

حذف فنل و رنگ از لیکور سیاه فرایند خمیر کاغذ سازی به روش الکتروکواگولاسیون

ناهید رستگار فر^۱

ربیع بهروز^۲

نادر بهرامی فر^۳

(دریافت ۹۰/۵/۱۰)

(پذیرش ۹۰/۹/۲۱)

چکیده

در کشور ایران منابع لیگنوسلولزی غیر چوبی زیادی از قبیل کاه گندم، کاه برنج و دیگر محصولات زراعی با قابلیت مناسب برای تولید خمیر کاغذ وجود دارد. اصلی ترین عامل بازدارنده استفاده از آنها، وجود لیکور سیاه حاصل از فرایند خمیرسازی است که به دلیل انحلال لیگنین از ماده لیگنوسلولزی، حاوی مقادیر فراوانی رنگ و ترکیبات فنلی است. هدف از این مطالعه، بررسی قابلیت حذف فنل و رنگ به عنوان مهم ترین آلاینده آلی لیکور سیاه حاصل از فرایند خمیرسازی کاه گندم به روش الکتروکواگولاسیون بود. در این مطالعه از الکترودهای آلومینیوم با اعمال پتانسیل ۱۶ ولت و شدت جریان ۱۷۰۰ میلی آمپر استفاده شد. تأثیر زمان های مختلف الکترولیز (۱۰، ۲۵، ۴۰، ۵۵ و ۷۰ دقیقه) و pH (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۰/۵) بر روی لیکور سیاه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیشترین میزان حذف در pH اولیه ۵ حاصل شد که منجر به کاهش ۷۸ درصد فنل کل و ۹۸ درصد رنگ لیکور سیاه در مدت زمان ۷۰ دقیقه گردید. روش الکتروکواگولاسیون به دلیل ساده و مؤثر بودن و هزینه سرمایه گذاری پایین آن در مقایسه با دیگر تکنولوژی های تصفیه لیکور سیاه می تواند مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: لیکور سیاه، الکتروکواگولاسیون، الکترو د آلومینیوم، فنل، رنگ

Elimination of Phenol and Color from Pulping Black Liquor Using Electrocoagulation Process

Nahid Rastegarfar¹

Rabi Behrooz²

Nader Bahramifar³

(Received Aug. 1, 2011)

Accepted Dec. 12, 2011)

Abstract

There are many non-wood lignocelluloses resources such as wheat, rice straw and other agriculture by-products with appropriate feature for pulp production in Iran. The most major deterrent to their use is presence of pulping black liquor that due to lignin of lignocelluloses solution contains significant amounts of color and phenol compounds. The aim of this paper was investigation of the ability to remove phenol and color as the most important organic pollutants from black liquor of agri-based pulping process using electrocoagulation method. In the electrocoagulation process aluminium electrode was used and cell potential and current intensity were adjusted on 16 V and 1700 mA respectively. The effect of various treatment time (10, 25, 40, 55, 70 min) and initial pH (3, 5, 7, 9, 10/5) of black liquor were investigated. The results showed that maximum of decrease obtained at pH 5 that has led to a remove capacity 78% of phenol and 98% of color in treatment time 70 min. electrocoagulation method can be used for black liquor treatment because of simple, effective and its low investment cost compared to other technologies.

Keywords: Black Liquor, Electrocoagulation, Aluminum Electrode, Phenol, Color.

1. M.Sc. of Wood and Paper Science and Tech., Tarbiat Modares University, Tehran
2. Assist. Prof. of Wood and Paper Science and Tech. Eng., Tarbiat Modares University, Tehran (Corresponding Author)
09113954174 rabi.behrooz@modares.ac.ir
3. Assist. Prof. of Chemistry, Payam Noor University, Sari

- ۱- کارشناسی ارشد صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
- ۲- استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تربیت مدرس، تهران (نویسنده مسئول)
rabi.behrooz@modares.ac.ir ۰۹۱۱۳۹۵۴۱۷۴
- ۳- استادیار گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، مرکز ساری

دلایل اصلی نگرانی محیط زیست به حساب می‌آیند [۷]. بنابراین توسعه روشهای تصفیه برای این گونه واحدها به منظور حداقل سازی اثرات نامطلوب محیط زیستی و ایجاد امکان استفاده از منابع لیگنوسلولزی ضروری به نظر می‌رسد.

روشهای متعددی تاکنون برای تصفیه پساب کارخانه‌های خمیر و کاغذ استفاده شده که از آن جمله می‌توان به روشهای جذب، تصفیه ازن، تبادل یونی، حذف رنگ‌سازها توسط فرایند لجن فعال و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته اشاره کرد [۷ و ۸]. کوپینگ لین^۱ و چوانگ^۲ به منظور حذف رنگ از پساب کارخانه کاغذسازی از کربن فعال و رزین پلیمری (پلی استیرن دی وینیل بنزن)، استفاده کردند که نتایج حاصل نشان داده است که برای حذف رنگ، رزین نسبت به کربن فعال عملکرد بهتری دارد به طوری که حذف ۹۵ درصد رنگ تنها توسط ۶ گرم رزین در مقابل ۳۰ گرم کربن فعال به دست آمد. در این بررسی مقدار رنگ اولیه PCU ۱۵۷۱ بود [۹]. در تحقیقی دیگر که توسط فایینگ و همکاران^۳ بر روی لیکور سیاه حاصل از کارخانه خمیر و کاغذ با استفاده از قارچ پوسیدگی سفید انجام گرفت، توانستند بعد از گذشت ۳۶ روز رنگ لیکور را از مقدار اولیه PCU ۱۵۲۰۰ به میزان ۷۰ درصد کاهش دهند [۱۰]. قریشی و حقیقی نیز برای کاهش مقدار رنگ پساب کارخانه خمیر و کاغذ از تصفیه ترکیبی بیولوژیکی-شیمیایی استفاده کردند که با این روش توانستند رنگ پساب را بعد از گذشت ۶ روز به میزان ۹۷/۵ درصد کاهش دهند [۱۱]. هر کدام از این روشها دارای نقایص و معایبی هستند، مثلاً استفاده از تصفیه بیولوژیکی برای صنایع مختلف مناسب بوده و آلودگی را تا حد بالایی کاهش می‌دهد ولی برای دستیابی به این امر نیاز به تجهیزات و زمان زیادی است. همین‌طور استفاده از این روش در صنعت خمیر و کاغذ به علت درشت ملکول بودن لیگنین، کارایی تصفیه را کاهش می‌دهد [۱۲]. روشهای شیمیایی نیز به علت مصرف مواد شیمیایی و هزینه عملکردی بالای آنها نسبت به روشهای دیگر کمتر مورد قبول واقع شده‌اند [۱۳]. در میان روشهای مختلف، تصفیه الکتروشیمیایی روشی ساده و مؤثر برای تصفیه آب، پساب، حذف فلزات سنگین، آنیون‌ها، رنگ، ترکیبات آلی، جامدات معلق، کلوئیدی و حتی آرسنیک به حساب می‌آید [۱۴ و ۱۵]. الکتروشیمیایی به دلیل مزایای آن از جمله حساسیت و کارایی بالا، سازگاری با محیط زیست، استفاده از تجهیزات ساده و کم هزینه، سهولت بهره‌برداری، عدم نیاز به ترکیبات شیمیایی و تولید حجم لجنی به مراتب کمتر، امروزه از مطلوبیت زیادی برخوردار است [۱۶ و ۱۷]. در عین حال

