

Optimization and Enhancement of PAN Ultrafiltration Membrane for Separation of Lignin from Wastewater of Paper Mill Using Response Surface Methodology

Kamil Rozrokh, Mehrdad Khamforoush*, and Ayub Moradi

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan,
Sanandaj, Postal Code 66177, Iran

Received: 6 December 2018, accepted: 10 July 2019

ABSTRACT

Hypothesis: Wastewater from paper industries is one the most polluting effluents. Due to presence of polymeric compounds such as lignin, this effluent is harmful for environment and public health. In this study, ordinary and electrospun (ES) polyacrylonitrile (PAN) ultrafiltration membranes were used to separate the lignin from paper mill effluent.

Methods: To improve the ultrafiltration process, response surface methodology (RSM) was employed to model and optimize the effective factors including effluent concentration, pressure and polyvinylpyrrolidone (PVP) concentration against rejection and flux. In addition, the electrospun membranes were used to separate lignin, moreover the electrospun membranes were modified by dimethylformamide (DMF) vapor. Finally, the fouling effect was evaluated on all 3 types of membranes (ordinary, ES, and modied ES).

Findings: The results showed that, the performance of PAN ultrafiltration membrane was acceptable to separate the lignin from the wastewater. In fact, by increasing the waste concentration the flux decreased, but the rejection first increased and then decreased gradually. Pressure increment increased the flux and decreased the rejection linearly, however, this behavior at high pressures was taken place gradually. To improve the hydrophilic effect of PAN membranes, PVP was added to the ultrafiltration membranes. So, the flux increased significantly but PVP had a negative effect on the rejection. At optimum condition, the flux and rejection of ultrafiltration membrane reached 14.76 L/m².h and 93.91%, respectively. In electrospun membranes the flux increased at least by twice in comparison with the optimized ultrafiltration membrane, though the rejection was lower. To increase the rejection, the electrospun membrane was modified by DMF vapor. For this study, exposing of electrospun membrane to DMF vapor for 20 min gave the best results. Finally, the fouling test was accomplished on all 3 types of membrane. The electrospun membrane displayed the longest fouling time of about 210 min, however, the ultrafiltration and modified electrospun membranes were blocked after 190 and 110 min, respectively.

Keywords:

ultrafiltration,
lignin separation,
electrospun membrane,
rejection,
flux

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.khamforoush@uok.ac.ir

Please cite this article using:

Rozrokh K., Khamforoush M., and Moradi A., Optimization and Enhancement of PAN Ultrafiltration Membrane for Separation of Lignin from Wastewater of Paper Mill Using Response Surface Methodology, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 239-254, 2019.

چکیده

فرضیه: پساب صنایع کاغذسازی با توجه به دارا بودن ترکیبات پلیمری نظیر لیگنین، برای محیط زیست و سلامت عمومی مضر است. در این پژوهش، از غشاهای فرافیلترکردن (UF) و الکتروریسی شده (ES) پلی آکریلونیتریل (PAN) برای جداسازی لیگنین پساب کارخانه کاغذسازی استفاده شد. **روش‌ها:** برای بهبود فرایند فرافیلترکردن و بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر آن شامل غلظت پساب، فشار و غلظت پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) در برابر شار و پس‌زنی، روش سطح پاسخ به‌کار گرفته شد. افزون بر این، از غشاهای ES و نیز ES اصلاح‌شده با بخار دی‌متیل‌فرمامید (DMF) برای جداسازی لیگنین استفاده شد. در نهایت، اثر گرفتگی برای هر سه نوع غشای فرافیلترکردن معمولی، ES و ES اصلاح‌شده بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، غشای UF برای جداسازی لیگنین از پساب عملکرد شایان توجهی دارد. با افزایش غلظت پساب، شار کاهش یافت، اما پس‌زنی ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. فشار به‌طور خطی موجب افزایش شار و کاهش پس‌زنی شد. اما، این افزایش در فشارهای زیاد با سرعت کندتری انجام شد. برای بهبود اثر آب‌دوستی غشاهای PAN، پلیمر PVP به غشاهای فرافیلترکردن افزوده شد. در نتیجه، شار به‌طور شایان توجهی افزایش یافت، اما اثر منفی بر پس‌زنی داشت. در حالت بهینه حداکثر مقدار شار $14/76 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ و حداکثر مقدار پس‌زنی برابر $93/91\%$ به‌دست آمد. شار غشای ES بیش از دو برابر شار غشای فرافیلترکردن در نقطه بهینه به‌دست آمد، اما مقدار پس‌زنی کم بود. برای افزایش مقدار پس‌زنی، غشای ES با بخار DMF اصلاح شد. زمان 20 min بخاردهی، زمان بهینه برای اصلاح بود. در نهایت با آزمون گرفتگی، طول عمر غشاهای تولیدشده مقایسه و مشخص شد، غشای ES بیشترین طول عمر گرفتگی برابر 210 min را دارد. غشای ES اصلاح‌شده دارای طول عمر کمتر بود و در زمان 110 min گرفته شد. غشای UF نیز پس از 190 min گرفته شد.

واژه‌های کلیدی

فرافیلترکردن،
جداسازی لیگنین،
غشای الکتروریسی‌شده،
پس‌زنی،
شار

بهینه‌سازی و ارتقای غشای فرافیلترکردن پلی آکریلونیتریل برای جداسازی لیگنین از پساب کارخانه کاغذسازی با روش سطح پاسخ

کامل روزرخ، مهرداد خامفروش*، ایوب مرادی

سنندج، دانشگاه کردستان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کدپستی ۶۶۱۷۷

دریافت: ۱۳۹۷/۹/۱۵، پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۱۹

مقدمه

افزایش جمعیت و تقاضای مجتمع‌های صنعتی مختلف برای رفع نیازهای انسان، مشکلاتی مانند بهره‌برداری از منابع موجود ایجاد کرده که به آلودگی زمین و آب‌وهوا منجر شده است. یکی از این صنایع، صنعت کاغذ و خمیر کاغذ است. پخت چوب و تولید محصولات کاغذی مقدار شایان توجهی آلاینده تولید می‌کند که به آلودگی محیط‌زیست منجر می‌شود [۱]. در این صنعت، حجم زیادی از آب استفاده شده که موجب تولید مقدار شایان توجهی پساب می‌شود. به پساب تولیدشده در مرحله استخراج سلولوز از چوب، مایع سیاه (black liquor) گفته می‌شود. این مواد به دلیل داشتن ترکیبات پلیمری استخراجی از چوب درختان مانند لیگنین و سایر آلاینده‌ها، آثار مضر بر محیط‌زیست به جا می‌گذارند [۱،۲]. طی فرایند پخت در تولید سلولوز در کارخانه‌های کاغذسازی، پساب‌هایی تولید می‌شود که مواد آلی باارزش و نیز مواد شیمیایی غیرآلی دارند. این مواد دور ریخته شده یا با روش‌های مخرب و صرف انرژی زیاد بازیابی می‌شوند. از لیگنین موجود در مایع سیاه معمولاً به عنوان سوخت در کارخانه‌های کاغذسازی استفاده می‌شود [۳]. همچنین، از آن می‌توان در تولید مواد افزودنی، رزین، پوشش و بسته‌بندی مواد نیز استفاده کرد [۴-۷]. گفتنی است، لیگنین ظرفیت ضدکاسندگی زیاد نیز دارد [۸،۹]. این پلیمر معطر تجدیدپذیر می‌تواند با پلیمرهای سنتزی و مواد شیمیایی معطر جایگزین شود [۱۰]. به‌طور کلی، پساب صنایع کاغذسازی با سه روش مختلف فیزیکی و شیمیایی، زیستی و قارچی تصفیه می‌شوند [۱۱،۱۲]. تصفیه به‌طور عمومی با روش فیزیکی و شیمیایی و به‌طور ویژه دو روش ته‌نشینی و فیلتر کردن غشایی انجام می‌شود. این دو روش، در دسته‌بندی فیزیکی و شیمیایی نیز قرار می‌گیرند و بیشترین کاربرد را در تصفیه و جداسازی پساب حاصل از این صنعت دارند. از میان فرایندهای غشایی، فرایند اسمز معکوس [۱۳،۱۴]، فرافیلتر کردن و نانوفیلتر کردن [۱۴-۱۸] و الکترودیالیز [۱۹، ۲۰] به‌طور گسترده‌تر استفاده می‌شوند. درباره فرایند اسمز معکوس [۲۱، ۲۲] مطالعات متعددی انجام شده که گزارش‌ها حاکی از پس‌زنی زیاد مواد آلی است. اما در مقایسه با روش فرافیلتر کردن، خروجی تصفیه‌شده کمتر و انرژی مصرفی بیشتری لازم است. Hill و همکاران [۲۳] نیز با استفاده از غشای فرافیلتر کردن برای جداسازی لیگنین، به نتایج قابل قبولی دست یافتند. Kirkman [۲۴] با انجام مطالعات شبیه‌سازی شده نشان داد، جداسازی لیگنین با وزن مولکولی زیاد با فرایند غشایی فرافیلتر کردن، عملی بوده و از لحاظ اقتصادی نیز مناسب و قابل قبول است. سایر گزارش‌های استفاده از غشای فرافیلتر کردن برای تصفیه پساب کارخانه کاغذسازی، حکایت از آن دارد که بیش از ۸۰٪ تا

۹۰٪ لیگنین موجود در پساب‌ها قابل جداسازی است [۲۷-۲۵]. اما ضعف فرایند فرافیلتر کردن، کاهش شار طی فرایند است که به دلیل تشکیل لایه کیک روی سطح غشا اتفاق می‌افتد [۲۶]. بنابراین، نیاز است تا در همین راستا پژوهش‌های بیشتری برای رفع این چالش انجام شود.

