

The Evaluation of the Performance of Polymeric Coagulants and Flocculants on The Characteristics of Paper Mill Effluent

Alireza Seify

PhD student , department of civil engineering,
Roudehen Branch, Islamic Azad University,
Roudehen, Iran.

Hassan Ahmadi

* Assistant Professor and Scientific Member,
Department of civil engineering, Roudehen
Branch, Islamic Azad University, Roudehen,
Iran.(Corresponding Author):
ha.ahmadi56@yahoo.com

Majid Peyravi

Associate Professor, Chemical Engineering
Department, Babol Noshirvani University
of Technology, Shariati Ave., Babol, Iran.

Mehri Esfahanian

Department of Chemical Engineering,
Qaemshahr Branch, Islamic Azad University,
Qaemshahr, Iran

Received: 2021/09/15

Accepted: 2021/12/11

Document Type: Research article

ABSTRACT

Background and Aim: Due to the high pollutant load of paper mill effluent and in order to decrease contaminants, effluent should be treated before being discharged into the environment.

Materials and methods: After collecting the samples of paper mill effluent in Babol city, the high levels of COD and TSS were found. Therefore, the polymeric coagulants, such as iron sulfate, ferric chloride, polyaluminum chloride, and alum were employed, as well as the anionic and cationic polyacrylamide flocculants.

Results: Ferrous sulfate, ferric chloride, aluminum polychloride, and alum at their optimum pH removed 12%, 13.5%, 15%, and 23% of the effluent COD, respectively; as well as 45.5%, 47%, 49%, and 52% of TSS. Then, by examining the coagulants concentration effect, alum with an optimal concentration of 1 g/l removed 23.7% COD and 56.4% TSS. Moreover, the effects of anionic and cationic polymeric coagulants were studied. Considering the results, using an anionic coagulant at a concentration of 0.004 g/l in the combination with the optimal amount of alum resulted in eliminating 48.6 % COD and 69.6 % TSS.

Conclusion: Based on the results, the coagulation and sedimentation methods can be utilized to treat the effluent of paper mills. Furthermore, using an alum coagulant and an anionic coagulant simultaneously improves the efficiency of the coagulation and flocculation processes to remove the pollutants from paper mill effluent.

Keywords: Chemical treatment, Coagulation and flocculation, Pulp and paper industry, Polymeric materials, COD, TSS.

► **Citation:** Seify A, Peyravi M, Ahmadi H, Esfahanian M. The Evaluation of the Performance of Polymeric Coagulants and Flocculants on the Characteristics of Paper Mill Effluent. *Journal of Research in Environmental Health*. Winter 2022; 7(4): 343-353.

بررسی تأثیر مواد منعقدکننده و لخته‌ساز پلیمری بر کیفیت پساب کارخانه کاغذسازی (تأثیر منعقدکننده پلیمری بر کیفیت پساب)

چکیده

زمینه و هدف: با توجه به بالا بودن بار آلاینده‌گی پساب تولید شده از کارخانه‌های کاغذ و به منظور جلوگیری از آسیب به محیط زیست پیرامون، پساب حاصل پیش از ورود به محیط‌زیست نیازمند تصفیه می‌باشد. مطالعه حاضر با هدف بررسی تأثیر استفاده از مواد منعقدکننده و لخته‌ساز پلیمری بر کیفیت پساب کارخانه کاغذسازی انجام شد.

مواد و روش‌ها: بعد از نمونه‌گیری از پساب کارخانه چوب و کاغذ در شهرستان بابل و بررسی خواص کمی و کیفی آن، مقادیر بالایی از میزان اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) و کل جامدات معلق (TSS) در آن شناسایی شد. در نتیجه، فرآیند انعقاد و لخته‌سازی با استفاده از مواد منعقدکننده پلیمری مانند سولفات آهن، کلروفریک، پلی‌آلومینیوم کلراید و آلوم و مواد لخته‌ساز و کمک منعقدکننده مانند پلی‌آکریل‌آمید آنیونی و کاتیونی برای حذف مقادیر COD و TSS مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: سولفات آهن، کلروفریک، پلی‌آلومینیوم کلراید و آلوم در pH بهینه خود به‌ترتیب منجر به حذف ۱۲٪، ۱۳٪، ۱۵٪ و ۲۳٪ از COD پساب و همچنین ۴۷٪، ۴۵٪، ۴۹٪ و ۵۲٪ از TSS شدند. سپس با بررسی تأثیر غلظت مواد منعقدکننده، آلوم با غلظت بهینه ۱ گرم بر لیتر موجب حذف ۲۳٪ از COD و ۵۶٪ از TSS شد. همچنین تأثیر استفاده از کمک منعقدکننده‌های پلیمری آنیونی و کاتیونی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج حاصل، کمک منعقدکننده آنیونی با غلظت ۰/۰۰۴ گرم بر لیتر به‌همراه غلظت بهینه آلوم سبب حذف ۴۸٪ از COD و ۶۹٪ از TSS شد.

نتیجه‌گیری: می‌توان از فرآیند انعقاد و ته‌نشینی به‌منظور تصفیه پساب کارخانه کاغذسازی استفاده کرد. همچنین استفاده از ماده منعقدکننده آلوم و کمک منعقدکننده آنیونی به‌صورت همزمان سبب افزایش بازدهی فرآیند انعقاد و لخته‌سازی در حذف آلاینده‌های موجود در پساب کارخانه کاغذسازی می‌شود.

کلید واژه‌ها: انعقاد و لخته‌سازی، تصفیه شیمیایی، کارخانه کاغذسازی، مواد پلیمری، COD، TSS

علیرضا سیفی

دانشجوی دکتری، گروه مهندسی عمران، واحد رودهن، دانشگاه آزاد اسلامی، رودهن، ایران.

حسن احمدی

* استادیار، گروه مهندسی عمران، واحد رودهن، دانشگاه آزاد اسلامی، رودهن، ایران. (نویسنده مسئول):
پست الکترونیک:

ha.ahmadi56@yahoo.com

مجید پیروی

دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، مازندران، ایران.

مهری اصفهانیان

گروه مهندسی شیمی، واحد قائمشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائمشهر، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۶/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۲۰

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

◀ **استناد:** سیفی ع، احمدی ح، پیروی م، اصفهانیان م. بررسی تأثیر مواد منعقدکننده و لخته‌ساز پلیمری بر کیفیت پساب کارخانه کاغذسازی (تأثیر منعقدکننده پلیمری بر کیفیت پساب). *فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط*. زمستان ۱۴۰۰؛ ۷(۴): ۳۴۳-۳۵۳.

