



دانشگاه گوارزی و منابع طبیعی گرگان

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و پنجم، شماره دوم، ۱۳۹۷

<http://jwfst.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwfst.2018.13471.1687

تأثیر نوع استات سلولز بر ویژگی‌های غشای تولیدشده از آن به منظور اولترافیلتراسیون آب سفید خط تولید دستمال کاغذی

رحیم یداللهی^۱، *محمدرضا دهقانی فیروزآبادی^۲، حسین مهدوی^۳، حسین رسالتی^۴ و احمدرضا سرائیان^۲

^۱دانشجو دکتری گروه خمیر و کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران،

^۲دانشیار گروه خمیر و کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران،

^۳استاد گروه پلیمر، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران، ^۴استاد گروه خمیر و کاغذ،

دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۳/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۲۳

چکیده

سابقه و هدف: هدف از این تحقیق، تهیه و بررسی ویژگی‌های غشای استات سلولز تهیه شده از سه نوع آلفاسلولز، برای اولترافیلتراسیون آب سفید خط تولید دستمال کاغذی می‌باشد. بر اساس نتایج تحقیقات قبلی، غشاهای اولترافیلتراسیون ۱۰۰ درصد از کل مواد جامد و ۱۰ الی ۲۰ درصد از COD آب سفید را کاهش می‌دهد. در تحقیق دیگری بر روی نانوفیلتراسیون محلول غلیظ حاصل از اولترافیلتراسیون آب سفید کارخانه بازیافت کاغذ (با COD برابر ۹۸۰۰-۱۲۸۰۰ mg/l) با استفاده از غشای NTR-7450، COD در حدود ۶۸-۷۵ درصد کاهش یافت.

مواد و روش‌ها: سه نوع استات سلولز از سه منبع سلولزی متفاوت (خمیر کاغذ کرافت و SEW چوب استبرق، خمیر کاغذ سودای لیتر پنبه) برای تهیه غشا مورد استفاده قرار گرفت. غشاهای استات سلولز با استفاده از روش وارونگی فاز از هر سه نوع استات سلولز تهیه شدند. برای بررسی ویژگی‌های غشا شامل تعیین میزان شار آب خالص، تخلخل، تصفیه آب سفید و میزان انسداد منافذ آن از سلول بسته تحت فشار ۱ تا ۵ bar استفاده گردید. نمونه آب سفید قبل و بعد از اولترافیلتراسیون بر اساس استاندارد آزمایش آب و پساب (۱۹۹۸) آنالیز شد و عکس‌های SEM از غشاهای تهیه شده قبل و بعد از اولترافیلتراسیون آب سفید گرفته شد.

یافته‌ها: استات سلولز خمیر کاغذ کرافت استبرق و خمیر کاغذ سودای لیتر پنبه به علت داشتن درجه استخلاف و کریستالیت کمتر، خلل و فرج و جذب آب بیشتری در غشای حاصل از آن‌ها ایجاد کرد که می‌تواند ناشی از آب‌دوستی بیشتر این دو نوع استات سلولز باشد. در مقابل استات سلولز حاصل از خمیر کاغذ SEW استبرق به دلیل داشتن درجه استخلاف و کریستالیت بیشتر، غشای حاصل از آن جذب آب و خلل و فرج کمتری داشت و شار آب خالص آن در محدوده اولترافیلتراسیون واقع شد. تصاویر SEM از مقاطع عرضی غشا نشان داد که اندازه منافذ تعیین شده با استفاده از مقدار جذب آب و شار آب خالص، بزرگ‌تر از منافذ به دست آمده از تصاویر SEM است که ناشی از وجود

*مسئول مکاتبه: m_r_dehghani@mail.ru

حفره‌های بزرگ در ضخامت غشا بود. نتایج حاصل از تصفیه اولترافیلتراسیون آب سفید ماشین ساخت دستمال کاغذی بعد از شناورسازهای با هوای محلول^۱ (DAF)، با استفاده از غشای حاصل از استات سلولز خمیر کاغذ SEW استبرق (SM5)، نشان داد که این غشا در حذف آلودگی کاملاً کارآمد بوده است، زیرا شاخص‌های COD، BOD، TS و کدورت به ترتیب ۷۲/۳، ۷۹/۸، ۹۹/۸ و ۹۸/۱ درصد کاهش یافتند.

نتیجه‌گیری: نوع استات سلولز به لحاظ درجه استخلاف و کریستالیت بر ویژگی‌های غشا تاثیر قابل توجهی داشته است به طوری که استات سلولز خمیر کاغذ SEW که درجه استخلاف و کریستالیت بیشتری داشته است منجر به غشای اولترافیلتراسیون همگن‌تر و با منافذ ریزتر و مقدار جذب آب کمتر نسبت به غشای استات سلولز خمیر کاغذ کرافت استبرق و سودای لیتتر پنبه شده است. نتایج حاصل از اولترافیلتراسیون آب سفید کارخانه تولید دستمال کاغذی با غشای استات سلولز SM5 نشان داد که حذف آلاینده‌ها از آب سفید به طور قابل ملاحظه‌ای صورت گرفته است.

واژه‌های کلیدی: استات سلولز، درجه استخلاف، شار آب خالص، اولترافیلتراسیون، آلودگی

مقدمه

استات سلولز یکی از استرهای مهم سلولزی است که از طریق جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های استیل به دست می‌آید. درجه استخلاف میانگین عددی گروه‌های استیل در هر واحد گلیکوزیدی تکرار شونده است، به طوری که اگر گروه‌های استیل به طور کامل جایگزین شود، درجه استخلافی برابر سه خواهیم داشت. خواص مکانیکی و فیزیکی استات سلولز شامل کریستالیت و انحلال‌پذیری استات سلولز، به درجه استخلاف^۲ آن (DS) بستگی دارد. استات سلولز با درجه استخلاف ۲-۲/۵ در استن، دی‌اکسان و متیل‌استات قابل حل است و در درجه استخلاف بیشتر در محلول دی‌کلرومتان حل می‌شود (۴). استات سلولز با درجه استخلاف ۲/۵ به عنوان یک محصول کاربردی و پایدار خوبی شناخته شده است که به الیاف، فیلتر، غشاها و مواد ترموپلاستیک تبدیل می‌شود (۱۶).

امروزه غشاها در مقیاس وسیع برای تهیه آب آشامیدنی از آب دریا، تصفیه پساب‌های صنعتی و

بازیافت ترکیبات با ارزش آن، تغلیظ، خالص‌سازی یا تفکیک مخلوط ترکیبات ماکرومولکولی^۳ در صنایع دارویی و غذایی و جداسازی گازها و بخارها کاربرد دارند. یکی از ویژگی‌های کلیدی غشاها، نفوذپذیری انتخابی آن‌هاست که توسط سرعت انتقال ترکیبات از میان غشا تعیین می‌شود (۱۹).

