

Optimization of metal working fluids treatment using calcium chloride by response surface methodology

HA. Jamali*

K. Dindarloo**

A. Nikpey***

*Assistant Professor of Environmental Health Engineering, School of Health, Qazvin University of Medical Sciences, Qazvin, Iran

**Assistant Professor of Environmental Health Engineering, School of Health, Hormozgan University of Medical Sciences, Bandar Abbas, Iran

***Associate Professor of Occupational Health, School of Health, Qazvin University of Medical Sciences, Qazvin, Iran

✱Abstract

Background: Extensive use of metal working fluids degrades their chemical composition. They should be treated using a safe method. Chemical coagulation-flocculation process is one the treatment methods.

Objective: The aim of this study was to optimize the coagulation-flocculation process using calcium chloride in metal working fluids treatment.

Methods: This laboratory based study was performed in School of Health affiliated to Qazvin University of Medical Sciences in 2014. Using calcium chloride and a six-compartment jar, the efficiency of coagulation-flocculation process was assessed for removal of chemical oxygen demand (COD) and turbidity and amount of released oil. Central composite design (CCD) and response surface methodology (RSM) were applied to optimize the treatment operation parameters (pH and dosage of coagulant). Quadratic models were developed for calculation of the three responses (COD, turbidity, and released oil).

Findings: The optimum condition for coagulation-flocculation process was seen after treatment with 4.2 g/L calcium chloride at pH 3.71 in which COD and turbidity removal efficiency were 93% and 96.9%, respectively and the amount of released oil was 31.8 ml. The level of desirability was 91.2%. The values of laboratory study were in good agreement with the values predicted by the model.

Conclusion: Metal working fluids treatment with calcium chloride was efficient in the removal of pollution parameters. Dosage of calcium chloride was similar to the conventional coagulants such as Alum, but its efficiency was higher.

Keywords: Treatment, Metal Working Fluid, Flocculation, Calcium Chloride, Response Surface Methodology

Citation: Jamali HA, Dindarloo K, nikpey A. Optimization of metal working fluids treatment using calcium chloride by response surface methodology. J Qazvin Univ Med Sci. 2015; 19 (2): 46-54.

Corresponding Address: Hamzah Ali Jamali, School of Health, Qazvin University of Medical Sciences, Shahid Bahonar Blvd., Qazvin, Iran

Email: jamalisadraei@yahoo.com

Tel: +98-28-33369581

Received: 11 Oct 2014

Accepted: 13 Jan 2015

بهینه‌سازی تصفیه پساب صابون صنعتی توسط کلرور کلسیم به روش سطح پاسخ

دکتر حمزه علی جمالی*

دکتر کاووس دیندارلو**

دکتر احمد نیک‌پی***

* استادیار مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی قزوین، قزوین، ایران
 ** استادیار مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی هرمزگان، بندرعباس، ایران
 *** دانشیار بهداشت حرفه‌ای دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی قزوین، قزوین، ایران

آدرس نویسنده مسؤل: قزوین، بلوار شهید باهنر، دانشگاه علوم پزشکی قزوین، دانشکده بهداشت، تلفن ۰۲۸-۳۳۳۶۹۵۸۱

Email: jamalisadraei@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۰/۲۳

تاریخ دریافت: ۹۳/۷/۱۹

* چکیده

زمینه: استفاده مداوم از آب صابون‌های صنعتی باعث تخریب ساختار شیمیایی آن‌ها می‌شود و لازم است با روش ایمنی تصفیه شوند. یکی از روش‌های تصفیه این گونه پساب‌ها انعقاد-لخته‌سازی شیمیایی است.

هدف: مطالعه به منظور بهینه‌سازی فرایند انعقاد و لخته‌سازی توسط کلرور کلسیم در تصفیه آب صابون صنعتی انجام شد.

مواد و روش‌ها: این مطالعه آزمایشگاهی در سال ۱۳۹۳ در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی قزوین انجام شد. با استفاده از کلرور کلسیم و به کارگیری یک دستگاه جار شش خانه‌ای، بازده فرایند انعقاد و لخته‌سازی در حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، کدورت و میزان آزاد شدن روغن بررسی شد. برای بهینه‌سازی عوامل بهره برداری از فرایند (pH و مقدار مصرف ماده منعقدکننده) از طرح مرکب مرکزی و روش سطح پاسخ استفاده شد. برای محاسبه سه متغیر پاسخ (COD، کدورت و روغن آزاد شده) از مدل درجه دوم استفاده شد.

یافته‌ها: شرایط بهینه برای استفاده از کلرور کلسیم در فرایند انعقاد و لخته‌سازی برابر بود با غلظت ۴/۲ گرم در لیتر و pH ۳/۷۱ که میزان حذف COD برابر با ۹۳٪، حذف کدورت ۹۶/۹٪ و میزان روغن آزاد شده ۳۱/۸ میلی‌لیتر بود. میزان مطلوبیت در این شرایط ۹۱/۲٪ بود. مقادیر پاسخ‌های مطالعه آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده توسط مدل، تطابق خوبی داشتند.

