

تعیین روش بهینه فرآیند ZLD برای استفاده مجدد از پساب دستگاه اسمز معکوس

مهرناز شیبانی فر^۱ و مسعود نوشادی^{۲*}

^۱ کارشناس ارشد مهندسی آب و فاضلاب، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد بندرعباس

^۲ دانشیار بخش مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

دریافت ۹۴/۲/۱۷ پذیرش ۹۴/۱۱/۱۱

* نویسنده مسئول

چکیده

در مناطق وسیعی از ایران آب شور وجود دارد که با استفاده از روش‌های مناسب تصفیه مانند اسمز معکوس (RO) تصفیه می‌گردد ولی پساب بسیار شور و غلیظ RO که دفع آن به صورت روزافزونی دشوار شده است، باید مدیریت شود. پساب سیستم‌های RO به تدریج در حین تصفیه آب، غلیظ و از املاح کربنات کلسیم، سولفات کلسیم، سولفات باریم و سیلیکا فوق اشباع می‌شود. بنابراین برای استفاده مجدد از این پساب باید به دنبال فرآیندهایی برای ممانعت از رسوب این املاح روی سطح غشاء و در نتیجه کاهش نفوذپذیری آن بود. یکی از پیشرفته‌ترین روش‌های مدیریت پساب شور سیستم‌های RO، فرایند تخلیه مایع به میزان صفر (ZLD) است. هدف این تحقیق، ارزیابی فرآیندهای چند مرحله‌ای ZLD برای رسیدن به حداکثر بازده ترسیب نمک‌های محلول در پساب و استفاده مجدد از آن در RO می‌باشد. این تحقیق بر روی پساب اسمز معکوس منطقه ویژه اقتصادی خلیج فارس در شهر بندرعباس انجام شد. برای حذف کلسیم و منیزیم از ترسیب شیمیایی با آلوم و بستر سیال کریستالی و برای حذف سیلیکا و باریم از بستر سیال کریستالی (جذب سطحی) با آلوم و آلومینای فعال استفاده شد. از بین فرآیندهای فوق فرآیند بهینه ZLD شامل بستر سیال کریستالی با آلومینای فعال (۱ g/L) همراه با آلوم (۱۰۰ mg/L) بود که مقادیر کلسیم، منیزیم، سختی کل، سیلیسیم و باریم را به ترتیب ۷۶/۷۵، ۸۴/۱۴، ۸۷/۲۶، ۷۸/۱۲ و ۵۲/۰ درصد کاهش داد. کاهش مقدار سیلیسیم در همه آزمایشات نسبت به یکدیگر و نسبت به پساب خام در سطح ۵٪ معنی‌دار بود به جز آزمایش‌های بستر سیال کریستالی همراه با آلومینای فعال با و بدون ماده منعقد کننده که نسبت به یکدیگر معنی‌دار نبودند. مقدار کاهش باریم در کلیه آزمایش‌ها نسبت به پساب خام در سطح ۵٪ معنی‌دار بود. بنابراین با این روش می‌توان برخی پارامترهای مضر برای سیستم اسمز معکوس (سیلیسیم و باریم) را به حد قابل توجهی کاهش داد به گونه‌ای که بتوان این پساب را مجدداً به سیستم اسمز معکوس بدون آن که برای سیستم مشکلی ایجاد کند برگشت داد.

واژگان کلیدی: ZLD، بستر سیال کریستالی، آلومینای فعال، سیلیسیم، باریم.

۱- مقدمه

می‌گردد. از جمله روش‌های تصفیه و استفاده از این منابع، به کارگیری فرآیندهای غشائی از جمله اسمز معکوس^۱ (RO) می‌باشد [۲].

روش اسمز معکوس یکی از روش‌های تصفیه آب می‌باشد 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 نتیجه مولکول‌های کوچک‌تر از منافذ غشاء، عبور می‌کنند در حالی که مولکول‌های بزرگ‌تر، قادر به عبور از غشاء نیستند و سپس در جریانی جانبی از کنار غشاء عبور داده شده و دفع می‌گردند [۳]. امروزه در صنایع برای تأمین آب مورد نیاز از دستگاه‌های تصفیه آب به روش اسمز معکوس به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود [۴].

در شیرین‌سازی آب شور با روش اسمز معکوس دو جریان آب حاصل می‌شود: یک جریان آب شیرین قابل استفاده و یک

در بسیاری از مناطق دنیا که جوامع به سرعت در کنار منابع محدود آب شیرین رشد می‌کنند نیاز به شیرین‌سازی منابع داخلی در دسترس، حساس و بحرانی می‌باشد. تخمین زده می‌شود که تا سال ۲۰۵۰ یک نفر از هر چهار نفر در کشوری زندگی خواهد کرد که کمبود منابع آب شیرین را به صورت دائم تجربه می‌کنند [۱].

لزوم برنامه‌ریزی و مدیریت تأمین نیاز آبی از یک طرف و محدودیت منابع آب شیرین در دسترس از طرف دیگر، بهره‌گیری از منابع غیر متعارف موجود همچون منابع آب‌های شور و لب‌شور را ضروری می‌سازد. در این راستا شهرها و مناطقی که با کمبود منابع آب شیرین سطحی و زیرزمینی مواجه بوده و عمدتاً در کنار دریاها و یا بر روی سفره‌های آب شور و یا لب شور قرار دارند، بایستی جهت تأمین آب مورد نیازشان از این منابع حداکثر استفاده را نمایند. لذا استفاده از فناوری‌ها و راهکارهای نوین، برای تهیه آب شیرین، امری ضروری برای این مناطق محسوب

Oren و همکاران [۸] اثر ترکیب دو عامل اسمز معکوس و الکترودیالیز بر بازیابی پساب شور را بررسی کردند و نشان دادند که ۹۸-۹۷ درصد آب شور قابل بازیابی است. برآورد اقتصادی اولیه نشان داد که این فرآیند ترکیبی، با اسمز معکوس متعارف و دیگر فرآیندهای بازیابی پیشرفته آب شیرین کن (که نیاز به حوضچه تبخیر دارند)، قابل رقابت است.

Nadeem و همکاران [۹] روی مدیریت پساب، تحقیق کردند و نشان دادند که سیستم‌های بدون پساب یا ZLD بهترین گزینه برای حل این مسائل است.

Ning و همکاران [۱۰] به طراحی فرآیندی برای افزایش بهره‌وری سیستم اسمز معکوس با دبی $2370 \text{ m}^3/\text{h}$ در شهر ال پاسو تگزاس در جنوب غربی ایالات متحده پرداختند. در مقیاس پایلوت، بازیافت بالا توسط سیلیسیم و سولفات باریم محدود می‌شد. آن‌ها از روش ZLD برای بازیابی پساب استفاده کردند. نتایج اولیه، بیانگر بازیابی بیش از ۷۰٪ پساب شور و تولید آهک نرم با مقدار بالای سیلیکا (که به عنوان مواد افزودنی درخاکریز و جاده‌سازی می‌تواند مفید باشد) بود.

Sheikholeslami و Tan [۱۱] اثر سختی آب و نسبت Mg/Ca بر رسوب سیلیکا را بررسی کردند. نتایج نشان داد که نرخ پلیمریزاسیون سیلیکا با افزایش سختی کل، افزایش می‌یابد. آنها نتیجه گرفتند که کلسیم و منیزیم می‌توانند در فرآیند پلیمریزاسیون به جای رسوب سیلیکا، پلیمریزاسیون آن را تسریع کند.

Sheikholeslami [۱۲] اثر Na_2SO_4 ، MgCl_2 و یا NaCl بر روی رسوب کلسیم کربنات در آب دریا را بررسی کردند. به وسیله اضافه کردن این مواد تفاوت معنی‌داری در رسوب کلسیم کربنات ایجاد شد. برای هر سه این مواد رسوب کلسیم کربنات با افزایش کل جامدات محلول (TDS) کاهش یافت، اما بیشترین کاهش مربوط به MgCl_2 و سپس به ترتیب Na_2SO_4 و NaCl بود.

آب موجود در غشاء به تدریج تغلیظ شده و توسط نمک‌های محلولی مثل کلسیم کربنات، کلسیم سولفات، باریم سولفات و سیلیکا فوق اشباع می‌گردد. وقتی که این محلول به اندازه کافی فوق اشباع شد، نمک رسوب نموده و بر سطح غشاء ته‌نشین می‌شود [۱۳]. بازیافت در سیستم اسمز معکوس توسط قابلیت رسوب نمک‌های محلول، مانند کلسیم، باریم و سیلیکا محدود می‌شود.

جریان آب با مقدار نمک بالا. جریان آب غلیظ معمولاً ۱۵ تا ۵۰ درصد از جریان تغذیه شده در سامانه اسمز معکوس می‌باشد و مدیریت این جریان غلیظ به طور 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 پاشش بر روی زمین‌های شور می‌باشد [۵].

یکی از روش‌هایی که اخیراً برای تصفیه این پساب به منظور برگرداندن مجدد آن به دستگاه اسمز معکوس استفاده می‌شود، روش ZLD^۱ (تخلیه مایع به میزان صفر) می‌باشد. معمولاً مایع غلیظ تولید شده در شیرین‌سازی غشایی حاوی نمک‌های سولفات کلسیم، سولفات باریم و سیلیکا می‌باشد. در نتیجه قبل از بازیافت آب از مایع غلیظ این مایع باید تصفیه گردد. بنابر این در ZLD تصفیه میانی مایع غلیظ برای استفاده مجدد صورت می‌گیرد. در فرآیند ZLD مراحل مختلفی از جمله، انعقاد و ترسیب شیمیایی، جذب و تبخیر وجود دارد.

