

Comparing Alum and Ferric Chloride in Removal of Pollutants from Sulfite Pulping Plant Effluent

Ghodbanan, Sh. (MSc.) and Amiri, M. ** (Ph.D)*

** Atomic Energy Organization, Iran*

*** Esfahan University of Technology*

Abstract

In this research the effect of usual coagulants, alum and ferric chloride has been investigated on treatment of activated sludge effluent in Mazandaran wood and paper plant which uses neutral sulfite semi chemical (NSSC) pulping process. Performance of two coagulants in removal of pollutants from sulfite mill plant effluents were studied. The effect of different coagulants dosage on pH was investigated. The economical considerations and the operating parameters for two coagulants were compared.

This study shows that ferric chloride caused the better results. This feature of ferric chloride supports the idea that the Fe is more amenable to hydrolysis than Al.

Economic consideration show revealed by using ferric chloride instead of Alum in wood and paper industry, the chemical costs reduced significantly.

مقایسه‌ی عملکرد منعقد کننده‌های آلوم و کلرور فریک در کاهش آلاینده‌های پساب کاغذسازی سولفیت

(دریافت ۸۱/۲/۱۷ پذیرش ۸۱/۱۱/۲)

شعبان قدبنان*

محمد امیری**

چکیده

اثر دو منعقد کننده‌ی معمول، جهت انعقاد و لخته‌سازی پساب‌های سرریز لجن فعال واحد کاغذسازی مازندران با فرایند تولید خمیر سولفیت نیمه شیمیایی (NSSC) بررسی شده است. عملکرد دو منعقد کننده در کاهش آلاینده‌های پساب کاغذی سولفیت، میزان کاهش pH پساب در اثر افزودن دو منعقد کننده و سایر پارامترهای عملیاتی آن‌ها با هم مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد که کلرور فریک نسبت به آلوم، منعقد کننده‌ی قوی‌تری است و در حذف رنگ، کدورت و COD موثرتر از آلوم عمل می‌کند. محاسبات اقتصادی نیز نشان می‌دهد که کاربرد کلرورفریک به جای آلوم، هزینه‌های فرایند تصفیه شیمیایی را کاهش می‌دهد. سایر مزایای دو منعقد کننده نسبت به یکدیگر، نیز بررسی شده است.

