

مقایسه عملکرد بیوراکتور غشایی و انعقاد شیمیایی در حذف بار آلی پساب صنایع سلولزی

الهام موحد^{۱*}، محمدرضا مصدقی^۲، سروش عزیزی^۳، فرشید پژوم شریعتی^۴

۱- دانشجوی دکتری، مدیریت محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات تهران،

e.movahed86@yahoo.com

۲- دانش آموخته کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات تهران،

mreza.mosadeghi@gmail.com

۳- دانش آموخته کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران،

soroush_ry@yahoo.com

۴- دانش آموخته دکتری، مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات تهران، pfarshid@hotmail.com

چکیده

امروز پساب صنایع خمیر و کاغذ یکی از آلوده ترین پساب‌های صنعتی است. یکی روش های موثر و کم خطر تصفیه جایگزین، استفاده از غشا و بیوراکتور غشایی است. در این مطالعه، به مقایسه حذف COD پساب صنایع ساخت کاغذ کارتن با استفاده از بیوراکتور غشایی و انعقاد و لخته سازی پرداخته شده است. در تصفیه با روش انعقاد و لخته سازی، پس از بهینه سازی، در مقادیر بهینه $pH = 8$ ، غلظت آلوم 1000 میلی گرم بر لیتر و زمان تماس 30 دقیقه، میزان COD پساب تا $59/9$ درصد کاهش یافته است. در تصفیه پساب خام با استفاده از بیوراکتور غشایی با حجم 32 نیز در طی مدت زمان بهره برداری 12 روز، تا $93/7$ درصد حذف COD در زمان ماند هیدرولیکی و شار خروجی ثابت مشاهده شد. نتایج این مطالعه نشان دهنده آن است که پس از انجام فرآیند حذف توسط هر دو روش تصفیه، بیوراکتور غشایی نسبت به روش انعقاد شیمیایی در تصفیه پساب دارای کارایی بیشتر است.

واژه های کلیدی: بیوراکتور غشایی، انعقاد شیمیایی، تصفیه پساب، صنایع سلولزی

۱- مقدمه

رشد سریع جمعیت منجر به افزایش صنایع تامین کننده ی نیاز های بشر می شود که این پدیده باعث استفاده ی بیش از حد از منابع طبیعی و آلودگی آب و هوا شده است. یکی از این صنایع آلاینده منابع آبی صنایع سلولزی و به ویژه خمیر و کاغذ است. این صنعت به دلیل نیاز به آب فراوان در فرآیندهای شیمیایی، به طور متوسط به ازای هر تن کاغذ تولید شده 60 متر مکعب آب شیرین مصرف می کند (Thompson et al., 2001). پساب به دست آمده از تولید خمیر و کاغذ به دلیل میزان بالایی از محتوای بار آلی، کل جامدات معلق (TSS)، رنگ و کدورت به سختی قابل تصفیه است. برای تصفیه و حذف مواد آلی این پساب روش های مختلف بیولوژیکی و شیمیایی مختلفی وجود دارد. یکی از روش های تصفیه شیمیایی متداول، ساده و ارزان فرآیند انعقاد و لخته سازی است که در میان عوامل موثر در این فرآیند می توان به pH ، غلظت منعقد کننده و کمک منعقد کننده و زمان اختلاط اشاره کرد (Ahmad et al., 2005; Domínguez et al., 2005). از جمله فرآیند های متداول تصفیه بیولوژیکی می توان به فرآیند لجن فعال اشاره نمود که این روش نیز به دو

نوع هوازی و بی هوازی تقسیم می گردد (Mosaddeghi et al., 2018). امروزه توانایی بازیافت آب از پساب خروجی تصفیه خانه های فاضلاب شهری و صنعتی به دلیل امکان دسترسی به یک منبع مناسب برای مصارف گوناگون از جمله کشاورزی و صنعت را فراهم می کند. این توانایی برای استفاده آب تصفیه شده و بازیافت شده در مصارف خانگی نیز قابل تصور و اجراست. یکی روش های موثر برای تصفیه پساب های صنعتی و خانگی، استفاده از غشا و بیوراکتور غشایی است (حسین زاده و همکاران، ۱۳۹۵). بیوراکتور غشایی ترکیبی از جداسازی به کمک غشا و تجزیه بیوشیمیایی آلودگی موجود در پساب با توانایی تصفیه موثر و غیر خطرناک است (Jo et al., 2016; De Luca et al., 2013).