در زمینه تغلیظ‌سازی پساب سیستم‌های RO به منظور استفاده مجدد آن در RO ثانویه، پژوهش‌های اندکی انجام شده است.

Bond و Veerapaneni [۶] در آزمایشاتی روی ۵ نوع منبع آب شور شامل آب‌های سطحی، زیرزمینی و پساب در پنج ایالت آمریکا نشان دادند که گزینه بستر سیال کریستالی به همراه سدیم آلومینات به عنوان گزینه بهینه در فرآیند ZLD می‌باشد.

Ning و Troyer [۷] نشان دادند که بازیافت آب در محدوده ۹۰-۷۰ درصد با رسوب نمک‌های نامحلول و انعقاد ذرات کلوئیدی امکان‌پذیر است. اگر یک مرحله میانی تصفیه وجود داشته باشد که بتواند ذرات معلق را محدود کند به طور گسترده‌ای مرحله دوم اسمز معکوس، موفق به بازیابی ۹۹-۹۷ درصد آب می‌شود و ۳-۱ درصد باقی‌مانده از حجم آب اصلی را می‌توان به تغلیظ‌کننده‌های حرارتی فرستاد. نمک رسوب شده از اسمز معکوس اولیه عمدتاً کاتیون‌های دو ظرفیتی (Ca, Mg, Ba, Sr)، سیلیسیم منعقد شده و ذرات کلوئیدی است و املاح باقی‌مانده از اسمز معکوس ثانویه، عمدتاً کاتیون‌های محلول (Na و K) می‌باشند. پس اسمز معکوس ثانویه به منزله 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.

آزمایش FBC به وسیله ذرات CaCO_3 همراه با هیدروکسید سدیم یا آهک انجام شد. در شکل (۱) طرح شماتیک از بستر سیال کریستالی و پایلوت ساخته شده ارائه شده است.

۳- بستر سیال کریستالی

از جارتست برای ارزیابی عملکرد بستر سیال کریستالی استفاده شد. دوزهای مختلف دانه‌های CaCO_3 با ۲۰۰ cc از نمونه آب شور در یک ظرف یک لیتری قرار گرفته و به هم زده شدند. کریستال‌های CaCO_3 تمایل زیادی به رسوب دارند. بنابراین حجم نمونه و حجم ظروف مورد استفاده به مقداری بود که بتواند اختلاط کافی بین نمونه و دانه‌ها را ایجاد کند.

در بستر سیال کریستالی ارتفاع سطح آب آزاد در بالای بستر تقریباً معادل عمق بستر است و نسبت حجم دانه به حجم آب ۱ به ۱ می‌باشد. یک حجم آب ۲۰۰ ml به بستر دانه‌ها با نسبت تخلخل ۰/۴۸ اضافه شد، در نتیجه ۶۵ ml آب در فضای منافذ نگهداری شده و ۱۳۵ ml آب در بالای بستر بود. بنابراین برای حجم آب ۲۰۰ ml و حجم دانه ۱۳۵ ml یک نسبت ۱:۱ ایجاد گردید.

زمان‌های مختلف اختلاط برای آزمایش‌های اولیه بستر سیال بررسی شد تا اثر زمان تماس روی عملکرد تعیین گردد. با توجه به تفاوت این زمان‌ها در هر آزمایش زمان‌های اختلاط بیان شده‌اند. برای تنظیم pH دوزهای مختلف NaOH یا آهک با سرنگ اضافه شد (در شروع اختلاط). پس از اختلاط نمونه‌ها فیلتر شدند تا برای سایر مراحل و آزمایشات آماده گردند.

۴- بستر سیال کریستالی با افزودن آلوم

این آزمایشات مشابه آزمایشات بستر سیال کریستالی است که در بالا تشریح گردید که فقط آلوم در شروع آزمایش اضافه گردید تا اثرات آن‌ها روی حذف سیلیکا بررسی شود.

۵- رسوب شیمیایی با NaOH

در این بخش از تحقیق دوزهای مختلف NaOH به پساب اسمز معکوس اضافه گردید و پارامترهایی از قبیل pH، کلسیم و منیزیم، TDS، EC و کدورت اندازه‌گیری شدند.

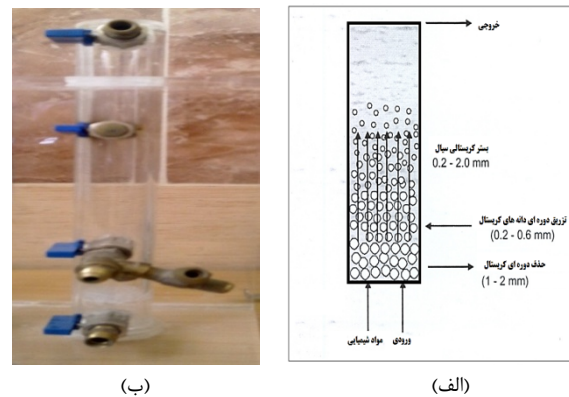
برای انجام این بخش نیز از جارتست استفاده شد. آزمایش در سه تکرار مختلف با شرایط اختلاط متفاوت انجام شد. در تکرار اول شرایط اختلاط شامل اختلاط سریع (دور ۱۰۰ rpm با زمان اختلاط ۱۵ ثانیه) و اختلاط آرام (دور ۴۰ rpm با زمان

هدف این مطالعه، ارزیابی روش‌های مختلف فرآیند ZLD در بهبود کیفیت پساب برای برگرداندن به سیستم اسمز معکوس برای حداقل کردن حجم پساب تغلیظ شده بود.

۲- روش مطالعه

این تحقیق بر روی پساب واحد آب شیرین کن (اسمز معکوس) منطقه ویژه اقتصادی خلیج فارس در شهر بندرعباس، به منظور استفاده مجدد از این پساب برای سیستم اسمز معکوس صورت گرفت. در جدول (۱) مقادیر و تغییرات پارامترهای کیفی آب خام ورودی و پساب شور سیستم اسمز معکوس نشان داده شده است.

با توجه به داده‌های جدول (۱) اصلاح سختی موجود در پساب، به صورت $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ، CaSO_4 و MgSO_4 می‌باشد. سیلیکا و باریم نیز عناصر بحرانی در این پساب خواهند بود. جهت ارزیابی و مقایسه گزینه‌های مختلف رسوب و حذف این عناصر بحرانی، تعدادی آزمون در مقیاس آزمایشگاه انجام شد. در پایان مرحله آزمایشگاهی، بهترین فرآیند جهت حذف عناصر بحرانی انتخاب گردید. آزمایش‌های تیتريمتری شامل سختی موقت، دایم و قلیائیت و آنالیزهای دستگاهی شامل کلسیم، منیزیم، سیلیسیم، باریم، کلرور، هدایت الکتریکی، کل اصلاح محلول و pH طبق روش‌های استاندارد انجام شدند. در مقیاس آزمایشگاه، برای حذف کلسیم از فرآیندهای رسوب شیمیایی با هیدروکسید سدیم یا آهک و آلوم و بستر سیال کریستالی و به منظور حذف سیلیکا و باریم از جذب سطحی با آلومینای فعال استفاده شد.



شکل ۱- سیستم بستر سیال کریستالی: الف) طرح شماتیک، ب) پایلوت ساخته شده

فیلتر شدند و سپس مقادیر قلیابیت، سختی، pH، TDS، EC، کلسیم، منیزیم، باریم و سیلیکا اندازه‌گیری شدند. اندازه‌گیری pH با استفاده از دستگاه pH متر Elmetron مدل CP-501، با دقت ۰/۰۱ و اندازه‌گیری EC و TDS با دستگاه EC و TDS متر مدل CD24 ساخت شرکت آکوالیتیک ایتالیا با دقت ۰/۰۱ انجام شد. سنجش کدورت به وسیله دستگاه کدورت سنج دیجیتال ساخت شرکت HACH آمریکا با دقت ۰/۰۱ NTU انجام شد. برای سنجش کلسیم، منیزیم، سیلیسیم و باریم از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR2800 تولید شده توسط شرکت HACH آمریکا با دقت ۰/۰۰۱ میلی‌گرم در لیتر استفاده گردید.

طرح آزمایشی در این تحقیق، طرح کاملاً تصادفی بود که تیمارهای آزمایش روش‌های مختلف تصفیه پساب و صفات مورد بررسی پارامترهای کیفی آب بودند که با سه تکراری اندازه‌گیری شدند. آنالیز واریانس یا ANOVA با روش توکی در سطح ۵٪ بر روی نتایج کلیه آزمایشات انجام و نتایج با یکدیگر مقایسه گردیدند. در کلیه جداول در صورتی که حروف نوشته شده در مجاور اعداد یکسان نباشند اختلاف معنی‌دار در سطح ۵٪ وجود دارد.

۷- نتایج

پارامترهای مختلف کیفیت آب در آب خام ورودی و پساب سیستم اسمز معکوس در جدول (۱) نشان داده شده است.