نتیجه‌گیری: استفاده از منعقدکننده کلرور کلسیم در تصفیه آب صابون صنعتی، بازده خوبی در حذف شاخص‌های آلاینده‌ها داشت و مقدار مصرف آن تقریباً برابر با منعقدکننده متداول مثل آلوم بود، اما در حذف آلاینده‌ها بازده بالاتری داشت.

کلیدواژه‌ها: تصفیه، آب صابون، لخته‌سازی، کلرور کلسیم، روش سطح پاسخ

* مقدمه

است. (۴۱) ورود این ترکیب‌ها به محیط زیست یک تهدید زیست محیطی است، زیرا حاوی مواد زیر هستند: روغن‌های معدنی، امولسیون کننده‌ها، سورفاکتانت‌ها، عوامل ضدخوردگی، تحمل کننده‌های فشار، ضد کف‌ها، عوامل ضد میکروبی، کاهش دهنده‌های اصطکاک و مواد قلیایی. (۴۳)

از جمله روش‌های پیشنهادی تصفیه می‌توان به روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی گوناگونی اشاره کرد. (۵-۷) تبخیر، استفاده از مواد شیمیایی امولسیون شکن و اولترافیلتراسیون از فرایندهای تصفیه فیزیکی و

آب صابون‌های صنعتی برای خنک و روان کردن دستگاه‌های مکانیکی مثل دستگاه‌های برش کاری و شکل دهی فلزها به کار می‌روند. مصرف سالیانه این مواد شیمیایی در جهان بیش از دو میلیون متر مکعب برآورد شده است. این محصولات ترکیبی از عوامل نگه‌دارنده، امولسیون کننده‌ها، عوامل ضد باکتریایی و افزودنی‌های ضد خوردگی هستند که باعث امولسیون روغن‌های معدنی در آب می‌شوند. این مواد طی ماه‌ها، در اثر تجزیه حرارتی و آلودگی توسط ذرات معلق خاصیت خود را از دست می‌دهند. بنابراین تعویض دوره‌ای آن‌ها ضروری

شیمیایی هستند.^(۸-۱۰) در روش‌های شیمیایی از منعقد کننده‌های مختلفی از جمله کلرور کلسیم برای تصفیه این گونه پساب‌ها استفاده می‌شود. کلرور کلسیم به عنوان یک امولسیون شکن می‌تواند نیروی دافعه الکترواستاتیکی را کاهش و ظرفیت زتا را افزایش دهد و در نتیجه، ناپایداری امولسیون را ارتقا بخشد. علاوه بر این، کلرور کلسیم می‌تواند هیدروکسیدهای کلوتیدی را هیدرولیز، قطره‌های روغن را جذب و تعداد عوامل فعال سطحی آبیونی روی سطح قطره‌های امولسیون روغن را کاهش دهد و بدین ترتیب شکستن امولسیون را تسهیل کند. در نتیجه روغن آزاد می‌شود و امکان جداسازی فیزیکی آن وجود دارد. این عمل باعث کاهش بار آلی فاضلاب آب صابون خواهد شد.^(۱۱)

در کارهای معمول آزمایشگاهی، بهینه‌سازی مصرف منعقد کننده‌ها به روش تغییر هر بار یک عامل است. این روش وقت گیر، پُر هزینه و دارای خطای بالایی است.^(۱۲،۸) طرح مرکب مرکزی (CCD) یکی از متداول‌ترین روش‌های خانواده سطح پاسخ (RSM) است که به طور گسترده‌ای در مدل‌های سطح پاسخ به کار می‌رود و یک روش مفید و کاربردی برای طراحی و مطالعه فضای آزمایش است. این روش با انجام کم‌ترین آزمایش و صرفه‌جویی در زمان و هزینه (در مقایسه با سایر روش‌های طراحی آزمایش) توانایی بالاتری در پیش‌بینی پاسخ‌ها و بهینه‌سازی آن‌ها دارد.^(۱۳،۱۴) تاکنون در هیچ یک از روش‌های تصفیه شیمیایی آب صابون صنعتی از روش سطح پاسخ برای بهینه‌سازی فرایند استفاده نشده است. بنابراین مطالعه حاضر با هدف بهینه‌سازی مصرف کلرور کلسیم در تصفیه پساب صابون صنعتی به روش سطح پاسخ انجام شد.

