

مقایسه کارایی دو جاذب کربن فعال و پودر چوب راش اصلاح شده با مس در حذف یون سولفید از مایع پخت سیاه خمیر کاغذ سازی کرافت

معصومه ملایی^۱، مظاهر معین‌الدینی^{۲*}، نعمت‌اله خراسانی^۳، محمد آزاد فلاح^۴ و امیرهومن حمصی^۵

۱- دانشجوی گروه تخصصی آلودگی محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات، تهران، ایران

۲* - نویسنده مسئول، استادیار، گروه تخصصی محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران، پست الکترونیک: Moeinaddini@ut.ac.ir

۳- استادیار، گروه تخصصی محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۴- استادیار، گروه تخصصی صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۵- استادیار، گروه تخصصی علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: آبان ۱۳۹۹

تاریخ دریافت: خرداد ۱۳۹۹

چکیده

یون سولفید S^{2-} نشأت گرفته از Na_2S باقی مانده در مایع پخت سیاه منشأ تولید گاز H_2S در چرخه بازیابی مایع پخت سیاه در صنعت خمیر کاغذ سازی کرافت است. در این پژوهش سعی شد با حذف یون مذکور از این مایع با استفاده از جاذب‌های تهیه شده (Cu-PAC و Cu-BWP100) از تولید H_2S جلوگیری شود. جاذب‌ها از غوطه‌ور نمودن کربن فعال پودری (PAC) و پودر چوب راش با مس با ۱۰۰ (BWP100) در محلول $0.1M$ $CuCl_2$ تولید شدند. ویژگی‌های جاذب‌ها در قبل و بعد از بارگذاری یون مس به وسیله آنالیزهای FTIR و BET و SEM- FEI تعیین شد. در نهایت کارایی این جاذب‌ها در حذف یون S^{2-} از مایع پخت سیاه با سه سطح سولفیدیت (۱۸٪، ۲۰٪ و ۲۲٪) بررسی گردید. نتایج حاصل از آنالیزهای FTIR و BET و SEM- FEI نشان دادند که یون Cu^{2+} بدون آنکه هیچ‌گونه تغییری در ساختار جاذب‌ها به وجود آورد، بر روی سطوح مواد آلی اولیه قرار گرفته‌اند. داده‌های آزمایشی مربوط به جاذب Cu-PAC نشان دادند که مطابقت بیشتری با معادله فرندلیچ و تبعیت بیشتری با معادله شبه درجه دوم داشت، در حالی که در مورد جاذب Cu-BWP100 این تطابق با معادله لانگمویر و تبعیت از معادله شبه درجه اول بود. جاذب Cu-PAC قابلیت حذف ۷۹/۹۳٪ و Cu-BWP100 ۶۰/۰۳٪ از یون S^{2-} را از مایع پخت سیاه دارد. جاذب Cu-PAC با داشتن سطح ویژه بیشتر توانایی بالاتری در حذف یون S^{2-} از مایع پخت سیاه نسبت به جاذب Cu-BWP100 دارد. در کل جاذب‌های نام برده شده با حذف یون S^{2-} توانایی بالایی در کاهش تولید H_2S دارند.

واژه‌های کلیدی: خمیر و کاغذ کرافت، مایع پخت سیاه، S^{2-} ، جاذب‌های تهیه شده، H_2S

مقدمه

کارگران و جوامع اطراف این کارخانه‌ها مشکلات عدیده‌ای را به وجود می‌آورد. این ترکیبات بد بو و فرار با نام گوگرد کاهش یافته کل (TRS^1) شناخته می‌شوند که شامل چهار ماده

مشکل عمده محیط‌زیستی صنایع خمیر کاغذ سازی به روش کرافت، بوی بد متصاعد شده از این صنایع است که برای

1 - Total reduce sulfur

اکسیداسیون مایع پخت سیاه با اکسایش یون سولفید آزاد (S^{2-}) در مایع پخت سیاه، از تولید گاز H_2S جلوگیری می‌شود (Bajpai, 2014). اما این روش به دلیل داشتن تجهیزات مخصوص هزینه زیادی را با خود به همراه دارد. بنابراین تلاش برای پیدا کردن یک روش جایگزین ادامه پیدا کرد تا اینکه روش حذف یون سولفید از محلول‌های آبی به کمک جاذب‌ها توسط بسیاری از محققان مطرح شد. به طوری که با حذف یون S^{2-} موجود در مایع پخت سیاه نیز می‌توان از تولید مواد و ترکیبات گوگرددار جانبی مثل H_2S جلوگیری کرد (Liang 2008, Azimvand *et al.*, 2016, Kumar *et al.*,) (2020).

جاذب کربن فعال از عمده مواد مورد استفاده در حذف ترکیبات گوگرددار از پساب صنایع مختلف است. این ماده با وجود داشتن ساختار متخلخل، سطح ویژه بالا و وجود گروه‌های عاملی متنوع به صورت رایج به‌عنوان جاذب در حذف آلاینده‌های مختلف به‌ویژه ترکیبات گوگرددار استفاده می‌شود (Chen *et al.*, 2016, Li *et al.*, 2017). مطالعات مختلف ثابت کرده‌اند با اصلاح ساختار کربن فعال می‌توان کارایی این جاذب‌ها را در جذب یک یون خاص افزایش داد. یکی از این روش‌های اصلاحی، افزودن یون‌های فلزی به ساختار جاذب‌ها از جمله کربن فعال است. در این روش یون فلزی به‌عنوان عامل الکترون گیرنده باعث افزایش ویژگی انتخاب‌پذیری جاذب شده و با اکسایش ترکیبات الکترون‌گاتیو باعث جذب و حذف آنها از محیط می‌شود (Jung *et al.*, 2015). در حقیقت با گرفتن الکترون از مواد آلاینده، باعث اکسایش این ترکیبات خواهد شد. جاذب‌های چارچوب آلی فلزی (MOF) از عمده جاذب‌های نوین هستند که با این رویکرد وارد تحقیقات مختلف شده‌اند (Ahmed *et al.*, 2015). مبنای عملکرد این جاذب‌ها در حذف یون سولفید در واقع تبادل الکترون و برقراری پیوند π با این مواد است (Khan *et al.*, 2017). اما آنچه که باعث محدودیت استفاده از این مواد در صنایع مختلف شده‌است، هزینه بالای تهیه آنهاست.

متیل مرکپتان (CH_3SH)، دی متیل سولفید (CH_3SCH_3)، دی متیل دی سولفید (CH_3SSCH_3) و سولفید هیدروژن (H_2S) هستند (Holik 2006, Bajpai 2014, Adegoke *et al.*,) (2015, Ahmed *et al.*, 2015). در صنعت خمیرکاغذسازی کرافت، این ترکیبات در طول فرایند تولید خمیرکاغذ در درون دیگ پخت و در مراحل بعدی یعنی در طول چرخه بازیابی مایع پخت سیاه تولید می‌شود. یون سولفید (S^{2-}) نشأت گرفته از Na_2S موجود در مایع پخت سفید (اولیه) و در مایع پخت سیاه عامل اصلی تولید این ترکیبات است. در واقع متیل مرکپتان، دی‌متیل سولفید و دی‌متیل‌دی‌سولفید در هنگام فرایند پخت خمیر از واکنش بین یون‌های سولفید (S^{2-}) یا هیدروسولفید (HS^-) با لیگنین چوب، در درون دیگ پخت تشکیل می‌شود. اما هیدروژن سولفید (H_2S) در چرخه بازیابی مایع پخت سیاه تولید می‌گردد (Laplante *et al.*, 1996).

البته از اهمیت چرخه بازیابی مایع پخت سیاه و نقشی که برای اقتصاد کارخانه در جهت تأمین و بازیابی انرژی و مواد شیمیایی اولیه دارد، نمی‌توان چشم‌پوشی کرد (Porter *et al.*,) (2009, Ahmed *et al.*, 2015). در حالی که وجود همین چرخه و واکنش‌هایی که در آن انجام می‌شود منجر به تولید حجم زیادی از گاز H_2S می‌شود که پیامدهای انسانی و محیط‌زیستی را برای این صنایع به وجود می‌آورد. بنابراین جلوگیری از انتشار این گاز از دغدغه‌های این صنایع محسوب شده است (Hagga *et al.*, 2006).

