Research Article

Iranian Journal of Wood and Paper Industries
Vol. 16, No. 1, Page 109 - 123 (2025)

DOI: 10.22034/ijwp.2025.2045383.1687

Investigating the effect of coagulation and ozonation on enhancing the efficacy of membrane filtration for papermaking effluent treatment

Mahdi Elyasi Kojabad[1*], Ali Aghdami[2]

1- Corresponding author, Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran. Email: m.elyasi@bkatu.ac.ir
2- Master's degree, Faculty of chemical engineering, Sahand university of technology, Tabriz, Iran.

Received: November 2024 Accepted: January 2025

Abstract

Problem definition and objectives: Wastewater treatment from the paper industry is one of the key aspects in environmental management and achieving industrial sustainability. Membrane filtration is one of the new and efficient methods in wastewater treatment, which is known as an effective solution, especially in industries with specific pollution. Membrane fouling is one of the basic issues in the wastewater treatment process using membrane filtration technologies which has negative effects such as reducing efficiency, increasing treatment costs, and reducing the useful life of the membranes. In this research, two methods of coagulation and ozonation were used to solve the problem of membrane fouling for papermaking wastewater treatment. Coagulation method was used as an effective solution to remove most of the large suspended particles, while ozonation method was used to remove color and destroy complex compounds.

Methodology: The raw wastewater with a chemical oxygen demand (COD) of 62,000 mg/liter was obtained from the Sepid Damavand Paper Industry Company in Tabriz, which is located in East Azarbaijan province. In this process, NaOH was used to increase the pH and Poly Aluminium Chloride (PAC) was used as a coagulant, and after coagulation and sedimentation of heavy particles, the pre-treated wastewater was transferred to another tank using a pump. In the next embedded process, the effect of ozonation before and after coagulation, as well as the effect of the amount of ozone injected into the effluent on the COD of the effluent was investigated. In this regard, ozonation was done with three amounts of 0.4, 0.8, and 1.2 g/liter, and the appropriate amount of ozone was selected to reduce COD. Finally, the two methods of coagulation and ozonation were used in a combination as the pre-treatment steps of membrane filtration in order to improve the flux passing through the membrane and reduce COD of the effluent.

Results: Based on the obtained results, the presence of coagulation before the ozonation stage improved the performance of this stage and the amount of 1.2 mg/liter of ozone had the greatest impact on the effluent compared to other amounts. The results of wastewater COD measurement showed that each of the three treatment steps used contributed to the reduction of COD, so that the COD of the wastewater after the coagulation, ozonation and membrane filtration stages was reduced by 37, 48, and 68%, respectively, compared to the raw wastewater COD. The amount of wastewater color was also reduced by 95% using the treatment process. In addition, the flux passing through the membrane increased by 16 times compared to the state without pre-treatment

which is equivalent to a 16-fold reduction of the required membrane surface in the purification process and makes the purification process more economical.

Conclusion: Each of these steps played a key role in wastewater treatment; So that the coagulation stage was effective in removing a large volume of large suspended particles, the ozonation stage played a role in removing color and destroying complex compounds, and the membrane filtration stage as the final stage in removing very fine suspended particles provided a special performance. In addition, the two stages of coagulation and ozonation played a significant role in reducing membrane fouling and improving the flux passing through the membrane.

Keywords: Papermaking effluent, treatment, coagulation, ozonation, membrane filtration, chemical oxygen demand.

بررسی تأثیر انعقادسازی و ازن زنی در بهبود عملکرد فیلتراسیون غشایی به‌منظور تصفیه پساب کاغذسازی

مهدی الیاسی کجاباد[۱*]، علی اقدمی[۲]

۱- نویسنده مسئول، استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا (ع) بهبهان، بهبهان، ایران. پست الکترونیک: m.elyasi@bkatu.ac.ir
۲- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.

تاریخ دریافت: آذر ۱۴۰۳ تاریخ پذیرش: بهمن ۱۴۰۳

چکیده

بیان مساله و اهداف: تصفیه پساب‌های ناشی از صنعت کاغذسازی یکی از جنبه‌های کلیدی در مدیریت محیطزیست و دستیابی به پایداری صنعتی محسوب می‌شود. در سال‌های اخیر روش‌های مختلفی برای تصفیه این پساب استفاده‌شده است. فیلتراسیون غشایی یکی از روش‌های نوین و کارآمد در تصفیه پساب‌ها به شمار می‌آید که به‌ویژه در صنایع با آلودگی‌های خاص، به‌عنوان یک راهکار مؤثر شناخته می‌شود. گرفتگی غشایی یکی از مسائل اساسی در فرآیند تصفیه پساب با استفاده از فناوری‌های فیلتراسیون غشایی به شمار می‌آید که اثرات منفی مختلفی نظیر کاهش کارایی، افزایش هزینه‌های تصفیه و کاهش عمر مفید غشاها را به همراه دارد. در این پژوهش از دو روش انعقادسازی و ازن‌زنی برای حل مشکل گرفتگی غشا برای تصفیه پساب کاغذسازی استفاده شد. روش انعقادسازی به‌عنوان یک راهکار مؤثر برای حذف بخش عمده‌ای از ذرات معلق درشت به کار گرفته شد، درحالی‌که روش ازن‌زنی برای حذف رنگ و تخریب ترکیبات پیچیده مورداستفاده قرار گرفت.

مواد و روشها: پساب خام موردنظر با تقاضای شیمیایی اکسیژن (COD)، ۶۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از شرکت صنایع کاغذسازی سپید دماوند تبریز تهیه شده که واقع در استان آذربایجان شرقی است. در این فرایند از سود برای افزایش PH و از پلی آلومینیوم کلراید (PAC) به‌عنوان منعقد کننده استفاده‌شده و بعد از انعقاد و ته‌نشینی ذرات سنگین، پساب پیش‌تصفیه‌شده با استفاده از پمپ به مخزن دیگر انتقال داده شد. در فرایند بعدی تعبیه‌شده، اثر ازن زنی قبل و بعد از انعقادسازی و نیز تأثیر مقدار ازن تزریق شده به پساب بر روی COD پساب بررسی شد. در این راستا ازن زنی با سه مقدار ۰/۴، ۰/۸ و ۱/۲ گرم بر لیتر انجام‌شده و مقدار مناسب ازن برای کاهش COD انتخاب شد. درنهایت، از دو روش انعقاد سازی و ازن زنی با مقدار مناسب به‌صورت ترکیبی به‌عنوان مراحل پیش تصفیه فیلتراسیون غشایی به‌منظور بهبود شار عبوری از غشا استفاده‌شده و کاهش COD پساب بررسی شد.