در صنایع کاغذسازی قوانین زیست‌محیطی برای به حداقل رساندن مصرف آب و تلاش بر بسته شدن سیستم آب فرآیندی و افزایش استفاده مجدد از آب سبب شده است که علی‌رغم اثر مثبت کاهش مصرف آب تازه، اثرات منفی نیز داشته باشد. یکی از اثرات منفی، تجمع مواد مزاحم در آب فرآیندی است. تجمع بیش از حد این آلاینده‌ها موجب کاهش ماندگاری، افزایش رسوب، افزایش کف، فعالیت بیولوژیکی بیش‌تر و خوردگی می‌شود (۱۰، ۱۱). این آلاینده‌ها به ویژگی‌های فیزیکی کاغذ نیز آسیب می‌زنند و کیفیت محصول نهایی را به واسطه حضور آلودگی، لکه یا سوراخ کاهش می‌دهند. بازیابی مقادیر زیادی از آب سفید^۴ در کارخانه‌های بازیافت کاغذ به روش

3- Macromolecular mixtures

4- White water

1- Dissolved Air Flotation

2- Degree of substitution (DS)

داخل چرخه آب حذف کرد. غشاهای میکروفیلتراسیون (MF) معمولاً از پلی‌مرهای سنتزی و طبیعی از قبیل استات سلولز (CA)، پلی‌ونیلیدن دیفلورید^۱، پلی‌آمیدها، پلی‌سولفون، پلی‌کربنات، پلی‌پروپیلن و پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE) ساخته می‌شود (۱).

یک راه حل احتمالی برای حذف ۱۰۰ درصد مواد جامد باقی‌مانده کلئیدی و مواد آلی با وزن مولکولی زیاد در آب کارخانه یا جریان پساب، استفاده از اولترافیلتراسیون در فشار ۱-۱۰ bar و غشاهای با منافذ ۱-۱۰۰ نانومتر می‌باشد. در اروپا فناوری‌های اولترافیلتراسیون محدودی در مقیاس بزرگ برای تیمار آب سفید وجود دارد (۳). محدوده فشارهای استفاده شده در نانوفیلتراسیون یا اسمز معکوس به ۲۵ bar-۱۵ می‌رسد، اما تاکنون این روش به‌طور جدی در مقیاس بزرگ برای صنعت خمیر و کاغذ اروپا در نظر گرفته نشده است. بر اساس گزارش‌های موجود، تنها یک مورد از این نوع کاربرد در مقیاس کامل در صحرای شمال غربی نیومکزیکو وجود دارد. غشاهای اولترافیلتراسیون در عمل ۱۰۰ درصد از کل مواد جامد و ۹۹ درصد از باکتری‌ها، ۷۰-۴۵ درصد از ترکیبات آنیونی آب سفید را حذف می‌کنند و COD محلول نیز حدود ۱۰ الی ۲۰ درصد کم‌تر می‌شود (۳).

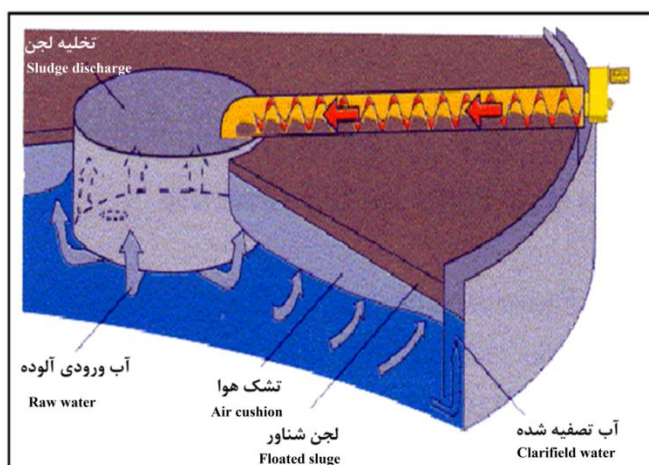
مرکززدایی تنها به‌وسیله یک سیستم تصفیه امکان‌پذیر است. سیستم‌های تصفیه در صنایع کاغذسازی منحصر بر اساس رسوب، فیلترکردن دیسکی^۱ و شناورسازی است. نرمه‌ها و ذرات جامد آنیونی با استفاده از یک‌سری افزودنی‌ها (پلی‌مرهای محلول در آب و با وزن مولکولی زیاد و یا الکترولیت‌های معدنی) به‌صورت لخته‌هایی^۲ جمع می‌شوند. در شناورسازهای با هوای محلول^۳ (DAF)، مواد جامد کلئیدی به حباب‌های هوا متصل می‌شوند. حباب‌ها مواد جامد را به سطح مخزن انتقال داده و از سطح گرفته می‌شوند (شکل ۱). در این پژوهش آب سفید برای تصفیه بعد از سیستم DAF گرفته شد.

سیستم‌های متداول فیلتراسیون نمی‌توانند مواد جامد و کلئیدی با اندازه کم‌تر از ۱ میکرومتر را به‌خوبی حذف کنند. می‌توان آن‌ها را به کمک پلی‌الکترولیت‌ها به فلوک‌های با اندازه ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ میکرومتر تبدیل نمود تا به آسانی فیلتر شوند؛ اما بخش باقی‌مانده عوامل لخته‌ساز ممکن است آثار نامطلوبی را در سیستم آب ایجاد کنند. فناوری غشا، بسته به نوع فیلتراسیون و اندازه ذراتی که باید حذف شوند، کاربرد متفاوت دارد. غشا با اندازه منافذ میکرو قادر به جداسازی نرمه‌ها، لیاف، باکتری‌ها، رنگدانه‌ها، رزین‌ها، شیرابه (ذرات چربی) می‌باشد و نانوفیلتراسیون جهت جداسازی قندها، نمک‌ها و یون‌های فلزی کاربرد دارد (۳). شکل ۲ اندازه منافذ غشا در محدوده‌های متفاوت فیلتراسیون را نشان می‌دهد.

فناوری غشا به منافذ غشا و فشار فیلتراسیون وابسته است. می‌توان به‌طور تئوری تقریباً ۱۰۰ درصد مواد آلی را بدون وارد کردن ترکیبات نامطلوب به

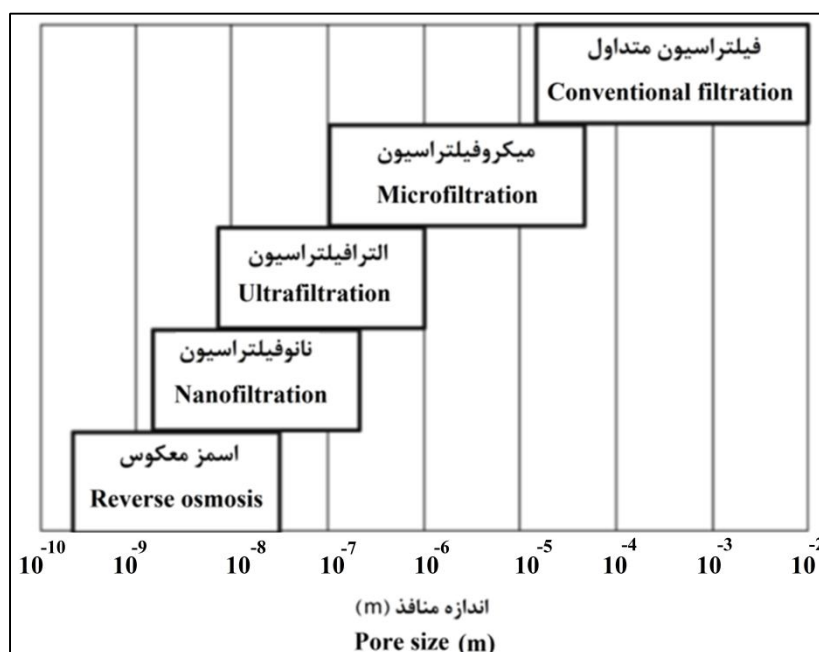
- 1- Disc filter
- 2- Floccs
- 3- Dissolved air flotation

4- Polyvinylidene difluoride (PVDF)



شکل ۱- نحوه عملکرد شناورساز با هوای محلول (۳).