تاکنون مطالعاتی برای تاثیر و بازدهی بیوراکتورهای غشایی هم به صورت منفرد و هم همراه با روش های تصفیه فیزیکی - شیمیایی برای تصفیه پساب انجام گرفته است. کو و همکاران پژوهشی بر روی حذف COD از پساب کاغذسازی با استفاده از یک بیوراکتور غشایی هوازی ترموفیلیک در ترکیب با اکسیداسیون الکتروشیمیایی انجام دادند. طبق یافته های آنان بیوراکتور غشایی به عنوان پیش تصفیه توانست در زمان ماند هیدرولیکی ۱/۱ روز ۸۸/۶ تا ۹۲/۳٪ از COD پساب را کاهش دهد. پس از تصفیه اولیه به وسیله بیوراکتور، تصفیه با روش اکسیداسیون الکتروشیمیایی توانست تا ۹۸٪ حذف COD را بهبود ببخشد (Qu et al., 2012). بررسی استفاده از بیوراکتور غشایی به عنوان پیش تصفیه همراه با اسمز معکوس برای تصفیه پساب صنعتی نیز توسط حسین زاده و همکاران مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این مطالعه نشان داد می توان با استفاده از بیوراکتور غشایی تا ۷۵٪ از COD و ۹۸٪ از TSS را از پساب صنعتی حذف نمود (حسین زاده و همکاران، ۱۳۹۵).

در این مطالعه به مقایسه استفاده و کارایی بیوراکتور غشایی و روش انعقاد و لخته سازی با استفاده از منعقدکننده ی آلوم برای حذف COD از پساب صنایع کارتن سازی پرداخته شده است.

۲- مواد و روش ها

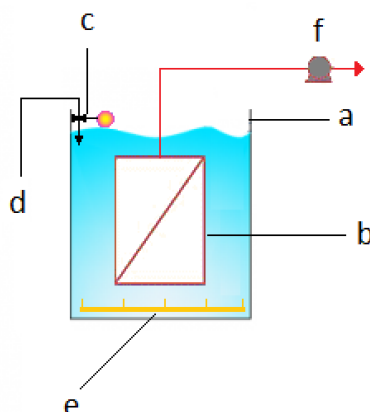
پساب مورد نیاز جهت مطالعه از صنایع بسته بندی پک واقع در شهر تهران تهیه شد. پساب این کارخانه به دلیل حجم بالای پساب تولید شده و کف زیاد آن مورد توجه است. پس از نمونه برداری از پساب و انتقال نمونه ها به آزمایشگاه، سنجش پارامترهای pH با استفاده از pH متر Lovibond pH110، کدورت با استفاده از اسپکتوفتومتر DR2000 در طول موج ۴۵۰ نانومتر و TSS در پساب طبق روش B 2540 استاندارد متد انجام گرفت (APHA., 2005). سنجش میزان COD با استفاده از اسپکتوفتومتر DR5000 انجام گرفت. مشخصات پساب خام در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- مشخصات پساب خام کارخانه کارتن سازی پک

پارامتر	مقدار
TSS (mg/L)	۴۱۰۰
کدورت (FTU)	۲۸۴۰
COD (mg/L)	۲۴۰۰
pH	۷

برای تصفیه فیزیکی - شیمیایی از فرآیند انعقاد بر روی ۲۰۰ میل لیتر پساب در دستگاه جارتست (Phipps and bird) استفاده شد. از منعقدکننده آلوم با غلظت ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر در زمان تماس ۱۰ تا ۴۰ دقیقه و pH ۴ تا ۸ استفاده گردید. پس از پایان فرآیند انعقاد شیمیایی، مدت زمان برای ته نشینی ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