آنچه که واضح است حذف یک گاز از ترکیب گازهای خروجی از کارخانه علاوه بر هزینه‌بر بودن بسیار مشکل است و نیاز به تجهیزات پیشرفته دارد. از سویی تعریف حد آستانه بو قابل تحمل برای یک گاز در ترکیب گازهای خروجی از یک کارخانه بسیار مشکل است. به دلیل این مسائل رویکردی مبنی بر جلوگیری از تولید H_2S در مسیر چرخه بازیابی مایع پخت سیاه ایجاد شده است (Bajpai, 2018). بر این اساس روش‌هایی مثل اکسیداسیون مایع پخت سیاه و روش جذب پیشنهاد شد (Brown *et al.*, 2011, Bajpai, 2014). در

(Brown et al., 2011).

$$M_1V_1=M_2V_2 \quad \text{رابطه ۱}$$

M_1 = جرم اولیه Na_2S ، V_1 = حجم اولیه محلول (محلول ۱۰۰۰ mg/l از Na_2S)

M_2 = جرم ثانویه Na_2S ، V_2 = حجم ثانویه محلول (محلول ۱۰۰ mg/l از Na_2S)

ساخت جاذب‌ها: برای تهیه جاذب‌ها ۰/۱ g از کربن فعال پودری (چگالی 150 kg/m^3 ، وزن مولی $12/01 \text{ g/mol}$) در مقادیر مختلف (۰/۵، ۰/۲۵، ۰/۱۷۵، ۰/۱۲۵، ۰/۱۷۵، ۰/۱۷۵، ۰/۲۵، ۰/۲۷۵ و ۰/۳) از محلول $0/1 \text{ M}$ CuCl_2 در داخل ظروف شیشه‌ای ریخته‌شد؛ این مجموعه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا به مدت ۳۰ دقیقه با دور سریع هم بخورد. سپس به همان مقدار، محلول $0/1 \text{ M}$ از Na_2SO_3 در داخل ظروف شیشه‌ای به صورت قطره‌قطره اضافه شد. بعد از اینکه این مخلوط‌ها به مدت ۲۰ دقیقه دیگر مخلوط شود، ماده جاذب از محلول‌ها توسط کاغذ صافی جدا شده و جاذب باقی‌مانده با مخلوطی از ۱۰ ml اسید سولفور و $0/025 \text{ M}$ به همراه ۲ ml از محلول $0/2 \text{ M}$ HCl شسته شد. در نهایت ماده جاذب نهایی در آون به مدت ۵ ساعت در دمای 100°C قرار گرفت و خشک شد. همین کار برای پودر چوب مش نیز ۱۰۰ انجام شد (Khan et al., 2013).

تعیین مقدار بهینه محلول $0/1 \text{ M}$ CuCl_2 برای جاذب‌ها در این مرحله از تحقیق باید مقدار بهینه محلول کلرید مس بکاررفته در ساخت جاذب‌ها، شناسایی شود. تا بتوان از جاذب بهینه در مراحل دیگر تحقیق استفاده کرد. برای این منظور ۰/۱ گرم از هریک از جاذب‌های ساخته شده در ۱۰۰ ml از محلول شاهد ۱۰۰ mg/l از Na_2S ریخته شد و به مدت ۱ h در دمای آزمایشگاه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس مقدار S^{2-} باقی‌مانده به روش زیر اندازه‌گیری شد. آن جاذبی به‌عنوان جاذب بهینه در نظر

بنابراین استفاده از مواد جایگزین روند مطالعات را به سمت تهیه جاذب از مواد لیگنوسلولزی و ضایعات کشاورزی سوق داد. مواد لیگنوسلولزی با داشتن گروه‌های عاملی متنوع، از قابلیت بالایی در حذف آلاینده‌ها برخوردارند. این مواد می‌توانند با روش‌های اصلاحی از جمله روش اصلاح با یون‌های فلزی مختلف از کارایی بالایی در حذف مواد الکترون‌گاتیو برخوردار باشند (Adegoke et al., 2015).

یون‌های فلزی با افزایش ویژگی انتخاب‌پذیری به جاذب‌ها در شناسایی و حذف یک ماده خاص از محیط، باعث افزایش کارایی جاذب‌ها می‌شود. یون‌های Mn ، Fe ، Cu و Zn از جمله فلزات مورد استفاده در اصلاح ساختار جاذب‌ها هستند (Khan et al., 2013). اما از این میان یون‌های فلزی $\text{Cu} \text{ II}$ ، I ، نتایج بهتری را در حذف یون‌های سولفید از محیط‌های مایع از خود نشان داده‌اند. علت آن را به تشکیل پیوندهای CuS بین جاذب و یون سولفید نسبت داده‌اند (De Falco et al., 2018). هدف از این تحقیق امکان‌سنجی و مقایسه عملکرد دو جاذب کربن فعال و پودر چوب راش، قبل و بعد از بارگذاری یون مس، در حذف یون سولفید (S^{2-}) از مایع پخت سیاه صنعت خمیرکاغذسازی کرافت به‌منظور جلوگیری از تولید گاز H_2S در چرخه بازیابی است.

مواد و روش‌ها

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق از محصولات کارخانه مرک آلمان تهیه شد. پودر چوب راش مورد استفاده در ساخت جاذب از کارگاه تولیدی مبل در تهران و چوب افرا مورد استفاده در تهیه خمیرکاغذ از جنگل‌های شمال تهیه شد.

تهیه محلول شاهد Na_2S : برای تهیه محلول ۱۰۰ mg/l از Na_2S ، ابتدا محلول استاندارد ۱۰۰۰ mg/l از Na_2S ساخته شد. بنابراین در ابتدا ۰/۳۰۸ گرم از $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ در ۱۰۰ ml آب مقطر حل شد. سپس به‌منظور ساختن محلول ۱۰۰ mg/l از Na_2S ، بر اساس فرمول زیر مقدار موردنیاز از این محلول به حجم مورد نظر رسانده شد

تماس بین ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه، مقدار جاذب بین ۱۵ تا ۳۰ میلی‌گرم، غلظت اولیه بین ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و اثر دما بین ۱۵ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد. در این سیستم تمام پارامترهای مورد مطالعه برای بررسی هر یک از پارامترها ثابت نگه‌داشته می‌شود و اثر هر پارامتر به‌طور جداگانه بررسی می‌گردد (Liang 2008, Wang *et al.* 2011, Pal *et al.* 2018, Zhang *et al.* 2018, Lombardo *et al.* 2019).

ایزوترم جذب و سینتیک جذب: برای دستیابی به مناسب‌ترین معادله ایزوترم جذب و سینتیک جذب، به بررسی معادلات لانگمویر، فرنرلیچ، دابین رادوشکویچ و ردلیچ پیترسون پرداخته شد. همچنین معادله سینتیک شبه درجه اول و دوم نیز مورد بررسی قرار گرفت (Jang *et al.*, 2018).

جذب یون سولفید از مایع پخت سیاه

به‌منظور سنجش کارایی جاذب‌های ساخته شده (Cu- PAC, Cu-BWP100)، ابتدا مایع پخت سیاه از تهیه خمیرکاغذ به روش کرافت در سه سطح سولفیدیتته ۱۸٪، ۲۰٪ و ۲۲٪ تهیه شد. در مرحله بعدی برای سنجش یون‌های سولفید آزاد (S^{2-}) در مایع پخت سیاه، لیگنوسولفونات‌های موجود در آن جدا شد. برای این منظور ۱۰۰ ml از مایع پخت سیاه در ظرف شیشه‌ای ریخته شد. این مجموعه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس به صورت قطره‌قطره به آن HCl 6N اضافه شد تا pH محلول از ۱۱ به ۹ برسد. مایع پخت در سانتریفیوژ با میزان دور ۳۵۰۰ RPM قرار گرفت. پس از اتمام کار لیگنوسولفونات‌ها در ظرف ته‌نشین شد. مواد ته‌نشین شده جدا و روند ذکر شده به صورت مرحله‌به‌مرحله ادامه یافت تا به pH مایع پخت به ۳ برسد. بعد از رسوب کلیه لیگنوسولفونات‌ها، درنهایت مایع پخت سیاه به صورت یک مایع زرد شفاف باقی ماند (Lourençon *et al.*, 2015).

گرفته شد که دارای بالاترین درصد حذف یون S^{2-} از محیط باشد. از این جاذب در مراحل بعدی تحقیق استفاده شد. دو جاذب بهینه از این به بعد به نام Cu-PAC و Cu-BWP100 شناخته می‌شوند (Khan *et al.* 2013).

سنجش یون سولفید به روش یدومتريک^۱

به‌منظور تشخیص مقدار یون‌های سولفید باقی‌مانده (S^{2-}) در محلول از روش تیتراسیون یدومتريک استفاده شد. این روش به‌عنوان یکی از مهمترین روش‌ها برای تشخیص S^{2-} در استاندارد Apha 45000 S^{2-} مطرح شده است که در استاندارد مذکور از این روش به‌عنوان معیاری برای سنجش صحت نتایج دیگر یاد شده است. تهیه محلول‌های استاندارد مورد نیاز و روند اجرای کار کاملاً مطابق با استاندارد مذکور انجام شد. درنهایت مقدار S^{2-} باقی‌مانده توسط فرمول زیر تعیین شد (Association 2005).

$$S^{2-} \text{ (mg/l)} = \frac{[(A \times B) - (C \times D)] \times 16000}{\text{ml sample}}$$

A - ml محلول یدین استاندارد

B - نرمالیتته محلول یدین

C - ml محلول تیوسولفات مصرف شده

D - نرمالیتته محلول تیوسولفات سدیم

تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب‌ها

برای شناخت دقیق جاذب‌ها و تجزیه و تحلیل رفتار جذب، از دستگاه‌های FT-IR, BET, SEM- FEI استفاده شد (Association 2005, Zahid *et al.* 2017).

بهینه‌سازی شرایط جذب

پارامترهای مورد مطالعه در آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته برای جاذب تهیه شده شامل pH بین ۳ تا ۱۰، زمان

1- Idometric Method

از تحقیقات Khan و همکارانش در سال ۲۰۱۳، مس به صورت یون‌های Cu^{+2} بر روی جاذب‌ها قرار می‌گیرد و مکان‌های جذب فعال را برای جذب یون‌های S^{-2} فراهم می‌کند. نتایج حاصل از مقادیر درصد حذف جاذب‌ها و مقادیر غلظت تعادل یون S^{-2} در جدول ۱ نشان می‌دهد که جاذبی که بیشترین مقدار را از خود نمایش می‌دهد به‌عنوان جاذب بهینه در حذف یون S^{-2} از محیط شناخته می‌شود (Khan et al., 2013).