نتایج: بر اساس نتایج به دست آمده، حضور انعقادسازی قبل از مرحله ازن زنی باعث بهبود عملکرد این مرحله شده و مقدار ۱/۲ میلی‌گرم بر لیتر ازن، بیشترین تأثیر را در مقایسه با مقادیر دیگر بر روی پساب گذاشت. نتایج حاصل از اندازه‌گیری COD پساب نشان داد که هرکدام از سه مرحله تصفیه استفاده‌شده در کاهش COD نقش داشتند به طوری که COD پساب بعد از مرحله انعقادسازی، ازن زنی و فیلتراسیون غشایی به ترتیب ۳۷، ۴۸ و ۶۸ درصد نسبت به COD پساب خام کاهش داشت. میزان رنگ پساب نیز با استفاده از فرایند تصفیه استفاده شده کاهش ۹۵ درصدی داشت. علاوه بر این، شار عبوری از غشا نسبت به حالت بدون پیش‌تصفیه ۱۶ برابر شد که معادل با کاهش ۱۶ برابری سطح غشایی موردنیاز در فرایند تصفیه بوده و باعث اقتصادی شدن فرایند تصفیه می‌شود.

نتیجه‌گیری: هر یک از این مراحل نقش کلیدی در تصفیه پساب ایفا کردند؛ به‌طوری‌که مرحله انعقادسازی در حذف حجم زیادی از ذرات معلق درشت مؤثر بوده است، مرحله ازن‌زنی در حذف رنگ و تخریب ترکیبات پیچیده نقش داشت و مرحله فیلتراسیون غشایی به‌عنوان مرحله نهایی در حذف ذرات معلق بسیار ریز عملکرد ویژه‌ای را ارائه داد. علاوه بر این، دو مرحله انعقادسازی و ازن زنی نقش بسزایی در کاهش گرفتگی غشایی و بهبود شار عبوری پساب از غشا را داشتند.

واژه های کلیدی: پساب کاغذسازی، تصفیه، انعقادسازی، ازن‌زنی، فیلتراسیون غشایی، تقاضای شیمیایی اکسیژن.

مقدمه

تصفیه پساب‌های ناشی از صنعت کاغذسازی یکی از جنبه‌های کلیدی در مدیریت محیط‌زیست و دستیابی به پایداری صنعتی محسوب می‌شود. این صنعت، به‌عنوان یکی از صنایع بزرگ و پرمصرف آب، مقادیر زیادی پساب تولید می‌کند که شامل مواد آلی، شیمیایی و رنگ‌های مختلف است [۱ و ۲]. در صورت عدم تصفیه مناسب، این پساب‌ها می‌توانند به‌شدت به منابع آب، خاک و اکوسیستم‌های محلی آسیب رسانده و سلامت عمومی را به خطر بیندازند. با توجه به افزایش تقاضا برای کاغذ و محصولات مرتبط، اهمیت تصفیه پساب‌های تولیدی در این صنعت بیش‌ازپیش احساس می‌شود [۳]. تصفیه این پساب‌ها نه‌تنها به کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی کمک می‌کند، بلکه امکان استفاده مجدد از آب و مواد اولیه را نیز فراهم می‌آورد [۴]. ازاین‌رو، فرآیندهای تصفیه پساب کاغذسازی باید به‌گونه‌ای طراحی شوند که کارایی بالا و تأثیرات زیست‌محیطی کمتری داشته باشند [۵]. در این راستا، استفاده از فناوری‌های نوین و روش‌های مؤثر تصفیه، می‌تواند به بهبود کیفیت پساب‌های تولیدی و کاهش اثرات منفی آن‌ها بر محیط‌زیست کمک کند [۶ و ۷]. در سال‌های اخیر روش‌های مختلفی برای تصفیه این پساب استفاده‌شده است. عبدالکریمی و بیات [۸] از روش ازن‌زنی به‌عنوان یک روش شیمیایی به‌منظور تصفیه پساب کاغذسازی استفاده کردند که درنهایت توانستند تقاضای شیمیایی اکسیژن[1]پساب را تا ۸۰ درصد کاهش دهند. Partovinia و همکاران (۲۰۲۲) از پرلیت[2]به‌عنوان جاذب به‌منظور تصفیه فیزیکی پساب کاغذسازی استفاده کردند و توانستند COD پساب را تا ۴۸ درصد کاهش دهند [۱]. Hemmatabadiو Behrooz (۲۰۱۳) از روش الکتروکواگولاسیون[3]برای کاهش COD پساب کاغذسازی استفاده کردند که در این روش COD تا ۶۰ درصد کاهش داشت [۹]. Birjandi و همکاران (۲۰۱۴) از روش انعقادسازی برای تصفیه پساب کاغذسازی استفاده کردند [۱۰]. با استفاده از روش مذکور COD پساب کاهش ۸۸ درصدی داشت. در سالهای اخیر استفاده از فیلتراسیون غشایی به‌عنوان یک فناوری نوین در کاربردهای مختلف موردتوجه محققان قرارگرفته است. فیلتراسیون غشایی یکی از روش‌های نوین و کارآمد در تصفیه پساب‌ها به شمار می‌آید که به‌ویژه در صنایع با آلودگی‌های خاص، به‌عنوان یک راهکار مؤثر شناخته می‌شود. این روش به دلیل کارایی بالا و قابلیت حذف انواع آلودگی‌ها، به‌طور گسترده در صنایع مختلف، ازجمله صنعت کاغذسازی به کار گرفته می‌شود [۱۱]. گرفتگی غشایی یکی از مسائل اساسی در فرآیند تصفیه پساب با استفاده از فناوری‌های فیلتراسیون غشایی به شمار می‌آید. این مشکل منجر به کاهش جریان عبوری پساب از غشا می‌شود و اثرات منفی نظیر کاهش کارایی، افزایش هزینه‌های تصفیه و کاهش عمر مفید غشاها را به همراه دارد. با به‌کارگیری راهکارهای مناسب برای مدیریت و کاهش این گرفتگی، می‌توان عملکرد سیستم‌های تصفیه را بهبود بخشید و عمر مفید غشاها را افزایش داد [۱۲]. یکی از راه‌های مقابله با مشکل گرفتگی غشاها، به‌کارگیری روش‌های دیگر به موازات این روش است که در سال‌های اخیر توسط برخی محققان مورد بررسی قرارگرفته است. Chen و همکاران (۲۰۲۳) از روش تلفیقی ازن زنی و فیلتراسیون