Figure 1. Operating principle of dissolved air flotation.



شکل ۲- طبقه‌بندی فرآیندهای غشایی (۱۴).

Figure 2. Classification of membrane processes.

اولترافیلتراسیون، میکروفیلتراسیون و جداسازی گازها استفاده می‌شود. همچنین غشاهای استات سلولز آب‌دوستی زیادی نیز دارند که برای کاهش احتمال انسداد غشا بسیار مهم است (۱۵). مورفولوژی غشا، شدیداً به خواص ماده و شرایط به‌کار رفته هنگام تهیه بستگی دارد. فرایند وارونگی فاز در ترکیب با غوطه‌ورسازی و رسوب‌دهی روشی بسیار شناخته

از میان مواد پلی‌مری مختلف، سلولز استات (CA) ویژگی‌های بسیار مناسبی مانند چقرمگی^۱ مناسب، زیست‌سازگاری^۲ زیاد، قابلیت نم‌زدایی زیاد، نفوذپذیری مناسب و قیمت نسبتاً ارزان دارد، بنابراین از این ماده به‌طور گسترده در اسمز معکوس،

- 1- Toughness
- 2- Biocompatibility

غشاهای استات سلولز با درجه استخلاف ۲/۳ تا ۲/۶ با استفاده از روش وارونگی فاز^۲ ساخته شدند. شرایط تهیه غشا با توجه به نتایج حاصل در هر مرحله تعیین گردید (جدول ۲). در ابتدا از استن و فرمامید به عنوان حلال جهت تهیه غشا استفاده شد و بر اساس ویژگی‌های غشاهای اولیه، شرایط و نوع حلال تغییر یافت. بدین منظور از حلال نرمال متیل پیرولیدون^۳ استفاده گردید.

غلظت محلول‌های استات سلولز بر اساس نوع آن بین ۲۰-۱۰ درصد وزنی در نظر گرفته شد. با استفاده از دکتربلید و صفحه‌ای شیشه‌ای، لایه‌ای از محلول استات سلولز با ضخامت ۲۰۰ تا ۲۲۰ میکرون شکل داده شد. بعد از مدت زمان مشخص برای تبخیر حلال، غشای حاصل در داخل حمام آب یخ غوطه‌ور گردید. ویژگی‌های غشاهای تهیه شده، بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در داخل آب مقطر مورد بررسی قرار گرفتند.

در این پژوهش پس از مشخص شدن شرایط بهینه تهیه غشا، از غشای اولترافیلتراسیون برای تصفیه آب سفیدکارخانه تولید دستمال کاغذی (کاغذ مرکب‌دار سفید بازیافتی ماده اولیه این کارخانه بوده است) استفاده شد و کارایی آن در کاهش آلودگی، مورد بررسی قرار گرفت. نمونه آب سفید کارخانه، بعد از مرحله تصفیه با DAF گرفته شد تا حداقل مواد جامد را داشته باشد.

شده برای تهیه غشاهای پلی‌مری نامتقارن (که دارای یک سطح متراکم و یک سطح متخلخل هستند) است. در این روش، با غوطه‌ورسازی فیلم تهیه شده از محلول پلی‌مر درون ضد حلال و با تعویض حلال با ضد حلال در محیط رسوب‌دهی، جدایی فاز رخ می‌دهد که نتیجه آن تهیه غشای نامتقارن با یک سطح متراکم و نازک و یک زیر لایه متخلخل می‌باشد (۵). ۶. غشاهای میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون در صنایع کاغذسازی به مراتب بیش‌تر از نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس کاربرد دارند. بنابراین در این پژوهش جهت بررسی کارایی غشاهای استات سلولز تولید شده از سه منبع سلولزی متفاوت در محدوده میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون، آب سفید کارخانه دستمال کاغذی لطیف که از کاغذهای بازیافتی مرکب‌دار به عنوان ماده اولیه استفاده می‌کند، به‌کار گرفته شد.

هدف از این تحقیق بررسی تأثیر درجه استخلاف و کریستالیت استات سلولز بر ویژگی‌های غشای حاصل و کاربرد آن برای تصفیه آب فرآیندی کارخانه ساخت دستمال کاغذی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش از سه نوع استات سلولز با ویژگی‌های مشخص (جدول ۱) که از سه منبع سلولزی (خمیر کاغذ فرآیندهای کرافت و SEW^۱) چوب استبرق و خمیر کاغذ فرآیند سودای لیتر پنبه) در شرایط مشابه استیلاسیون (با استفاده از کاتالیزور ید و استیک‌انیدرید در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۲۰ ساعت) تولید شده بودند، برای تولید غشا استفاده گردید.

2- Phase - inversion
3- N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)

۱- یک فرآیند خمیرسازی است که لیکور پخت آن شامل SO₂، اتانول و آب می‌باشد.

جدول ۱- ویژگی‌های استات سلولزهای استفاده شده برای تهیه غشا.

Table 1. Properties of cellulose acetate used for producing membranes.

DS3	DS2	DS6	درجه استخلاف کل Degree of substitution (DS)	کریستالینته (درصد) Crystallinity (%)	کد استات سلولز Cellulose acetate code	منبع سلولزی Cellulose resource
0.74	0.83	1.03	2.6	38.5	CA-S	خمیر حل‌شونده حاصل از فرآیند SEW چوب استبرق SEW dissolving pulp of <i>Milkweed</i> wood
0.72	0.73	0.92	2.36	23.93	CA-K	خمیر حل‌شونده حاصل از فرآیند کرافت چوب استبرق Kraft Dissolving pulp of <i>Milkweed</i> wood
0.71	0.76	1.1	2.57	35.7	CA-L	سودا لیتتر پنبه Soda dissolving pulp of cotton linters

جدول ۲- شرایط تهیه غشای استات سلولز.

Table 2. Preparation condition of cellulose acetate membrane.

درصد وزنی مواد (درصد) Weight percent of material				مدت زمان تبخیر و شکل‌گیری (min) Casting and forming time	کد غشا Membrane code	نوع استات سلولز Kind of cellulose acetate
NMP	فرمامید ormamide	استن Aceton	Cellulose acetate			
0	33	47	20	0.5	SM _{af}	
0	80	0	20	0.5	SM _f	
85	0	0	15	0.5	SM1	
85	0	0	15	30	SM2	CA-S
82	0	0	18	30	SM3	
80	0	0	20	30	SM4	
80	0	0	20	30	SM5	
90	0	0	10	30	KM1	CA-K
90	0	0	10	30	KM2*	
90	0	0	10	30	LM1	
88	0	0	12	30	LM2	CA-L
88	0	0	12	30	LM3*	

* محلول گرم استات سلولز با دمای ۳۵-۳۰ درجه سانتی‌گراد، بدون سرد شدن برای تهیه غشا استفاده شد.

Q: مقدار آب جمع‌آوری شده (L)

A: سطح مؤثر غشا (m²)

مدت زمان شار (h)

Js: شار ویژه (L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹)

P: فشار اعمال شده بر روی غشا (bar).