این مایع توسط آب مقطر تا ده مرتبه رقیق شد. سپس شرایط بهینه جذب (pH، دما زمان تماس و میزان جاذب) که در مراحل قبل به‌دست آمد، بر روی این مایع اعمال گردید. در نهایت درصد حذف یون سولفید (S^{-2}) توسط جاذب‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج

مقدار بهینه محلول کلرید مس (CuCl_2)

تعیین مقدار بهینه محلول CuCl_2 در ساخت جاذب‌ها از لحاظ اقتصادی بسیار اهمیت دارد. مطابق نتایج حاصل

جدول ۱- عملکرد جاذب‌ها با مقادیر مختلف محلول کلرید مس (CuCl_2) در جذب یون سولفید (S^{-2})

| CuCl ₂ (ml) | PAC | | BWP 100 | |
|------------------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|
| | غلظت تعادلی (%) | درصد حذف (%) | غلظت تعادلی (%) | درصد حذف (%) |
| ۰/۲۵ | ۴۵/۳۲ | ۵۴/۶۸ | ۶۱/۵۸ | ۳۸/۴۲ |
| ۰/۵ | ۳۱/۵ | ۶۸/۵ | ۵۳/۱۹ | ۴۶/۸۱ |
| ۰/۷۵ | ۲۵/۶۱ | ۷۴/۳۹ | ۴۷/۱۱ | ۵۲/۸۹ |
| ۱ | ۱۰/۱۹ | ۸۹/۸۱ | ۳۹/۷۹ | ۶۰/۲۴ |
| ۱/۲۵ | ۱۱/۰۳ | ۸۸/۹۷ | ۲۸/۳۶ | ۷۱/۶۴ |
| ۱/۵ | ۱۰/۸۲ | ۸۹/۱۸ | ۲۱/۶۲ | ۷۸/۳۸ |
| ۱/۷۵ | ۱۰/۳۳ | ۸۹/۶۷ | ۲۲/۵۸ | ۸۸/۴۲ |
| ۲ | ۱۱/۱۶ | ۸۸/۸۴ | ۱۱/۷۲ | ۸۸/۲۸ |
| ۲/۲۵ | ۱۱/۱۲ | ۸۸/۷۳ | ۱۲/۳۹ | ۸۷/۶۱ |
| ۲/۵ | ۱۰/۹۸ | ۸۹/۰۱ | ۱۱/۸۲ | ۸۸/۱۸ |
| ۳ | ۱۱/۲۱ | ۸۸/۸۱ | ۱۱/۷۵ | ۸۸/۲۵ |

آنالیز جاذب‌ها

BET: نتایج مربوط به توزیع منافذ جاذب‌ها در قبل و بعد از بارگذاری یون مس توسط روش Tplot تجزیه و تحلیل شد و سطح ویژه جاذب‌ها به روش ریاضی BET محاسبه گردید. کلیه نتایج مربوط به این دو آنالیز در جدول شماره ۲ گردآوری شده است. اطلاعات موجود در این جدول شامل a_s یا مساحت سطح ویژه، a_1 مساحت

با توجه به نتایج، جاذب‌های Cu-PAC با ۱ ml محلول CuCl_2 و Cu-BWP100 با ۱/۷۵ ml محلول CuCl_2 با مقادیر درصد حذف ۸۸/۴۲ و ۸۹/۸۱ بهترین نتیجه را از خود نشان داده‌اند، پس به‌عنوان جاذب بهینه محسوب می‌شوند. از این پس سایر مراحل را با این جاذب‌ها انجام می‌دهیم و آنها را به صورت کلی با نام Cu-PAC، Cu-BWP100 ذکر می‌کنیم.

و میانگین قطر منافذ برای جاذب‌های مورد مطالعه از پودر چوب اندازه‌گیری نشده است. این نشان‌دهنده این است که اندازه منافذ در این جاذب بزرگ‌تر از ۵۰ نانومتر است که این دسته از مواد جزء مواد درشت منفذ هستند و دیگر جزء مواد نانو محسوب نمی‌شوند.

سطح کلی، a_2 مساحت سطح خارجی و $2t$ میانگین قطر منافذ جاذب‌هاست (ALothman, 2012). در هر دو جاذب مشاهده می‌شود که اندازه توزیع منافذ و سطح ویژه بعد از بارگذاری یون مس کاهش یافته است. به علاوه با توجه به اطلاعات جدول مشاهده می‌شود که سطح خارجی

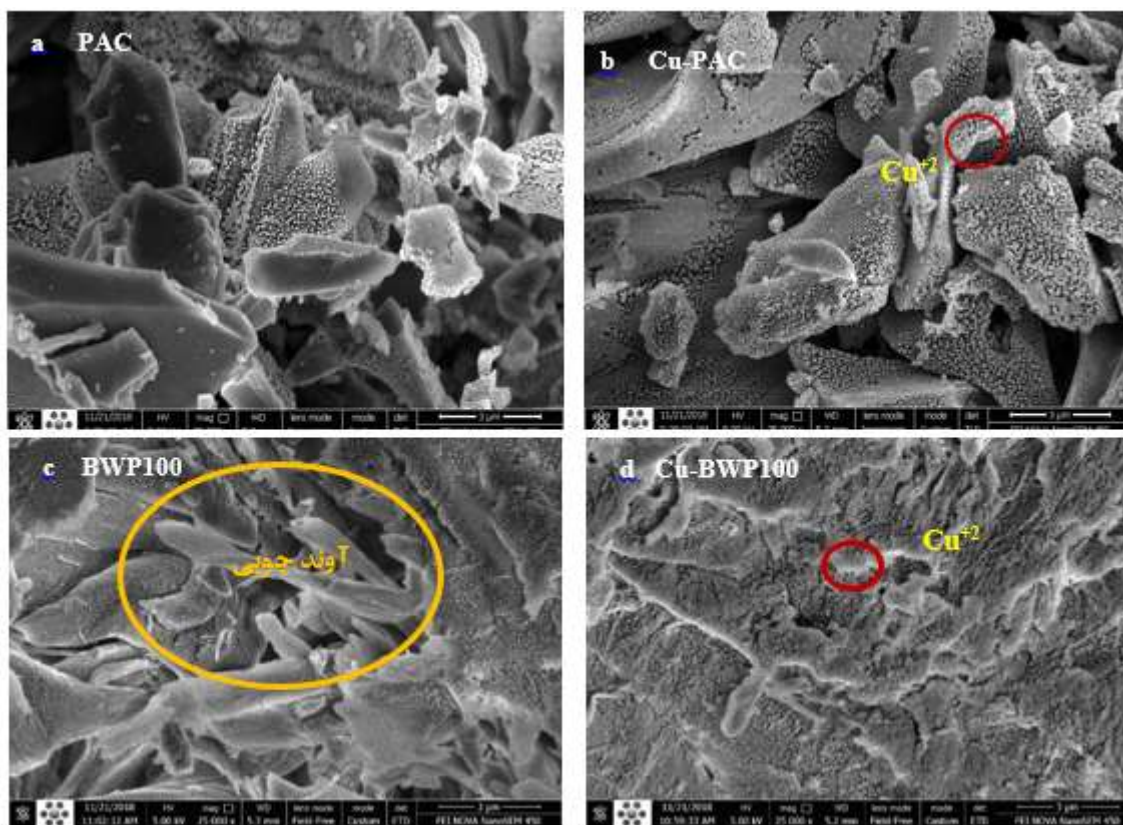
جدول ۲- آنالیز توزیع منافذ جاذب‌ها با کمک دستگاه BET

| اطلاعات | PAC | Cu-PAC | BWP100 | Cu-BWP100 |
|---------------------------------|--------|--------|--------|-----------|
| T plot (m^2g^{-1}) | ۱۰۰۲/۴ | ۹۶۱/۴۱ | ۰/۶۴۴ | ۰/۴۵۹ |
| a_s , BET ($m^2 g^{-1}$) | ۸۷۱/۸۶ | ۸۳۸/۲۳ | ۱/۳۶۵ | ۱/۴۱۴ |
| a_1 ($m^2 g^{-1}$) | ۱۰۰۲/۴ | ۹۶۱/۴۱ | ۰/۶۴۴ | ۰۰/۴۵۹ |
| a_2 ($m^2 g^{-1}$) | ۲۱/۸۱۷ | ۲۱/۳۷۵ | — | — |
| $2t$ (nm) | ۰/۸۷۵ | ۰/۸۷۲ | — | — |
| Mean pore diameter (nm) | ۲/۲۴۶ | ۲/۲۳۴ | ۲۳/۷۰۸ | ۱۳/۸۰۵ |

داخلی این مواد نیز پیوند برقرار کنند. در حالی که این اتفاق برای پودر چوب نیفتاده است. یون‌های مس تنها در سطوح خارجی این ماده رسوب کرده‌اند و باعث شده که در پیچه منافذ و آوندهای چوبی بسته شود (Shu *et al.* 2017).

