Archive of SID

فصلنامهٔ علمی – پژوهشی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران
جلد ۲۹، شماره ۴، صفحه ۵۳۷-۵۲۶، (۱۳۹۳)

تأثیر نانو دی‌اکسیدتیتانیوم بر ویژگی‌های پساب حاصل از بازیافت کاغذ کنگره‌ای کهنه

سهیل امیری[۱]، احمد جهان لتیباری [۲*] و سید محمدجواد سپیده‌دم[۳]
۱- کارشناس‌ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج
۲*- نویسنده مسئول، استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، پست الکترونیک: Latibari.aJ@gmail.com
۳- دانشیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج

تاریخ دریافت: تیر ۱۳۹۲ تاریخ پذیرش: آبان ۱۳۹۳

چکیده

فرایند تصفیه پساب صنعت بازیافت کاغذ به دلیل تعداد آلاینده‌ها و ساختار شیمیایی پیچیده آنها، یکی از مشکل‌ترین و پیچیده‌ترین فرایندهاست. در این تحقیق، ویژگی‌های پساب فراوری‌شده با استفاده از نانو دی‌اکسید تیتانیوم کارخانه بازیافت کاغذ کنگره‌ای کهنه (OCC) ازجمله اکسیژن خواهی شیمیایی، کل مواد جامد محلول، کل مواد جامد معلق، مجموع مواد محلول و معلق، هدایت الکتریکی و کدورت بررسی شد. مقدار نانو دی‌اکسید تیتانیوم در سه سطح ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد و pH در سه سطح ۵، ۹ و pH پساب دریافتی از کارخانه (۷/۳) بررسی شد. نتایج نشان داد که تأثیر مقدار نانو دی‌اکسید تیتانیوم بر **کل مواد جامد** در سطح اعتماد آماری ۹۵٪ و تأثیر آن بر **مواد جامد معلق، اکسیژن خواهی شیمیایی، کل مواد جامد محلول** و کدورت در سطح آماری ۹۹٪ معنی‌دار شده است. تأثیر تغییر pH پساب بر تمام ویژگی‌های مورد بررسی بجز **هدایت الکتریکی** در سطح اعتماد آماری ۹۹٪ معنی‌دار گردید. همچنین تأثیر متقابل دو عامل مورد بررسی بر روی **کل مواد جامد، کل مواد جامد معلق، اکسیژن خواهی شیمیایی، کل مواد جامد محلول** و کدورت در سطح آماری ۹۹٪ معنی‌دار شده و تأثیر آن بر **هدایت الکتریکی** معنی‌دار نشده است. بر این اساس، مقدار **اکسیژن خواهی شیمیایی، کل مواد جامد محلول، کل مواد جامد معلق، کل مواد جامد** و کدورت پساب فراوری‌شده به‌ترتیب ۴۷/۵، ۳۸/۷، ۹۸، ۷۰/۴ و ۹۷/۷ درصد کاهش یافت. البته pH بهینه برابر ۹ و مقدار بهینه نانو دی‌اکسید تیتانیوم برابر ۰/۵ و ۱ درصد تعیین گردید.

واژه‌های کلیدی: پساب OCC، کارتن کنگره‌ای کهنه، نانو دی‌اکسید تیتانیوم، COD، TSS، TS، TDS، pH.

مقدمه

آلودگی آب یک نگرانی محیط‌زیستی است. بنابراین متخصصان در زمینه روش‌های تصفیه پساب صنعتی تحقیقات گسترده‌ای به‌عمل آورده‌اند تا علاوه بر کاهش هزینه‌های طراحی، ساخت و بهره‌برداری از سیستم، بتوانند بازدهی تصفیه را افزایش دهند. به‌علاوه اینکه فعالیت‌های پژوهشی در ارائه فرایندهای جدید و دوستدار محیط‌زیست تصفیه پساب کارخانه‌های کاغذسازی انجام شده است.

Sharari (۲۰۰۹)، به بررسی اثر قارچ Phanerochaete chrysosporium بر فراوری پساب مرحله آماده‌سازی باگاس پرداخته است. نتایج او نشان داد که با استفاده از این قارچ در طی یک دوره ۹ روزه میزان BOD، COD و TDS به‌ترتیب ۹۵/۹٪، ۹۸/۵٪ و ۸۵٪ کاهش یافته است. فعالیت بهینه از نظر میزان زیست‌توده، دما، مدت فراوری و pH به‌ترتیب ۵۵۲ میلی‌گرم بر لیتر، ۳۵ درجه سانتی‌گراد، ۹ روز و ۶ بدست آمده است.

www.SID.ir

Archive of SID

Birjandi و همکاران (۲۰۱۱)، کاربرد روش انعقاد شیمیایی در تصفیه پساب کارخانه بازیافت (کارخانه افرنگ) به‌وسیله آلوم و پلی آکریل آمید را بررسی کرده‌اند. نتایج آنها نشان داد که آلوم و پلی آلومینیوم‌کلراید (PAC) به‌عنوان منعقد کننده در محدوده pH بین ۵ تا ۷ عملکرد بهتری را نشان می‌دهند. شرایط بهینه برای حذف کدورت و COD، با pH برابر ۷، غلظت آلوم ۱۱۰۰ و ۷۸۵ میلی‌گرم در لیتر و غلظت PAC ۱۵۵۰ و ۱۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر، قابل دستیابی است.

Huining و همکاران (۲۰۰۴)، دلمه‌سازی توسط سیکلودکسترین کاتیونی (مشتقی از محصولات قندی ناشی از فعالیت باکتریایی روی نشاسته) و پلیمر آنیونی پلی آکریلامید آنیونی و جذب DCS[1] توسط این سیستم را بررسی کرده‌اند. نتایج حکایت از آن داشت که این سیستم به‌صورت ترکیب دوتایی در جداسازی DCS کارآمد است. مؤثرترین نسبت سیکلودکسترین کاتیونی: پلی آکریلامید آنیونی برابر با ۱:۵ و مقدار سیکلودکسترین را ۲ درصد بیان کرد. البته این سیستم ترکیب دوتایی چندان تحت تأثیر تغییر میزان pH نیست.

Young و همکاران (۲۰۰۵)، از طریق روش‌های طیف‌سنجی UV و الکتروسنتیک به مطالعه تأثیر مواد آلاینده بر جذب صمغ گوار کاتیونی بر اساس روش لخته‌سازی پرداختند. نتایج آنها نشان داد که در سطوح غلظت ۰، ۴، ۸، ۱۲ و ۱۶ میلی‌گرم این صمغ بر هر گرم الیاف، کاهش جزئی در مقدار COD رخ‌داده و بیشترین کاهش به مقدار ppm ۲۹۵۰ در مقدار ۱۶ میلی‌گرم بر گرم الیاف بود. این روش توانسته است مقدار کدورت را به‌شدت کاهش دهد و بیشترین کاهش در سطح ۱۶ میلی‌گرم بر گرم الیاف بوده است و به کمتر از FTU ۵۰ در غلظت‌های ۰، ۴ و ۸ میلی‌گرم بر گرم الیاف رسیده است.