به منظور ساخت پایلوت بیوراکتور غشایی مطابق با پژوهش حسین زاده و همکاران از پلکسی گلس با حجم مفید ۳۲ لیتر با ابعاد $30 \times 30 \times 35$ سانتی متر استفاده گردید. برای کنترل سطح از یک شناور، مکش از غشا از پمپ پرستالتیک و یک پمپ هوا به منظور هوادهی در بیوراکتور بهره برده شد. در طی زمان ۳۰ روزه برای انجام آزمایشات زمان ماند هیدرولیکی (HRT) (و شار خروجی ثابت در نظر گرفته شد. میزان تغییرات COD در طی مدت بهره برداری ۵ بار گزارش گردید (حسین زاده و همکاران، ۱۳۹۵). نمای شماتیک پایلوت در شکل ۱ ارائه شده است.



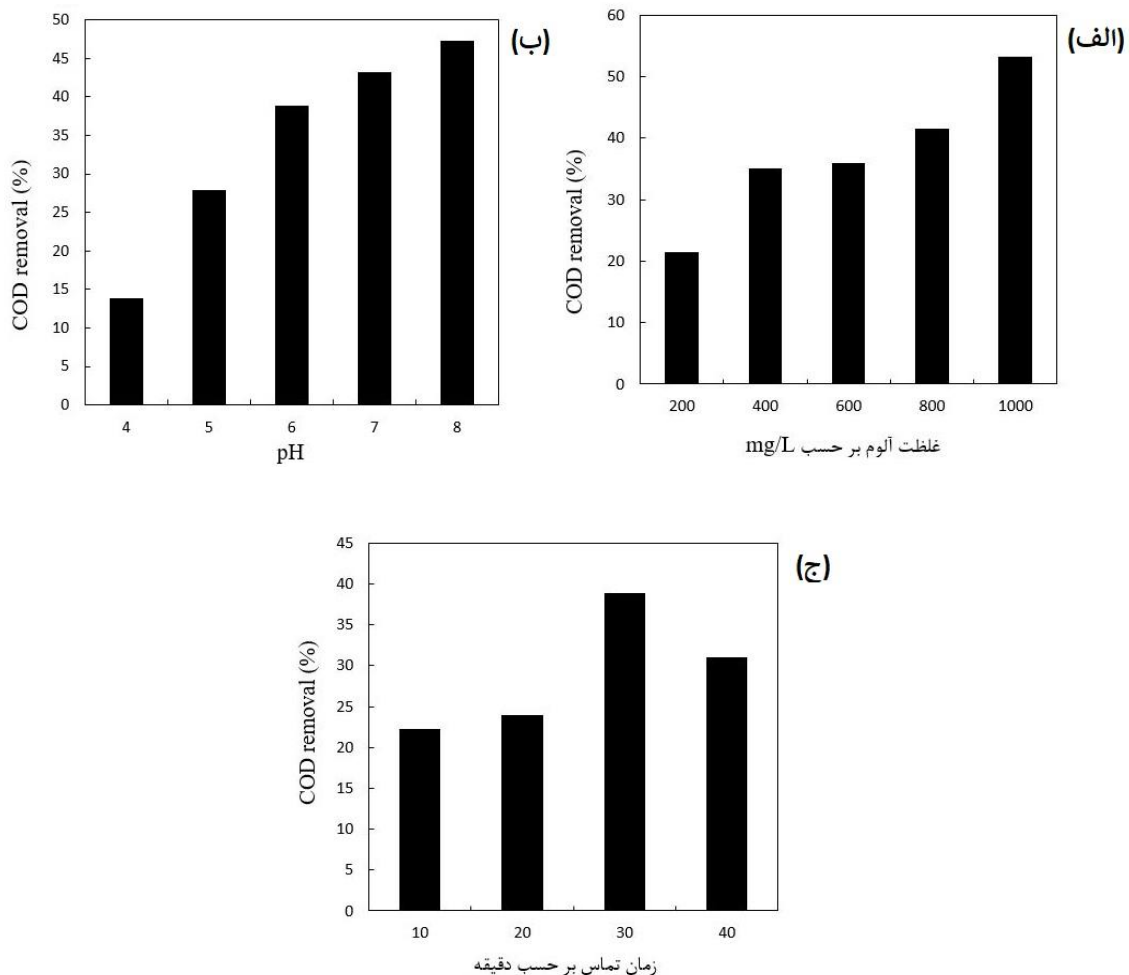
شکل ۱- نمای شماتیک از پایلوت بیوراکتور غشایی (MBR) - (a) خروجی سرریز بیوراکتور؛ (b) غشای صفحه ای تخت؛ (c) شناور؛ (d) ورودی پساب؛ (e) هوادهی بیوراکتور غشایی؛ (f) پمپ پرستالتیک جهت مکش از غشا.