افزایش سریع جمعیت، تقاضای رو به رشد تأسیسات برای رفع نیازهای بشر و مشکلاتی نظیر بهره‌برداری بیش از حد از منابع موجود، باعث ایجاد آلودگی‌های خاک، هوا و آب گردیده است. کاغذ یک محصول ضروری در زندگی روزمره مدرن است. میزان تولید جهانی کاغذ در سال ۲۰۱۵ به بیش از ۳۹۰ میلیون تن رسیده و انتظار می‌رود که این روند سالانه رو به افزایش باشد (۱). روش‌های گوناگونی برای ساخت کاغذ استفاده می‌شود که از انواع اصلی آن می‌توان به روش‌های مکانیکی، شیمیایی و حرارتی اشاره کرد (۲). میزان مصرف آب در کارخانه‌های کاغذسازی بر اساس نوع کاغذ تولید شده و همچنین فرآیند مورد استفاده تغییر می‌کند. به‌طور متوسط میزان مصرف آب در این صنایع حدود ۲۰۰۰ تا ۶۰۰۰۰ گالون در ازای هر تن محصول می‌باشد که منجر به تولید پساب با بار آلودگی بالا در بخش‌های مختلف فرآیند می‌شود. از این رو، فاضلاب کارخانه‌های تولید کاغذ، ۴۳٪ از ۳ میلیارد تن فاضلاب صنعتی را تشکیل می‌دهند (۱). از اصلی‌ترین آلاینده‌های موجود در پساب کارخانه‌های کاغذسازی، می‌توان به بالا بودن میزان اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) (که معمولاً بیش از ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد) و همچنین مقدار زیاد کل جامدات معلق (TSS) (۲) موجود در آن اشاره کرد (۳). پساب تولید شده به‌منظور حفظ انرژی و استفاده مجدد از مواد خام، تصفیه و بازیافت می‌شود. از جمله تکنولوژی‌های گوناگونی که به‌منظور تصفیه پساب‌های صنعتی استفاده می‌شود، می‌توان به روش‌های جذب (۴)، الکتروشیمیایی (۵)، الکتروفتون (۶)، انعقاد شیمیایی (۶)، فرایندهای غشایی (۷) و ته‌نشینی (۸) اشاره کرد.

آلاینده‌های ناشی از کارخانه خمیر و کاغذ عمدتاً شامل گازهای تولیدی از فرآیند بازیافت، مرحله خمیرسازی کرافت و اکسیدهای سولفور (SO_2 و SO_3) ناشی از کوره آهک و کوره‌های بازیافتی و همچنین مواد زائد جامد مانند لجن تولید شده در تصفیه

اولیه و ثانویه بخش بازیافت، ذرات پوست درختان و سایر مواد زائد کارخانه می‌باشد. رنگ پساب تولیدی ناشی از وجود ترکیبات آلی شامل همی‌سلولز، اسید بنزوئیک، فنول، بنزوفنون، لیگنین و محصولات حاصل از تخریب آنها که توسط عمل کلر بر لیگنین در طول فرآیند سفیدسازی تولید می‌شود، در برابر تخریب و حذف مقاوم هستند (۹). لیگنین، یک بیوپلیمر متخلخل پیچیده می‌باشد که از واحدهای ساختاری فیلل پروپان با اتصالات کربن-کربن و اتري تشکیل شده است (۱۰).

رنگ قهوه‌ای تیره پساب تولیدی، در طی فرآیند تخریب مواد همی‌سلولزی تشکیل می‌شود که به‌عنوان معیار اندازه‌گیری غیرمستقیم ترکیبات لیگنین موجود در جریان خروجی استفاده می‌شود. هرچه میزان این ترکیبات در پساب بیشتر باشد، رنگ آن تیره‌تر و تمایل به تولید کف در آن افزایش می‌یابد. طبق مطالعات صورت گرفته، وجود این محصولات جانبی در پساب کارخانه‌های تولید کاغذ، سبب ایجاد خواص سمی در آنها می‌گردد (۱۱). اگر این پساب بدون هیچ سیستم تصفیه خاصی وارد محیط شود، حتی در غلظت‌های بسیار کم نیز می‌تواند اثرات سوئی بر روی موجودات زنده ایجاد کند (۱۲). پساب‌های تولید شده اغلب ابتدا در تصفیه‌خانه‌های صنعتی که عموماً شامل بخش‌های مخزن ته‌نشینی اولیه، زلال‌ساز اولیه، سیستم تصفیه بیولوژیکی و زلال‌ساز ثانویه می‌باشند، به‌منظور حذف مواد جامد معلق و مواد آلی محلول تصفیه می‌شود. همچنین برای تصفیه پساب حاصل از کارخانه چوب و کاغذ از چندین فرآیند فیزیکی و شیمیایی از جمله: ترکیب فرایندهای اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس، تبادل یونی، کروماتوگرافی، رسوب به‌وسیله آهک و فرآیند جذب به کمک کربن فعال استفاده می‌شود (۱۳-۱۶). تصفیه بیولوژیکی به‌منظور کاهش بار آلاینده‌های پساب‌های صنعتی و همچنین تخریب لیگنین در پساب کاغذ به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱۷). استفاده از تصفیه بیولوژیکی اگرچه در حذف رنگ پساب کارخانه کاغذسازی خیلی کارآمد نیست (۱۸)، اما موجب

1. Chemical Oxygen Demand
2. Total Dissolved Solid

مقاوم مانند لیگنین نشان دادند. در ترکیب CFS و فنتون برای تصفیه پساب کاغذ و خمیر، راندمان حذف برای COD ۶۱٪ و برای محتویات لیگنین ۷۶٪ به دست آمد (۸).

انصاری و همکاران، عملکرد یک سیستم انعقاد-لخته سازی/لخته سازی با هوای محلول (DAF)^۵ را در مقیاس کامل برای پیش تصفیه فاضلاب بازیافتی کاغذ باطله با استحکام بالا و تأثیر آن بر بهبود تجزیه پذیری زیستی مورد بررسی قرار دادند. برای بهینه سازی عملکرد واحد، دوزهای بهینه منعقدکننده و لخته ساز ابتدا با آزمایش جار و تنظیم pH در آزمایش های مقیاس آزمایشگاهی تعیین شدند. دوزهای بهینه با ۱۵۰۰ میلی گرم در لیتر پلی آلومینیوم کلراید به عنوان منعقد کننده همراه با ۴۰ میلی گرم در لیتر پلی آکریل آمید کاتیونی به عنوان لخته کننده به دست آمد (۲۴).