Dan و همکاران (۲۰۰۸)، به بررسی تأثیر انعقاد بر مجتمع کردن DCS در پساب کاغذسازی با استفاده از OCC توسط دو پلیمر کاتیونی Chitosan و PDADMAC پرداختند. نتایج آنها نشان داد که واکنش بین پلیمرها و DCS بستگی به اندازه و بار یونی دارد. هر دو پلیمر این قابلیت را دارند که نرمه‌ها و ذرات کلوئیدی را رسوب دهند و باعث کاهش کدورت شوند؛ اما تأثیر کمی بر پلی-ساکاریدهای محلول دارند و حتی تأثیری بر مواد معدنی محلول ندارند. البته طی برگشت آب، هدایت الکتریکی و سختی آب افزایش می‌یابد. با وجود این کاستی، پلیمرهای مورد آزمون تا حدی بر روی خارج‌سازی مواد مضر در آب فرایندی مانند مواد استخراجی، مشتقات لیگنین، یا نشاسته اثرگذار بوده‌اند.

Ahmad (۲۰۰۸)، به بهبود دلمه‌سازی آلوم و PAC به‌وسیله پلی آکریلامید در تصفیه پساب کارخانه خمیرکاغذ و کاغذسازی پرداخته و تأثیر میزان pH را چنین بیان می-کند که در pH قلیایی یعنی ۷/۵ تا ۱۰، میزان حذف COD کاهش قابل ملاحظه‌ای دارد، به گونه‌ای که این میزان از ۸۲ درصد به ۶۷ درصد کاهش می‌یابد.

Chen و همکاران (۲۰۰۹)، به مطالعه اثر نانوذرات تیتانیوم در یک سیستم ترکیب دوتایی حاوی پلی‌آکریلامید بر آبگیری از خمیرکاغذ پرداخته و نشان داده‌اند که نانوذرات تیتانیوم قادر به مجتمع کردن و لخته‌سازی هستند و استفاده از این ماده به‌تنهایی موجب بهبودی در آبگیری می‌شود. اما در سیستم‌های ترکیب دوتایی، تأثیر چندانی نداشته و گاهی این تأثیر منفی است. همچنین اظهار می‌دارند، هنگامی‌که DCS با نانوتیتانیوم کلوئیدی تیتر می‌شود، گاهی قابلیت زتا کاهش می‌یابد که هیچ‌گونه رابطه‌ای با لخته‌سازی DCS ندارد. بنابراین عمل لخته‌سازی بیشتر ناشی از پل زدن است تا خنثی‌سازی.

Zeng (۲۰۱۱)، از یک ترکیب حاوی سدیم آلگینیت[2]، پلی آلومینیوم کلراید و پلی آکریلامید کاتیونی برای تصفیه پساب کاغذسازی استفاده کرده است و مقدار دز بهینه آن را ۲۰ میلی‌گرم در لیتر گزارش می‌کند.

Chen و همکاران (۲۰۱۱)، در بررسی اثرگذاری نانوتیتانیوم بر خارج‌سازی DCS در بازیافت کاغذ با استفاده از تکنیک GC-MS، اظهار داشتند که میانگین کارایی جداسازی DCS از خمیرکاغذ جوهرزدایی نشده، خمیرکاغذ جوهرزدایی شده و آب سفید به‌ترتیب ۵۷٪، ۷۳٪ و ۵۹٪ است. ذرات کلوئیدی نانوتیتانیوم (TiO_2) با یک بار الکتریکی مثبت و سطح ویژه زیاد، قابلیت بالقوه برای محاصره کردن DCS با بار الکتریکی منفی دارد.

1- Dissolved and Colloidal Substances

2 - Sodium alginate

www.SID.ir

Archive of SID

Ambatkar و همکاران (۲۰۱۲)، در خصوص استفاده از آنزیم در تصفیه پساب صنعتی و ویژگی‌های این سیستم اظهار می‌دارند: " این روش نسبت به روش‌های دیگر بیشتر دوستدار محیط‌زیست است، ولی مهمترین محدودیت هزینه بالای این روش است. بنابراین ممکن است در مقیاس پایلوت جوابگو باشد، اما در مقیاس بزرگ و صنعتی صرفه اقتصادی ندارد". به‌علاوه اینکه در روش‌های بیولوژیکی بر پایه آنزیم، از لحاظ زمانی نیز محدودیت وجود دارد. به‌هرحال درصورتی‌که بتوان روشی برای استفاده مجدد از این آنزیم پیدا کرد شاید بتواند با دیگر روش‌های رایج رقابت کند.

Naghdi و همکاران (۲۰۱۳)، اثر قارچ Coriolus versicolor بر پساب رنگ‌بری خمیرکاغذ را مورد بررسی قرار داده و بیان می‌کنند که شرایط بهینه برای تصفیه این نوع پساب توسط قارچ رنگین‌کمان شامل دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد، زمان ۶ روز، pH برابر ۳ و مقدار زیست‌توده ۹ گرم در لیتر می‌باشد. اما با اعمال این شرایط کاهش رنگ به میزان ۶۶ درصد و BOD، COD، TDS و TSS به‌ترتیب به میزان ۵۳، ۴۵، ۱۲ و ۵۱ درصد کاهش یافت.

با توجه به اهمیت دستیابی به روش‌های جدیدتر و کارآمدتر تصفیه پساب کارخانه‌های کاغذسازی و توسعه روش‌های دوستدار محیط‌زیست، نقش نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم و pH بر حذف آلاینده‌های پساب کارخانه بازیافت کاغذ کارتن کنگره‌ای کهنه بررسی شده است.

مواد و روش‌ها

مواد

پساب کارخانه بازیافت کاغذ OCC

در این تحقیق از پساب کارخانه کاغذسازی کاوه که با استفاده از کارتن کنگره‌ای کهنه (OCC) کاغذ قهوه‌ای تولید می‌کند، استفاده شد. ویژگی‌های پساب مورد استفاده در جدول ۱ خلاصه شده است.

نمونه پساب مرحله قبل از افزودن مواد شیمیایی واحد تصفیه پساب کارخانه کاغذ تهیه شد. برای جلوگیری از تغییر پارامترهای کیفی و کمی پساب، نمونه در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد و برای جداسازی ذرات معلق از الک ۴۰۰ مش استفاده شد.