۸- نتایج آزمون جار

۸-۱- ترسیب با آلوم

در این مرحله به پساب شور اسمز معکوس در شرایط مختلف اختلاط آلوم با غلظت ۱۰۰ تا ۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر اضافه گردید و پارامترهای مختلف کیفیت پساب اندازه‌گیری شدند. (جدول (۲)). طبق این جدول اثر شرایط اختلاط در مورد همه پارامترها به جز pH و اثر غلظت آلوم برای همه پارامترها به جز باریم در سطح ۵٪ معنی‌دار بود. البته در مورد pH در غلظت‌های ۱۰۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر، تفاوت pH در شرایط اختلاط rpm ۱۰۰ به مدت ۱۰ ثانیه و rpm ۴۰ به مدت ۳ دقیقه با rpm ۹۰ به مدت ۱۰ ثانیه و rpm ۳۰ به مدت ۳ دقیقه و همچنین در غلظت‌های ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر تفاوت pH در شرایط اختلاط rpm ۱۰۰ به مدت ۱۵ ثانیه و rpm ۴۰ به مدت ۵ دقیقه با rpm ۱۰۰ به مدت ۱۰ ثانیه و rpm ۴۰ به مدت ۳ دقیقه در سطح ۵٪ معنی‌دار بود.

اختلاط ۵ دقیقه) بود. غلظت‌های سود تزریقی به جار از ۱۰۰ تا ۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر متغیر بود. در تکرار دوم با ثابت نگه داشتن غلظت‌های سود تزریقی همانند تکرار اول شرایط اختلاط مورد آزمون قرار گرفت. در این تکرار شرایط اختلاط شامل اختلاط سریع (زمان اختلاط ۱۰ ثانیه) و اختلاط آرام (زمان اختلاط ۳ دقیقه) بود. در تکرار سوم با ثابت نگه داشتن غلظت‌های سود تزریقی همانند تکرار اول شرایط اختلاط مورد آزمون قرار گرفت. در این تکرار شرایط اختلاط شامل اختلاط سریع (دور rpm ۹۰ با زمان اختلاط ۱۰ ثانیه) و اختلاط آرام (دور rpm ۳۰ با زمان اختلاط ۳ دقیقه) بود.

۶- بستر سیال کریستالی همراه با آلومینای فعال

آزمایش بستر سیال همراه با جذب آلومینای فعال به وسیله اضافه کردن آلومینای فعال به بستر سیال انجام گردید. در آزمون جذب با آلومینای فعال، دو محصول آلومینای فعال (CPN و DD-6) و دو اندازه آلومینای فعال شامل 28×14 و 48×28 مورد آزمایش قرار گرفت.

دو آزمایش جار انجام شد: یکی برای ارزیابی سینتیک جذب و انتخاب زمان تماس مناسب برای آزمایش‌های بعدی و دیگری برای ارزیابی اثر pH روی راندمان و انتخاب محدوده pH بهینه در آزمایش سینتیک جذب و زمان تماس. یک دوز آلومینای فعال به نمونه پساب غلیظ اسمز معکوس اضافه شد و مخلوط گردید. سپس در فواصل زمانی مختلف نمونه‌برداری صورت گرفت تا زمان تماس بهینه به دست آید.

در آزمایش مربوط به pH نیز دوز آلومینای فعال و زمان اختلاط ثابت نگه داشته شد و pH به وسیله اضافه کردن دوزهای مختلف NaOH به عنوان متغیر مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج این آزمایشات برای انتخاب یک زمان تماس و pH در آزمایشات ایزوترم (هم‌دما) برای ارزیابی ظرفیت جذب آلومینای فعال به کار می‌رود. حجم‌های یکسان نمونه‌ها در ظروف جار قرار داده شد و در هر ظرف جار یک دوز مختلف آلومینای فعال به کار رفت (همان آلومینای فعال که در بستر سیال استفاده گردید).

در آزمون جار پس از افزودن مواد شیمیایی در سه حالت مختلف، مشابه آزمایش ترسیب شیمیایی با NaOH اختلاط انجام شد. حالت اول آب به مدت ۱۵ ثانیه سریعاً با سرعت rpm ۱۰۰ به هم زده سپس به مدت ۳۰ دقیقه آب به حال آرام رها شد تا زلال گردد. نمونه‌های جارتست به وسیله فیلتر 0.45μ

جدول ۱- مقادیر و تغییرات پارامترهای کیفی در آب خام ورودی و پساب شور سیستم اسمز معکوس

پارامتر	واحد	مقدار در پساب	مقدار در آب خام ورودی	تغییرات در پساب نسبت به آب ورودی (%)
pH	-	۸/۵۲	۸/۵۲	۰
هدایت الکتریکی	ds/m	۸۹/۴	۵۷/۱	۵۶/۶
کل املاح محلول	mg/L	۵۰۰۶۴	۳۱۹۱۰	۵۶/۹
کل سختی	mg/L as CaCO ₃	۱۵۴۶۰	۷۳۳۰	۱۱۰/۹
سختی کلسیمی	mg/L as CaCO ₃	۳۶۵۰	۱۲۴۵	۱۹۳/۲
سختی منیزیمی	mg/L as CaCO ₃	۱۱۸۱۰	۶۰۸۵	۹۴/۱
قلیائیت فنل فتالین	mg/L as CaCO ₃	۷/۷۰	۳/۰۰	۱۵۶/۷
قلیائیت متیل اورانژ	mg/L as CaCO ₃	۲۱۳	۱۲۸	۶۶/۴
کدورت	N.T.U	۲/۳۰	۱/۷۵	۳۱/۴
رنگ	T.C.U	۱۴/۰	۱۱	۲۷/۳
NH ₄	mg/L	۱/۱۲	۰/۸۶	۳۰/۲
NH ₃	mg/L	۵/۳۳	۲/۸۱	۸۹/۷
SiO ₂	mg/L	۸۵/۰	۳۸	۱۲۳/۷
Fe ³⁺	mg/L	۰/۳۲	۰/۱۲	۱۶۶/۷
Ca ²⁺	mg/L	۴۴۰	۴۹/۸	-۱۱/۶
Mg ²⁺	mg/L	۱۵۰۶	۱۴۷۸	۱/۹
Al ²⁺	mg/L	۰/۱۹	۰/۱۴	۳۵/۷
Na ⁺	mg/L	۲۱۱۷۰	-	-
K ⁺	mg/L	۵۳	۳۶	۴۷/۲
Mn	mg/L	۷۶/۵۰	۵۸	۳۱/۹
Cr	mg/L	۱/۸۹	۰/۹	۱۱۰
Ni	mg/L	۰/۱۸	۰/۰۷	۱۵۷/۱
Ba	mg/L	۱/۲۵	-	-
Cu	mg/L	۱/۴۳	۰/۵۱	۱۸۰/۴
PO ₄ ³⁻	mg/L	۲۹	۱۴	۱۰۷/۱
SO ₄ ²⁻	mg/L	۷۲۰۰	۳۶۹۰	۹۵/۱
NO ₃ ⁻	mg/L	۶۸	۳۲	۱۱۲/۵
NO ₂ ⁻	mg/L	۰/۵	۰/۲۲	۱۲۷/۳
CO ₃ ⁻	mg/L	۶۵	۴۸	۳۵/۴
HCO ₃ ⁻	mg/L	۲۳۶	۱۵۳	۵۴/۲
F ⁻	mg/L	۲/۲۲	۱/۸۰	۲۳/۹
Cl ⁻	mg/L	۴۷۵۴۶	۲۳۷۹۵	۹۹/۸

جدول ۲- نتایج رسوب شیمیایی با آلوم

شرایط اختلاط	غلظت آلوم (mg/L)	pH	باقی مانده (mg/L)			
			Ba	Si	Mg	Ca
(100rpm=15s, 40rpm=5min)	۱۰۰	۹/۲۳ ^{GH}	۰/۸۳ ^{AB}	۶۱/۵۴ ^{DE}	۹۹۵ ^B	۴۰۵ ^C
	۲۰۰	۹/۷۵ ^F	۰/۸ ^B	۶۷/۶ ^{AB}	۷۴۰ ^F	۳۴۶ ^F
	۴۰۰	۱۰/۴۵ ^C	۰/۸ ^B	۵۱/۴ ^{FG}	۵۱۱ ^G	۲۴۵ ^I
	۶۰۰	۱۰/۹۱ ^{AB}	۰/۷۶ ^B	۴۹/۳ ^G	۴۰۷ ^K	۱۸۵ ^K
(100rpm=10s, 40rpm=3min)	۱۰۰	۹/۴ ^G	۰/۹۹ ^{AB}	۶۸/۵ ^A	۱۰۰۵ ^A	۴۲۰ ^B
	۲۰۰	۱۰/۱ ^{DE}	۱/۱ ^A	۵۳/۷ ^F	۷۷۱ ^D	۳۹۷ ^D
	۴۰۰	۱۰/۳ ^D	۰/۹۱ ^{AB}	۶۲/۶ ^{CD}	۴۹۸ ^H	۲۸۵ ^H
	۶۰۰	۱۱ ^A	۱ ^{AB}	۵۸/۷ ^E	۴۲۱ ^J	۲۰۰ ^J
(90rpm=10s, 30rpm=3min)	۱۰۰	۹/۱ ^H	۰/۹۵ ^{AB}	۶۷/۳ ^{AB}	۹۸۳ ^C	۴۵۴ ^A
	۲۰۰	۹/۹ ^{EF}	۰/۷۱ ^B	۶۷/۱ ^{AB}	۷۵۲ ^E	۳۷۸ ^E
	۴۰۰	۱۰/۳ ^{CD}	۰/۸۱ ^{AB}	۶۵ ^{BC}	۴۳۶ ^I	۳۰۶ ^G
	۶۰۰	۱۰/۷۵ ^B	۰/۷۷ ^B	۶۱/۲ ^{DE}	۴۰۶ ^K	۱۸۷ ^K

منیزیم، سیلیسیم، باریم و سختی نسبت به پساب اسمز معکوس (جدول (۱)) به ترتیب: ۶۰/۷، ۳۴، ۳۹/۲ و ۷۶/۸ درصد می‌باشد. بنابر این بیش‌ترین و کم‌ترین درصد حذف مربوط به سختی و سیلیسیم بوده است. سود به دلیل ایجاد قلیائیت در آب باعث حذف سختی شده است. سیلیسیم به طور مستقل رسوب نکرده و از طریق جذب به $Mg(OH)_2$ رسوب می‌کند و به همین دلیل کاهش آن اندک بوده است.

