

# Modeling of Barium and Silica Removal from Wastewater of Reverse Osmosis in ZLD Process

*M. Noshadi<sup>1</sup>, M. Kazemizadeh<sup>2</sup>, Sh. Ghotbi<sup>3</sup>*

1. Assoc. Prof., Department of Water Engineering, Faculty of Agriculture, University of Shiraz, Shiraz, Iran  
(Corresponding Author) Noshadi@shirazu.ac.ir
2. Former Graduate Student of Irrigation and Drainage, Faculty of Agriculture, University of Shiraz, Shiraz, Iran
3. MSc in Water and Wastewater, Shiraz Water and Wastewater Co., Shiraz, Iran

*(Received June 3, 2017 Accepted Dec. 18, 2017)*

#### To cite this article :

Noshadi, M., Kazemizadeh, M., Ghotbi, Sh., 2018, "Modeling of barium and silica removal from wastewater of reverse osmosis . in ZLD process" Journal of Water and Wastewater, 29(6), 102-113.  
Doi: 10.22093/wwj.2018.43302.2063 (In Persian)

#### Abstract

The concentration of elements such as calcium, magnesium, barium and silica would gradually increase in the wastewater treatment using RO systems. Reusing this wastewater in a second RO would cause precipitation of such elements on the surface of membrane and would decrease its permeability. Zero liquid discharge (ZLD) is the most advanced management technique for saline wastewater of RO systems. The aim of this study was to determine a mathematical model to estimate barium and silica removal from RO wastewater in ZLD multistep process. This research was conducted on samples from the effluent of the RO system in Tang-e Alhad in Hajiabad, Zarin Dasht in Fars Province, Iran. The experiments consisted of chemical precipitation, fluidized bed crystallization (FBC) and fluidized bed crystallization with chemical precipitation. During different ZLD processes, a correlation was observed between critical elements removal. The correlations between Ca with Ba and also SiO<sub>2</sub> with alkalinity were observed in all experiments. According to the results the mathematical models for removal of barium and silica were determined according to the initial and final concentrations of barium, calcium, and silica and alkalinity. The results showed a very suitable correlation ( $R^2=0.99$ ) between these concentrations and removal of silica and barium.

**Keywords:** Reverse Osmosis Effluent, Barium, Silica, Fluidized Bed Crystallization, ZLD.



# مدل سازی حذف باریم و سیلیکا از پساب اسمز معکوس در فرایند ZLD

مسعود نوشادی<sup>۱</sup>، مریم کاظمی زاده<sup>۲</sup>، شمس السادات قطبی<sup>۳</sup>

۱- دانشیار بخش مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران  
(نویسنده مسئول) noshadi@shirazu.ac.ir

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران  
۳- کارشناس ارشد آب و فاضلاب، کارشناس شرکت آب و فاضلاب شیراز، شیراز، ایران

(دریافت ۹۶۳/۱۳ پذیرش ۹۶۷/۲۷)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

نوشادی، م.، کاظمی زاده، م.، قطبی، ش.، ۱۳۹۷، "مدل سازی حذف باریم و سیلیکا از پساب اسمز معکوس در فرایند ZLD" مجله آب و فاضلاب،  
Doi: 10.22093/wwj.2018.43302.2063 .۱۰۲-۱۱۳، (۶)۲۹

## چکیده

در تصفیه آب با استفاده از سیستم‌های RO غلظت عناصری مانند کلسیم، منیزیم، باریم و سیلیکا در پساب به تدریج افزایش می‌یابد و با کاربرد مجدد پساب در یک RO ثانویه، رسوب این عناصر روی سطح غشا باعث کاهش نفوذپذیری آن می‌شود. از پیشرفته‌ترین روش‌های مدیریت پساب شور سیستم‌های RO، فرایند تخلیه مایع به میزان صفر (ZLD) است. هدف از این پژوهش، تعیین مدل‌سازی ریاضی به منظور تخمین باریم و سیلیکای حذف شده از پساب RO در فرایند چند مرحله‌ای ZLD بود. این پژوهش بر روی پساب واحد اسمز معکوس منطقه تنگ الحد از توابع شهر حاجی‌آباد شهرستان زرین‌دشت در استان فارس انجام شد. آزمایش‌ها شامل ترسیب شیمیایی، بستر کریستالی سیال و ترکیب بستر کریستالی سیال با ترسیب شیمیایی بود. در فرایندهای مختلف ZLD برای حذف عناصر بحرانی، بین حذف این عناصر همبستگی مشاهده شد. همبستگی بین غلظت‌های کلسیم با باریم و همچنین بین سیلیکا و قلیائیت در همه آزمایش‌ها مشاهده شد. بر اساس نتایج به دست آمده مدل‌های ریاضی برای حذف باریم و سیلیکا بر اساس غلظت‌های اولیه و باقیمانده باریم، کلسیم، سیلیکا، قلیائیت و مقدار آلومینیم مصرفی محاسبه شد. نتایج نشان داد که همبستگی بسیار مناسبی ( $R^2 = 0.99$ ) بین این غلظت‌ها با حذف سیلیکا و باریم وجود داشته است.

**واژه‌های کلیدی:** پساب اسمز معکوس، باریم، سیلیکا، بستر کریستالی سیال، ZLD

## ۱- مقدمه

مناطق که با کمبود آب متعارف روبرو هستند، اجتناب ناپذیر است (Ghaffour et al., 2013). برای شوری‌زدایی از آب، استفاده از فناوری‌ها و راهکارهای نوین از جمله به‌کارگیری فرایندهای غشایی مانند اسمز معکوس<sup>۱</sup> ضروری است.

روش اسمز معکوس یکی از روش‌های تصفیه آب است که در آن آب با فشار زیاد از یک سری غشاء نیمه تراوا عبور داده می‌شود. این فشار خارجی از فشار اسمزی طبیعی بیشتر است، در

لزوم برنامه‌ریزی و مدیریت تأمین نیاز آبی از یک طرف و محدودیت منابع آب شیرین در دسترس از طرف دیگر، بهره‌گیری از منابع غیرمتعارف موجود همچون منابع آبهای شور و لب شور را به‌ویژه در مناطقی که با کمبود منابع آب شیرین سطحی و زیرزمینی مواجه‌اند، ضروری می‌سازد. اکثر آبهای موجود در کره زمین، آبهای شور سطحی و زیرزمینی هستند. تقریباً ۹۷/۴ درصد از آبهای در دسترس شور هستند و ۱/۹۸۲ درصد نیز آبهای مناطق قطبی می‌باشند (Kalogirou, 2005). بنابراین شوری‌زدایی از آب در

<sup>1</sup> Reverse Osmosis (RO)



باعث کاهش فلاکس جریان عبوری از غشای می‌شود (Milne et al., 2014).

در زمینه تصفیه پساب سیستم‌های RO به‌منظور استفاده مجدد آن در RO ثانویه، پژوهش‌های زیادی انجام نشده است. در سال ۲۰۰۷ آزمایش‌هایی بر روی پنج منبع آب شور شامل آب‌های سطحی، زیرزمینی و پساب در پنج ایالت آمریکا برای ارزیابی و مقایسه روش‌های تصفیه پساب غلیظ حاصل از سیستم اسمز معکوس انجام شد و نتیجه گرفته شد که بستر کریستالی سیال به همراه سدیم آلومینات گزینه مناسبی برای تصفیه این پساب است (Bond and Veerapaneni, 2007).