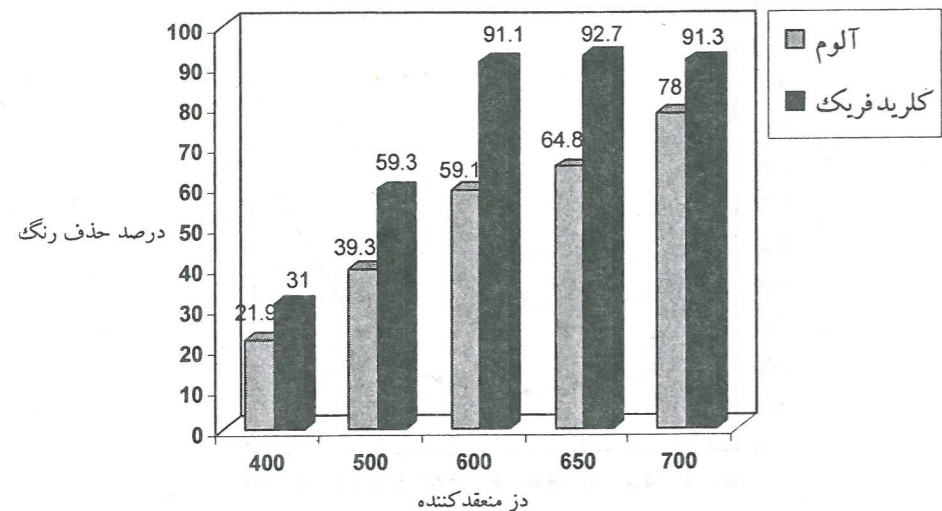
مقدمه

پساب‌های صنایع کاغذسازی از آلوده‌ترین پساب‌های صنعتی است که دارای حجم زیاد و آلودگی و رنگ بسیار بالایی هستند. ترکیبات پیچیده‌ی پلیمری موجود در چوب درختان، مانند: لیگنین و مشتقات آن، مهم‌ترین ترکیبات آلاینده‌ها و مولد رنگ پساب‌های کاغذسازی هستند. هم‌چنین دیگر ترکیبات استخراجی از چوب مانند رزین‌ها، اسیدهای چرب، اسیدهای آروماتیک، ترپن‌ها، صمغ‌های گیاهی و نیز مواد شیمیایی، فرایند تولید و مواد افزودنی و پیگمنت‌ها، عوامل عمده‌ی ایجاد این آلودگی هستند از مهم‌ترین روش‌های تصفیه‌ی پساب‌های صنعتی، روش انعقاد و لخته‌سازی شیمیایی است که در این روش، به کمک مواد منعقد کننده تحت فعل و انفعالات شیمی-فیزیکی، ذرات کلوئیدی بی‌بار شده و بر اثر به هم پیوستگی ذرات، لخته‌های درشت و سنگین و قابل ته‌نشین شدن، تشکیل می‌شود. از مهم‌ترین مواد منعقد کننده، نمک‌های آهن و آلومینیوم هستند. این منعقد کننده‌ها،

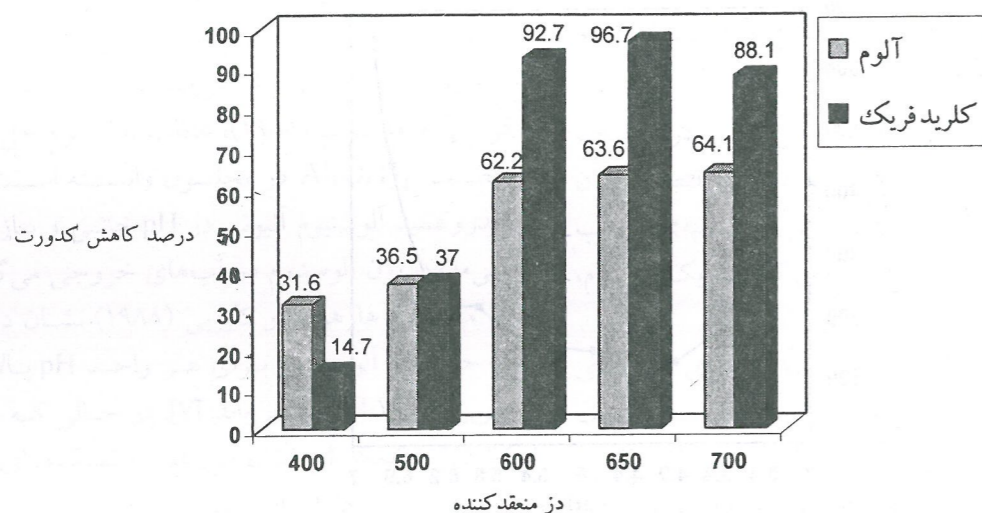
منعقدکننده‌های معمول در صنعت هستند و محققین اثرات نسبی آن‌ها را در حذف آلاینده‌های مختلف مقایسه نموده‌اند. گاهی اوقات نمک‌های آلومینیوم، نسبت به نمک‌های آهن ترجیح داده می‌شوند و گاهی نیز خلاف آن صورت می‌گیرد. مهم‌ترین نمک‌ها، از این دو دسته، آلوم و کلرورفریک هستند. به نظر می‌رسد که در آب‌های معمولی، اختلاف در عملکرد آن‌ها زیاد نبوده و حذف بیشینه برای هر کدام یکی است و اختلاف در قیمت و میزان دسترسی، تنها فاکتورهای مهم در انتخاب آن‌ها به حساب می‌آیند.