جدول شماره ۳ نتایج آنالیز بخش EDX را که به منظور اندازه‌گیری میزان یون مس بارگذاری شده بر روی مواد آلی نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، میزان یون مس بارگذاری شده بر روی سطوح مواد آلی بعد از سنتز جاذب‌ها بیشتر شده است. به طوری که درصد یون مس از ۰/۲۵ به ۰/۹۸ برای Cu-PAC و از ۰/۶۵ به ۰/۹۸ برای Cu-BWP100 رسیده است. در ساختار مواد کربن فعال پودری به صورت ذاتی یون مس (Cu^{+2}) وجود دارد (khan *et al.* 2013). بعد از سنتز جاذب‌ها مقدار این ماده در این مواد افزایش یافته است.

FE-SEM: شکل شماره ۱ (a-d) مربوط به تصاویری است که توسط دستگاه FE-SEM یا میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح جاذب‌ها قبل و بعد از بارگذاری یون مس گرفته شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود یون‌های مس به صورت گوی‌های سفید رنگ بر روی کلیه سطوح داخلی و خارجی منافذ مواد آلی جاذب‌ها قرار گرفته است. این گوی‌های سفید آنچنان به صورت متراکم در کنار هم قرار گرفته‌اند که از فاصله دورتر به شکل یک لایه فشرده سفید رنگ دیده می‌شوند. نکته دیگری که از تصاویر مربوط به این شکل (شماره ۱) دیده می‌شود، این است که ماده آلی کربن فعال دارای سطوح صاف و یکنواختی نسبت به پودر چوب است. بنابراین از قابلیت مناسب‌تری برای پیوند با یون‌های مس برخوردار می‌باشد. یون‌های مس توانایی ورود به کلیه سطوح مواد آلی کربن فعال پودری و گرانوله را دارند و توانسته‌اند با سطوح



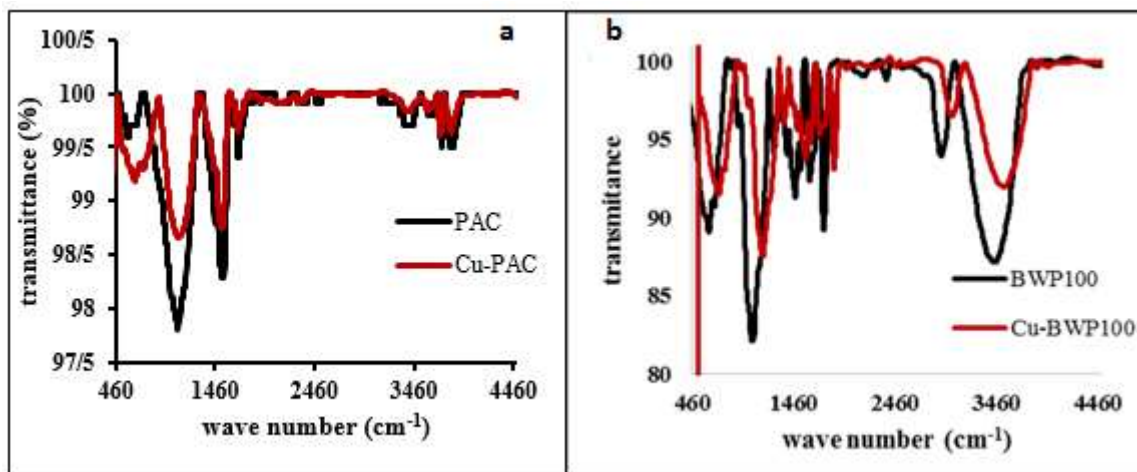
شکل ۱ (a-d) - تصاویر گرفته شده توسط دستگاه SEM

جدول ۳- نتایج آنالیز EDX برای جاذب‌های مورد مطالعه قبل و بعد از بارگذاری یون مس (Cu^{2+})

| Adsorbent | Element | Ion con (wt %) | Norm con (wt %) | Atom con (at %) |
|------------|---------|----------------|-----------------|-----------------|
| PAC | C | ۹۱/۴۳ | ۹۱/۴۳ | ۹۳/۵۶ |
| | O | ۸/۳۲ | ۸/۳۲ | ۶/۳۹ |
| | Cu | ۰/۲۵ | ۰/۲۵ | ۰/۰۵ |
| Cu- PAC | C | ۸۵/۵۱ | ۸۵/۵۱ | ۸۹/۲۳ |
| | O | ۱۳/۵ | ۱۳/۵ | ۱۰/۵۸ |
| | Cu | ۰/۹۸ | ۰/۹۸ | ۰/۱۹ |
| BWP 100 | C | ۹۳/۸۵ | ۵۳/۸۵ | ۶۰/۸۵ |
| | O | ۴۶/۱۵ | ۴۶/۱۵ | ۳۹/۱۵ |
| | Cu | ۰ | ۰ | ۰ |
| Cu-BWP 100 | C | ۶۰/۲۷ | ۶۰/۲۷ | ۱۷/۶۷ |
| | O | ۳۹/۰۸ | ۳۹/۰۸ | ۳۲/۷ |
| | Cu | ۰/۶۵ | ۰/۶۵ | ۰/۱۴ |

نمودار دیده می‌شود، موج‌هایی در محدوده‌های ۱۲۰۰، ۱۷۰۰-۱۵۰۰ و ۳۵۰۰-۳۴۰۰ دیده می‌شود که متعلق به گروه‌های عاملی اکسند $C=O$ ، $C-O$ و OH است (Rodriguez *et al.* 1999, Ahmed *et al.* 2015)

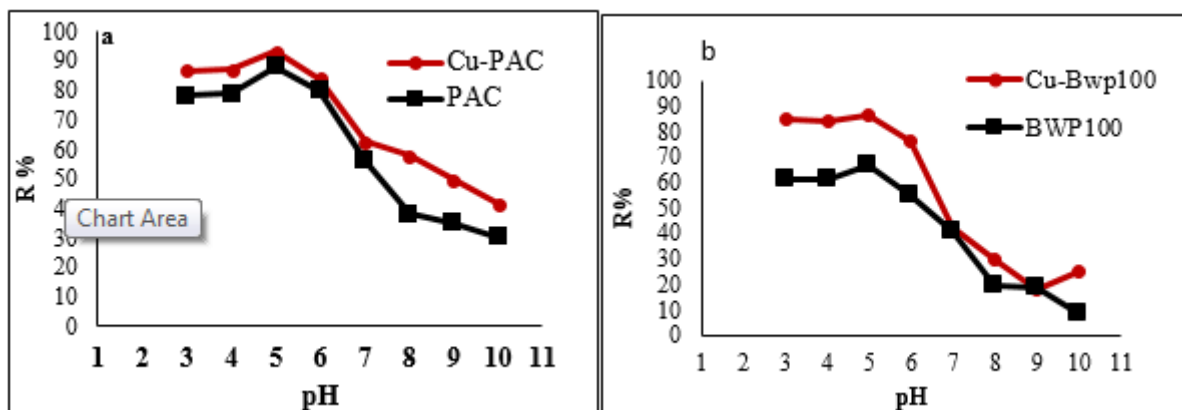
FTIR: به منظور تعیین نوع گروه‌های عاملی موجود در ساختار جاذب‌ها، اقدام به گرفتن طیف FTIR در دامنه طول موج $460 - 4500 \text{ cm}^{-1}$ نمودیم. نمودارهای ۱ (a-d) نتایج مربوط به تغییرات در ساختار شیمیایی جاذب‌ها را در قبل و بعد از بارگذاری یون مس نشان می‌دهد. همان‌طور که در



نمودار ۱ (a-b) - طیف FTIR برای جاذب‌ها قبل و بعد از بارگذاری یون مس

هستند. آنچه که مشاهده می‌شود، این است که هرچقدر pH از ۱۰ به سمت ۵ کاهش یابد، مقادیر درصد حذف افزایش می‌یابد (Ma *et al.*, 2000). اما در pHهای پایین‌تر از pH ۵ بهینه یک روند ثابت در مقادیر درصد حذف مشاهده می‌شود (Shen *et al.*, 2018).