همچنین در پژوهشی در سال ۲۰۰۷ نشان داده شد که بازیافت آب در محدوده ۷۰ تا ۹۰ درصد با رسوب نمک‌های نامحلول و انعقاد ذرات کلئیدی امکان‌پذیر است. اگر یک مرحله میانی تصفیه وجود داشته باشد که بتواند ذرات معلق را محدود کند، به‌طور گسترده‌ای مرحله دوم RO، موفق به بازیابی ۹۷ تا ۹۹ درصد آب می‌شود و ۱ تا ۳ درصد باقیمانده از حجم آب اصلی را می‌توان به تغلیظ‌کننده‌های حرارتی فرستاد. نمک رسوب شده از RO اولیه عمدتاً کاتیون‌های دو ظرفیتی (Ca, Mg, Ba, Sr)، سیلیس منعقد شده و ذرات کلئیدی است و املاح باقیمانده از RO ثانویه، عمدتاً کاتیون‌های محلول (Na, K) می‌باشند. پس RO ثانویه به منظور تجزیه و تفکیک نمودن نمک کاتیون‌های دو ظرفیتی از نمک کاتیون‌های تک ظرفیتی است و هریک از این دو جزء نمک، می‌تواند استفاده تجاری داشته باشد (Ning and Troyer, 2009).

ارن و همکاران در سال ۲۰۱۰ اثر ترکیب دو عامل RO و الکترودیالیز بر بازیابی ۹۷ تا ۹۸ درصد آب شور را بررسی کردند. تجزیه و تحلیل اقتصادی نشان داد که این فرایند ترکیبی، با RO متعارف و دیگر فرایندهای بازیابی پیشرفته نمک‌زدا (که نیاز به حوضچه تبخیر دارند)، قابل رقابت است (Oren et al., 2010).

ندیم اصغر و همکاران در سال ۲۰۰۸ پژوهش‌هایی را به‌منظور مدیریت پساب، انجام دادند. آن‌ها گزارش کردند که کارخانه‌های تولید کاغذ و خمیر کاغذ از بزرگ‌ترین تولیدکننده‌های پساب هستند و در اغلب موارد پساب به رودخانه، نهر و یا جریان پایین دست ریخته می‌شود که تأثیرات منفی زیست‌محیطی و مسائل اجتماعی را در برداشته و سیستم‌های بدون پساب (ZLD) بهترین

نتیجه مولکول‌های کوچک‌تر از منافذ غشا، عبور می‌کنند در حالی که مولکول‌های بزرگ‌تر، قادر به عبور از غشا نیستند و سپس در جریانی جانبی از کنار غشا عبور داده شده و دفع می‌شوند (Mohsen and Al-Jayyousio, 1999). امروزه در صنایع نیز برای تأمین آب مورد نیاز از روش اسمز معکوس به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شود (Vergili et al., 2012).

در نمک‌زدایی آب شور با روش اسمز معکوس دو جریان آب حاصل می‌شود: یک جریان آب شیرین قابل استفاده و یک جریان آب غلیظ با مقدار نمک بالا. جریان آب غلیظ معمولاً ۱۵ تا ۵۰ درصد از جریان ورودی به اسمز معکوس است و مدیریت این جریان غلیظ به‌طور فزاینده‌ای دشوار شده است. مهم‌ترین روش‌های مرسوم دفع پساب شور، تخلیه به منابع آب پذیرنده (دریاها و اقیانوس‌ها)، تخلیه به سامانه فاضلاب‌روهای موجود، تزریق در چاه‌های عمیق، استفاده از برکه‌های تبخیر و پخش کردن بر روی زمین‌های شور می‌باشد (Li, 2011).

یکی از روش‌هایی که برای تصفیه این پساب به‌منظور برگرداندن مجدد آن به دستگاه اسمز معکوس استفاده می‌شود، روش تخلیه پساب مایع به میزان صفر<sup>۱</sup> است. معمولاً مایع غلیظ تولید شده در نمک‌زدایی غشایی حاوی نمک‌های سولفات کلسیم، سولفات باریم و سیلیکا است. در نتیجه قبل از بازیافت آب از مایع غلیظ، این مایع باید تصفیه شود. بنابراین در فرایند ZLD تصفیه میانی مایع غلیظ برای استفاده مجدد صورت می‌گیرد. در فرایند ZLD مراحل مختلفی از جمله، انعقاد و ترسیب شیمیایی، جذب، و تبخیر وجود دارد.

کربنات کلسیم، سولفات باریم و سیلیکا به‌دلیل حلالیت اندکی که دارند یک عامل محدودکننده برای استفاده از پساب RO هستند (Rahardianto et al., 2007, Tsai et al., 2017). تصفیه پساب سیستم‌های اسمز معکوس به‌دلیل ترسیب کربنات کلسیم، سولفات منیزیم و دی‌اکسید سیلیکا دچار محدودیت شده است (Greenlee et al., 2009). تشکیل رسوب روی سطح غشای اسمز معکوس عمدتاً به‌دلیل کربنات کلسیم، سولفات کلسیم، سیلیکا و هیدروکسید آهن است (Morillo et al., 2014).

رسوب سیلیکا در اسمز معکوس یک مشکل عمده است چون

<sup>1</sup> Zero Liquid Discharge (ZLD)



سختی، قلیائیت و TDS بود، بررسی شد و برای تصفیه و رساندن کیفیت آب به حد مطلوب از روش‌های مختلف از جمله ZLD استفاده شد (Loganathan et al., 2016).

ایران از جمله کشورهایی است که در منطقه‌ای خشک و نیمه خشک واقع شده است و در برخی از نقاط کشور به ویژه نواحی جنوبی و جنوب شرقی در زمینه تأمین آب مورد نیاز، مشکلات وسیعی وجود دارد. بنابراین بهره‌گیری از منابع غیرمتعارف امری ضروری است. از جمله روش‌های تصفیه و استفاده از این منابع، به‌کارگیری سیستم‌های RO است. بازیافت پساب در سیستم RO به‌وسیله قابلیت رسوب نمک‌های محلول مانند کلسیم، سیلیکا و باریم بر سطح غشا محدود می‌شود. ته‌نشینی این رسوبات غیرآلی بر روی سطح غشا میزان نفوذپذیری غشا را کاهش می‌دهد. در فرایندهای لازم به‌منظور رسوب این عناصر بحرانی، بین حذف این عناصر همبستگی وجود خواهد داشت. از سوی دیگر اندازه‌گیری همه این پارامترها در آزمایش‌هایی که به‌منظور حذف این عناصر انجام می‌شود، کار سخت و زمان‌بری است. بنابراین هدف این پژوهش بررسی همبستگی بین حذف این عناصر و توسعه مدل ریاضی برای تعیین مقادیر این پارامترها است.