* مواد و روش‌ها:

این مطالعه آزمایشگاهی در سال ۱۳۹۳ در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی قزوین انجام شد. به منظور بهینه‌سازی فرایند انعقاد و لخته‌سازی از طرح

مرکب مرکزی (۹ آزمایش به علاوه ۴ آزمایش اضافی در نقطه مرکزی) و روش سطح پاسخ استفاده شد. متغیرهای مستقل شامل pH و مقدار کلرور کلسیم در سطوح مختلف و متغیرهای وابسته شامل COD، کدورت و مقدار روغن آزاد شده بودند. با نتایج به دست آمده، مدل‌سازی انجام و سپس نقاط بهینه برای این منعقدکننده استخراج شد. برای طراحی آماری آزمایش‌ها و تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار Design Expert 7 استفاده شد. قبل از طراحی تحقیق، با انجام آزمایش‌های مقدماتی، دامنه محدودی از مقادیر مصرف ماده منعقدکننده و pH به دست آمد. مقدار ماده منعقدکننده از ۰/۱ گرم در لیتر شروع شد و مقدار آن تا حد رسیدن به بازده کاهش مناسب COD، کدورت و افزایش مقدار روغن آزاد شده ادامه یافت. برای یافتن محدوده مؤثر pH، دامنه بین ۲ تا ۱۲ بررسی و مقدار منعقدکننده مقدار ۲/۵ تا ۵/۵ گرم در لیتر و pH ۲ تا ۵ انتخاب شد. سپس با رسم جدول طرح مرکب مرکزی فاکتوریل کامل به صورت ۳^۳ به علاوه چهار آزمایش اضافه به عنوان تکرارهای نقطه مرکزی انجام شد و نتایج هر آزمایش به دست آمد. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه از محصولات مرک بود. آزمایش‌ها با استفاده از یک دستگاه آزمایش جار ساخت ایران انجام شد. زمان‌های اختلاط سریع و کند به طور خودکار تنظیم شده بود. سرعت چرخش تیغه‌ها در دور سریع و کند به ترتیب ۹۰ و ۳۰ دور در دقیقه با زمان ماند به ترتیب ۱ و ۲۰ دقیقه بود. زمان ته‌نشینی نیز ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد. سپس روغن شناور در سطح مایع توسط قیف دکانتور جداسازی شد. توسط پیت از آب زلال رویی نمونه‌گیری و COD و کدورت باقی‌مانده اندازه‌گیری شد.

مقادیر کُد گذاری شده pH و مقدار ماده منعقدکننده در پنج سطح ۱- (حداقل)، ۰/۵- و صفر (نقطه مرکزی)، ۰/۵+ و ۱+ (حداکثر) تنظیم شد. نتایج آزمایش‌های سه متغیر وابسته به صورت درصد حذف COD، کدورت و مقدار آزاد شدن روغن نشان داده شد.

برای پیش‌بینی شرایط بهینه از معادله زیر استفاده شد:

آزمایش اضافی انجام شد و نتایج مورد مقایسه قرار گرفتند.

* یافته‌ها:

نتایج برازش مدل‌های مختلف بر داده‌های به دست آمده نشان داد که در حذف COD، کدورت و آزاد شدن روغن، مدل مرتبه دوم در مقایسه با مدل‌های خطی، درجه سوم و برهم‌کنش برازش بالاتری داشت. زیرا این مدل دارای ویژگی‌های زیر بود: در حذف COD دارای $R^2 = 0/98$ ، $R^2 \text{Adj.} = 0/96$ ، $R^2 \text{pred.} = 0/83$ و $\text{PRESS} = 515$ ، در حذف کدورت دارای $R^2 = 0/97$ ، $R^2 \text{Adj.} = 0/95$ و $\text{PRESS} = 331$ و در آزاد شدن روغن دارای $R^2 = 0/97$ ، $R^2 \text{Adj.} = 0/95$ ، $R^2 \text{pred.} = 0/77$ و $\text{PRESS} = 1006$.

براساس طرح مرکب مرکزی، فرایند انعقاد با کلرور کلسیم در حذف کدورت بسیار مؤثرتر از COD و آزاد شدن روغن بود (جدول شماره ۱). نتایج تحلیل واریانس عوامل مدل مرتبه دوم سطح پاسخ در کاهش هزینه آلاینده با استفاده از کلرور کلسیم معنی‌دار بود (جدول شماره ۲).

$Y =$

$$\beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \dots + e$$

$Y =$ پاسخ، $i =$ ثابت خطی، $j =$ ثابت درجه دوم، $\beta =$ ثابت رگرسیون، $k =$ تعداد عوامل مورد مطالعه و بهینه شده در آزمایش‌ها، $e =$ خطای تصادفی.

کیفیت برازش مدل چند جمله‌ای با ضریب تبیین (R^2) بیان و معنی‌داری آماری آن نیز توسط آزمون فیشر و در همان برنامه کنترل شد. به منظور انتخاب مدل‌های تجربی برای پیش‌بینی پاسخ، رابطه‌های خطی، چند جمله‌ای درجه دوم و سوم بر داده‌های به دست آمده از آزمایش‌ها برازش شدند. سپس این مدل‌ها تحلیل آماری شدند تا مدل مناسب‌گزینه‌ش گردد. از نظر آماری مدلی مناسب است که آزمون ضعف برازش آن معنی‌دار نباشد و بالاترین مقدار ضریب تبیین (R^2)، ضریب تبیین تعدیل شده (R^2_{adjusted})، ضریب تبیین پیش‌بینی ($R^2_{\text{predicted}}$) و مجموع مربعات باقی‌مانده خطای پیش‌بینی (PRESS) پایین را داشته باشد.^(۱۴) عوامل مدل در سطح اطمینان ۹۵ درصد، ارزیابی شدند. نمودار سه بُعدی برای این منعقدکننده بر پایه اثرات دو عامل (مقدار ماده منعقدکننده و pH) در پنج سطح رسم شد. در نهایت برای راستی آزمایشی نتایج حاصل از مدل، در شرایط بهینه، دو