به طور کلی پساب کارخانه های کاغذسازی، حاوی مخلوط پیچیده ای از انواع مختلف ترکیبات آلی مانند محصولات حاصل از تجزیه کربوهیدرات ها، لیگنین و مواد استخراجی هستند. ترکیبات آلی از لحاظ شیمیایی متفاوت می باشند و تعجب آور نیست که ماهیت این ترکیبات تأثیر قابل توجهی بر ماهیت انتخاب ماده منعقدکننده مورد استفاده داشته باشد. همچنین ماهیت پساب تولیدی در این کارخانه ها بر اساس نوع محصول تولیدی، فرآیند مورد استفاده و همچنین تجهیزات به کار رفته در کارخانه می تواند متفاوت باشد. به همین دلیل در تولید پساب در هر کارخانه کاغذسازی، نیازمند بررسی میزان تأثیرپذیری فرایندهای تصفیه ای مناسب می باشد. کارخانه کاغذسازی مورد مطالعه در این پژوهش واقع در شهرک صنعتی بابلکنار در شهرستان بابل با توجه به تولید کارتن های کاغذی از ضایعات کاغذ و تبدیل آنها به خمیر کاغذ و در نهایت محصول نهایی، نیازمند استفاده از میزان زیادی آب در طول فرآیند تولید است. از این رو روزانه حجم بالایی از پساب که حاوی آلودگی زیادی می باشد، در این کارخانه تولید می شود. مطالعه حاضر با هدف بررسی میزان تصفیه پذیری پساب تولیدی در این کارخانه با استفاده از فرآیند انعقاد و لخته سازی و تعیین بهترین ماده منعقدکننده و لخته ساز و

کاهش قابل توجه COD و میزان اکسیژن خواهی بیولوژیکی BOD^۱ در این پساب می شود. با این حال، استفاده از این فرآیند همواره دارای مشکلاتی از قبیل بالا بودن مصرف انرژی، تولید میزان بالای لجن (۱۹) و مشکلات عملیاتی مانند تولید کف و ایجاد گرفتگی در زلال سازهای ثانویه می شود (۲۰). فناوری های مبتنی بر غشاء از جمله اولترافیلتراسیون (۲۱) و راکتور غشایی الکتروشیمیایی (۵) نیز برای جداسازی مواد آلاینده موجود در پساب کارخانه کاغذ با موفقیت محدودی مورد استفاده قرار گرفته است. فرآیند انعقاد و لخته سازی، یکی از بهترین گزینه ها برای تصفیه پساب کارخانه کاغذ با استفاده از مواد منعقد کننده مانند آلوم، کلرید فریک، آهک، سولفات آهن و پلی آلومینیوم کلراید (PAC)^۲ است و می تواند به عنوان یک روش تصفیه کارآمد برای کاهش COD، TSS و رنگ پساب در نظر گرفته شود (۲۲).

لی و همکاران از روش های پیش تصفیه از جمله انعقاد و فنتون قبل از فرآیند اولترافیلتراسیون (UF)^۳ به منظور بررسی اثرات آن ها بر کاهش گرفتگی UF، برای تصفیه خروجی ثانویه از کارخانه کاغذ بازیافتی استفاده نمودند. نتایج آزمایش ها نشان داد که با حضور روش های پیش تصفیه، عملکرد UF به طور قابل توجهی ارتقاء یافت. پس از پیش تصفیه فنتون، رسوب غشایی کمتر و حذف مواد آلی بیشتر بود. توجه به این نکته قابل توجه است که پساب UF پس از پیش تصفیه فنتون می تواند به طور کامل الزامات احیای آب را برای مصارف صنعتی برآورده کند. در مقایسه با انعقاد و UF، فنتون و UF عملکرد بهتری در کاهش مواد آلی محلول داشتند (۲۳).

گروتزرن و همکاران، کارایی ترکیبی از پیش تصفیه فیزیکی و شیمیایی با فرآیند انعقاد - لخته سازی - رسوب (CFS) و فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOP)^۴ توسط فنتون را به ترتیب برای تصفیه پساب کاغذ و خمیر مورد بررسی قرار دادند. تصفیه با CFS نتایج بهتری در حذف مواد جامد و فنتون در حذف ترکیبات

1. Biological Oxygen Demand

2. Polyaluminum Chloride

3. Ultrafiltration

4. Advanced Oxidation Process

5. Dissolved air floatation

استفاده شد. غلظت تمامی مواد منعقدکننده ۲٪ و برای مواد کمک منعقدکننده ۱/۰٪ به منظور انجام آزمایش‌های انعقاد و لخته‌سازی در نظر گرفته شد. جهت تهیه محلول با غلظت ۲٪، ۴ گرم از ماده مورد نظر به ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده شد. در این صورت با اضافه کردن ۱ میلی‌لیتر از محلول به دست آمده به هر لیتر پساب، غلظت ماده استفاده شده برابر با ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر خواهد بود. برای به دست آوردن محلول با غلظت ۱/۰٪ نیز ۰/۲ گرم از ماده مورد نظر به ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. از این رو با افزودن ۱ میلی‌لیتر از محلول به دست آمده به ۱ لیتر پساب، غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر حاصل گردید.

فرآیند انعقاد و لخته‌سازی

برای انجام آزمایشات انعقاد و لخته‌سازی، از دستگاه جار تست که دارای ۶ بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری بود، استفاده شد؛ به این منظور، ابتدا مقدار ۳۰۰ میلی‌لیتر پساب به هر ظرف اضافه شد و سپس با افزودن مقادیر مختلف از H_2SO_4 و NaOH، میزان pH نمونه‌ها در محدوده ۲-۹ تنظیم شد. سپس مقادیر مختلف از منعقدکننده‌های گوناگون (۲۰۰-۱۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و کمک منعقدکننده‌ها (۱-۶ میلی‌گرم بر لیتر) به نمونه‌ها اضافه شد. به جهت انجام عملیات انعقاد و لخته‌سازی، نمونه‌ها ابتدا با سرعت بالای ۲۰۰ rpm به مدت ۲ دقیقه و سپس با سرعت آهسته ۴۰ rpm به مدت ۱۵ دقیقه اختلاط پیدا کردند. بعد از فرآیند اختلاط، به منظور ته‌نشین شدن مواد منعقد شده، نمونه‌ها به استوانه مدرج منتقل شده به مدت ۳۰ دقیقه ساکن ماندند و سپس به منظور بررسی میزان COD و TSS به فاصله ۲ سانتی‌متر از سطح مایع نمونه برداری انجام گردید (۲۵). همچنین در پایان هر آزمایش حجم لجن تولید شده یادداشت می‌شد. آزمایش‌های انجام شده در جدول ۲ نشان داده شده است، به این صورت که ابتدا منعقدکننده‌ها و کمک منعقدکننده‌ها در pHهای ۲ تا ۹ مورد آزمایش قرار گرفتند و تأثیر pH بر روند حذف COD و TSS در مورد آنها بررسی شد، سپس تأثیر میزان غلظت این مواد بر روی میزان حذف COD و TSS نمونه‌های پساب کارخانه کاغذ مورد بررسی قرار گرفت.