بهینه‌سازی شرایط جذب جاذب‌ها
 نمودار ۲ (a-b) pH : عملکرد جاذب‌ها در شرایط مختلف pH محلول شاهد Na_2S را نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود همه جاذب‌ها در pH ۵ دارای بهترین عملکرد و بالاترین مقدار درصد حذف (R%) یون سولفید از محلول

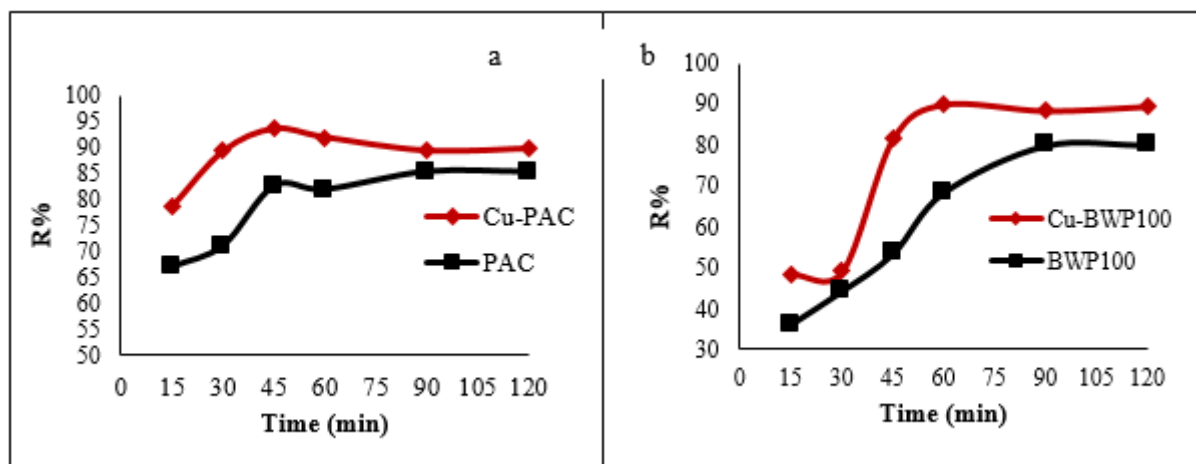


نمودار ۲ (a-b) - عملکرد جاذب‌ها در برابر تغییرات pH محلول شاهد Na_2S

افزایش ظرفیت جذب در جاذب‌ها شده است. به همین دلیل است که جاذب Cu-PAC با سرعت بیشتر و در زمان کمتر مقدار بیشتری از یون سولفید را از محیط حذف می‌کند. به علاوه اینکه مشاهده می‌شود عملکرد جاذب‌ها بعد از بارگذاری یون مس بهتر می‌شود، زیرا با بارگذاری یون مس قدرت اکسنندگی جاذب افزایش یافته که این منجر می‌شود که نسبت به جذب یون سولفید تمایل بیشتری داشته باشد (Pal et al., 2018).

زمان تماس

نمودار ۳ (a-b) زمان تماس بهینه را برای جاذب‌ها نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این زمان برای جاذب Cu-PAC در ۴۵ min و برای جاذب Cu-BWP100 در ۶۰ min است. با افزایش سطح ویژه در جاذب‌ها، یون‌های مس که در سطح آنها قرار گرفته‌اند بیشتر می‌شوند. به عبارتی مکان‌های جذب فعال بیشتری در ساختار جاذب‌ها تشکیل می‌شود که این خود موجب



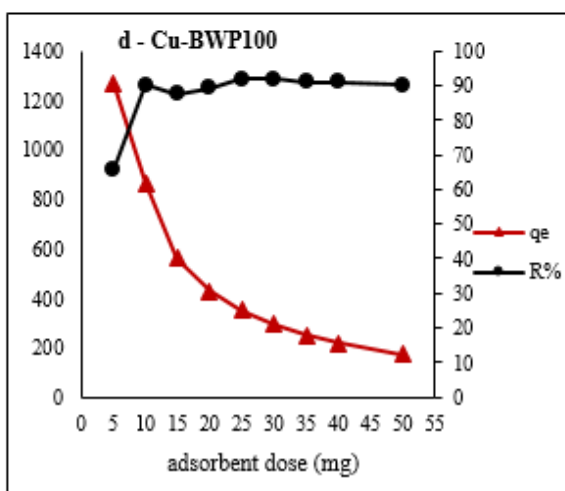
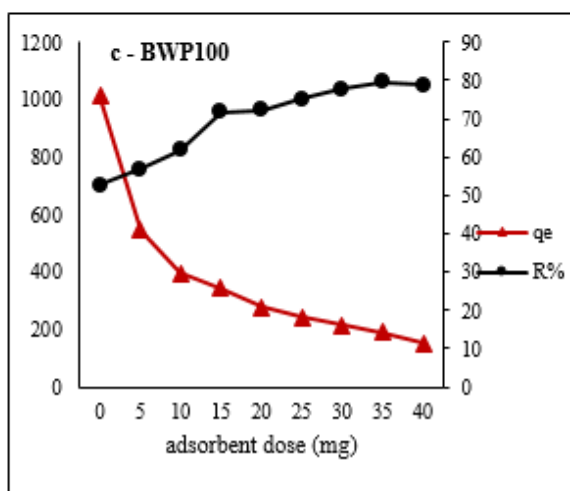
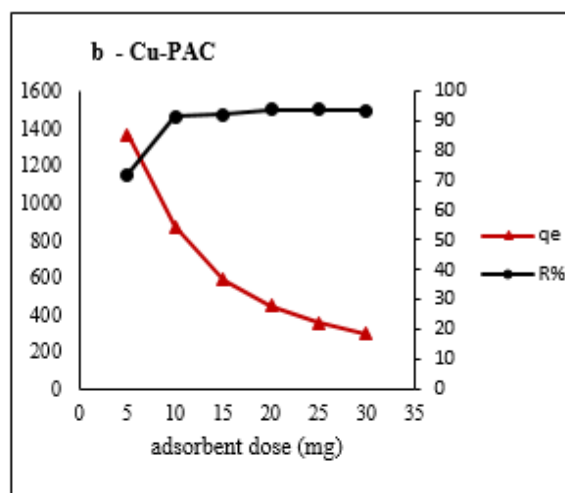
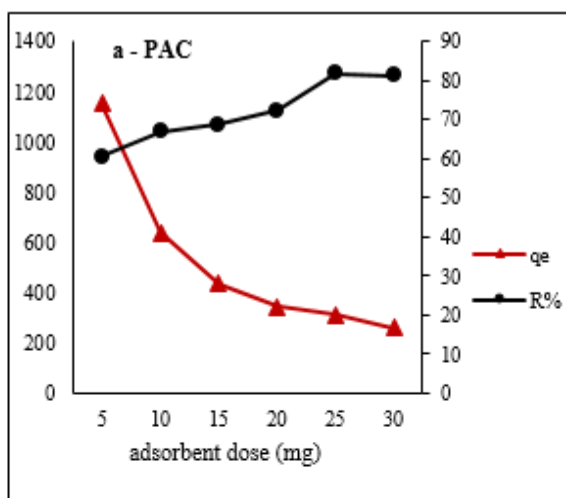
نمودار ۳ (a-b) - عملکرد جاذب‌ها در جذب یون سولفید در زمان‌های تماس مختلف

۴۰ mg گزارش شده است (نمودارهای a و c).

مقدار جاذب

ترمودینامیک جذب
پارامترهای ترمودینامیکی جذب (ΔS , ΔG و ΔH) محاسبه شده برای فرایند جذب S^{2-} اندازه‌گیری شد و در جدول ۴ قرار گرفت. مقادیر ΔG برای جاذب‌ها با افزایش دما کاهش می‌یابد و منفی است و این از گرماگیر بودن واکنش خبر می‌دهد. در کلیه جاذب‌ها مقادیر ΔH و ΔS مثبت است. این روند در کلیه جاذب‌ها در قبل و بعد از بارگذاری یون مس دیده می‌شود (Hadavifar et al. 2014).

نمودار ۴ (a-d) رفتار جذبی را در برابر مقادیر مختلف جاذب در حذف یون S^{2-} نمایش می‌دهد. با توجه به نتایج حاصل، مقدار جاذب بهینه برای جاذب Cu-PAC، ۲۰ mg و برای Cu-BWP100، ۲۵ mg است (نمودارهای b و d). دلیل این تفاوت همان‌طور که قبلاً ذکر شد به سطح ویژه بیشتر در جاذب Cu-PAC مرتبط است. با افزایش سطح ویژه ظرفیت جذب جاذب در حذف یون سولفید از محیط افزایش می‌یابد (Pai et al. 2018). درحالی‌که این مقادیر برای جاذب‌ها قبل از بارگذاری یون مس به ترتیب ۲۵ mg و



نمودار ۴ (a-d) - تغییرات عملکرد جذب در برابر تغییر در مقدار دوز استفاده شده از جاذب‌ها

جدول ۴ - پارامترهای ترمودینامیکی در جذب S^{2-} از محلول Na_2S

| Adsorbents | ΔH (KJ/mol) | ΔS (KJ/mol/K) | ΔG (KJ/mol) | | | | R^2 |
|------------|---------------------|-----------------------|---------------------|--------|--------|--------|-------|
| | | | 15 °C | 25 °C | 35 °C | 45 °C | |
| PAC | ۲۸/۱۴ | ۰/۱۲ | -۷/۳۵ | -۸/۵۹ | -۹/۸۲ | -۱۱/۰۵ | ۰/۹۷ |
| Cu-PAC | ۳۹/۱۵ | ۰/۱۶ | -۸/۶۸ | -۱۰/۳۴ | -۱۱/۹۹ | -۱۳/۶۶ | ۰/۹۵ |
| BWP 100 | ۴۱/۰۷ | ۰/۱۵ | -۴/۹۱ | -۶/۵۱ | -۸/۱۰ | -۶/۱۰ | ۰/۹۷ |
| Cu-BWP 100 | ۳۶/۷۲ | ۰/۱۵ | -۶/۵۴ | -۸/۰۵ | -۹/۵۵ | -۱۱/۰۵ | ۰/۹۷ |

است (Hong et al. 2009). همان‌طور که ملاحظه می‌شود ضرایب رگرسیون در ایزوترم جذب لانگمویر برای جاذب‌های Cu-PAC و Cu-BWP100 به ترتیب ۰/۹۱۵ و ۰/۹۰۲ است.