۱۱- ترسیب با $Ca(OH)_2$

در این مرحله به پساب شور اسمز معکوس در شرایط مختلف اختلاط هیدروکسید کلسیم (آهک) اضافه گردید (جدول (۴)). طبق این جدول اثر شرایط اختلاط و غلظت آهک اضافه شده برای همه پارامترها به جز pH در سطح ۵٪ معنی‌دار بود. مقدار کاهش غلظت‌های کلسیم، منیزیم، سیلیسیم، باریم و سختی نسبت به پساب اسمز معکوس در شرایط بهینه (غلظت ۶۰۰ mg/L و شرایط اختلاط ۱۰۰ rpm به مدت ۱۵ ثانیه و ۴۰ rpm به مدت ۵ دقیقه) به ترتیب ۶۵/۰، ۶۹/۳، ۳۹/۸، ۳۲/۰ و ۸۳/۸ درصد بوده است. آهک به دلیل افزایش عامل هیدروکسیل به داخل آب مقدار سیلیسیم را کاهش داده است.

به طور کلی بهترین راندمان حذف در غلظت آلوم ۶۰۰ mg/L و شرایط اختلاط ۱۰۰ rpm به مدت ۱۵ ثانیه و ۴۰ rpm به مدت ۵ دقیقه حاصل شده است. مقدار کاهش کلسیم، منیزیم، سیلیسیم، باریم و سختی نسبت به پساب اسمز معکوس (جدول (۱)) به ترتیب، ۰/۵۸، ۷۰/۸، ۴۲، ۳۹/۲ و ۰۸/۰ درصد می‌باشد.

۱۰- ترسیب با NaOH

در این مرحله به پساب شور اسمز معکوس در شرایط مختلف اختلاط هیدروکسید سدیم اضافه گردید (جدول (۳)). طبق این جدول اثر شرایط اختلاط در مورد همه پارامترها به جز سیلیکا و باریم و اثر غلظت سود برای همه پارامترها به جز باریم در سطح ۵٪ معنی‌دار بود. البته در مورد سیلیکا در غلظت سود ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، تفاوت غلظت سیلیکا در شرایط اختلاط ۱۰۰ rpm به مدت ۱۵ ثانیه و ۴۰ rpm به مدت ۵ دقیقه با ۱۰۰ rpm به مدت ۱۰ ثانیه و ۴۰ rpm به مدت ۳ دقیقه و همچنین باریم در غلظت سود ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر تفاوت غلظت باریم در شرایط اختلاط ۱۰۰ rpm به مدت ۱۵ ثانیه و ۴۰ rpm به مدت ۵ دقیقه با ۹۰ rpm به مدت ۱۰ ثانیه و ۳۰ rpm به مدت ۳ دقیقه در سطح ۵٪ معنی‌دار بود.

بهترین راندمان حذف در غلظت ۶۰۰ mg/L با شرایط اختلاط شامل ۱۰۰ rpm به مدت ۱۵ ثانیه و ۴۰ rpm به مدت ۵ دقیقه حاصل شده است. مقدار کاهش غلظت‌های کلسیم،

جدول ۳- نتایج رسوب شیمیایی با سود (NaOH)

شرایط اختلاط	غلظت سود (mg/L)	باقی مانده (mg/L)			
		Ba	Si	Mg	Ca
(100rpm=15s, 40rpm=5min)	۱۰۰	۶۰/۸ ^{ABC}	۹۷۱ ^C	۹۷۱ ^C	۳۷۷ ^F
	۲۰۰	۶۳/۴ ^A	۷۲۳ ^F	۷۲۳ ^F	۳۲۵ ^H
	۴۰۰	۵۷/۴ ^{DE}	۵۰۵ ^H	۵۰۵ ^H	۲۵۱ ^J
	۶۰۰	۵۶/۱ ^E	۳۸۸ ^L	۳۸۸ ^L	۱۷۳ ^L
(100rpm=10s, 40rpm=3min)	۱۰۰	۶۱/۷ ^{AB}	۱۰۲۰ ^A	۱۰۲۰ ^A	۴۳۴ ^E
	۲۰۰	۵۷ ^{DE}	۷۶۸ ^D	۷۶۸ ^D	۳۷۰ ^G
	۴۰۰	۵۸/۲ ^{CDE}	۵۴۱ ^G	۵۴۱ ^G	۲۹۱ ^I
	۶۰۰	۵۶/۶ ^E	۴۱۱ ^J	۴۱۱ ^J	۱۹۸ ^K
(90rpm=10s, 30rpm=3min)	۱۰۰	۶۲/۳ ^{AB}	۱۰۱۱ ^B	۱۰۱۱ ^B	۴۵۱ ^D
	۲۰۰	۶۱ ^{ABC}	۷۴۰ ^E	۷۴۰ ^E	۳۵۲ ^A
	۴۰۰	۵۹/۹ ^{BCD}	۴۹۸ ^I	۴۹۸ ^I	۲۸۴ ^B
	۶۰۰	۵۷/۴ ^{DE}	۳۹۲ ^K	۳۹۲ ^K	۱۹۲ ^C

جدول ۴- نتایج رسوب شیمیایی با آهک

شرایط اختلاط	غلظت آهک (mg/L)	pH	باقی مانده (mg/L)			
			Ba	Si	Mg	Ca
(100rpm;15s, 40rpm;5min)	۱۰۰	۹/۶ ^A	۰/۹۲ ^{ABC}	۶۴/۵ ^E	۱۰۹۴ ^A	۳۴۴ ^C
	۲۰۰	۱۰/۴ ^A	۰/۹ ^{BC}	۷۵/۲ ^A	۸۹۵ ^B	۳۰۴ ^F
	۴۰۰	۱۱/۱ ^A	۰/۹۱ ^{ABC}	۵۵/۵ ^H	۵۹۲ ^{CD}	۲۰۵ ^I
	۶۰۰	۱۱/۴ ^A	۰/۸۵ ^{BC}	۵۱/۲ ^I	۴۶۳ ^E	۱۵۴ ^L
(100rpm;10s, 40rpm;3min)	۱۰۰	۹/۷ ^A	۱/۰۱ ^{ABC}	۷۱/۹ ^{BC}	۱۱۰۵ ^A	۳۷۱ ^B
	۲۰۰	۱۰/۴ ^A	۱/۲ ^A	۵۹/۸ ^G	۹۳۲ ^B	۳۳۸ ^D
	۴۰۰	۱۱ ^A	۱/۰۴ ^{ABC}	۶۷/۸ ^D	۵۷۷ ^C	۲۵۱ ^H
	۶۰۰	۱۱/۵ ^A	۱/۱ ^{AB}	۶۱ ^{FG}	۴۷۹ ^E	۱۶۹ ^J
(90rpm;10s, 30rpm;3min)	۱۰۰	۹/۶ ^A	۱/۰۴ ^{ABC}	۷۰/۶ ^{CD}	۱۰۸۱ ^A	۳۷۴ ^A
	۲۰۰	۱۰/۵ ^A	۰/۷۸ ^C	۷۴/۸ ^{AB}	۹۰۹ ^B	۳۳۲ ^E
	۴۰۰	۱۱/۰ ^A	۰/۹۳ ^{ABC}	۷۰/۲ ^{CD}	۵۰۵ ^{DE}	۲۵۴ ^G
	۶۰۰	۱۱/۳ ^A	۰/۸۷ ^{BC}	۶۳/۵ ^{EF}	۴۶۳ ^E	۱۶۵ ^K

۱۲- تحلیل آزمون‌های جار

نتایج جداول (۲) تا (۴) در جدول (۵) خلاصه شده است. در این جدول تأثیر افزودن آهک، سود و آلوم بر روی تغییر غلظت پارامترهای مختلف کیفی پساب نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که همه پارامترها پس از افزودن آهک و آلوم تغییر معنی‌داری در سطح ۵٪ داشته ولی پس از اضافه کردن سود مقدار کدورت تغییر معنی‌داری نداشته است. البته در مورد کدورت نیز بین تیمارهای افزودن ۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر سود با

۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر آلوم و همین مقدار آهک تفاوت معنی‌دار وجود دارد. طبق این جدول بهترین حذف منیزیم برای ماده ترسیب کننده سود حاصل شد در حالی که بهترین حذف کلسیم و هدایت الکتریکی و سختی برای ماده ترسیب کننده آهک به دست آمد. بهترین حذف سیلیسیم، باریم، کدورت و نیز بهترین pH برای ماده آلوم بود. با توجه به اهمیت حذف سیلیسیم، باریم و کدورت در فرایند اسمز معکوس آلوم به عنوان منعقد کننده بهینه انتخاب گردید و مراحل بعدی آزمایش با آن انجام شد.