بررسی ویژگی‌های غشا: شار^۱ آب خالص و شار

ویژه غشاها، بعد از قرار دادن غشا در سلول با فشار

۱ bar به مدت نیم ساعت با استفاده از معادلات زیر

اندازه‌گیری شد و نوع غشا تعیین گردید (۱۴، ۱۷).

معادلات (۱ و ۲) $J_s = J_w/P$ $J_w = Q/A\delta t$

که در این معادلات:

J_w : شار آب خالص (L m⁻² h⁻¹)

تخلخل کل و اندازه‌گیری میانگین اندازه منافذ:

تخلخل کل (E) با روش وزن‌سنجی انجام گردید. ابتدا

غشاها در آب یون‌زدایی شده ذخیره شدند و بعد از

1- Flux

سطحی شست و شو داده شد تا مواد جامد باقی مانده بر روی غشا حذف شوند و سپس شار آب خالص مجدداً گرفته شد (۹).

$$F(\%) = \left(1 - \frac{PWP_a}{PWP_b}\right) \times 100\% \quad (۶)$$

F: میزان انسداد غشا^۲

PWP_a: میزان شار آب خالص بعد از تصفیه آب سفید

PWP_b: میزان شار آب خالص قبل از تصفیه آب سفید

اندازه‌گیری شاخص‌های آلودگی در آب سفید و آب تصفیه شده با استفاده از اولترافیلتراسیون: در صنایع کاغذسازی برای تصفیه آب تمیز^۳ و بخشی از آب کدر^۴ بعد از فیلترهای دیسکی از غشا استفاده می‌شود. در این تحقیق آب سفید از قسمت ماشین کاغذ کارخانه دستمال کاغذ لطیف بعد از مرحله تصفیه با DAF تهیه شد. آنالیزها بر اساس استاندارد آزمایش آب و پساب^۵ (۱۹۹۸) انجام شد. مقدار کل مواد جامد (استاندارد 2540B)، BOD (استاندارد M5210)، COD (استاندارد M5220) و کدورت (با استفاده از دستگاه کدورت سنچ HACH 2100) نمونه آب تهیه شده از خط تولید و تصفیه شده آن با غشای استات سلولز اندازه‌گیری شد. مقدار ماندگاری این پارامترها با استفاده معادله ۷ تعیین گردید (۱۳).

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (۷)$$

در این رابطه:

R: ماندگاری

C_p: مقدار آلودگی در نشت

C_f: مقدار آلودگی در تغذیه

زدودن آب‌های اضافی با دستمال کاغذی، وزن غشاها اندازه‌گیری گردید، و پس از خشک نمودن آن‌ها در آون در دمای ۸۰ سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت، دوباره توزین شدند. مقدار آب جذب شده^۱ و تخلخل کل با استفاده از فرمول‌های زیر محاسبه گردید (۷).

$$\%WC = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100 \quad (۳)$$

$$\varepsilon = \frac{w_1 - w_2}{A \times l \times d_w} \quad (۴)$$

که در این دو رابطه:

WC مقدار آب جذب شده (درصد)

W₁ وزن غشای تر (kg)

W₂ وزن غشای خشک (kg)

ε تخلخل کل

A سطح مؤثر غشا (m²)

d_w دانسیته آب (۱۰۰۰ kg/m³)

l ضخامت غشا (m).

شعاع منافذ غشا با استفاده از فرمول Guerout-

Elford-Ferry (معادله ۵) و بر اساس شار آب خالص و تخلخل محاسبه شد.

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times (8\eta l Q)}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (۵)$$

که در این رابطه:

r_m: شعاع منافذ

η: ویسکوزیته آب (۸/۹ × ۱۰^{-۴} Pa.s)

Q: حجم آب خالص خارج شده در واحد زمان (m³/s)

ΔP: فشار عملی یک بار (۰/۱ MPa).

تصفیه آب سفید و محاسبه میزان انسداد غشا: برای

تصفیه آب سفید از سلول بسته همراه با هم‌زن تحت فشار ۵ bar استفاده شد. میزان انسداد غشا با استفاده از معادله ۶ اندازه‌گیری گردید. برای گرفتن شار آب خالص بعد از تصفیه آب سفید، ابتدا غشا به صورت

- 2- Fouling
- 3- Cleare filtrate
- 4- Cludy
- 5- Standard methods for the examination of water and wastewater

- 1- Water content (WC)

تهیه تصاویر SEM از سطح و مقطع عرضی غشا: برای گرفتن عکس SEM یک لایه طلا به مدت ۹۰ ثانیه و شدت ۳۰ mA بر روی غشاهای شکسته شده با نیتروژن مایع پوشش داده شد. سپس از مقطع عرضی غشاها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی Pemtron Compact SEM PS-230 با ولتاژ ۱۰ کیلو وات و بزرگ‌نمایی ۵۹۵X و ۱۰۰۰۰X عکس گرفته شد.

نتایج و بحث

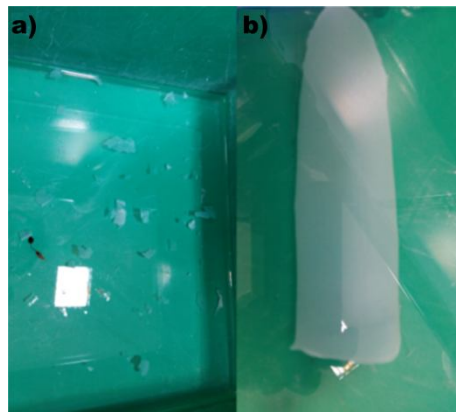
در این تحقیق ابتدا از حلال استن فرماید برای تهیه غشا استفاده شد که کارایی خوبی را نشان نداد. به دلیل نداشتن مقاومت لازم، غشای حاصل از هم گسسته شد (شکل ۳). حلال NMP^۱ به لحاظ حلالیت و تشکیل غشای با مقاومت و شکل‌گیری مناسب، نتایج بهتری نسبت به استن و فرماید نشان داد.

بررسی میزان تخلخل، اندازه منافذ و شار آب خالص غشاها: با توجه به نوع استات سلولز و تفاوت درجه استخلاف، کریستالیت و همچنین وزن مولکولی آن‌ها، حداکثر غلظتی که برای هر یک تهیه شد، متفاوت بوده است. از استات سلولزهای CA-L و CA-K به ترتیب محلول‌های با غلظت حداکثر ۱۲ درصد و ۱۰ درصد تهیه شد؛ اما محلول CA-S به علت داشتن درجه استخلاف، کریستالیت و یکنواختی بیشتر، ویسکوزیته کمتری داشت و لذا محلول با غلظت بیشتر (۲۰ درصد) تهیه شد. استات سلولز لینتر پنبه (CA-L) درجه استخلاف تقریباً مشابه با CA-S داشته است اما حداکثر غلظت تهیه شده از آن ۱۲ درصد بود که می‌تواند ناشی از کریستالیت و همگنی کمتر درجه استخلاف بر روی سه گروه هیدروکسیل آن (جدول ۱) و احتمالاً وزن

مولکولی بیشتر آن باشد. با توجه به شار زیاد غشا در نتایج غشاهای اولیه (SM1, KM1, LM1)، غلظت استات سلولز در حلال NMP و مدت زمان تبخیر حلال قبل از غوطه‌وری در آب یخ، افزایش داده شد تا سطح با منافذ ریزتر و متراکم‌تری ایجاد شود. همچنین با توجه به درجه استخلاف استات سلولزهای مورد استفاده، نتایج کاملاً متفاوتی در شار آب خالص و اندازه منافذ و مقدار جذب آب غشاها، مشاهده شد. شار آب خالص با افزایش غلظت استات سلولز کاهش یافته است. همچنین برای کاهش ویسکوزیته محلول استات سلولز و تشکیل منافذ ریز بر سطح غشا، انحلال استات سلولز در حلال NMP در دمای ۳۰-۳۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد و با همان دما برای تهیه غشا استفاده گردید. نتایج شار آب خالص نشان داد که گرم بودن محلول استات سلولز سبب کمتر شدن شار آب خالص شده و در واقع منجر به ریزتر شدن منافذ در سطح گردیده است. به نظر می‌رسد دلیل آن تبخیر جزئی حلال NMP از سطح غشای شکل گرفته بر روی شیشه، قبل از قرار دادن در حمام آب یخ باشد.

