

حذف لیگنین و رنگ ناشی از آن در صنایع خمیر و کاغذ با استفاده از فرآیند جذب سطحی

مریم آهانگرسله بنی*، دانشجوی کارشناسی ارشد آلودگی محیط زیست - دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران. مصطفی خضری، دانشیار دانشکده محیط زیست و انرژی - واحد علوم و تحقیقات تهران.

E-mail: Maryam.ahangarr@yahoo.com

دریافت: ۱۳۹۲/۰۳/۰۷ - پذیرش: ۱۳۹۲/۰۹/۰۹

چکیده

حجم قابل ملاحظه ضایعات دفعی حاوی لیگنین و رنگ ناشی از آن نظیر فاضلاب صنایع چوب و کاغذ و هزینه های تصفیه و دفع صحیح و ایمن آنها از یک سو و کاهش کنترل آلودگی های زیست محیطی اعم از آب و هوا و خاک از سوی دیگر سبب شده تصفیه بهینه پساب و ضایعات در این صنایع به عنوان یک اولویت مطرح گردد. در این پژوهش به بررسی روش جذب سطحی با استفاده از جاذب کربن فعال پرداخته شد و به عنوان یکی از روش های تصفیه مناسب ارائه گردید. در ابتدا pH به عنوان متغیر در نظر گرفته شد و $pH=7$ به عنوان pH بهینه تعیین گردید. در ادامه جاذب در محدوده ۵ تا ۱۵ گرم در لیتر اضافه گردید. نتایج آزمایش جذب سطحی نشان داد که غلظت ۱۵ گرم در لیتر جاذب کربن فعال در pH بهینه، بیشترین درصد حذف رنگ را داشته است (۸۴ درصد). ایزوترم جذب با ایزوترم های لانگمایر و فروندلیچ مقایسه گردید. مقادیر ثابت های جذب $n=2/2$ و $K=1/41$ در ایزوترم فروندلیچ $a=0/08$ و $b=1/70$ در ایزوترم لانگمایر محاسبه شد. با توجه به مقادیر بدست آمده برای $R2$ می توان نتیجه گیری کرد که جاذب در فرآیند جذب با ایزوترم لانگمایر ($R2=0/99$) مطابقت بیشتری نشان می دهد. به این ترتیب با توجه به راندمان جذب بالا پیشنهاد می شود که پساب حاصله به منظور تطابق با استانداردهای زیست محیطی از ستون کربن فعال عبور داده شود.

واژه های کلیدی: کارخانجات چوب و کاغذ، کربن فعال، لیگنین، حذف رنگ

۱- مقدمه

عصاره چوب، رنگدانه های مصنوعی، تانن، اسیدهای آلی آروماتیک، ترین ها و فراورده های تخریبی حاصل از واکنش کلر و لیگنین و ... دیگر منابع رنگ زایی در این پساب ها هستند.

مولدهای رنگ در پساب صنایع چوب و کاغذ از تنوع زیادی برخوردارند. مهم ترین آنها، لیگنین است که ساختار آلی - پلیمری دارد. مشتقات لیگنین که در اثر تخریب و تجزیه آن بوجود می آیند نیز از عوامل مهم تولید رنگ هستند. دیگر ترکیبات استخراجی از چوب مانند رزین،

بر جسته ترین مشخصه آن حذف انتخابی آلاینده هاست. میزان جذب زغال فعال به اندازه ساختار منافذ کربن و توزیع اندازه منافذ و همچنین اندازه و شکل مولکول های آلاینده بستگی دارد.

پدیده جذب در سطح داخلی سوراخهای کربن اکتیو بدلیل وجود انرژی موازنه نشده ای است که بین اتمهای سطحی و اتمهای داخلی سطوح سوراخها وجود دارد می باشد. این انرژی به کمک جاذبه مولکولی و اندروالسی بر اثر شکسته شدن پیوند C-C ایجاد شده است و سطح داخلی سوراخها برای موازنه انرژی مولکولهای ناخالص را جذب می کنند. توانایی کربن فعال برای جذب مواد آلی، مربوط به خواص سطحی و بافتی آن است. طبیعت آبیگری و غیر قطبی ماده جاذب کربن فعال سبب حذف مواد آلی رنگی می شود [7] و [8] و [9].