هدف اصلی این پژوهش جداسازی لیگنین از پساب کارخانه کاغذسازی با غشای پلیمری پلی‌آکریلونیتریل با حداکثر شار نفوذی و پس‌زنی ممکن است. بر اساس اطلاعات ما، تاکنون مطالعه‌ای برای ارتقای عملکرد غشای فرافیلتر کردن PAN در جداسازی لیگنین از پساب کارخانه‌های کاغذسازی انجام نشده و این کار برای اولین بار در این پژوهش انجام شده است. بدین منظور، سه پارامتر غلظت پساب، فشار و درصد PVP بررسی شد. برای ارزیابی آثار پارامترها، درک برهم‌کنش میان آن‌ها، کاهش تعداد کل آزمون‌ها، ایجاد مدل و پیدا کردن شرایط بهینه و بهینه‌سازی مقدار پارامترهای مستقل، از نرم‌افزار طراحی آزمون Design-expert و روش RSM استفاده شد. در ادامه، عملکرد غشای ساخته‌شده از نانوالیاف الکترورسی شده با غشای فرافیلتر کردن معمولی در جداسازی لیگنین مقایسه شد. از دیگر نوآوری‌های این پژوهش، اصلاح غشای الکترورسی شده با بخار حلال DMF است که اثر آن بر ساختار و شکل‌شناسی غشا و بهبود هم‌زمان مقدار شار و پس‌زنی فرایند، بررسی شد. در نهایت، با انجام آزمون‌های گرفتگی برای سه نوع غشا (فرافیلتر کردن، الکترورسی شده و الکترورسی اصلاح‌شده) طول عمر آن‌ها ارزیابی شد.

تجربی

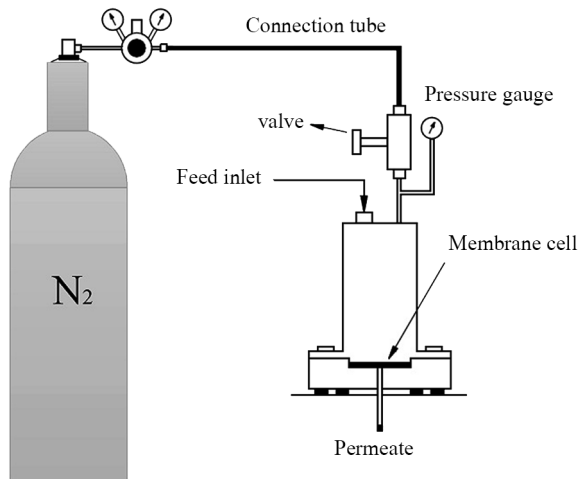
مواد

در این پژوهش، از پلیمر پلی‌آکریلونیتریل (PAN) محصول شرکت پلی‌آکريل ايران با وزن مولکولی ۱۰۰۰۰۰، پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) محصول شرکت Sigma-Aldrich با وزن مولکولی ۴۰۰۰۰ و دی‌متیل‌فرامید (DMF) محصول شرکت Merck آلمان به عنوان حلال استفاده شد. آب یون‌زدوده (دو بار تقطیر) نیز به کار گرفته شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

آماده‌سازی غشاهای فرافیلتر کردن (UF)

در این مطالعه، برای ساخت غشاهای فرافیلتر کردن از روش جدایی فاز استفاده شد [۲۸]. محلول به‌وسیله حل کردن پلیمر PAN (۱۶٪ وزنی محلول) در حلال DMF و قراردادن روی همزن مغناطیسی



شکل ۲- طراحی از سامانه انتهابسته.

Fig. 2. Schematic diagram of dead-end setup.

حاصل از فرایند کرافت) امیرآباد مازندران-ایران به‌عنوان خوراک فرایند غشایی استفاده شد. در جدول ۱ فهرستی از ترکیبات پساب کارخانه کاغذسازی گزارش شده است. شار نفوذی، j (L/h.m²) از معادله (۱) محاسبه شد [۲۹]:

$$j = \frac{Q}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

در این معادله، Q حجم آب نفوذی (L)، A مساحت سطح غشا (m²) و Δt زمان نفوذ (h) است. پس‌زنی (R) به شکل معادله (۲) تعریف می‌شود [۲۹]:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، C_p و C_f به ترتیب غلظت در آب نفوذی و خوراک است. همچنین از معادله (۳) برای تعیین تخلخل غشا استفاده شد [۳۰، ۳۱]:

$$\varepsilon = \frac{m_1 - m_2}{\rho_w A l} \quad (3)$$

در این معادله، m_1 وزن غشای مرطوب و m_2 وزن غشای خشک (g)، ρ_w چگالی آب (g/cm³)، A سطح مؤثر غشا (cm²) و l ضخامت غشا (cm) است. همچنین، مقدار آب با استفاده از معادله (۴) اندازه‌گیری شد [۳۰، ۳۱]:

$$WC = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad (4)$$

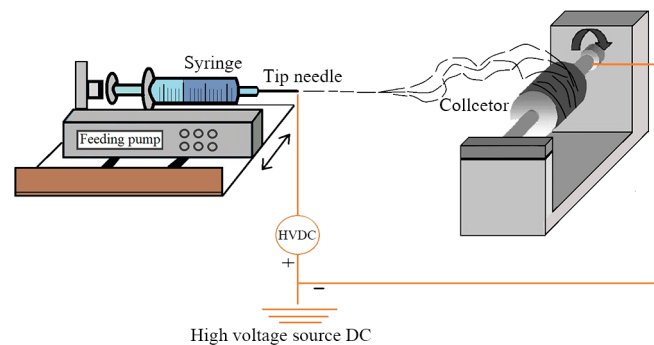
مدل IKA RH basic ساخت آلمان به مدت ۳ h در دمای ۴۰-۵۰°C حاصل شد. محلول به‌دست‌آمده روی صفحه‌ای شیشه‌ای ریخته و با فیلم کش دستی لایه نازکی به ضخامت ۲۰۰ μm کشیده شد. سپس، به مدت ۹۰ s در معرض هوا و در نهایت غشای ساخته‌شده به مدت ۲۴ h درون حمام آب مقطر در دمای معمولی قرار گرفت. پلی‌وینیل‌پیرولیدون در غلظت‌های ۰/۸، ۲، ۳/۲ و ۴٪ حین تولید غشاها برای بررسی اثر افزودن PVP به آن‌ها افزوده شد.

تولید غشاهای الکترورسی شده (ES)

برای ساخت محلول لازم برای تولید غشای نانویالی الکترورسی شده پلیمر PAN (۱۲٪ وزنی محلول) درون حلال DMF حل شد. محلول به مدت ۳ h روی همزن مغناطیسی در دمای ۴۰-۵۰°C قرار گرفت تا همگن شود. سپس، با استفاده از دستگاه الکترورسی چرخان (دست‌ساز) غشاهایی با اندازه سطح ۹۰ cm² ساخته شد. شکل ۱ طراحی از دستگاه الکترورسی چرخان به‌کار گرفته‌شده در این پژوهش را نشان می‌دهد، همچنین الکترورسی با ولتاژ ۱۷ kV، سرعت چرخش جمع‌کننده ۴۰۰ rpm، فاصله ریسنده تا جمع‌کننده ۱۲ cm، قطر استوانه چرخان ۷ cm و سرعت خوراک‌دهی ۰/۳۷ mL/h انجام شد.

سامانه آزمایشگاهی

دستگاه آزمایشگاهی استفاده‌شده شامل سامانه انتهابسته دست‌ساز با حجم ۲/۵ L و مساحت سطح مؤثر غشا ۱۲ cm² بود. گاز نیتروژن به‌عنوان نیروی محرک خارجی برای اعمال فشار طی فرایند استفاده شد. طرح دستگاه در شکل ۲ نشان داده شده است. غشاهای فرافیلترکردن و الکترورسی‌شده برای جداسازی لیگنین از پساب کارخانه کاغذسازی به‌کار گرفته شده و عملکرد آن‌ها برای بهبود شار و پس‌زنی بررسی شد. در این مطالعه، از پساب کارخانه (مایع سیاه



شکل ۱- طراحی از دستگاه الکترورسی با جمع‌کننده چرخان.

Fig. 1. Schematic diagram of rotating drum electrospinning setup.

جدول ۱- ترکیبات پساب.

Table 1. Wastewater composition.

Composition	Concentration (%)
Lignin	52
Holocellulose	11
Ash	37

بررسی کیفیت پساب و غشاها

نمونه‌ای از محلول پساب کارخانه کاغذسازی با طیف‌نورسنج UV/Vis مدل T 80 ساخت انگلستان پوشش شد. با توجه به نتایج پوشش آن، طول موج ۶۷۰ nm دارای پیک بیشینه بود، بنابراین طی آزمون‌ها از این طول موج برای بررسی پساب و تعیین مقدار پس‌زنی غشا استفاده شد. افزون بر این، برای ارزیابی بازده تصفیه، کیفیت پساب به وسیله آزمایش خوراک و نفوذ آب طی فرایند فرافیلتر کردن به وسیله غشاهای معمولی و الکترورسی برآورد شد. همچنین، پساب کارخانه کاغذسازی بر اساس مقادیر پیشنهاد شده با نرم‌افزار (۵۰، ۶۰، ۷۵، ۹۰ و ۱۰۰ g/L) با استفاده از آب مقطر رقیق شد. همچنین، برای نشان دادن چگونگی دگرگونی حفره‌ها در سطح غشاهای الکترورسی شده در اثر تماس با بخار حلال تصاویر FE-SEM از سطح این غشاها تهیه شد.

شکل‌شناسی سطح غشاها پس از تهیه هر نمونه با ابعاد مناسب و پوشش دهی سطح آن با طلا به کمک میکروسکوپ الکترونی پوششی مدل MIRA3 ساخت جمهوری چک انجام شد.

بهینه‌سازی و طراحی آزمون

در این مطالعه، برای طراحی آزمون، مدل‌سازی ریاضی و بهینه‌سازی از نرم‌افزار Design Expert 7.0.0 استفاده شد. روش طراحی آزمون مرکب مرکزی (CCD)، برای بررسی اثر سه متغیر مستقل غلظت اولیه پساب، فشار و غلظت PVP بر عملکرد فرایند استفاده شد. هر یک از پارامترها با توجه به روش استفاده شده RSM در پنج سطح

جدول ۲- سطوح مختلف عوامل در آزمایش‌های فرافیلتر کردن بر اساس طراحی مرکب مرکزی (CCD).