۳- تحلیل نتایج

مطابق شکل ۲ (الف) با افزایش غلظت آلوم از ۲۰۰ میلی گرم تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر، میزان حذف COD پساب افزایش یافت و بیشترین حذف COD در غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر آلوم بدست آمد. این یافته می تواند در اثر مقدار بالای مواد آلی موجود در پساب و واکنش آن ها با مقدار بالای منعقدکننده باشد در حضور غلظت بالای آلوم، آلاینده های معلق و موجود در پساب اکسید، منعقد و لخته می شوند. تشکیل لخته های فشرده و تراکم بیشتر لجن تشکیل شده اثر بالایی در جداسازی پساب تصفیه شده از لجن ته نشین شده دارد (Wang et al., 2007). در شکل ۲ (ب) میزان حذف COD در $pH=8$ به بالاترین مقدار خود رسیده است. در pH های کمتر از ۶ میزان هیدروکسید آلومینیوم تشکیل شده کاهش و حلالیت لجن تشکیل شده افزایش می یابد. در نتیجه میزان حذف COD در pH های اسیدی و پایین تر از ۶ افت می کند. در pH های ۶ تا ۸ با افزایش pH در غلظت بهینه آلوم، بار سطحی ذرات آلاینده خنثی شده و انحلال پذیری لجن کاهش می یابد. با بی ثباتی ذرات آلاینده و به دام افتادن آنها توسط منعقدکننده آلوم، میزان حذف COD و لجن ته نشین شده در پایان فرآیند افزایش می یابد (Mosaddeghi et al., 2018; Birjandi et al., 2016). همچنین در pH بهینه برابر با ۸ هیدرولیز نمک آلومینیوم باعث تشکیل واحدهای مونومری و پلیمری باردار می گردد که به جذب مواد آلاینده کلوئیدی کمک می کند (Zhao et al., 2009; Patel and Vashi, 2012).

مطابق شکل ۲ (ج) نشان دهنده ی اثر زمان های تماس ۱۰ تا ۴۰ دقیقه بر میزان حذف COD در مقادیر بهینه غلظت آلوم و pH می باشد. در زمان تماس ۳۰ دقیقه بالاترین میزان حذف COD به دست آمد. در زمان تماس ۱۰ دقیقه آلوم به دلیل عدم زمان کافی برای انحلال و واکنش با آلاینده های داخل پساب، حذف COD در کمترین مقدار است. با افزایش زمان تماس، جذب ذرات آلاینده بر روی سایت های خالی منعقدکننده صورت می گیرد. در نتیجه ته نشینی

ذرات لخته شده با سرعت بیشتری انجام می پذیرد. پس از زمان تماس بهینه، با پر شدن سایت های خالی به تدریج راندمان حذف COD کاهش می یابد و با بیشتر شدن زمان تماس لخته های تشکیل شده دوباره در پساب پراکنده و بی ثبات می شوند (Subramonian et al., 2015; Duan et al., 2010; Zhang et al., 2013).