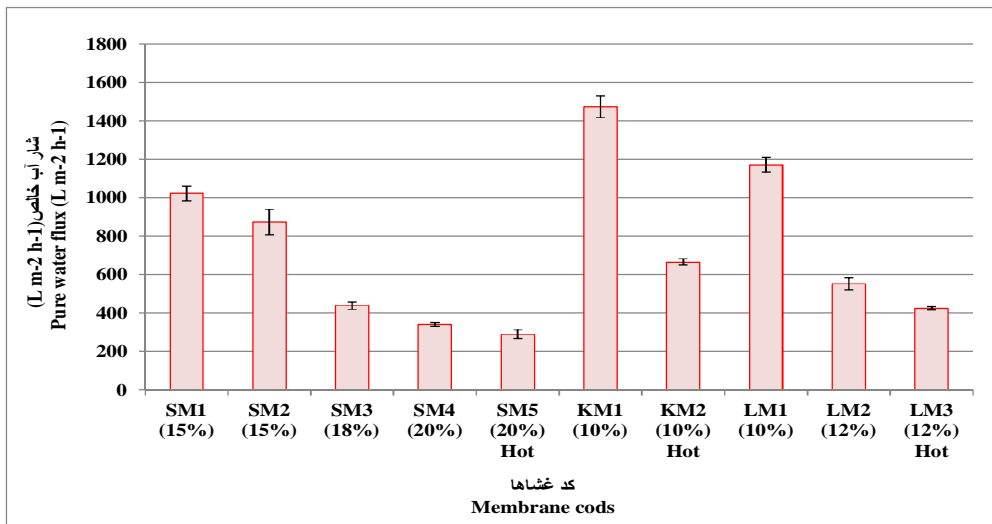
از آنجائی که هدف این پژوهش تهیه غشای استات سلولز برای اولترافیلتراسیون آب سفید کارخانه بازیافت کاغذهای اداری (با روش مرکب‌زدایی) بوده با تغییر شرایط ساخت غشا، بهترین تیمار برای این منظور استفاده شد. غشاهای ساخته شده از CA-K و CA-L به دلیل درجه استخلاف کمتر و غلظت کم محلول آن‌ها، شار آب خالص بیشتری نسبت به غشاهای حاصل از CA-S داشت (شکل ۴).

1- N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)



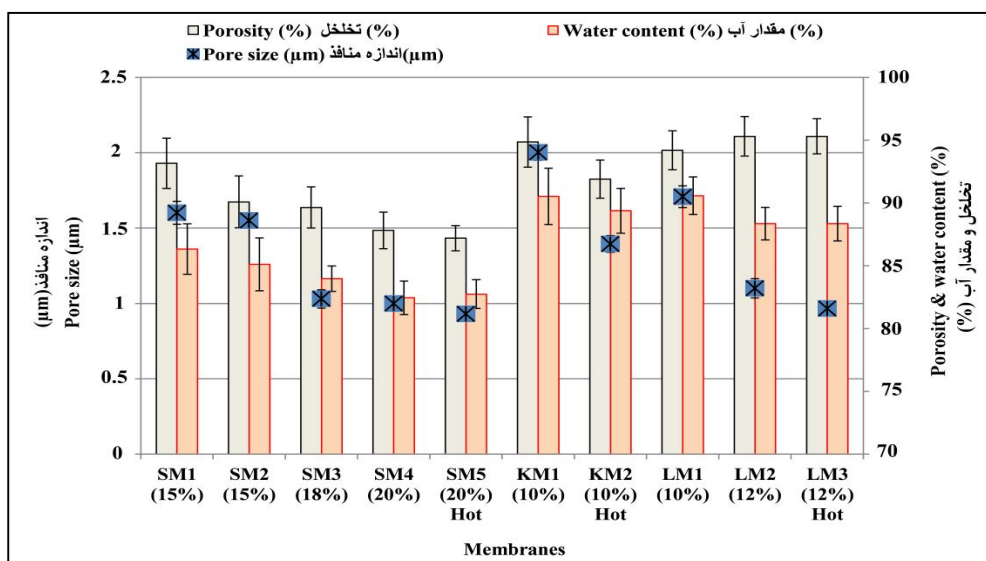
شکل ۳- شکل گیری غشا در حمام آب یخ با استفاده از حلال‌های استن فراماید (a) و NMP (b).

Figure 3. Membrane formation in ice water bath using acetone-formamide (a) and NMP solvents.



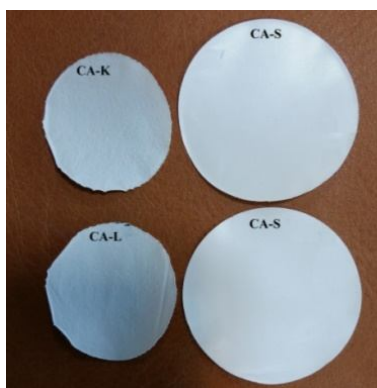
شکل ۴- شار آب خالص غشاهای حاصل از CA-S، CA-K، و CA-L.

Figure 4. Pure water flux of CA-L, CA-K and CA-S membranes.



شکل ۵- نتایج تخلخل و مقدار آب جذب شده.

Figure 5. Result of porosity and absorbed water content.



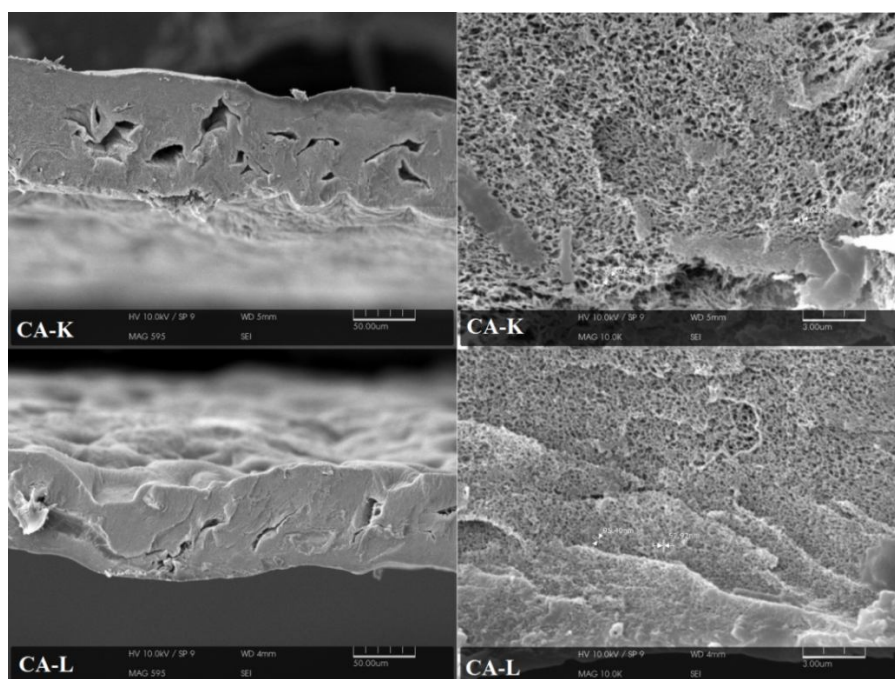
شکل ۶- میزان هم‌کشیدگی غشاهای حاصل از CA-L، CA-K در مقایسه با غشای حاصل از CA-S.
Figure 6. Shrinkage amount of CA-L, CA-K membranes compared to CA-S membrane.