Table 2. The different levels of factors in the ultrafiltration experiments based on central composite design (CCD).

Factor	Code	Unit	Low axial (-1.6671)	Low factorial (-1)	Center point (0)	High factorial (+1)	High axial (+1.6671)
Wastewater concentration	A	g/L	50	60	75	90	100
Pressure	B	bar	0.5	1	1.75	2.5	3
PVP	C	%	0	0.8	2	3.2	4

مختلف تغییر داده شدند که مقادیر آن‌ها در جدول ۲ آمده است. در این مطالعه، درصد‌های شار و پس‌زنی در مدل‌های تجربی مختلف پاسخ آزمون هستند. متغیرهای X_i با توجه به معادله (۵) به‌عنوان x_i کدگذاری شده‌اند [۳۲]:

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X_i} \quad i = 1, 2, 3, \dots, k \quad (5)$$

در این معادله، x_i مقدار کدگذاری بدون بعد، X_i مقدار واقعی، X_0 مقدار X_i در نقطه مرکزی و ΔX_i تغییر گام مقدار واقعی متغیر i است. در روش CCD تعداد کل آزمون‌ها با توجه به معادله (۶) به‌دست می‌آید [۳۳]:

$$2k + n_\alpha + n_0 = \text{تعداد آزمایش‌ها} \quad (6)$$

در این معادله، k تعداد متغیرهای مستقل، n_α و n_0 به ترتیب نشانگر نقاط محوری و مرکزی هستند. در این مطالعه، ۳ متغیر مستقل و ۶ نقطه مرکزی وجود دارد که با توجه به روش CCD در مجموع باید ۲۰ مرحله آزمون اجرا شود. رفتار سامانه با یک چندجمله‌ای به شکل معادله (۷) بیان می‌شود:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (7)$$

در این معادله، X_i و X_j ارزیابی پارامترهای کدگذاری شده، β_0 ، β_i ، β_{ii} و β_{ij} پارامترهای مدل و y مقدار پیش‌بینی شده از متغیر پاسخ هستند. متغیرهای X_i با توجه به معادله‌ها به شکل x_i کدگذاری شده‌اند [۳۴، ۳۵]. در این مطالعه، برای ارزیابی پارامترهای مهم تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) مدل چندجمله‌ای انجام شد. برای بررسی اعتبار مدل‌های به‌دست‌آمده، یک آزمون در سطح‌های عامل بهینه انجام و نتیجه تجربی با نتیجه پیش‌بینی شده توسط مدل مقایسه شد.

نتایج و بحث

فراfiltre کردن تحلیل عددی

مقادیر مربوط به CCD و پاسخ‌های آن در **جدول ۳** و ANOVA مربوط به هر یک از مدل‌ها نیز در **جدول ۴** آمده است. مدل اصلاح شده برای شار و مدل مربعی برای پس‌زنی انتخاب شده است. مقادیر P (p-values) مدل‌ها کمتر از ۰/۰۵ بود که نشانگر مطلوب بودن مدل در سطح اطمینان ۹۵٪ است. ضریب تغییرات (CV) به عنوان نسبت انحراف معیار به میانگین و اندازه تکرارپذیری مدل تعریف شده است. اگر مقادیر CV کمتر از ۱۰ باشد، مدل قابل قبول و مناسب است [۳۲]. نتایج این مطالعه نشان داد، همه مدل‌ها شامل مدل‌های مربوط به

درصدهای شار و پس‌زنی دارای مقدار CV کمتر از ۱۰ بودند. دقت مناسب (adeq precision)، نشانگر نسبت سیگنال به اغتشاش و معیاری از محدوده پاسخ پیش‌بینی شده نسبت به خطای مربوط بوده و مقدار مطلوب آن برای هر مدل برابر ۴ یا بیشتر است. نتایج آماری نشان داد، دقت مناسب مربوط به هر یک از مدل‌ها بیشتر از ۴ بوده و این نشانگر سیگنال مناسب مدل‌هاست.

مدل‌های درصد شار و پس‌زنی

شکل ۳ مقادیر پیش‌بینی شده در مقابل داده‌های واقعی را نشان می‌دهد. تراکم نقاط و داده‌ها اطراف خط مورب نشانگر وجود ارتباط سازگار و قابل قبول بین داده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده است که مدل را تأیید می‌کند. مقادیر نسبتاً زیاد R^2 و R^2 تنظیم شده (adjusted) در

جدول ۳- طراحی آزمون بر اساس CCD و نتایج شار و پس‌زنی.

Table 3. The experiment design based on CCD and the result of flux and rejection.

Run	Factor			Response	
	Wastewater concentration (g/L)	Pressure (bar)	PVP (%)	Flux (L/m ² h)	Rejection (%)
1	50	1.75	2	22	89.2
2	60	1	0.8	16	88.8
3	60	2.5	0.8	15	95.58
4	60	1	3.2	11	87.53
5	60	2.5	3.2	23	77
6	75	0.5	2	8.5	92
7	75	3	2	16	86.7
8	75	1.75	0	8	96.5
9	75	1.75	4	32	79
10	75	1.75	2	11.6	90
11	75	1.75	2	11.8	89.25
12	75	1.75	2	11.5	91
13	75	1.75	2	11.9	89
14	75	1.75	2	12	89.7
15	75	1.75	2	11.5	90
16	90	1	0.8	11	86.5
17	90	2.5	0.8	15	91
18	90	1	3.2	9	85
19	90	2.5	3.2	14	76
20	100	1.75	2	8.5	84.7

جدول ۴- تحلیل واریانس (ANOVA) برای مدل‌های سطح پاسخ.

Table 4. Analysis of variance for response surface models.

Respon	Model	P-value	R-squared	Adj. R-squared	CV (%)	Adeq precision
Flux	Reduced modified-manual	<0.0001	0.9937	0.9868	2.21	46.96
Rejection	Reduced quadratic-manual	<0.0001	0.9540	0.9328	1.59	24.297

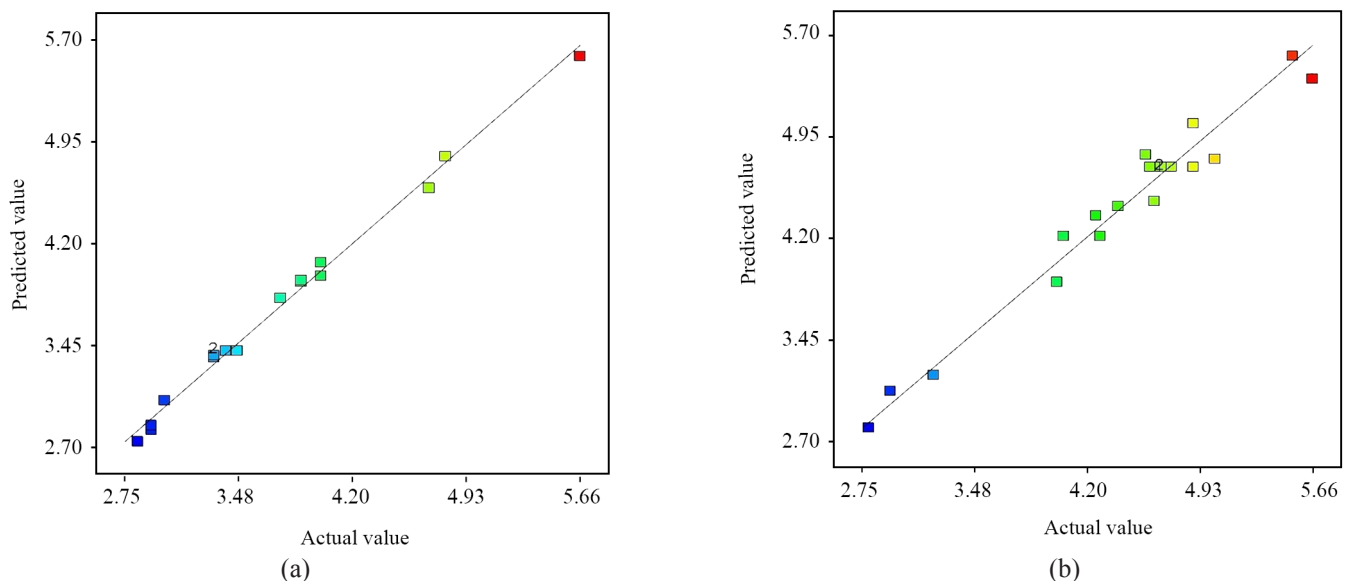
با افزایش غلظت پساب، شار کاهش می‌یابد. زیرا، با افزودن غلظت پساب مقدار آلاینده‌های موجود در آن افزایش پیدا می‌کند و سبب گرفتگی غشا نیز می‌شود. اما، این کاهش شار نسبی است. بنابراین می‌توان گفت، در غلظت‌های اولیه پساب، تعداد نقاط با شار زیاد، بیشتر است و افزودن PVP به غشا اثر شایان توجهی بر افزایش شار دارد. به‌طورکلی، با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، غلظت PVP در ساختار غشا نسبت به غلظت پساب، بیشترین اثر را بر مقدار شار می‌گذارد. رابطه بین فشار و غلظت PVP در غلظت ثابت پساب (۷۵ g/L) در شکل ۴ (b) نشان داده شده است. با توجه به این شکل، با افزایش فشار از ۱ bar تا ۲/۵ bar و افزایش غلظت PVP از ۰/۸٪ به ۳/۲٪، مقدار شار افزایش پیدا می‌کند. بدین دلیل طی فرایند جدایی فاز، فرض بر این است که افزودنی آب‌دوست PVP، به‌وسیله آب حل‌شده و خارج می‌شود. در نتیجه، مکان‌هایی که PVP در آن وجود دارد، حفره‌هایی با اندازه میکرو ایجاد شده که سبب ایجاد حفره روی سطح غشا می‌شود و تخلخل را افزایش می‌دهد [۳۶، ۳۷]. با افزایش

جدول ۴ نشان داد، مدل‌های مربوط به شار و پس‌زنی قابلیت ارائه پیش‌بینی مناسب در شرایط تجربی را دارند.