ولی با توجه به در نظر گرفتن نوع و غلظت آلاینده‌های یک پساب و لزوم به کار بردن دزهای بالاتر منعقد کننده‌های فلزی، شاید اختلافات مهمی در عملکرد نمک‌های آهن و آلومینیوم دیده شود. در این تحقیق عملکرد آلوم و کلریدفریک در کاهش آلاینده‌های پساب کاغذسازی سولفیت، با هم مقایسه شده است.

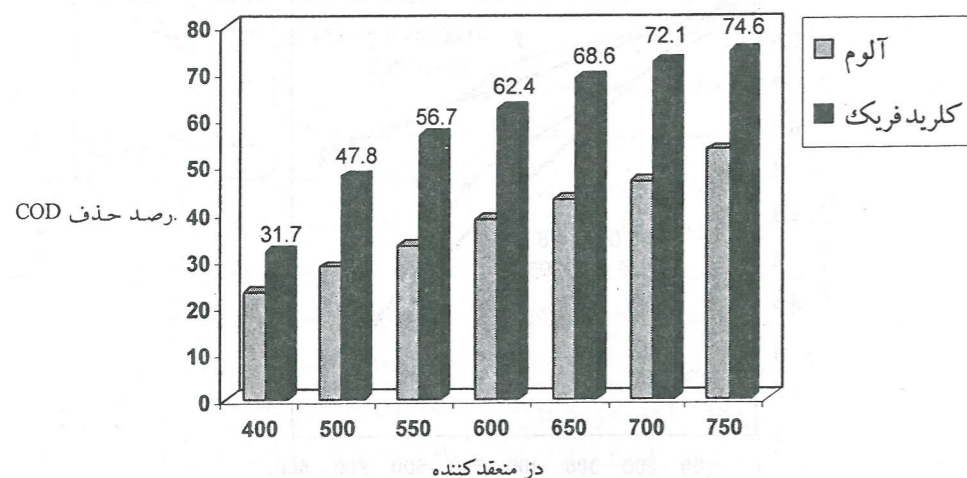
* کارشناس ارشد مهندسی شیمی-سازمان انرژی اتمی ایران
**استادیار دانشکده مهندسی شیمی-دانشگاه صنعتی اصفهان



شکل ۱- مقایسه‌ی قدرت آلوم و کلرید فریک در کاهش رنگ پساب سولفیت.



شکل ۲- مقایسه‌ی قدرت آلوم و کلرید فریک در کاهش کدورت پساب سولفیت.



شکل ۳- مقایسه‌ی قدرت آلوم و کلرید فریک در کاهش COD پساب سولفیت.

منبع و مشخصات پساب به کار رفته در تحقیق:

پساب به کار رفته در این تحقیق از سرریز زلال‌سازهای لجن فعال واحد کاغذسازی مازندران با فرایند پخت خمیر NSSC گرفته شده است. این پساب، قبل از تصفیه بیولوژیکی، تحت فرایند تصفیه‌ی فیزیکی قرار گرفته است. مشخصات پساب به کار رفته عبارت‌اند از:

رنگ: (CU) ۱۵۰۰-۲۶۰۰

کدورت: (NTU) ۱۰۰-۱۲۰

pH: 7.5-8.5 و COD: 450-580 (ppm)