بررسی شرایط عملیاتی مانند تعیین مقدار ماده مورد استفاده و مناسب‌ترین pH برای رسیدن به بالاترین میزان حذف COD و TSS از پساب کارخانه کاغذسازی و استفاده از این مواد به عنوان سیستم پیش تصفیه شیمیایی انجام شد.

روش کار

مشخصات پساب کارخانه چوب و کاغذ

پساب مورد استفاده در این پژوهش از کارخانه کاغذسازی واقع در شهرک صنعتی بابلکنار در استان مازندران تهیه گردید. در هر مرحله، ۲۰ لیتر پساب از قسمت خروجی کرافت این کارخانه جمع‌آوری شد و به منظور جلوگیری از تغییرات خواص فیزیکی و شیمیایی در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. پارامترهای کیفی پساب جمع‌آوری شده مانند: COD، TSS، pH، TDS و ... بر اساس کتاب روش استاندارد تعیین گردید که در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. مشخصات پساب کارخانه کاغذ

پارامتر	واحد	مقدار
COD	میلیگرم بر لیتر	۱۰۴۰۰
BOD ₅	میلیگرم بر لیتر	۴۵۵۰
TSS	میلیگرم بر لیتر	۳۴۳۰
pH	-----	۶/۵۸
TDS	میلیگرم بر لیتر	۲۰۸۲
EC	میکرو موس بر سانتیمتر	۳۴۷۰
کدورت	NTU	۲۰۰۰
فسفات کل	میلیگرم بر لیتر	۳۲،۴
سولفات	میلیگرم بر لیتر	۱۰۵
نیتрат	میلیگرم بر لیتر	۴،۱

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش به منظور کاهش پارامترهای آلاینده شامل: سولفات آلومینیوم (آلوم)، پلی‌آلومینیوم کلراید (PAC)، کلروفریک و سولفات آهن و همچنین پلی‌الکترولیت‌های آنیونی و کاتیونی به عنوان کمک منعقدکننده بود. به منظور تنظیم pH از محلول‌های سولفوریک اسید H_2SO_4 ^۱ و سدیم هیدروکسید NaOH^۲ با غلظت مشخص

1. Sulfuric acid
2. Sodium hydroxide

جدول ۲. آزمایش‌های انجام شده برای فرآیند انعقاد و لخته‌سازی

منعقد کننده	pH	کمک منعقد کننده	pH	منعقد کننده	غلظت (mg/l)	کمک منعقد کننده	غلظت (mg/l)	منعقد کننده + کمک منعقد کننده	غلظت (mg/l)
آلوم	۹-۲	کاتیونی	۹-۲	آلوم	۲۰۰-۱۲۰۰	کاتیونی	۱-۶	آلوم+پلی الکترولیت	(۴)+(۱۰۰۰)
پلی آلومینیوم کلراید	۹-۲	آنیونی	۹-۲	پلی آلومینیوم کلراید	۲۰۰-۱۲۰۰	آنیونی	۱-۶	پلی آلومینیوم کلراید+پلی الکترولیت	(۴)+(۱۰۰۰)
کلروفریک	۹-۲	-	-	کلروفریک	۲۰۰-۱۲۰۰	-	-	کلروفریک+پلی الکترولیت	(۴)+(۱۰۰۰)
سولفات آهن	۹-۲	-	-	سولفات آهن	۲۰۰-۱۲۰۰	-	-	سولفات آهن+پلی الکترولیت	(۴)+(۱۰۰۰)
آزمایش ۱	آزمایش ۲	آزمایش ۳	آزمایش ۴	آزمایش ۵					

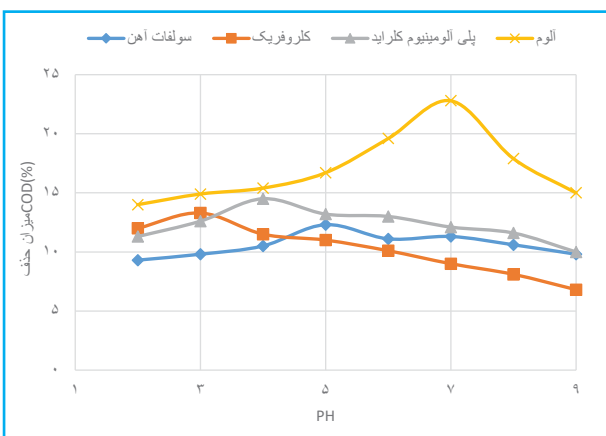
یافته‌ها

نمونه‌های پساب از کارخانه کاغذسازی جمع‌آوری شد که یافته‌های به‌دست آمده از انجام آزمایش‌ها پس از تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی به شرح زیر می‌باشد.

بررسی تأثیر pH بر روی میزان حذف COD و TSS

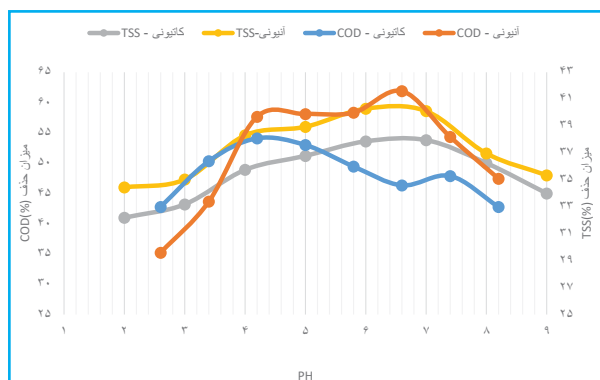
همان‌گونه که در جدول ۱ قابل مشاهده است، پساب کارخانه کاغذسازی حاوی مقادیر بالایی از COD و TSS می‌باشد. از فرآیند انعقاد و لخته‌سازی برای تصفیه این پساب استفاده شد؛ به این‌صورت که مواد منعقدکننده پلیمری با خنثی‌سازی نیروی بین ذرات کلوئیدی، سبب ناپایداری و ته‌نشینی این ذرات می‌شوند. منعقدکننده‌های کاتیونی برای کاهش بار منفی ذرات کلوئیدی از ایجاد بار الکتریکی مثبت استفاده می‌کنند که در نتیجه این عمل، ذرات با بار ناهم‌نام با هم برخورد کرده و تولید ذرات درشت‌تر می‌کنند که به آنها لخته می‌گویند. معمولاً مواد منعقدکننده پس از حل شدن در آب موجب تولید هیدروکسید می‌شوند. این پلیمرهای هیدروکسید فلزی، دارای ساختار آمورف و بار مثبت هستند و همچنین مساحت سطح بالایی دارند. علاوه بر این، هیدروکسیدهای تشکیل شده به دلیل خاصیت آبریزی، باعث می‌شوند که ذرات آلی آنیونی در تماس با سطح آنها به‌صورت نامحلول بمانند (۲۶). pH در فرآیندهای انعقاد و ته‌نشینی نقش بسزایی دارد؛ به‌طوری‌که تغییر در pH می‌تواند سبب تغییر در ماهیت مواد آلی و مواد منعقدکننده شود (۲۷). همچنین برای تشکیل هیدروکسیدهای فلزی و رسوب ذرات جامد کلوئیدی به‌وجود آمده حائز اهمیت می‌باشد و تغییرات pH