جدول۱- ویژگی‌های اولیه پساب کارخانه بازیافت کاغذ **OCC**

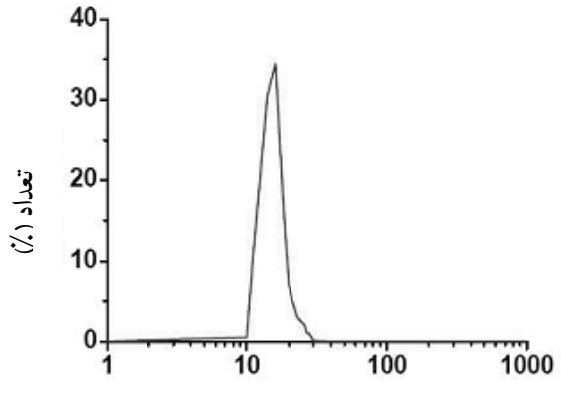
پارامتر	واحد	میزان
pH	–	۷/۳
دما	^0C	۲۴±۱
COD	mg/l	۵۳۴۰
TDS	mg/l	۳۱۰۰
TSS	mg/l	۳۵۷۵
TS	mg/l	۵۶۷۵
EC	ms/cm	۴
Turbidity	NTU	۴۸۹۸

نانو دی‌اکسید تیتانیوم کلوئیدی آمورف

از نانو دی‌اکسید تیتانیوم کلوئیدی آمورف به‌عنوان عامل لخته‌ساز پساب استفاده شد. مشخصات نانو دی‌اکسید تیتانیوم بشرح زیر می‌باشد:

کمپلکس‌های فعالی از Ti با استوکیومتری نزدیک به TiO_2 که به‌صورت محلول در آب و با غلظت ۱٪ وزنی، ۷ = pH و هدایت یونی ۲۰۰ µS/cm و بدون پایدارکننده است و این ماده دارای پایداری به مدت یکسال می‌باشد. مورفولوژی آن آمورف و اندازه ذرات آن در حدود ۱۵ نانومتر است.

نمودار توزیع ذرات تعیین شده به روش DLS بشرح نمودار ۱ می‌باشد.



شکل ۱- توزیع اندازه ذرات به روش **DLS**

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۲- روش‌های استاندارد آزمایش آب و فاضلاب

نوع آزمون	COD	TDS	TSS	E.C	کدورت
شماره دستورالعمل	۵۲۲۰	۲۵۱۰	۲۵۴۰	۲۵۱۰	۲۱۳۰

برای تنظیم pH پساب قبل از فراوری با عامل لخته‌ساز در دو سطح ۵ و ۹ از اسیدسولفوریک و هیدروکسیدسدیم استفاده شد.

روش‌ها

روش‌های آزمایش‌های کیفیت پساب

آزمایش‌های مختلف تعیین ویژگی‌های پساب طبق "دستورالعمل استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب"[1] (APHA، ۱۹۹۸) انجام شد. در جدول ۲ شماره دستورالعمل‌های مورد استفاده آمده است.

متغیرهای مورد بررسی

در این تحقیق دو متغیر مؤثر بر فراوری پساب شامل مقدار نانو TiO_2 (در سه سطح ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد) و pH (در سه سطح ۵، ۹ و pH پساب نمونه‌برداری شده) مورد بررسی قرار گرفت.

فراوری پساب

ابتدا مقدار مشخصی از نمونه پساب (۵۰۰ میلی‌لیتر) در یک بشر ریخته شد. سپس برای تنظیم pH در دو سطح ۵ و ۹، اسیدسولفوریک و هیدروکسید سدیم به آن افزوده شد. مقدار pH پساب دریافتی از کارخانه ۷/۳ بود، که از این pH نیز به‌عنوان یک سطح pH استفاده شد.

سپس نمونه با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه هم زده شد و در زمان هم زدن مقادیر مختلف از نانو دی‌اکسید تیتانیوم به بشر اضافه گردید.

پس از ۲ دقیقه هم زدن سریع، سرعت هم زدن به ۲۰ دور در دقیقه تغییر داده شد و ۲۰ دقیقه هم زدن ادامه یافت. پس از آن هم زدن متوقف شده و ته‌نشینی به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد.

سپس نمونه پساب فراوری شده برای جداسازی لخته‌ها داخل دستگاه سانتریفیوژ با سرعت چرخشی ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه قرار گرفت، در پایان دو فاز جامد و مایع جدا شده و برای انجام آزمون‌های مربوطه مورد استفاده قرار گرفتند.

تجزیه و تحلیل آماری

نتایج حاصل از اندازه‌گیری ویژگی‌های پساب فراوری شده با استفاده از آزمون فاکتوریل در قالب طرح کامل تصادفی و استفاده از نرم‌افزار SPSS تجزیه و تحلیل آماری شد؛ و در صورت معنی‌دار شدن میانگین‌ها، از آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای گروه‌بندی میانگین‌ها استفاده شده است.

نتایج

تأثیر افزودن نانو دی‌اکسید تیتانیوم در pHهای مختلف بر تغییر ویژگی‌های پساب کارخانه بازیافت کاغذ OCC مورد بررسی قرار گرفت و اثر مستقل مقدار نانو دی‌اکسید تیتانیوم و pH و اثر متقابل دو متغیر بر ویژگی پساب شامل COD، TDS، TSS، TS، کدورت و هدایت الکتریکی تعیین شد. نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل آماری در جدول ۱ و تغییرات ویژگی‌های پساب در اثر تغییر دو عامل مورد بررسی در شکل‌های ۲ تا ۶ آورده شده است. در صورت معنی‌دار شدن اثر متقابل نانو TiO_2 و pH بر ویژگی‌های مورد بررسی، گروه‌بندی دانکن میانگین‌ها در شکل‌های مرتبط نشان داده شده است.

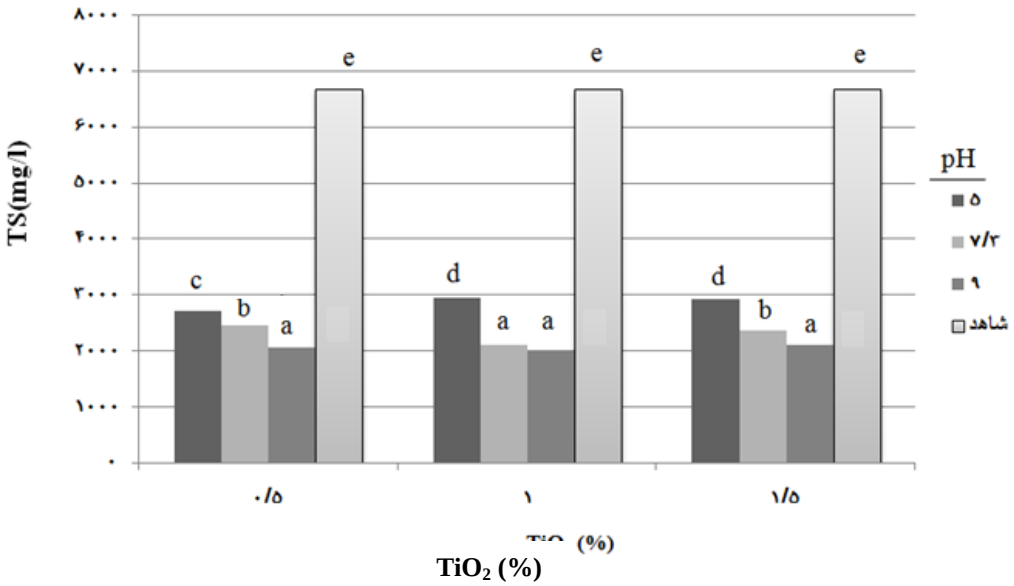
1 - Standard methods for the examination of water and waste water