لیکور سیاه محصول جانبی فرایند کاغذسازی و محلولی رقیق از باقیمانده‌های لیگنین، پلی ساکاریدها و مواد شیمیایی مورد استفاده در فرایند تولید خمیر کاغذ است. رنگ سیاه لیکور به‌طور اساسی به علت وجود ترکیبات پیچیده حاصل از واکنش بین لیگنین و مواد شیمیایی پخت در طی فرایند خمیرسازی است [۱]. همچنین مشتقات لیگنین نیز که در اثر تخریب و تجزیه آن به وجود می‌آیند، از عوامل مهم تولید رنگ هستند. ماده جامد لیکور سیاه حاوی حدود ۷۰ درصد ماده آلی و ۳۰ درصد ماده غیر آلی است که بخش عمده ماده آلی آن را لیگنین تشکیل می‌دهد. لیگنین شامل واحدهای فنیل پروپان است که با پیوندهای اتری به هم متصل شده و ساختاری با وزن مولکولی متوسط بین ۸ تا ۱۱ هزار را ایجاد می‌کند. فنل تشکیل دهنده لیگنین ماده‌ای بسیار سمی است که حضور آن در پساب موجب افزایش میزان COD, BOD و مرگ و میر جانوران آبی می‌گردد [۲ و ۳]. کمبود منابع چوبی در ایران موجب ترغیب صنایع مصرف کننده به ویژه صنعت خمیر و کاغذ به استفاده از گیاهان غیر چوبی شده است. در کشور منابع لیگنوسلولزی فراوانی از جمله باگاس، کاه گندم، کاه برنج، ساقه آفتابگردان و غیره وجود دارد. علی‌رغم قابلیت مناسب این مواد برای تولید خمیر کاغذ، به دلیل پراکنش گسترده و نیز غیر اقتصادی بودن عملیات جمع‌آوری و نگهداری آنها در یک محل، تأسیس واحدهایی با ظرفیت بالای تولید عملی نمی‌باشد، اما امکان احداث واحدهای صنعتی کوچک با استفاده از این مواد در هر منطقه وجود دارد که البته این امر نیز به دلیل مسائل زیست‌محیطی و غیر اقتصادی بودن ایجاد تأسیسات بازیابی لیکور سیاه تاکنون میسر نشده است.

فرایندهای خمیرسازی از منابع چوبی و غیر چوبی حجم زیادی لیکور سیاه تولید می‌کنند. تولید سالانه جهانی لیکور سیاه تقریباً ۵۰۰ میلیون تن است [۴]. لیکور سیاه در کارخانجات بزرگ تولید خمیر کاغذ ابتدا تغلیظ شده، سپس در یک دیگ بخار سوزانده می‌شود. به این ترتیب مواد معدنی (مواد شیمیایی پخت) آن بازیابی شده و دوباره مورد استفاده قرار گرفته و مواد آلی نیز جهت تأمین انرژی مصرف می‌شوند [۵]. بنابراین ضمن صرفه‌جویی در مصرف مواد شیمیایی و انرژی، حجم پساب تولیدی و به تبع آن آلودگی‌های محیط زیستی کاهش می‌یابند، اما در کارخانجات با ظرفیت پایین که به‌طور عمده از گیاهان غیر چوبی همانند کاه گندم و برنج استفاده می‌کنند، به دلیل هزینه سرمایه‌گذاری بالای بخش بازیابی، چنین سیستمی وجود نداشته و این کارخانه‌ها، لیکور سیاه حاصل را بدون عملیات بازیابی در محیط تخلیه می‌کنند [۵ و ۶]. این کارخانجات نسبت به واحدهای صنعتی مشابه برخوردار از سیستم بازیابی، تقریباً ۵ برابر آلودگی بیشتری دارند که یکی از

¹ Qingline

² Chuang

³ Fuying et al.