برای قابل ارزیابی کردن فرایند جذب رنگ ایزوترم آن با ایزوترم های فروندلیچ و لانگمایر تطبیق داده شد. در این بخش اشاره کوتاهی به این ایزوترم ها می شود.

(۱) ایزوترم لانگمایر

$$q = (abC_e)/(1 + aC_e)$$

a و b: ثابتهای تجربی

q: نسبت جرمی فاز جامد که عبارتست از جرم ماده جذب شده نسبت به جرم جاذب (mg/g)

Ce: غلظت در حال تعادل

(۲) ایزوترم فروندلیچ

$$q = KC_e^{\frac{1}{n}}$$

K: ثابت تجربی (ضریب معادله فروندلیچ)

با توجه به مصرف آب فراوان در فرآیندهای متفاوت صنایع چوب و کاغذ و همچنین عدم وجود روش مناسب و اقتصادی برای حذف رنگ پژوهش و تحقیق در این خصوص همچنان ادامه دارد که در این راستا روش جذب

صنایع خمیر کاغذ، کاغذ و مقوا در مقایسه با سایر صنایع سلولزی به دلیل نوع و گستردگی تیمارهای شیمیایی، ظرفیت بالای تولید و مصرف زیاد آب و انرژی، دارای مشکلات زیست محیطی قابل ملاحظه ای هستند. لذا انجام مطالعات آزمایشگاهی در خصوص تصفیه فاضلاب و بهینه سازی پساب این صنایع ضروری است [۱].

به طور معمول تصفیه پساب صنایع چوب و کاغذ مجموعه ای از عملیات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی را در بر میگیرد. انعقاد و لخته سازی، یکی از روش های متداول در حذف رنگ و تصفیه پساب چوب و کاغذ است. با روش انعقاد و لخته سازی تا حدودی می توان COD را کاهش داد اما در حذف بهینه رنگ کارایی بالایی ندارد [۲].

در میان تصفیه پساب های صنعتی تصفیه پساب چوب و کاغذ یکی از مشکلات در دستر آفرین است زیرا لیگنین و سایر عوامل رنگی موجود در پساب خمیر دارای ساختار شیمیایی پیچیده ای بوده و مسبب درصد رنگی بالا در صنعت تولید خمیر کاغذ می باشد و بالا بودن رنگ پساب می تواند مشکلات زیست محیطی زیادی را در پی داشته باشد. بنابراین تخلیه این نوع پساب ها بدون تصفیه مناسب و بهینه در رودخانه ها یا دریاچه ها مشکلات زیست محیطی جدی را در پی خواهد داشت [۳]. بدین دلیل در این پژوهش از میان روشهای حذف رنگ روش جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفته است که فرایند جذب اتم ها یا مولکول های موجود در مایع یا گاز در تماس با یک سطح جامد است. جذب سطحی بر روی سطح مشترک جامد مایع به وقوع می پیوندد. جامدهای جاذب معمولاً به شکل گرانول مصرف می شوند که در این تحقیق از جاذب کربن فعال استفاده شد که راندمان خوبی در حذف رنگ نشان داده است [۴] و [۵] و [۶].

زغال فعال یک نوع جاذب قوی با جذب سطحی فوق العاده می باشد و در هیچ حلال شناخته شده ای حل نمی شود و