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۳- تجزیه واریانس اثر مستقل و متقابل مقدار نانو دی‌اکسید تیتانیوم و **pH** بر ویژگی‌های پساب

منبع تغییرات	متغیر وابسته	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F	سطح اعتماد
TiO_2	EC	۰/۱۰۲	۲	۰/۰۵۱	۰/۰۶۸	۰/۹۳۴
	TS	۶۲۴۸۶/۰۰۰	۲	۳۱۲۴۳/۰۰۰	۳/۸۰۵	۰/۰۴۲
	TSS	۱۰۶۱۵۲/۶۶۷	۲	۵۳۰۷۶/۳۳۳	۶۹۲/۳۰۰	۰/۰۰۰
	TDS	۱۰۹۰۶۶/۶۶۷	۲	۵۴۵۳۳/۳۳۳	۶۴/۵۸۷	۰/۰۰۰
	Turbidity	۱۷۶۸۹۹/۱۸۵	۲	۸۸۴۴۹/۵۹۳	۱۳۴/۰۹۷	۰/۰۰۰
	COD	۴۵۸۰۶۶/۶۶۷	۲	۲۲۹۰۳۳/۳۳۳	۱۳/۱۷۱	۰/۰۰۰
pH	EC	۴/۹۰۵	۲	۲/۴۵۳	۳/۲۶۸	۰/۰۶۲
	TS	۳۱۴۷۱۹۸/۰۰۰	۲	۱۵۷۳۵۹۹/۰۰۰	۱۹۱/۶۴۳	۰/۰۰۰
	TSS	۴۶۶۰۶۴/۶۶۷	۲	۲۳۳۰۳۲/۳۳۳	۳۰۳۹/۵۵۲	۰/۰۰۰
	TDS	۱۳۸۳۲۶۶/۶۶۷	۲	۶۹۱۶۳۳/۳۳۳	۸۱۹/۱۴۷	۰/۰۰۰
	Turbidity	۷۹۴۲۷۳/۸۵۲	۲	۳۹۷۱۳۶/۹۲۶	۶۰۲/۰۹۴	۰/۰۰۰
	COD	۴۴۸۴۰۶۶/۶۶۷	۲	۲۲۴۲۰۳۳/۳۳۳	۱۲۸/۹۳۵	۰/۰۰۰
pH ❊ TiO_2	EC	۰/۰۸۷	۴	۰/۰۲۲	۰/۰۲۹	۰/۹۹۸
	TS	۲۵۸۳۵۲/۰۰۰	۴	۶۴۵۸۸/۰۰۰	۷/۸۶۶	۰/۰۰۱
	TSS	۳۹۱۶۸۵/۳۳۳	۴	۹۷۹۲۱/۳۳۳	۱۲۷۷/۲۳۵	۰/۰۰۰
	TDS	۳۲۵۳۳/۳۳۳	۴	۸۱۳۳/۳۳۳	۹/۶۳۳	۰/۰۰۰
	Turbidity	۵۹۰۸۰۷/۷۰۴	۴	۱۴۷۷۰۱/۹۲۶	۲۲۳/۹۲۹	۰/۰۰۰
	COD	۱۰۸۸۷۳۳/۳۳۳	۴	۲۷۲۱۸۳/۳۳۳	۱۵/۶۵۳	۰/۰۰۰



شکل ۲- اثر متقابل مقدار TiO_2 و **pH** بر کل مواد جامد **(TS)**

www.SID.ir

Archive of SID

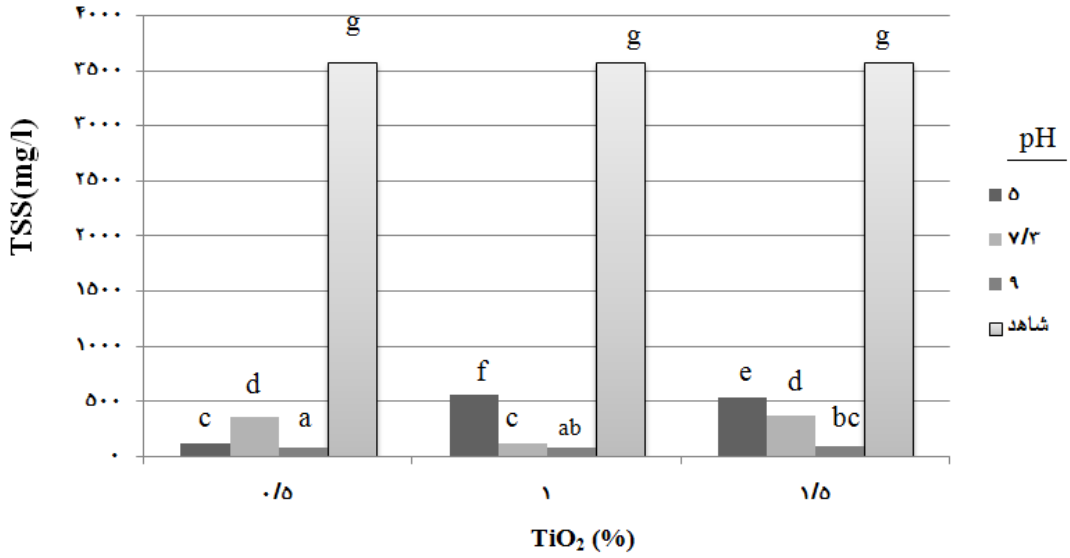
تأثیر مقدار نانو دی‌اکسید تیتانیوم بر TS در سطح اعتماد آماری ۹۵٪ و تأثیر آن بر TSS، TDS، کدورت و COD در سطح اعتماد آماری ۹۹٪ معنی‌دار شده است. تأثیر تغییر pH پساب بر تمام ویژگی‌های مورد بررسی بجز EC در سطح اعتماد آماری ۹۹٪ معنی‌دار شده است. تأثیر متقابل دو عامل مورد بررسی بر روی TS، TSS، TDS، COD و کدورت در سطح اعتماد آماری ۹۹٪ معنی‌دار شده و تأثیر آن بر EC معنی‌دار نشده است.

در شکل ۲، اثر متقابل مقدار TiO_2 و pH بر کل مواد جامد (TS) نشان داده شده است، که میانگین کل مواد جامد در ۴ گروه قرار گرفته و گروه ۵ مربوط به مقدار نمونه شاهد می‌باشد. در تمام گروه‌ها کاهش نسبتاً مناسبی در TS وجود دارد. البته بیشترین میانگین حذف مربوط به سطح ۱٪ =Tio_2 و pH=۹ یعنی ۷۰/۳۸٪ و کمترین مقدار حذف آن مربوط به TiO_2=۱٪ و pH=۵ یعنی ۵۵/۷۳٪ می‌باشد.

