

مطالعه تأثیر فشار در عرض غشا، pH و غلظت ماده فعال سطحی آنیونی SDS بر عملکرد فرایند اولترافیلتراسیون بهبود یافته با مایسل (MEUF) در تصفیه پساب لبنی به روش سطح پاسخ

علی آراسته نوده^۱، سوسن خسرویاری^{۲*}، وحید حکیمزاده^۳

- ۱- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران
- ۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران
* نویسنده مسئول (susankhosroyar@yahoo.com)
- ۳- استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۹/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۶/۰۱

واژه‌های کلیدی

اولترافیلتراسیون بهبود یافته
پساب لبنی
سطح پاسخ
عامل فعال سطحی
مایسل

چکیده

عوامل فعال سطحی به علت توانایی در به دام انداختن ترکیبات آلی سمی و فلزات سنگین در تصفیه پساب‌های صنعتی به طور گسترده‌ای در بهبود فرایندهای غشایی به کار می‌روند. در این تحقیق به جهت بهبود روش اولترافیلتراسیون در تصفیه پساب لبنی به منظور کاهش اکسیژن لازم برای اکسیداسیون شیمیایی ترکیبات آلی (COD)، مواد جامد نامحلول کل (TDS)، کدورت و بهبود شار غشا از روش اولترافیلتراسیون بهبود یافته با مایسل (MEUF) استفاده شد. اهمیت سه فاکتور عملیاتی غلظت عامل فعال سطحی آنیونی (SDS)، اختلاف فشار و pH و اثرات متقابل آنها با استفاده از روش پاسخ سطح و طراحی باکس - بنکن مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که فاکتور غلظت عامل فعال سطحی آنیونی به عنوان یکی از تأثیرگذارترین فاکتورها، به دلیل تشکیل لایه پلاریزاسیون غلظتی و افزایش تعداد مایسل‌ها اثر منفی بر شار تراوه داشته اما از سوی دیگر دفع شاخص‌های آلودگی را بهبود داد. همچنین در فشارهای عملیاتی بالا به دلیل فشرده شدن مایسل‌ها میزان دفع شاخص‌های آلودگی کاهش یافت. علاوه بر آن افزایش pH باعث افزایش میزان دفع COD، TDS و کدورت گردید.

مقدمه

اولترافیلتراسیون^۱ غشایی یکی از روش‌هایی است که در جداسازی ترکیبات مختلف از محلول‌ها به کار می‌رود. دامنه نیروی محرکه لازم برای انتقال از غشا UF به اختلاف فشاری در حدود ۱۰-۲ بار، نیاز دارد. غشاهای UF قادر به جداسازی ترکیباتی هستند که دارای وزن مولکولی در محدوده ۳۰۰-۵۰۰۰۰۰ دالتون بوده و از اندازه حفره‌های غشا در دامنه ۱۰-۱۰۰۰ انگستریم بزرگ‌تر

باشند (Crites & Tchobanoglous, 1998). این روش در جداسازی ماکرومولکول‌هایی نظیر پروتئین‌ها از حلال‌های با جرم مولکولی پایین نیز کاربرد دارد. حفره‌های لایه پایینی غشا به طور نسبی بزرگ‌تر از لایه سطحی بوده و هنگامی که حلال درون غشا جریان می‌یابد، گونه‌های باقی‌مانده روی سطح غشای متمرکز شده و مقاومتی در برابر جریان ایجاد می‌کنند. در فرایند محلول‌های سوسپانسیونی، ذره‌ها به صورت لایه کیک متخلخلی روی سطح غشا جمع می‌شوند. فرایند UF به خواص

¹ Ultrafiltration

قاعده اصلی جداسازی در این فرایند این است که عوامل فعال سطحی (آنیونی، کاتیونی یا غیریونی) به جریان آلاینده آبی (پساب) اضافه می‌شوند. مونومرهای عامل فعال سطحی تجمع پیدا کرده و در غلظت بحرانی مایسل (CMC^۶) کمپلکس تشکیل می‌دهند. تشکیل کمپلکس سبب افزایش اندازه مولکول‌های آلاینده (قطر هیدرودینامیکی مایسل بزرگ‌تر از قطر حفره‌های غشای اولترافیلتراسیون است) موجود در پساب می‌شود. بنابراین ترکیبات و ذراتی که در دام مایسل‌ها و مونومرها افتاده‌اند توسط غشا بازداشته شده و از آن عبور نخواهند کرد. در این فرایند بازده جداسازی آلاینده و شار تراوه وابسته به ویژگی‌ها و مشخصات غشا و آلاینده و همچنین شرایط عملیاتی مختلف دارد. ویژگی منحصربه‌فرد فرایند MEUF آن است که می‌توان هم‌زمان بازده جداسازی بالایی در حد فرایند اسمز معکوس و شار تراوه بالایی در حد فرایند اولترافیلتراسیون را ایجاد نمود (Landaburu-Aguirre, 2012). از آنجایی که عملکرد دفع مواد با جرم مولکولی پایین طی فرایند MEUF تقریباً شبیه فرایند اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون است، لذا این فرایند می‌تواند به‌عنوان گامی به‌منظور غلبه بر محدودیت‌های ذاتی فرایند اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون محسوب گردد (Landaburu-Aguirre, 2012; Puasa et al., 2011).

عوامل فعال سطحی آنیونی دسته‌ای از عوامل فعال‌کننده سطحی‌اند که قسمت قطبی مولکول را یک آنیون تشکیل می‌دهد. یعنی گروه سر در آنها دارای بار منفی است. بنابراین قادر به فعل‌وانفعال (جذب) آلاینده‌هایی با بار مثبت مانند یون‌های فلزی از پساب هستند. نمک‌های قلیایی یا قلیایی‌خاکی اسیدهای کربوکسیلیک، نمک‌های استری اسید سولفوریک و اسید فسفریک از این دسته‌اند و از مهم‌ترین آنها می‌توان به سدیم دودسیل سولفات^۷ و آلکیل بنزن سولفات^۸ خطی اشاره نمود (Puasa et al., 2011).