جدول ۱- نتایج کاربرد طرح مرکب مرکزی متغیرهای pH و مقدار کلرور کلسیم

شماره آزمایش	بازده		pH		کلرور کلسیم	
	روغن آزاد شده (میلی لیتر)	حذف کدورت (%)	سطح	معیار	سطح	غلظت (گرم در لیتر)
۱	۳۰	۹۴	۰	۳/۵	۰	۴
۲	۲۷	۹۴	۰	۳/۵	۰	۴
۳	۷	۹۳	۰	۳/۵	+۰/۵	۴/۷۵
۴	۳۰	۹۶	+۰/۵	۴/۲۵	۰	۴
۵	۲۸	۹۶	+۰/۵	۲/۷۵	۰	۴
۶	۳۶	۱۰۰	۰	۳/۵	۰	۴
۷	۳۲	۹۸	۰	۳/۵	۰	۴
۸	۲۹	۹۰	۰	۳/۵	-۰/۵	۳/۲۵
۹	۱۳	۸۰	+۱	۵	+۱	۵/۵
۱۰	۱	۶۲	+۱	۵	-۱	۲/۵
۱۱	۱۴	۸۰	-۱	۲	+۱	۵/۵
۱۲	۳۱	۹۴	۰	۳/۵	۰	۴
۱۳	۶	۷۵	-۱	۲	-۱	۲/۵

نتایج تحلیل رگرسیون سطح پاسخ مدل‌های درجه دوم اصلاحی با متغیرهای مستقل کُد گذاری شده پس از حذف واژه‌هایی که از نظر آماری معنی‌دار نبودند، در معادله‌های زیر ارایه شدند. در این معادله‌ها Y_1 ، Y_2 و Y_3 به ترتیب بازده حذف COD، کدورت و میزان آزاد شدن روغن هستند.

$$Y_1 = 92/88 + 3/42 (\text{CaCl}_2 \text{ dose}) - 3/18 (\text{pH}) + 6/33 (\text{CaCl}_2 \text{ dose} * \text{pH}) - 23/46 (\text{CaCl}_2 \text{ dose}^2)$$

$$Y_2 = 96/20 + 5/44 (\text{CaCl}_2 \text{ dose}) - 2/89 (\text{pH}) + 3/25 (\text{CaCl}_2 \text{ dose} * \text{pH}) - 19/96 (\text{CaCl}_2 \text{ dose}^2)$$

$$Y_3 = 31/51 + 4/22 (\text{CaCl}_2 \text{ dose}) - 13/51 (\text{CaCl}_2 \text{ dose}^2)$$

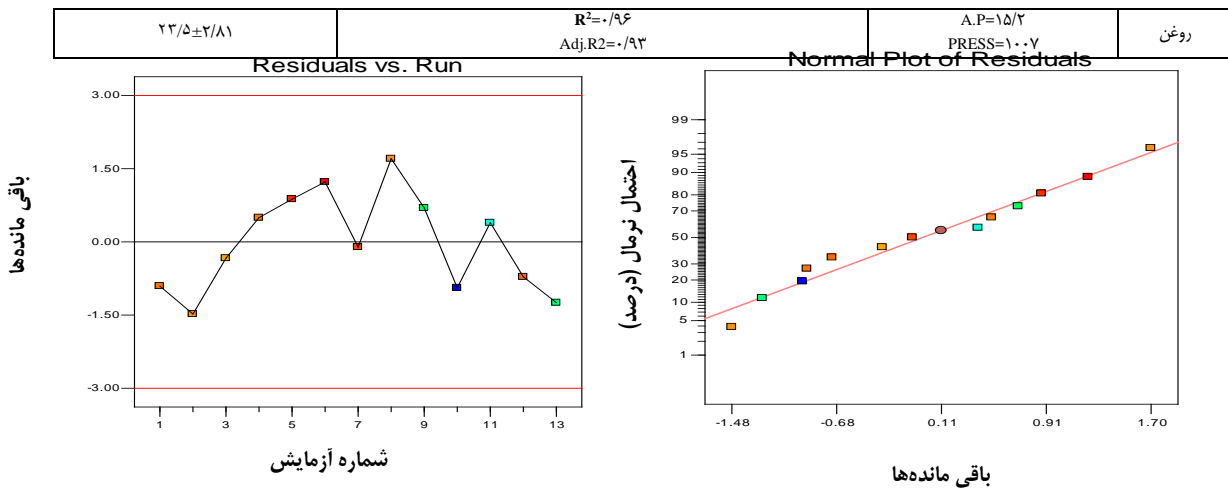
در نمودار پراکنش باقی‌مانده‌ها نسبت به مقادیر برازش داده شده حاصل از کاربرد این منعقدکننده که برای بررسی فرض ثابت بودن واریانس باقی‌مانده‌هاست، روند خاصی که بیان‌کننده زیاد یا کم شدن واریانس باشد، دیده نشد. بنابراین فرض ثابت بودن واریانس پذیرفته شد. در نمودار پراکنش باقی‌مانده‌ها نسبت به ترتیب انجام آزمایش‌ها که برای بررسی استقلال بین داده‌ها به کار می‌رود، هیچ‌گونه روندی از قبیل تغییرات سینوسی مشاهده نشد. بنابراین فرض استقلال داده‌های به دست