رنگ از لیکور سیاه حاصل از خمیر کاغذ سازی کاه گندم به روش سودا-آنتراکینون^۹ توسط فرایند الکتروکواگولاسیون انجام شد. تأثیر pH در پنج سطح (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۰/۵) و زمان‌های مختلف الکترولیز (۱۰، ۲۵، ۴۰، ۵۵، ۷۰) به‌عنوان عوامل مؤثر بر روی سیستم تصفیه پساب مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روشها

۲-۱- ویژگی‌های پساب (لیکور سیاه)

پساب مورد بررسی در این تحقیق، از طریق جمع‌آوری لیکور سیاه حاصل از بخش پخت-شستشو^{۱۰} فرایند سودا-آنتراکینون از کاه گندم توسط دیگ پخت آزمایشگاهی تهیه شد. شرایط فرایند خمیر سازی در جدول ۱ آورده شده است. پس از انجام عملیات پخت، خمیر کاغذ حاصل چندین بار با آب شستشو و سپس از الک با مش ۲۰۰ عبور داده شد. لیکور حاصل از شستشو با لیکور سیاه مرحله خمیرسازی مخلوط شد و ترکیب حاصل به‌عنوان نمونه لیکور سیاه برای انجام تصفیه الکتروشیمیایی تهیه گردید. ترکیب نهایی لیکور سیاه مورد آزمایش با مقدار pH اولیه ۱۰/۵ دارای میزان فنل ۶۵ میلی‌گرم در لیتر و رنگ برابر ۱۸۷۵۰ PCU بود.

جدول ۱- شرایط فرآیند خمیر سازی

| L/W* | قلیا(%) | آنتراکینون (%) | درجه حرارت (°C) | زمان پخت(دقیقه) |
|------|---------|----------------|-----------------|-----------------|
| ۱۰ | ۱۶ | ۰/۱ | ۱۶۰ | ۶۰ |

* وزن مایع پخت به وزن خشک کاه. همه مقادیر نسبت به وزن خشک ماده اولیه است.

۲-۲- مشخصات سلول الکتروشیمیایی

در این بررسی سلول الکتروشیمیایی از یک محفظه واکنش از جنس پلکسی گلاس^{۱۱} با ابعاد (۵/۵×۹×۵) (cm³) و دو جفت الکتروود جنس آلومینیوم با درجه خلوص ۹۷ درصد محصول کارخانه اراک با ابعاد کل (۵/۵×۵/۵) (cm²) و همچنین یک منبع تغذیه جریان مستقیم مدل ZCM 761، ساخت شرکت زاگ شیمی ایران تشکیل گردید (شکل ۱). سطح فعال الکتروودها (سطح در تماس با محلول الکتروولیت) برابر ۲۷/۵ cm² بود. الکتروودها توسط سیم‌های گیردار به دو قطب منبع تغذیه متصل شده و به‌منظور کاهش مقاومت الکتریکی در مدار و افزایش عبور جریان از آنها به‌صورت موازی قرار داده شدند. همچنین به‌دلیل حرکت مایع درون ظرف و جلوگیری از برخورد آنها با یکدیگر به فاصله ۱۰ میلی‌متر از هم

این فرایند نیز مانند روشهای دیگر دارای محدودیتها و معایبی است که از جمله می‌توان به تعویض مرتب الکتروودهای غیر فعال^۱ در نتیجه عمل اکسیداسیون و انحلال آنها، تشکیل یک لایه اکسید نفوذ ناپذیر بر روی سطح کاتد که احتمالاً کاهش راندمان واحد فرایند الکتروشیمیایی را به‌دنبال خواهد داشت، نیاز به هدایت‌پذیری بالای سوسپانسیون فاضلاب مورد تصفیه و پر هزینه بودن استفاده از جریان الکتریکی اشاره کرد [۱۸]. الکتروشیمیایی یک تکنولوژی جدید نیست. استفاده از سیستم الکتریکی برای تصفیه آب اولین بار در سال ۱۸۸۹ پیشنهاد شد و سیستم تصفیه الکتروشیمیایی به‌طور جدی در سال ۱۹۰۶ توسط دیتریچ^۲ برای تصفیه لجن کف کشتی به‌کار گرفته شد [۱۹]. مکانیسم اصلی حذف در فرایند الکترو شیمیایی شامل الکتروکواگولاسیون^۳، الکتروفلوئاسیون^۴ و الکترو اکسیداسیون^۵ است. الکتروکواگولاسیون یک فرایند الکتروشیمیایی است که از جریان مستقیم برق (DC) به‌منظور حذف آلاینده‌ها از محلول استفاده می‌کند. سیستم الکتروکواگولاسیون شامل الکتروودهای فلزی معمولاً از جنس آهن یا آلومینیوم است که با عبور جریان الکتریکی به‌صورت موازی از بین الکتروودهای صفحه‌ای سبب اکسیداسیون فلز به کاتیون آن می‌شود. آدوم^۶ و مونسر^۷ در سال ۲۰۰۴، در مطالعه‌ای اثر pH اولیه را بر روی رنگ‌زدایی و حذف ترکیبات فنلی پساب کارخانه روغن زیتون با استفاده از فرایند الکتروکواگولاسیون و الکتروود آلومینیوم مورد بررسی قرار دادند و در این ارتباط حذف ۹۱ درصد پلی فنل و حذف ۹۵ درصد رنگ سیاه را در طی ۲۵ دقیقه زمان واکنش در pH اولیه ۷ گزارش نمودند. در این تحقیق مقدار اولیه پلی فنل ۲/۴۲ گرم در لیتر بود [۲]. رحمانی و همکاران نیز تصفیه‌پذیری پسابهای رنگی را با استفاده از روش الکتروکواگولاسیون مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق مقدار اولیه رنگ پساب ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بود که توانستند این مقدار را در pH برابر ۳/۵ و در مدت زمان ۳۰ دقیقه به میزان ۸۶ درصد با استفاده از الکتروود آلومینیوم کاهش دهند [۲۰]. همچنین اوگورلو و همکاران^۸ نیز با استفاده از روش الکتروشیمیایی توانستند لیگنین و فنل پساب کارخانه خمیر و کاغذ را در مدت زمان ۷/۵ دقیقه به ۸۰ درصد لیگنین و ۹۸ درصد فنل کاهش دهند. مقدار اولیه لیگنین و فنل در این بررسی به ترتیب ۱۳۵۱۴ و ۵۳۵ میلی‌گرم در لیتر بود [۲۱] و [۲۲]. این تحقیق با هدف بررسی قابلیت کاهش یا حذف فنل و