بازده فرایند MEUF در جداسازی آلاینده‌های آلی و معدنی به فاکتورهای عملیاتی متفاوتی از جمله: اختلاف

فیزیکی غشا، مانند نفوذپذیری، ضخامت، متغیرهای فرایند مانند نوع خوراک و غلظت آن، فشار سیستم، سرعت جریان روی سطح غشا و دما بستگی دارد. محدوده کاربردی این روش، در تصفیه ترکیبات زائد امولسیون نفت، تغلیظ ماکرومولکول‌های بیولوژیکی و تغلیظ پروتئین‌های حساس به حرارت در سوسپانسیون‌های غذایی مانند شیر است (Crites & Tchobanoglous, 1998).

اولترافیلتراسیون بهبودیافته با مایسل (MEUF^۱) یک فرایند جداسازی غشایی است که عملکرد فرایند اولترافیلتراسیون با تشکیل مایسل‌ها از عوامل فعال سطحی بهبود می‌یابد (Puasa, Ruzitah, & Sharifah, 2011). عوامل فعال سطحی به‌علت توانایی در انحلال ذره‌ها به‌طور گسترده‌ای در صنایعی همچون چسب، عوامل کفزا و خیس‌کننده، امولسیون‌کننده‌ها و غیره کاربرد دارند. این مواد علاوه بر این توانایی به‌دام‌انداختن ترکیبات آلی سمی و فلزات را دارند که استفاده از آنها را برای کاربردهای محیط‌زیستی همچون تصفیه آلاینده‌های آبی و خاکی موردتوجه قرار داده است. از این رو می‌توانند به‌طور مؤثری برای بهبود فرایندهای جداسازی نظیر اولترافیلتراسیون به‌کار روند. عوامل فعال سطحی^۲ دارای خصوصیت دوگانه (آب‌دوستی و آب‌گریزی) در ساختار مولکولی‌شان می‌باشند بدین‌ترتیب که شامل یک بخش مولکولی با جاذبه ضعیف به‌سوی حلال (گروه حلال‌گریز^۳) و یک بخش مولکولی با جاذبه قوی به‌سوی حلال (گروه حلال‌دوست^۴) هستند. دم آب‌گریز معمولاً یک زنجیره هیدروکربنی بلند یا حلقه سیکلوهگزان است، درحالی‌که سر آب‌دوست یک گروه باردار یا قطبی بسیار قوی است. بسته به طبیعت و خواص گروه آب‌دوست، عوامل فعال سطحی به گروه‌های آنیونی (باردار منفی)، کاتیونی (باردار مثبت)، دوقطبی^۵ (باردار مثبت و منفی) و غیریونی (بدون بار یونی آشکار) تقسیم‌بندی می‌شوند (Landaburu-Aguirre, 2012).

¹ Micellar Enhanced Ultrafiltration

² Surfactants

³ Lyophobic group

⁴ Lyophilic group

⁵ Zwitterionic

⁶ Critical Micelle Concentration

⁷ Sodium n-Dodecyl Sulphate (SDS)

⁸ Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS)

مقایسه با روش نانوفیلتراسیون دارای بازدهی بیشتر و گرفتگی کمتر غشا می‌باشد (Luo, Ding, Qi, Jaffrin, & Wan, 2011; Luo et al., 2012).

در تکمیل کار این محققین، در این مقاله تصفیه پساب لبنی با استفاده از فرایند اولترافیلتراسیون و عامل سطحی آنیونی به‌عنوان بهبوددهنده آن صورت گرفت و تأثیر پارامترهای مؤثر بر عملکرد MEUF نیز بررسی شد.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

پساب لبنی مورد استفاده از شرکت لبنی تاشال قوچان تهیه گردید که خصوصیات اولیه آن در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱- مشخصات پساب مورد استفاده در فرایند MEUF

pH	کدورت (NTU)	COD (میلی گرم/لیتر)	TDS (میلی گرم/لیتر)
۹/۳۰-۱۰/۴۰	۷۰۰۰-۷۵۰۰	۲۸۰۰-۳۲۰۰	۲۱۰۰-۱۸۰۰

همچنین ماده فعال سطحی آنیونی^۳ SDS از شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۹ درصد تهیه گردید که به برخی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی آن در جدول (۲) اشاره شده است.

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی ماده فعال سطحی آنیونی (SDS)

نام	نماد اختصاری	نوع	جرم مولکولی	وضعیت ظاهری	فرمول شیمیایی	LD ₅₀	CMC (میلی مولار)	دانسیته (گرم بر سانتی متر مربع)	نقطه ذوب (درجه سانتی گراد)
سدیم دودسیل سولفات	SDS	آنیونی	۲۸۸/۳۷	سفید مایل به کرم	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	۱۲۸۸	۸/۱۸	۱/۰۱	۲۰۴-۲۰۷

پایلوت غشایی

(NMP)، پلیمر پلی‌اتر سولفون^۴ (PES) و پلی‌آنیلین^۵ (Pani) روی دستگاه فیلم‌کش تهیه شد. در ساخت این غشا از مواد کمی پلی‌اتیلن آمین برای بهبود آب‌دوستی آن استفاده شد. در این تحقیق از پایلوت غشایی چندمنظوره (شرکت پیشتاز نانو فناوری توس، ساخت ایران) با مشخصات اشاره شده در جدول (۳) استفاده گردید.

فشار در عرض غشا، نوع و غلظت عامل فعال سطحی، pH محلول، حضور افزودنی‌ها، نوع غشا و اندازه حفره‌های آن و در نهایت حضور و یا عدم حضور عوامل فعال سطحی غیریونی و نمک وابسته است (Rahmanian, Pakizeh, & Maskooki, 2010).