مواد و روش‌ها

در این تحقیق برای بررسی اثر منعقدکننده‌های به کار رفته برای زلال‌سازی پساب‌های خروجی از کلاریفایرهای لجن فعال واحد سولفیت از جارتست مدل Phipps & Bird Richmond VA 23228 استفاده شده است. بعد از ۳ دقیقه اختلاط سریع روی سرعت ۲۵۰ rpm، جارتست به مدت ۱۵ دقیقه روی سرعت ۵۰ rpm تنظیم شده و در نهایت بعد از نیم ساعت ته‌نشینی، کدورت و رنگ نمونه‌ها روی طول موج ۴۵۰ و ۴۵۵ نانومتر با کدورت سنج Hach 2100 AN اندازه‌گیری شده و با واحدهای NTU و pt-co (CU) بیان شده است. برای اندازه‌گیری COD هضم نمونه‌ها بر اساس روش استاندارد در ترمورآکتور COD متر ساخت شرکت Hach انجام شده و سپس توسط اسپکترومتر Hach DR2000، مقادیر COD تعیین و بر حسب mg/lit بیان شده است.

منعقدکننده‌های به کار رفته عبارت‌اند از: سولفات آلومینیوم صنعتی و خالص ساخت شرکت مرک و محلول ۴۱ درصد کلرید فریک تولیدی شرکت نیروکلر اصفهان، ضمناً در این تحقیق، پلیمر آنیونی Prosedium ASI 25 ساخت شرکت Degremont فرانسه، به عنوان کمک منعقد کننده به کار رفته است. برای تنظیم pH نیز از سود آهک و اسیدسولفوریک با درجه‌ی خلوص بالا استفاده شده است.

مقایسه‌ی عملکرد آلوم و کلرید فریک در تصفیه پساب کاغذسازی

قدرت انعقاد و لخته‌سازی

هرچند بارهای مثبت محصولات هیدرولیز، برای نمک‌های آلومینیوم، بزرگ‌تر از نمک‌های آهن است، ولی

به طور کلی نمک‌های آهن نسبت به آلومینیوم، تمایل بیشتری برای هیدرولیز شدن دارند و تحت شرایط یکسان، دارای چگالی بار کمتر و توانایی انعقاد بالاتری هستند و در دزهای بالاتر اثرات زلال‌سازی بهتری را نشان می‌دهند [۳]. در شکل‌های ۱ الی ۳، قدرت آلوم و کلرید فریک در کاهش رنگ و کدورت و COD پساب سولفیت، در شرایط یکسان با هم مقایسه شده است.

میزان دز بهینه آلوم و کلرید فریک به ترتیب ۸۰۰-۹۰۰ ppm و ۴۰۰-۵۰۰ ppm است [۴].

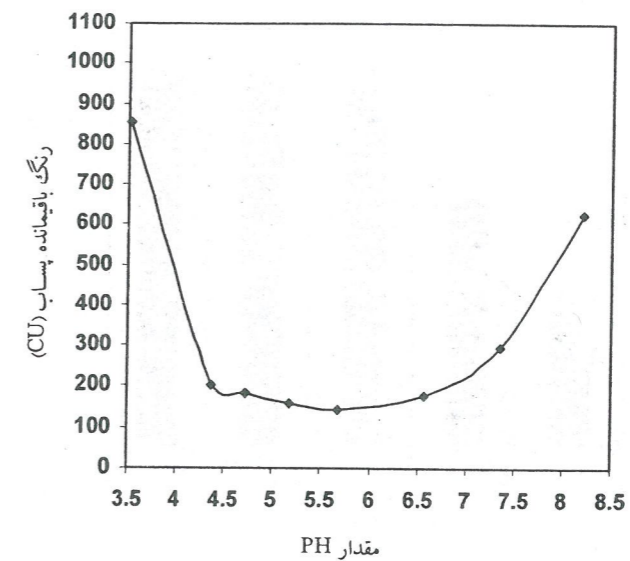
شکل‌ها نشان می‌دهند که کلرید فریک در دزهای پایین‌تر نسبت به آلوم قادر است، درصد بیشتری از رنگ و کدورت و COD را از پساب‌های سولفیت، حذف نماید.