1 Sacrifice Electrode

2 Dietrich

3 Electrocoagulation

4 Electroflotation

5 Electrooxidation

6 Adhoum

7 Monser

8 Ugurlu et al.

⁹ Soda-Antraquinon

⁹ Cooking-Washing

¹¹ Plexiglass

رنگ به ترتیب بر اساس روش شماره ۵۵۳۰ و ۵۲۲۰ استاندارد APHA (۱۹۹۸)، از طریق اندازه‌گیری میزان جذب نمونه‌ها در طول موج ۶۰۰ نانومتر توسط دستگاه فتومتر پالینتست^۲ ۸۰۰۰ ساخت کشور انگلیس انجام شد [۲۵]. در این تحقیق از طرح آماری کاملاً تصادفی متعادل تحت آزمون فاکتوریل (۵×۵) با فاکتورهای مدت زمان تیمار (۱۰، ۲۵، ۴۰، ۵۵ و ۷۰ دقیقه) و pH اولیه محلول (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۰/۵) در سطح ولتاژ ۱۶ ولت و شدت جریان ۱۷۰۰ میلی آمپر استفاده شد.

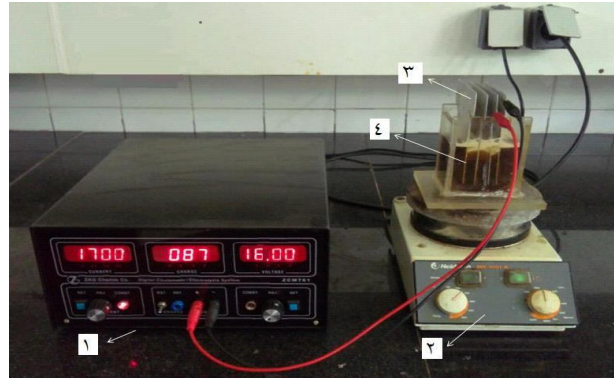
۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر تصفیه الکتروکواگولاسیون روی حذف فنل و رنگ موجود در لیکور سیاه

۳-۱-۱- اثر pH اولیه بر روی عملکرد تصفیه

نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که تغییر pH اولیه لیکور سیاه، بازده حذف را تحت تأثیر قرار می‌دهد. تحقیقات متعددی نیز در این زمینه تأیید کردند که pH اولیه محلول اثر قابل توجهی بر روی عملکرد فرایند الکتروکواگولاسیون دارد [۲۲]. شکل ۲، تأثیر pH اولیه لیکور سیاه را روی کاهش میزان آلودگی به خوبی نشان می‌دهد. مطابق این نمودار بیشترین میزان حذف فنل و رنگ در pH اولیه ۵ و ۷ حاصل شد. به طوری که pH برابر ۵ و ۷ با بیشترین میزان حذف رنگ به ترتیب ۹۸ و ۹۱ درصد به عنوان pH بهینه انتخاب شدند. برای حذف فنل، pH برابر ۵ با میزان حذف ۷۸ درصد به عنوان مؤثرترین تیمار انتخاب شد و pH برابر ۷ با حداکثر حذف ۶۹ درصد در مرتبه بعدی قرار داشت. آزمون آماری نیز اثر مستقل سطوح مختلف pH را بر روی میزان حذف رنگ و فنل، معنی دار بیان کرد به طوری که گروه‌بندی دانکن نیز آنها را در ۵ دسته جداگانه قرار داده است. در pH برابر ۵ میزان فنل از مقدار اولیه ۶۵ به ۱۴ میلی‌گرم در لیتر و رنگ نیز از ۱۸۷۵۰ به ۳۳۷ PCU کاهش یافت. در محدوده pH خنثی توده‌های هیدروکسید آلومینیوم آب‌گریز ناحیه سطحی بزرگی داشته که موجب جذب سریع ترکیبات آلی محلول و به دام انداختن ذرات کلوئیدی می‌گردد که سرانجام این توده‌ها توسط رسوب گذاری و یا جریان گاز هیدروژن از محلول جدا می‌شوند [۲۰، ۲۶ و ۲۷]. اگرچه این فرایند در محیط‌های اسیدی و قلیایی عملکرد ضعیف‌تری را نشان داد. عبد الوهاب و همکاران^۳ تأثیر pH را بر روی بازده حذف فنل از پساب تصفیه‌خانه روغن مورد بررسی قرار دادند. آنها به این نتیجه رسیدند که تغییرات بازده حذف تحت pH های اولیه مختلف کاملاً مشخص است به طوری که بیشترین میزان کاهش در pH برابر

تعییه شدند. برای هم‌زدن آرام و یکنواخت محلول از یک همزن مغناطیسی با دور ثابت ۲۰۰ rpm استفاده گردید. برای انجام کلیه تیمارها پتانسیل و شدت جریان منبع تغذیه به ترتیب روی ۱۶ ولت و ۱۷۰۰ میلی آمپر تنظیم شد.



شکل ۱- نمای سلول الکتروشیمیایی

۱- منبع تغذیه جریان مستقیم ۲- همزن مغناطیسی، ۳- الکتروکواگولاسیون ۴- لیکور سیاه

۳-۲- روش تصفیه الکتروکواگولاسیون

در هر آزمایش، راکتور با ۲۵۰ میلی‌لیتر لیکور سیاه تغذیه شد. کلیه الکترودها قبل از هر بار استفاده توسط کاغذ سمباده تمیز شده و سپس با اسید هیدروکلریک ۱۵ درصد شستشو داده شدند [۱۴ و ۲۳]. همچنین در حین آزمایش به منظور پاک کردن رسوب حاصل از عمل الکترولیز از روی سطح، الکترودها به طور مرتب با آب مقطر شستشو داده شدند. میزان فنل و رنگ لیکور سیاه قبل و بعد از انجام تیمارها و در فاصله‌های زمانی مختلف اندازه‌گیری شد. برای افزایش رسانایی محلول و جلوگیری از تشکیل لایه اکسید بر روی سطح الکترودها و در نتیجه بی اثر شدن آنها، به میزان ۰/۳ گرم از نمک کلرید سدیم به عنوان محلول الکترولیت استفاده شد [۲۳ و ۲۴].