باتوجه به اهمیت بحث تصفیه پساب‌های صنعتی و همچنین استفاده روزافزون از فرایندهای غشایی در امر تصفیه آب و پساب، تلاش‌های بسیاری توسط محققان مختلف برای ارائه روش‌های بهتر جهت امر تصفیه و همچنین بهبودبخشیدن خواص غشا انجام شده است (Huang, Zeng, Fang, Qu, & Li, 2009; Landaburu-Aguirre, Pongrácz, Perämäki, & Keiski, 2010; Ngang, Ahmad, Low, & Ooi, 2012; Rahmanian, Pakizeh, Esfandyari, Heshmatnezhad, & Maskooki, 2011a; Samper, Rodríguez, De la Rubia, & Prats, 2009). استفاده از این روش در تصفیه پساب‌های لبنی توسط (Luo, Ding, Wan, & Jaffrin, 2012) با بررسی شرایط مختلف نیز صورت گرفت و نتایج آن با نانوفیلتراسیون مقایسه شد. نتایج این محققین نشان داد که بهترین pH خوراک برای تصفیه به روش نانوفیلتراسیون و مدول دیسکی چرخان ۷ تا ۸ می‌باشد (Luo & Ding, 2011; Luo et al., 2012). این پژوهشگران همچنین پساب ساختگی شیر را به‌وسیله یک فرایند دو مرحله‌ای اولترافیلتراسیون و نانوفیلتراسیون مورد آزمایش قرار دادند و دریافتند که این روش در

جهت بررسی اثر فشار، غلظت عامل سطحی و pH بر عملکرد MEUF از یک غشای پلیمری از جنس پلی‌اتر سولفون استفاده گردید که با استفاده از حلال دی‌متیل فرمامید^۱ (DMF) و دی‌متیل پیرولیدون^۲

³ Poly Ether Sulfones

⁴ Ployethersulfone

⁵ Polyaniine

¹ Dimethyl formamide

² Dimethyl Pyroolidone

جدول ۳- مشخصات فنی پایلوت غشایی

حجم مخزن	نوع مادل	نوع پمپ	نوع مبدل حرارتی	دبی جریان خوراک	سیرکولاسیون	جنس غشا	فشار قابل تحمل	زاویه تماس
۴۳ لیتر	صفحه‌ای	پیستونی	صفحه‌ای	۲/۵۰ لیتر بر دقیقه	دارد	پلی‌اترسولفون	۱۲ بار	۶۱/۴۰

روش کار

جهت انجام هر آزمایش، ابتدا ماده فعال سطحی وزن شده و درون ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۱۵ دقیقه با هم‌زن مغناطیسی با دور ۳۰۰ دور در دقیقه مخلوط شد. سپس این محلول به ۸ لیتر پساب اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. در نهایت با رساندن pH آن به حد مورد نظر، درون مخزن خوراک دستگاه ریخته شد. فشار در عرض غشا نیز با استفاده از شیرهای ورودی و خروجی بر مادل تنظیم گردید. برای تنظیم دما از یک هیتر گرمایی مجهز به دستگاه کنترل دما استفاده شد. پس از آنکه شار به حالت پایا رسید از جریان تراوه نمونه‌گیری شد.

روش‌های آزمون

نمونه‌های پساب تصفیه‌شده پس از هر آزمایش از لحاظ دفع هر کدام از شاخص‌های آلودگی یعنی اکسیژن مورد نیاز برای اکسیداسیون ترکیبات شیمیایی^۱ (COD)، مواد جامد نامحلول کل^۲ (TDS) و کدورت مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور تعیین کدورت از کدورت‌سنج^۳ (مدل AL250T آکوالیتیک، ساخت آلمان) استفاده شد. برای تعیین مواد جامد نامحلول کل از دستگاه TDS متر (مدل BL9833، شرکت هانا، ساخت انگلستان) و برای تعیین

COD از روش اسپکتروفتومتری استفاده شده است. نتایج به دست آمده پس از محاسبه میزان دفع ترکیبات را می‌توان در جدول (۳) مشاهده نمود. برای محاسبه درصد دفع مواد توسط غشا در شرایط عملیاتی مختلف از رابطه (۱) استفاده می‌شود (Huang, Zeng, Qu, & Zhang, 2007).

رابطه (۱)

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100$$

در رابطه (۱)، C_f : غلظت آلاینده‌ها در خوراک و C_p : غلظت آلاینده‌ها بر حسب میلی‌گرم بر لیتر در جریان تراوه می‌باشد.

آنالیز آماری

آزمایش‌های این تحقیق با توجه به ۳ سطح اختلاف فشار، ۳ سطح غلظت SDS و ۳ سطح pH با استفاده از نرم‌افزار آماری Desing expert نسخه ۷ به روش سطح پاسخ و در حالت باکس - بنکن طراحی شد. جدول (۴) سطوح در نظر گرفته شده و جدول (۵) طراحی آزمایش‌های صورت گرفته توسط نرم‌افزار یاد شده را نشان می‌دهد.

جدول ۴- فاکتورها و سطوح مربوط به هر فاکتور در طراحی باکس - بنکن

فاکتور	نماد	واحد	سطوح
			- ۰ +
غلظت ماده فعال سطحی SDS	A	میلی‌مولار	۲ ۵ ۸
فشار	B	بار	۲ ۳ ۴
pH	C		۲ ۷ ۱۲