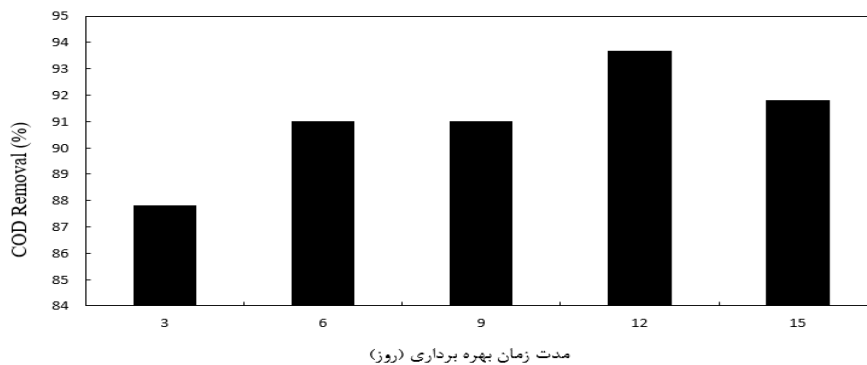


شکل ۲- میزان حذف COD پساب کارتن سازی در (الف): غلظت های ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر آلودگی، (ب): pH های ۴ تا ۸، (ج): زمان تماس ۱۰ تا ۴۰ دقیقه.

در شرایط بهینه استفاده از روش انعقاد و لخته سازی در پساب ورودی در شرایط pH برابر با ۸ و زمان تماس ۳۰ دقیقه با استفاده از منعقدکننده آلودگی با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر میزان حذف COD ۵۹/۹ درصد به دست آمد. عدم توانایی حذف مناسب COD از پساب صنایع کاغذسازی را می توان به دلیل وجود مواد زیستی طبیعی مانند الیاف، چربی ها، تانن و لیگنین در پساب این صنعت دانست که مقاومت آلودگی های این پساب را نسبت به تجزیه شیمیایی را افزایش می دهد (Wong et al., 2010).

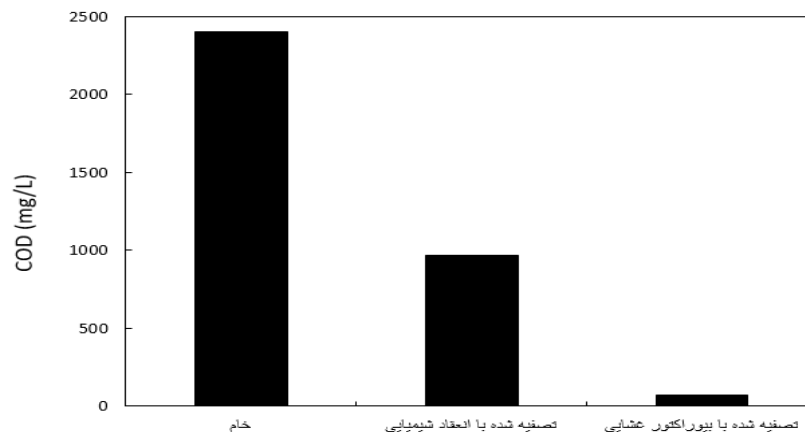
در تصفیه پساب با استفاده از بیوراکتور غشایی به علت کارایی بالای بیوراکتور غشایی، پساب تصفیه شده کاملاً شفاف و کدورت ناچیز بدست آمد. از جمله پارامترهای موثر بر عملکرد بیوراکتورهای غشایی، تخلیه مازاد لجن برای ثابت

نگه داشتن سن آن و کیفیت متغیر پساب ورودی به آن است. شکل ۳ نمایانگر میزان COD در پساب خام و تصفیه شده با بیوراکتور غشایی در پانزده روز می باشد. بیشترین حذف COD در دوازدهمین روز از دوره ی بهره برداری (حذف COD ۹۳/۷ درصد) از بیوراکتور غشایی بدست آمد و پس از آن حذف COD رو به کاهش گذاشت. افزایش راندمان حذف پساب در بیوراکتور در روز های ابتدایی آزمایش را می توان به دلیل نیاز به تطابق میکروارگانیسم ها با محیط و بهبود شرایط بیولوژیکی با گذشت زمان دانست. از سویی دیگر کاهش راندمان حذف COD ناشی از گرفتگی غشا و تغییرات در غلظت ترکیبات مقاوم در برابر تخریب شیمیایی و بیولوژیکی در پساب کاغذسازی می باشد. به طور کلی حذف بالای مواد آلی موجود در پساب ناشی از فیلتراسیون آلاینده ها توسط غشاست. (فاضلی و همکاران، ۱۳۸۹؛ حسین زاده و همکاران، ۱۳۹۵).