بر میزان عملکرد مواد منعقدکننده در حذف مواد آلی تأثیرگذار می‌باشد (۲۷). به‌طور کلی کاهش pH در حضور کاتیون‌های چندظرفیتی باعث افزایش میزان ته‌نشینی می‌شود. تأثیر pH بر روی میزان کاهش COD و TSS میزان قابل توجهی بود که در ادامه به بررسی آن پرداخته خواهد شد. تمامی آزمایش‌ها در مقادیر مختلف pH (۹-۲) و با مقدار ثابت ماده منعقدکننده انجام شد. همانگونه که در نمودار ۱ مشاهده می‌شود، سولفات آهن موجب کاهش ۱۲ درصدی COD در pH=۵ شد، همچنین پلی‌آلومینیوم کلراید و کلروفریک در pH کمتر از ۳ بیشترین میزان حذف COD (به ترتیب ۱۳٪ و ۱۶٪) را نشان دادند. بر اساس این نمودار، تصفیه پساب کارخانه کاغذ با استفاده از منعقدکننده آلوم منجر به حذف ۲۳ درصدی COD در pH=۷ شد.



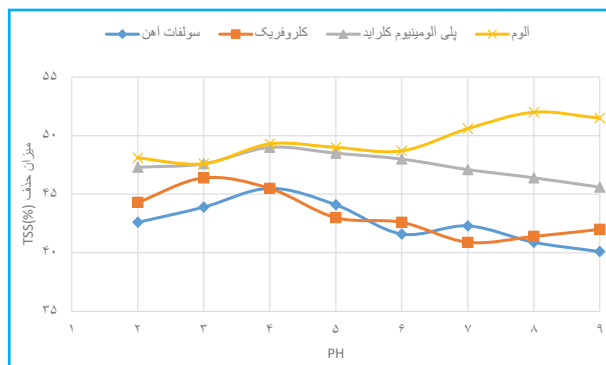
نمودار ۱. تأثیر pH بر روی میزان حذف COD

آلی به هیدروکسیدهای فلزی شده است که منجر به تشکیل رسوب می‌شود (۲۸). علاوه بر این، در مطالعه حاضر میزان عملکرد کمک منعقدکننده‌ها مانند پلی‌اکریل آمید کاتیونی و آنیونی (PAM) به عنوان لخته‌ساز نیز مورد بررسی قرار گرفت. در فرآیند لخته‌سازی، معمولاً ذرات بی‌ثبات تولید شده توسط منعقدکننده‌های مختلف به ذرات سنگین تبدیل می‌شوند که به راحتی از پساب قابل جداسازی می‌باشند. بنابراین مواد کمک منعقدکننده می‌توانند به صورت جداگانه و همچنین بعد از مصرف هر ماده منعقدکننده‌ای مورد استفاده قرار گیرند. در مطالعه حاضر میزان غلظت مواد کمک منعقدکننده‌ها برای بررسی تأثیر pH، ۴ گرم در لیتر در نظر گرفته شد. بر اساس نتایج به دست آمده، تأثیر مواد کمک منعقدکننده در pHهای مختلف بر میزان حذف COD و TSS مقدار قابل توجهی بود که در نمودار ۳ نشان داده شده است. همانگونه که در نمودار مشاهده می‌شود، میزان عملکرد مواد کمک منعقدکننده در pHهای قلیایی بسیار محدود بود، در صورتی که در محدوده اسیدی و pH طبیعی پساب کارخانه، کاغذ عملکرد قابل قبولی در حذف COD و TSS از خود نشان داد. با توجه به نمودار ۳ استفاده از کمک منعقدکننده آنیونی در محدوده pH پساب به ترتیب موجب حذف ۶/۴۱٪ و ۵۹٪ در میزان COD و TSS شد.



نمودار ۳. تأثیر pH بر میزان حذف COD و TSS توسط کمک منعقدکننده کاتیونی و آنیونی

در این مطالعه میزان تأثیر pH بر تغییرات TSS نیز مورد بررسی قرار گرفت و میزان حذف TSS برای منعقدکننده‌های سولفات آهن، کلروفریک، پلی‌آلومینیوم کلراید و آلوم به ترتیب میزان ۵/۴۵٪، ۴/۴۶٪، ۴۹٪ و ۵۲٪ به دست آمد که نتایج حاصل از آن در نمودار ۲ نشان داده شده است. همانگونه که در نمودار مشاهده می‌شود، pH=۴ برای پلی‌آلومینیوم کلراید و سولفات آهن به عنوان pH بهینه به دست آمد که این مقدار برای کلروفریک و آلوم به ترتیب ۳ و ۷ بود. اختلاف مقدار بهینه pH در COD و TSS ممکن است به دلیل رسوب شدید در محیط اسیدی باشد که با افزایش مقدار رسوب‌دهی، میزان TSS نیز کاهش می‌یابد. همچنین منعقدکننده آلوم در غلظت‌های پایین، عملکرد بهتری در حذف COD و TSS نسبت به دیگر منعقدکننده‌ها داشت.

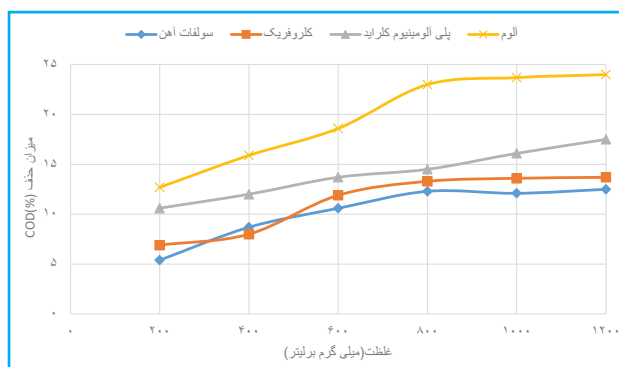


نمودار ۲. تأثیر pH بر میزان حذف TSS

مشاهدات نشان می‌دهند که تصفیه پساب کارخانه صنایع کاغذ به میزان بسیار زیادی به مقدار pH اولیه نمونه پساب بستگی دارد. گروه‌های مختلف موجود در پساب با pHهای متغیر، با کاتیون‌های فلزی ارتباط برقرار می‌کنند. گروه‌های کربوکسیلیک و فنولی، کاتیون‌های فلزی را در pH کم جمع می‌کنند، در حالی که گروه‌های هیدروکسیل و آلیفاتیک هیدروکسیل در مقادیر بالای pH برهم کنش متقابل دارند. حذف مواد آلی محلول، در طی فرآیند انعقاد در مقادیر مختلف pH از دو مکانیزم مشخص پیروی می‌کند. در pH پایین، مولکول‌های آلی آنیونی با کاتیون‌های فلزی برهم کنش می‌کنند و مجموعه فلزی نامحلول را تشکیل می‌دهند، در حالی که pH و غلظت‌های بالای منعقدکننده، باعث جذب مواد