جدول ۵- نتایج رسوب شیمیایی در غلظت‌های بهینه آلوم، سود و آهک

پس از افزودن آلوم (۶۰۰ mg/L)	پس از افزودن سود (۶۰۰ mg/L)	پس از افزودن آهک (۶۰۰ mg/L)	آب خام	پارامتر
۴۰۷ ^C	۳۸۸ ^D	۴۶۳/۰۰ ^B	۱۵۰۶/۰۰ ^A	Mg (mg/L)
۱۸۵ ^B	۱۷۳ ^C	۱۵۴/۰۰ ^D	۴۴۰/۰۰ ^A	Ca (mg/L)
۴۹/۳ ^C	۵۶/۱ ^B	۵۱/۲۰ ^C	۸۵/۰۰ ^A	SiO ₂ (mg/L)
۰/۷۶ ^B	۰/۷۶ ^C	۰/۸۵ ^B	۱/۲۵ ^A	Ba (mg/L)
۷۵/۷۵ ^B	۷۶/۲۳ ^C	۶۶/۲۴ ^C	۸۸/۵۰ ^A	EC (ds/m)
۴۲۴۰۰ ^C	۴۳۲۱۱ ^B	۴۰۹۶۷/۰۰ ^D	۵۰۰۶۴/۰۰ ^A	TDS (mg/L)
۰/۷۹ ^B	۰/۸ ^A	۰/۹۰ ^B	۲/۳ ^A	کدورت (NTU)
۳۰۹۶ ^C	۳۵۹۱ ^B	۲۵۰۸/۰۰ ^D	۱۵۴۶۰/۰۰ ^A	سختی کل (mg/L)
۸/۱ ^C	۱۰/۹۱ ^{AB}	۱۱/۴۰ ^A	۸/۵۲ ^A	pH

۱۳- آزمایش بستر سیال کریستالی بدون افزایش منعقد

کننده

در این قسمت از تحقیق، بستر سیال کریستالی در پایلوت ساخته شده ریخته شد و با یک جریان رو به بالا بستر به صورت سیال در آمد و از قسمت بالایی پایلوت نمونه‌برداری شد. نتایج نشان داد که تأثیر فلاکس جریان بر روی غلظت همه پارامترها به جز سیلیکا و باریم در سطح ۵٪ معنی‌دار بوده است. در مورد سیلیکا نیز تفاوت بین فلاکس‌های ۱۰۰ و ۱۵۰ با فلاکس ۲۰۰ متر مکعب بر متر مربع در ساعت در سطح ۵٪ معنی‌دار بود (جدول ۶). نتایج نشان دادند که بارگذاری هیدرولیکی بهینه $100 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ است که در آن بالاترین میزان کاهش اغلب پارامترهای مؤثر در فرایند محقق شده است.

۱۴- آزمایش بستر سیال کریستالی با افزودن ماده منعقد

کننده

در این بخش از تحقیق، یک مجرا در قسمت نزدیک به کف پایلوت تعبیه شده بود که از طریق آن امکان افزودن محلول منعقد کننده وجود داشت. از این مجرا همراه با جریان رو به بالای آب، آلوم اضافه گردید و از قسمت بالایی پایلوت نمونه برداری به عمل آمد که نتایج آن در جدول (۷) ارائه شده است. طبق این جدول تأثیر فلاکس غلظت آلوم بر روی غلظت همه پارامترها به جز EC، کدورت، سیلیکا و باریم در سطح ۵٪ معنی دار بوده است. البته در مورد سیلیکا تفاوت در دو غلظت آلوم ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر معنی‌دار بوده است.

جدول ۶- مقادیر باقی‌مانده پارامترهای مختلف پس از عبور از بستر سیال کریستالی بدون ماده منعقد کننده

TDS (mg/L)	EC (ds/m)	کدورت (NTU)	سختی (mg/L)	Ba (mg/L)	Si (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	بارگذاری هیدرولیکی ($\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$)
۴۶۹۲۵ ^A	۷۵۱۰۰ ^A	۰/۶۶ ^A	۴۰۱۲/۷ ^B	۰/۷ ^A	۳۱/۹ ^B	۵۳۵/۲ ^C	۲۳۴/۰ ^C	۱۰۰
۴۵۱۷۵ ^B	۷۴۷۱۳ ^B	۰/۶۳ ^A	۴۳۷۷/۴ ^A	۰/۸ ^A	۳۵/۹ ^B	۶۲۴/۴ ^B	۲۴۶/۱ ^B	۱۵۰
۴۴۱۵۰ ^C	۷۴۶۷۵ ^C	۰/۶۱ ^A	۳۹۶۳/۹ ^C	۰/۸ ^A	۳۲/۵ ^A	۶۷۰/۶ ^A	۲۷۵/۴ ^A	۲۰۰

جدول ۷- مقادیر باقی‌مانده پارامترهای مختلف پس از عبور از بستر سیال کریستالی با افزودن آلوم

باقی‌مانده								pH	غلظت آلوم (mgL^{-1})	بارگذاری هیدرولیکی ($\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$)
TDS (mgL^{-1})	EC (ds/m)	کدورت (NTU)	سختی (mgL^{-1})	Ba (mgL^{-1})	Si (mgL^{-1})	Mg (mgL^{-1})	Ca (mgL^{-1})			
۴۶۷۸۷/۵ ^A	۷۶/۱۴ ^A	۰/۶۱۵ ^A	۳۴۴۰ ^A	۰/۷۰ ^A	۳۰/۳ ^B	۳۸۴ ^C	۱۷۵/۴ ^C	۸/۵ ^A	۵۰	۱۰۰
۴۵۲۵۰ ^C	۷۵/۲۴ ^A	۰/۶۳۵ ^A	۳۲۷۶/۵ ^C	۰/۷۸ ^A	۳۳/۸ ^A	۴۴۱/۷ ^B	۱۹۶/۸ ^A	۸/۷ ^A	۱۰۰	۱۵۰
۴۶۱۷۵ ^B	۷۵/۶ ^A	۰/۶۴ ^A	۳۳۱۵/۷ ^B	۰/۷۴ ^A	۳۱ ^B	۴۷۸/۱ ^A	۱۸۲/۸ ^B	۹/۱ ^A	۱۵۰	۲۰۰

۱۵- آزمایش‌های جذب با آلومینای فعال

۱۵-۱- آزمایش‌های جذب با آلومینای فعال بدون افزودن

ماده منعقد کننده

در این بخش از تحقیق، از نمونه‌های خروجی از بستر کریستالی به عنوان آب ورودی استفاده گردید. در بررسی تأثیر آلومینای فعال دو مرحله آزمایش بدون استفاده از منعقد کننده و با استفاده از آن صورت گرفت (جدول (۸)). بر اساس این جدول تأثیر غلظت آلومینای فعال و زمان تماس بر روی همه پارامترها به جز EC، pH، کدورت، سیلیکا و باریم در سطح ۵٪ معنی‌دار بوده است. البته در مورد EC در زمان تماس ۸۰ دقیقه تفاوت EC بین غلظت آلومینای فعال ۱ و ۲ و همچنین ۲ و ۵ گرم در لیتر و در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه بین ۱ و ۲ و همچنین ۲ و ۵ گرم در لیتر در سطح ۵٪ معنی‌دار بوده است. در مورد سیلیکا در زمان تماس ۴۵ دقیقه با تغییر غلظت آلومینای فعال از ۱ به ۲ و همچنین از ۲ به ۵ گرم در لیتر، در زمان تماس ۸۰ دقیقه بین ۱ و ۲ گرم در لیتر و در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه بین ۱ و ۲ گرم در لیتر تفاوت در سطح ۵٪ معنی‌دار بوده است.

طبق جدول (۹) حداقل مقدار سیلیسیم، باریم، Mg و Ca در زمان تماس ۴۵ دقیقه و غلظت آلومینای فعال ۵ گرم در لیتر به دست آمده است. در این آزمایش به دلیل جذب، غلظت‌های سیلیسیم، باریم، کلسیم، منیزیم و سختی کل به ترتیب ۷۸/۱،

۳۲/۰، ۵۹/۹، ۷۱/۵ و ۷۷/۸ درصد نسبت به پساب اسمز معکوس کاهش داشته است.