کلیه آزمایش‌ها در دمای محیط انجام شد. به منظور حذف ذرات معلق و کف ایجاد شده در حین آزمایش و کاهش احتمال خطا، نمونه‌ها قبل از اندازه‌گیری فنل و رنگ از فیلتر واتمن^۱ شماره ۴۰ عبور داده شدند [۲۱].

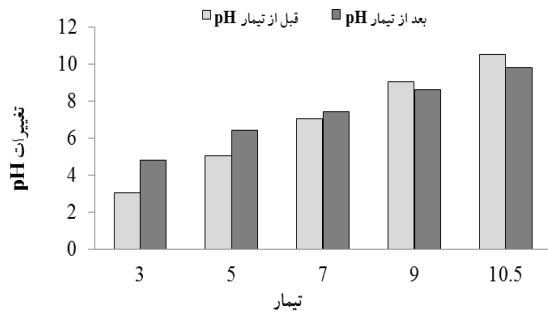
۴-۲- اندازه‌گیری‌ها

برای تصفیه لیکور سیاه در pH های اولیه مختلف لازم بود تا pH محلول هنگام شروع آزمایش تنظیم شود که برای این کار از محلول اسید سولفوریک رقیق ۴ نرمال استفاده شد. اندازه‌گیری فنل کل و

² Palintest Photometer

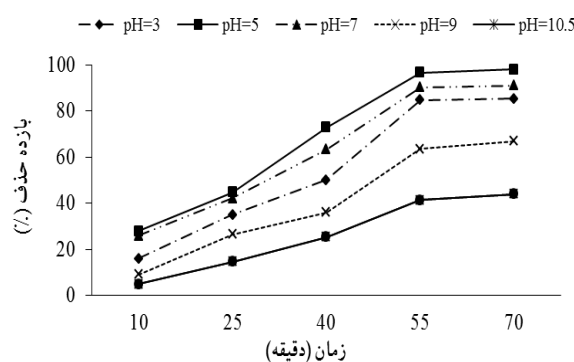
³ Abdolwahab et al.

¹ Whatman



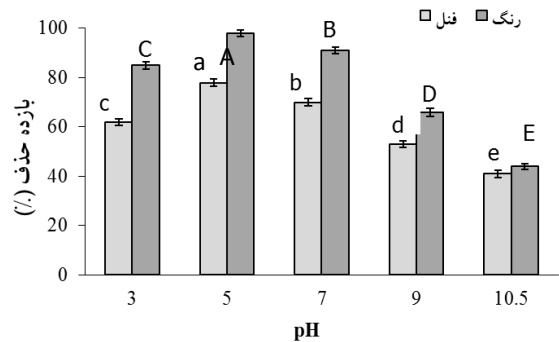
شکل ۳- تغییرات pH لیکور سیاه پس از تیمار الکتروشیمیایی نسبت به pH اولیه

۳-۱-۲- اثر مدت زمان تصفیه بر روی عملکرد تصفیه شکل ۴، اثر مدت زمان تصفیه الکتروکاتالیزور سیاه روی کاهش رنگ لیکور سیاه در ۵ سطح pH (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۰/۵) را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، با گذشت زمان از شدت رنگ محلول کاسته شده ولی میزان تغییرات آن در pH های اولیه مختلف متفاوت است به طوری که در pH برابر ۵ بعد از گذشت ۷۰ دقیقه از فرایند الکترولیز رنگ محلول کاملاً شفاف گردید ولی در pH برابر ۱۰/۵ تغییر رنگ لیکور سیاه چندان قابل ملاحظه نبود. آنالیز تجزیه واریانس نیز اثر مستقل مدت زمان تصفیه را بر روی میزان حذف رنگ، معنی‌دار نشان داد. همچنین در همه سطوح pH بازده حذف در مدت زمان ۵۵ دقیقه به نقطه اوج خود رسید و بعد از آن با گذشت زمان در ۷۰ دقیقه کاهش قابل ملاحظه‌ای در هیچ سطحی مشاهده نشد. گروه بندی دانکن نیز میزان حذف در مدت زمان ۵۵ و ۷۰ دقیقه را در یک دسته قرار داده است.



شکل ۴- اثر مدت زمان تیمار در ۵ سطح pH روی کاهش رنگ

شکل ۵، روند کاهش فنل را با گذشت زمان در ۵ سطح pH (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۰/۵) نشان می‌دهد. مطابق شکل در pH برابر ۵ با پیشرفت زمان تا ۷۰ دقیقه میزان حذف فنل از ۱۱/۸ درصد در ۱۰ دقیقه اول به ۷۴/۶ درصد در ۵۵ دقیقه و ۷۸ درصد در ۷۰ دقیقه