[1] Chemical oxygen demand (COD)
[2] Pearlite
[3] Electrocoagulation

غشایی برای تصفیه آب استفاده کردند و به نتایج خوبی در این زمینه دست یافتند [۱۳]. Wei و همکاران (۲۰۱۶) از ازن زنی آنلاین به‌منظور غلبه بر گرفتگی غشایی در تصفیه آب غنی از جلبک استفاده کردند که استفاده از ازن زنی آنلاین به‌خوبی لایه کیک تشکیل‌شده روی حفرات غشایی را تخریب کرده و مانع از گرفتگی غشایی شد [۱۴]. Aghdami و همکاران (۲۰۲۴) از روش انعقادسازی به‌عنوان مرحله پیش‌تصفیه فیلتراسیون غشایی به‌منظور تصفیه فاضلاب شهری استفاده کردند [۱۵]. روش تصفیه طراحی‌شده توانست کدورت پساب را تا زیر ۱ NTU کاهش داده و پساب تصفیه‌شده قابلیت استفاده مجدد در صنایع را داشت. با توجه به تحقیقات انجام شده در زمینه تصفیه پساب کاغذسازی با استفاده از فیلتراسیون غشایی، علیرغم استفاده از روش‌های مختلف به منظور کاهش گرفتگی غشایی، نیاز به روشی مناسب و کارآمد در این راستا لازم و ضروری می‌باشد. با توجه به اقدامات انجام‌شده برای مقابله با مشکل گرفتگی غشایی و اهمیت این موضوع، در راستای صنعتی سازی این فناوری، در این پژوهش از روش ترکیبی انعقادسازی و ازن‌زنی برای حل مشکل گرفتگی غشا برای تصفیه پساب کاغذسازی استفاده شد. استفاده از ازن زنی و انعقاد سازی به صورت ترکیبی به‌عنوان مراحل پیش تصفیه برای فیلتراسیون غشایی به‌منظور تصفیه پساب کاغذسازی تا به حال صورت نگرفته و روشی نو و تازه می‌باشد. در این راستا روش انعقادسازی به‌عنوان یک راهکار مؤثر برای حذف بخش عمده‌ای از ذرات معلق درشت به کار گرفته شد، درحالی‌که روش ازن‌زنی برای حذف رنگ و تخریب ترکیبات پیچیده مورداستفاده قرار گرفت. تخریب ترکیبات پیچیده در مرحله ازن‌زنی نقش مهمی در جلوگیری از انباشت این ترکیبات بر روی سطح غشا ایفا می‌کند و به میزان تزریق ازن بستگی دارد که در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

مواد

پساب خام موردنظر با COD، ۶۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر شرکت صنایع کاغذسازی سپید دماوند تبریز تهیه شده که واقع در استان آذربایجان شرقی است. لازم به ذکر است، در کنار خط تولید کاغذ، مخزنی تعبیه‌شده بود که پساب بخش‌های مختلف کاغذسازی در این مخزن ترکیب شده و به منظور استفاده مجدد جمع آوری می‌شد. با توجه به این‌که هدف اصلی، تصفیه پساب جمع‌آوری‌شده در این مخزن به منظور بازچرخانی و استفاده مجدد بود، پساب مورد آزمون نیز از این مخزن تهیه شد. سود با خلوص ۹۸ درصد از شرکت کلر پارس خریداری شده و پودر آلومینا و پلی آلومینیوم کلراید۴ به ترتیب با خلوص۹۶ و ۹۹ درصد از شرکت نسوز خوزستان و کیمیا تهران اسید تهیه شدند. دی آمونیوم فسفات۵ پتاسیم متا بی سولفیت۶ آکریل امید۷با خلوص ۹۹ درصد نیز از شرکت مرک تهیه شدند.

ساخت غشای سرامیکی

آب مقطر در ظرفی ریخته شده و آکریل امید به آب مقطر اضافه شد. بعد از حل شدن کامل آکریل امید، pH محلول توسط سود روی ۹ تنظیم شد. در ادامه، پتاسیم متا بی‌سولفیت و در نهایت پودر آلومینا به‌تدریج به محلول اضافه شدند. به‌منظور دستیابی به محلول یکنواخت، محلول موردنظر ۴۸ ساعت هم زده شد. بعد از یکنواخت شدن محلول تهیه شده، دمای محلول به ۵۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد و دی آمونیوم فسفات که به‌عنوان ماده آغازگر واکنش می‌باشد به محلول اضافه شده و بعد از گذشت دو دقیقه شکل‌دهی غشا انجام گردید. غشای قالب‌ریزی شده تحت عملیات حرارتی ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا فرایند تف جوشی۸صورت گیرد [۱۶].

فرایند تصفیه

در این پژوهش ابتدا فیلتراسیون غشایی به‌تنهایی و بدون پیش‌تصفیه برای تصفیه پساب موردنظر استفاده‌شده و مقدار کاهش COD و شار عبوری پساب از غشا موردبررسی قرار گرفت. در فرایند دیگری، از روش انعقادسازی به‌عنوان مرحله قبل از فیلتراسیون غشایی به‌منظور پیش‌تصفیه

4Poly Aluminium Chloride (PAC)
5Diammonium phosphate
6Potassium metabisulfite
7Acrylamide
8Sintering

پساب استفاده‌شده و همانند فرایند قبلی COD پساب و شار عبوری پساب از غشا اندازه‌گیری شد. در این فرایند از سود برای افزایش PH و از PAC به‌عنوان منعقد کننده استفاده‌شده و بعد از انعقاد و ته‌نشینی ذرات سنگین (۱۵ دقیقه)، پساب پیش‌تصفیه‌شده با استفاده از پمپ به مخزن دیگر انتقال داده شد. در فرایند بعدی تعبیه‌شده، اثر ازن زنی قبل و بعد از انعقادسازی و نیز تأثیر مقدار ازن تزریق شده به پساب بر روی COD پساب بررسی شد. در این راستا ازن زنی با سه مقدار ۰/۴، ۰/۸ و ۱/۲ گرم بر لیتر انجام‌شده و مقدار مناسب ازن برای کاهش COD انتخاب شد. درنهایت، از دو روش انعقاد سازی و ازن زنی با مقدار مناسب به‌صورت ترکیبی به‌عنوان مراحل پیش‌تصفیه فیلتراسیون غشایی به‌منظور بهبود شار عبوری از غشا استفاده‌شده و کاهش COD پساب بررسی شد. لازم به ذکر است شار جریان خروجی از غشا برحسب لیتر بر سطح مربع ساعت (L.m-2.h-1) با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد [۱۷].

$$J = \frac{V}{A.\Delta t} \qquad (۱)$$

که در آن A سطح مؤثر غشا برحسب مترمربع، V حجم جریان عبور کرده برحسب لیتر و Δt نشان‌دهنده بازه زمانی برحسب ساعت می‌باشد.