نمودار دوبعدی شار و پس‌زنی

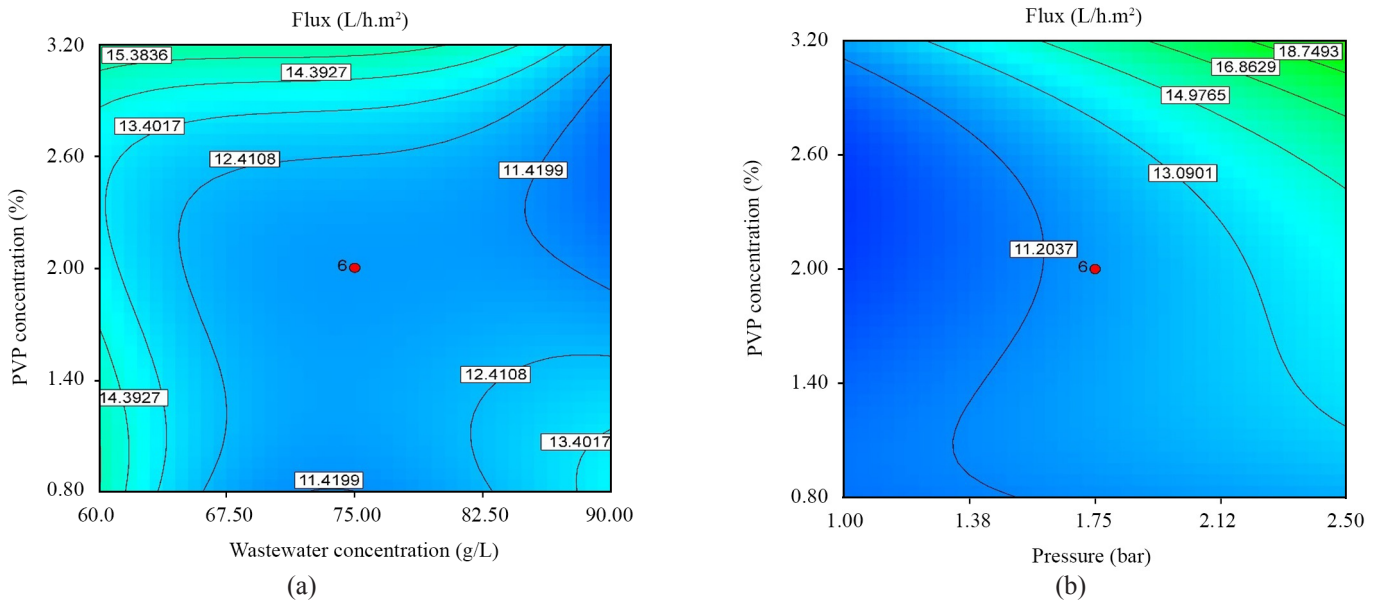
شار فرافیلتر کردن

شکل ۴ (a) و (b) نشانگر سطوح پاسخ دوبعدی (کانتور) مربوط به شار است که روابط و اثر متقابل بین پارامترهای عملیاتی فرایند را نشان می‌دهد. همان‌طورکه به‌وضوح در شکل ۴ (a) نشان داده شده است، اثر متقابل غلظت اولیه پساب و درصد PVP در فشار ثابت ۱/۷۵ bar دیده می‌شود. افزایش درصد PVP اثر مثبتی بر افزایش شار دارد، اما غلظت اولیه پساب در این محدوده چندان مؤثر نیست. به ازای مقدار ثابتی از غلظت پساب، افزایش PVP موجب افزایش ضخامت لایه فعال (لایه اسفنجی) می‌شود [۲۶]، این در حالی است که شار افزایش می‌یابد. با افزایش درصد PVP، مقدار آب‌دوستی غشا افزایش می‌یابد، در نتیجه سبب افزایش مقدار شار می‌شود. همچنین



شکل ۳- مقادیر پیش‌بینی شده برحسب تجربی برای: (a) شار و (b) پس‌زنی.

Fig. 3. Predicted values versus experimental values of: (a) flux and (b) rejection.



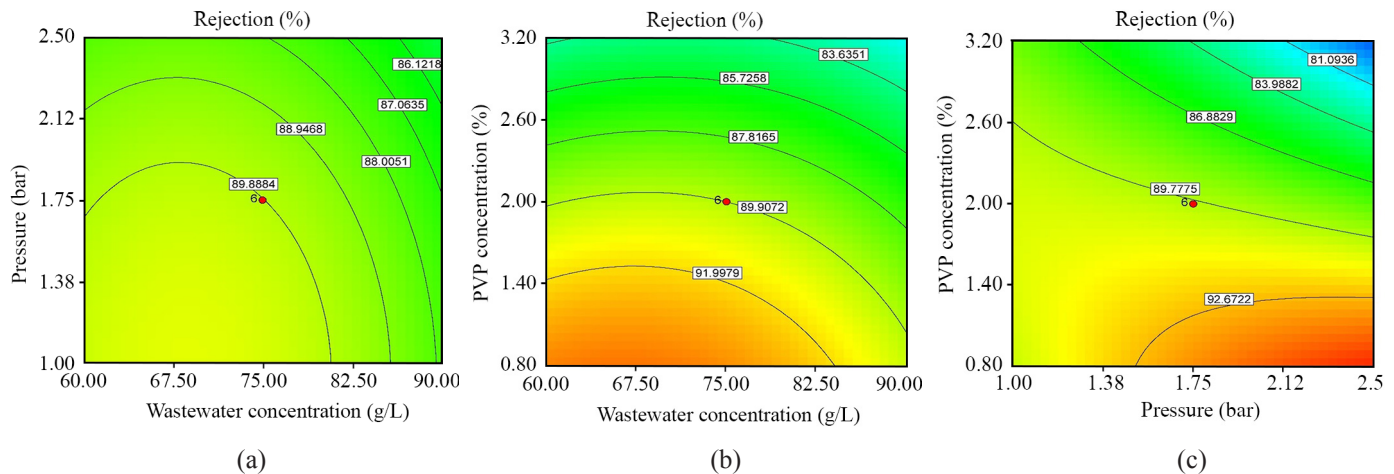
شکل ۴- اثر: (a) غلظت پساب و PVP در فشار ثابت ۱/۷۵ bar و (b) فشار و غلظت PVP در مقدار ثابت غلظت پساب ۷۵ g/L بر شار. Fig. 4. The effect of: (a) wastewater and PVP concentration at constant pressure of 1.75 bar, (b) pressure and PVP concentration at constant wastewater concentration of 75 g/L on the flux.

بنابراین در غلظت‌های زیاد پساب، کاهش پس‌زنی دیده می‌شود. شکل ۵ (b) اثر متقابل غلظت‌های پساب و PVP را در مقدار ثابت فشار ۱/۷۵ bar نشان می‌دهد. می‌توان گفت، زمانی که مقدار غلظت PVP کم و غلظت پساب در محدوده ۶۷/۵-۷۵ g/L باشد، مقدار پس‌زنی به بیشترین مقدار می‌رسد. همچنین دیده شد، در مقادیر ثابت PVP در بازه ۰/۸٪ تا ۳/۲٪، با افزایش غلظت پساب از ۶۰ g/L تا ۷۵ g/L ابتدا پس‌زنی افزایش می‌یابد و از ۷۵ g/L به بعد با کاهش پس‌زنی همراه است. شکل ۵ (c) آثار متقابل بین فشار و غلظت PVP بر پس‌زنی در مقدار ثابت غلظت پساب ۷۵ g/L را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان گفت، با کاهش غلظت PVP و کاهش فشار، مقدار پس‌زنی افزایش پیدا می‌کند. همان‌طور که پیش‌تر نیز اشاره شد، افزایش غلظت PVP، به افزایش آب‌دوستی و تخلخل در غشا منجر می‌شود. بنابراین، مقدار شار افزایش یافته و در پی آن، مقدار آلاینده موجود در پساب، در محصول فیلترشده افزایش می‌یابد که موجب کاهش پس‌زنی می‌شود. واضح است، هر قدر غلظت PVP کمتر باشد، پس‌زنی را بیشتر تحت تأثیر قرار می‌دهد و موجب افزایش آن می‌شود. شکل ۶ (b) نشان می‌دهد، با افزایش غلظت پساب از ۶۰ g/L تا ۶۷/۵ g/L، پس‌زنی به حداکثر مقدار می‌رسد. همچنین با افزایش غلظت PVP و فشار، بازده پس‌زنی کاهش می‌یابد (شکل ۶ (c) و (d)).

هر دو پارامتر فشار و PVP مقدار شار افزایش می‌یابد، یعنی بیشینه شار در فشارهای زیاد و درصد PVP زیاد به دست می‌آید. افزایش غلظت PVP به افزایش ضخامت لایه فعال (لایه اسفنجی) غشا و افزایش تخلخل منجر می‌شود [۳۶،۳۷] که در نهایت باعث افزایش شار می‌شود. شکل ۴ (b) نیز نشانگر این است که با افزایش فشار، شار به‌طور خطی افزایش پیدا می‌کند.

پس‌زنی در فرافیلتر کردن

شکل ۵ نشانگر سطوح پاسخ دوبعدی (کانتور) مربوط به پس‌زنی است که روابط و اثر متقابل بین پارامترهای عملیاتی فرایند را نشان می‌دهد. اثر متقابل غلظت اولیه پساب و فشار در غلظت ثابت ۲٪ PVP در شکل ۵ (a) نشان داده شده است. با توجه به این شکل، با افزایش فشار از ۱ bar تا ۲/۵ bar و افزایش غلظت اولیه پساب از ۶۰ g/L تا ۹۰ g/L، بازده پس‌زنی کاهش می‌یابد. به‌طور کلی، با افزایش غلظت پساب، بازده حذف ابتدا به‌طور نسبی افزایش می‌یابد و سپس روند کاهش نشان می‌دهد. این روند کاهشی در غلظت‌های بیشتر پساب چشمگیرتر است، زیرا آلاینده‌های بیشتری روی سطح غشا برای عبور از آن، وارد می‌شوند. به‌عبارت دیگر، با افزایش غلظت خوراک قطبش غلظت افزایش می‌یابد. در این وضعیت، عبور محلول از غشا غالب شده و موجب افزایش غلظت آلاینده در خروجی می‌شود [۲۶].