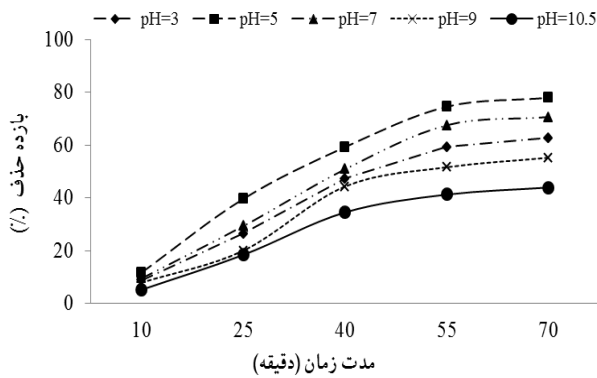


شکل ۲- میزان حذف فنل و رنگ در pH های اولیه مختلف در زمان تیمار ۷۰ دقیقه

۷ و کمترین آن در pH بالاتر و پایین‌تر از محدوده خنثی به دست آمد. علت این رفتار به ویژگی آمفوتری^۱ (دارای خاصیت اسید و قلیا) هیدروکسید آلومینیوم نسبت داده می‌شود که در pH خیلی کم ($pH < 2$) رسوب نمی‌کند و در pH بالا تشکیل یون‌های محلول $Al(OH)_4^-$ داده که برای جذب آلاینده‌ها از پساب مناسب نیستند [۲۸]. همچنین ماهش و همکاران^۲ توانستند رنگ پساب حاصل از فرآیند خمیرسازی کاه گندم به روش کرافت را توسط روش الکتروشیمیایی و به کمک دو ماده منعقد کننده آلوم و پلی‌اکریل آمید^۳، در pH محدوده خنثی تقریباً به میزان ۱۰۰ درصد کاهش دهند. در این بررسی رنگ پساب اولیه ۱۷۵۰ PCU بود [۲۳]. جعفر زاده و دانشور نیز موفق شدند که ۹۵ درصد شدت رنگ پساب شرکت پشم پتوی نقش جهان را در مدت ۲۰ دقیقه و بدون تغییر pH اولیه (pH برابر ۶/۱۵) با استفاده از فرایند انعقاد الکتریکی کاهش دهند [۲۹].

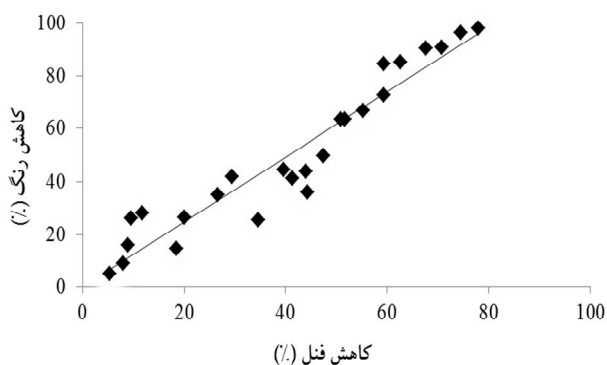
نکته جالب توجه اینکه مقدار pH اولیه در طی فرایند الکترولیز تغییر کرد. شکل ۳، میزان این تغییرات را نسبت به pH اولیه نشان می‌دهد. بر طبق این نمودار، pH اولیه ۳ و ۵ به ترتیب به ۴/۸ و ۶/۴ افزایش و pH برابر ۹ و ۱۰/۵ به ترتیب به ۸/۶ و ۹/۸ کاهش یافته و pH برابر ۷ بدون تغییر باقی ماند. بنابراین دامنه تغییرات pH بستگی به مقدار اولیه آن دارد. هنگامی که pH محلول کمتر از ۷ باشد (محیط اسیدی)، به علت آزاد شدن گاز هیدروژن در طی فرایند، pH اولیه پساب افزایش می‌یابد و هنگامی که pH محلول بیشتر از ۷ باشد (محیط قلیایی) تغییر چندانی در میزان pH نهایی حاصل نشده و تنها یک افت ناچیز در مقدار آن رخ می‌دهد. محققان زیادی نیز در این زمینه به نتایج مشابهی دست یافتند. این تغییر نشان داد که روش الکتروشیمیایی می‌تواند به عنوان خنثی کننده پساب نهایی عمل کند [۱۶ و ۳۰].

1 Amphoteric
2 Mahesh et al.
3 Polyacrylamide



شکل ۵- اثر مدت زمان تیمار در ۵ سطح pH روی کاهش فنل

شد. شکل ۶ رابطه بین این دو ویژگی را به خوبی نشان می‌دهد. با افزایش میزان حذف فنل موجود در لیکور سیاه، رنگ آن نیز به‌طور معنی داری کاهش می‌یابد. ضریب همبستگی بالای بین آنها $(r=0.94)$ نیز این مسئله را تأیید می‌کند که فنل و رنگ رابطه بسیار نزدیکی با هم داشته و همبستگی مثبتی بین آنها وجود دارد. دلیل آن را می‌توان به وجود ترکیبات فنلی رنگی موجود در لیکور سیاه نسبت داد که با کاهش این ترکیبات رنگی از میزان رنگ لیکور نیز کاسته می‌شود.



شکل ۶- همبستگی بین فنل و رنگ در کلیه تیمارها

۳-۱-۴- تأثیر pH و مدت زمان بر روی میزان مصرف انرژی یکی از مهم‌ترین عوامل در انتخاب روشهای تصفیه پساب، عامل هزینه بوده که عمده‌ترین هزینه عملیاتی مربوط به مصرف انرژی الکتریکی است. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که میزان تغییرات ولتاژ و شدت جریان سیستم به‌عنوان دو عامل مؤثر بر مقدار انرژی مصرفی بستگی به مدت زمان تصفیه و pH اولیه لیکور سیاه دارد. با افزایش زمان، انرژی مصرفی نیز افزایش یافت به‌صورتی که بالاترین مصرف انرژی در زمان ۷۰ دقیقه تصفیه به‌دست آمد. در ابتدای کار محلول به‌صورت یک رسانای قوی عمل