روش اندازه‌گیری COD

اندازه‌گیری COD به روش کالری متری مطابق روش‌های استاندارد آزمایش آب و پساب صورت گرفت. طبق این روش، واکنشگرهای COD (سولفوریک اسید، پتاسیم دی‌کرومات و سولفات نقره) به ۲/۲ میلی‌لیتر از نمونه در یک ظرف مخصوص اضافه‌شده و برای هضم به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۱ درجه سانتی‌گراد در دستگاه ترموراکتور قرار گرفت. بعد از خنک شدن ظرف، جذب محلول در طول موج ۶۱۱ نانومتر توسط فتومتر خوانده‌شده و از روی منحنی کالیبراسیون، میزان COD تعیین گردید.

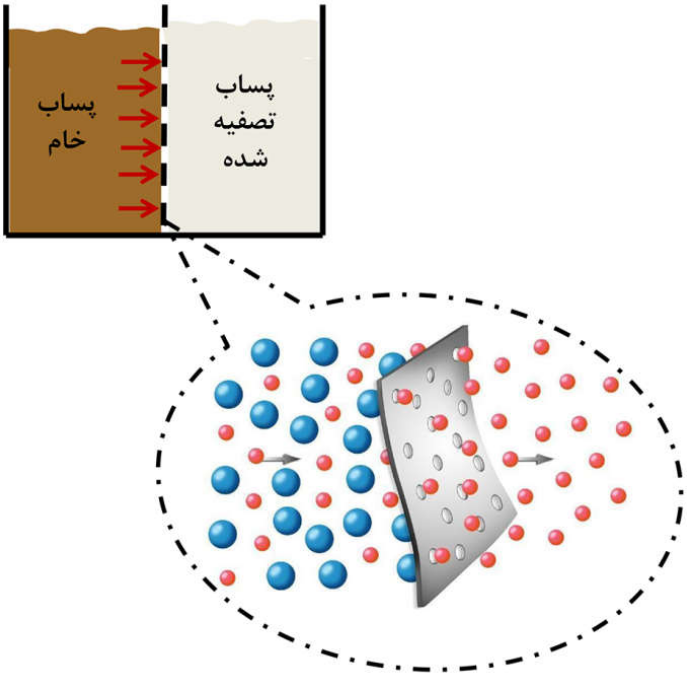
روش اندازه‌گیری رنگ

شدت رنگ یک نمونه پساب به‌وسیله جذب نور آن در طول موج با حداکثر جذب مشخص می‌شود و به‌وسیله اندازه‌گیری ضریب جذب با یک اسپکتروفتومتر تعیین می‌شود. به منظور اندازه‌گیری میزان رنگ پساب‌ها در هر مرحله از فرایند تصفیه، از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis-NIR. ساخت شرکت پویش تدبیر کرانه (PT-100) استفاده شد. در این راستا بعد از انتخاب حالت دستگاه به‌عنوان UV-Vis و کالیبراسیون آن، نمونه پساب موردنظر در سل نوری اسپکتروفتومتر ریخته شده و اندازه‌گیری انجام شد.

نتایج و بحث

فیلتراسیون غشایی

در این مرحله از فیلتراسیون غشایی برای تصفیه پساب کاغذسازی استفاده شد بدون آنکه پیش‌تصفیه خاصی روی پساب خام صورت گیرد. شکل ۱ شماتیک سیستم تصفیه تعبیه‌شده را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۱ ابتدا پساب خام در یک ظرف ریخته شده و سپس توسط غشا مورد تصفیه قرار می‌گیرد. به دلیل متخلخل بودن غشا، ذرات معلق و آلاینده‌ها پشت حفرات مانده و پساب تصفیه‌شده از سمت جریان عبور کرده خارج می‌شود. از شکل ۲ که شکل ظاهری پساب خام و پساب عبور کرده از فیلتراسیون غشایی را نشان می‌دهد، واضح است که فیلتراسیون غشایی توانسته ذرات معلق و آلودگی‌های پساب را به‌خوبی حذف کند، به طوری که اندازه‌گیری میزان رنگ پساب خام قبل و بعد از فیلتراسیون غشایی نشان از کاهش آن از ۷۰۰ میلی‌گرم در لیتر به ۱۰۵ میلی‌گرم در لیتر داشته است. علاوه بر این، مطابق شکل ۳ COD پساب با عبور از فیلتراسیون غشایی تا ۶۴ درصد کاهش‌یافته است. لازم به ذکر است، پساب خام تهیه شده حاوی ۳۵ درصد وزنی مواد جامد معلق بود که بعد از تصفیه نهایی با استفاده از فیلتراسیون غشایی این مقدار تقریباً به صفر رسید. چراکه فیلتراسیون غشایی از طریق حفرات بسیار ریز نانومتری، مانع از عبور ذرات معلق باقی مانده در داخل پساب شد.