## ۲- مواد و روش‌ها

برای ارزیابی و مقایسه گزینه‌های مختلف رسوب و حذف عناصر بحرانی، یک سری آزمون در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. برای حذف کلسیم از فرایندهای رسوب شیمیایی<sup>۱</sup> با هیدروکسید سدیم و بستر کریستالی سیال با دانه‌های  $\text{CaCO}_3$  و برای حذف سیلیکا از جذب سطحی با آلومینیوم استفاده شد. آلومینیوم مصرفی در این پژوهش به‌صورت آلوم و سدیم آلومینات بود. البته بعضی از آزمایش‌ها نیز به‌صورت ترکیبی از فرایندهای مختلف انجام شد. با توجه به نتایج تحلیل آماری حاصل از این آزمایش‌ها (سه تیمار) و همچنین با استفاده از نرم‌افزار SPSS و آزمون والر دانکن<sup>۲</sup>، در سطح ۵ درصد برای ۳ تکرار، از بین دزهای مختلف استفاده شده در هر سری از آزمایش‌ها، دز بهینه از نظر کارایی آن‌ها در حذف کلسیم، باریم و سیلیکا (به‌عنوان دو عنصر بحرانی برای غشای سیستم‌های RO) انتخاب و در پایان با کاربرد دز بهینه و نتایج

گزینه برای حل این مسائل است (Nadeem Asghar et al., 2008).

نینگ و همکاران در سال ۲۰۰۸ به طراحی فرایندی برای بازیافت ۲۳۷۰ مترمکعب در ساعت از آب شهر ال پاسو تگزاس در جنوب غربی ایالات متحده با اسمز معکوس پرداختند. در مقیاس پایلوت، بازیافت آب توسط سیلیس و سولفات باریم محدود می‌شد. در ۸۵ تا ۹۰ درصد بازیافت، از بازدارنده‌های پلیمری‌اسیون سیلیکا و آنتی‌اسکالانت استفاده شد و انتقال ۳۳۲ مترمکعب بر ساعت آب غلیظ فوق اشباع و ناپایدار RO یک مشکل قابل توجه بود که به چاه عمیق و یا به حوضچه تبخیر منتقل می‌شدند. بنابراین برنامه آزمایشی استفاده از ZLD برای بازیابی بیشتر آب ایجاد شد. نتایج اولیه، بیانگر بازیابی بیش از ۷۰ درصد آب و تولید آهک نرم با مقدار بالای سیلیکا بود که استفاده از آن به‌عنوان مواد افزودنی در خاکریز و جاده‌سازی می‌تواند مفید باشد (Ning et al., 2006).

در سال ۱۹۹۹ در پژوهشی اثر سختی آب بر رسوب سیلیکا و همچنین اثر سختی کل و نسبت Ca:Mg بر پلیمری‌اسیون سیلیکا بررسی شد. نتایج نشان داد که نرخ پلیمری‌اسیون سیلیکا با افزایش سختی کل، افزایش می‌یابد و مواد تغلیظ شده نهایی غیر محلول سیلیکا نیز با تغییر نسبت Ca:Mg و یا سختی کل، تغییر نمی‌کنند. آنها نتیجه گرفتند که این یون‌های مثبت، به جای این که در پروسه پلیمری‌اسیون رسوب کنند، باعث تسریع پلیمری‌اسیون سیلیکا می‌شوند (Sheikholeslami and Tan, 1999).

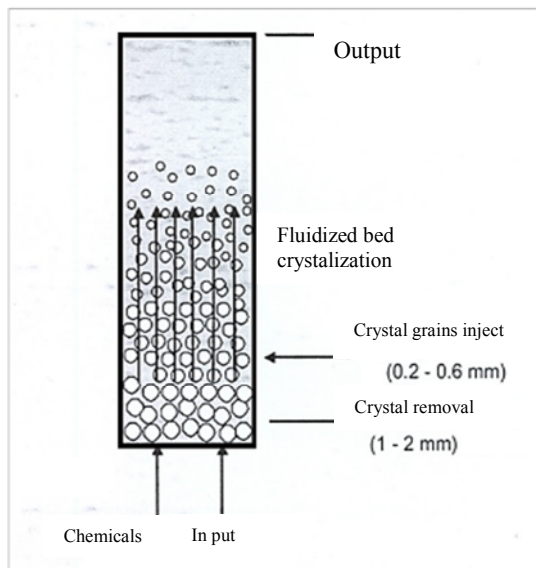
در سال ۲۰۰۳ اثر توانایی رسوب کربنات کلسیم در آب دریا که به‌دلیل افزایش TDS توسط افزودن هر یک از نمک‌های  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{MgCl}_2$  و یا  $\text{NaCl}$  به‌وجود آمده بود، بررسی شد و نشان داده شد که تفاوت بارزی در توانایی رسوب کربنات کلسیم در TDS های مشابه این سه گونه وجود دارد. پتانسیل رسوب کربنات کلسیم با افزایش TDS برای هر سه نمونه کاهش یافت که تأثیر این کاهش به‌صورت  $\text{NaCl}$ ،  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{MgCl}_2$  بود (Sheikholeslami, 2003a and 2003b).

آب موجود در غشای سیستم‌های RO (اسمز معکوس)، در زمان بازیافت، توسط نمک‌های محلولی مثل کربنات کلسیم، سولفات کلسیم، سولفات باریم و سیلیکا فوق اشباع می‌شود. در پژوهشی در آبخوان آتاباسکا در کشور کانادا کیفیت آب‌های زیرزمینی که آلوده به ترکیبات نفتی و همچنین دارای مقادیر زیادی

<sup>1</sup> Chemical Precipitation (CPN)

<sup>2</sup> Waller-Duncan





(a)



(b)

شکل ۱- سیستم بستر سیال کریستالی: a- شکل شماتیک، b- پایلوت ساخته شده

Fig. 1. Fluidized bed crystallization: a) Schematic shape, b) built Pilot

کلسیم (بدون تنظیم pH) ارزیابی شود. به این منظور پنج مقدار، ۹۵، ۱۸۵، ۳۷۰، ۷۴۰ و ۱۴۸۰ گرم در لیتر از دانه‌های  $\text{CaCO}_3$  در زمان تماس‌های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۲ و ۲۴ دقیقه با پساب مخلوط شدند.

برای بررسی اثرات زمان تماس و pH روی حذف کلسیم در این آزمایش‌ها، مقدار بهینه در آزمایش قبل (۷۴۰ گرم در لیتر،  $\text{CaCO}_3$ ) هم زمان با دزهای ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ میلی‌گرم در لیتر از NaOH برای مدت زمان ۲ و ۶ دقیقه مخلوط شدند و pH از ۴۸/۱۰ به ۴۷/۱۲ افزایش یافت.

شکل ۱ طرح شماتیک و پایلوت ساخته شده را نشان می‌دهد. شکل پایلوت طرح شامل استوانه‌ای شیشه‌ای است که در آن چندین خروجی برای نمونه‌گیری ایجاد شده است. در این پایلوت بستر کریستالی سیال قرار داده شد و سایر موارد شیمیایی نیز اضافه شد و سپس آزمایش‌ها انجام شدند.