ولی نکته قابل توجه آن است که کلرید فریک نسبت به آلوم، به تغییرات غلظت حساس‌تر است. به طوری که تأثیرات معکوس افزودن غلظت نامناسب کلرید فریک در کاهش رنگ و کدورت پساب، بدون در نظر گرفتن محدوده بهینه دز آن، نسبت به آلوم محسوس‌تر است. زیرا افزودن مقدار بیش از حد لزوم یون‌های آهن به پساب، خود باعث افزایش رنگ و کدورت پساب می‌شود و این افزایش رنگ و کدورت نسبت به یون‌های آلومینیوم بیشتر است. بنابراین تعیین و کاربرد دز بهینه‌ی کلرید فریک، در تصفیه و رنگ‌زدایی پساب‌ها، بسیار حائز اهمیت است.

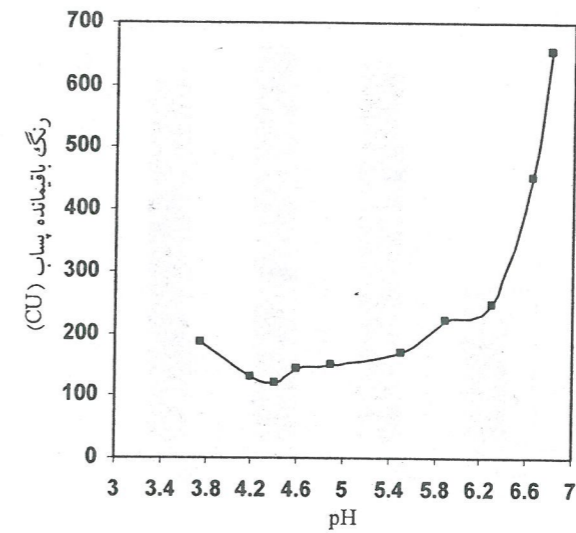
میزان کاهش pH پساب و محدوده بهینه pH

عملکرد دو منعقد کننده آلوم و کلرور فریک در مقادیر مختلف pH در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل‌ها محدوده‌ی بهینه‌ی pH برای منعقد کننده آلوم ۶/۵-۴/۵ و برای کلرید فریک ۶/۲-۳/۸ است [۴]. هم‌چنین شکل‌ها نشان می‌دهند که دو منعقد کننده در محدوده‌ی pH بین ۵/۵-۴ تقریباً از لحاظ عملکرد و قدرت انعقاد، وابستگی یکسانی به pH، از خود نشان می‌دهند.

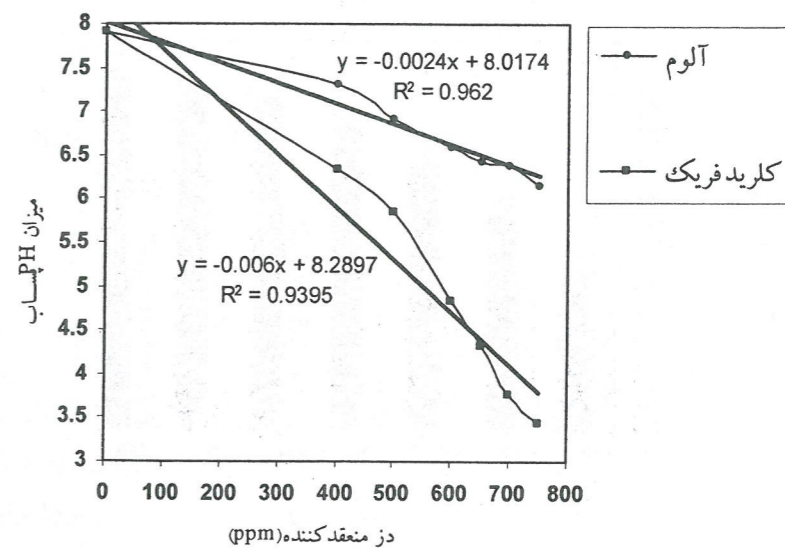
کلرید فریک در محدوده‌ی وسیع‌تری از pH، عملکرد موثری نشان می‌دهد و در بازه‌ی وسیعی از pH، عمل انعقاد را به خوبی انجام می‌دهد. ولی آزمایش‌ها نشان داده است که در محدوده pH بین ۶/۵-۵، نمک‌های آلومینیوم (خصوصاً سولفات آلومینیوم) برتری نسبی بر کلرید فریک، دارند [۵].