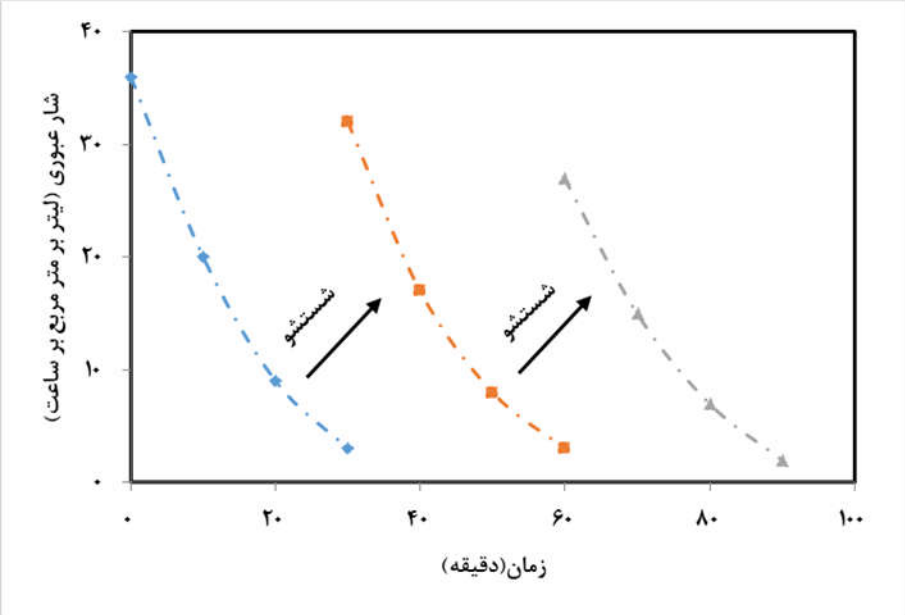


شکل ۱-شماتیک سیستم تصفیه فیلتراسیون غشایی

شکل ۲-نمونه پساب خام و پساب عبور کرده از فیلتراسیون غشایی

شکل ۳- CODپساب خام و پساب عبور کرده از فیلتراسیون غشایی

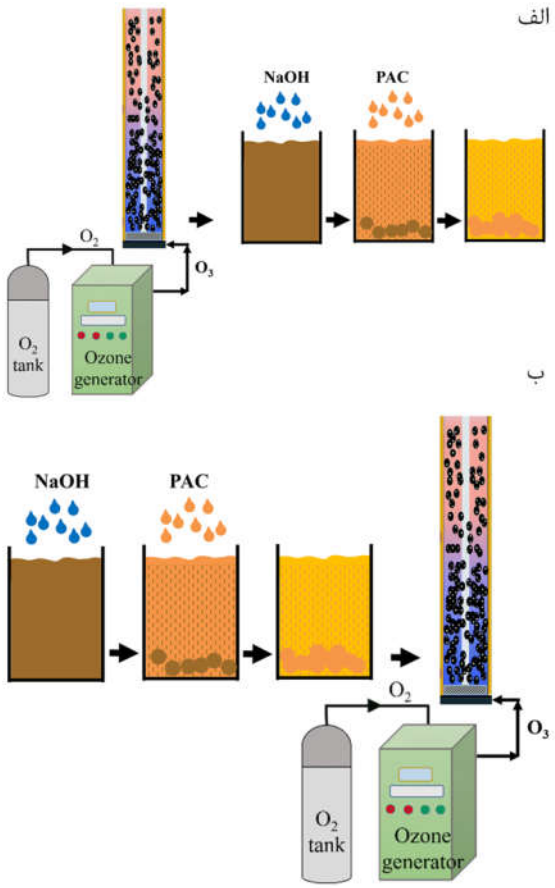
عبور دهی پساب از غشای سرامیکی مورد بررسی قرارگرفته و نتایج آن در شکل ۴ ارائه‌شده است. مشخص است که شار عبوری پساب از غشا Lmh ۳۶ بوده که باگذشت زمان، کاهش‌یافته است. این کاهش ممکن است به دلیل انباشت مواد معلق بر روی سطح حفرات غشا باشد. با توجه به اینکه پساب حاوی ذرات معلق و آلودگی‌های زیادی است و در این مرحله از پیش‌تصفیه استفاده‌نشده، مواد معلق بعداً توسط غشای سرامیکی حذف می‌شوند که این امر می‌تواند منجر به گرفتگی غشا گردد. برای حفظ شار عبوری و جلوگیری از افت شدید آن، از شستشوی مستقیم استفاده شد. به‌این‌ترتیب، در بازه‌های زمانی مشخص، سطح غشا با استفاده از کارواش به‌طور مستقیم شستشو شد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، عبور دهی غشا پس از شستشوی مستقیم به‌طور قابل‌توجهی افزایش‌یافته و تقریباً به مقدار اولیه خود بازگشته است. به‌عبارت‌دیگر، شستشوی مستقیم توانسته است ذرات معلق را به‌راحتی از سطح غشا جدا کند. این رفتار نشان می‌دهد که گرفتگی غشاها بیشتر از نوع سطحی بوده و نیازی به روش‌های شیمیایی برای احیای عملکرد غشا وجود ندارد. برگشت‌پذیری گرفتگی غشا تأثیر قابل‌توجهی در صنعتی شدن این فرایند دارد، زیرا در صورت بروز گرفتگی در مقیاس بزرگ، می‌توان به‌راحتی آن را مدیریت کرد.