¹ Chemical Oxygen Demand

² Total Dissolved Solids

³ Turbidity meter

جدول ۵ - طراحی آزمایشها باتوجه به متغیرهای وابسته در طراحی آماری سطح پاسخ

شماره	غلظت SDS	فشار (بار)	pH	شار تراوه (LMH)	COD	TDS	کدورت (NTU)
۱	۵	۳	۷	۳۸/۵۸	۶۳/۸۰	۴۴/۱۱	۹۸/۹۵
۲	۲	۳	۲	۴۵/۳۱	۵۰/۴۸	۳۳/۵۳	۹۸/۴۹
۳	۸	۲	۷	۳۵/۰۸	۷۱/۰۱	۵۰/۸۲	۹۹/۲۴
۴	۵	۴	۱۲	۳۳/۷۹	۷۲/۸۷	۵۰/۸۸	۹۹/۲۹
۵	۲	۲	۷	۴۳/۰۸	۵۶/۳۶	۳۸/۰۰	۹۸/۶۶
۶	۵	۴	۲	۴۲/۳۶	۵۴/۹۵	۳۶/۷۴	۹۸/۶۲
۷	۵	۲	۲	۴۲/۳۴	۵۷/۱۸	۳۹/۷۵	۹۸/۷۵
۸	۲	۳	۱۲	۳۷/۷۶	۶۵/۹۵	۴۵/۲۵	۹۹/۰۱
۹	۲	۴	۷	۴۰/۰۰	۶۰/۰۷	۴۰/۷۸	۹۸/۸۴
۱۰	۸	۳	۱۲	۳۱/۸۴	۷۷/۱۱	۵۴/۶۹	۹۹/۴۲
۱۱	۵	۳	۷	۳۸/۴۸	۶۳/۸۵	۴۴/۱۹	۹۸/۹۰
۱۲	۵	۳	۷	۳۸/۵۸	۶۳/۸۰	۴۴/۱۱	۹۸/۹۵
۱۳	۸	۴	۷	۳۶/۱۵	۶۷/۷۴	۴۶/۸۳	۹۹/۰۷
۱۴	۵	۳	۷	۳۸/۱۸	۶۳/۷۲	۴۴/۲۱	۹۸/۸۹
۱۵	۵	۲	۱۲	۳۵/۸۱	۷۰/۱۹	۴۹/۰۷	۹۹/۱۴
۱۶	۵	۳	۷	۳۸/۵۰	۶۳/۷۹	۴۴/۱۰	۹۸/۹۷
۱۷	۸	۳	۲	۳۹/۳۹	۶۱/۶۵	۴۲/۹۶	۹۸/۸۹

براساس مدل ارائه شده در رابطه (۲)، برای بررسی اثر غلظت SDS، فشار و pH روی میزان دفع COD، TDS، کدورت و دبی معادله دومجذوری به شکل رابطه (۳) در نظر گرفته شده است که در آن متغیرها X1، X2 و X3 به ترتیب غلظت SDS، فشار و pH می باشند.

رابطه (۳)

$$Y = D_0 + D_1 \cdot X_1 + D_2 \cdot X_2 + D_3 \cdot X_3 + D_{11} \cdot X_1^2 + D_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + D_{22} \cdot X_2^2 + D_{33} \cdot X_3^2 + D_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + D_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + D_{23} \cdot X_2 \cdot X_3$$

نتایج و بحث

باتوجه به نتایج به دست آمده از آزمایشهای ضرایب رابطه (۳) برای هرکدام از پاسخها در جدول (۶) (کمتر از ۵ درصد) ارائه شده است. صحت مدل ارائه شده به کمک آنالیز واریانس مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز واریانس نشانگر معنی دار بودن مدل انتخاب شده بوده و مقدار P-value کمتر از ۰/۰۵ دلالت بر این دارد که فاکتورها و مدل برازش شده تأثیرگذار بوده و به طور اتفاقی یا به دلیل پارازیتها و اختلالات نمی باشد. بی معنی بودن نقص در

به منظور استخراج مدل و یافتن نحوه تأثیر پارامترهای مختلف از روش پاسخ سطح استفاده شد. این روش مجموعه ای از تکنیکهای آماری است که در بهینه سازی فرایندها به کار می رود (Bezerra, Santelli, Oliveira, Villar, & Escaleira, 2008; Talebpour, Ghassempour, Abbaci, & Aboul-Enein, 2009). این روش توانایی ارزیابی میزان اثر پارامترها و تأثیر آنها روی یکدیگر را دارد (Switzar, Giera, Lingeman, Irth, & Niessen, 2011). در این روش برای هر متغیر وابسته مدلی تعریف می شود که آثار اصلی و متقابل متغیرهای تأثیرگذار روی آن را به صورت جداگانه بیان می شود. مدل تعریف شده اغلب به صورت رابطه (۲) می باشد.

رابطه (۲)

$$Y_n = D_0 + \sum D_{ix} x_i + \sum \sum D_{ij} x_i x_j + \sum D_{ii} x_i^2 + \varepsilon$$

در رابطه (۲)، Y_n : یکی از پاسخها، D_0 : ضریب ثابت، D_i : اثرات خطی، D_{ii} : اثرات مربعی و D_{ij} : اثرات متقابل می باشد.

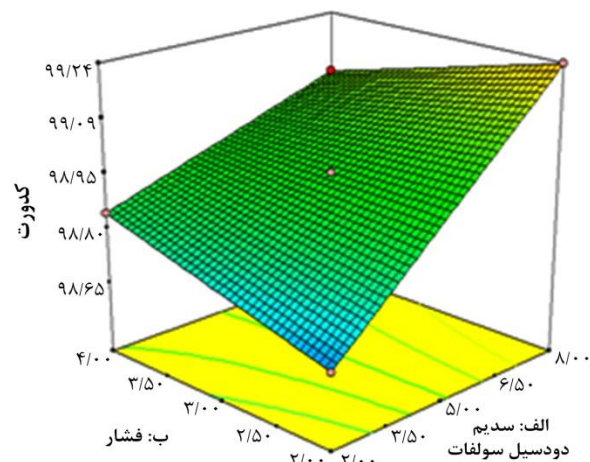
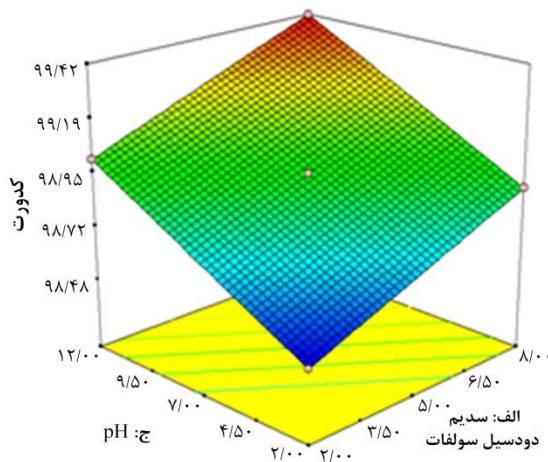
می‌تواند به وسیله مدل توضیح داده شود (Rahmanian, Pakizeh, Mansoori, & Abedini, 2011b).