## ۲-۲- حذف سیلیکا

به منظور بالا بردن حذف سیلیکا به همراه حذف کلسیم، از سه روش رسوب شیمیایی با آلوم، بستر کریستالی سیال همراه با آلوم و بستر کریستالی سیال همراه با سدیم آلومینات استفاده شد.

حاصل از آزمایش‌ها به بررسی همبستگی بین حذف عناصر بحرانی پرداخته شد و یک سری روابط ریاضی به منظور تعیین این عناصر، برای آب‌های با خصوصیات مشابه ارائه شد.

## ۱-۲- حذف کلسیم

در این پژوهش دو روش برای حذف کلسیم شامل رسوب شیمیایی با هیدروکسید سدیم و بستر کریستالی سیال با دانه‌های کربنات کلسیم بررسی شد.

### ۱-۱-۲- رسوب شیمیایی با NaOH

در این آزمایش یک لیتر از نمونه پساب RO با دزهای ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ میلی‌گرم در لیتر از NaOH با دور ۹۰ rpm به مدت ۱۰ ثانیه و با دور ۳۰ rpm به مدت ۳ دقیقه با هم مخلوط شدند. بعد از اختلاط، نمونه‌ها از فیلتر ۰/۴۵ میکرون عبور داده شدند و مقادیر کلسیم باقیمانده اندازه‌گیری شد.

### ۲-۱-۲- بستر کریستالی سیال<sup>۱</sup>

این آزمایش در دو بخش انجام شد: در ابتدای این آزمایش، یک لیتر از پساب RO، با دانه‌های  $\text{CaCO}_3$  بدون اضافه کردن NaOH مخلوط شد تا اثر مقدار دانه‌های  $\text{CaCO}_3$  و زمان تماس در حذف

<sup>1</sup> Fluidized Bed Crystallization (FBC)



## ۲-۲-۱- رسوب با آلوم و NaOH

در این آزمایش دزهای ۵۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر از آلوم و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر از NaOH (غلظت بهینه) با دور تند ۹۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ ثانیه و دور کند ۳۰ دور در دقیقه به مدت ۳ دقیقه مخلوط شدند. بعد از اختلاط، نمونه‌ها از فیلتر ۰/۴۵ میکرون عبور داده شدند و مقادیر سیلیکا و کلسیم باقیمانده اندازه‌گیری شدند.

## ۲-۲-۲- بستر کریستالی سیال همراه با اضافه کردن آلوم

در این آزمایش دزهای مختلفی از آلوم و NaOH با ۷۴۰ گرم از دانه‌های  $\text{CaCO}_3$  هم‌زمان به یک لیتر از پساب RO اضافه و برای مدت زمان ۲ دقیقه با یکدیگر مخلوط شدند. دزهای آلوم و NaOH مصرفی به ترتیب بین ۵۰ تا ۵۰۰ و ۱۰۰ تا ۹۰ میلی‌گرم در لیتر بودند.

## ۲-۲-۳- بستر کریستالی سیال با اضافه کردن سدیم آلومینات

این آزمایش نیز مانند آزمایش قبلی انجام شد با این تفاوت که به جای استفاده از آلوم از سدیم آلومینات استفاده شد.

## ۳- نتایج و بحث

یک نتیجه کلی از آزمایش‌های انجام شده در جدول‌های ۱ و ۲ ارائه شده است. طبق جدول ۲ دز بهینه مواد شیمیایی (NaOH، آهک، آلوم و سدیم آلومینات) ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر است. برای بستر کریستالی سیال ۷۴۰ گرم در لیتر از دانه‌های کربنات کلسیم با زمان تماس ۲ دقیقه استفاده شد و در آزمایش‌های رسوب شیمیایی با NaOH، سرعت ۹۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ ثانیه برای اختلاط سریع و سرعت ۳۰ دور بر دقیقه به مدت ۳ دقیقه برای اختلاط کند

در نظر گرفته شد. طبق جدول ۱ مناسب‌ترین روش برای کاهش کلسیم و سیلیکا به ترتیب روش‌های بستر کریستالی سیال با اضافه کردن NaOH و بستر کریستالی سیال با اضافه کردن سدیم آلومینات و مقدار کاهش کلسیم و سیلیکا به ترتیب ۹۳/۲ و ۵۳/۶ درصد به دست آمد. از طرف دیگر کاهش کلسیم در دو روش بستر کریستالی سیال با اضافه کردن NaOH و بستر کریستالی سیال با اضافه کردن سدیم آلومینات و NaOH به هم بسیار نزدیک بوده و اختلاف آنها فقط ۳/۴ درصد بود، بنابراین روش بستر کریستالی سیال با اضافه کردن سدیم آلومینات و NaOH به عنوان روش بهینه در حذف سیلیکا و کلسیم انتخاب شد. به عبارت دیگر روش بهینه حذف سیلیکا و کلسیم، استفاده از روش جذب سطحی و افزایش قلیائیت است.

## ۳-۱- رابطه بین حذف کلسیم و حذف باریم

همان‌طور که گفته شد برای حذف کلسیم دو آزمایش رسوب شیمیایی با NaOH و بستر کریستالی سیال با دانه‌های  $\text{CaCO}_3$  انجام شد. هم‌زمان با اندازه‌گیری مقادیر کلسیم، میزان باریم باقیمانده نیز اندازه‌گیری شد. در تطابق با نتایج باند و همکاران در سال ۲۰۰۷ یک همبستگی بین حذف کلسیم با حذف باریم مشاهده شد (Bond and Veerapaneni, 2007). این همبستگی برای آزمایش‌های رسوب شیمیایی با NaOH و بستر کریستالی سیال در شکل ۲ نشان داده شده است طبق این شکل همبستگی نزدیکی بین حذف کلسیم و حذف باریم وجود دارد. باریم به واسطه جانشینی با کلسیم در شبکه کریستالی  $\text{CaCO}_3$  حذف شده است. به عبارت دیگر رسوب یک نمک بر رسوب دیگری تأثیرگذار است.

جدول ۱- مقایسه کلی نتایج آزمایش‌های انجام شده

Table 1. A general comparison of the experiments results

Tests	pH	Calcium residues (mg/L)	Silica residues (mg/L)
Raw wastewater	8.84	135.92	29.21
Precipitation with adding NaOH	9.58	62.72	28.83
Precipitation with alum and NaOH	8.88	77.38	14.94
Fluidized bed crystallization with adding NaOH	10.48	9.29	28.60
Fluidized bed crystallization with adding NaOH and alum	9.42	18.57	22.44
Fluidized bed crystallization with adding sodium aluminate and alum	9.31	13.93	13.56



جدول ۲- مقادیر کلسیم، باریوم و سیلیکای باقیمانده در آزمایش‌های بستر کریستالی سیال و رسوب شیمیایی با NaOH