شکل ۴- شار عبوری پساب از غشای سرامیکی و تأثیر فرایند شستشو بر آن

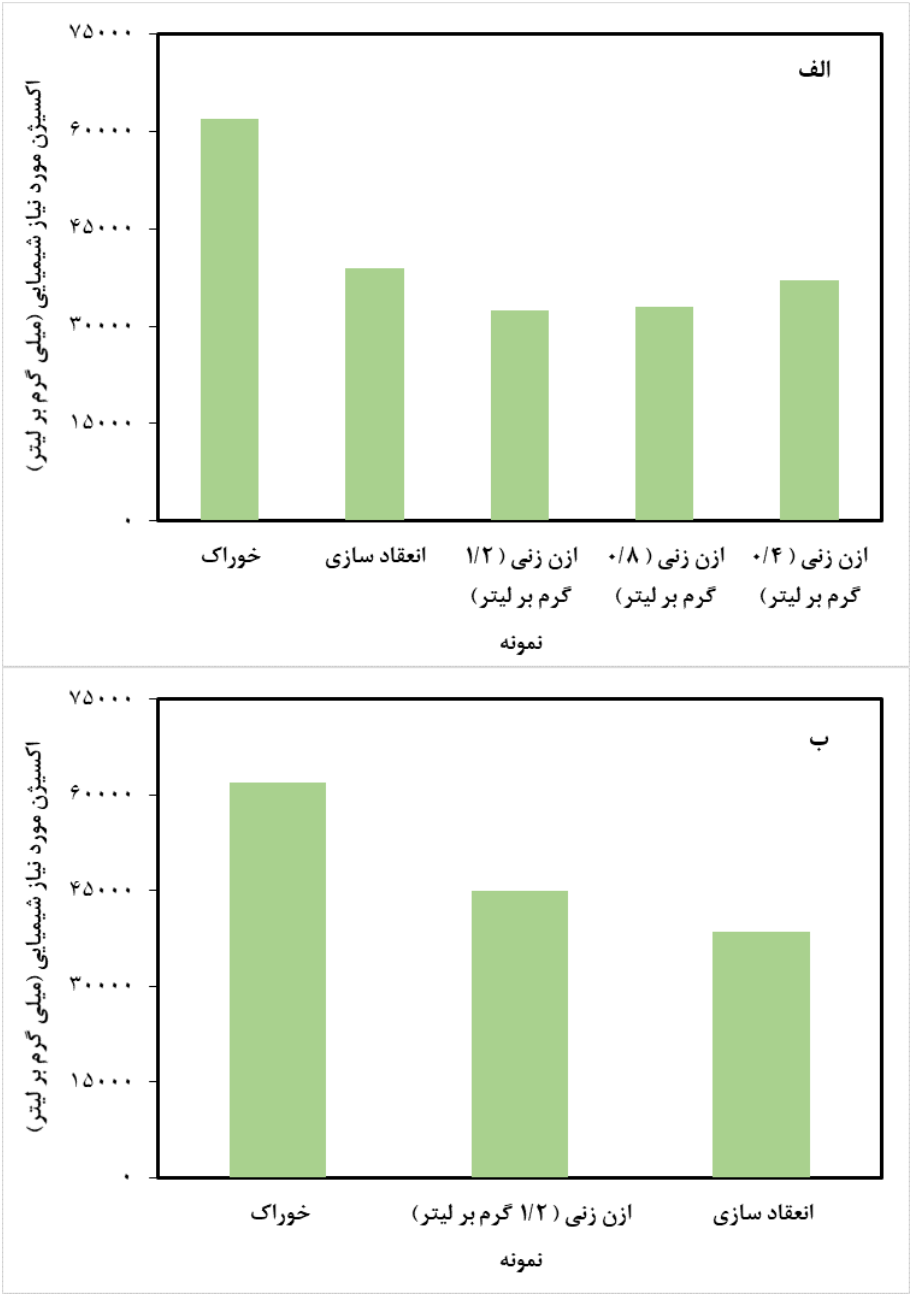
انعقادسازی- ازن زنی

در این مرحله اثر انعقاد سازی و ازن زنی بر روی پساب خام بررسی شد. در این راستا به‌منظور تعیین ترتیب این دو روش مطابق شکل ۵ دو حالت برای انجام فرایند تصفیه انتخاب شد. در حالت اول ابتدا با استفاده از سود و PAC انعقادسازی بر روی پساب انجام‌شده و سپس با گرم‌های مختلف ازن زنی بر روی پساب خروجی از مرحله انعقاد سازی صورت گرفت. در حالت دوم پساب خام ابتدا ازن زنی شده و سپس انعقادسازی روی آن انجام شد. شکل ۶ تصویر ظاهری پساب خروجی از حالت‌های تعبیه‌شده را نشان می‌دهد. از تصویر ظاهری نمونه پساب-های تصفیه‌شده کاملاً واضح است که پسابی که قبل از ازن زنی منعقدشده پاسخ خوبی به ازن زنی داده و مقدار ازن زنی ۱/۲ گرم بر لیتر از مقادیر دیگر ازن تزریقی بهتر بوده است. به عبارتی وقتی بخشی از ذرات موجود در پساب توسط ته‌نشینی حذف می‌شود ازن تزریق‌شده به‌خوبی می‌تواند رنگ‌زدایی کرده و ترکیبات پیچیده را تخریب کند. این در حالی است که ازن زنی قبل از ته-نشینی تنها تأثیر محدودی بر روی پساب داشته است به عبارتی در این حالت تأثیربخش زیادی از گاز ازن توسط حجم زیاد ذرات موجود در پساب خام خنثی‌شده و ازن زنی نتوانسته به‌خوبی عمل کند. اندازه‌گیری میزان رنگ پساب‌های تصفیه‌شده نیز نشان می‌دهد در حالتی که ازن زنی (۱/۲ گرم بر لیتر) قبل از فرایند انعقادسازی صورت گیرد میزان رنگ پساب تا ۳۱۰ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافته است. این در حالی است که میزان رنگ پساب با انجام ازن زنی بعد از فرایند انعقاد سازی، برای مقادیر ۱/۲، ۰/۸ و ۰/۴ گرم بر لیتر از تزریق ازن به ترتیب تا ۲۶۰، ۱۵۰ و ۹۵ میلی‌گرم در لیتر کاهش داشته است. شکل ۷ COD پساب‌های خروجی از مرحله‌های تعبیه‌شده را نشان می‌دهد. شکل ۷ الف نشان می‌دهد که با مرحله انعقادسازی COD حدود ۳۷ درصد کاهش‌یافته که با مرحله ازن زنی این کاهش بیشتر شده است (۴۸ درصد). علاوه بر این، مقایسه COD پساب‌های ازن زنی شده در این شکل نشان می‌دهد هرچقدر مقدار ازن تزریق‌شده بیشتر بوده COD نیز بیشتر کاهش‌یافته است. شکل ۷ ب نشان می‌دهد در حالتی که ازن زنی قبل از انعقادسازی بر روی پساب صورت گیرد COD پساب تنها ۲۷ درصد با ازن کاهش پیداکرده که این کاهش COD با انجام انعقاد-سازی در مرحله بعد به ۳۸ درصد رسیده است. ازاین‌رو، از نتایج مشخص است درصورتی‌که مرحله انعقادسازی قبل از مرحله ازن زنی قرار گیرد پساب موردنظر هم به‌خوبی رنگ‌زدایی شده و هم COD آن بیشتر کاهش خواهد یافت.