برازش (Lack-of-fit) نیز تأیید نهایی بر مدل ارائه شده است. مقدار R برای معادله‌های بالای ۹۹ درصد به دست آمد. به بیان دیگر بیشتر از ۹۹ درصد از تغییرات در پاسخ

جدول ۶- ضرایب مربوط به اثرات خطی، مربعی و متقابل در مدل های بیان کننده کدورت، شار، COD و TDS

پاسخ	D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	D ₁₁	D ₂₂	D ₃₃	D ₁₂	D ₁₃	D ₂₃	R ²
COD	۳۹/۷۶	۳/۶۱	۱/۳۰	۰/۸۱	۰	۰	۰	-۰/۵۸	۰	-۰/۲۵	۰/۹۶
TDS	۲۵/۵۴	-۳/۲۷	-۰/۸۳	-۰/۴۵	۰	۰	۰	-۰/۵۶	۰	-۰/۲۴	۰/۹۷
شار	۵۳/۳۳	-۲/۰۳	-۱/۵۱	-۰/۴۵	۰	۰	۰	+۰/۳۵	۰	-۰/۱۰	۰/۹۸
کدورت	۹۸/۰۸	۰/۱۶	۰/۰۱	-۰/۰۵	۰	۰	۰	-۰/۰۳	۰	+۰/۰۱	۰/۹۷

بنابراین می‌توان از آن چشم‌پوشی کرد. در تحقیقی که Razavi و Elahi, Mousavi, Hakimzadeh (۲۰۱۷) روی تصفیه شکرخام نیشکر به کمک مواد فعال سطحی انجام دادند نیز نشان داده شد که در فشارهای بالای عملیاتی به دلیل فشرده شدن مایسل‌ها و تغییر شکل آنها و کاهش ظرفیت نگهداری ناخالصی‌ها کمی کدورت افزایش یافت.



شکل ۱- نمودار تأثیر متقابل متغیرهای مستقل بر دفع کدورت (شکل سمت راست pH=۷ و شکل سمت چپ P=۳ بار)

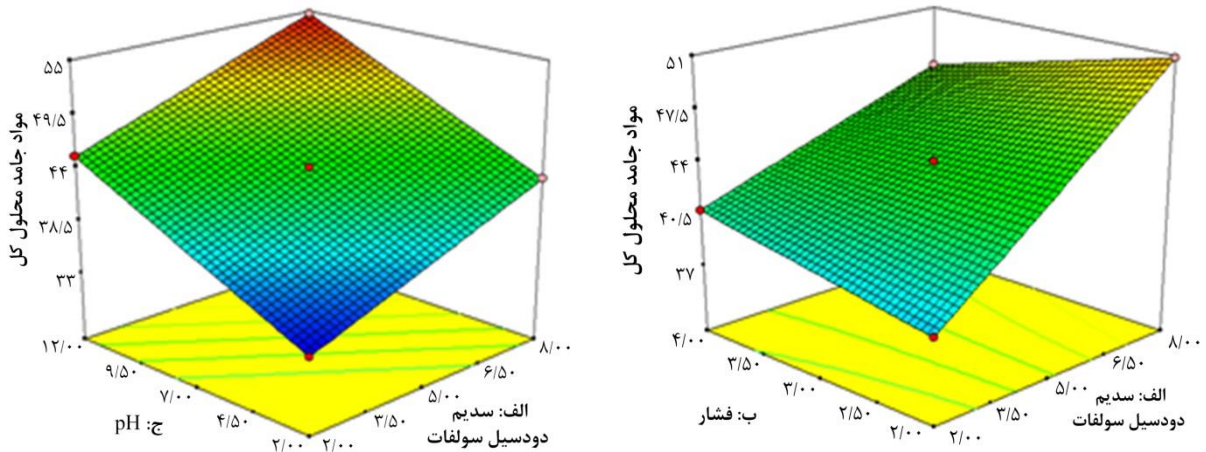
بررسی کرده بود نیز مشاهده شده که با افزایش pH از ۵/۵ تا ۸ میزان جداسازی آرسنیک افزایش می‌یابد. این افزایش در جداسازی اصولاً به دلیل تشکیل دی‌آنیونی^۱ در pHهای بالاست. جداسازی کم در pHهای پایین به دلیل قرارگیری در حالت تک‌یونی^۲ است (Bade & Lee, 2011; Sikder, 2003).

دفع TDS

باتوجه به شکل (۲) مشاهده می‌شود که درصد دفع TDS با افزایش اختلاف فشار و غلظت عامل فعال سطحی و pH افزایش می‌یابد. حذف TDS با افزایش مقدار pH از ۲ تا ۱۲ به بالای ۲۵ درصد افزایش می‌یابد. زیرا در pH پایین، رقابت در جذب یون‌های H⁺ و یون‌های فلزی کاتیونی روی سطح مایسل‌های آنیونی ایجاد می‌شود. این رفتار در تحقیق دیگری که اثر pH در فرایند بهبودیافته اولترافیلتراسیون با عامل فعال سطحی کاتیونی CPC را

¹ Di-anionic

² Mono-ionic

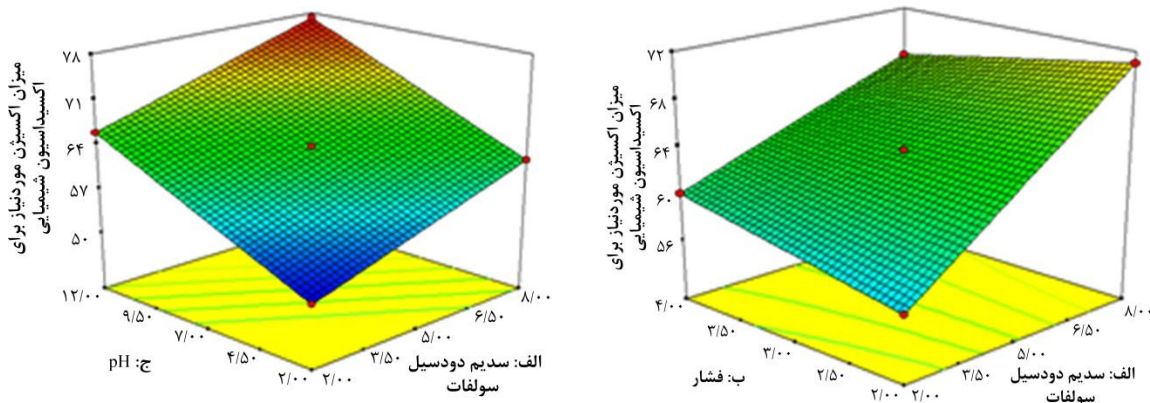


شکل ۲- نمودار تأثیر متقابل متغیرهای مختلف روی میزان دفع TDS (شکل سمت راست $\text{pH}=7$ و شکل سمت چپ $\text{P}=3$ بار)