شکل ۳- میزان حذف COD پساب کارتن سازی با استفاده از بیوراکتور غشایی

در شکل ۴ نتایج حاصل از سنجش COD پساب تصفیه شده در فرآیند انعقاد شیمیایی و انجام تصفیه با بیوراکتور غشایی ارائه شده است، شکل ۴ مقایسه روش تصفیه با انعقاد شیمیایی مقدار COD پساب خام کارتن سازی از ۲۴۰۰ میلی گرم بر لیتر به ۹۷۲ میلی گرم بر لیتر کاهش پیدا کرد. درحالی که این مقدار در تصفیه بیوراکتور غشایی به ۱۵۱/۲ میلی گرم بر لیتر کاهش پیدا کرد. شکل ۴ نشانگر راندمان بالاتر روش بیوراکتور غشایی نسبت به فرآیند انعقاد شیمیایی در حذف COD پساب کارتن سازی را بیان می کند.



شکل ۴- میزان COD پساب خام و پس از تصفیه با روش انعقاد شیمیایی و بیوراکتور غشایی

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه مقایسه عملکرد دو روش تصفیه پساب صنایع کارتن سازی با استفاده از بیوراکتور غشایی و انعقاد شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. طبق یافته های کنونی استفاده از مقادیر بهینه غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر منعقدکننده ی آلوم، pH=۸ و زمان تماس ۳۰ دقیقه، بالاترین میزان کاهش COD به میزان ۵۹/۹ درصد را منجر شد. با استفاده از بیوراکتور غشایی با ورود پساب خام به سامانه، میزان حذف COD ۹۳/۷ درصد پس از ۱۲ روز عملیاتی به دست آمد. در روش انعقاد و لخته سازی به دلیل وجود مواد زیستی در پساب این صنعت خمیر و کاغذ، مقاومت آلودگی های این پساب را نسبت به تجزیه شیمیایی بیشتر می شود و در نتیجه تجزیه زیستی می تواند به عنوان جایگزین آن برای از بین بردن این بخشی از این مواد زیستی کار آمد باشد. در بیوراکتور غشایی مورد آزمایش راندمان حذف COD تا روز دوازدهم روند افزایشی داشت و پس از آن به دلیل عواملی مانند گرفتگی غشاء افت راندمان حذف مشاهده گردید. نتایج این مطالعه نشان دهنده ی آن است که در پس از انجام فرآیند حذف توسط هر دو روش تصفیه، بیوراکتور غشایی نسبت به روش انعقاد شیمیایی در تصفیه پساب دارای کارایی بیشتر می باشد.

پی نوشتها

1. Hydraulic Retention Time

مراجع

فاضلی، سمیه، امین، محمد مهدی، حسنی، امیر حسام، ترابیان، علی، (۱۳۸۹)، "بررسی کارایی بیوراکتور غشایی از نوع صفحه ای در تصفیه بیولوژیکی فاضلاب شهری تصفیه خانه جنوب اصفهان در مقیاس پایلوت". *مجله تحقیقات نظام سلامت*، سال ششم، ۹۴۵-۹۵۱.

حسین زاده، م، نبی بیدهندی، غلامرضا، ترابیان، علی، علیمزادی، محمد سیروان، و نایب، حسین، (۱۳۹۵)، "مطالعه پایلوتی برای بررسی کارایی بیوراکتور غشایی در تصفیه پیشرفته پساب صنعتی برای پیش تصفیه اسمز معکوس"، *محیط شناسی*، ۴۲(۲)، ۳۸۷-۳۹۶.

Ahmad, A.L. Ismail, S. Bhatia, S. (2005), "Optimization of coagulation-flocculation process for palm oil mill effluent using response surface methodology", *Environmental Science & Technology*, 39 (8), 2828-2834.

Birjandi, N., Younesi, H., & Bahramifar, N. (2016). "Treatment of wastewater effluents from paper-recycling plants by coagulation process and optimization of treatment conditions with response surface methodology", *Applied Water Science*, 6(4), 339-348.