آمده پذیرفته شد (شکل شماره ۱). در نمودارهای سطح پاسخ که یک نمای سه بُعدی از سطح حذف COD، کدورت و میزان آزاد شدن روغن توسط این منعقدکننده با ترکیب‌های مختلف از متغیرهای مستقل را نشان می‌دهند، با توجه به این که در حذف COD و کدورت، واکنش‌های متقابل متغیرها معنی‌دار بودند، بنابراین انحنا کاملاً واضح بود. نقطه اوج واضح در این نمودارها نمایان‌گر اهمیت متغیرهای pH و غلظت ماده منعقدکننده در فراهم کردن حذف حداکثری COD، کدورت و آزاد شدن روغن بود. با دور شدن از این نقاط اوج، کاهش بازده حذف آلاینده‌ها مشاهده شد، به طوری که افزایش یا کاهش هر یک از متغیرهای مورد آزمایش مطلوب نبود (شکل شماره ۲).

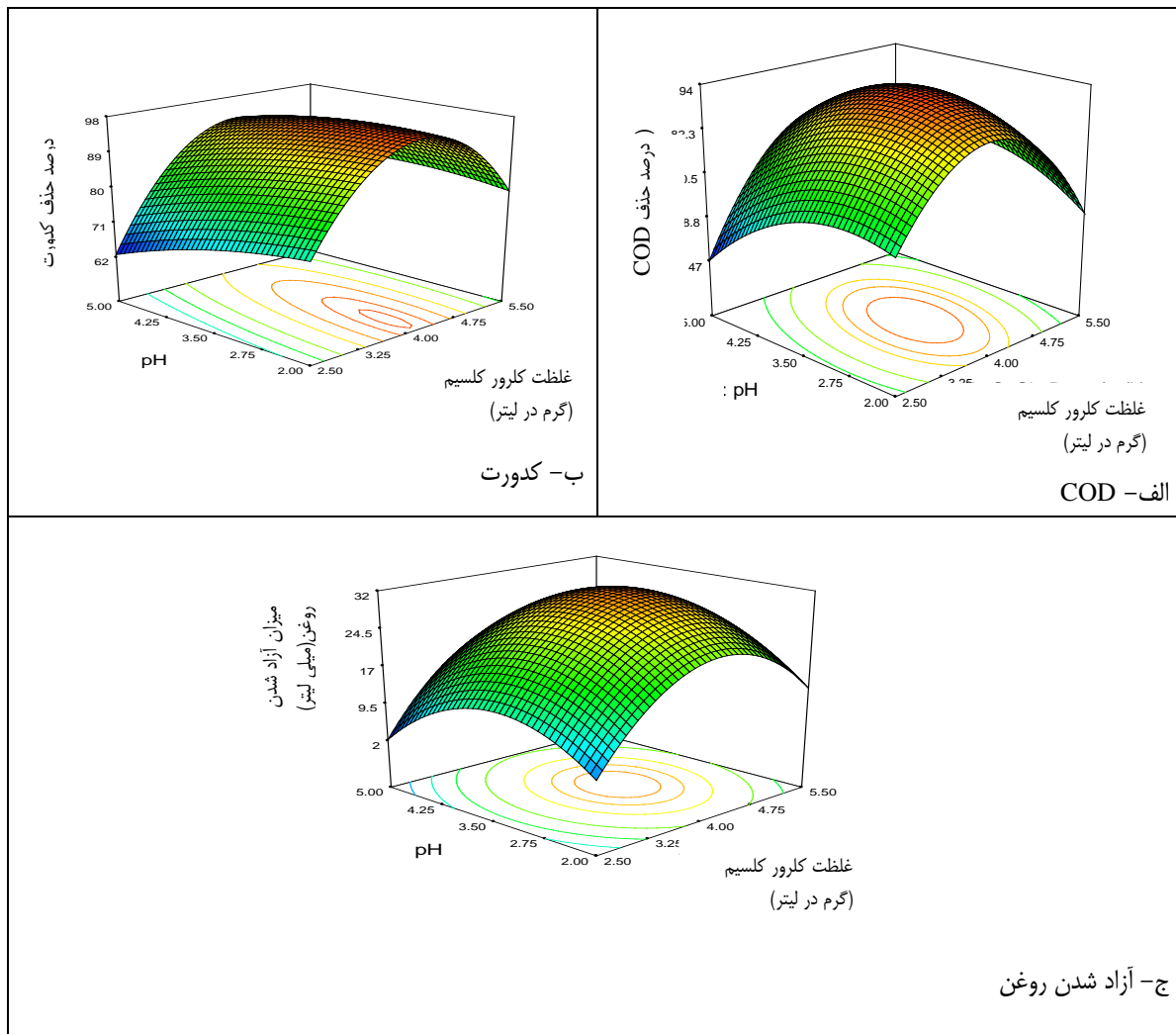
با بهینه‌سازی عددی مدل، شرایط بهینه برابر با غلظت ۴/۲ گرم در لیتر و $\text{pH}=3/71$ بود. در این شرایط بازده حذف COD برابر با ۹۳ درصد، حذف کدورت ۹۶/۹ درصد و میزان روغن آزاد شده ۳۱/۸ میلی‌لیتر بود. میانگین خطای پاسخ‌های پیش‌بینی شده توسط مدل و داده‌های به دست آمده از آزمایش‌های اضافی در حذف COD، کدورت و آزاد شدن روغن به ترتیب $4 \pm 1/5$ ، $5 \pm 1/2$ و $5 \pm 1/65$ بود.