در شکل ۳، اثر متقابل مقدار TiO_2 و pH بر کل مواد جامد معلق (TSS) نشان داده شده است که میانگین‌ها در ۶ گروه قرار گرفته و گروه ۷ مربوط به مقدار نمونه شاهد است. در تمام گروه‌ها تأثیر عوامل مورد بررسی قابل توجه بوده و در سطح ۱ و ۱/۵٪ TiO_2 با افزایش میزان pH، مقدار TSS کاهش یافته است. اما سطح مصرف ۰/۵٪ TiO_2 و pH برابر ۷/۳ نیز کاهش نسبت به مقدار شاهد مشاهده می‌گردد. بیشترین حذف TSS مربوط به سطح TiO_2=۰/۵٪ و pH=۹ یعنی ۹۸/۰۴٪ و کمترین حذف مربوط به سطح TiO_2=۱٪ و pH=۵ یعنی ۸۴/۴۷٪ می‌باشد.

در شکل ۴، اثر متقابل مقدار TiO_2 و pH بر کل مواد جامد محلول (TDS) نشان داده شده است. میانگین‌های این اثر در ۳ گروه قرار گرفته و گروه ۴ مربوط به مقدار نمونه شاهد می‌باشد. در تمام گروه‌ها کاهش کمی در میزان TDS ایجاد شده و با افزایش میزان pH، مقدار TDS کاهش یافته و بیشترین مقدار حذف TDS مربوط به سطح TiO_2=۱٪ و pH=۹ یعنی ۳۸٪ و کمترین مقدار آن مربوط به سطح TiO_2=۰/۵٪ و pH=۵ یعنی ۱۶/۱۳٪ می‌باشد.

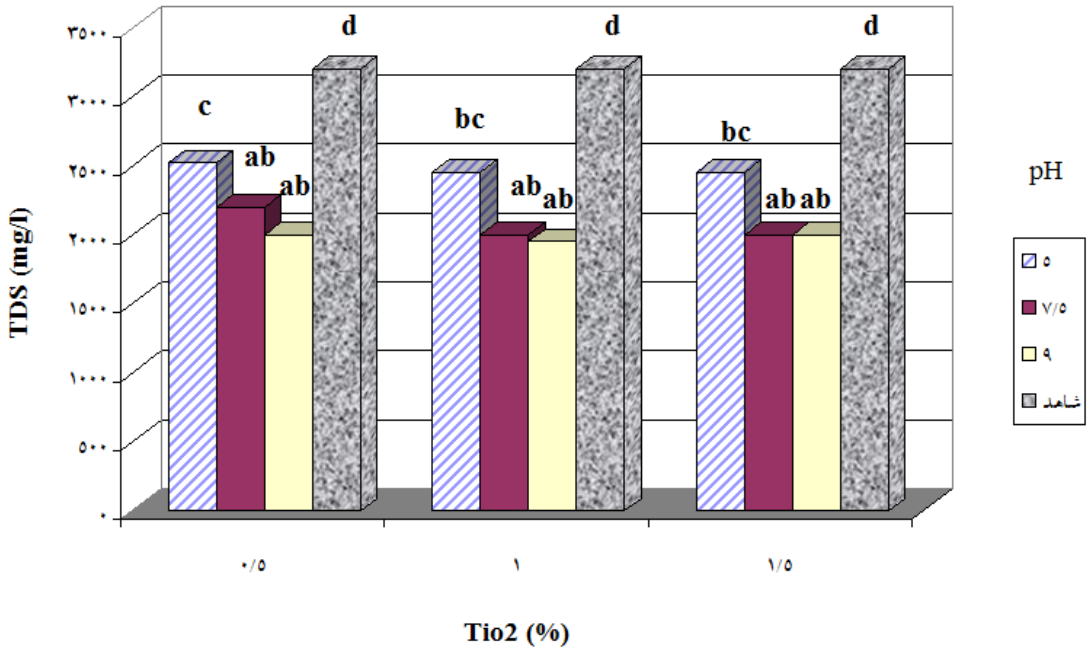
اثر متقابل مقدار TiO_2 و pH بر حذف کدورت در شکل ۵ نشان داده شده است. میانگین‌ها در ۵ گروه قرار گرفته و گروه ۶ مربوط به مقدار نمونه شاهد می‌باشد. در تمام گروه‌ها کاهش چشمگیری در حذف کدورت مشاهده می‌گردد و با افزایش میزان pH، مقدار کدورت کاهش یافته است. اما در سطح ۰/۵٪ TiO_2 و pH برابر ۷/۳ این کاهش قابل ملاحظه نیست، ولی در مقایسه با نمونه شاهد کاهش داشته است. بیشترین مقدار حذف کدورت مربوط به سطح TiO_2=۱٪ و pH=۹ یعنی ۹۷/۷۰٪ و کمترین مقدار مربوط به سطح TiO_2=۱٪ و pH=۵ یعنی ۸۵/۰۳٪ می‌باشد.



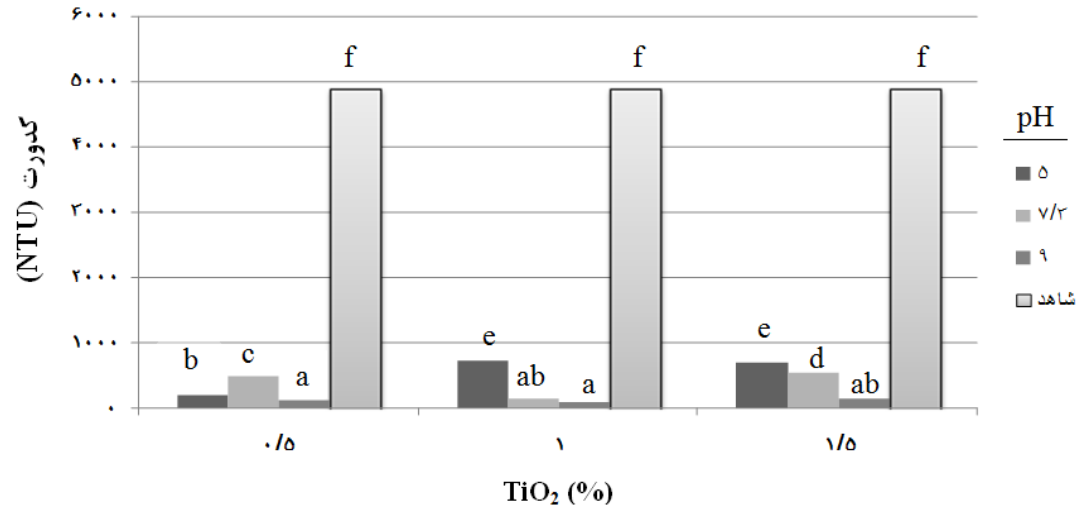
شکل ۳- اثر متقابل مقدار TiO_2 و pH بر کل مواد جامد معلق (TSS)