**Table 2.** Calcium, barium and silica residues in fluidized bed crystallization and chemical precipitation with NaOH

Tests	NaOH dosage (mg/L)	pH	Calcium residue (mg/L)	Barium residue (mg/L)	Silica residue (mg/L)	Residual of fraction Ca	Residual fraction of Ba	**[Ba]/[Ca] (M/M)*10 <sup>3</sup>
Chemical precipitapion (CPN) with NaOH	100	9.58	62.72	0.062	28.83	0.459	0.861	0.3
	300	10.45	35.38	0.035	27.76	0.259	0.486	0.3
	500	10.87	22.51	0.038	20.83	0.165	0.528	0.5
	700	11.58	9.65	0.027	29.61	0.071	0.375	0.8
	900	11.94	8.04	0.022	29.30	0.059	0.305	0.8
Fluidized bed crystallization (FBC) with 740 g/L CaCO <sub>3</sub>	100	10.48	9.29	0.051	28.60	0.068	0.708	1.6
	300	12.14	4.64	0.037	27.31	0.034	0.514	2.3
	500	12.19	3.09	0.024	20.45	0.023	0.333	2.3
	700	12.29	1.55	0.017	28.78	0.011	0.236	3.1
	900	12.47	1.55	0.011	29.65	0.011	0.153	2.1

باریم همبستگی قابل توجهی با حذف کلسیم دارد (Marillo et al., 2014)

بر اساس شکل ۲ با کاهش غلظت کلسیم در اثر ترسیب شیمیایی و بستر کریستالی سیال، غلظت باریوم نیز کاهش یافته است که رابطه بین غلظت کلسیم و باریوم در این دو روش به ترتیب در معادلات ۱ و ۲ نشان داده شده است

$$\text{Ba} = 1.2474\text{Ca} + 0.2587 \quad R^2 = 0.92 \quad (1)$$

$$\text{Ba} = 9.1953\text{Ca} + 0.1182 \quad R^2 = 0.93 \quad (2)$$

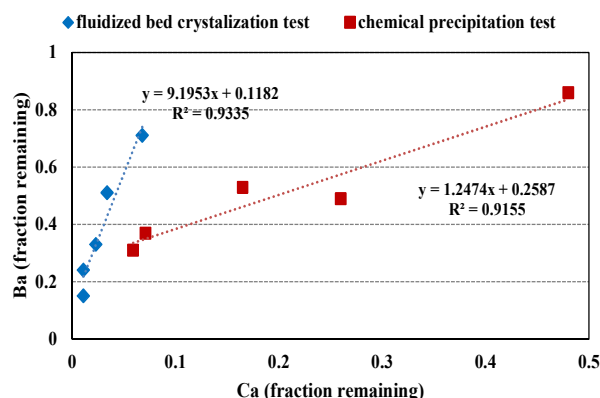
که در این معادلات

Ba کسر غلظت باریوم باقیمانده  $(\text{M}/\text{M}) \times 10^3$  و Ca کسر غلظت کلسیم باقیمانده  $(\text{M}/\text{M}) \times 10^3$  است.

در جدول ۲ نسبت مولار باریوم باقیمانده به کلسیم باقیمانده برای دو آزمایش بستر کریستالی سیال و رسوب شیمیایی با NaOH و در شکل ۳ نسبت مولار باریوم باقیمانده به کلسیم باقیمانده در مقابل دز مصرفی NaOH نشان داده شده است. با توجه به جدول ۲ آزمایش بستر کریستالی سیال، بیشترین اثر را در حذف باریوم و همچنین در حذف کلسیم داشته است. با افزایش غلظت NaOH، مقدار کسر باریوم باقیمانده در بستر کریستالی سیال کمتر از آزمایش رسوب شیمیایی با NaOH بوده است (شکل ۴).

اثر pH در حذف سیلیکا برای دو حالت رسوب شیمیایی با

و کارایی بالای حذف باریوم به دلیل وجود این مکانیسم است. بنابراین حذف باریوم نیز توسط فرایندهایی که برای حذف کلسیم انتخاب می‌شود، می‌تواند رخ دهد. مشابه این مکانیسم برای حذف سیلیکا با منیزیم وجود دارد که با حذف منیزیم به صورت  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ، سیلیکا نیز به دلیل جذب بر روی فلاک‌های هیدروکسید منیزیم حذف خواهد شد. یکی از روش‌های متداول برای حذف باریوم، فرایندهای تبادل یونی است. در حالی که بر اساس نتایج این پژوهش، به‌وسیله بستر کریستالی سیال یا رسوب شیمیایی، باریوم به مقدار کافی حذف می‌شود و در نتیجه حذف باریوم توسط فرایندهای جداگانه تبادل یون ضروری نیست. ولی زمانی که حذف باریوم، تنها و اولین هدف تصفیه باشد، این روش مفید خواهد بود. موریلو و همکاران در سال ۲۰۱۴ نیز نشان دادند که حذف



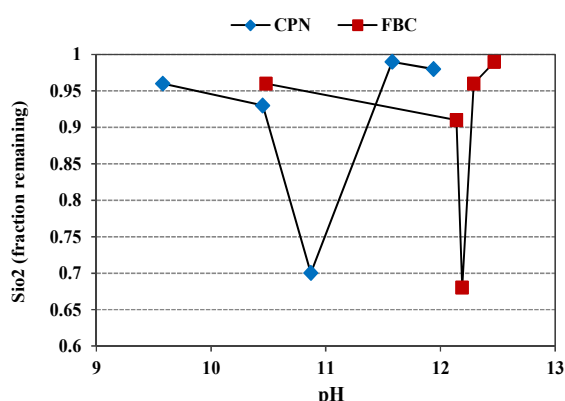
**Fig. 2.** Correlation between calcium removal and barium removal

شکل ۲- همبستگی بین حذف کلسیم و حذف باریوم

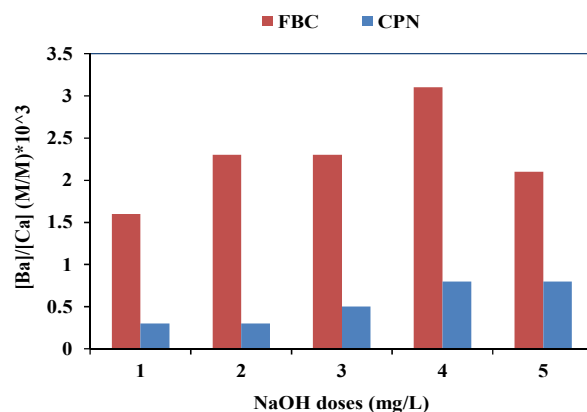
سدیم آلومینات انجام شد (جدول ۳). در همه این آزمایش‌ها از NaOH برای تنظیم pH استفاده شد. مقادیر باقیمانده منیزیم و سیلیکا در جدول ۳ نشان داده شده، و در شکل‌های ۶، ۷ و ۸ نیز کسر باقیمانده این عناصر در مقابل pH برای این سه آزمایش آورده شده است (مقادیر اولیه کلسیم، سیلیکا، باریم و منیزیم به ترتیب ۱۳۶/۶۹، ۲۹/۲۱، ۰/۰۷۲ و ۶۳۸/۴۰ میلی‌گرم در لیتر بود). نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که با افزایش pH مقدار سیلیکا و منیزیم کاهش یافته است. همبستگی بین سیلیکا و منیزیم در این آزمایش‌ها بیانگر این است که کاهش شدید در غلظت سیلیکا در pH بالا به دلیل رسوب هیدروکسید منیزیم بوده و فلاک‌های هیدروکسید منیزیم به صورت یک هسته اولیه برای جذب سیلیکا عمل می‌کند.