غلظت عامل فعال سطحی در این لایه بالاتر از غلظت آن در توده محلول پساب است (El-Abbassi, Khayet, & (Hafidi, 2011; Rahmanian *et al.*, 2010). با این حال پیش‌بینی می‌شود که در غلظت‌های بالا اثر این بهبود کمتر شود. دلیل این امر آن است که تعداد نقاط اتصال یا محل‌های انحلال ترکیبات آلی، با افزایش غلظت به‌طور مؤثری افزایش نمی‌یابد (Samper *et al.*, 2009; Zeng *et al.*, 2011).

دفع COD

اثرات تغییرات متغیرها روی میزان دفع COD در شکل (۳) نشان داده شده است. نتایج نشان دادند میزان دفع COD با افزایش غلظت عامل فعال سطحی در هر اختلاف فشاری افزایش می‌یابد. این رفتار به این دلیل است که احتمال تشکیل مایسل در لایه نزدیک سطح غشا به دلیل پدیده پلاریزاسیون غلظت افزایش می‌یابد. یعنی تعداد بسیار زیادی از مونومرهای عامل فعال سطحی شروع به ساختن مایسل در لایه پلاریزاسیون غلظت کرده زیرا



شکل ۳- نمودار تأثیر متقابل متغیرها روی میزان دفع COD (شکل سمت راست $\text{pH}=7$ و شکل سمت چپ $\text{P}=3$ بار)

همچنین نتایج نشان داد که بیشترین میزان دفع COD در اختلاف فشار ۱۲ بار و غلظت ۸ میلی‌مولار از عامل فعال سطحی حاصل گردید. با افزایش غلظت عامل فعال سطحی، احتمال تشکیل تعداد مایسل‌ها افزایش یافته و همچنین احتمال متراکم شدن مایسل‌ها در اختلاف

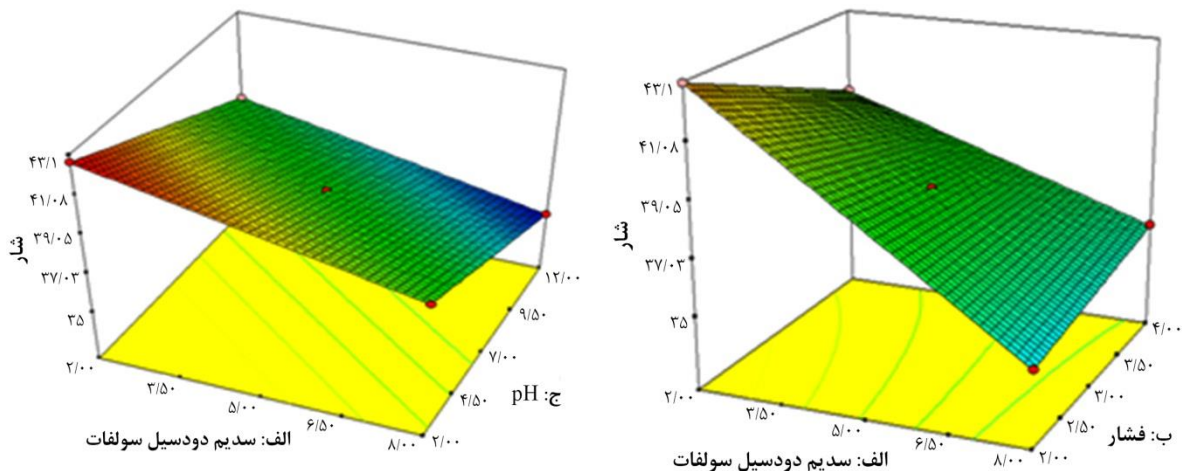
همچنین طبق شکل (۳) در غلظت‌های بالای عامل فعال سطحی، شیب افزایش درصد دفع COD با افزایش اختلاف فشار کاهش می‌یابد. زیرا در اختلاف فشارهای بالا، مایسل‌ها فشرده شده و ظرفیت انحلال‌پذیری آلاینده‌ها در آنها کاهش می‌یابد (Purkait, DasGupta, & De, 2004).

همان‌طور که مشاهده می‌شود کاهش در شار تراوه در همان ابتدای عملیات (با افزایش غلظت عامل فعال سطحی در تمام اختلاف فشارها) وجود داشت، این مورد بیان‌کننده این مطلب است که گرفتگی شدیدی با افزایش غلظت عامل فعال سطحی به وجود می‌آید. محققان مختلف بیان کردند که با افزایش غلظت عامل فعال سطحی، شار تراوه به دلیل تجمع عوامل فعال سطحی و تشکیل لایه مایسل روی سطح غشا، کاهش می‌یابد. همچنین میزان کاهش شار تراوه در غلظت‌های پایین عامل فعال سطحی (زیر نقطه CMC) به دلیل پدیده جذب سطحی و تداخل میان اجزای باردار و غشا با بار مخالف است. همچنین بیان شده است که افزایش غلظت عامل فعال سطحی سبب تغییر شکل مایسل‌ها نیز می‌شود. در چنین حالتی، مولکول خطی از غشا عبور می‌کند در حالی که مولکول‌های کروی با جرم مولکولی یکسان توسط غشا دفع می‌شوند (Bade & Lee, 2011).