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۴- اثر متقابل درصد TiO_2 و **pH** بر کل مواد جامد محلول(**TDS**)

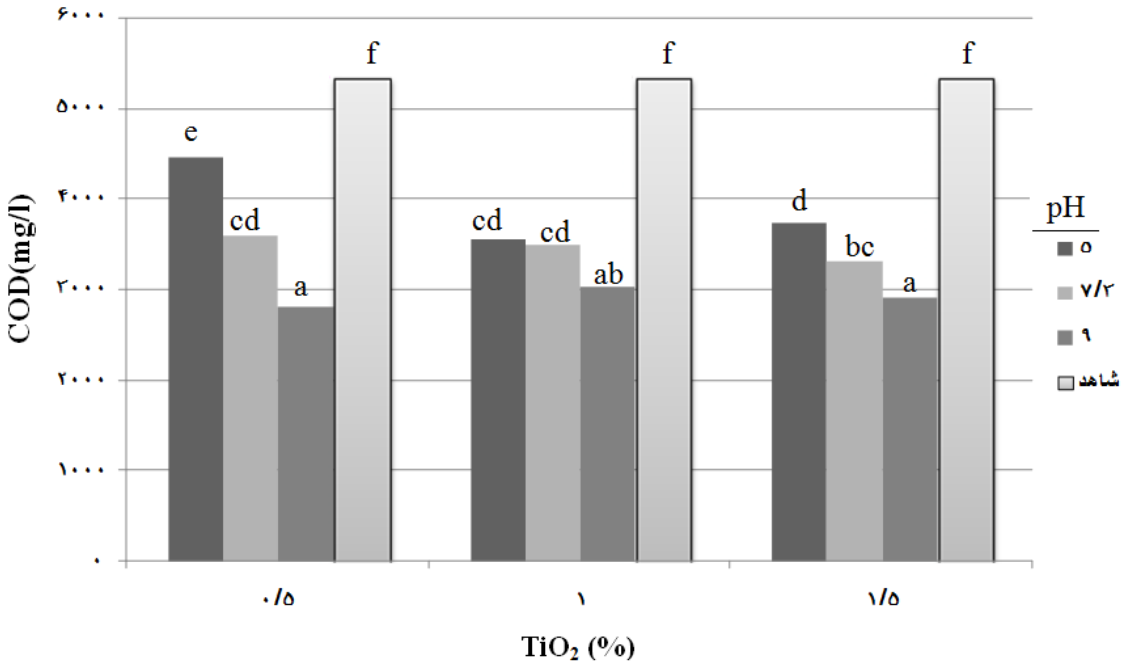


شکل ۵- اثر متقابل مقدار TiO_2 و **pH** بر حذف کدورت

اثر متقابل مقدار TiO_2 و pH بر اکسیژن خواهی شیمیایی در شکل ۶ نشان داده شده است و میانگین‌ها در ۵ گروه قرار گرفته و گروه ۶ مربوط به مقدار نمونه شاهد می‌باشد. در تمام گروه‌ها کاهش نسبی در میزان COD مشاهده می‌گردد و با افزایش میزان pH، مقدار COD به میزان بیشتری کاهش یافته است. بیشترین مقدار کاهش مربوط به سطح TiO_2=٪۰/۵ و pH=۹ یعنی ٪۴۷/۵۶ و کمترین مربوط به سطح TiO_2٪۰/۵ و pH=۵ یعنی ٪۱۶/۶۶ می‌باشد.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۶- اثر متقابل درصد TiO_2 – pH بر اکسیژن خواهی شیمیایی

بحث

تأثیر مقدار نانو دی‌اکسید تیتانیوم بر TS در سطح اعتماد آماری ۹۵٪ و تأثیر آن بر TSS، COD، TDS و کدورت در سطح آماری ۹۹٪ معنی‌دار شده است. تأثیر تغییر pH پساب بر تمام ویژگی‌های مورد بررسی بجز EC در سطح اعتماد آماری ۹۹٪ معنی‌دار شده است. همچنین تأثیر متقابل دو عامل مورد بررسی بر روی TS، TSS، COD، TDS و کدورت در سطح آماری ۹۹٪ معنی‌دار شده و تأثیر آن بر E.C معنی‌دار نشده است.

با توجه به اثر متقابل دو متغیر مورد بررسی بر TSS، بهترین حالت در مقدار ۰/۵ درصد تیتانیوم و pH برابر ۹ تعیین شده است که نسبت به نمونه شاهد با مقدار TSS برابر ۳۵۷۵ میلی‌گرم بر لیتر، ۹۸/۰۴٪ کاهش یافته است. بنابراین نانو دی‌اکسید تیتانیوم در pH قلیایی بهترین تأثیر را داشته و در این شرایط می‌توان تا حد قابل توجهی کل مواد جامد معلق را جدا کرد. با کاهش میزان pH تا حالت اسیدی، مقدار این پارامتر در تمام مقادیر نانو دی‌اکسید تیتانیوم افزایش یافته است.

بهترین حالت TDS، در مقدار ۱٪ تیتانیوم و pH برابر ۹ تعیین شده است که نسبت به نمونه شاهد با مقدار TDS برابر ۳۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۳۸/۷۱٪ کاهش یافته است.

زیادترین کاهش TS، در مقدار ۱٪ تیتانیوم و pH برابر ۹ مشاهده گردید که نسبت به نمونه شاهد با مقدار TS برابر ۶۶۷۵ میلی‌گرم بر لیتر، ۷۰/۳۸٪ بوده است. از آنجایی‌که مقدار TS شامل مجموع TDS و TSS پساب است، بنابراین بیشترین اثرگذاری در این پارامتر ناشی از کاهش TSS می‌باشد.

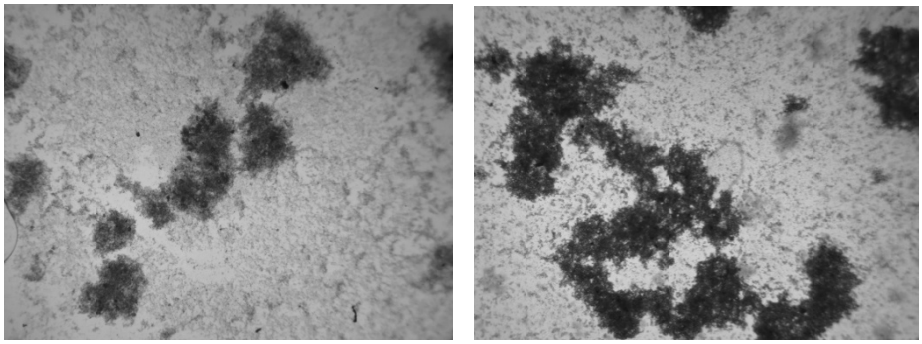
یکی از مزایای لخته‌سازی بر پایه نانو دی‌اکسید تیتانیوم، زمان کوتاه این عملیات است که نسبت به روش‌های بیولوژیکی که به زمان طولانی‌تر حدود چند روز نیاز دارد، حائز اهمیت می‌باشد. به‌طوری‌که در اثر افزودن نانو دی‌اکسید تیتانیوم، بعد از یک اختلاط سریع، لخته‌ها تشکیل می‌شوند. همچنین بهره‌گیری از pH اسیدی مشکلاتی ازجمله خوردگی تجهیزات را در پی دارد که در این بررسی نتایج بهتری در pH معادل ۹ مشاهده گردید.