شکل ۵- اثر: (a) غلظت پساب و فشار در غلظت ثابت ۲٪ PVP، (b) غلظت‌های پساب و PVP در فشار ثابت ۱/۷۵ bar و (c) فشار و غلظت PVP در مقدار ثابت غلظت پساب ۷۵ g/L بر پس‌زنی.

Fig. 5. The effect of: (a) wastewater concentration and pressure at the constant concentration of 2% PVP, (b) wastewater and PVP concentration at constant pressure of 1.75 bar, and (c) pressure and PVP concentration at constant wastewater concentration of 75 g/L on the rejection.

نقاط و شرایط پیشنهادی برای آزمون و نتایج آزمون‌های واقعی با مقادیر پیش‌بینی شده برای هر سه حالت در **جدول ۶** آمده است. تمام آزمون‌ها دو مرتبه تکرار و متوسط داده‌های پاسخ گزارش شدند. نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل آن‌ها نشان داد، مقادیر تجربی با مقادیر پیش‌بینی شده دارای انطباق قابل قبولی هستند. این نتایج صحت مدل و نزدیک بودن مقادیر تجربی به دست آمده با مقادیر پیش‌بینی شده را تأیید می‌کند. فاصله اطمینان (CI) پارامتر جمعیت را تخمین می‌زند (حدودی است که به احتمال زیاد واقعیت در آن وجود دارد) و ۹۵٪ CI (محدوده‌ای است که در آن به طور متوسط انتظار می‌رود، نتایج ۹۵٪ از تعداد تکرار آزمون‌ها) به هدف نزدیک باشد.

غشای الکترورسی شده

برای افزایش هر چه بیشتر شار نفوذی از غشا، با استفاده از روش الکترورسی استوانه چرخان غشای خاصی متشکل از نانوالیاف پلی‌آکریلونیتریل ساخته شد. از ویژگی‌های برجسته این قبیل از غشاها می‌توان به وجود حفره‌های با ساختار سه‌بعدی اشاره کرد که باعث افزایش شایان توجه سطح تماس و شار می‌شوند. در این مطالعه، از ۲ mL محلول پلیمر ۱۲٪ وزنی PAN برای ساخت غشای الکترورسی استفاده شد. بر اساس داده‌های به دست آمده، با افزایش فشار تا ۲/۵ bar، افزایش شار دیده شد، اما مقادیر فشار بیش از ۲/۵ bar با کاهش شار همراه بود. در واقع، فشارهای زیاد بر ساختار

بهینه‌سازی فرایند

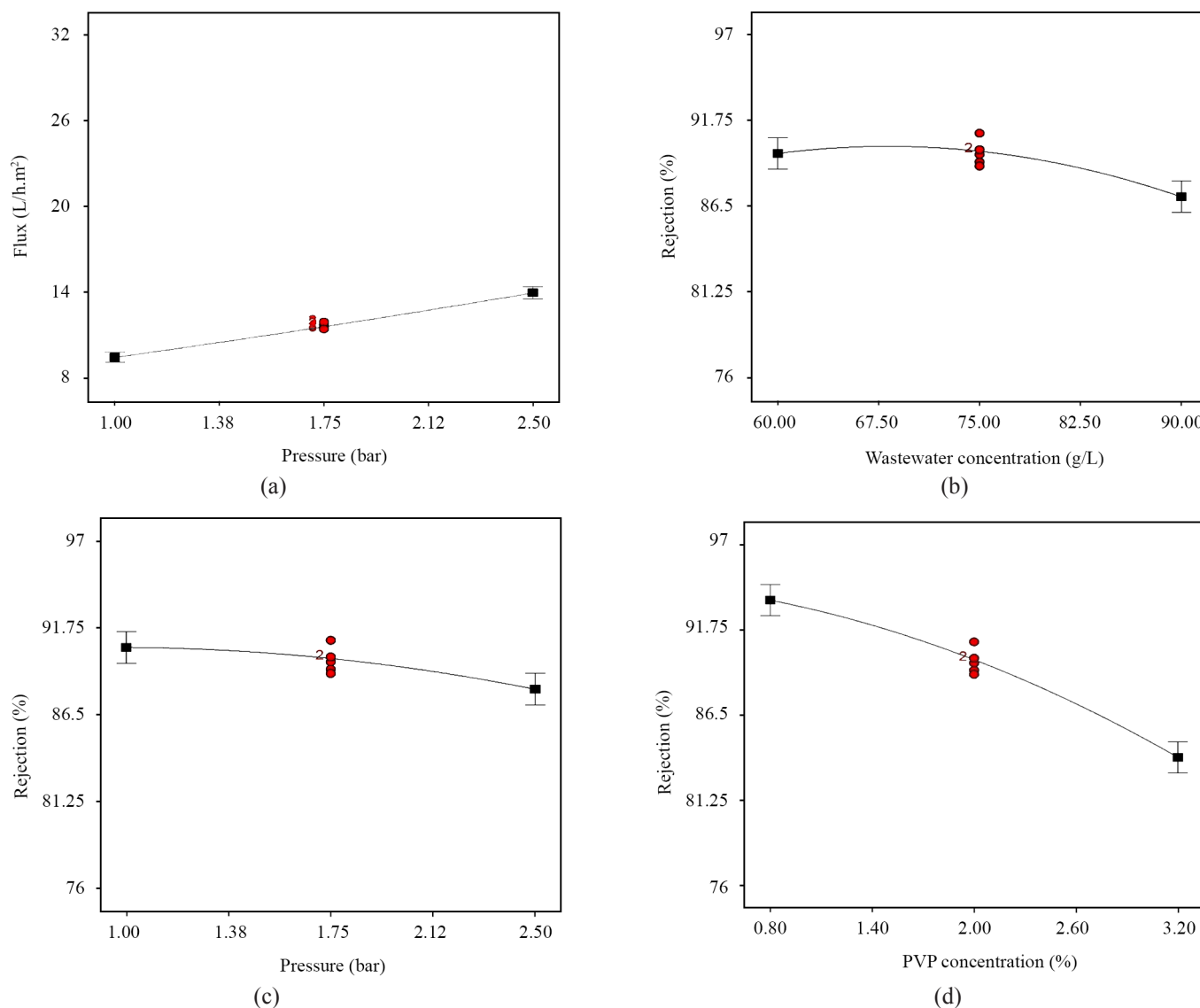
هدف از بهینه‌سازی دستیابی به شرایط مناسب برای برآورده کردن تمام اهداف و نیز دستیابی به بهترین نتایج ممکن است. در این پژوهش، بهینه‌سازی در سه حالت بر اساس: (۱) حداکثر شار، (۲) حداکثر پس‌زنی و (۳) بهینه‌سازی هم‌زمان بر اساس حداکثر شار و پس‌زنی بررسی شد. شرایط بهینه پیشنهاد شده به وسیله مدل برای هر سه حالت در **جدول ۵** آمده است.

تخلخل و مقدار آب غشای بهینه شده

برای حالتی که غشا به طور هم‌زمان نسبت به حداکثر شار و پس‌زنی بهینه‌سازی شد، تخلخل غشا و مقدار آب آن با روش وزن‌سنجی با استفاده از معادله‌های (۳) و (۴) به ترتیب برابر با $\varepsilon = 0/49$ و $WC = 0/825$ به دست آمد. داده‌های به دست آمده مقادیر میانگین حاصل از سه مرتبه اندازه‌گیری است. بنابراین، در حالی که فقط ۴۹٪ غشا فضای خالی بوده، مقدار آب آن ۸۲/۵٪ است. این مقدار زیاد، بخشی در داخل خلل و فرج غشا جای گرفته است و بخش دیگر می‌تواند مربوط به آب‌دوستی پلیمر با وجود گروه‌های نیتریل باشد.

اعتبارسنجی نتایج بهینه‌سازی

با توجه به مقادیر پیشنهاد شده به وسیله مدل، برای بررسی دقت روابط منطبق با داده‌های آزمایشی و مقایسه مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده،



شکل ۶- اثر: (a) فشار بر شار و (b) غلظت پساب، (c) فشار و (d) غلظت PVP بر پس‌زنی.

Fig. 6. The effect of: (a) pressure on flux, (b) wastewater concentration, (c) the pressure and (d) PVP concentration on the rejection.

جدول ۵- شرایط بهینه پیشنهاد شده با مدل براساس حداکثر: (a) شار، (b) پس‌زنی، (c) شار و پس‌زنی هم‌زمان.

Table 5. Optimum conditions proposed by the model based on maximization of: (a) flux, (b) rejection, and (c) simultaneous flux and rejection.

State	Wastewater concentration (g/L)	Pressure (bar)	PVP concentration (%)
a	60	2.5	3.14
b	60	2.5	0.8
c	60	2.5	0.93

الیاف و غشاهای ضعیف‌تر، اثر می‌گذارد و باعث تراکم و فشردگی شدن الیاف و احتمالاً کاهش تخلخل غشای الکتروریسی شده می‌شود. در ادامه آزمون‌ها، برای بررسی عملکرد غشای الکتروریسی شده در جداسازی لیگنین و مقایسه آن با غشای فرافیلتر کردن، از شرایط آزمون به دست آمده در نقاط بهینه برای غشای فرافیلتر کردن استفاده شد که این شرایط در **جدول ۷** آمده است.