معادلات ایزوترم جذب: جزئیات نتایج معادلات خطی لانگمویر، فرنلیدج، ردلیج پیترسون (R-P) و دوبین رادوشکویچ (D-R) برای جذب یون S^{2-} در جدول ۵ آمده

است و در معادله فرندلیچ این ضرایب به ترتیب ۰/۹۹ و ۰/۸۲۴ به دست آمده است.

جدول ۵- جزئیات معادلات لانگمویر، فرندلیچ، ردلیچ پیترسون و دابین رادوشکویچ برای چهار جاذب مورد مطالعه

| Isotherm type | Cu-PAC | Cu-BWP100 |
|-----------------------------------|--------|-----------|
| Langmuir | | |
| q_m (mg/g) | ۱۲۵۰ | ۷۱۴/۲۸ |
| RL (l/mg) | . | ۰/۰۱ |
| R^2 | ۰/۹۲ | ۰/۹۰ |
| Freundlich | | |
| K_f | ۱۷/۶۵ | ۱۱۶/۸۰ |
| n | ۱/۶۱ | ۳/۸۰ |
| R^2 | ۰/۹۹ | ۰/۸۲۴ |
| Redlich-Peterson (R-P) | | |
| K_{RP} | ۲۶۱/۶۶ | ۱۱/۶۲ |
| β | ۰/۳۸ | ۰/۷۴ |
| R^2 | ۰/۹۷ | ۰/۹۷ |
| Dubinin-Radushkevich (D-R) | | |
| q_m (mg/g) | ۹۱/۲۳ | ۷۵/۳۶ |
| β | ۵۴۰/۹۲ | ۵۰/۷۹ |
| E | ۰/۰۳ | ۰/۱ |
| R^2 | ۰/۸۴ | ۰/۴۸ |

معادله شبه درجه اول برای جاذب Cu-BWP100 بیشتر است، درحالی که این نتایج در معادله شبه درجه دوم برای جاذب Cu-PAC بیشتر می باشد. البته در نتایج مربوط به ثابت های K_1 و K_2 یک روند یکنواخت کاهشی یا افزایشی مشاهده نمی شود (Lee et al., 2011).

سنجش کارایی جاذب ها در مایع پخت سیاه خمیر کاغذ سازی کرافت

در جدول ۷ مقادیر درصد حذف یون سولفید S^{2-} توسط جاذب ها از مایع پخت سیاه با سه سطح سولفیدیتته ۱۸٪، ۲۰٪ و ۲۲٪ نمایش داده شده است. همان طور که مقادیر قید شده نشان می دهد، جاذب Cu-PAC با مقادیر درصد حذف ۱۴، ۵۷٪، ۴۲، ۶۴٪ و ۷۹، ۹۳٪ در سولفیدیتته های ۱۸٪، ۲۰٪ و

داده های حاصل از حذف یون S^{2-} از محلول شاهد Na_2S نشان می دهد که ایزوترم های جذب فرندلیچ برای جاذب Cu-PAC و لانگمویر برای Cu-BWP100 مناسب است. اما برای تعیین نوع جذب از نظر فیزیکی یا شیمیایی مناسب نیست. بنابراین از معادله دابین رادوشکویچ (D-R) برای تعیین و محاسبه انرژی جذب استفاده می شود. با توجه به نتایج موجود در جدول ۵ در معادله D-R مقدار E یا انرژی جذب برای جاذب های Cu-PAC و Cu-BWP100 به ترتیب ۰/۰۳ و ۰/۱ است (Kazemi et al. 2019).

سینتیک جذب

نتایج معادلات سینتیک جذب شبه درجه اول و دوم جاذب های سنتز شده در جدول ۶ آمده است. نتایج R^2 در

۲۲٪ بهترین عملکرد را در جذب یون سولفید (S^{2-}) از محلول مایع پخت سیاه دارد. به طوری که سطح ویژه بیشتر و ظرفیت جذب بالاتر این جاذب بعد از بارگذاری یون مس منجر به عملکرد بهتر آن شده است.

جدول ۶- جزئیات معادلات سینتیک جذب شبه درجه اول و دوم برای جاذب‌های مورد مطالعه

| Adsorbent | S^{2-} conc. (mg/l) | معادله شبه درجه اول | | | | معادله شبه درجه دوم | | |
|-----------|-----------------------|---------------------|------------------|------------|-------|-----------------------|------------|-------|
| | | qe exp (mg/g) | k_1 (g/mg/min) | qe1 (mg/g) | R^2 | k_2 (g/mg/min) | qe2 (mg/g) | R^2 |
| | | | | | | | | |
| Cu-PAC | ۱۰۰ | ۴۷۳ | ۰/۰۴۵۴ | ۱۱۶۸/۶۴۵ | ۰/۷۹۱ | $۲/۷۶ \times ۱۰^{-۵}$ | ۶۲۵ | ۰/۶۲۳ |
| | ۲۰۰ | ۶۰۸/۰۳ | ۰/۰۴۶ | ۱۳۵۹/۵۳۸ | ۰/۷۹۴ | $۳/۳ \times ۱۰^{-۵}$ | ۷۶۹/۲۳ | ۰/۸۰۹ |
| | ۳۰۰ | ۷۷۰ | ۰/۰۴۶۱ | ۱۶۵۷/۲۲۵ | ۰/۷۴۹ | $۵/۰۷ \times ۱۰^{-۵}$ | ۸۳۳/۳۳ | ۰/۸۳۷ |
| | ۴۰۰ | ۸۰۵/۱ | ۰/۰۴۶۵ | ۱۴۴۶/۹۳۱ | ۰/۷۹۶ | $۷/۹۶ \times ۱۰^{-۵}$ | ۸۳۳/۳۳ | ۰/۹۵۵ |
| | ۵۰۰ | ۱۰۲۰/۱ | ۰/۰۴۸۷ | ۲۰۲۹/۰۰۹ | ۰/۷۹۷ | $۵/۰۶ \times ۱۰^{-۵}$ | ۱۱۱۱/۱۱ | ۰/۹۴۶ |
| Cu-BWP100 | ۱۰۰ | ۳۶۵/۱۶ | ۰/۰۵۲۲ | ۸۲۵/۲۶۱ | ۰/۹۳۹ | $۳/۹۷ \times ۱۰^{-۸}$ | ۷۶۹/۲۳ | ۰/۰۰۶ |
| | ۲۰۰ | ۴۹۰/۲ | ۰/۰۴۹۲ | ۱۳۴۳/۵۸۹ | ۰/۸۲۳ | $۷/۶ \times ۱۰^{-۶}$ | ۱۰۰۰ | ۰/۲۷۱ |
| | ۳۰۰ | ۶۳۱/۰۴ | ۰/۰۴۶۲ | ۱۶۹۹/۶۸۸ | ۰/۷۵۹ | $۸/۴۵ \times ۱۰^{-۶}$ | ۱۱۱۱/۱۱ | ۰/۳۵۷ |
| | ۴۰۰ | ۷۴۰/۰۴ | ۰/۰۴۶۸ | ۱۹۶۱/۷۶۵ | ۰/۷۵۵ | $۸/۴۱ \times ۱۰^{-۶}$ | ۱۲۵۰ | ۰/۴۰۱ |
| | ۵۰۰ | ۹۵۲/۱۲ | ۰/۰۴۶۹ | ۲۷۹۳/۶۲۸ | ۰/۷۶۷ | $۳/۴۹ \times ۱۰^{-۶}$ | ۲۰۰۰ | ۰/۲۱۷ |

جدول ۷- سنجش کارایی جاذب‌ها در مقادیر مختلف سولفیدته از مایع پخت سیاه پخت کرافت

| Adsorbents | Remining S^{2-} On Black Lique | | | | | | Removal Efficiency | | |
|------------|----------------------------------|--------|---------|------------------|--------|--------|--------------------|-------|-------|
| | Before adsorption | | | After adsorption | | | sulfidity | | |
| | sulfidity | | | sulfidity | | | | | |
| | %۱۸ | %۲۰ | %۲۲ | %۱۸ | %۲۰ | %۲۲ | %۱۸ | %۲۰ | %۲۲ |
| PAC | ۱۷۳/۳۷ | ۲۷۵/۵۳ | ۴۰۱/۲۰۶ | ۱۵۷/۰۳ | ۱۹۱/۷۷ | ۲۱۹/۹۲ | ۹/۴۲ | ۳۰/۳۹ | ۴۵/۲۹ |
| Cu-PAC | ۱۶۸/۶۲ | ۲۸۶/۶۷ | ۳۹۸/۷۵ | ۱۴۴/۰۵ | ۱۵۲/۹۵ | ۸۰ | ۱۴/۵۷ | ۴۶/۶۴ | ۷۹/۹۳ |
| BWP100 | ۱۶۵/۳۷ | ۲۷۰/۰۶ | ۳۹۵/۵۱ | ۱۶۴/۶۳ | ۲۶۸/۸۶ | ۳۹۵/۰۵ | ۰/۴۵ | ۰/۴۴ | ۰/۱۲ |
| Cu-BWP100 | ۱۵۷/۹۴ | ۲۶۴/۸۲ | ۳۹۵/۱۶ | ۱۳۸/۵۱ | ۱۴۷/۴۶ | ۱۵۷/۹۳ | ۱۲/۸۵ | ۴۴/۳۲ | ۶۰/۰۳ |

بیشتر می‌شود. در مورد پودر چوب باید بیان شود که خود این ماده به تنهایی قادر به حذف یون سولفید از مایع پخت سیاه نیست. به نحوی که بعد از بارگذاری یون مس، توانسته است