رسید. بنابراین افزایش مدت زمان تصفیه الکتروکاتالیزور بعد از ۵۵ دقیقه کاهش معنی‌داری را بر روی میزان فنل ایجاد نکرد. این نکته مبین اثر به تدریج کند شونده حذف فنل در طولانی مدت است. وقتی الکتروکاتالیزور آلومینیوم به‌عنوان آند استفاده می‌شود، کمپلکس‌های هیدروکسید مونومری و پلیمری بسته به محدوده pH تشکیل می‌شوند. در دامنه pH بین ۴ تا ۸ همه کاتیون‌های آلومینیومی تولید شده در آند، قطعات پلیمری $Al_13O_4(OH)_{24}^{+7}$ را تشکیل داده که سرانجام تولید رسوب $Al(OH)_3$ منجر به تصفیه و حذف بالاتر می‌گردد [۳۱]. مقدار و تنوع این کمپلکس‌ها به‌طور معنی‌داری بستگی به مدت زمان الکترولیز دارد. در زمان‌های اولیه فرایند مقدار این یون‌ها کمتر است. گذشت زمان و انحلال بیشتر آند در طی عبور جریان الکتریکی سبب افزایش تولید یون‌های هیدروکسید آلومینیوم گشته که قابلیت لخته‌کنندگی این یون‌ها و حرکت آنها در محلول، جذب سطحی بین آن‌ها و ترکیبات آلی را افزایش می‌دهد. به این ترتیب ایجاد نیروی جاذبه بین بار الکتریکی مخالف ذرات آلاینده و یون‌های هیدروکسید آلومینیوم و تشکیل پیوند کووالانسی بین آنها سبب چسبیدن ذرات لخته شده گشته که جداسازی آنها را از فاز آبی آسان می‌کند [۳۲]. گاز هیدروژن آزاد شده در کاتد و همچنین اکسیژن آزاد شده در آند سبب حرکت رو به بالا ذرات به‌روی سطح محلول می‌گردد. عثمان و همکاران^۱ آزمایش‌هایی را بر روی میزان حذف ذرات معلق پساب پودر شیر توسط تیمار الکتروشیمیایی انجام دادند. سرانجام به این نتیجه رسیدند که افزایش زمان سبب حذف بیشتر ذرات کلوئیدی گشته و بالاترین بازده حذف پس از ۵۰ دقیقه الکترولیز به‌دست آمد [۳۳]. همچنین همت‌آبادی نشان داد که افزایش زمان تیمار از ۱۰ به ۶۰ دقیقه میزان رنگ پساب کارخانه بازیافت کاغذ را به‌طور یکنواخت کاهش می‌دهد به طوری که بیشترین مقدار کاهش در زمان واکنش ۶۰ دقیقه به‌دست آمد [۲۱]. زاید^۲ و بلاخال^۳ نیز کارایی فرایند الکتروشیمیایی را در تصفیه لیکور سیاه حاصل از فرایند خمیرسازی مورد بررسی قرار دادند که نتایج حاصله بیانگر دستیابی به مقادیر استاندارد (۹۲ درصد حذف پلی‌فنل و ۹۹ درصد حذف رنگ)، تنها پس از گذشت ۵۰ دقیقه از شروع آزمایش بود [۱۳].

۳-۱-۳- همبستگی بین فنل و رنگ

با توجه به روند کاهش پیوسته میزان فنل و رنگ لیکور سیاه با گذشت زمان تیمار، برای تبیین رابطه بین این دو، همبستگی بین آنها برای مجموعه تیمارها در ۵ سطح زمان و ۵ سطح pH تعیین

¹ Othman et al.

² Zaiid

³ Bellakhal

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق کارایی تصفیه الکتروکواگولاسیون بر روی لیکور سیاه حاصل از فرایند خمیر سازی کاه گندم به روش سودا-آنتراکینون با استفاده از الکتروکواگولاسیون به منظور کاهش فنل و رنگ مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر زمان‌ها و pH های مختلف به عنوان عوامل مؤثر بر عملکرد الکتروکواگولاسیون نشان داد که این روش می‌تواند فنل و رنگ لیکور سیاه را پس از گذشت ۷۰ دقیقه از زمان الکترولیز در pH اولیه برابر با ۵ به ترتیب به میزان ۷۸ و ۹۸ درصد کاهش دهد. این تحقیق تأیید می‌کند که روش الکتروکواگولاسیون می‌تواند به عنوان یک راهکار مؤثر و کم هزینه برای حل مشکل احداث واحدهای خمیر سازی کوچک با استفاده از گیاهان غیر چوبی در مناطق مختلف نزدیک به این منابع در نظر گرفته شود.

می‌کند و ولتاژ اولیه را تا حد ۳-۴ ولت کاهش می‌دهد ولی با گذشت زمان و تجمع بیشتر رسوب روی سطح الکترودها و کاهش رسانایی الکتریکی، مقاومت الکتریکی بالا رفته که این پدیده منجر به افزایش ولتاژ می‌گردد. افزایش ولتاژ نیز افزایش مصرف انرژی را به دنبال خواهد داشت. از طرفی در پایان فرایند تصفیه به علت مصرف یون‌های موجود در محلول، جریان الکتریکی به شدت کاهش یافته و به ۵۰ میلی آمپر رسید. پساب تحت تأثیر pH اولیه مختلف مصرف انرژی متفاوتی داشت به طوری که بیشترین میزان مصرف انرژی برای محیط‌های قلیایی و اسیدی و کمترین مقدار برای محدوده pH خنثی حاصل شد. بنابراین مدت زمان ۵۵ دقیقه و pH محدوده خنثی با بیشترین درصد حذف و انرژی مصرفی کمتر به عنوان شرایط بهینه انتخاب گردید.