با مقایسه مقدار شار غشای الکتروریسی شده با شار به دست آمده به کمک غشای معمولی در نقطه بهینه نسبت به حداکثر شار نشان داده شده در جدول ۶ برای حالت (a)، دیده می‌شود، مقدار شار غشای الکتروریسی شده بیش از ۲/۰۴ برابر غشای معمولی

جدول ۶- تأیید شرایط بهینه پیشنهاد شده با مدل بر اساس حداکثر: (a) شار، (b) پس‌زنی، (c) شار و پس‌زنی هم‌زمان.

Table 6. Verification of optimum condition suggested by the model based on maximization of: (a) flux, (b) rejection, and (c) simultaneous flux and rejection.

State	Target	Responses	Predicted	Experimental	CI 95%	
					Low	High
a	Maximize	Flux (L/h.m ²)	22.7339	22.06	21.28	24.24
		Rejection (%)	78.8074	78.54	76.93	80.68
b	Maximize	Flux (L/h.m ²)	15.3609	14.33	14.13	15.65
		Rejection (%)	95.657	93.88	93.73	97.59
c	Maximize	Flux (L/h.m ²)	15.7658	14.76	14.61	16.97
		Rejection (%)	94.9344	93.91	93.12	96.75

کاهش مقدار شار شده، ولی مقدار پس‌زنی را افزایش داده است. زیرا همان‌طور که در تصاویر SEM دیده می‌شود، بخار حلال DMF سبب انقباض اتصالات و گره‌های الیاف می‌شود. همچنین، غشای الکترورسی شده طی زمان بخاردهی با بخار حلال DMF مرطوب نگه‌داشته شده که سبب ذوب شدن الیاف می‌شود و استحکام کششی و مدول یانگ را افزایش می‌دهد. این عمل مقدار خلل و فرج را کاهش می‌دهد که سبب کاهش شار و افزایش پس‌زنی می‌شود [۳۸، ۳۹]. نتایج حاصل از بخاردهی با حلال DMF حاکی از آن است که ۲۰ min زمان بهینه بخاردهی است، زیرا مقدار کاهش شار نسبت به مقدار پس‌زنی مناسب‌تر است. نحوه تغییر شکل خلل و فرج غشاها و متقبض شدن اتصالات عرضی و گره‌های نانوالیاف در اثر تماس با بخار DMF با گذشت زمان به‌خوبی با تصاویر SEM در شکل‌های ۷ و ۸ در چهار زمان مختلف با بزرگ‌نمایی‌های متفاوت نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد، پس از دوره زمانی که بخاردهی غشا انجام می‌شود، تغییرات شکل‌شناسی شایان توجهی در غشا اتفاق می‌افتد. در واقع همان‌طور که تصاویر نشان می‌دهند، تنگ‌تر شدن جدول ۸- نتایج شار و پس‌زنی در غشاهای الکترورسی اصلاح شده با حلال DMF.

Table 8. The results of flux and rejection in modified electrospun membranes with DMF solvent.

Pressure (bar)	Exposure time to DMF vapor (min)	Flux (L/h.m ²)	Rejection (%)
2.5	5	45	78.77
	10	40	80.3
	20	36.6	84
	30	25	85

فرافیلتر کردن بوده است. همچنین، مقدار شار نسبت به حالت (b) یعنی بهینه‌سازی نسبت به حداکثر پس‌زنی، حدود ۳/۱۴ برابر شار به‌دست آمده از غشای فرافیلتر کردن و کاهش پس‌زنی حدود ۱۹/۰۴٪ است. مقدار شار و پس‌زنی در جداسازی لیگنین به‌وسیله غشای الکترورسی شده در مقایسه با غشای معمولی فرافیلتر کردن بهینه‌شده نسبت به حداکثر شار و پس‌زنی (حالت (c))، به ترتیب حدود ۳/۰۴۸ برابر افزایش و ۱۹٪ کاهش نشان داده است. در نتیجه می‌توان گفت، غشای الکترورسی شده دارای شار شایان توجهی نسبت به غشای فرافیلتر کردن است. با وجود اینکه اختلاف چشمگیری در شار دیده می‌شود، اما از لحاظ مقدار پس‌زنی نیز غشای الکترورسی شده نتیجه قابل قبولی دارد (جدول ۷). در همین راستا برای بهبود مقدار پس‌زنی، به اصلاح غشای الکترورسی شده پرداخته شد. بدین منظور با اصلاح غشای الکترورسی شده با بخار حلال DMF، اثر بخار و زمان تماس آن بر ساختار غشا و بازدهی فرایند بررسی شد. هدف از این کار، افزایش اتصالات عرضی در نانوالیاف و بهبود استحکام در گره‌های اتصالات در ساختار غشا بود. برای این کار، با در معرض قرار دادن غشای الکترورسی شده با بخار DMF در دوره‌های زمانی متفاوت، مقدار پس‌زنی و شار غشای الکترورسی شده برای جداسازی لیگنین در پساب کارخانه کاغذسازی بررسی شد که نتایج آن در جدول ۸ آمده است.

طبق نتایج حاصل از اصلاح غشا با بخار DMF، این اصلاح سبب

جدول ۷- مقدار شار و پس‌زنی در غشای الکترورسی شده.

Table 7. Flux and rejection in electrospun membrane.

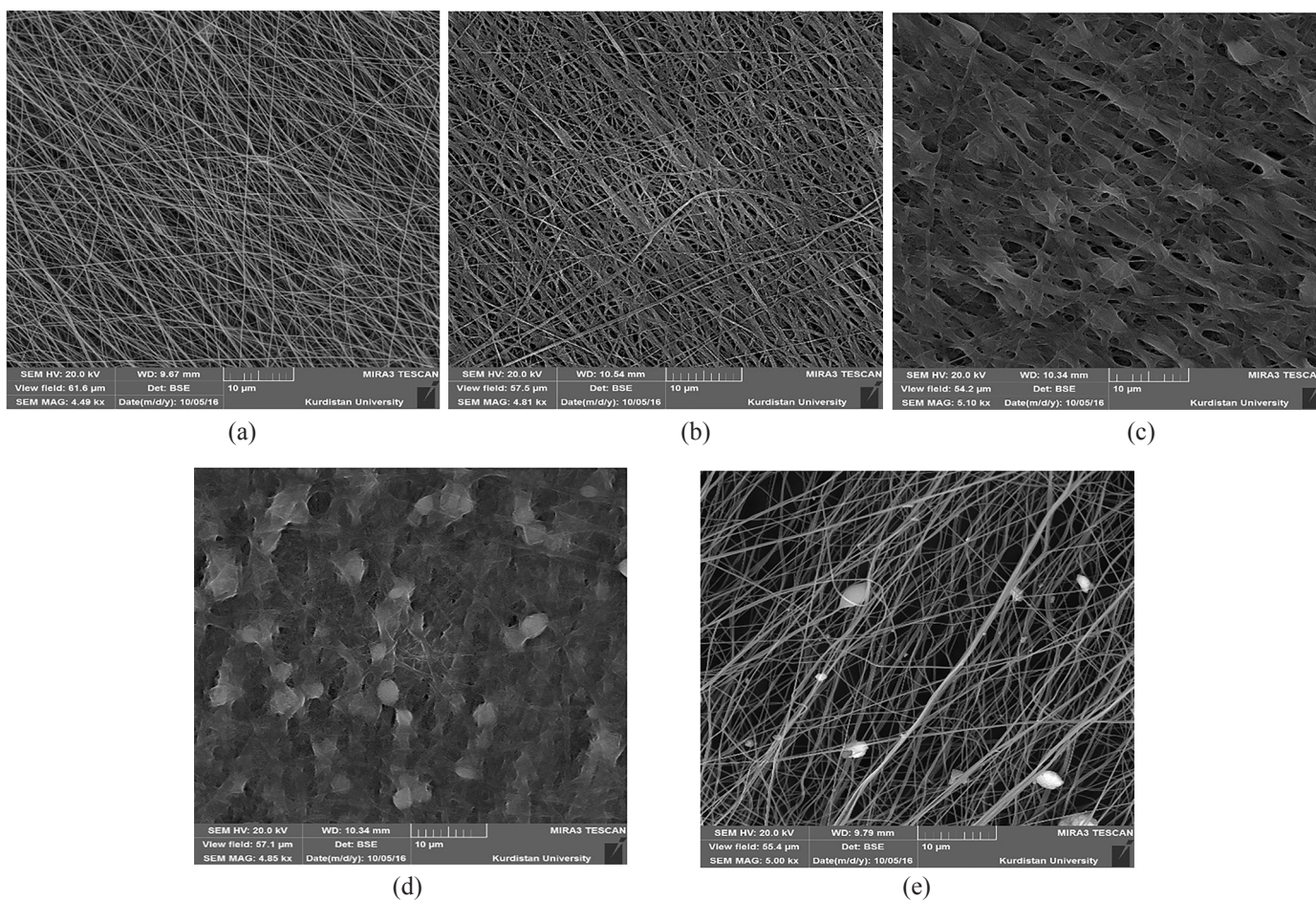
Wastewater concentration (g/L)	Pressure (bar)	Flux (L/h.m ²)	Rejection (%)
60	2.5	45	76

گفته می‌شود. گرفتگی حفره‌های غشا می‌تواند شامل ترکیبی از انسداد اولیه حفره‌ها به وسیله ذرات و مولکول‌های کوچک آلاینده‌های موجود در پساب و رسوب لایه ذرات جامد و درشت‌مولکول موجود در پساب روی سطح غشا باشد، به گونه‌ای که مساحت مؤثر غشا تغییر کند. در این مرحله، گرفتگی در سه نوع غشای فرافیلتر کردن معمولی، الکترورسی شده و الکترورسی شده اصلاح شده با بخار حلال DMF بررسی شد. در هر سه نوع غشا شرایط انجام آزمون گرفتگی یکسان و در نقطه بهینه با مشخصات غلظت پساب ۶۰ g/L و فشار ۲/۵ bar انجام شد. در ضمن، آزمون گرفتگی غشای فرافیلتر کردن در شرایط مربوط به نقطه بهینه نسبت به شار و پس‌زنی انجام شد. نتایج آزمون‌های انجام شده برای بررسی گرفتگی غشا در شکل ۹ نشان داده شده است که به طور هم‌زمان مقدار تغییرات پس‌زنی و شار با زمان را نشان می‌دهد. افزون بر این، در آزمون گرفتگی غشا نمودارهای (1)

حفره‌ها و کوچک‌تر شدن خلل و فرج سطح غشا باعث کاهش شار و افزایش مقدار پس‌زنی شده است. نوع و جنس غشا بر زمان لازم برای عبور از آستانه تغییر در شکل‌شناسی خیلی مؤثر است [۴۰]. همان‌طور که دیده می‌شود، در زمان‌های ۵ و ۱۰ min نسبت به حالتی که غشا اصلاح نشده است، تغییرات شکل‌شناسی شایان توجهی دیده نمی‌شود. در حالی که با افزایش زمان بخاردهی به مدت ۲۰ min، الیاف غشا متورم شده و سبب افزایش تراکم می‌شود. اما در زمان ۳۰ min مقدار تخلخل به کمترین مقدار می‌رسد و در این زمان شار به شدت کاهش می‌یابد.