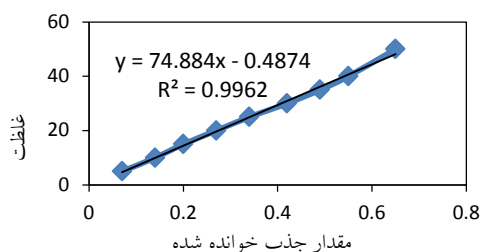
شود. بدین منظور در ۳ نمونه ۱۵۰cc محلول، مقدار ۲۰ g کربن فعال اضافه شده و pH هر کدام از نمونه ها به ترتیب به ۷ و ۸ و ۹ رسانده شد. برای کاهش pH اسید کلریدریک و برای افزایش pH از سود سوزآور اضافه شد. برای تعیین pH، pH متر درون ظرف نمونه قرار داده شده و pH کنترل شد و به روش آزمون و خطا pH مورد نظر حاصل آمد. بعد از آن بشرها در دستگاه Shaker با ۲۵۰rpm و زمان ماند ۸ ساعت قرار گرفت. بعد از گذشت این زمان نمونه به طور مجزا صاف شده و غلظت رنگ آن با دستگاه رنگ سنج AC114 با طول موج ۴۷۰ نانومتر اندازه گیری شد.

۲-۲- تاثیر دوز کربن فعال بر فرایند جذب

در این مرحله برای به دست آوردن مقدار بهینه کربن فعال مقدار حجم نمونه ۱۰۰ میلی لیتر ثابت گرفته شد. در ۵ بشر ۲۵۰ میلی لیتری ۱۰۰ میلی لیتر فاضلاب ریخته، مقدار ۵، ۷/۵، ۱۰، ۱۲/۵ و ۱۵ گرم کربن فعال به طور دقیق وزن شده و به هر کدام از بشرها با pH بهینه اضافه شد. بعد از آن نمونه ها در زمان تعادل تعیین شده (۸ ساعت) در دستگاه Shaker با ۲۵۰ rpm قرار گرفت. سپس نمونه ها به طور مجزا از صافی رد شده و غلظت رنگ هر کدام مشابه مرحله قبل اندازه گیری شد.

۳- نتایج

منحنی کالیبراسیون در شکل ۱ آمده است. و بر طبق این منحنی غلظت لیگنین بعد از آزمایشات جذب اندازه گیری شد.



سطحی در سال های اخیر از سوی محققین مورد توجه قرار گرفته است [۱۰] و [۱۱] و [۱۲].

۲- مواد و روش ها

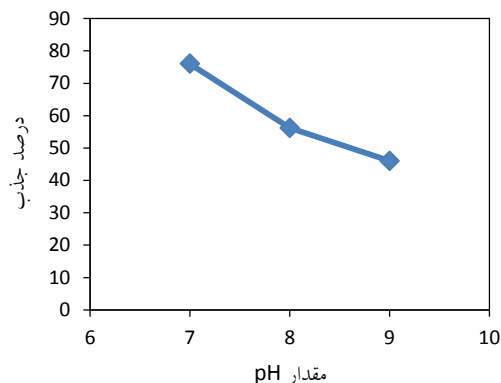
در این مطالعه تاثیر پارامترهای مهم pH و دز جاذب روی جذب رنگ توسط کربن فعال توسط آزمایش اسپکتروفتومتر بررسی شد. قبل از انجام آزمایش ها دستگاه اسپکتروفتومتر کالیبره شد. به این منظور غلظت لیگنین و رنگ متغیر گرفته شد و غلظت های مختلف با رقیق کردن توسط آب مقطر تهیه شده و اعداد آن با دستگاه اسپکتروفتومتر خوانده شد و منحنی کالیبراسیون رسم شد. برای رسم منحنی استاندارد مربوطه، از غلظتهای ۵ تا ۵۰ mg/l محلول رنگ و لیگنین مورد نظر تهیه شده و در دستگاه اسپکتروفتومتر میزان جذب نور حاصل از ایجاد رنگ در طول موج ۴۷۰ نانومتر اندازه گیری شد. از این منحنی برای بدست آوردن غلظت نمونه های مجهول با جذب های خوانده شده از دستگاه اسپکتروفتومتری استفاده می شود. منحنی مربوطه در شکل آمده است. با استفاده از این منحنی و معادله بدست آمده، عددهای جذب خوانده شده از روی دستگاه اسپکتروفتومتر به غلظت تبدیل شده و غلظت های باقیمانده بدست می آید. برای انجام آزمایش ها جهت تهیه محلول نمونه، با اضافه کردن لیگنین و رنگ به آب مقطر، محلولی با غلظت ۵۰ ppm تهیه شد. ابتدا برای به دست آوردن زمان تعادل، محلول مورد آزمایش با اضافه کردن مقادیر مختلف جاذب و در نظر گرفتن زمان های مختلف، زمان تعادل محاسبه و مشاهده شد که حداکثر ظرف مدت ۸ ساعت جاذب و محلول به تعادل می رسند و پس از آن کلیه آزمایشات بعدی در مدت زمان ۸ ساعت انجام گرفت.