شکل ۴- تأثیر تنظیم pH روی قدرت الوم در حذف رنگ پساب‌های کاغذسازی.



شکل ۵- تأثیر تنظیم pH روی کاهش رنگ پساب سولفیت با کلریدفیریک.



شکل ۶- میزان کاهش pH پساب سولفیت با افزودن آلوم و کلریدفیریک.

شکل ۶ میزان کاهش pH پساب سولفیت را با افزودن دزهای مختلف آلوم و کلریدفیریک، نشان می‌دهد. PH اولیه پساب حدود ۷/۹ بوده است. با توجه به شکل، کلریدفیریک نسبت به آلوم، pH پساب را بیشتر کاهش می‌دهد. اصولاً با افزودن منعقدکننده‌های با آنیون کلرید نسبت به منعقدکننده‌های با آنیون سولفات، کاهش بیشتری در pH پساب، مشاهده می‌شود. بنابراین میزان باز مصرفی (شیرآهک یا سود) برای تنظیم pH پساب، بعد از انعقاد با کلریدفیریک بیشتر از آلوم است. ولی از آنجا که کلریدفیریک، pH پساب را بیشتر از آلوم کاهش می‌دهد، افزودن دز بهینه کلریدفیریک، pH پساب را به محدوده‌ی بهینه آن، کاهش می‌دهد و نیاز کمتری به اسید برای تنظیم اولیه pH است.

مقایسه‌ی هزینه‌ی تصفیه و رنگ‌زدایی با کلریدفیریک و آلوم

یکی از مهم‌ترین فاکتورهای تعیین‌کننده در انتخاب یک منعقدکننده مناسب، داشتن توجیهات اقتصادی آن است. در این قسمت هزینه رنگ‌زدایی و تصفیه‌ی پساب کاغذسازی سولفیت با منعقدکننده‌های کلریدفیریک و آلوم، با هم مقایسه شده است.

محاسبات اقتصادی انجام شده بر روی تصفیه‌ی شیمیایی پساب کاغذسازی سولفیت به کمک منعقدکننده‌های نمک فلزی، نشان می‌دهد که کاربرد کلریدفیریک به جای آلوم، هزینه‌های فرایند را به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهد [۱]. به طور مثال، هزینه‌ی حذف ۹۳ درصد رنگ پساب سرریز لجن فعال واحد کاغذسازی سولفیت مازندران به کمک منعقدکننده‌ی کلرید فیریک (بدون تنظیم اولیه pH)، تقریباً معادل هزینه‌ی حذف ۷۸ درصد رنگ پساب به کمک آلوم است، این کاهش هزینه به خاطر دزهای پایین‌تر کلریدفیریک مورد نیاز و قیمت پایین‌تر کلریدفیریک محلول در مقایسه با سولفات آلومینیوم (آلوم) صنعتی است. ولی با به کار بردن کلریدفیریک به جای آلوم، بخشی از هزینه‌ها به حل مشکل خوردگی ناشی از کلریدفیریک اختصاص می‌یابد.

ولی ملاحظات اقتصادی نشان می‌دهد، با در نظر گرفتن حالت بهینه‌ی دو منعقدکننده (انعقاد همراه با تنظیم اولیه pH)، حتی در صورت اعمال شرایط بهینه، باز هم برای

آلوم، نسبت به کلریدفیریک، هزینه‌های بالاتری مورد نیاز است.