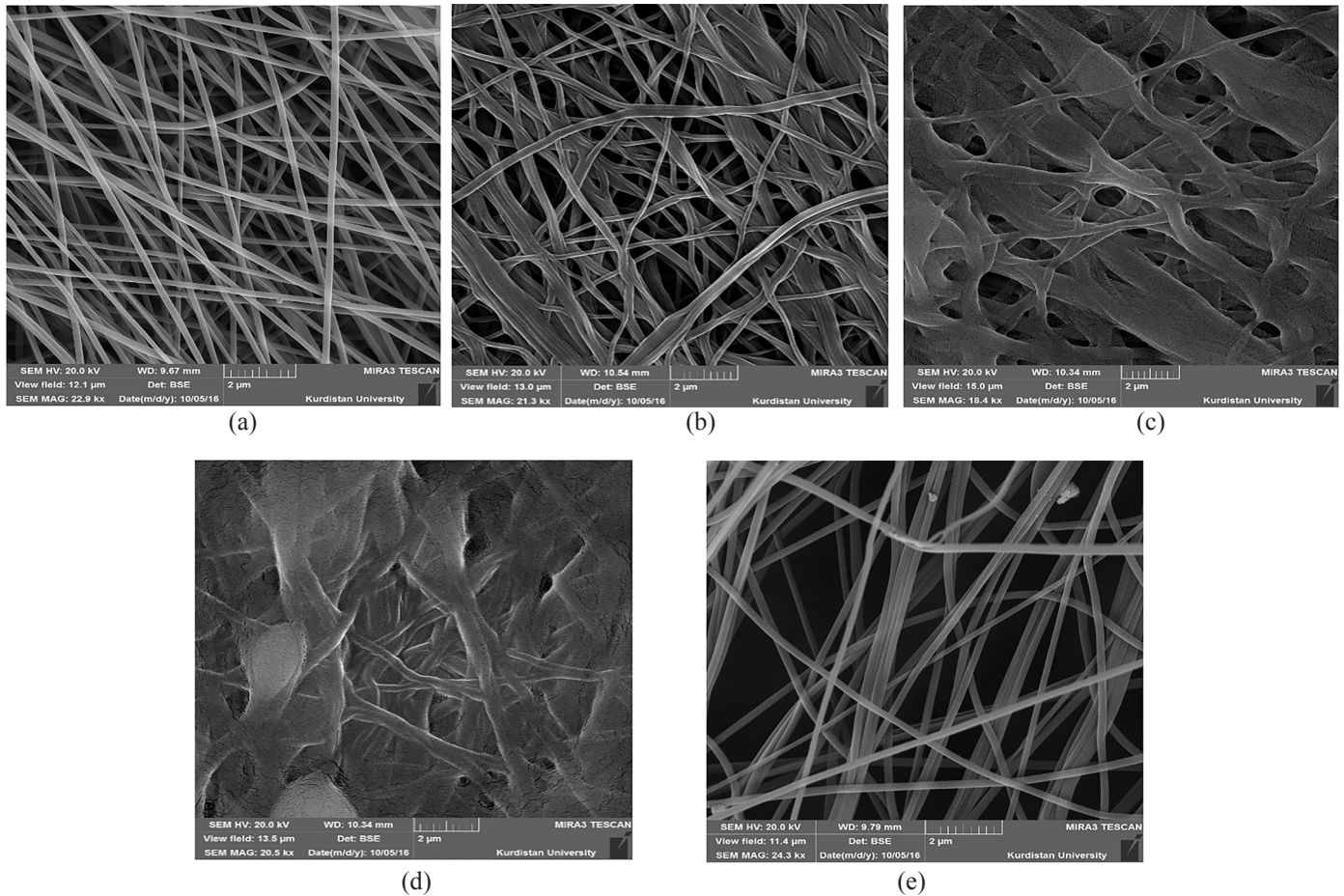
گرفتگی غشا

از مسائل مهمی که در فرایندهای غشایی مورد توجه بوده، گرفتگی و طول عمر غشاست. در واقع به کاهش شار نسبت به زمان، گرفتگی



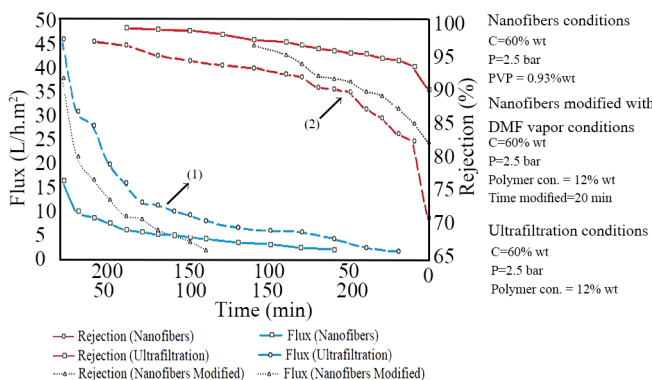
شکل ۷- تصاویر SEM (با بزرگ‌نمایی 4.49-5.1 kX) از سطوح غشای الکترورسی PAN اصلاح شده پس از قرارگیری در معرض بخار DMF در دمای ۵۰°C و زمان‌های مختلف: (a) ۵ min، (b) ۱۰ min، (c) ۲۰ min، (d) ۳۰ min و (e) غشای نانوالیاف بدون عمل‌آوری.

Fig.7. SEM images (4.49-5.1 kX) of modified electrospun PAN membrane surfaces after exposure to DMF vapor at 50°C for: (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 20 min, and (d) 30 min and (e) pristine nanofibers membrane without treatment.



شکل ۸- تصاویر SEM (با بزرگ‌نمایی 18.4-24.3 kX) از سطوح غشای الکترورسی PAN اصلاح‌شده پس از قرارگیری در معرض بخار DMF در دمای ۵۰°C و زمان‌های مختلف: (a) ۵ min، (b) ۱۰ min، (c) ۲۰ min و (d) ۳۰ min و (e) غشای نانوالیاف بدون عمل‌آوری.

Fig.8. SEM images (18.4-24.3 kX) of modified electropun PAN membrane surfaces after exposure to DMF vapor at 50°C for different times: (a) 5 min , (b) 10 min, (c) 20 min, and (d) 30 min, and (e) pristine nanofibers membrane without treatment.



شکل ۹- گرفتگی غشاهای فرافیلتر کردن (الکترورسی شده، معمولی و الکترورسی اصلاح‌شده).

Fig. 9. Fouling of ultrafiltration membranes (electrospun, ordinary and modified electrospun).

تغییرات شار و نمودارهای (2) تغییرات پس‌زنی را نشان می‌دهند. همان‌طور که دیده می‌شود، در هر سه نوع غشا، تغییرات پس‌زنی به‌طور افزایشی و تغییرات شار کاهش می‌یابد. غشای الکترورسی شده بیشترین زمان گرفتگی را نسبت به دو غشای دیگر دارد. اما، غشای الکترورسی اصلاح‌شده با بخار حلال DMF، سریع‌تر دچار گرفتگی شده است. زیرا، بخار حلال DMF به افزایش تراکم در اتصالات و ساختار الیاف منجر می‌شود و مقدار تخلخل و ضخامت غشا را کاهش می‌دهد، در نتیجه سبب گرفتگی سریع‌تر می‌شود [۳۹].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با استفاده از پلیمر PAN غشاهای فرافیلتر کردن،

غشا می شود. بنابراین با افزایش شایان توجه شار و کاهش پس زنی همراه بود. به کمک نرم افزار DX 7.0.0، نسبت به سه حالت (۱) حداکثر شار، (۲) حداکثر پس زنی و (۳) حداکثر شار و پس زنی، نقاط بهینه پیشنهاد شد. در این پژوهش، در کنار غشای فرفیلتر کردن از غشای الکترووریسی شده نیز برای جداسازی لیگنین استفاده شد و نتایج حاصل از آن نشان داد، شار در غشای الکترووریسی شده بیش از دو برابر شار در غشای فرفیلتر کردن در نقطه بهینه شده نسبت به حداکثر شار بود. اما مقدار پس زنی کم بود. در همین راستا برای بهبود مقدار پس زنی، غشای الکترووریسی شده با بخار حلال DMF اصلاح شد و نتایج قابل قبولی را نشان داد. در نهایت با آزمون گرفتگی غشاها، طول عمر غشاهای فرفیلتر کردن، الکترووریسی شده و الکترووریسی اصلاح شده، مقایسه شدند. در هر سه نوع غشا، روند تغییرات پس زنی افزایشی و تغییرات شار کاهشی بود. غشای الکترووریسی شده بیشترین زمان تا گرفتگی را نسبت به دو غشای دیگر دارد. اما غشای الکترووریسی اصلاح شده با بخار حلال DMF، سریع تر دچار گرفتگی شد، زیرا بخار حلال DMF به افزایش تراکم در اتصالات و ساختار الیاف منجر شده و مقدار تخلخل و ضخامت غشا را کاهش می دهد، در نتیجه سبب گرفتگی سریع تر می شود.