نتایج حاصل از تخلخل و مقدار جذب آب نشان می‌دهد که غشاهای حاصل از CA-L و CA-K به دلیل درجه استخلاف کمتر، مقدار آب بیشتری را در ساختار خود نگه داشته و از تخلخل بیشتری نیز نسبت به غشای تهیه شده از CA-S برخوردار بوده‌اند (شکل ۵). مقدار هم‌کشیدگی آن‌ها نیز نسبت به غشای CA-S بیشتر است (شکل ۶).

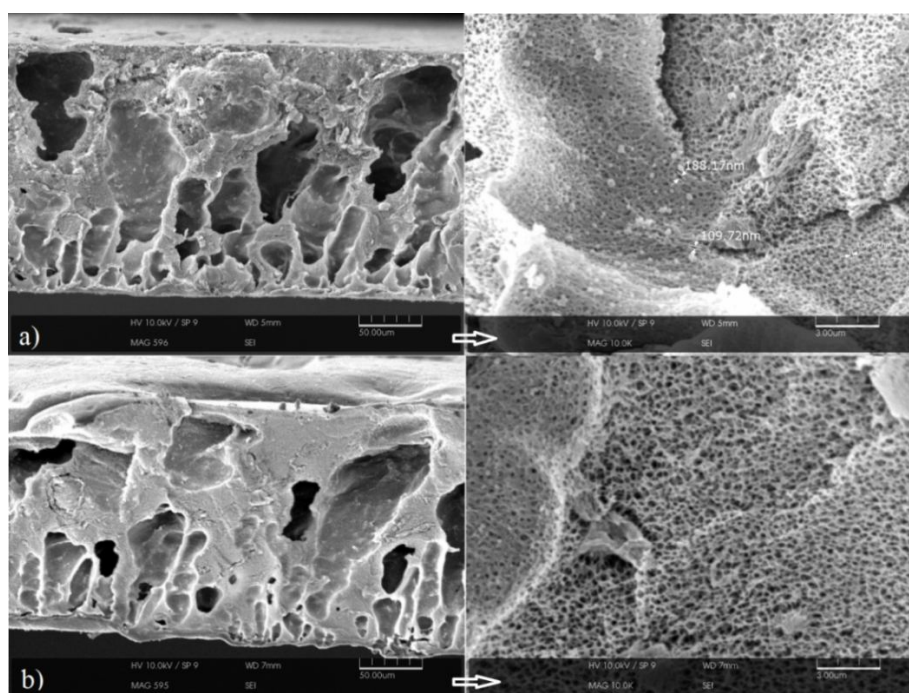
با افزایش درصد استات سلولز در حلال NMP؛ مقدار آب (WC)، خلل و فرج و شار آب خالص کاهش یافته است، که نشان‌دهنده ریز شدن خلل و فرج و منافذ غشا می‌باشد. لازم به ذکر است منافذ محاسبه شده با استفاده از معادلات ۳، ۴ و ۵ بیانگر واقعی منافذ نیستند، به این دلیل که در تصاویر میکروسکوپی گرفته شده (شکل ۷ و ۸) غشاهای حاصل حفره‌های بزرگ در قسمت داخلی خود دارند که مملو از آب بوده و وزن خیس غشا به واسطه مقادیر زیاد آب موجود در این حفره‌ها افزایش یافته است. بنابراین به نظر می‌رسد که مقدار آبی که محاسبه شده است بیشتر به آب موجود در حفره‌ها مرتبط است تا به آب موجود در منافذ دیواره‌های غشا. بنابراین منافذ غشا خیلی ریزتر از مقادیر محاسبه شده با استفاده از معادله ۵ می‌باشد. در عکس‌های میکروسکوپی (SEM) می‌توان اندازه منافذ غشا را دید.

با توجه به این‌که شار آب خالص غشاهای میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون معمولاً به ترتیب در محدوده ۵۰۰-۵۰۰۰۰ L/m².h.bar و ۵۰-۸۰۰ قرار دارد (۱۹)، بنابراین می‌توان گفت غشاهای تهیه شده با توجه به شار آب خالص آن‌ها در محدوده میکرو و اولترافیلتراسیون واقع شده‌اند. با تغییر در شرایط تهیه غشا، منافذ کوچک‌تر شده و شار آب خالص کاهش یافته است. منافذ غشا به چند عامل از جمله غلظت پلی‌مر، نوع حلال، دمای محلول و سرعت خنک‌شدن در حمام آب یخ بستگی دارد (۱۹). با توجه به شکل ۵، با افزایش غلظت پلی‌مر و دمای محلول، منافذ غشا کاهش یافته است. با توجه به اندازه منافذ تعیین شده با استفاده از تخلخل و مقدار جذب آب^۱ (شکل ۵) و محدوده فیلتراسیون (شکل ۲)، غشاهای حاصل در محدوده میکرو و اولترافیلتراسیون قرار گرفته‌اند. نتایج حاصل از شار آب خالص غشای SM4 و SM5 (شکل ۴) با مقدار مشاهده شده توسط پابی^۲ و همکاران (۲۰۰۹) با استفاده از غشای اولترافیلتراسیون چرخشی در عرض^۳، در محدوده ۳۰۰-۴۰۰ L/m²h مطابقت داشته است (۱۴).

- 1- Water content
- 2- Pabby
- 3- Cross-rotational filter



شکل ۷- تصاویر SEM از غشای حاصل از CA-L و CA-K.
Figure 7. SEM images of CA-L and CA-K membranes.



شکل ۸- تصاویر SEM از غشای حاصل از CA-S قبل و بعد از تصفیه آب سفید به ترتیب a و b.
Figure 8. SEM images of CA-S membrane before and after white water treatment.

غشای اولترافیلتراسیون SM5 استفاده شد. شکل ۹ شفافیت آب سفید و آب تصفیه شده را نشان می‌دهد.

بررسی اولترافیلتراسیون آب سفید کارخانه بازیافت کاغذ با روش مرکب‌زدایی: برای تصفیه آب سفید از



شکل ۹- تصویر آب سفید قبل و بعد از تصفیه.

Figure 9. Image of white water (WW) before and after treatment.