شکل ۵- شماتیک مراحل انجام روش ازن‌زنی و انعقادسازی

شکل ۶- نمونه پساب‌های خروجی از دو مرحله انعقادسازی و ازن زنی

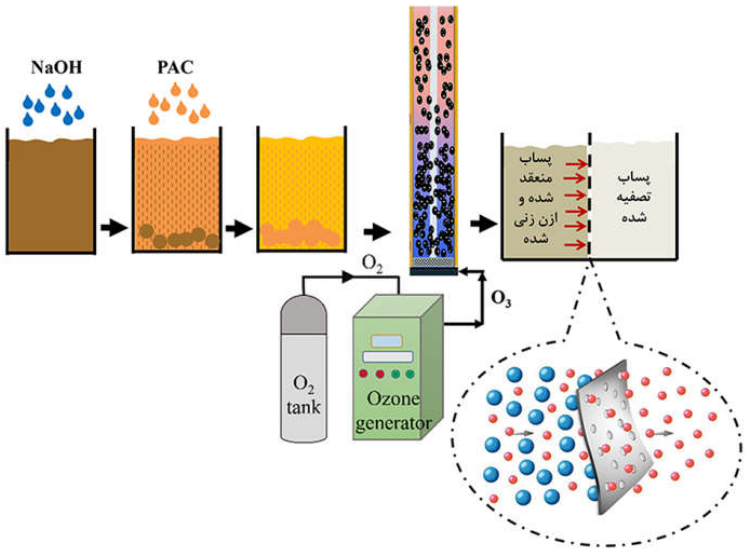


شکل ۷- COD پساب خروجی از مراحل ازن زنی و انعقادسازی

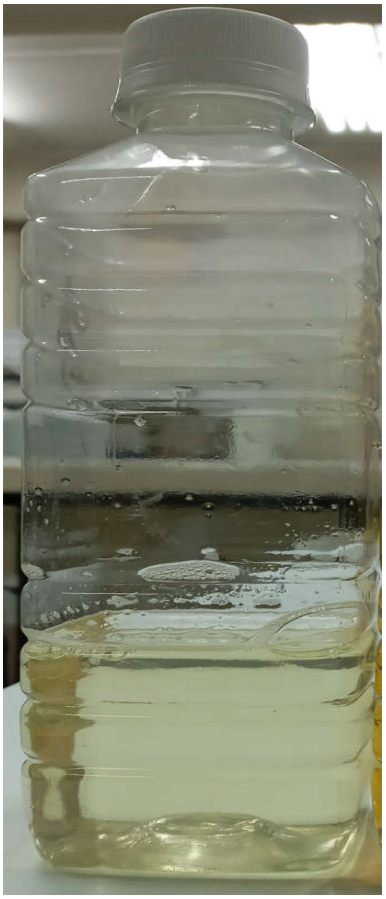
انعقادسازی- ازن زنی- فیلتراسیون غشایی

با توجه به مراحل تعبیه‌شده برای تصفیه پساب در بخش‌های قبلی، فرایند ترکیبی سه مرحله‌ای مطابق شکل ۸ برای تصفیه پساب کاغذسازی تعبیه شد. در این فرایند، پساب خام ابتدا توسط روش انعقاد سازی تصفیه اولیه شده و حجم زیادی از آلودگی‌ها توسط این مرحله حذف می‌شود. در ادامه پساب موردنظر با استفاده از فرایند ازن-زنی، رنگ‌زدایی شده و سپس توسط فیلتراسیون غشایی تصفیه نهایی روی آن انجام شد. کیفیت ظاهری پساب خروجی از مرحله فیلتراسیون غشایی در شکل ۹ نشان از شفاف بودن و عاری از ذرات معلق بودن آن دارد. اندازه-گیری میزان رنگ پساب خام قبل و بعد از فرایند تصفیه استفاده شده نیز نشان دهنده کاهش آن از ۷۰۰ میلی‌گرم در لیتر برای پساب خام به ۳۰ میلی‌گرم در لیتر بعد از عبور از سه مرحله بوده است. شکل ۱۰ COD پساب خروجی از هر یک از مراحل تصفیه‌شده را نشان می‌دهد.

واضح است که COD پساب خروجی از فیلتراسون غشایی نسبت به پساب خام افت شدیدی داشته (۶۸ درصد) که نشان از قابلیت زیاد فرایند ترکیبی تعبیه‌شده برای تصفیه پساب کاغذسازی می‌باشد.



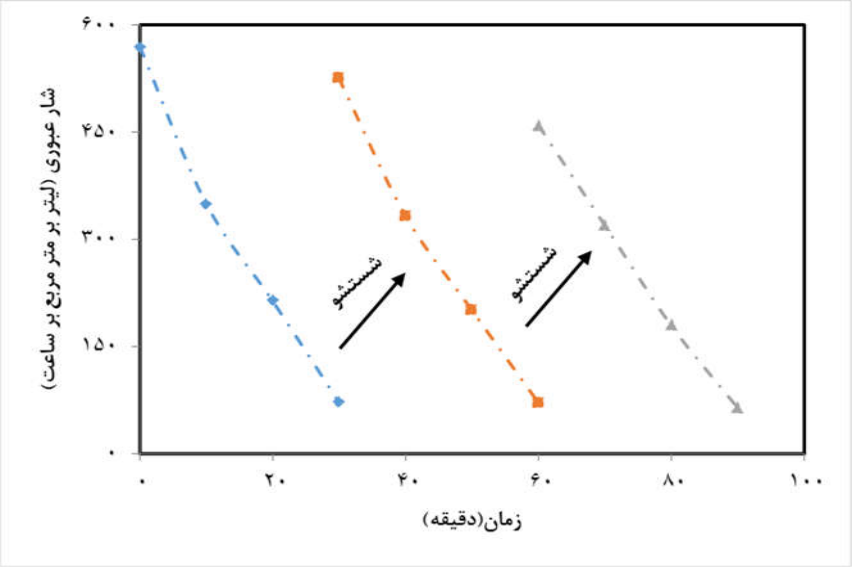
شکل ۸-شماتیک فرایند ترکیبی سه مرحله‌ای تصفیه پساب کاغذسازی



شکل ۹- نمونه خروجی از فرایند تصفیه ترکیبی سه مرحله‌ای

شکل ۱۰- COD های پساب خروجی از هر مرحله در فرایند ترکیبی انعقادسازی، ازن زنی و فیلتراسیون غشایی

شکل ۱۱ شار عبوری پساب از غشا را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است در ابتدا شار عبوری پساب ۵۷۰ Lmh می‌باشد که باگذشت زمان به‌تدریج کاهش‌یافته و با شستشوی سطحی به نزدیک مقدار اولیه خود رسیده است. نکته قابل‌توجه در این مرحله افزایش ۱۶ برابری شار عبوری از غشا (۵۷۰ Lmh) نسبت به حالتی است که پساب خام بدون پیش‌تصفیه از غشا عبور کرده است (۳۶ Lmh). این تغییر نشان‌دهنده توانمندی مرحله انعقاد سازی در حذف حجم زیادی از ذرات درشت و قابلیت مرحله ازن زنی در رنگ‌زدایی و تخریب ترکیبات پیچیده می‌باشد. در حالتی که از فیلتراسیون غشایی به‌تنهایی و نیز بدون پیش‌تصفیه برای تصفیه پساب خام استفاده می‌شود حجم زیادی از ترکیبات پیچیده و ذرات معلق با قرارگیری در دهانه حفرات غشایی مانعی برای عبور پساب تصفیه‌شده از این حفرات شده و شار عبوری از غشا را شدیداً کاهش می‌دهند. افزایش ۱۶ برابری شار عبوری پساب از غشا باعث کاهش مساحت غشای موردنیاز و اقتصادی بودن فرایند تصفیه می‌شود که تأییدی برای اهمیت وجود پیش‌تصفیه انعقادسازی- ازن زنی قبل از فیلتراسیون غشایی می‌باشد.