۵- مراجع

- 1- Kreetachat, T., Damrongsri, M., Punsuwon, V., Vaithanomsat, P., Chiemchaisri, C., and Chomsurin, C. (2006). "Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp and paper Mill Effluents." *J. Biochemica Engineering*, 35, 365-370.
- 2- Adhoum, N., and Monser, L. (2004). "Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation." *J. Chemical Engineering Process*, 43, 1281-1287.
- 3- Tantemsapya, N., Wirojanagud, W., and Sakolchai, S. (2004). "Removal of color, COD and lignin of pulp and paper wastewater using wood ash." *J. Science Technology*, 26, 1-12.
- 4- Dafinov, A., Font, J., and Garcia-Valls, R. (2005). "Processing of black liquors by UF/NF ceramic membranes." *J. Desalination*, 173, 83-90.
- 5- Ghatak, H.R., Kumar, S., and Kundu, P.P. (2002). "Electrode processes in black liquor electrolysis and their significance for hydrogen production." *J. Chemical Technology*, 33, 2904-2911.
- 6- Guolin, H., Jeffrey, X. Sh., and Langrish, T.A.G. (2007). "A new pulping process for wheat straw to reduce problems with the discharge of black liquor." *J. Bio Resource Technology*, 98, 2829-2835.
- 7- Srivastava, V.C., Mall, D.I., and Mishra, M.I. (2005). "Treatment of pulp and paper mill wastewaters with polyaluminium chloride and bagasse fly Ash." *J. Colloids and Surfaces*, 260, 17-28.
- 8- Soloman, P.A., Ahmed Basha, C., Velan, M., Balasubr Amanian, N., and Marimuthu, P. (2009). "Augmentation of biodegradability of pulp and paper industry wastewater by electrochemical pre-treatment and optimization by RSM." *J. Separation and Purification Technology*, 69, 109-117.
- 9- Qinglin, Z., and Chuang, K.T. (2001). "Adsorption of organic pollutants from effluents of a kraft pulp mill on activated carbon and polymer resin." *Advances in Environmental Research*, 3, 251-258.
- 10- Fuying, M., Zeheng, X., Yubin, Z., Xiaochen, Y., and Xiaoyu, Z. (2008). "Repeated batch process for biological treatment of black liquor using brown-rot basidiomycete *fomitopsis* sp. IMER2." *Microbiol Biotechnol.*, 24, 2627-2632.
- 11- Ghoreishi, S.M., and Haghghi, M.R. (2007). "Chromophores removal in pulp and paper mill effluent via hydrogenation-biological batch reactors." *J. Chemical Engineering*, 127, 59-70.
- 12- Kalyani, P.K.S., Balasubramanian, N., and Srinivasakannan, C. (2003). "Decolorization and COD reduction of paper industrial effluent using electro-coagulation." *J. Chemical Engineering*, 151, 97-104.

- 13- Zaied, M., and Bellakhal, N. (2008). "Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry." *J. Hazardous Material*, 163, 995-1000.
- 14- Mollah, M.Y.A., Pathak, S.R., Patil, P.K., Vayuvegula, M., Agrawal, T.S., Gomes J.A.G., Kesmez, M., and Cocke, D.L. (2004). "Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in continuous flow cell using sacrificial iron electrodes." *J. Hazardous Material*, 109, 165-171.
- 15- Chen, G.H. (2004). "Electrochemical technologies in wastewater treatment." *J. Separation and Purification Technology*, 38, 11-41.
- 16- Kuramitz, H., Nakata, Y., Kawasaki, M., and Tanaka, S. (2009). "Electrochemical oxidation of bisphenol A. application to the removal of bisphenol a using a carbon fiber electrode." *J. Chemosphere*, 45, 37-43.
- 17- Chen, J.S., and Do, M.L. (1994). "Decolorization of dye-containing solutions by electrocoagulation." *J. Application Electrochemical*, 24, 785-790.
- 18- Feng, C., Sugiura, N., and Shimada, S. (2003). "Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system." *J. of Hazardous Materials*, 103, 65-78.
- 19- Hector, A., Moreno-Casillas, D., Cocke, A., Jewel, A.G., Gomes, P., Morkovsky, B. J.R., Parga C., and Eric, P. (2007). "Electrocoagulation mechanism for COD removal." *J. Separation and Purification Technology*, 56, 204-211.
- 20- Rahmani, A.R., and Samarghandi, M.R. (2008). "Electrocoagulation treatment of color solution containing colored index eriochrome black T." *J. Water and Wastewater*, 64, 9-15. (In Persian)
- 21- Hemat Abadi, H. (2010). "Pollution control of a paper recycling mill effluent by electrochemical technique." M.Sc. Thesis, Tarbiat Modares University, Tehran. (In Persian)
- 22- Ugurlu, M., Gurses, A., Dogar, C., and Yalcin, M. (2007). "The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation." *J. Environmental Management*, 87, 420-428.
- 23- Mahesh, S., Prasad, B., Mall, I. D., and Mishra, I.M. (2006). Electrochemical degradation of pulp and paper mill wastewater. Part1. COD and color removal." *J. Industrial and Engineering Chemistry*, 45, 2830-2839.
- 24- Donini, J.L., Kan, J.A., and Kar, K.L. (1997). "The operating cost of electrocoagulation." *Chemical Engineering*, 2, 1000-1007.
- 25- APHA (1997). *Standard methods for examination of water and wastewater*, 18th Ed., American Public Health Association, Washington D.C.
- 26- Zhu, J., Zhao, H., and Ni, J. (2007). "Fluoride distribution in electrocoagulation defluoridation process." *J. Separation and Purification Technology*, 56, 184-191.
- 27- Rajeshwar, K., and Ibanez, J. (1997). *Environmental electrochemistry*, Academic Press, Australia.
- 28- Abdelwahaba, O., Aminb, N.K., and El-Ashtoukhyb, E-S.Z. (2009). "Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater, *J. Hazardous Material*, 163, 711-716.
- 29- Jafarzadeh, N., and Daneshvar, N. (2006). "Treatment of textile wastewater containing basic dyes by electrocoagulation process." *J. Water and Wastewater*, 57, 22-29. (In Persian)
- 30- Kobya, M., Can, O. T., and Bayramoglu, M. (2003). "Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes." *J. Hazardous Material*, 100, 163-178.
- 31- Holt, P.H., Barton, G.W., Wark, M., and Mitchell, A.A. (2002). "A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation." *J. Colloids Surface, A: Physical Chemical Engineering*, 211, 233-248.
- 32- Gurses, A., Yalc, M., and Dogar, C. (2002). "Electrocoagulation of some reactive dyes: A statistical investigation of some electrochemical variables." *J. Waste Management*, 22 (5), 491-499.
- 33- Othman, F., Sohaili, J., Niam, M.F., and Fauzia, Z. (2006). "Enhancing suspended solid removal from wastewater using Fe electrodes." *Malaysian Journal of Civil Engineering*, 18, 139-148.