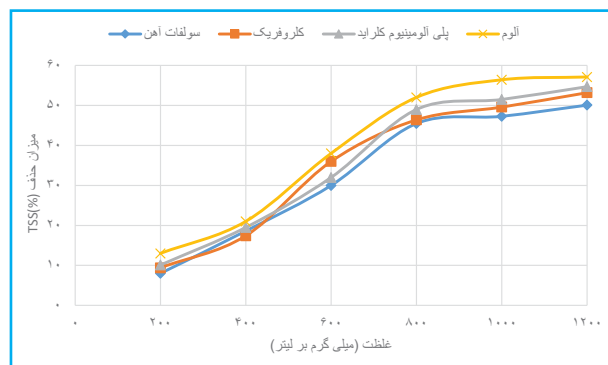
تأثیر غلظت مواد منعقدکننده و کمک منعقدکننده بر کاهش TSS و COD

در این مطالعه اثر مقدار غلظت منعقدکننده‌ها و لخته‌سازها نیز بر روی میزان کاهش COD و TSS مورد مطالعه قرار گرفت. مقادیر مختلف منعقدکننده‌ها در پساب به همراه اختلاط سریع، باعث شروع شرایط انعقادی مناسب می‌شود. اختلاط با سرعت متوسط منجر به شروع تشکیل لخته‌ها شده و سپس جذب ذرات آلی و به دنبال آن ته‌نشینی مواد جامد نامحلول، سبب رسوب مواد آلاینده می‌شود. همانطور که در نمودار ۴ نشان داده شده است، اثر میزان غلظت در کاهش COD در pH بهینه مورد بررسی قرار گرفت. میزان غلظت مصرفی تمام منعقدکننده‌ها از ۰/۲-۱/۲ گرم بر لیتر متغیر بود. در مورد آلوم مشاهده شد که با افزایش مقدار غلظت تا ۰/۸ گرم بر لیتر، میزان کاهش COD تا ۲۳٪ رسید و سپس کاهش شیب نمودار بسیار جزئی بود. بنابراین دوز بهینه برای آلوم ۰/۸ گرم بر لیتر در نظر گرفته می‌شود. علاوه بر این میزان لجن تولیدی در این بخش ۴۵ میلی‌لیتر بود. برای پلی‌آلومینیوم کلراید و کلروفریک، کاهش سریع COD تا ۰/۸ گرم بر لیتر مشاهده شد که به ترتیب ۱۴/۵٪ و ۱۳/۳٪ به دست آمد و پس از آن، افزایش مقدار غلظت باعث کاهش قابل توجه در COD نشد. همچنین سولفات آهن باعث کاهش ۱۲٪ میزان COD شد. با توجه به نتایج به دست آمده، مشخص گردید که آلوم در غلظت بسیار کم با کاهش قابل توجه COD همراه است، بنابراین می‌تواند با حداقل هزینه در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.



نمودار ۴. تأثیر غلظت ماده منعقدکننده بر میزان حذف COD

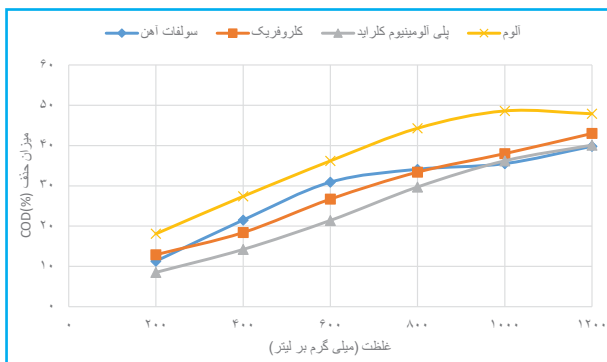
در این مطالعه اثر میزان غلظت در حذف TSS در pH بهینه مواد منعقدکننده مورد بررسی قرار گرفت که نتایج به دست آمده در نمودار ۵ نشان داده شده است. همانطور که در نمودار ملاحظه می‌شود، آلوم حداکثر کاهش TSS (۵۷٪) با ۱ گرم در لیتر را نشان داد. کلروفریک و پلی‌آلومینیوم کلراید به ترتیب با غلظت ۱ گرم بر لیتر، ۴۷٪ و ۵۱٪ کاهش در میزان TSS را نشان دادند. بعد از این مقدار، افزایش میزان غلظت منعقدکننده اثر چندانی نداشت، از این رو ۱ گرم بر لیتر میزان غلظت مناسب برای هر دو ماده منعقدکننده بود. سولفات آهن میزان TSS را به میزان قابل توجهی تا ۰/۸ گرم در لیتر کاهش داد (۴۵٪)، اما در غلظت بالاتر چندان مؤثر نبود.



نمودار ۵. تأثیر غلظت ماده منعقدکننده بر میزان حذف TSS

در این مطالعه تأثیر غلظت مواد کمک منعقدکننده پلیمری کاتیونی و آنیونی در pH بهینه بر میزان حذف COD و TSS از پساب کارخانه چوب و کاغذ مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در نمودار ۶ قابل مشاهده می‌باشد. استفاده از کمک منعقدکننده آنیونی با غلظت ۰/۰۰۴ گرم بر لیتر منجر به کاهش قابل توجه COD تا ۴۱٪ شد که این غلظت برای کمک منعقدکننده کاتیونی ۳۷٪ بود. همچنین با افزایش غلظت ماده پلیمری، میزان حذف COD کاهش یافت که این می‌تواند به دلیل ماهیت آلی این مواد پلیمری باشد. تأثیر مقدار غلظت مواد کمک منعقدکننده پلیمری بر کاهش میزان TSS نشان داد که کمک منعقدکننده آنیونی با غلظت بهینه ۰/۰۰۴ گرم بر لیتر موجب حذف ۵۶٪ از TSS شد، در صورتی که کمک منعقدکننده کاتیونی با بیشترین غلظت (۰/۰۰۶ گرم بر لیتر) تنها منجر به ۴۲/۶٪ کاهش TSS شد که