### ۳-۳- حذف سیلیکا با آلوم و سدیم آلومینات

آلوم به عنوان اسید و سدیم آلومینات به عنوان باز عمل می‌کند. پس در هنگام استفاده از آلوم، میزان NaOH بیشتری برای تنظیم pH لازم است. شکل ۹ نسبت مولار حذف سیلیکا به ازای آلومینیوم مصرفی (آلوم و آلومینات سدیم) را در مقابل pH نشان می‌دهد. با افزایش pH در آزمایش بستر کریستالی سیال با آلوم، حذف سیلیکا افزایش می‌یابد. اما در مورد آزمایش بستر کریستالی سیال همراه با سدیم آلومینات این مطلب صدق نمی‌کند. پس مقایسه کارایی حذف سیلیکا بر اساس pH در این دو آزمایش دشوار است زیرا دزهای مساوی از آلوم و سدیم آلومینات اثرات مختلفی بر pH



**Fig. 5.** Silica changes versus pH in fluidized bed crystallization and chemical precipitation with NaOH  
شکل ۵- تغییرات سیلیکا با pH در آزمایش‌های بستر کریستالی سیال و رسوب شیمیایی با NaOH



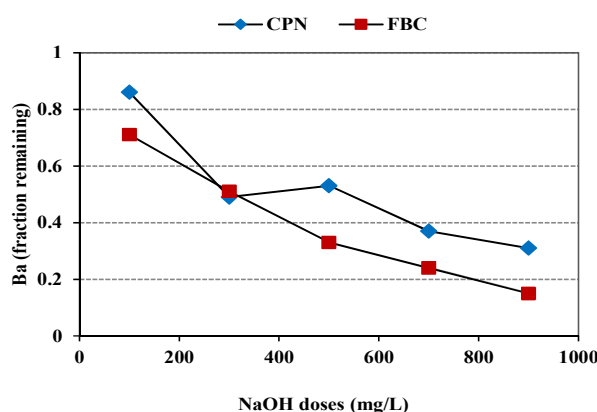
**Fig. 3.** Changes in barium to residual calcium ratio with NaOH dose which was added to wastewater in fluidized bed crystallization

شکل ۳- تغییرات نسبت باریم به کلسیم باقیمانده با دز NaOH اضافه شده به پساب در آزمایش‌های بستر کریستالی سیال

NaOH و بستر کریستالی سیال با دانه‌های  $\text{CaCO}_3$  در شکل ۵ نشان داده شده است. روند حذف سیلیکا برای این دو آزمایش مشابه است و حذف سیلیکا در pH بیشتر از ۱۰/۵ به دلیل رسوب هیدروکسید منیزیم اتفاق افتاده، اما با افزایش pH بیشتر از ۱۰/۵ غلظت سیلیکای باقیمانده دوباره به علت ناچیز شدن منیزیم موجود در محلول، شروع به افزایش کرده است.

### ۲-۳- رابطه بین حذف سیلیکا و حذف منیزیم

چندین آزمایش برای حذف سیلیکا شامل رسوب شیمیایی با آلوم، بستر کریستالی سیال همراه با آلوم و بستر کریستالی سیال همراه با



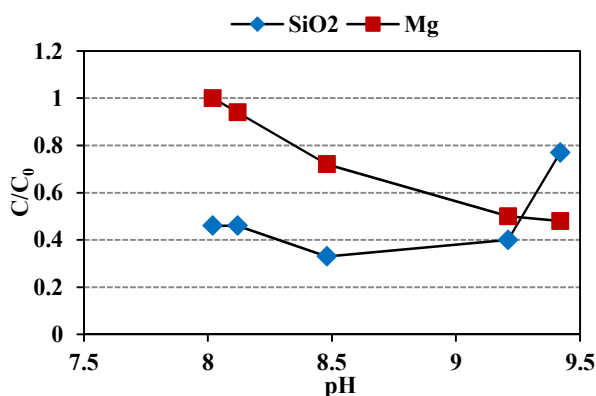
**Fig. 4.** Barium changes versus NaOH added to wastewater of fluidized bed crystallization  
شکل ۴- تغییرات باریم نسبت به NaOH اضافه شده به پساب باقیمانده در آزمایش‌های بستر کریستالی سیال





جدول ۳- حذف سیلیکا و منیزیم در رسوب شیمیایی با آلوم و بستر کریستالی سیال همراه با آلوم و سدیم آلومینات  
**Table 3.** Silica and magnesium removal in chemical precipitation with alum and fluidized bed crystallization along with alum and sodium aluminate

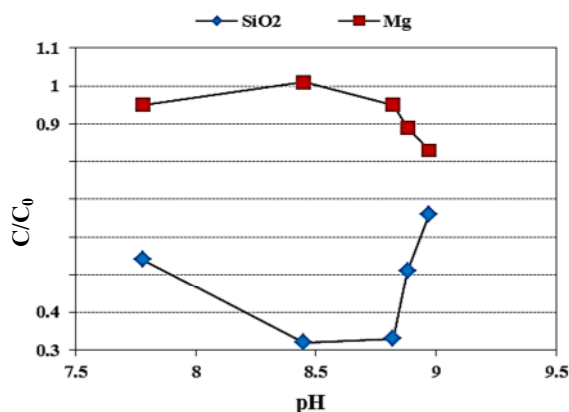
Tests	pH	NaOH dose	Consumed aluminium (mg/L)	Magnesium residue (mg/L)	Silica residue (mg/L)	Removed silica/consumed aluminium (M/M)
Chemical precipitation with alum	8.97	100	50	528.09	19.36	2.12
	8.88	100	100	568.07	14.94	1.54
	8.82	100	200	609.77	9.54	1.06
	8.45	100	300	642.23	9.26	0.72
	7.78	100	500	629.08	15.80	0.29
Fluidized bed crystallization with alum	9.42	100	100	306.08	22.44	0.73
	9.21	100	200	316.90	11.76	0.94
	8.48	100	400	458.32	9.75	0.52
	8.12	100	600	598.18	13.46	0.28
Fluidized bed crystallization with sodium aluminate	8.02	100	800	639.87	13.56	0.21
	9.31	100	100	175.46	13.56	0.43
	9.70	100	200	39.41	13.02	0.22
	10.23	100	400	17.00	12.65	0.11
	10.35	100	600	10.05	11.97	0.08
	1.75	100	800	6.18	11.06	0.06



**Fig. 7.** The residual fraction of silica and magnesium versus pH in fluidized bed crystallization with alum

شکل ۷- کسر باقیمانده سیلیکا و منیزیم در مقابل pH در آزمایش بستر کریستالی سیال همراه با آلوم