فشارهای بالاتر بیشتر می‌شود. بنابراین ظرفیت انحلال‌پذیری‌شان برای ذرات آلاینده‌ها کاهش می‌یابد. از طرف دیگر با افزایش نیروی محرکه مؤثر (اختلاف فشار) به دلیل افزایش انتقال ذرات آلاینده از غشا، درصد دفع کاهش می‌یابد (Huang et al., 2010; Luo et al., 2010). افزایش pH و قلیایی‌شدن محلول سبب افزایش درصد دفع COD می‌گردد. این بدان علت است که اثرات اسیدیته روی ماده منعقدکننده بستگی به واکنش‌های ایجادشده در شرایط مختلف pH دارد. وقتی شرایط قلیایی در محیط حاکم می‌گردد لخته‌هایی حجیم و سنگین‌تر به وجود می‌آید و نتیجه آن راندمان حذف بالاتر است (Malakootian, Mansoorian, & Moosazadeh, 2010).

میزان شار تراوه

شار تراوه یکی از مهم‌ترین پاسخ‌ها در ارزیابی عملکرد سیستم‌های MEUF است. شکل (۴) اثر هم‌زمان تغییرات را بر شار حجمی تراوه در فرایند MEUF نشان می‌دهد.



شکل ۴- نمودار تأثیر متقابل متغیرها بر شار تراوه (شکل سمت راست pH=7 و شکل سمت چپ P=3 بار)

می‌باشد. به عبارت دیگر، مونومرهای عامل فعال سطحی همانند یک لایه در یک فاصله بسیار نزدیک روی سطح غشا، ته‌نشین شده و روی هم تجمع پیدا می‌کنند. بنابراین غلظت این مواد در این لایه نازک افزایش یافته و به مقادیر بالای غلظت بحرانی تشکیل مایسل می‌رسد. این افزایش، سبب تشکیل مایسل در لایه نازک نزدیک سطح غشا شده و کاهش شدید شار تراوه را به دنبال خواهد داشت. سرعت

کاهش شار تراوه در مقادیر زیر غلظت بحرانی مواد فعال سطحی می‌تواند ناشی از چند دلیل باشد. اول از همه، حضور و ته‌نشینی عامل فعال سطحی موجود در پساب، که روی سطح غشا تجمع پیدا کرده و موجب گرفتگی حفره‌ها و همچنین تشکیل لایه کیک روی سطح غشا می‌شود. همچنین ایجاد پدیده پلاریزاسیون غلظتی که به علت تجمع، عامل فعال سطحی روی سطح غشا

کدورت هرچند با افزایش غلظت، افزایش می‌یابد ولی در حدود ۱ درصد می‌باشد و هر سه عامل تأثیر افزایشی خطی دارند. عامل سطحی روی میزان دفع COD تأثیر افزایشی دارد ولی شیب این تأثیر با افزایش فشار کاهش می‌یابد. چنین نتیجه‌ای برای میزان دفع TDS نیز وجود داشت. غلظت عامل سطحی و pH روی شار تراوه اثر کاهشی ولی افزایش فشار تأثیر افزایشی دارد. در نهایت باتوجه به نتایج به دست آمده در توانایی مطلوب جداسازی COD و TDS از پساب لبنی، می‌توان به سودمندی فرایند MEUF در تصفیه پساب یاد شده پی برد. مسلماً باتوجه به شار بالاتر این فرایند نسبت به فرایند NF در فشارهای در عرض غشای پایین تر می‌توان امید داشت که فرایند MEUF جایگزین فرایندهای پرهزینه‌ایی مانند NF و RO گردد.

و مقدار تشکیل این لایه تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله اختلاف فشار، دمای عملیاتی، غلظت عامل فعال سطحی، میزان بازبایی و غیره می‌باشد (Hakimzadeh et al., 2017).

نتیجه‌گیری

به کمک طرح آماری سطح پاسخ به روش باکس - بنکن درجه اهمیت فاکتورهای تأثیرگذار بر تصفیه پساب لبنی (فشار، غلظت عامل سطحی SDS و pH) روی ۴ پاسخ میزان دفع TDS، میزان دفع COD، میزان دفع کدورت، و میزان شار تراوه در فرایند MEUF به صورت یک معادله دو مجذوری مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و پس از اعتبارسنجی معادله‌ها به صورت ترسیم سه بعدی نقش آنها بررسی شد. نتایج نشان داد تأثیر غلظت عامل سطحی روی

منابع

- Bade, R., & Lee, S. H. (2011). A review of studies on micellar enhanced ultrafiltration for heavy metals removal from wastewater. *Journal of Water Sustainability*, 1(1), 85-102.
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escalera, L. A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965-977. doi:<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>
- Crites, R. W., & Tchobanoglous, G. (1998). *Small and decentralized wastewater management systems*: WCB/McGraw-Hill.
- El-Abbassi, A., Khayet, M., & Hafidi, A. (2011). Micellar enhanced ultrafiltration process for the treatment of olive mill wastewater. *Water Research*, 45(15), 4522-4530. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.044>
- Hakimzadeh, V., Mousavi, S. M., Elahi, M., & Razavi, S. M. A. (2017). Purification of Raw Cane Sugar by Micellar-Enhanced Ultrafiltration Process Using Linear Alkylbenzene Sulphonate. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(3), e12953. doi:<https://doi.org/10.1111/jfpp.12953>
- Huang, J.-h., Zeng, G.-m., Fang, Y.-y., Qu, Y.-h., & Li, X. (2009). Removal of cadmium ions using micellar-enhanced ultrafiltration with mixed anionic-nonionic surfactants. *Journal of Membrane Science*, 326(2), 303-309. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.013>
- Huang, J.-h., Zeng, G.-m., Qu, Y.-h., & Zhang, Z. (2007). Adsorption characteristics of zinc ions on sodium dodecyl sulfate in process of micellar-enhanced ultrafiltration. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17(5), 1112-1117. doi:[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60234-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60234-9)
- Huang, J.-H., Zhou, C.-F., Zeng, G.-M., Li, X., Niu, J., Huang, H.-J., . . . He, S.-B. (2010). Micellar-enhanced ultrafiltration of methylene blue from dye wastewater via a polysulfone hollow fiber membrane. *Journal of Membrane Science*, 365(1-2), 138-144. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.08.052>
- Landaburu-Aguirre, J. (2012). *Micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of heavy metals from phosphorous-rich wastewaters*. (Doctoral dissertation), University of Oulu, Finland, Retrieved from <http://jultika.oulu.fi/files/isbn9789514299117.pdf>