نتایج حاصل در اینجا (نمونه واقعی) هم مانند مراحل قبل نشان می‌دهند که عملکرد جاذب‌ها بعد از بارگذاری یون مس و افزایش قدرت اکسندگی سطح جاذب در حذف یون S^{2-}

بیشتر می‌شود، به عبارتی می‌توان انتظار داشت که این جاذب‌ها در دمای بالای مایع پخت سیاه از قابلیت بالایی برخوردار باشند (Kazemi et al. 2019). اهمیت تأثیر دما بر رفتار جذب توسط Cherif در سال ۲۰۱۶ و Silva و همکارانش در سال ۲۰۲۰ نیز اثبات شده است (Ma et al. 2000, Silva et al. 2020). به علاوه در این تحقیق جاذب Cu-PAC از ایزوترم جذب فرندلیچ و Cu-BWP100 از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند، این بدان معناست که در دمای یکسان، جذب یون سولفید بر روی جاذب Cu-PAC از نوع تک چندلایه ناهمگن و برای جاذب Cu-BWP100 از نوع تک لایه و همگن است. انرژی آزاد جذب (E) اطلاعاتی در مورد مکانیسم جذب می‌دهد. نتایج انرژی جذب به دست آمده از کلیه جاذب‌ها بعد از بارگذاری یون مس بین $0.4/0.5$ تا $0.4/0.5$ kJ/mol است. به طوری که تأیید می‌کند که جذب از نوع فیزیکی است (Bagheri et al. 2017, Kazemi et al. 2019).

با افزایش غلظت یون سولفید در مایع پخت سیاه (سولفیدیت) عملکرد جاذب‌ها بهتر شده است. در صورتی که سطح ویژه جاذب نیز بالا باشد افزایش کارایی جاذب بهتر نمایان می‌شود (Cherif 2016). با توجه به نتایج معادلات سینتیک جذب، در جاذب Cu-PAC مقدار R^2 در معادلات سینتیک شبه درجه دوم بالاتر است، پس این جاذب‌ها از این معادله تبعیت می‌کنند. این به آن معناست که در این نوع جاذب‌ها افزایش سرعت جذب بیشتر تحت تأثیر تعداد مکان‌های جذب در ساختار جاذب است تا غلظت یون S^{2-} در محیط. اما در مورد Cu-BWP100 مقدار R^2 برای معادلات سینتیک شبه درجه اول بالاتر است و این جاذب‌ها از این معادله تبعیت کرده، به عبارتی در این نوع جاذب‌ها سرعت جذب بیشتر تحت تأثیر غلظت یون S^{2-} است تا تعداد مکان‌های فعال جذب بر روی جاذب. Lee و همکارانش نیز در سال ۲۰۱۱ به این مهم دست یافتند (Ho 2006, Lee et al. 2011, Kowanga et al. 2016).

در کل با افزایش سولفیدیت و غلظت یون سولفید در مایع پخت سیاه (سولفیدیت) عملکرد جاذب‌ها بهتر شده است.

این کار را انجام دهد. افزایش سولفیدیت مایع پخت به معنی افزایش غلظت Na_2S و به تبع آن افزایش مقدار غلظت یون سولفید S^{2-} در مایع پخت سیاه است. در واقع با افزایش S^{2-} در محیط، فشار ثانویه یا P_1 بر ساختار جاذب‌ها افزایش می‌یابد و به دنبال آن نسبت فشار ثانویه به فشار اولیه (P_1/P_0) نیز افزایش می‌یابد؛ حال اگر مقدار سطح ویژه جاذب هرچقدر بیشتر باشد این افزایش فشار و به دنبال آن افزایش کارایی بیشتر نمایان خواهد شد (Cherif 2016).

بحث

با توجه به بررسی تأثیر عوامل محیطی مختلف در عملکرد جاذب‌ها، این نتیجه به دست آمد که با کاهش pH محیط عملکرد جاذب‌ها بهتر می‌شود، زیرا با کاهش pH مقدار یون H^+ در محیط افزایش می‌یابد. این یون‌ها به سرعت با یون‌های ناپایدار سولفید (S^{2-}) در محیط پیوند برقرار کرده و یون HS^- را تولید می‌کنند. یون‌های HS^- به دلیل میزان قدرت الکترون نگاتیوی بیشتر، تمایل بالاتری را به برقراری پیوند با یون‌های سطح جاذب‌ها خواهند داشت. بنابراین با کاهش pH محیط عملکرد جاذب‌ها افزایش یافته است. عوامل دیگر مثل تأثیر زمان جذب، مقدار جاذب کاملاً تحت تأثیر سطح ویژه جاذب و میزان مکان فعال تشکیل شده بر سطح آن است. با افزایش سطح ویژه در جاذب میزان دسترسی یون‌های مس به داخل منافذ جاذب افزایش می‌یابد. در نتیجه مکان‌های جاذب بیشتری تشکیل می‌شود. با افزایش این مکان‌ها کارایی جاذب‌ها در جذب یون سولفید (S^{2-}) افزایش می‌یابد. جاذب Cu-PAC به دلیل داشتن مکان جذب بیشتر نسبت به Cu-BWP100، از کارایی بهتری برخوردار است. از سویی عملکرد بهتر جاذب‌ها بعد از بارگذاری یون مس نسبت به مواد آلی اولیه در واقع نقش مؤثر یون‌های مس را در افزایش کارایی جاذب‌ها نشان می‌دهد. این موضوع توسط Khan و همکارانش نیز در سال ۲۰۱۳ اثبات شده است (Khan et al. 2017, Khan et al. 2013).

نتایج مربوط به پارامترهای ترمودینامیک جذب و ΔH مثبت ماهیت گرماگیر بودن واکنش را نشان می‌دهد. بنابراین سرعت واکنش جذب S^{2-} بر روی جاذب‌ها با افزایش دما

- 5(12): 2874-2902.
- Association, A.P.H., 2005. APHA (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater. APHA Washington DC, USA.
- Azimvand, J. and Mirshokraie, S.A., 2016. "Assessment of physico-chemical characteristics and treatment method of Paper Industry Effluents: a review." International Research Journal of Applied and Basic Sciences 10(1): 32-43.
- Bagheri, M., M. Y. Masoomi and Morsali, A., 2017. "High organic sulfur removal performance of a cobalt based metal-organic framework." Journal of hazardous materials 331: 142-149.
- Bajpai, P., 2014. Emissions from pulping. Biological Odour Treatment, Springer: 9-16.
- Brown, K.A., McGreer, E.R., Taekema, B. and Cullen, J.T., 2011. "Determination of total free sulphides in sediment porewater and artefacts related to the mobility of mineral sulphides." Aquatic geochemistry 17(6): 821-839.
- Chen, Z., Ling, L., Wang, B., Fan, H., Shangguan, J. and Mi, J., 2016. "Adsorptive desulfurization with metal-organic frameworks: A density functional theory investigation." Applied Surface Science 387: 483-490.
- Cherif, H., 2016. Study and modeling of separation methods H₂S from methane, selection of a method favoring H₂S valorization.
- De Falco, G., Montagnaro, F., Balsamo, M., Erto, A., Deorsola, F.A., Lisi, L. and Cimino, S., 2018. "Synergic effect of Zn and Cu oxides dispersed on activated carbon during reactive adsorption of H₂S at room temperature." Microporous and Mesoporous Materials 257: 135-146.
- Hadavifar, M., Bahramifar, N., Younesi, H. and Li, Q., 2014. "Adsorption of mercury ions from synthetic and real wastewater aqueous solution by functionalized multi-walled carbon nanotube with both amino and thiolated groups." Chemical Engineering Journal 237: 217-228.
- Hagga, K. and Laitinen, M., 2006. Experiences of the World's Biggest Recovery Boiler at Jinhai Pulp & Paper Co. in Yang Pu, Hainan, China. the 7th International Colloquium on Black Liquor Combustion and Gasification, Jyvaskyla, Finland, July.
- Ho, Y.-S., 2006. "Review of second-order models for adsorption systems." Journal of hazardous materials 136(3): 681-689.
- Holik, H., 2006. Handbook of paper and board, John Wiley & Sons.
- Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F. and Ho, Y.-S., 2009. "Adsorption thermodynamics of methylene blue onto

مطابق تحقیقات Holik در سال ۲۰۰۶، مایع پخت سیاه خارج شده از دیگ پخت دارای مقداری Na_2S باقی مانده است که سرعت به یون های 2Na^+ و S^{2-} تبدیل می شود (Holik, 2006). در چرخه بازیابی مایع پخت سیاه هر مول S^{2-} منجر به تولید ۱ مول H_2S می شود. در این تحقیق با توجه به حذف یون سولفید از مایع پخت سیاه و تأثیر مستقیم آن در کاهش تولید و انتشار مقدار H_2S در طول چرخه بازیابی مایع پخت سیاه، می توان انتظار داشت که در شرایط $\text{pH} = 5$ هر 20 mg از جاذب Cu-PAC می تواند در مدت زمان 45 min ، $79/93\%$ یون سولفید (S^{2-}) را از 100 ml مایع پخت سیاه با سولفیدته 22% حذف کند، در حالی که در این شرایط جاذب Cu-BWP100 با 25 mg و در مدت زمان 60 min می تواند $60/03\%$ از این یون را حذف نماید. به تبع آن، به همین مقدار از تولید گاز H_2S جلوگیری نماید. Cu-PAC به دلیل وجود سطح ویژه بالاتر، مکان جذب بیشتر و قابلیت بالاتری را نسبت به جاذب Cu-BWP100 در حذف یون سولفید دارد. از سوی دیگر باید متذکر شد که با بارگذاری یون مس در ساختار BWP100 کارایی خوبی را از خود نشان می دهد و می تواند به عنوان یک جاذب مؤثر در حذف یون سولفید S^{2-} از محیط معرفی شود. به عبارتی با به کارگیری این جاذب ها در مایع پخت سیاه کرافت بعد از عملیات پخت و قبل از ورود آن به مراحل چرخه بازیابی مایع پخت سیاه قادر خواهیم بود با حذف یون های سولفید باقی مانده از این مایع به طور غیرمستقیم از تولید گاز H_2S جلوگیری نماییم. از آنجایی که این جاذب در قبل از مراحل چرخه بازیابی به مایع پخت کرافت اضافه شده و کار جذب انجام شده و جدا می شود، هیچ گونه خللی در مراحل چرخه بازیابی ایجاد نمی کند.