غشای الکترووریسی شده و غشای الکترووریسی شده اصلاح شده ساخته شد و برای جداسازی لیگنین از پساب کارخانه کاغذسازی ارزیابی شد. پارامترهای فرایندی شامل غلظت پساب، فشار و غلظت PVP مطالعه شد. دامنه متغیرهای مستقل غلظت پساب از ۵۰ g/L تا ۱۰۰ g/L، فشار از ۰/۵ bar تا ۳ bar، غلظت PVP از ۰٪ تا ۴٪ در نظر گرفته شد. برای کمینه کردن تعداد آزمون های لازم برای ارزیابی کامل، روش سطح پاسخ (RSM) و طراحی مرکب مرکزی (CCD) با نرم افزار Design Expert 7.0.0 به کار گرفته شد. شرایط توصیه شده به وسیله نرم افزار به طور دقیق در آزمایشگاه به کار گرفته شده و مقادیر متناظر پس زنی لیگنین و شار نفوذی اندازه گیری شد. نتایج مشخص کرد، غشای فرفیلتر کردن PAN برای جداسازی لیگنین از پساب کارخانه کاغذسازی عملکرد شایان توجهی دارد. به طور کلی، با افزایش غلظت پساب، شار کاهش می یابد، اما برای پس زنی با افزایش غلظت پساب تا ۷۵ g/L ابتدا با افزایش و سپس با کاهش آن همراه بود. پارامتر فشار به طور خطی سبب افزایش شار و کاهش پس زنی شد. اما این افزایش شار در فشارهای زیاد با سرعت کندتری انجام می شود. مؤثرترین پارامتر عملیاتی استفاده از پلیمر PVP است که بیشترین اثر را بر شار و پس زنی دارد، زیرا موجب افزایش خاصیت آب دوستی

مراجع

- Nemerow N.L. and Dasgupta A., *Industrial and Hazardous Waste Treatment*, New York, Van Nostrand Reinhold, 1991.
- Sinclair W.F., *Controlling Pollution from Canadian Pulp and Paper Manufacturers: A Federal Perspective*, 1990.
- Wallberg O., Design of Ultrafiltration Process for Extraction of Lignin from Kraft Black Liquor, Internal Report, Lund University, 2005.
- De Wild P., Reith H., and Heeres E., Biomass Pyrolysis for Chemicals, *Biofuels*, **2**, 185-208, 2011.
- Vishtal A.G. and Kraslawski A., Challenges in Industrial Applications of Technical Lignins, *BioResources*, **6**, 3547-3568, 2011.
- Aadil K.R. and Jha H., Physico-chemical Properties of Lignin-Alginate Based Films in the Presence of Different Plasticizers, *Iran. Polym. J.*, **25**, 661-670, 2016.
- Datta J. and Parcheta P., A Comparative Study on Selective Properties of Kraft Lignin-Natural Rubber Composites Containing Different Plasticizers, *Iran. Polym. J.*, **26**, 453-466, 2017.
- Piazza G., Lora J., and Garcia R., Flocculation of High Purity Wheat Straw Soda Lignin, *Bioresour. Technol.*, **152**, 548-551, 2014.
- Sathawong S., Sridach W., and Techato K., Lignin: Isolation and Preparing the Lignin Based Hydrogel, *J. Environ. Chem. Eng.*, **6**, 5879-5888, 2018.
- Zakzeski J., Jongerius A.L., Bruijninx P.C., and Weckhuysen B.M., Catalytic Lignin Valorization Process for the Production of Aromatic Chemicals and Hydrogen, *Chem. Sus. Chem.*, **5**, 1602-1609, 2012.
- Pokhrel D. and Viraraghavan T., Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater-A Review, *Sci. Total Environ.*, **333**, 37-58, 2004.
- Toczyłowska-Mamińska R., Limits and Perspectives of Pulp and Paper Industry Wastewater Treatment-A Review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **78**, 764-772, 2017.

13. Wiley A., Ammerlaan A., and Dubey G., Application of Reverse Osmosis to Processing of Spent Liquors from the Pulp and Paper Industry, *Tappi J.*, **50**, 455-460, 1967.
14. Wiley A.J., Dubey G.A., Holderby J.M., and Ammerlaan A.C.F., Concentration of Dilute Pulping Wastes by Reverse Osmosis and Ultrafiltration, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **42**, 279-289, 1970.
15. Woerner D.L., and McCarthy J.L. Ultrafiltration of Kraft Black Liquor, *AIChE Symposium Series*, American Institute of Chemical Engineers, 1984.
16. Neytzell-De Wilde F., Recovery of Lignosulphonate from a Calcium Bisulphite Pulp Mill Effluent by Ultrafiltration, *Desalination*, **67**, 495-505, 1987.
17. Humpert D., Ebrahimi M., and Czermak P., Membrane Technology for the Recovery of Lignin: A Review, *Membranes*, **6**, 42 (1-13), 2016.
18. Jahanshahi M., Rahimpour A., and Mortazavian N., Preparation, Morphology and Performance Evaluation of Polyvinylalcohol (PVA)/Polyethersulfone (PES) Composite Nanofiltration Membranes for Pulp and Paper Wastewater Treatment, *Iran. Polym. J.*, **21**, 375-383, 2012.
19. Mishra A. and Bhattacharya P., Alkaline Black Liquor Treatment by Batch Electrodialysis, *Can. J. Chem. Eng.*, **62**, 723-727, 1984.
20. Mishra A. and Bhattacharya P., Alkaline Black Liquor Treatment by Continuous Electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, **33**, 83-95, 1987.
21. Amerlaan A. and Wiley A., The Engineering Evaluation of Reverse Osmosis as a Method of Processing Spent Liquors of the Pulp and Paper Industry, *Meeting of AIChE*, 1969.
22. Wiley A., Scharpf K., Bansal I., and Arps D., Reverse Osmosis Concentration of Spent Liquor Solids in Press Liquors from High-Density Pulps, *Tappi J.* **55**, 1671-1675., 1972.
23. Hill M.K., Violette D.A., and Woerner D.L., Lowering Kraft Black Liquor Viscosity by Ultrafiltration, *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 1789-1798, 1988.
24. Kirkman A., Gratzl J., and Edwards L., Kraft Lignin Recovery by Ultrafiltration: Economic Feasibility and Impact on the Kraft Recovery System, *Tappi J.*, **69**, 110-114, 1986.
25. Olsen O., Membrane Technology in the Pulp and Paper Industry, *Desalination*, **35**, 291-302, 1980.
26. Satyanarayana S., Bhattacharya P., and De S., Flux Decline During Ultrafiltration of Kraft Black Liquor Using Different Flow Modules: A Comparative Study, *Sep. Purif. Technol.*, **20**, 155-167, 2000.
27. Yong M., Zhang Y., Sun S., and Liu W., Properties of Polyvinyl Chloride (PVC) Ultrafiltration Membrane Improved by Lignin: Hydrophilicity and Antifouling, *J. Membr. Sci.*, **575**, 50-59, 2019.
28. Van Vught F.A., *Membrane Formation by Phase Inversion in Multicomponent Polymer System*, PhD Thesis, University of Twente, 1998.
29. Dadari S., Rahimi M., and Zinadini S., Crude Oil Desalter Effluent Treatment Using High Flux Synthetic Nanocomposite NF Membrane-Optimization by Response Surface Methodology, *Desalination*, **377**, 34-46, 2016.
30. Alavi S.A., Kargari A., Karimi M., Sanaeepur H., and Lariji S., Effects of Preparation Conditions on Morphology of Polyacrylonitrile Micro/Ultrafiltration Membrane and Its Application in Protein and Fat Separation from Milk, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 63-78, 2014.
31. Chen Y., Zhang Y., Liu J., Zhang H., and Wang K., Preparation and Antibacterial Property of Polyethersulfone Ultrafiltration Hybrid Membrane Containing Halloysite Nanotubes Loaded with Copper Ions, *Chem. Eng. J.*, **210**, 298-308, 2012.
32. Chen S.Y. and Lin P.L., Optimization of Operating Parameters for the Metal Bioleaching Process of Contaminated Soil, *Sep. Purif. Technol.*, **71**, 178-185, 2010.
33. Aslan N., Application of Response Surface Methodology and Central Composite Rotatable Design for Modeling and Optimization of a Multi-Gravity Separator for Chromite Concentration, *Powder Technol.*, **185**, 80-86, 2008.
34. Aslan N., Application of Response Surface Methodology and Central Composite Rotatable Design for Modeling the Influence of Some Operating Variables of a Multi-Gravity Separator for Coal Cleaning, *Fuel*, **86**, 769-776, 2007.
35. Aslan N. and Cebeci Y., Application of Box-Behnken Design and Response Surface Methodology for Modeling of Some Turkish Coals, *Fuel*, **86**, 90-97, 2007.
36. Mulder M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Springer Netherlands, 71-156, 1996.
37. Gebru K.A. and Das Ch., Effects of Solubility Parameter Differences Among PEG, PVP and CA on the Preparation of Ultrafiltration Membranes: Impacts of Solvents and Additives on Morphology, *Chin. J. Chem. Eng.*, **7**, 911-923, 2017.
38. Liu C., Li X., Liu T., Liu Z., Li N., Zhang Y., Xiao C., and Feng X., Microporous CA/PVDF Membranes Based on Electrospun

- Nanofibers with Controlled Crosslinking Induced by Solvent Vapor, *J. Membr. Sci.*, **512**, 1-12, 2016.
39. Huang L., Manickam S.S., and McCutcheon J.R., Increasing Strength of Electrospun Nanofiber Membranes for Water Filtration Using Solvent Vapor, *J. Membr. Sci.*, **436**, 213-220, 2013.
40. Chen C., Wang L., and Huang Y., Crosslinking of the Electrospun Polyethylene Glycol/Cellulose Acetate Composite Fibers as Shape-Stabilized Phase Change Materials, *Mater. Lett.*, **63**, 569-571, 2009.