افزودن آلوم کاهش می‌یابد. پس قلیائیت کل برابر با قلیائیت اضافه شده با افزودن NaOH و سدیم آلومینات منهای قلیائیت مصرف شده با استفاده از آلوم است. شکل ۱۰ نسبت مولار حذف سیلیکا به ازای آلومینیوم مصرفی را در مقابل قلیائیت کل نشان می‌دهد. طبق این شکل و جدول ۴ با افزایش میزان قلیائیت، میزان حذف سیلیکا نیز افزایش یافته است. مقدار کاهش سیلیکا در دو آزمایش بستر کریستالی سیال با آلوم و با آلومینات سدیم در معادلات ۳ و ۴



**Fig. 6.** The residual fraction of silica and magnesium versus pH in the chemical precipitation with alum (C is the residual concentration and C<sub>0</sub> is the initial concentration)

شکل ۶- کسر باقیمانده سیلیکا و منیزیم در مقابل pH در آزمایش رسوب شیمیایی با آلوم (C غلظت باقیمانده و C<sub>0</sub> غلظت اولیه است)

دارند. همچنین رسوب CaCO<sub>3</sub> در هنگام تصفیه آب باعث کاهش pH می‌شود. بنابراین pH در پایان آزمایش متفاوت با میزان pH در شروع آزمایش (بلافاصله بعد از اضافه کردن مواد شیمیایی) است. یک روش بهتر برای مقایسه کارایی مواد شیمیایی مختلف در حذف سیلیکا، استفاده از قلیائیت به دست آمده از ترکیب مواد مختلف است. قلیائیت با استفاده از NaOH و سدیم آلومینات، افزایش و با



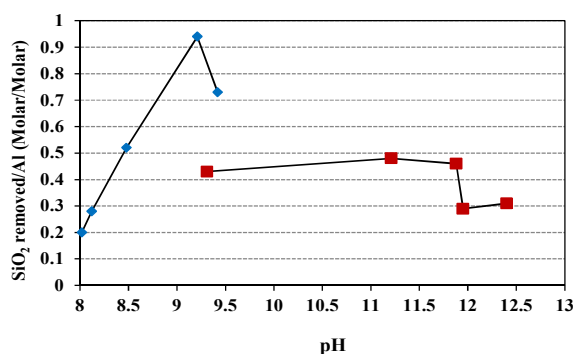


Fig. 9. Silica removal efficiency in fluidized bed crystallization with alum and sodium aluminate

شکل ۹- کارایی حذف سیلیکا در آزمایش‌های بستر کریستالی سیال با آلوم و سدیم آلومینات

میزان آلومینیوم مصرفی برای حذف سیلیکا استفاده کرد. شدت بافر به آسانی از داده‌های کیفی آب محاسبه می‌شود. بنابراین مدل ریاضی برای حذف باریم در آزمایش بستر کریستالی سیال به صورت زیر است

$$\frac{Ba}{Ba_0} = A \frac{Ca}{Ca_0} + B \quad (6)$$

که Ba و Ca به ترتیب غلظت باریم و کلسیم باقیمانده بعد از انجام آزمایش و  $Ba_0$  و  $Ca_0$  نیز به ترتیب غلظت اولیه باریم و کلسیم قبل از انجام آزمایش و A و B نیز ضرایب این مدل می‌باشند که به

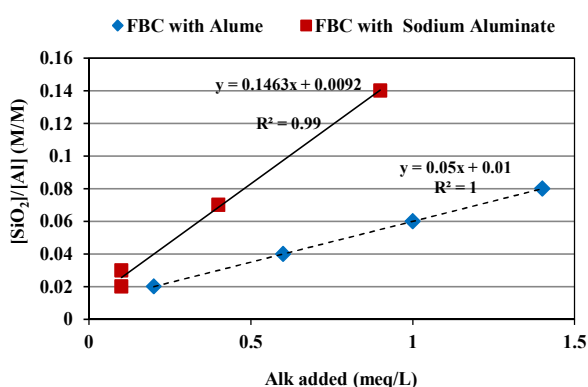


Fig. 10. Efficiency of silica removal relative to total alkalinity in fluidized bed crystallization with alum and sodium aluminate

شکل ۱۰- کارایی حذف سیلیکا نسبت به کلیتیت کل در آزمایش‌های بستر کریستالی سیال با آلوم و سدیم آلومینات

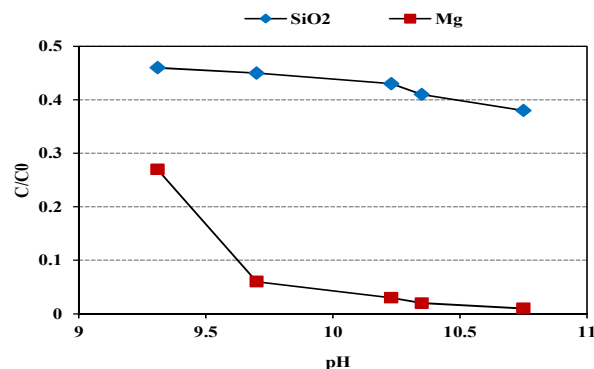


Fig. 8. The residual fraction of silica and magnesium versus pH in fluidized bed crystallization with sodium aluminate

شکل ۸- کسر باقیمانده سیلیکا و منیزیم در مقابل pH در آزمایش‌های بستر کریستالی سیال همراه با سدیم آلومینات

قابل مشاهده است.

$$[\text{SiO}_2 \text{ removed}]/[\text{Al used}] = 0.05\text{Alk} + 0.01 \quad (3)$$

$$[\text{SiO}_2 \text{ removed}]/[\text{Al used}] = 0.1463\text{Alk} + 0.0092 \quad (4)$$

که در این معادلات

$[\text{SiO}_2 \text{ removed}]/[\text{Al used}]$  مول سیلیکای حذف شده به ازای مولار آلومینیوم مصرفی و Alk کلیتیت کل بر حسب میلی اکی‌والان در لیتر است.

پاسخ آب به کلیتیت اضافه شده، توسط شدت بافر  $\beta$  اندازه‌گیری می‌شود.  $\beta$  در واقع عکس شیب اسید-باز در منحنی تیتراسیون است که به صورت زیر محاسبه می‌شود

$$\beta = 2.3 \{ [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + C_t [ \alpha_1(\alpha_0 + \alpha_2) + 4 \alpha_1\alpha_2 ] \} \quad (5)$$

که در این معادله

$C_t$  کربنات کل و  $\alpha_0$ ،  $\alpha_1$  و  $\alpha_2$  به ترتیب ضریب توزیع برای گونه‌های مختلف کربنات  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{HCO}_3^-$  و  $\text{CO}_3^{2-}$  است.

پس  $1/\beta$  اندازه تغییرات pH با استفاده از باز است. افزایش  $1/\beta$  نشان دهنده این است که با افزایش دز مصرفی باز، میزان pH همان‌طور که در معادلات بالا مشاهده شد، افزایش می‌یابد. براساس این آنالیز می‌توان از معادلات ریاضی به دست آمده در تخمین

<sup>1</sup> Buffer intensity



#### ۴- نتیجه‌گیری

همبستگی بین غلظت‌های کلسیم و باریم در همه آزمایش‌ها مشاهده شد. یون باریم به واسطه جایگزینی با یون کلسیم در شبکه  $\text{CaCO}_3$ ، در هنگام رسوب کلسیم، رسوب می‌کند. همچنین سیلیکا به‌طور مؤثری در آزمایش‌ها، با افزودن آلومینیوم (آلوم و سدیم آلومینات) حذف شد.