De Luca, G., Sacchetti, R., Leoni, E., & Zanetti, F. (2013), "Removal of indicator bacteriophages from municipal wastewater by a full-scale membrane bioreactor and a conventional activated sludge process: Implications to water reuse", *Bioresource technology*, 129, 526-531.

Domínguez, J. R. Beltrán de Heredia, J. González, T. and Sanchez-Lavado, F. (2005), "Evaluation of ferric chloride as a coagulant for cork processing wastewaters. Influence of the operating conditions on the

removal of organic matter and settleability parameters", *Industrial & engineering chemistry research*, 44(17), 6539-6548.

Duan, X., Liu, T., Duan, W., & Hu, H. (2010, June). "Adsorption and coagulation tertiary treatment of pulp & paper mills wastewater", In *Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE), 2010 4th International Conference on* (pp. 1-4).

Federation, W. E., and American Public Health Association. (2005), "Standard methods for the examination of water and wastewater", *American Public Health Association (APHA)*: Washington, DC, USA.

Jo, S. J., Kwon, H., Jeong, S. Y., Lee, C. H., and Kim, T. G. (2016), "Comparison of microbial communities of activated sludge and membrane biofilm in 10 full-scale membrane bioreactors", *Water research*, 101, 214-225.

Mosaddeghi, M. R., Pajoum Shariati, F., Vaziri Yazdi, S. A., and Nabi Bidhendi, G. (2018), "Application of response surface methodology (RSM) for optimizing coagulation process of paper recycling wastewater using *Ocimum basilicum*", *Environmental technology*, 1-9.

Qu, X., Gao, W. J., Han, M. N., Chen, A., and Liao, B. Q. (2012), "Integrated thermophilic submerged aerobic membrane bioreactor and electrochemical oxidation for pulp and paper effluent treatment—towards system closure", *Bioresource technology*, 116, 1-8.

Patel, H., and Vashi, R. T. (2012), "Removal of Congo Red dye from its aqueous solution using natural coagulants", *Journal of Saudi Chemical Society*, 16(2), 131-136.

Subramonian, W., Wu, T. Y., & Chai, S. P. (2015). "An application of response surface methodology for optimizing coagulation process of raw industrial effluent using *Cassia obtusifolia* seed gum together with alum", *Industrial Crops and Products*, 70, 107-115.

Thompson, G. Swain, J. Kay, M. Forster, C.F. (2001), "The treatment of pulp and paper mill effluent: a review", *Bioresource technology*, 77, 275–286

Wang, J. P., Chen, Y. Z., Ge, X. W., & Yu, H. Q. (2007). "Optimization of coagulation–flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1-3), 204-210.

Wong, S. S., Najafpour, G. D., Teng, T. T., Zuhairi, A., and Zinatizadeh, A. (2010), "Treatment of pulp and paper mill wastewater with cationic and anionic polyelectrolytes", *Iranica Journal of Energy & Environment*, 1(2), 106-115.

Zhang, Z., Dan, L., Dandan, H., Duo, L., Xiaojing, R., Cheng, Y., & Zhaokun, L. (2013). "Effects of slow-mixing on the coagulation performance of polyaluminum chloride (PACI)", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21(3), 318-323.

Zhao, H., Liu, H., and Qu, J. (2009), "Effect of pH on the aluminum salts hydrolysis during coagulation process: Formation and decomposition of polymeric aluminum species", *Journal of Colloid and Interface Science*, 330(1), 105-112.

Comparison of membrane bioreactor (MBR) and chemical coagulation in organic load removal from cellulosic industries wastewater.

Elham Movahed*,Mohamad Mosadeghi,Soroush Azizi,Farshid Pajoum shariati

In this study, COD removal of carton paper manufacturing industry using membrane bioreactor and coagulation and flocculation is compared. COD removal of wastewater in treatment with coagulation and flocculation reduced till 59 percent and with membrane bioreactor reduced till 97 percent.

Key words: membrane bioreactor,chemical coagulation,wastewater treatment,cellulose industries