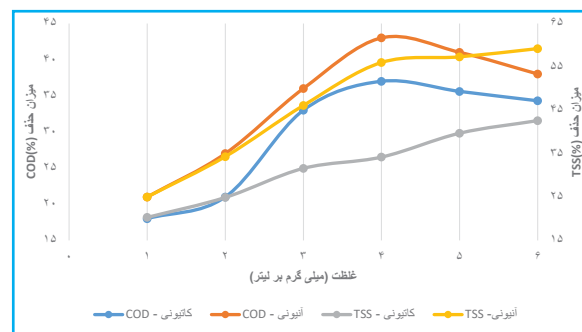
منعقدکننده انتخاب شد، در صورتی که در غلظت مشابه میزان حذف برای پلی‌آلومینیوم کلراید، کلروفریک و سولفات آهن به ترتیب ۲/۳۶٪، ۳۸٪ و ۵/۳۵٪ بود.



نمودار ۷. تأثیر غلظت ترکیب منعقدکننده و کمک منعقدکننده پلیمری بر میزان حذف COD

نمودار ۸ میزان تأثیر غلظت ثابت کمک منعقدکننده‌های پلیمری (۰/۰۰۴ گرم بر لیتر) و غلظت متغیر منعقدکننده‌ها (۰/۲-۱/۲ گرم بر لیتر) بر روی میزان کاهش TSS را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، ترکیب این مواد پلیمری تأثیر بسزایی در میزان کاهش TSS داشت؛ به‌گونه‌ای که غلظت بهینه ۱ گرم بر لیتر آلوم علاوه بر حذف مؤثر COD، سبب کاهش ۷۰٪ از TSS شد. علاوه بر این، به‌صورت مشابه برای کاهش COD، با افزایش غلظت منعقدکننده، میزان حذف TSS نیز افزایش یافت و حجم لجن تولیدی ته‌نشین شده به ۳۸ میلی‌لیتر رسید؛ به این‌صورت که میزان حذف برای سولفات آهن، کلروفریک و پلی‌آلومینیوم کلراید به ازای غلظت ۱ گرم بر لیتر به ترتیب ۵۶٪، ۶۰٪ و ۵۰٪ به دست آمد، اما بعد از این مقدار میزان حذف تقریباً ثابت ماند. احمد و همکاران در مطالعه‌ای بر روی استفاده از روش انعقاد و لخته‌سازی برای تصفیه پساب کارخانه خمیر و کاغذ، کارایی آلوم و پلی‌آلومینیوم کلراید (PAC) را همراه با پلی‌آکریل آمید کاتیونی و آنیونی مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش مقدار بهینه آلوم و pH به‌منظور حذف بالاترین میزان COD و TSS به ترتیب ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و ۶ گزارش شد (۳۰).

این امر بیانگر کارآمدی بیشتر کمک منعقدکننده آنیونی نسبت به کاتیونی می‌باشد. کائور و همکاران یک نمونه پساب کارخانه کاغذ در مقیاس متوسط را با استفاده از آلوم به‌عنوان منعقدکننده و کیتوسان (پلیمر طبیعی) به‌عنوان لخته‌ساز تصفیه کردند. حداکثر کاهش COD در غلظت ۰/۳ گرم در لیتر کیتوسان به دست آمد و افزایش بیشتر مقدار کیتوسان باعث بهبود راندمان کاهش نشد. علاوه بر این، با افزایش تدریجی مقدار کیتوسان، TSS کاهش یافت. نتایج مشاهده شده نشان داد که در غلظت ۰/۳ گرم در لیتر از ماده لخته‌کننده، ۸۱٪ حذف COD و TSS حداکثر ۷۸٪ کاهش یافت (۲۹).



نمودار ۸. تأثیر غلظت کمک منعقدکننده پلیمری بر میزان حذف COD و TSS

به‌منظور افزایش بازدهی فرآیند تصفیه شیمیایی پساب کارخانه کاغذ، میزان تأثیر استفاده هم‌زمان از مواد منعقدکننده و کمک منعقدکننده پلیمری آنیونی و کاتیونی بر روی کاهش COD و TSS مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل از آن در نمودارهای ۷ و ۸ نشان داده شده است. برای این منظور با توجه به آزمایش‌های صورت گرفته در بخش‌های قبل، غلظت بهینه ۰/۰۰۴ گرم بر لیتر برای مواد کمک منعقدکننده پلیمری آنیونی و کاتیونی در نظر گرفته شد و غلظت‌های متغیر برای منعقدکننده‌ها (۰/۲-۱/۲ گرم بر لیتر) مورد استفاده قرار گرفت. همانگونه که مشاهده می‌شود، استفاده از مواد کمک منعقدکننده پلیمری سبب افزایش چشم‌گیر حذف COD شد؛ به‌گونه‌ای که در تمامی نمونه‌ها با افزایش غلظت منعقدکننده، میزان حذف نیز افزایش یافت و آلوم با حذف ۴۸/۶٪ با غلظت ۱ گرم بر لیتر به‌عنوان کارآمدترین

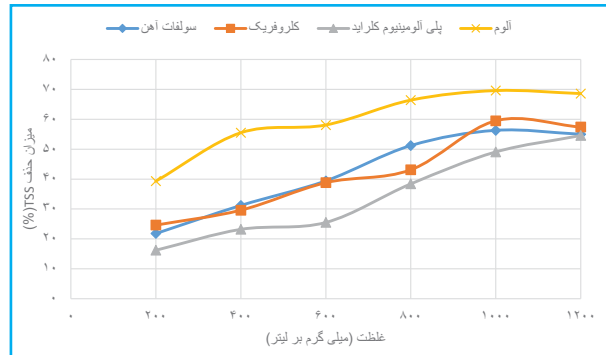
مواد منعقد کننده پلیمری و همچنین کمک منعقدکننده های باردار مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور از سولفات آهن، کلروفریک، پلی آلومینیوم کلراید و آلوم به عنوان منعقدکننده پلیمری و از پلی الکترولیت های کاتیونی و آنیونی به عنوان کمک منعقدکننده و لخته ساز باردار استفاده شد. بر اساس نتایج حاصل از این پژوهش، استفاده از مواد منعقدکننده و کمک منعقدکننده در تصفیه پساب کارخانه کاغذسازی بسیار کارآمد بوده و می توان از این نتایج در طراحی و ساخت سیستم تصفیه شیمیایی این کارخانه استفاده کرد.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان تمام نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده ها و داده سازی را در این مقاله رعایت کرده اند. همچنین هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج یا تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می کنند.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از آزمایشگاه دانشکده مهندسی شیمی و دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائمشهر که در پیشرفت و بهبود این پروژه همکاری داشتند، تشکر و قدردانی می شود.