جدول ۲- نتایج تحلیل واریانس عوامل مدل مرتبه دوم پاسخ سطح در کاهش آلاینده‌ها

منبع تغییرات	مجموع مربعات			درجه آزادی	میانگین مربعات			نتیجه آزمون فیشر			سطح معنی‌داری		
	ازاد شدن روغن	کدورت	COD		ازاد شدن روغن	کدورت	COD	ازاد شدن روغن	کدورت	COD	ازاد شدن روغن	کدورت	COD
مدل	۱۴۱۸/۷	۱۴۳۶/۵	۲۹۷۴/۸	۵	۲۸۳	۲۸۷	۴۹/۵	۳۵/۱	۴۹/۵	۷۶	<۰/۰۰۰۱	<۰/۰۰۰۱	<۰/۰۰۰۱
غلظت CaCl_2	۸۰	۱۳۳	۵۲/۷	۱	۸۰	۱۳۳	۳۳	۹/۹	۲۳	۶/۷	-۰/۰۲	-۰/۰۲	-۰/۰۳۶
pH	۵/۶	۳۷/۵	۴۵/۴	۱	۵/۶	۳۷/۵	۶/۵	-۰/۷	۶/۵	۵/۸	-۰/۴	-۰/۴	-۰/۴۷
$\text{CaCl}_2 * \text{pH}$	۴	۴۲/۲	۱۶۰	۱	۴	۴۲/۲	۷/۳	-۰/۵	۷/۳	۲۰/۴	-۰/۳	-۰/۰۳	-۰/۰۴۷
CaCl_2^2	۴۴/۵	۹۷	۱۳۴/۲	۱	۴۴/۵	۹۷	۱۶/۸	۵/۵	۱۶/۷	۱۷	-۰/۰۴	-۰/۰۵	-۰/۰۴۷
pH^2	۲۲	-۰/۹	۲۱/۸	۱	۲۲	-۰/۹	-۰/۲	۲/۷	-۰/۲	۲/۸	-۰/۷	-۰/۷	-۰/۱۴
باقی مانده	۵۶/۵	۴۰/۶	۵۵	۷	۸/۱	۵/۸	۷/۹	-	-	-	-	-	-
نقص برازش	۲۲	۸/۶	۲۵/۷	۳	۹	۲/۹	-۰/۴	۱/۳	-۰/۴	۱/۲	-۰/۴	-۰/۸	-۰/۴
خطای خالص	۲۹	۳۲	۲۹/۳	۴	۷/۳	۸	۷/۳	-	-	-	-	-	-
کل	۱۴۷۵	۱۴۷۷	۳۰۴۰	۱۲									
حذف COD	A.P=۲۲/۵۶ PRESS=۵۱۶			R ² =۰/۹۸ Adj.R2=-۰/۹۷			۸۱/۵±۲/۸						
حذف کدورت	A.P=۳۲ PRESS=۳۳۱			R ² =۰/۹۷ Adj.R2=-۰/۹۶			۸۸±۲/۴۱						



شکل ۱- پراکنش باقی مانده‌ها نسبت به مقادیر برازش داده شده (الف) و ترتیب انجام آزمایش‌ها (ب)



شکل ۲- نمودار سه بُعدی سطح پاسخ عوامل مؤثر حذف آلاینده‌ها

*بحث و نتیجه‌گیری:

این مطالعه نشان داد مدل مرتبه دوم برای پیش‌بینی نتایج حاصل از فرایند انعقاد در تصفیه پساب صابون صنعتی مناسب است. ضریب R^2 نسبت کل تغییرات پاسخ پیش‌بینی شده توسط مدل را ارایه می‌دهد و نشان‌دهنده نسبت مجموع مربعات ناشی از رگرسیون (SSR) به کل مجموع مربعات (SST) است. بزرگ و نزدیک بودن R^2 به ۱ مطلوب است و یک توافق مطلوب با R^2 تعدیل یافته ضروری است.^(۱۴و۱۵) بزرگ بودن R^2 ، تأییدکننده تطابق رضایت بخش داده‌های آزمایش بر مدل مرتبه دوم است. با توجه به این که در این تحقیق، در تمامی موارد ضریب R^2 بزرگ‌تر از ۰/۹۵ و ضریب $Adj.R^2$ بالاتر از ۰/۹۳ بود؛ بنابراین مدل مرتبه دوم بر داده‌ها برازش خوبی داشت. ضریب آزمون ضعف برازش (Lack of fit test)، تغییرات داده‌ها را حول مدل برازش شده توصیف می‌کند. اگر مدل به خوبی برازش نشده باشد، این آزمون معنی‌دار است.^(۱۴) آزمون ضعف برازش مربوط به مدل مرتبه دوم برازش یافته برای پاسخ‌های به دست آمده در این تحقیق معنی‌دار نبود که تأییدکننده برازش خوب داده‌ها بر مدل انتخاب شده است. همچنین در حذف COD، کدورت و آزاد شدن روغن از آب صابون مدل درجه دوم از نظر آماری معنی‌دار بود. مقادیر بالای کفایت دقت (AP)، بیان‌گر قدرت بالای مدل در پیش‌بینی میزان حذف COD، کدورت و میزان آزاد شدن روغن است. AP دامنه مقادیر پیش‌بینی در نقاط طراحی را با میانگین خطای پیش‌بینی مقایسه می‌کند و نسبت‌های بالاتر از ۴ نشان‌دهنده کفایت مدل‌هاست.^(۱۶) در این مطالعه مقدار AP در تمام موارد بالاتر از ۴ و نشان‌دهنده توان بالای مدل در پیش‌بینی نتایج بود.

در این مطالعه، پراکنش باقی‌مانده‌ها نسبت به مقادیر برازش داده شده روند خاصی نداشت. بنابراین فرض ثابت بودن واریانس باقی‌مانده‌ها پذیرفته می‌شود.^(۱۷) همچنین پراکنش باقی‌مانده‌ها نسبت به ترتیب انجام آزمایش‌ها

هیچ روند خاصی مثل تغییرات سینوسی را نشان نداد. بنابراین فرض استقلال داده‌های به دست آمده پذیرفته می‌شود و مدل انتخاب شده برای تحلیل داده‌ها مناسب است.^(۱۶و۱۷)

میزان مطلوبیت بهینه‌سازی عددی این فرایند ۹۱/۲ درصد بود که مناسب به نظر می‌رسید. ویجون ژانگ و همکاران عملکرد کلرور کلسیم، کلرور سدیم، کلرور فریک، سولفات فریک پلیمری، سولفات فرو و پلی آلومینیم کلراید را به عنوان امولسیون شکن در تصفیه آب صابون مقایسه کردند که در مصرف یکسان (۳ گرم در لیتر) این منعقدکننده‌ها، بازده حذف COD به ترتیب برابر با ۸۵، ۵۸، ۴۹، ۴۰، ۴۶ و ۴۶ درصد بود. بازده حذف روغن نیز به ترتیب ۸۵، ۶۵، ۶۰، ۵۳، ۵۰ و ۵۰ درصد بود. نتایج این مطالعه ضمن همخوانی با نتایج تحقیق حاضر نشان‌دهنده عملکرد خوب کلرور کلسیم در مقایسه با سایر منعقدکننده‌ها بود.^(۱۸) استفاده از منعقدکننده‌های پلی فریک سولفات به مقدار مصرف ۸ گرم در لیتر و در $pH=6$ ، کلرو فریک ۱۰ گرم در لیتر در $pH=8$ و سولفات فریک ۱۲ گرم در لیتر در $pH=7/5$ در تصفیه شیرابه (فاضلاب صنعتی) نشان داد که بازده این منعقدکننده‌ها در حذف کدورت و COD به ترتیب برای پلی فریک سولفات برابر با ۵۶/۳۸ و ۸۹/۷۹ درصد، کلرو فریک ۶۸/۶۵ و ۹۸/۸۵ درصد و برای سولفات فریک ۵۵/۸۷ و ۹۴/۱۳ درصد بود که نشان‌دهنده مقدار مصرف بالای منعقدکننده‌های متداول در تصفیه فاضلاب است.^(۱۹)

نتایج استفاده از کلرور کلسیم همراه با یک کمک منعقدکننده کاتیونی به عنوان امولسیون شکن در تصفیه فاضلاب صنعتی حاوی مواد نفتی نشان داد که در غلظت ۱ گرم در لیتر از این ترکیب شیمیایی، بازده حذف COD برابر با ۹۰ درصد بود و با نتایج مطالعه حاضر تا حدود زیادی مطابقت داشت.^(۲) دلیل مصرف پایین‌تر این ماده