این حذف به‌صورت نسبت سیلیکای حذف شده به آلومینیوم مصرفی ( $\text{SiO}_2$  removed/Al used) تعریف شد که این نسبت برای آزمایش‌های بستر کریستالی سیال با آلوم و سدیم آلومینات با افزایش میزان قلیائیت، افزایش یافت.

همبستگی مشاهده شده بین پارامترهای کیفی آب و کارایی تصفیه، به‌منظور توسعه مدل‌های ریاضی برای حذف باریم و سیلیکا، مورد استفاده قرار گرفت که ضرایب این مدل‌ها به ویژگی‌های کیفی آب مورد آزمایش بستگی دارد و این مدل‌ها برای منابع دیگر با ویژگی‌های کیفی مشابه، کاربرد خواهند داشت.

بنابراین در پژوهش حاضر به‌منظور ارزیابی‌های اولیه در تصفیه آب، بدون انجام آزمایش، یک سری معادلات ریاضی برای تخمین کلسیم و سیلیکای باقیمانده (به‌عنوان دو عنصر بحرانی برای غشاهای RO)، جایگزین تکرار آزمایش‌های پرهزینه و زمان‌بر شد.

#### ۵- قدردانی

نویسندگان مقاله از شرکت آب و فاضلاب شیراز برای انجام قسمتی از کارهای آزمایشگاهی و همچنین معاونت پژوهشی دانشگاه شیراز قدردانی می‌نمایند.

#### References

- Bond, R. & Veerapaneni, S. 2007. *Zero liquid discharge for inland desalination*, AWWA Research Foundation, U.S.A.
- Ghaffour, N., Missimer, T.M. & Amy G.L. 2013. Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability. *Desalination*, 309, 197-207.
- Greenlee, L.F., Lawler, D.F., Benny, D., Freeman, B.D., Marrot, B. & Moulin, P. 2009. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research*, 43, 2317-2348.
- Kalogirou, S. 2005. Seawater desalination using renewable energy sources. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31 (3), 242-281.
- Li, M. 2011. Reducing specific energy consumption in Reverse Osmosis (RO) water desalination: An analysis from first principles. *Desalination*, 276 (1-3), 128-135.

جدول ۴- قلیائیت کل در آزمایش‌های بستر کریستالی سیال همراه با آلوم و سدیم آلومینات

Table 4. Total alkalinity in fluidized bed crystallization along with alum and sodium aluminate

Tests	**** (Alk) added (meq/L)	Removed silica/consumed aluminium (M/M)
Fluidized bed crystallization with alum	1	0.06
	1.4	0.08
	0.6	0.04
	0.2	0.02
	0.2	0.02
Fluidized bed crystallization with sodium aluminate	0.9	0.14
	0.4	0.07
	0.1	0.03
	0.1	0.02
	0.1	0.02

\*\*\*\* Alk added =  $\text{Alk}_{\text{new}} - \text{Alk}_{\text{old}} + [\text{Ca}]_{\text{removed}}$

ویژگی‌های کیفی آب مورد آزمایش بستگی دارند. در این پژوهش مقادیر A و B به ترتیب ۹/۱۹ و ۰/۱۲ بود.

مدل ریاضی زیر نیز برای آزمایش بستر کریستالی سیال همراه با آلوم و سدیم آلومینات به‌دست آمد

$$\frac{\text{SiO}_2 \text{ removal}}{\text{Al dose}} = C \frac{L}{\text{meq}} \text{Alk} \frac{\text{meq}}{L} + D \quad (7)$$

که در آن

SiO<sub>2</sub> removal سیلیکای حذف شده بر حسب مول، Al dose دوز آلوم مصرفی بر حسب مول، Alk قلیائیت کل بر حسب میلی‌اکی‌والان در لیتر، C و D هم پارامترهای مدل هستند که به‌شدت بافر بستگی دارد. در این پژوهش مقادیر C و D به ترتیب ۰/۰۵ و ۰/۰۱ بود.



- Loganathan, K., Chelme-Ayala, P. & El-Din, M.G. 2016. Pilot-scale study on the treatment of basal aquifer water using ultrafiltration, reverse osmosis and evaporation/crystallization to achieve zero-liquid discharge. *Journal of Environmental Management*, 165, 213-223.
- Milne, N.A., O Reilly, T., Sanciolo, P., Ostarcevic, E., Beighton, M., Taylor, K., et al. 2014. Chemistry of silica scale mitigation for RO desalination with particular reference to remote operations. *Water Research*, 65, 107-133.
- Mohsen, M.S. & Al-Jayyousi O.R. 1999. Brackish waterdesalination: An alternative for water supply enhancement in Jordan. *Desalination*, 124, 163-174.
- Morillo, J., Usero, J., Rosado, D., ElBakouri, H., Riaza, A. & Bernaola, F.J. 2014. Plants comparative study of brine management technologies for desalination. *Desalination*, 336, 32-49.
- Nadeem Asghar, M., Khan, Sh. & Mushtaq, Sh. 2008. Management of treated pulp and paper mill effluent to achieve zero discharge. *Journal of Environmental Management*, 88, 1285-1299.
- Ning, R. Y. & Troyer, T. L. 2009. Tandem reverse osmosis process for zero-liquid discharge. *Desalination*, 237, 238-242.
- Ning, R. Y., Tarquin, A., Trzcinski, M. C. & Patwardhan, G. 2006. Recovery optimization of RO concentrate from desert wells. *Desalination*, 20, 315-322.
- Oren, Y., Korngold, E., Daltrophe, N., Messalem, R., Volkman, Y., Aronov, L., et al. 2010. Pilot studies on high recovery BWRO-EDR for near zero liquid discharge approach. *Desalination*, 26, 321-330.
- Rahardianto, A., Gao, J., Gabelich, C.J. Williams, M.D. & Cohen, Y. 2007. High recovery membrane desalting of low-salinity brackish water: Integration of accelerated precipitation softening with membrane RO. *Journal of Membrane Science*, 289, 123-137.
- Sheikholeslami, R. 2003a. Mixed salts—scaling limits and propensity. *Desalination*, 154, 117-127.
- Sheikholeslami, R. 2003b. Nucleation and kinetics of mixed salts in scaling. *AIChE Journal*, 49, 194-202.
- Sheikholeslami, R. & Tan, S. 1999. Effects of water quality on silica fouling of desalination plants. *Desalination*, 126, 267-280.
- Tsai, J.H., Macedonio, F., Drioli, E., Giorno, L., Chou, C.U., Hu, F.C., et al. 2017. Membrane-based zero liquid discharge: Myth or reality?. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 192-202.
- Vergili, I., Kaya, Y., Sen, U., Gönder, Z.B. & Aydiner, C. 2012. Techno-economic analysis of textile dye bath wastewater treatment by integrated membrane processes under the zero liquid discharge approach. *Resources, Conservation and Recycling*, 58, 25-35.