نمودار ۸. تأثیر غلظت ترکیب منعقدکننده و کمک منعقدکننده پلیمری بر میزان حذف TSS

نتیجه گیری

پساب تولید شده در صنعت کاغذسازی، علاوه بر بالا بودن حجم تولیدی، به واسطه مصرف زیاد آب، دارای آلاینده های زیادی هستند و فرآیند تصفیه آنها به علت پیچیدگی ساختمان شیمیایی آلاینده های موجود در آن، یکی از مشکل ترین و پیچیده ترین فرآیندهاست و در صورتی که بدون عملیات تصفیه در محیط رهاسازی شوند، سبب بروز خطرات زیست محیطی زیادی خواهند شد. در این پژوهش میزان تصفیه پذیری پساب کارخانه کاغذسازی واقع در شهرک صنعتی بابلکنار، با استفاده از فرآیند انعقاد و لخته سازی به کمک

References

1. Toczyłowska-Mamińska R. Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment—A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017;78:764-72.
2. Pokhrel D, Viraraghavan T. Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review. Science of the total environment. 2004;333(1-3):37-58.
3. Ping L, Zhuang H, Shan S. New insights into pollutants removal, toxicity reduction and microbial profiles in a lab-scale IC-A/O-membrane reactor system for paper wastewater reclamation. Science of The Total Environment. 2019;674:374-82.
4. Jain C, Kumar A, Izazy MH. Color removal from paper mill effluent through adsorption technology. Environmental monitoring and assessment. 2009;149(1):343-8.
5. Chanworrawoot K, Hunsom M. Treatment of wastewater from pulp and paper mill industry by electrochemical methods in membrane reactor. Journal of environmental management. 2012;113:399-406.
6. Altın A, Altın S, Yıldırım Ö. Treatment of kraft pulp and paper mill wastewater by electro-Fenton/electro-coagulation process. 2017.
7. Ejraei A, Aroon MA, Saravani AZ. Wastewater treatment using a hybrid system combining adsorption, photocatalytic degradation and membrane filtration processes. Journal of Water Process Engineering. 2019;28:45-53.
8. Grötzner M, Melchior E, Schroeder LH, dos Santos AR, Moscon KG, de Andrade MA, et al. Pulp and paper mill effluent treated by combining coagulation-flocculation-sedimentation and Fenton processes. Water, Air, & Soil Pollution. 2018;229(11):1-7.
9. Waye A, Annal M, Tang A, Picard G, Harnois F, Guerrero-Analco JA, et al. Canadian boreal pulp and paper feedstocks contain neuroactive substances that interact in vitro with GABA and dopaminergic systems in the brain. Science of the total environment. 2014;468:315-25.
10. Balakshin MY, Capanema EA, Chang HM. Recent advances in the isolation and analysis of lignins and lignin-carbohydrate complexes. Characterization of lignocellulosic materials. 2008:148-70.
11. Yadav S, Chandra R. Detection and assessment of the phytotoxicity of residual organic pollutants in

- sediment contaminated with pulp and paper mill effluent. *Environmental monitoring and assessment*. 2018;190(10):1-15.
12. Miede C, Choubert J, Ribeiro L, Eusebe M, Coquery M. Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions—conception of a database and first results. *Water Science and Technology*. 2008;57(1):49-56.
 13. Koyuncu I, Yalcin F, Ozturk I. Color removal of high strength paper and fermentation industry effluents with membrane technology. *Water science and technology*. 1999;40(11-12):241-8.
 14. Thompson G, Swain J, Kay M, Forster C. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource technology*. 2001;77(3):275-86.
 15. Chakradhar B, Shrivastava S. Colour removal of pulp and paper effluents. 2004.
 16. Freire R, Kunz A, Durán N. Some chemical and toxicological aspects about paper mill effluent treatment with ozone. *Environmental technology*. 2000;21(6):717-21.
 17. Magnusson B, Ekstrand E-M, Karlsson A, Ejlertsson J. Combining high-rate aerobic wastewater treatment with anaerobic digestion of waste activated sludge at a pulp and paper mill. *Water Science and Technology*. 2018;77(8):2068-76.
 18. Cecen F, Urban W, Haberl R. Biological and advanced treatment of sulfate pulp bleaching effluents. *Water Science and Technology*. 1992;26(1-2):435-44.
 19. Sreekanth D, Sivaramakrishna D, Himabindu V, Anjaneyulu Y. Thermophilic treatment of bulk drug pharmaceutical industrial wastewaters by using hybrid up flow anaerobic sludge blanket reactor. *Bioresource Technology*. 2009;100(9):2534-9.
 20. Oz NA, Ince O, Ince BK. Effect of wastewater composition on methanogenic activity in an anaerobic reactor. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2004;39(11-12):2941-53.
 21. Jönsson A-S, Wallberg O. Cost estimates of kraft lignin recovery by ultrafiltration. *Desalination*. 2009;237(1-3):254-67.
 22. Azimi SC, Shirini F, Pendashteh A. Treatment of wood industry wastewater by combined coagulation–flocculation–decantation and fenton process. *Water Environment Research*. 2021;93(3):433-44.
 23. Xu Y, Li Y, Hou Y. Reducing ultrafiltration membrane fouling during recycled paper mill wastewater treatment using pretreatment technologies: a comparison between coagulation and Fenton. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2019;94(3):804-11.
 24. Ansari S, Alavi J, Yaseen ZM. Performance of full-scale coagulation-flocculation/DAF as a pre-treatment technology for biodegradability enhancement of high strength wastepaper-recycling wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018;25(34):33978-91.
 25. Federation WE, Association A. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA. 2005.
 26. Wang J-P, Chen Y-Z, Wang Y, Yuan S-J, Yu H-Q. Optimization of the coagulation-flocculation process for pulp mill wastewater treatment using a combination of uniform design and response surface methodology. *Water research*. 2011;45(17):5633-40.
 27. Licsko I. Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron (III) salts. *Water Science and Technology*. 1997;36(4):103-10.
 28. Dayarathne H, Angove MJ, Aryal R, Abuel-Naga H, Mainali B. Removal of natural organic matter from source water: Review on coagulants, dual coagulation, alternative coagulants, and mechanisms. *Journal of Water Process Engineering*. 2021;40:101820.
 29. Kaur B, Garg RK, Singh AP. Treatment of Wastewater from Pulp and Paper Mill using Coagulation and Flocculation. *Journal of Environmental Treatment Techniques*. 2021;9(1):158-63.
 30. Ahmad A, Wong S, Teng T, Zuhairi A. Improvement of alum and PACl coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2008;137(3):510-7.