شکل ۷ نمونه پساب قبل از لخته‌سازی را نشان می‌دهد که عاری از لخته است. ولی زمانی که نانو دی‌اکسید تیتانیوم به پساب افزوده می‌شود، با ایجاد شرایط لخته‌سازی توسط این ماده، لخته‌ها تشکیل شده و به تناسب شرایط، لخته‌هایی در اندازه‌های مختلف ایجاد می‌شوند (شکل ۸، ۹ و ۱۰).

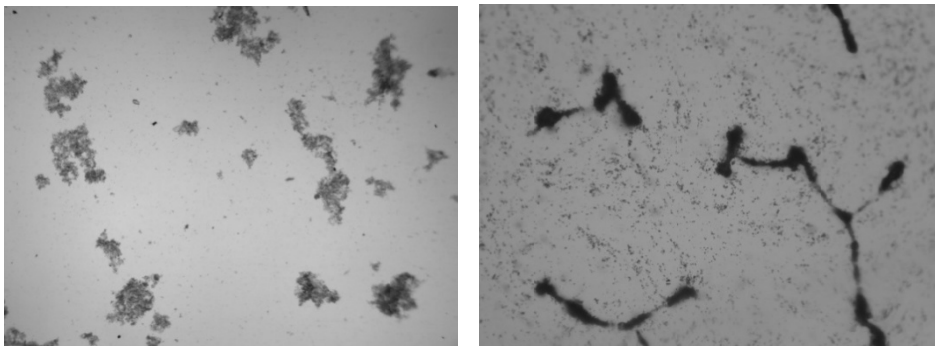
www.SID.ir

Archive of SID

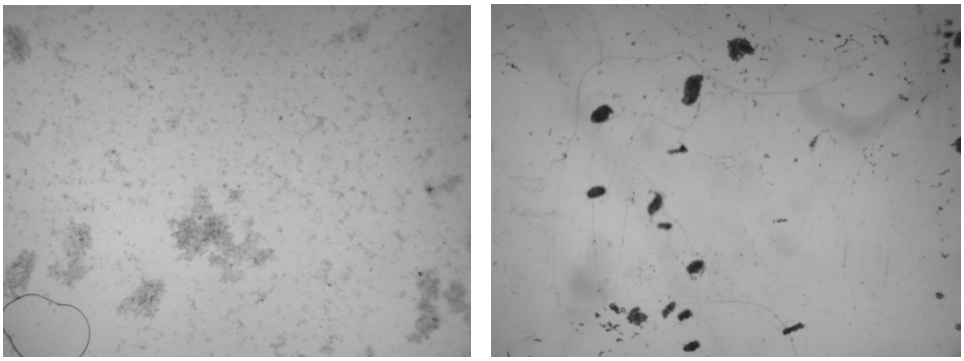
شکل ۷- تصویری از پساب قبل از لخته‌سازی (بزرگنمایی ۲۰ ×)



شکل ۸- تصویری از لخته‌های ایجاد شده با اعمال شرایط متفاوت؛ راست: TiO_2 =۰/۵ و pH= ۹. چپ: TiO_2=۱ و pH=۹ (×۲۰)



شکل۹- تصویری از لخته‌های ایجاد شده با اعمال شرایط متفاوت؛ راست: TiO_2= ۰/۵ و pH=۷/۳. چپ: TiO_2=۱ و pH=۷/۳ (×۲۰)



شکل۱۰- تصویری از لخته‌های ایجاد شده با اعمال شرایط متفاوت؛ راست: TiO_2=۰/۵ و pH=۵. چپ: TiO_2=۱ و pH=۵ (×۲۰)

www.SID.ir

Archive of SID

همان‌طور که از تصاویر شکل‌های ۷ تا ۱۰ مشخص می‌گردد، با قلیایی شدن محیط، اندازه لخته‌ها بزرگ‌تر و تعداد لخته‌ها زیادتر شده است؛ بنابراین در pHهای بالا به‌ویژه برابر ۹، کاهش قابل ملاحظه‌ای در میزان TSS، TDS و TS ایجاد می‌شود، به‌تبع آن میزان کدورت و COD هم از طریق صافی کردن یا سانتریفیوژ کاهش می‌یابد.

بیشترین کاهش کدورت، با استفاده از ۱٪ نانو دی‌اکسید تیتانیوم و pH برابر ۹ بوجود آمده که نسبت به نمونه شاهد (مقدار NTU ۴۸۹۸) ۹۷/۷۱٪ کاهش یافته است. این پدیده از طریق جدا شدن لخته‌ها از سیستم انجام شده و شدت کاهش کدورت به اندازه و تا حدی به شکل لخته ایجاد شده مرتبط است. بنابراین هرچه میزان پل زدن به‌صورت شاخه‌ای باشد لخته راحت‌تر در صافی گیر می‌کند.

در حالت استفاده از ۰/۵ درصد تیتانیوم و pH برابر ۹ بیشترین افت COD مشاهده شده است که نسبت به نمونه شاهد (مقدار ۵۳۴۰ میلی‌گرم بر لیتر) ۴۷/۵۶٪ کاهش یافته است. در صورت استفاده از تیتانیوم، حالت اسیدی اثرگذار است و مقادیر مربوط به این پارامتر افزایش می‌یابد.

Birjandi و همکاران (۱۳۹۰)، کاربرد روش انعقاد شیمیایی در تصفیه پساب کارخانه بازیافت مقوای کنگره‌ای کهنه به‌وسیله آلوم و پلی آکریلامید را بررسی کرده‌اند. نتایج نشان داد که آلوم و پلی آلومینیوم‌کلراید (PAC) به‌عنوان منعقدکننده در محدوده pH بین ۵ تا ۷ عملکرد بهتری را نشان می‌دهند. شرایط بهینه برای حذف کدورت و COD، با pH برابر ۷، غلظت آلوم ۱۱۰۰ و ۷۸۵ میلی‌گرم در لیتر و غلظت PAC ۱۵۵۰ و ۱۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر، قابل دستیابی است.

Ahmad (۲۰۰۸) به بهبود دلمه‌سازی آلوم و PAC به‌وسیله پلی آکریل آمید در تصفیه پساب کارخانه خمیرکاغذ و کاغذسازی پرداخته و تأثیر میزان pH را در تصفیه چنین بیان می‌کند: " pH قلیایی یعنی ۷/۵ تا ۱۰، میزان حذف COD کاهش قابل ملاحظه‌ای دارد، به گونه‌ای که این میزان از ۸۲ درصد به ۶۷ درصد کاهش می‌یابد".