۲-۱- تاثیر pH بر فرایند جذب

در این مرحله آزمایش های جذب، مقدار ثابت جاذب در pH های ۷ و ۸ و ۹ آزمایش شد تا pH بهینه تشخیص داده

شکل ۱. منحنی کالیبراسیون اسپکتروفتومتر در غلظت‌های

مختلف رنگ ولیگنین



شکل ۲. نمودار درصد جذب رنگ در pHهای مختلف

نتایج آزمایش تعیین اثر دزکربن فعال در جدول ۲ آمده است و نمودار درصد جذب بر حسب دز جذب در شکل ۳ رسم شده است.

برای تعیین pH بهینه مقدار متغیر pH در مقدار ثابت آلاینده و جذب آزمایش شد. در جدول ۱ داده‌های مربوط به آزمایش‌های تاثیر pH بر جذب آورده شده است و شکل ۲ درصد جذب را در pHهای مختلف نشان می‌دهد.

جدول ۱. غلظت نهائی محلول ۵۰ ppm در درجات pH در مقدار جذب ۲۰ گرم پس از ۸ ساعت

pH	۷	۸	۹
غلظت نهائی رنگ (mg/L)	۱۲	۲۱/۹	۲۷

برای تعیین دز بهینه جذب، مقدار متغیر جذب در pH بهینه و مقدار ثابت آلاینده مورد آزمایش قرار گرفت.

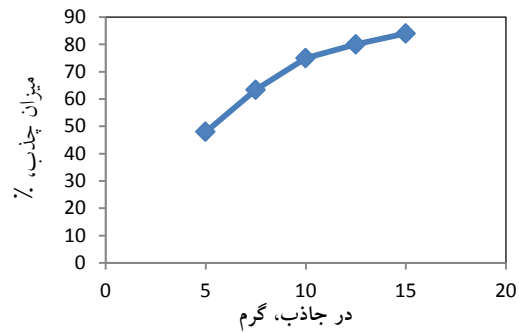
جدول ۲. غلظت نهائی محلول ۵۰ ppm در مقایسه جذب‌های مختلف پس از ۸ ساعت

مقدار جذب (g)	۰	۵	۷/۵	۱۰	۱۲/۵	۱۵
غلظت نهائی (mg/L)	۵۰	۸	۱۰	۱۲/۵	۱۸/۳	۲۶

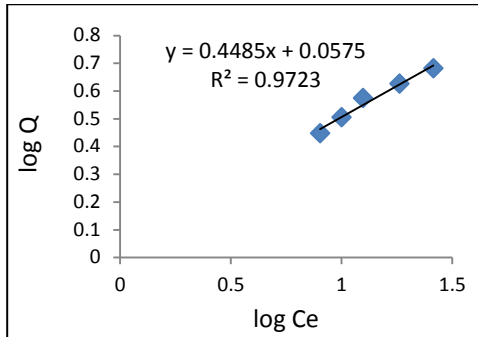
جدول ۳. پارامترهای محاسبه شده جهت رسم ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمایر برای حذف رنگ با جذب کربن فعال در غلظت اولیه ۵۰ ppm