- Landaburu-Aguirre, J., Pongrácz, E., Perämäki, P., & Keiski, R. L. (2010). Micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of cadmium and zinc: use of response surface methodology to improve understanding of process performance and optimisation. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), 524-534. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.066>
- Luo, F., Zeng, G.-M., Huang, J.-H., Zhang, C., Fang, Y.-Y., Qu, Y.-H., . . . Zhou, C.-F. (2010). Effect of groups difference in surfactant on solubilization of aqueous phenol using MEUF. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3), 455-461. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.106>
- Luo, J., & Ding, L. (2011). Influence of pH on treatment of dairy wastewater by nanofiltration using shear-enhanced filtration system. *Desalination*, 278(1-3), 150-156. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.025>
- Luo, J., Ding, L., Qi, B., Jaffrin, M. Y., & Wan, Y. (2011). A two-stage ultrafiltration and nanofiltration process for recycling dairy wastewater. *Bioresour Technol*, 102(16), 7437-7442. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.012>
- Luo, J., Ding, L., Wan, Y., & Jaffrin, M. Y. (2012). Threshold flux for shear-enhanced nanofiltration: experimental observation in dairy wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 409, 276-284. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.03.065>
- Malakootian, M., Mansoorian, H., & Moosazadeh, M. (2010). Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water. *Desalination*, 255(1-3), 67-71. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.015>
- Ngang, H., Ahmad, A., Low, S., & Ooi, B. (2012). Preparation of mixed-matrix membranes for micellar enhanced ultrafiltration based on response surface methodology. *Desalination*, 293, 7-20. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.02.018>
- Puasa, S. W., Ruzitah, M. S., & Sharifah, A. S. A. K. (2011, June). *An overview of micellar-enhanced ultrafiltration in wastewater treatment process*. Paper presented at the Proceedings of international conference on environment and industrial innovation (ICEII 2011), Kuala Lumpur, Malaysia.
- Purkait, M., DasGupta, S., & De, S. (2004). Resistance in series model for micellar enhanced ultrafiltration of eosin dye. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270(2), 496-506. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.10.030>
- Rahmanian, B., Pakizeh, M., Esfandyari, M., Heshmatnezhad, F., & Maskooki, A. (2011a). Fuzzy modeling and simulation for lead removal using micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF). *Journal of Hazardous Materials*, 192(2), 585-592. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.051>
- Rahmanian, B., Pakizeh, M., Mansoori, S. A. A., & Abedini, R. (2011b). Application of experimental design approach and artificial neural network (ANN) for the determination of potential micellar-enhanced ultrafiltration process. *Journal of Hazardous Materials*, 187(1-3), 67-74. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.135>
- Rahmanian, B., Pakizeh, M., & Maskooki, A. (2010). Micellar-enhanced ultrafiltration of zinc in synthetic wastewater using spiral-wound membrane. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 261-267. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.031>
- Samper, E., Rodríguez, M., De la Rubia, M., & Prats, D. (2009). Removal of metal ions at low concentration by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) using sodium dodecyl sulfate (SDS) and linear alkylbenzene sulfonate (LAS). *Separation and Purification Technology*, 65(3), 337-342. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.11.013>
- Sikder, S. K. (2003). *Application of sodium deoxycholate for separation of heavy metals*. (Doctoral dissertation), Massey University, Palmerston North, New Zealand, Retrieved from https://mro.massey.ac.nz/bitstream/handle/10179/1789/02_whole.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Switzar, L., Giera, M., Lingeman, H., Irth, H., & Niessen, W. M. (2011). Protein digestion optimization for characterization of drug-protein adducts using response surface modeling. *Journal of Chromatography A*, 1218(13), 1715-1723. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.12.043>

- Talebpour, Z., Ghassempour, A., Abbaci, M., & Aboul-Enein, H. Y. (2009). Optimization of microwave-assisted extraction for the determination of glycyrrhizin in menthazin herbal drug by experimental design methodology. *Chromatographia*, 70(1-2), 191-197. doi:<https://doi.org/10.1365/s10337-009-1146-4>
- Zeng, G.-M., Li, X., Huang, J.-H., Zhang, C., Zhou, C.-F., Niu, J., . . . Li, F. (2011). Micellar-enhanced ultrafiltration of cadmium and methylene blue in synthetic wastewater using SDS. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), 1304-1310. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.046>

Studying Transmembrane Pressure, pH and Anionic Surfactant (SDS) Concentration Effects on MEUF Process Performance in Dairy Waste Water Treatment Using Response Surface Methodology Design

Ali Arasteh Nodeh¹, Susan Khosroyar^{2*}, Vahid Hakimzadeh³

1- Associated Professor, Department of Chemical Engineering, Quchan Branch, Islamic Azad University, Quchan, Iran

2- Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Quchan Branch, Islamic Azad University, Quchan, Iran

* Corresponding author (susankhosroyar@yahoo.com)

3- Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Quchan Branch, Islamic Azad University, Quchan, Iran

Abstract

Surfactants are widely used to improve membrane processes due to their ability to trap toxic, organic compounds and heavy metals in industrial wastewater treatment. In this study, the micellar-enhanced ultrafiltration process (MEUF) was used to improve the efficiency of ultrafiltration process to reduce COD, TDS, and turbidity and promote membrane permeate flux in dairy wastewater treatment. The influence of three operating parameters: SDS concentration, transmembrane pressure and pH with their interactions effects were evaluated using surface response methodology (RSM) in box-behnken design. The results showed that the concentration of anionic surface active agent as one of the most influential factors due to the formation of concentration polarization layer and increase in the number of micelles had a negative effect on flux, but had a positive effect on the elimination of the contamination indexes. Also, due to the compression of micelles, the amount of pollutant removal was reduced at high operational pressures. In addition, increasing pH improved the removal of COD, TDS, and turbidity.

Keywords: Dairy waste water, Enhanced Ultrafiltration, Micelle, Response Surface Methodology, Surface Active Agents