سایر مزایای عملیاتی دو منعقدکننده نسبت به یکدیگر اختلافات دیگری نیز در عملکرد آلوم کلریدفیریک وجود دارد که در این جا به بعضی از آنها اشاره می‌شود: - لخته‌های تشکیل شده در خلال انعقاد با کلریدفیریک نسبت به آلوم، از لحاظ فیزیکی استحکام بالاتری داشته و در برابر نیروهای برشی مقاوم‌تر هستند و آزمایش‌ها نشان داده است، عمل فیلتر کردن این لخته‌ها سریع‌تر و با راندمان بالاتر صورت می‌گیرد [۲].

- آزمایش‌ها نشان داده است که آب تصفیه شده و فیلتر شده با نمک‌های آهن، حتی در صورت تزریق اضافی، فاقد آهن هستند، در حالی که تزریق اضافی منعقدکننده‌های آلومینیوم، باعث باقی ماندن یون‌های آلومینیوم در آب فیلتر شده می‌شود. زیرا طبق مطالعات کورشی و المبرگ (۱۹۸۵)، غلظت آلومینیوم حل شده، به غلظت $Al(OH)_4^-$ در محلول وابسته است و این هیدروکسید آلومینیوم آنیونی در pH خنثی و بازی باعث باقی ماندن یون آلومینیوم در آب‌های خروجی می‌گردد [۶]. مطالعات هارhoff و کلیزی (۱۹۸۸) نشان داده است که حلالیت آلومینیوم برای هر واحد pH بالای ۶، با ضریبی از ۱۰ افزایش می‌یابد [۷]. در حالی که مطالعات کورشی و همکارش نشان می‌دهد که نمک‌های آهن در pH خنثی در محلول باقی نمی‌مانند.

- آزمایش‌ها نشان داده است که کلریدفیریک حتی در دماهای پایین و در آب سرد نیز بهتر از آلوم عمل می‌کند [۲].

- مطالعات داف و اتینسون (۱۹۶۶) نشان داده است که قدرت حذف سمیت پساب‌های صنعتی توسط کلریدفیریک بسیار بیشتر از آلوم، کلرید آلومینیوم و دیگر نمک‌ها می‌باشد. به طور کلی نمک‌های فلزی با آنیون کلرید، نسبت به نمک‌های فلزی با آنیون سولفات، حذف بالاتری از سمیت را نشان می‌دهند که شاید بخشی از آن در نتیجه‌ی سمیت پایین‌تر یون کلرید در مقایسه با یون سولفات باشد. زیرا رانکین (۱۹۹۳) نشان داد که سولفات باقی مانده در پساب، بخش قابل ملاحظه‌ای از سمیت را تشکیل می‌دهد [۸].

برای کاهش هزینه‌های اولیه مربوط به حل مشکل خوردگی، می‌توان از مخازن پلی‌اتیلنی استفاده کرد. همچنین لوله‌های تزریق را می‌توان از جنس PVC با مقاومت بالا در نظر گرفت.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به دست آمده، منعقدکننده‌ی آلوم در مقایسه با کلریدفریک در کاهش آلاینده‌های پساب کاغذسازی، ضعیف‌تر عمل می‌کند. میزان دز مورد نیاز آلوم جهت کاهش قابل قبول آلاینده‌های پساب کاغذسازی بیشتر از کلریدفریک است. علاوه بر آن کلرور فریک در محدوده وسیع‌تری از pH موثرتر از آلوم عمل می‌کند. از لحاظ اقتصادی نیز استفاده از کلرورفریک نسبت به آلوم برای دستیابی به نتایج یکسان مقرون به صرفه‌تر خواهد بود. ارزیابی‌های اقتصادی نشان می‌دهد که کاربرد کلریدفریک به جای آلوم ۲۵ درصد هزینه‌های عملیاتی را کاهش می‌دهد. کلریدفریک از لحاظ حذف سمیت پساب، میزان بازیابی از لجن پساب و سایر موارد نیز بهتر از آلوم عمل می‌کند. تنها مشکل کلرید فریک مشکل خوردگی ناشی از آن است که می‌توان با استفاده از مواد مناسب، با صرف هزینه‌ی قابل قبول، آن را برطرف کرد.