M g/L	X	Q	1/q	Log C _f	1/C _f	Log q
۱۵	۴۲	۲/۸	۰/۳۵۷۱۴	۰/۹۰۳۰	۰/۱۵	۰/۴۴۷۱
۱۵	۴۰	۳/۲	۰/۳۱۲۵	۱	۰/۱	۰/۵۰۵۱
۱۵	۳۷/۵	۳/۷۵	۰/۲۶۶۶۶	۱/۰۹۶۹	۰/۰۴	۰/۵۷۴۰
۱۵	۳۱/۷	۴/۲۲	۰/۲۳۶۵۹	۱/۲۶۲۴	۰/۰۵۴۶۴	۰/۶۲۵۹
۱۵	۲۴	۴/۸	۰/۲۰۸۳۳۳	۱/۴۱۴۹	۰/۰۳۸۴۶	۰/۶۸۱۲

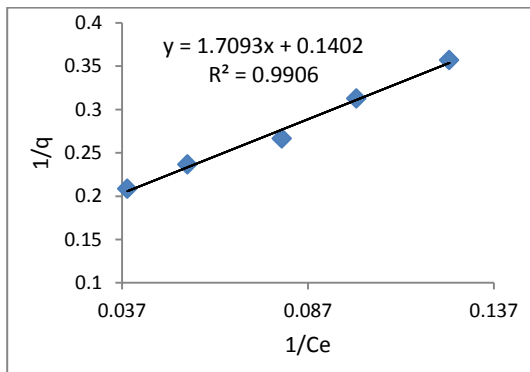
لازم به ذکر است که مقدار n در ایزوترم فروندلیچ در صورتیکه بین ۱ تا ۱۰ باشد نشاندهنده تبعیت مناسب از ایزوترم فروندلیچ و جذب سطحی مطلوب است که این امر در نتایج این تحقیق دیده شده و $n=2/2$ بدست آمده است. مشاهده می گردد که مقادیر ضریب k حاصله از تحقیق حاضر برابر $1/14$ بوده که قابل قبول است [۱۳]



شکل ۳. نمودار درصد جذب رنگ در مقادیر مختلف جاذب



شکل ۴. ایزوترم جذب رنگ با استفاده از کربن فعال از پساب بر اساس مدل فروندلیچ



شکل ۵. ایزوترم جذب رنگ با استفاده از کربن فعال از پساب بر اساس مدل لانگمایر

در مجموع می توان دریافت که جذب به کمک جاذب مورد استفاده در این پروژه با توجه به ضریب همبستگی $0/99$ با ایزوترم لانگمایر مطابقت بیشتری دارد. به این ترتیب با توجه به جذب مناسب رنگ و لیگنین از فاضلاب پیشنهاد می شود که پساب صنعتی که فاضلابهای حاوی لیگنین و رنگ ناشی از آن دارند از ستون کربن فعال عبور داده شوند. نتیجه

۴- بحث

شکل ۲ نمودار درصد جذب رنگ در pH متغیر را نشان می دهد که بیشترین جذب در $pH = 7$ صورت گرفته است. شکل ۳ نمودار درصد جذب رنگ را برحسب مقدار جاذب اضافه شده به پساب در pH ثابت را نشان می دهد. با توجه به این نمودار بیشترین درصد جذب مربوط به مقدار جاذب 15 g می باشد که 84% در صد حذف را نشان می دهد. بنابراین غلظت بهینه کربن فعال جهت حذف رنگ همین مقدار می باشد.

پارامترهای محاسبه شده جهت رسم ایزوترم های فروندلیچ و لانگمایر در جدول ۳ آمده است که با استفاده از این پارامترها دو ایزوترم فروندلیچ و لانگمایر رسم گردید و ثوابت n و k در ایزوترم فروندلیچ و a و b در ایزوترم لانگمایر بدست آمد.

با رسم ایزوترم فروندلیچ در شکل ۴ و طبق فرمول شماره ۱ مقادیر n و k به ترتیب $2/2$ و $1/14$ محاسبه گردید و ضریب همبستگی $0/97$ تعیین شد.

همچنین با توجه به نمودار شکل شماره ۵ و طبق فرمول شماره ۲، مقادیر ضرایب a و b به ترتیب $0/08$ و $1/70$ با ضریب همبستگی $0/99$ تعیین شد.