۹۸۰۰ با استفاده از غشای NTR-7450 به مقدار 3100 mg/l رسیده است که تقریباً ۶۸-۷۵ درصد آلودگی کاهش یافته است (۱۱). همچنین با استفاده از رآکتور زیستی غشایی^۱، پساب کارخانه کاغذ AIPM مقدار BOD، COD و TSS به ترتیب از 960 mg/l ، 363 و 294 به 129 mg/l ، 7 و $2/5$ رسیده است که به ترتیب ۸۶ درصد، ۹۵ درصد و ۹۹ درصد کاهش یافته‌اند (۱۸). بنابراین نتایج حاصل از فیلتراسیون آب سفید کارخانه دستمال کاغذی در این پژوهش نشان می‌دهد که غشای ساخته شده از کارایی لازم جهت حذف آلودگی‌ها برخوردار می‌باشد.

ویژگی‌های آب سفید قبل و بعد از ۲۴ ساعت تصفیه با استفاده از غشای اولترافیلتراسیون استات سلولز (SM5) و میزان انسداد غشا اندازه‌گیری شد (جدول ۳). میزان انسداد غشا SM5 در مقایسه با میزان انسداد غشای Pluronic® F108 که برای اولترافیلتراسیون پساب کارخانه خمیر و کاغذ استفاده شده کمتر بوده است. با استفاده از غشای مذکور شار آب خالص قبل و بعد از انسداد به ترتیب $1 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ و 1221 و 530 بوده که میزان انسداد آن مطابق معادله ۶، تقریباً ۵۷ درصد است. شار پساب آن نیز $1 \text{ L m}^{-2}\text{h}^{-1}$ و 100 به دست آمده است که به طور قابل توجهی از شار آب خالص کم‌تر می‌باشد (۸). در این پژوهش شار آب سفید به طور قابل توجهی کاهش یافته است که ناشی از آلودگی زیاد آب می‌باشد. نتایج حاصل از اولترافیلتراسیون آب سفید کارخانه بازیافت کاغذ با استفاده از غشای SM5 (جدول ۴-۱۶) نشان داد که آلودگی پساب به طور قابل توجهی کاهش یافته است. در تحقیقات انجام شده بر روی اولترافیلتراسیون پساب مرحله استخراج قلیایی خمیر کاغذ مشخص شد که ۷۰-۹۸ درصد از رنگ و ۸۷-۵۵ درصد COD و ۴۴-۳۵ درصد BOD حذف شده است (۲)، (۱۲، ۲۱). در تحقیق دیگری بر روی نانوفیلتراسیون محلول غلیظ حاصل از اولترافیلتراسیون آب سفید کارخانه بازیافت کاغذ با COD برابر 12800 mg/l -

جدول ۳- شار آب سفید و خصوصیات آب سفید قبل و بعد از تصفیه.

Table 3. White water flux and properties of white water before and after treatment.

شار (L m ⁻² h ⁻¹)				
Flux (L m ⁻² h ⁻¹)				
289.73 ± 23				شار آب خالص غشا Pure water flux of membrane
18.33 ± 3				شار آب سفید White water flux
169.5 ± 10				شار آب خالص غشای گرفته شده Pure water flux of fouled membrane
41.5				میزان انسداد غشا (درصد) Fouling (%)
Turbidity (NTU)	TS (mg/l)	COD (mg/l)	BOD (mg/l)	
277	2500	5063	866	آلودگی آب سفید قبل از تصفیه Pollution of white water before treatment
5.37	4.43	1020	240	آلودگی آب سفید بعد از تصفیه Pollution of white water after treatment
98.1	99.8	79.8	72.3	مقدار حذف آلاینده‌ها (درصد) Elimination amount of pollution (%)

مشخص است، حفره‌ها جمع شده‌اند و این ناشی از هم‌کشیدگی غشا می‌باشد. با توجه به مقدار شار آب خالص به دست آمده، این غشاها در محدوده میکروفیلتراسیون قرار می‌گیرند.

تصاویر SEM حاصل از غشای CA-S نشان می‌دهد که منافذ آن در محدوده ۲۰۰-۵۰۰ nm است. همچنین حفره‌ها و منافذ آن‌ها به دلیل درجه استخلاف زیاد (۲/۶) دچار هم‌کشیدگی نشده و ساختار خود را حفظ کرده‌اند (شکل ۶ و ۸). لازم به ذکر است تفاوتی در تصاویر حاصل از SEM غشاهای CA-S، قبل و بعد از فیلتراسیون آب سفید مشاهده نشد (شکل ۸).

با توجه به نتایج حاصل از فیلتراسیون آب سفید کارخانه بازیافت کاغذ با روش مرکب‌زدایی و نتایج حاصل از شار آب خالص و قطر منافذ، غشای حاصل از CA-S (SM5) برای اولترافیلتراسیون مناسب بوده و کارایی خوبی نیز در حذف آلودگی‌ها داشته است.

از معایب غشای استات سلولز، محدودیت مقدار pH آب و دما می‌باشد (۱۱). در صنعت بازیافت کاغذ به روش مرکب‌زدایی دما و pH آب به ترتیب در محدوده ۴۰-۳۰ درجه سانتی‌گراد و pH برابر ۷-۸ می‌باشد که تأثیر منفی بر ساختار غشای استات سلولز نخواهد داشت. مشکل اصلی تمامی غشاها انسداد منافذ می‌باشد که می‌توان با به کارگیری مدول غشای مناسب و پیش تیمارهای درست، آن را به حداقل رساند.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی غشا قبل و بعد از فیلتراسیون آب سفید: تصاویر SEM حاصل از غشای CA-K و CA-L و همچنین مقادیر هم‌کشیدگی به دست آمده (شکل ۶) نشان می‌دهند که این دو نوع غشا نسبت به غشای CA-S، به علت کمتر بودن درجه استخلاف استات سلولزشان، مقدار آب بیشتر و همچنین غلظت کم محلول‌شان (۱۲-۱۰ درصد) برای تهیه غشا، هم‌کشیدگی زیادی را بعد از خشک شدن داشته‌اند. همان‌طور که در شکل ۷

نتیجه‌گیری

درجه استخلاف یک ویژگی مهم در تعیین ویژگی‌های غشای استات سلولز می‌باشد. غشاهای حاصل از CA-L و CA-K به دلیل داشتن درجه استخلاف کمتر، خلل و فرج بیشتری در آنها نسبت به غشاهای حاصل از CA-S ایجاد شده است. به نظر می‌رسد دلیل آن، آب‌دوستی بیشتر این دو نوع استات سلولز و جایگزینی سریع‌تر آب با حلال NMP باشد که منجر به تشکیل منافذ بیشتر و بزرگ‌تر شده است. متعاقباً این پدیده سبب همکشیدگی بیشتر در غشاهای LM و KM نسبت به غشای CA-S گردیده است.

نتایج به‌دست آمده از مقادیر شار آب خالص این دو نوع غشا (LM3 و KM2) نشان می‌دهد که در محدوده میکروفیلتراسیون واقع شده و غشای SM5 به‌علت درجه استخلاف بیشتر و منافذ کوچک‌تر در محدوده اولترافیلتراسیون قرار گرفته است. نتایج مربوط به تصفیه آب سفید نیز نشان داد که غشای حاصل از کارآیی لازم جهت حذف آلاینده‌گی برخوردار است؛ به‌طوری که تقریباً ۱۰۰ درصد از کل مواد جامد، ۹۸ درصد از کدورت، ۷۲/۳ درصد از BOD و ۷۹/۸ درصد از COD کاهش یافتند.

