد حذف در مقادیر پایین دز منعقدکننده افزایش می‌یابد و در مقادیر بالای دز منعقدکننده، کاهش می‌یابد.

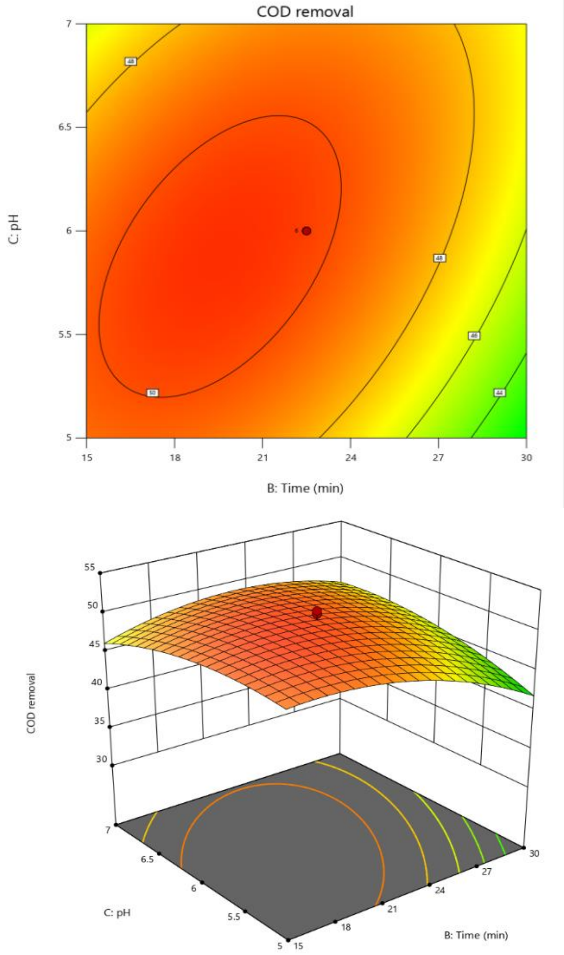
همچنین از شکل مشخص است که درpH ثابت، با افزایش زمان انعقاد، درصد حذف افزایش می‌یابد و سپس، کاهش می‌یابد. در واقع به روشنی از اشکال ۳ و ۴ مشخص است که حداکثر مقدار درصد حذف در مقادیر میانی pH دز منعقد کننده و زمان بدست می‌آید که با مقادیر نتایج آزمایشگاهی جدول ۲ در تطابق است.

حضور انحنا در اشکال۳ و ۴ تایید می‌کند که تغییر مقدار درصد حذف COD به صورت یک تابع غیرخطی وابسته به دز منعقدکننده، pH و زمان است.





شکل۳: نمودار کانتور دو بعدی و سطح پاسخ سه بعدی تغییرات میزان درصد حذف با دز منعقد کننده و pH



شکل ۴: نمودار کانتور دو بعدی و سطح پاسخ سه بعدی تغییرات میزان درصد حذف با pH و زمان

زمانی مقدار پارامترها می‌تواند بهینه شود که درصد حذف، حداکثر گردد. بهینه‌سازی عددی برای یافتن سطوح بهینه دقیق متغیرهای مورد مطالعه، استفاده شد.

شرایط بهینه درصد حذف به صورت مقابل بدست آمد: g/l ۱/۹۷۹ دز منعقدکننده و ۱۸/۸۹۷ دقیقه برای زمان و pH برابر ۵/۶. بیش‌ترین درصد حذف پیش‌بینی شده توسط مدل در این شرایط ۵۰/۸۴ درصد بود.

شرایط بهینه با استفاده از تست آزمایشگاهی (۰/۵± ۵۱) تایید شد و در تطابق خوبی با نتایج پیش‌بینی شده بود که بر این امر دلالت داشت که مدل بدست آمده از روش RSM به خوبی رابطه بین فاکتورها و پاسخ را در درصد حذف COD توسط منعقدکننده‌ها را در عملیات تصفیه تکمیلی توصیف می‌کند.