- از طرفی کلریدفریک در حذف کل کربن آلی (TOC) و ترکیبات آلی طبیعی (NOM) نسبت به سولفات آلومینیوم موثرتر است. هم‌چنین باقی ماندن یون‌های سولفات در محلول باعث افزایش میزان کل جامدات حل شده (TDS) می‌گردد [۹].

- میزان بازیابی کلریدفریک در لجن پساب نیز بیشتر از آلوم است، به طوری که کلریدفریک با راندمان بازیابی حدود ۸۲ درصد نسبت به سولفات آلومینیوم با راندمان ۶۵ درصد و نیز کلرید آلومینیوم با راندمان ۷۴ درصد، برای یک فرایند انعقاد همراه با بازیابی منعقد کننده، مناسب‌تر است [۸].

در کنار همه‌ی این موارد، سولفات آلومینیوم به علت هزینه بالاتر نسبت به نمک‌های آهن و نیز ارتباط آن با بیماری آلزایمر، در مقایسه با کلریدفریک دارای کاربردهای محدودتری است [۷، ۹].

ولی در کنار مزایای کلریدفریک در مقابل سولفات آلومینیوم (آلوم)، کاربرد نمک‌های آهن مانند کلریدفریک در مقایسه با نمک‌های آلومینیوم مانند آلوم، مشکلات خوردگی و زنگ‌زدگی را به دنبال خواهد داشت.

برای حل مشکل خوردگی مخازن توسط محلول کلریدفریک، می‌توان از پوشش‌های رابر^۱ برای مخازن کربن استیل و لوله‌های تزریق استفاده کرد.

^۱ Rubber Line

منابع و مراجع

- ۱- قدبنان، ش.، (شهریورماه ۱۳۸۰). "تصفیه‌ی تکمیلی پساب‌های کاغذسازی با تأکید بر حذف رنگ و کدورت"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، شهریورماه ۱۳۸۰.
- ۲- امیری، م. (۱۳۷۸). "اصول تصفیه‌ی آب"، انتشارات ارکان، اصفهان.
- 3- Mobius, C.H. and Tolle, M.C. (1994). "Advanced Treatment of Paper Mill Wastewater", Water Science and Technology, Vol. 29, No. 5-6, pp:273-282.
- 4- Amiri, M.C. and Ghodbanan, S. (August 2002), "Comparing the Effect of Various Coagulants on Performance of Secondary Clarifier in Sulfite Mill Pulp and Paper Plant", 15th International Congress of Chemical and Process Engineering, Praha, Czech Republic.
- 5- Randtke, S.J. (1988). "Organic Contaminant Removal by Coagulation and Related Process Combinations", (J.A.W.W.A), Vol. 80, No. 50, pp:40-45.
- 6- Haarhoff, J. and Cleasby, J.L. (1988). "Comparing Aluminum and Iron Coagulants for in-line Filtration of Cold Water", (J.A.W.W.A), Vol. 80, No.4, pp:168-175.
- 7- Johnson, P.N. (1983). "Ferric Chloride and Alum as Single and Dual Coagulants", (J.A.W.W.A), Vol. 75, No, 5, pp:232-235.
- 8- Stephenson, R.J. and Duff, J.B. (1996). "Coagulation and Precipitation of Mechanical Pulping Effluent, 2-Toxicity Removal and Metal Salt Recovery", Water Research, Vol. 30, No. 4, pp:793-798.
- 9- Stephenson, R.J. and Duff, J.B. (1996). "Coagulation and Precipitation of Mechanical Pulping Effluent, 1-Removal of Carbon, Colour and Turbidity", Water Research, Vol. 30, No.4, pp:781-792