بنابراین معادلات از ضریب همبستگی خوبی برخوردارند و این نشان دهنده هماهنگ بودن نتایج آزمایشات با ایزوترمهای لانگمایر و فروندلیچ می باشد.

کارخانه چوب و کاغذ ایران"، پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه تربیت مدرس.

- مهدی پور، و.، (۱۳۸۲) " طرح های بهینه سازی فاضلاب در شرکت چوب و کاغذ مازندران"، همایش ملی فرآوری و کاربرد مواد سلولزی.

- محمدی، آ.، (۱۳۹۰) "امکان سنجی تولید جاذب از لجن تثبیت شده فاضلاب شهری در جذب آلاینده های صنعتی"، پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی محیط زیست- منابع آب، واحد علوم تحقیقات.

-Ayman, R.shawwa; Daniel .W.smith and david C. sego (2001) "Color and chlorinated organics removal from pulp mills wastewater using activated petroleum coke", wat ,res.vol.35.

-Nakamura, Y.; Sawada.; Kobayashi, F.; Godliving, M. (1997) "Microbial treatment of kraft Pulp Wastewater Pretreated With Ozone", Wat.Sci.Tech, 7.35(2-3), 277-282

- Netnapid Tantemsapya, Wanpen Wirojanagud and Santi Sakolchai, (2004) "Removal of color, cod and lignin of pulp and paper wastewater using wood ash", songklanakarini J.sci.

- Minnesota technical Assistance program, (1990) "Wastewater recycling system used in paper manufacturing reduces waste water discharge".

-S. Vekata Mohan and J.Karthikeyan, (1997) "Removal of lignin and tannin colour from aqueous solution by adsorption onto activated charcoal", environmental pollution, vol.97.

- Satyawali, Y. and Blakrishnan, M. (2008) . "Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal." J. of environmental management, 86(3), pp. 481-497.

-Tomd.Roynolds, (1982) "Unit operation and processes in environmental engineering", pws publishing company.

حاصل از این تحقیق با نتایج بدست آمده توسط سایر محققین که توسط آقای و Vekanta و همکاران در سال ۱۹۹۷ انجام شده که اکثر موارد و اعداد ثابت ایزوترم های جذب با این تحقیق هم خوانی دارد [۱۴].

در نتیجه با مقایسه روش جذب با سایر روش های حذف رنگ از پساب فاضلابهای حاوی لیگنین به نظر می رسد که این روش از نظر اقتصادی به صرفه باشد و پیشنهاد می شود که پساب حاصله به منظور تطابق با استاندارد های زیست محیطی از ستون کربن فعال عبور داده شود. [۲] علیزاده ، ر.، "استفاده از کربن فعال گرانول در فرایند کربن زیستی به منظور حذف مواد آلی و رنگ پساب های صنایع نساجی"، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران ، ۱۳۸۵، دوره ۲۵، شماره ۳.

۵- مراجع

- رسالتی، ح.، (۱۳۸۱) "پیشگیری و کاهش آلودگیها در صنایع خمیر و کاغذ"، اولین سمینار ملی پیشگیری و کاهش آلودگی در صنایع فرایندی، ۱۱۱-۵۵.

- علیزاده ، ر.، (۱۳۸۵) "استفاده از کربن فعال گرانول در فرایند کربن زیستی به منظور حذف مواد آلی و رنگ پساب های صنایع نساجی"، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران ، دوره ۲۵، شماره ۳.

- غلامی، م.، محمدی، ح.، (۱۳۸۲) "ارزیابی فرایند ترکیبی پودر کربن فعال- لجن فعال در حذف مواد رنگ زای نساجی، مجله علمی، پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی، دوره ۱۵.

- هادی فر، م.، یونسی، ح.، (۱۳۸۹) "استفاده از ازن و کربن فعال گرانولی در تصفیه پساب صنایع الکل سازی"، شماره ۲. - اکبری، خ.، (۱۳۸۴) "حذف رنگ و COD از پساب