نتیجه‌گیری

بررسی نتایج حاصل از فرایند پیوسته لجن فعال جهت تصفیه فاضلاب کارخانه سرم‌سازی نشان داد که در برخی ماه‌های سال مقادیر COD فاضلاب صنعتی خروجی از واحد تصفیه بیولوژیکی بالاتر از حد مجاز بود.

به منظور انجام عملیات تصفیه تکمیلی از آهک به عنوان منعقدکننده استفاده گردید و آزمایشات اولیه به منظور بررسی اثر دز منعقدکننده، pH و زمان بر کاهش COD به کمک طراحی آزمایش با نرم‌افزار design expert و با روش RSM انجام گردید.

صحت و دقت مدل پیشنهادی به روش آنالیز واریانس بررسی شد. با توجه به نتایج بدست آمده مقدار F برای رگراسیون برابر ۲۱/۴ بدست آمد که بزرگ‌تر از ۲/۳۵۲ برای سطح اطمینان ۹۵٪ است.

مقدار P برای رگراسیون کم‌تر از ۰/۰۰۰۱ بدست آمد که کوچک‌تر از ۰/۰۵ است که بیانگر این مطلب است که تاثیرات فاکتورها در مدل تخمین زده شده صحیح و واقعی می‌باشند.

با مقایسه مقدار COD آزمایشگاهی و تئوری، مقادیر R^2 و $Adj\text{-}R^2$ برابر ۰/۹۵۰۶و ۰/۹۰۶۲ بدست آمدند. این بدان معنی است که ٪ ۹۵/۰۶ از تغییرات در مقدار COD توسط مدل ارائه شده توضیح داده شده و تنها ٪ ۴/۹۴ از تغییرات با مدل قابل توضیح نیست.

نتایج نشان دادند که حداکثر مقدار درصد حذف در مقادیر میانی pH، دز منعقد کننده و زمان بدست می‌آید که با مقادیر نتایج آزمایشگاهی در تطابق است.

حالت بهینه پیشنهادی برای پارامترهای عملیاتی تصفیه پساب توسط مدل، استفاده از g/l ۱/۹۷۹ دز منعقدکننده در pH برابر ۵/۶ و در ۱۸/۸۹۷ دقیقه بدست آمد. تحت چنین شرایطی مدل پیش بینی نمود که درصد حذف COD باید برابر ۵۰/۸۴ درصد باشد.

شرایط بهینه با استفاده از تست آزمایشگاهی (۰/۵± ۵۱) تایید شد. نتایج نشان داد که مقدار COD پیش بینی شده توسط مدل ارائه شده و تحت شرایط بهینه نزدیک می‌باشد.

بدین ترتیب مدل ارائه شده به درستی تاثیر پارامترهای مختلف عملیاتی و شرایط بهینه آن‌ها را پیش‌بینی می‌نماید.

منابع

[1] پورخباز،ح.، جوانمردی، س.، چراغی، م.، حکیمی‌نژاد، م.، ۱۳۹۱، بررسی کیفیت آب شرب شهر امیدیه. ششمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست.

[۲] ابراهیم زاده، م.، غنی، ق.، ۲۰۰۴، تاثیر نسبت COD/N و COD/P در بازه حذف ازت و فسفر از فاضلاب های شهری با راکتور ناپیوسته متوالی محیط شناسی ۳۰.

[3] J. W., 1985, Patterson .Industrial wastewater treatment technology.

[۴]قریشی، س.ع.، امینی، ح.، گلشن، ف.، ۱۳۸۴، بررسی آزمایشگاهی تصفیه پذیری بیولوژیکی فاضلاب داروسازی در سیستم پیوسته. دهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران.

[5] Amuda, O. S., Amoo, I. A., 2007, Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. Journal of Hazardous Materials, 141(3), 778-783.

[۶] مرادلو، م.، ۱۳۹۷.، بهینه‌سازی مصرف مواد منعقدکننده در تصفیه خانه‌های آب استان اردبیل با استفاده از پلی الکترولیت‌ها. پایان نامه کارشناسی ارشد.

[7] Mohammadi Maroufi, E., Amirkhani, L., Zakaryazadeh, H., 2021, Removal of real multicomponent textile wastewater by adsorption onto graphene oxide nanoparticles: Optimization of operating parameters. Desalination and Water Treatment, accepted.