- characterization. *J Appl Microbiol* 2010 Feb; 108 (2): 437-49.
4. Lucas Garcia 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 Mar; 90 (11): 2654-61.
5. Jagadevan S, Graham NJ, Thompson IP. Treatment of waste metalworking fluid by a hybrid ozone-biological process. *J Hazard Mater* 2013 Jan 15; 244-245: 394-402.
6. Kim DJ, Lim Y, Cho D, Rhee H. Biodegradation of monoethanolamine in aerobic and anoxic conditions. *Korean J Chem Eng* 2010; 27 (5): 1521-6.
7. 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. *J Hazard Mater* 2013 Sep 15; 260: 220-30.
8. Jagadevan S, Dobson P, Thompson IP. Harmonisation of chemical and biological process in development of a hybrid technology for treatment of recalcitrant metalworking fluid. *Bioresour Technol* 2011 Oct; 102 (19): 8783-9.
9. 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. *Bioresour Technol* 2014 Mar; 155: 281-8.
10. Weijun Z, Ping X, Dongsheng W. Central treatment of different emulsion wastewaters by an integrated process of physicochemically enhanced ultrafiltration

منعقدکننده، عدم امولسیون کامل روغن در محیط آبی اعلام شده است.^(۱۱)

تحقیق دیگری از کلرور آلومینیوم و کلرور کلسیم در تصفیه تلفیقی ناپایدارسازی امولسیون آب صابون و فیلتراسیون خئی استفاده کرد و نتایج نشان داد کلرور آلومینیوم تأثیر ناچیزی در ناپایدارسازی امولسیون داشت. در حالی که با استفاده از کلرور کلسیم در غلظت ۰/۰۵ مول در لیتر، بازده این سیستم تصفیه تلفیقی در حذف COD به ۹۰ درصد رسید که تأیید کننده مطلوبیت کلرور کلسیم در تصفیه آب صابون بود.^(۲۰)

در مطالعه حاضر میانگین خطای پاسخ‌های پیش‌بینی شده توسط مدل و داده‌های به دست آمده از آزمایش‌های اضافی در حذف COD، کدورت و آزاد شدن روغن بسیار پایین بود و تمامی پاسخ‌های پیش‌بینی مدل و حاصل از آزمایش‌ها بسیار به هم نزدیک بودند. بنابراین به نظر می‌رسد کلرور کلسیم برای تصفیه آب صابون مناسب است. همچنین طرح مرکب مرکزی و روش سطح پاسخ برای پیش‌بینی شرایط بهینه، براساس داده‌های آزمایش‌ها قابل استفاده است و بین مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل با نتایج حاصل از آزمایش‌ها تطابق خوبی وجود دارد.

*مراجع:

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 metal working fluids. *Water Res* 2012 May 1; 46 (7): 2395-404.
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 Jan; 86 (4): 420-6.
3. Gilbert Y, Veillette M, Duchaine C. Metalworking fluids biodiversity

11. Tong K, Zhang Y, Chu PK. Evaluation of calcium chloride for synergistic demulsification of super heavy oil wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Engineering Aspects* 2013; 419: 46-52.
12. Kun-Yi AL, Hongta Y, Camille P, Shen-Yi Chen. Removing oil droplets from water using a copper-based metal organic frameworks. *Chem Eng J* 2014; 249: 293-301.
13. Mandal T, Maity S, Dasgupta D, Datta S. Advanced oxidation process and biotreatment: their roles in combined industrial wastewater treatment. *Desalination* 2010 Jan 1; 250 (1): 87-94.
14. Myers RH, Montgomery DC. Response surface methodology: process and product optimization under designed experiments. 3rd ed. New York: Wiley and Sons; 2009. 255-80.
15. Alaton IA, Asli A, Tugba OH. An optimization and modelling approach for H₂O₂/UV-C oxidation of a commercial non-ionic textile surfactant using central composite design. *J Chem Technol Biotechnol* 2010; 85: 493-501.
16. Muhamad HM, Sheikh Abdullah SR, Mohamad AB, Abdul Rahman R, Hasan Kadhum AA. Application of response surface methodology (RSM) for optimisation of and anaerobic-aerobic biofilm reactor. *Bioresour Technol* 2014 May; 159: 150-6.
- COD, NH₃-N and 2, 4-DCP removal from recycled paper wastewater in a pilot-scale granular activated carbon sequencing batch biofilm reactor (GAC-SBBR). *J Environ Manage* 2013 May 30; 121: 179-90.
17. 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). *J Hazard Mater* 2010 Aug 15; 180 (1-3): 456-65.
18. 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. *Bioresour Technol* 2014 May; 159: 150-6.
19. Xian Liu, Xiao-Ming Li, Qi Yang, Xiu Yue, Ting-Ting Shen, Wei Zheng, et al. Landfill leachate pretreatment by coagulation-flocculation process using iron-based coagulants: Optimization by response surface methodology. *Chemical Engineering Journal* 2012 Aug 15; 200-2: 39-51.
20. 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. *J Hazard Mater* 2011 Jan 30; 185 (2-3): 1569-74.