Chen و همکاران (۲۰۱۱) معتقدند که گروه‌های سطحی هیدروکسیل نانو دی‌اکسید تیتانیوم که به اتم‌های Ti با ۴ بار مثبت تفکیک می‌شود (Ti^{4+} _ OH)، به‌عنوان عامل اصلی لخته‌سازی، از طریق پیوند هیدروژنی با DCS موجب لخته‌سازی و جداسازی آنها می‌شوند. گروه‌های تشکیل‌دهنده پیوند هیدروژنی با نانوذرات تیتانیوم ممکن است گروه‌های هیدروکسیل، آلدهید، کربوکسیل، اتر یا کربونیل باشند. گروه‌های عاملی و آلکیل‌ها در مولکول‌های DCS بر کارایی جداسازی به روش لخته‌سازی تأثیرگذار هستند. در مولکول‌های DCS قطبیت زیاد گروه‌های عاملی و تعداد زیاد این گروه‌ها، که برای تشکیل پیوند هیدروژنی بسیار مطلوب هستند، ازجمله مواردی هستند که در کارایی جداسازی مؤثرند. از سوی دیگر، زنجیره بلند آلکیل، گروه‌های عاملی را پوشش می‌دهد و مانع تشکیل پیوند هیدروژنی می‌شود که درنتیجه سبب کاهش کارایی جداسازی می‌شود.

نتیجه‌گیری

شرایط بهینه pH برابر ۹ و مقدار نانو دی‌اکسید تیتانیوم در دو سطح ۰/۵ و ۱ درصد می‌باشد. بنابراین در کارخانه با توجه به راهبرد مربوطه یکی از این دو سطح قابل استفاده می‌باشد، یعنی اگر هدف هزینه کمتر مواد شیمیایی است، سطح ۰/۵٪ مناسب است و اگر افت بیشتر پارامترهای TS و کدورت مطرح است، سطح ۱٪ مناسب است. در pH قلیایی خورندگی دستگاه‌ها کمتر و نیز مقدار بهینه نانو دی‌اکسید تیتانیوم نیز کمتر است که از این جهت می‌تواند برای مقیاس بزرگ و صنعتی صرفه اقتصادی داشته باشد و می‌تواند سیستم تصفیه پساب، به‌عنوان پیش تیماردهی استفاده شود. همچنین در سیستم پلی‌الکترولیت بر پایه ترکیب دوتایی، به‌دلیل وجود دو ماده و شرایط خاص، سیستم پیچیده می‌شود. بنابراین نانو دی‌اکسید تیتانیوم با قابلیت پیش تیمار می‌تواند عملکرد بهتری داشته باشد.

www.SID.ir

Archive of SID

منابع مورد استفاده

-Ahmad, A.L., Wong, S. S., Teng, T. T., and Zuhairi, A., (2008), Improvement of alum and PAC coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater. J. Chemical Engineering, 137(3), 510-517.
-Ambatkar, M., Mukundan, U., (2012), enzymatic treatment of wastewater containing dyestuffs using different delivery systems, Sci. Revs. Chem. Commun: 2(1), 31-40.
-APHA, AWWA, (1998), Standard methods for the examination of water and waste water, 20th Ed., American Public Health Association(APHA), American Water Works Association, Water Environmental Federation, Washington, DC.
-Birjandi, N., Yonsei, H., Bahramifar, N. and Hadoaeifar, M., 1390 Application of chemical coagulants in the wastewater treatment plant, paper recycling, water and wastewater Magazine, No. 4, Page: 56-62.
-Chen X., Shen W., Kou S. and Liu H., (2011), GC-MS study of the removal of dissolved and colloidal substances in recycled papermaking by flocculation with nano-size TiO_2 colloids, BioResources 6(3), 3300-3312.
-Chen, X., Shen, W., Liu. H.B., and Kou, S., (2009), Study on removal DCS in deinked pulp by dual component system retention aids containing nanosized TiO_2 colloid, Appita J. 62(5), 345-350.
-Dan B., Elena B., (2008), effects of coagulants on the dcs accumulation in process water of papermaking, Environmental Engineering and Management Journal, Vol.7, No.3, 269-276.
-Huining X., Norlito C., (2004), Cationic-modified cyclodextrin nanosphere/anionic polymer as flocculation/sorption systems, Journal of Colloid and Interface Science, 283, 406–413.
-Naghdi, R., Karimi, A.N., Jahan Latibari, A., Hamzeh, Y., Mirshokraie, S.A. and Nadali, E., (2013), biological removal of chloro-organic compound from bagasse soda pulp bleaching effluent by coriolus versicolor, Global NEST J. vol. 15,(1); 29-36.
-Shrary, M., 1388, Effect of biodegradation fungus Phanerochaete chrysosporium in the preparation stage of processing waste bagasse, M.Sc., thesis, Tehran University.
-Wearing J.T., Barbe, M.C., and Ouchi, M.D., (1985), The effect of white-water contamination on newspaper properties, J. Pulp paper Sci. , 11(4),J113-121.
-Young L., Hak L. and Hye Jung Youn, (2005), Adsorption analysis of cationic Guar Gum on fiber in closed papermaking systems, TAPPI JOURNAL,4(10),15-18.

www.SID.ir

Archive of SID

Effect of nano TiO2 on properties of old corrugated paper recycling waste water

S. Amiri[1], A. Jahan Latibari[*2] and S.J. Sepidehdam[3]

1- M.Sc., Wood and Paper Science and Technology, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran
2*-Corresponding author, Professor, Wood and Paper Science and Technology, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran, Email:latibari.aj@gmail.com
3- Associate Professor, Wood and Paper Science and Technology, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran

Received: July, 2013 Accepted: Nov., 2014

Abstract:

Old corrugated container (OCC) recycling generates large volume of effluent which is heavily loaded with pollutants. Its treatment is very difficult and complicated due to the presence of various pollutants and certain chemical with complicated structure. In this study, the treatment of OCC recycling effluent was investigated using nano TiO_2 and the treated effluent parameters such as COD, TDS, TSS, TS, EC and turbidity were measured. Nano TiO_2 was applied at 0.5%, 1%, 1.5% of the effluent volume and the pH was adjusted at either 5, 9 or 7.3 (as received from mill). The results showed that the nano TiO_2 and pH are effective on all of the parameters and the effect was statistically significant at 99%, but the effect of variables on EC was not statistically significant. The effect of pH on all of parameter was statistically significant at 99% expect on EC. Optimum condition was pH of 9 and the 0.5% and 1%. nano TiO_2 dosage. At this treatment condition, COD, TDS, TSS, TS and turbidity were reduced by 47.5, 38.7, 98, 70.4, and 97.7 % respectively.

Keyword: Effluent, old corrugators container, nano TiO_2, pH, COD, TSS, TS, TDS, EC, turbidity.

www.SID.ir