۱۶- آزمایش‌های جذب با آلومینای فعال همراه با افزودن

ماده منعقد کننده

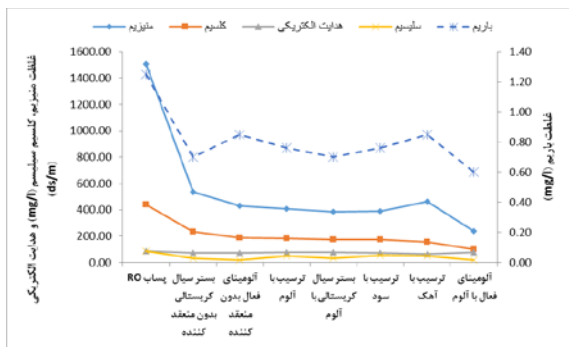
تفاوت این مرحله با مرحله قبل در این است که در ابتدا غلظت‌های مختلفی از آلوم به بشرها اضافه گردید. سپس در فواصل زمانی مختلف از آب رویی بشرها نمونه‌برداری به عمل آمد (جدول (۹)). طبق این جدول تأثیر غلظت آلومینای فعال و زمان تماس روی همه پارامترها به جز pH، باریم، سیلیکا، EC و کدورت در سطح ۵٪ معنی‌دار بوده است. در مورد سیلیکا در زمان تماس ۴۵ دقیقه بین غلظت‌های آلوم ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی-گرم در لیتر و آلومینای فعال ۲ و ۵ گرم در لیتر، در زمان تماس ۸۰ دقیقه بین غلظت‌های آلوم ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی-گرم در لیتر و آلومینای فعال ۱ و ۵ گرم در لیتر و در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه بین غلظت‌های آلوم ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی-گرم در لیتر و آلومینای فعال ۱ و ۲ گرم در لیتر تفاوت در سطح ۵٪ معنی‌دار بوده است. در مورد EC در زمان تماس ۲۵ دقیقه بین غلظت‌های آلوم ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی-گرم در لیتر و آلومینای فعال ۱ و ۵ گرم در لیتر تفاوت در سطح ۵٪ معنی‌دار بوده است.

جدول ۸- کیفیت آب در آزمایش جذب روی آلومینای فعال بدون افزایش منعقد کننده

باقی‌مانده (mg/L)									غلظت آلومینای فعال (mg/L)	زمان تماس
سختی (mg/L)	Ba (mg/L)	Si (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	pH	کدورت (NTU)	TDS (mg/L)	EC (ds/m)		
۵۰۲۸ ^A	۰/۶۱ ^A	۲۴/۹ ^{AB}	۵۶۸/۳ ^B	۲۰۷/۴ ^C	۸/۴ ^A	۰/۴۶ ^A	۴۶۵۰۰ ^A	۷۸/۰۰ ^{*A}	۱	۲۵ دقیقه
۳۳۴۹ ^C	۰/۷ ^A	۲۴/۱ ^{ABC}	۴۶۸ ^E	۱۸۸/۶ ^E	۸/۶ ^A	۰/۵۶ ^A	۴۳۰۰۰ ^J	۷۴/۵۰ ^B	۲	
۲۹۳۴ ^D	۰/۶۷ ^A	۲۲ ^{ABCD}	۳۲۵/۳ ^G	۱۱۵/۴ ^J	۸/۹ ^A	۰/۶۱ ^A	۴۵۷۰۰ ^D	۷۳/۸۰ ^{BC}	۵	
۲۸۰۱/۵ ^D	۰/۶۱ ^A	۲۰/۱ ^{DEF}	۲۸۴/۵ ^I	۱۲۳/۱ ^I	۸/۵ ^A	۰/۶۶ ^A	۴۶۰۰۰ ^B	۷۳/۵۰ ^{BC}	۱	۴۵ دقیقه
۴۰۰۹ ^B	۰/۸۳ ^A	۲۳/۷ ^{ABC}	۵۳۰/۲ ^D	۲۴۵/۶ ^A	۸/۷ ^A	۰/۶۱ ^A	۴۴۲۰۰ ^F	۷۳/۰۰ ^{BC}	۲	
۳۴۲۵.۸ ^C	۰/۸۵ ^A	۱۸/۶ ^F	۴۲۹/۶ ^F	۱۸۹/۶ ^E	۹ ^A	۰/۵۴ ^A	۴۴۰۰۰ ^G	۷۴/۵۰ ^B	۵	
۲۵۰۰ ^E	۰/۸ ^A	۲۵/۵ ^A	۲۹۸/۹ ^H	۱۸۸ ^E	۸/۵ ^A	۰/۴۷ ^A	۴۳۸۰۰ ^H	۷۵/۰۰ ^B	۱	۸۰ دقیقه
۲۱۶۰/۵ ^F	۰/۷۸ ^A	۲۲/۳ ^{BCDE}	۲۵۱ ^K	۱۴۳/۷ ^G	۸/۷ ^A	۰/۵۷ ^A	۴۵۹۰۰ ^C	۷۱/۲۰ ^C	۲	
۳۳۲۶ ^C	۰/۷۳ ^A	۲۳ ^{ABCD}	۶۰۰/۴ ^A	۲۲۱/۵ ^B	۸/۹ ^A	۰/۴۶ ^A	۴۵۷۰۰ ^D	۷۴/۵۵ ^B	۵	
۲۸۷۴/۸ ^D	۰/۷ ^A	۲۴/۳ ^{ABC}	۲۷۴ ^J	۱۶۵/۴۴ ^F	۸/۵ ^A	۰/۶۱ ^A	۴۳۰۰۰ ^J	۷۴/۰۰ ^{BC}	۱	۱۲۰ دقیقه
۲۰۰۰ ^F	۰/۷۱ ^A	۲۰ ^{EF}	۲۳۸/۹ ^L	۱۳۰ ^H	۸/۸ ^A	۰/۵۲ ^A	۴۳۵۰۰ ^I	۷۸/۰۰ ^A	۲	
۳۰۰۵/۳ ^D	۰/۶۵ ^A	۲۱/۵ ^{CDEF}	۵۴۷/۷ ^C	۲۰۰/۶ ^D	۹/۱ ^A	۰/۴۸ ^A	۴۵۲۵۰ ^E	۷۳/۹۰ ^{BC}	۵	

جدول ۹- کیفیت آب تحت آزمایش جذب روی آلومینای فعال با افزایش آلوم

Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Si (mg/L)	Ba (mg/L)	سختی (mg/L)	pH	غلظت AA (g/L)	غلظت آلوم (mg/L)	کدورت (NTU)	TDS (mg/L)	EC (dS/m)	زمان تماس
۱۷۵ ^B	۴۷۷/۸ ^A	۲۰/۱ ^{ABC}	۰/۵ ^A	۳۵۱۹/۶ ^A	۸/۵ ^A	۱	۱۰۰	۰/۶۱ ^A	۴۷۱۰۰ ^C	۸۰/۰۵ ^{A*}	۲۵ دقیقه
۱۶۵/۵ ^C	۴۱۱ ^C	۲۰ ^{ABC}	۰/۷۱ ^A	۲۳۴۴/۳ ^D	۸/۶ ^A	۲	۲۰۰	۰/۵ ^A	۴۵۴۰۰ ^H	۷۷/۶۰ ^{AB}	
۹۲/۱ ^I	۲۵۶/۴ ^F	۱۷/۴ ^{CDEF}	۰/۵۸ ^A	۲۰۵۳/۸ ^F	۸/۹ ^A	۵	۵۰۰	۰/۴۸ ^A	۴۷۰۰۰ ^D	۷۶/۵۰ ^{BC}	
۱۰۲/۳ ^H	۲۳۸/۸ ^G	۱۸/۹ ^{ABCD}	۰/۶ ^A	۱۹۷۰ ^G	۸/۸۵ ^A	۱	۱۰۰	۰/۴۶ ^A	۴۶۹۰۰ ^E	۷۶/۸۰ ^{BC}	۴۵ دقیقه
۲۱۵/۱ ^A	۴۵۶ ^B	۱۹/۵ ^{ABC}	۰/۷۲ ^A	۲۸۰۵/۹ ^B	۸/۸ ^A	۲	۲۰۰	۰/۵۶ ^A	۴۵۵۰۰ ^G	۷۶/۰۰ ^{BC}	
۱۵۰/۵ ^E	۳۴۴/۳ ^E	۱۵/۷ ^{DEF}	۰/۶۸ ^A	۲۴۰۰/۹ ^C	۹ ^A	۵	۵۰۰	۰/۶ ^A	۴۳۷۰۰ ^K	۷۷/۵۰ ^{AB}	
۱۶۰/۳ ^D	۲۵۵/۳ ^F	۲۱/۴ ^A	۰/۷۲ ^A	۱۸۴۱/۱ ^I	۸/۵ ^A	۱	۱۰۰	۰/۴۵ ^A	۴۴۰۰۰ ^J	۷۴/۲۰ ^C	۸۰ دقیقه
۱۱۶/۸ ^G	۲۰۲/۷ ^H	۱۸/۹ ^{ABC}	۰/۶۵ ^A	۱۵۱۳/۹ ^K	۸/۶ ^A	۲	۲۰۰	۰/۵۵ ^A	۴۷۲۵۰ ^B	۷۵/۰۰ ^{BC}	
۱۷۵/۷ ^B	۴۷۶ ^A	۱۸ ^{BCDE}	۰/۶ ^A	۲۳۲۸ ^E	۹/۱ ^A	۵	۵۰۰	۰/۴۵ ^A	۴۵۶۰۰ ^F	۷۳/۹۰ ^C	
۱۳۸/۹ ^F	۲۳۶/۹ ^G	۲۰/۴ ^{AB}	۰/۵۸ ^A	۱۹۷۴/۳ ^H	۸/۶ ^A	۱	۱۰۰	۰/۵۶ ^A	۴۳۲۵۰ ^L	۷۶/۵۰ ^{BC}	۱۲۰ دقیقه
۹۴/۳ ^I	۱۸۹ ^I	۱۵/۴ ^{EF}	۰/۵۴ ^A	۱۶۶۰ ^J	۸/۷ ^A	۲	۲۰۰	۰/۶ ^A	۴۵۰۰۰ ^I	۷۷/۷۰ ^{AB}	
۱۳۷/۱ ^F	۳۵۴/۷ ^D	۱۴/۶ ^F	۰/۴۵ ^A	۱۹۶۸ ^G	۹/۱ ^A	۵	۵۰۰	۰/۵۲ ^A	۴۳۸۰۰ ^A	۷۵/۰۰ ^{BC}	