شکل ۱۱- شار عبوری پساب از غشای سرامیکی در فرایند سه مرحله‌ای و تأثیر فرایند شستشو بر آن

نتیجه‌گیری

در این پژوهش از فرایند سه مرحله‌ای انعقاد سازی- ازن زنی- فیلتراسیون غشایی برای تصفیه پساب کاغذسازی شرکت صنایع کاغذسازی سپید دماوند تبریز استفاده شد. در این راستا از دو مرحله اولیه انعقادسازی و ازن زنی به‌منظور پیش‌تصفیه پساب خام قبل از رسیدن پساب به مرحله فیلتراسیون غشایی استفاده شد. در این راستا ابتدا ترتیب مراحل انعقاد سازی و ازن زنی بررسی شد که نتایج نشان از تأثیر مناسب ازن‌زنی بعد از انعقادسازی بود. علاوه بر این نتایج نشان داد که با افزایش مقدار تزریق ازن، رنگ‌زدایی بهتر صورت گرفته و COD به‌خوبی کاهش خواهد یافت. تحلیل تأثیر هر یک از مراحل تصفیه نشان داد که هرکدام از این مراحل نقش اساسی در پاک‌سازی پساب ایفا کردند. به‌طوری‌که مرحله انعقادسازی به‌طور مؤثری حجم زیادی از آلودگی و ذرات معلق درشت را حذف کرد، مرحله ازن‌زنی در کاهش رنگ و تجزیه ترکیبات پیچیده مؤثر بود و مرحله فیلتراسیون غشایی به‌عنوان مرحله نهایی، نقش ویژه‌ای در حذف ذرات معلق بسیار ریز ایفا کرد. با به‌کارگیری مراحل انعقادسازی و ازن زنی به‌عنوان پیش‌تصفیه، شار عبوری از غشا نسبت به حالتی که از این دو مرحله استفاده نشده است ۱۶ برابر شد که نشان از اهمیت حضور دو مرحله انعقادسازی و ازن زنی قبل از فیلتراسیون غشایی به‌منظور تصفیه پساب کاغذسازی دارد. افزایش ۱۶ برابری شار عبوری معادل با کاهش ۱۶ برابری سطح غشایی موردنیاز در فرایند بوده و باعث اقتصادی شدن فرایند تصفیه می‌شود. نتایج حاصل از اندازه‌گیری COD پساب نشان داد که با هرکدام از سه مرحله تصفیه استفاده‌شده در کاهش COD نقش داشتند به طوری که COD پساب بعد از مرحله انعقادسازی، ازن زنی و فیلتراسیون غشایی به ترتیب ۳۷، ۴۸ و ۶۸ درصد نسبت به COD پساب خام کاهش داشت. علاوه بر این، میزان رنگ پساب نیز با استفاده از فرایند تصفیه استفاده شده کاهش ۹۵ درصدی داشت.

منابع

[1] Partovinia, A., Kashkouli, M., Ghorbannezhad, P., Nazerian, M., 2022. Performance of perlite as an adsorbent on the physical treatment of cellulose industry wastewater. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 13(3), PP.313-323. (In Persian).

[2] Ventura, J. R. S., Tulipan, J. U., Banawa, A., Umali, K. D. C., Villanueva, J. A. L., 2024. Advancements and challenges in decentralized wastewater treatment: A comprehensive review. Desalination Water Treatment, 320, PP.100830.

[3] Salehpour, A., Alizadeh, M., Ajalli, N., Azamat, J., 2024. Arsenic removal from aqueous solution using PWN-type zeolite membrane : A theoretical investigation. Journal of Molecular Liquids, 395, PP.123952.

[4] Abed, M. J., Khaleel, O. R., Fayyadh, M. M., 2020. Effect of aluminium sulphate Al2(SO4)3treatment on paper waste as a fine aggregate partial replacement in lightweight cement mortar. Mater Today Process, 42, PP.1152–9.

[5] Liu, Y., Guo, Y., Yin, Z., Yang, W., 2024. Insights into coagulation, softening and ozonation pre-treatments for reverse osmosis membrane fouling control in reclamation of textile secondary effluent. Journal of Water Process Engineering, 58, PP. 104764.

[6] Lu, Z., Bai, H., Liang, L., Chen, S., Yu, H., Quan, X., 2024. MgO-loaded tubular ceramic membrane with spatial nanoconfinement for enhanced catalytic ozonation in refractory wastewater treatment. Journal of Hazard Materials, 474, PP.134842.

[7] Mortazavi, B., Barikbin, B., Moussavi, G., 2010. Survey of Nano filtration Performance for Hexavalent Chromium Removal fromWater Containing Sulfate. Iranian Journal of Health and Environment, 3(3), PP.281-290. (In Persian).

[8] Abdolkarimi, M., Bayat, A., 2023. Investigating the Treatment of Paper Industry Effluent Using Ozonation Process. Journal of Water and Wastewater, 34(4), PP.123–36.

[9] Hemmatabadi, H., Behrooz, R, 2013. Investigation of Electro coagulation Process on TSS and COD Removal from Effluent of the Paper Recycling Mill Using Al Electrodes. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 3(2), PP.53-64. (In Persian).

[10] Birjandi, N., Yonesi, H., Bahramifar, N., hadavifar, M., 2014. Investigation of Coagulation and Clotting Process of Purge of Environmental Pollutants of Paper Mill's Wastewater. Journal of Environmental Science and Technology, 16(4), PP. 53-60.

[11] Song, D., Han, X., Li, J., Cheng, W., Liu, C., Wu, C., Qiu, J., Ma, J., Sun, Z., 2024. Migration of membrane fouling with minimal damage to cell integrity by catalytic ceramic membrane systems in low dosages of ozone during algae-laden water treatment. Chemical Engineering Journal, 500, PP. 156636.

[12] Zhou, J., Zhang, X., Wang, Y., larbot, A., Hu, X., 2010. Elaboration and characterization of tubular

macroporous ceramic support for membranes from kaolin and dolomite. Journal of Porous Materials, 17, PP.1–9.

[13] Chen, X., Ma, J., Chen, J., Wang, Z., 2023. Ceramic membrane filtration coupled with ozonation for water purification :Principles, applications and perspectives. Journal of Water Process Engineering, 55, PP.104127.

[14] Wei, D., Tao, Y., Zhang, Z., Liu, L., Zhang, X., 2016. Effect of in-situ ozonation on ceramic UF membrane fouling mitigation in algal-rich water treatment. Journal of Membrane Science, 498, PP.116–24.

[15] Aghdami, A., Elyasi Kojabad, M., 2024. Wastewater Treatment Hybrid Process Using Coagulation-Membrane Filtration for Industrial Purposes. Applied Chemistry Today, 19(72), PP.269-282. (In Persian).

[16] Ajiboye, T. O., Sawunyama, L., Ravele, M., Adeleke, A., Seheri, N., Onwudiwe, D., Mhlanga, S., 2023. Synthesis approaches to ceramic membranes, their composites, and application in the removal of tetracycline from water. Environmental Advanced, 12, PP.100371.

[17] Parsons, D. S., Jefferson, B., 2006. Introduction to potable water treatment processes. Wiley Online Library.