منابع

1. Chen, J.P., Mou, H., Wang, L.K., Matsuura, T., and W., Yuting. 2011. Membrane Separation: Basics and Applications. Handbook of Environmental Engineering., 13: 271-332.
2. Dorica, J. Ultrafiltration of bleach plant effluents-a pilot plant study, Pulp Pap. Sci. J., 53: 172-177.
3. European IPPC Bureau. 2010. Integrated Pollution Prevention and Control, Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry. 1-718.
4. Fischer, S., Thümmel, K., Volkert, B., Hettrich, K., Schmidt, I., Fischer, K. 2008. Properties and applications of cellulose acetate, Macromolecular Symposia J., 262: 89-96.
5. Han, M.J., and Nam, S.T. 2002. Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane, Membr. Sci. J., 202: 55-61.
6. Kim, J.H., Lee, K.H. 1998. Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion, Membr. Sci. J., 138: 153-163.
7. Li, J.F., Xu, Z.L., Yang, H., Yu, L.Y. 2009. Liu M., Effect of TiO₂ nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane, Appl. Surf. Sci. J., 255: 4725-4732.
8. Maartens, A., Jacobs, E.P., and Swart, P. 2002. UF of pulp and paper effluent: membrane fouling-prevention and cleaning, Membr. Sci. J., 209: 81-92.
9. Manttari, M., Viitikko, K., Nystroma, M. 2006. Membr. Nanofiltration of biologically treated effluents from the pulp and paper industry, Sci. J., 272: 152-160.
10. Miranda, carreno, R., Balea Martin, A., Sanchez de la Blanca, E., Carrillo Ramiro, I., and Blanco Suarez, A. 2008. Identification of Recalcitrant Stickies and their Sources in Newsprint Production, Ind. Eng. Chem. Res. J., 47: 6239-6250.
11. Monte, M.C., Blanco, A., Negro, C., and Tijero, J. 2004. Development of a Methodology to Predict Sticky Deposits due to the Destabilisation of Dissolved and Colloidal Material in Papermaking—Application to Different Systems, Chem. J., 105: 21-29.
12. Muratore, E., Pichon, M., Monzie, P., and Rodeaud, J. 1983. Bleach plant effluent treatment by ultrafiltration-mill site experimentation, Pulp Pap. Can. J., 84: 79-83.
13. Nunes, S.P., and Peinemann, K.V. 2001. Membrane Technology in the Chemical Industry, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

14. Pabby, A.K., and Rizvi, S.S.H. 2009. Sastre A.M., Handbook of Membrane Separations. CRC Press, Taylor and Francis Group., 1-1164.
15. Saljoughi, E., Sadrzadeh, M., and Mohammadi, T. 2009. Effect of preparation variables on morphology and pure water permeation flux through asymmetric cellulose acetate membranes, *Membr. Sci. J.*, 326: 627–634.
16. Schaller, J., Meister, F., Schulze, T., and Krieg, M. 2013. Novel Absorbing Fibres Based on Cellulose Acetate, *Lehrz. Ber. J.*, 91: 77–83.
17. Sivakumar, M., Raju Mohana, D., Rangarajan, R. 2006. Studies on cellulose acetate-polysulfone ultrafiltration membranes II. Effect of additive concentration, *Membr. Sci. J.*, 68: 208–219.
18. Stahl, N., Tenenbaum, A., and Galil, N.I. 2004. Advanced treatment by anaerobic process followed by aerobic membrane bioreactor for effluent reuse in paper mill industry, *Wat. Sci. Techn. J.*, 50: 245–252.
19. Strathmann, H. 2005. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Membranes and Membrane Separation Processes, Wiley interscience, 1-83.
20. Wu, G.P., Gan, S.Y., Cui, L.Z., and Xu, Y.Y. 2008. Preparation and characterization of PES/TiO₂ composite membranes, *Appl. Surf. Sci. J.*, 254: 7080–7086.
21. Zaidi, A., Buisson, H., Sourirajan, S., and Wood, H. 1992. Ultra- and nanofiltration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in the pulp and paper industry, *Water Sci. Technol. J.*, 25: 263–276.



Effect of cellulose acetate types on produced membranes properties in order ultrafiltrate of white water in tissue production line

R. Yadollahi¹, *M.R. Dehghani Firouzabadi², H. Mahdavi³, H. Resalati⁴ and A.R. Saraeyan²

¹Ph.D. Student of Pulp and Paper Group, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran, ²Associate Prof., Dept., of Pulp and Paper Group, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran, ³Professor, Dept., of Polymer Group, School of Chemistry, Faculty of Science, University of Tehran, Tehran, Iran, ⁴Professor, Dept., of Pulp and Paper Group, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran
Received: 06/13/2017; Accepted: 05/13/2018

Abstract

Background and objectives: The objective of this research was the preparation of ultrafiltration membrane from three types of cellulose acetate which obtained from three cellulose sources. Membranes were applied for white water treatment of the tissue production line. With regards to previous studies, ultrafiltration membranes reduced 100% of total solids and 10-20% of COD in white water treatment. In another study on Nano filtration of concentrate solution of white water ultrafiltration of recycle paper mill showed that COD of Nano filtration permeates (9,800–12,900 mg/L) by NTR-7450 membrane was decreased about 68-75% by NTR-7450 membrane.

Materials and methods: Three types of cellulose acetate from three sources of cellulose (SEW and Kraft pulp of milkweed wood, and soda pulp of cotton linter) were utilized for producing membrane with phase inversion method. Properties of membrane such as pure water flux, purification of white water and fouling were investigated by closed cell under the presser of 1 to 5 bars. The samples of white water were analyzed after and before purification based on Standard methods for the examination of water and wastewater (1998). In addition, the SEM images were taken from membranes before and after ultrafiltration of white water.

Results: Cellulose acetate from Kraft pulp of Milkweed wood and Soda pulp of cotton linter indicated more porosity and water content in their membranes due to their low DS and crystallite. Actually low DS led to be more hydrophilic in these cellulose acetates. The cellulose acetate of SEW pulp showed the low porosity and water content in membrane due to more DS and crystallite. The pure water flux of its membrane was located in rang of ultrafiltration. The SEM pictures from cross-section of membranes illustrated that the pore sizes from water content and pure water flux were larger than the pore size in SEM images. It was due to the large hole in the thickness of membranes. The results of ultrafiltration of tissue machine white water which obtained from CA-membrane (SM5) showed that it was quite efficient for removing pollution from white water. BOD (Biological Oxygen Demand), COD (Chemical Oxygen Demand), TS (Total solids) and turbidity were reduced 72.3%, 79.8%, 99.8% and 98.1% respectively.

Conclusion: The cellulose acetate type in terms of DS and crystallinity has a considerable impact on membrane properties. Cellulose acetate of SEW pulp with more DS and crystallinity results in ultrafiltration membrane with smaller pores and lower water absorption than Cellulose acetate of milkweed Kraft pulp and soda pulp of cotton linters. The white water ultrafiltration of tissue factory by cellulose acetate membrane (SM5) showed that it was considerably able to remove pollution from white water.

Keywords: Cellulose acetate, Degree of substitution, Pure water flux, Ultrafiltration, Pollution

*Corresponding author: m_r_dehghani@mail.ru