شکل ۲- تغییرات کلسیم، منیزیم، سیلیسیم، باریم و هدایت الکتریکی پساب در مراحل مختلف فرآیند ZLD

نتیجه‌گیری

نتیجه‌گیری

پساب سیستم‌های اسمز معکوس به دلیل غلظت بسیار بالای آلودگی از نظر زیست‌محیطی مشکلات زیادی را ایجاد می‌کنند. بنابراین این استفاده مجدد از این پساب‌ها ضروری است. برای استفاده مجدد از پساب اسمز معکوس نیاز به حذف یا کاهش عناصر بحرانی مانند سیلیسیم و باریم می‌باشد. بدین منظور تعدادی آزمایش انجام شد که خلاصه آن‌ها در جدول (۱۰) ارائه شده است. طبق این جدول تغییرات سختی کل، کلسیم و منیزیم در همه آزمایشات نسبت به پساب خام در سطح ۰/۵٪ معنی‌دار می‌باشد. به عبارت دیگر همه آزمایشات توانسته‌اند تغییرات معنی‌داری در این پارامترها ایجاد کنند. کاهش مقدار سیلیسیم در همه آزمایشات نسبت به یکدیگر و نسبت به پساب خام معنی‌دار بود به جز آزمایش‌های بستر سیال کریستالی همراه با آلومینای فعال با و بدون ماده منعقد کننده که نسبت به

بر اساس نتایج جدول (۹)، حالت بهینه غلظت آلوم ۱۰۰ mg/L و آلومینای فعال 1 g/L با زمان تماس ۴۵ دقیقه می‌باشد. در این آزمایش به دلیل جذب و افزایش ماده شیمیایی، غلظت‌های سیلیسیم، باریم، کلسیم، منیزیم و سختی کل به ترتیب ۷۸/۱، ۵۲/۰، ۷۶/۸، ۸۴/۱ و ۸۷/۳ درصد نسبت به پساب اسمز معکوس کاهش داشته است. بنابراین این افزایش ماده منعقد کننده تأثیر زیادی در کاهش باریم، کلسیم، منیزیم و سختی کل داشته است.

نتیجه کلی این تحقیق برای مراحل مختلف فرآیند تخلیه مایع به میزان صفر (ZLD) در جدول (۱۰) و شکل (۲) نشان داده شده است. طبق این جدول و شکل بستر سیال کریستالی به همراه آلومینای فعال (1 g/L) با افزایش آلوم (100 mg/L) بیشترین کاهش را در همه پارامترها به جز EC داشته و فرآیند بهینه تخلیه مایع صفر (ZLD) بوده است.

در این روش کلیه پارامترهای اندازه‌گیری شده نسبت به پساب اسمز معکوس کاهش معنی‌داری در سطح ۰/۵٪ داشته است. بنابراین این بستر سیال کریستالی به عنوان جاذب همراه با آلومینای فعال و آلوم به عنوان تأمین کننده شرایط قلیایی و ایجاد کننده عامل انعقاد توانسته‌اند مقادیر سیلیسیم و باریم را به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش دهند.

بستر سیال کریستالی بدون منعقد کننده معنی دار نبود. به همین ترتیب نتایج آزمایشات بستر سیال کریستالی بدون مواد منعقد کننده و بستر سیال کریستالی با ماده منعقد کننده نسبت به آزمایشات ترسیب با آلوم، ترسیب با سود و بستر سیال کریستالی همراه با آلومینای فعال بدون مواد منعقد کننده معنی دار نبود. تنها آزمایشی که نتایج EC آن با همه تیمارها معنی دار بود، آزمایش بستر سیال کریستالی همراه با آلومینای فعال و افزایش مواد منعقد کننده آلوم بود.

بنابر این بر اساس نتایج این تحقیق روش بهینه فرآیند تخلیه مایع به میزان صفر (ZLD)، روش بستر سیال کریستالی به همراه آلومینای فعال (1 g/L) با افزایش آلوم (100 mg/L) می باشد. در این روش دو پارامتر بحرانی (باریم و سیلیسیم)، کاهش قابل ملاحظه‌ای یافته‌اند. با توجه به مقدار کم باریم در پساب اسمز معکوس (1/25 میلی گرم در لیتر)، لذا حذف این پارامتر با مشکلاتی روبه رو بود.

یکدیگر معنی دار نبودند ولی نسبت به سایر آزمایشات و پساب خام معنی دار بودند.

مقدار کاهش باریم در آزمایش‌های ترسیب با آهک و ترسیب با آلوم نسبت به پساب خام معنی دار بود ولی کاهش باریم در خود این دو آزمایش نسبت به یکدیگر معنی دار نبود. نتایج آزمایشات ترسیب با سود، بستر سیال کریستالی بدون ماده منعقد کننده، بستر سیال کریستالی با ماده منعقد کننده و بستر سیال کریستالی همراه با آلومینای فعال و بدون مواد منعقد کننده نسبت به یکدیگر معنی دار نبودند ولی با پساب خام و سایر آزمایشات معنی دار بودند. نتایج آزمایشات بستر سیال کریستالی همراه با آلومینای فعال و منعقد کننده که کمترین مقدار باریم را نیز داشت با سایر آزمایشات و پساب خام در سطح 5٪ معنی دار بود.

تغییرات EC نیز در آزمایش ترسیب با آهک نسبت به پساب خام معنی دار بود ولی نتایج ترسیب با آلوم، ترسیب با سود و

جدول 10- مقادیر پارامترهای شیمیایی آب در روش های مختلف فرآیند تخلیه مایع به میزان صفر (ZLD) و درصد کاهش نسبت به

پساب اسمز معکوس

پارامتر	سختی		سلیسیم		کلسیم		باریم		منیزیم		هدایت الکتریکی	
	مقدار (mg/L)	درصد کاهش	مقدار (mg/L)	درصد کاهش	مقدار (mg/L)	درصد کاهش	مقدار (mg/L)	درصد کاهش	مقدار (mg/L)	درصد کاهش	مقدار (ds/m)	درصد کاهش
پساب اسمز معکوس	100 ^{*H} 1546	00/00	85/00 ^A	00/00	440/00 ^A	00/00	1/25 ^A	00/00	1506/00 ^A	00/00	89/4 ^A	00/00
ترسیب با آهک	2508/00 ^F	83/78	51/20 ^C	39/76	154/00 ^F	65/00	0/85 ^B	32/00	462/00 ^C	69/26	66/2 ^C	25/95
ترسیب با آلوم	3096/00 ^E	79/97	49/30 ^C	42/00	185/00 ^D	57/95	0/76 ^{BC}	39/20	407/00 ^E	79/27	75/8 ^B	15/21
ترسیب با سود	3591/00 ^B	76/77	56/10 ^B	34/00	173/00 ^E	60/68	0/76 ^{BC}	39/20	388/00 ^F	74/24	75 ^B	16/11
بستر سیال کریستالی بدون منعقد کننده	4012/70 ^A	74/04	31/90 ^D	62/47	234/00 ^B	46/82	0/70 ^{BC}	44/00	535/20 ^B	64/46	75/1 ^B	16/00
بستر سیال کریستالی با افزایش منعقد کننده	3440/80 ^C	77/84	30/30 ^D	64/35	175/40 ^E	60/14	0/70 ^{BC}	44/00	384/00 ^G	74/50	76/1 ^B	14/88
بستر سیال کریستالی + آلومینای فعال بدون افزایش منعقد کننده	3425/80 ^D	77/84	18/60 ^E	78/12	189/60 ^C	56/91	0/85 ^B	32/00	429/60 ^D	71/47	74/5 ^B	16/67
بستر سیال کریستالی + آلومینای فعال با افزایش منعقد کننده	1970/00 ^G	87/26	18/60 ^E	78/12	102/30 ^G	76/75	0/60 ^C	52/00	238/80 ^H	84/14	76/8 ^B	14/09

- Research Foundation, US, 2007.
- [7] Ning, Y. R., Troyer, T. L., "Tandom Reverse Osmosis Pprocess for Zero-Liquid Discharge", *Desalination*, 2009, 237 (1-3), 238-242.
- [8] Oren, Y., Korngold, E., Daltrophe, N., Messalem, R., Volkman, Y., Aronov, L., Weismann, M., "Pilot Studies on High Recovery BWRO-EDR for Near Zero Liquid Discharge Approach", *Desalination*, 2010, 261 (3), 321-330.
- [9] Nadeem, A. M., Khan, S. H., Mushtaq, S. H., "Management of Treated Pulp and Paper Mill Effluent to Achieve Zero Discharge", *Journal of Environmental Management*, 2008, 88 (4), 1285-1299.
- [10] Ning, R. Y., Tarquin, A., Trzcinski, M. C., Patwardhan, G., "Recovery Optimization of RO Concentrates from Desert Wells", *Desalination*, 2006, 20, 315-322.
- [11] Sheikholeslami, R., Tan, S., "Effects of Water Quality on Silica Fouling of Desalination Plants", *Desalination*, 1999, 126, 267-280.
- [12] Sheikholeslami, R., "Nucleation and Kinetics of Mixed Salts in Scaling", *AIChE Journal*, 2003, 49, 194-202.
- با این وجود مجموعه فرایندهای اعمال شده میزان کاهش ۵۲/۰ درصدی را برای این پارامتر نشان داد. در مورد سیلیسیم شرایط بهتر بود و لذا فرآیند تخلیه مایع به میزان صفر (ZLD) راندمان حذف ۷۸/۱۲ درصدی را برای این پارامتر داشته است. مقادیر Ca, Mg, EC و سختی کل نیز به ترتیب ۱۴/۹، ۸۴/۱، ۷۶/۸ و ۸۷/۳ درصد کاهش یافته است. فلاکس بهینه برای این فرآیند $100 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{-h}$ بود.
- بنابر این با این روش می‌توان برخی پارامترهای مضر برای سیستم اسمز معکوس (سیلیسیم و باریوم) را به حد قابل توجهی کاهش داد به گونه‌ای که بتوان این پساب را مجدداً به سیستم اسمز معکوس بدون آن که برای سیستم مشکلی ایجاد کند برگشت داد.
- ۱۷- مراجع**
- [1] Gardner-Outlaw, T., Engelman, R., "Sustaining Water, Easing Scarcity: A Second Update", *Population International*, Washington DC, 1997.
- [2] Ning, R., "Reverse Osmosis Process Chemistry Relevant to the Gulf", *Desalination*, 1999, 123 (2-3), 157-164.
- [3] Mohsen, M. S., Al-Jayyousi, O. R., "Brackish Water Desalination: An Alternative for Water Supply Enhancement in Jordan", *Desalination*, 1999, 124, 163-174.
- [4] Vergili, I., Kaya, Y., Sen, U., Gönder, Z. B., Aydiner, C., "Techno-Economic Analysis of Textile Dye Bath Wastewater Treatment by Integrated Membrane Processes under the Zero Liquid Discharge Approach", *Resources, Conservation and Recycling*, 2012, 58, 25-35.
- [5] Li, M., "Reducing Specific Energy Consumption in Reverse Osmosis (RO) Water Desalination: An analysis from First Principles", *Desalination*, 2011, 276 (1-3), 128-135.
- [6] Bond, R., Veerapaneni, S., "Zero Liquid Discharge for Inland Desalination", *Awwa*

EXTENDED ABSTRACT

Determine the Optimal ZLD Process for Reuse of Reverse Osmosis Effluent

Mehrnaz Sheibanifar ¹, Masoud Noshadi ^{2,*}

¹ Bandar Abbas Azad University

² Faculty of Water Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

Received: 07 May 2015; Accepted: 31 January 2016

Keywords:

Fluidized bed crystallization, Activated alumina, Silica, Barium

1. Introduction

Need for urban water supply in many parts of the world has become a crisis. The need for affordable inland desalination has become critical in many regions of the world where communities strive to meet rapidly growing water demands with limited freshwater supplies [1].

Among various desalination technologies, reverse osmosis (RO) membranes currently have wide acceptance [2].

In ZLD, concentrated water is treated to produce desalinated water and essentially dry salts. Consequently, there is no discharge of liquid waste from the process [3]. There are a variety of process options that can be considered for the intermediate concentrate step including adsorption processes, chemical precipitation, and ion exchange, or even combinations of these processes [4]. Water that passes through the membrane is recovered as product water. As recovery of product water in RO is pushed to its sustainable limit, water on the feed side of the membrane becomes increasingly concentrated and supersaturated, with respect to sparingly soluble salts such as calcium carbonate (CaCO₃), calcium sulfate (CaSO₄), barium sulfate (BaSO₄), and silica (SiO₂) [5, 6, 7]. If the feed solution becomes sufficiently supersaturated, these salts precipitate and form deposits on the membrane surface. Deposition of these inorganic precipitates on the membrane surface, referred to as scaling, reduces the permeability of the membrane [8, 9]. Therefore, recovery in RO systems is limited by the precipitation potential of sparingly soluble salts [10].

2. Methodology

This research was conducted on samples collected from RO system effluent in special economic zone of Bandar Abbas in Persian Gulf, Iran. Samples were collected in 10-L plastic containers. Salts that produce hardness in effluent were Ca (HCO₃)₂, CaSO₄ and MgSO₄. Silica and calcium were critical in effluent and concentration of barium was negligible. Bench-scale testing was conducted to evaluate and compare different alternative for precipitation and removal of this critical elements. At the end of bench-scale testing, the best process for removal critical elements was selected. In bench scale chemical precipitation with sodium hydroxide or lime and fluidized bed crystallization was used for Ca removal. Adsorption with alum and sodium aluminate was utilized for silica removal. Of course, some experiments conducted as combination of different processes.

3. Results and discussion

3.1. Precipitation with alum and NaOH

The best efficiency of alum and NaOH concentrations were 600 mg/L. The reduction values of calcium, magnesium, silicon, barium and hardness in alum precipitation relative to wastewater reverse osmosis were 58.0, 70.8, 42.0, 39.2 and 80.0 respectively, and in NaOH precipitation were 60.7, 74.2, 34.0, 39.2 and 76.8%.

* Corresponding Author

E-mail addresses: Mehrnaz Sheibanifar (Masoud Noshadi), noshadi@shirazu.ac.ir (Masoud Noshadi).

3.2. Precipitation with lime

The concentrations of calcium, magnesium, silicon, barium and hardness in optimal condition (600 mg/L lime concentration) were reduced 65.0, 69.3, 39.8, 32.0 and 83.8 percent, respectively. The reduction of silicon in water was due to hydroxyl agent addition to water.

3.3. Adsorption experiments with activated alumina

3.3.1. Adsorption experiments with activated alumina without adding coagulant

The minimum values of silicon, barium, Mg and Ca has been achieved in 45 minutes contact time and the 5 g/L activated alumina concentration. The concentrations of silicon, barium, calcium, magnesium and total hardness were reduced 78.1, 32.0, 59.9, 71.5 and 77.8 percent, respectively, due to adsorption.

3.3.2. Adsorption experiments with activated alumina with addition of coagulant

Optimal alum and activated alumina concentrations were 100 mg/L and 1 g/L, respectively, with a contact time of 45 minutes. In this test silicon, barium, calcium, magnesium and total hardness were decreased 78.1, 52.0, 76.8, 84.1 and 87.3 percent, respectively. Therefore, coagulant was important role in reducing barium, calcium, magnesium and total hardness.

4. Conclusions

In general, among the various processes of ZLD, fluidized bed crystallization with alum (100 mg/L) and activated alumina (1 g/L) were optimum processes which reduction of Ca, Mg, total hardness, silica and barium were 76.75, 84.14, 87.26, 78.12 and 52.0%, respectively. Reduction of silicon in all tests was significant in 5% level of probability relative to each other and to the raw wastewater, except the fluidized bed crystallization with activated alumina crystalline and non-coagulant that was insignificant relative to each other. Reduction of barium in all tests was significant in 5% level of probability relative to the raw wastewater. Therefore, hazardous factors such as silicon and barium were reduced considerably by this method, so that we can take this wastewater back into the reverse osmosis system without any problem.

5. References

- [1] Bond, R., Veerapaneni, S., "Zero Liquid Discharge for Inland Desalination", Awwa Research Foundation, US, 2007, pp 1-233.
- [2] Gardner-Outlaw, T., Engelman, R., "Sustaining Water, Easing Scarcity: A Second Update", Population International, Washington DC, 1997, pp 1-20.
- [3] Jones, F., Olivera, A., Parkinson, G. M., Rohl, A. L., Stanley, A., Upson, T., "The effect of Calcium Ions on the Precipitation of Barium Sulphate 1: Calcium Ions in the Absence of Organic Additives", Journal of Crystal Growth, 2004, 262, 572-580.
- [4] Sandia National Laboratories and US Bureau of Reclamation, "Desalination and Water Purification Technology Roadmap", Water and Treatment Engineering and Research Group, 2003.
- [5] Semiat, R., Sutzkover, I., Hasson, D., "Scaling of RO Membranes from Silica Supersaturated Solutions", Desalination, 2003, 157, 169-191.
- [6] Sheikholeslami, R., "Assessment of the Scaling Potential for Sparingly Soluble Salts in RO and NF Units", Desalination, 2004, 167, 247-256.
- [7] Sheikholeslami, R., Ong, H. W. K., "Kinetics and Thermodynamics of Calcium Carbonate and Calcium Sulfate at Salinities up to 1.5 M", Desalination, 2003, 157, 217-234.
- [8] Sheikholeslami, R., Tan, S., "Effects of Water Quality on Silica Fouling of Desalination Plants", Desalination, 1999, 126, 267-280.
- [9] Stumm, W., Morgan, J. J., "Aquatic Chemistry In Chemistry Equilibria and Rates in Natural Waters", New York, John Wiley and Sons, 1996, pp 1-1022.
- [10] Sudmalis, M., Sheikholeslami, R., "Coprecipitation of CaCO₃ and CaSO₄", Canadian Journal of Chemical Engineering, 2000, 78, 21-31.