منابع مورد استفاده

- Adegoke, K.A. and Bello, O.S., 2015. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. Water Resources and Industry 12: 8-24.
- Ahmed, I. and Jung, S.H., 2015. Effective adsorptive removal of indole from model fuel using a metal-organic framework functionalized with amino groups. Journal of hazardous materials 283: 544-550.
- ALothman, Z. A. (2012). "A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials." Materials

- clarifiers at a Kraft pulp mill.
- Lombardo, S. and Thielemans, W., 2019. "Thermodynamics of adsorption on nanocellulose surfaces." *Cellulose* 26(1): 249-279.
- Lourençon, T.V., Hansel, F.A., da Silva, T.A., Ramos, L.P., de Muniz, G.I. and Magalhães, W.L., 2015. "Hardwood and softwood kraft lignins fractionation by simple sequential acid precipitation." *Separation and Purification Technology* 154: 82-88.
- Ma, H., Cheng, X., Li, G., Chen, S., Quan, Z., Zhao, S. and Niu, L., 2000. "The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions." *Corrosion science* 42(10): 1669-1683.
- Pal, P., Edathil, A.A., Chaurasia, L., Rambabu, K. and Banat, F., 2018. "Removal of sulfide from aqueous solutions using novel alginate-iron oxide magnetic hydrogel composites." *Polymer Bulletin* 75(12): 5455-5475.
- Porter, J., Sands, T. and Trung, T., 2009. *Understanding the Kraft Liquor Cycle: A need for online measurement and control*. TAPPI Engineering, Pulp and Environmental Conference.
- Rodriguez, J.A. and Hrbek, J., 1999. "Interaction of sulfur with well-defined metal and oxide surfaces: unraveling the mysteries behind catalyst poisoning and desulfurization." *Accounts of Chemical Research* 32.۷۲۸-۷۱۹ : (۹)
- Shen, F., Liu, J., Zhang, Z., Dong, Y. and Gu, C., 2018. "Density functional study of hydrogen sulfide adsorption mechanism on activated carbon." *Fuel Processing Technology* 171: 258-264.
- Shu, J., Cheng, S., Xia, H., Zhang, L., Peng, J., Li, C. and Zhang, S., 2017. "Copper loaded on activated carbon as an efficient adsorbent for removal of methylene blue." *RSC advances* 7(24): 14395-14405.
- Silva, B., Martins, M., Rosca, M., Rocha, V., Lago, A., Neves, I.C. and Tavares, T., 2020. "Waste-based biosorbents as cost-effective alternatives to commercial adsorbents for the retention of fluoxetine from water." *Separation and Purification Technology*
- Wang, M., Huang, Z.-H., Liu, G. and Kang, F., 2011. "Adsorption of dimethyl sulfide from aqueous solution by a cost-effective bamboo charcoal." *Journal of hazardous materials* 190(1-3): 1009-1015.
- Zahid, W.M., Othman, M.A. and Abasaeed, A.E., 2017. "Enhanced sulfur removal by a tuned composite structure of Cu, Zn, Fe, and Al elements." *Journal of hazardous materials* 331: 273-279.
- Zhang, S., Zhang, L., Lu, X., Shi, C., Tang, T., Wang, X., Huang, Q. and Zeng, H., 2018. "Adsorption kinetics of asphaltenes at oil/water interface: Effects of concentration and temperature." *Fuel* 212: 387-394.
- bentonite." *Journal of hazardous materials* 167(1-3): 630-633.
- Jang, H.M., Yoo, S., Choi, S., Park, and Kan, E., 2018. "Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on Pinus taeda-derived activated biochar." *Bioresource technology* 259: 24-31.
- Jung, B.K. and Jhung, S.H., 2015. "Adsorptive removal of benzothiophene from model fuel, using modified activated carbons, in presence of diethylether." *Fuel* 145: 249-255.
- Kazemi, A., Bahramifar, N., Heydari, A. and Olsen, S.I., 2019. "Synthesis and sustainable assessment of thiol-functionalization of magnetic graphene oxide and superparamagnetic Fe₃O₄@ SiO₂ for Hg (II) removal from aqueous solution and petrochemical wastewater." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 95: 78-93.
- Khan, N.A., Hasan, Z. and Jhung, S.H., 2013. "Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review." *Journal of hazardous materials* 244: 444-456.
- Khan, N.A., Hasan, Z., Min, K.S., Paek S.-M. and Jhung, S.H., 2013. "Facile introduction of Cu⁺ on activated carbon at ambient conditions and adsorption of benzothiophene over Cu⁺/activated carbon." *Fuel processing technology* 116: 265-270.
- Khan, N.A. and Jhung, S.H., 2017. "Adsorptive removal and separation of chemicals with metal-organic frameworks: Contribution of π -complexation." *Journal of hazardous materials* 325: 198-213.
- Kowanga, K.D., Gatebe, E., Mauti, G.O. and Mauti, E.M., 2016. "Kinetic, sorption isotherms, pseudo-first-order model and pseudo-second-order model studies of Cu (II) and Pb (II) using defatted Moringa oleifera seed powder." *J Phytopharmacol* 5(2): 71-78.
- Kumar, A., Singh, S., Rajulapati, V. and Goyal, A., 2020. "Evaluation of pre-treatment methods for Lantana camara stem for enhanced enzymatic saccharification." *3 Biotech* 10(2): 1-11.
- Laplante, B. and Rilstone, P., 1996. "Environmental inspections and emissions of the pulp and paper industry in Quebec." *Journal of Environmental Economics and management* 31(1): 19-36.
- Lee, C.-R., Kim, H.-S., Jang, I.-H., Im, J.-H. and Park, N.-G., 2011. "Pseudo first-order adsorption kinetics of N719 dye on TiO₂ surface." *ACS applied materials & interfaces* 3(6): 1953-1957.
- Li, A.-L., Gao, Q., Xu, J. and Bu, X.-H., 2017. "Proton-conductive metal-organic frameworks: Recent advances and perspectives." *Coordination Chemistry Reviews* 344: 54-82.
- Liang, C.C.V., 2008. *Reduced sulphur compounds in ambient air and in emissions from wastewater*

Comparison of the efficiency of two adsorbents (activated carbon and beech wood powder copper-modified) in removing sulfide ions (S^{2-}) from Kraft pulping black liquor

M. Mollaei¹, M. Moeinaddini^{2*}, N. Khorasani³, M. Azadfallah⁴ and A. Hemmasi⁵

1-Department of Environmental science, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2*- Corresponding author, Department of Environmental science, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, P.O. Box 4314, Karaj, Iran, E-mail addresses: Moeinaddini@ut.ac.ir, khorasan@ut.ac.ir.

3-Faculty of Natural Resources, University of Tehran, P.O. Box 4314, Karaj, Iran

4- Department of Wood and Paper Sciences & Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Shahid Chamran Blvd., 31585-4314, Karaj, Iran

5- Department of Environmental science Faculty of Natural resources and environment, Science and research branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: June, 2020

Accepted: Nov., 2020

Abstract

Sulfide ions (S^{2-}) derived from Na_2S remaining in kraft black liqueur are the source of H_2S gas production in recovery cycle in the Kraft pulping. In this study, we tried to prevent the production of H_2S by removing the mentioned ions from black liquor using synthesized adsorbents (Cu-PAC and Cu-BWP100). The adsorbents were produced by immersing activated carbon (PAC) powder and 100 mesh beech powder (BWP100) in 0.1 M solution of $CuCl_2$. The adsorbent properties were measured before and after copper ion loading by FTIR, BET and SEM-FEI analyses. Finally, the performance of these adsorbents in the removal of S^{2-} from black liquor with three levels of sulfide (22%, 20 and 18) was investigated. The results of FTIR, BET and SEM-FEI analysis showed that Cu^{+2} was located on the surfaces of raw organic material without any change in their structure. Experimental data for the Cu-PAC adsorbent showed that it was more agreement with the Freundlich equation and follow to the pseudo-second-order kinetic model, whereas for Cu-BWP100 adsorbent was more consistent with the Langmuir equation and adherence to the pseudo-first-order kinetic model. The Cu-PAC adsorbent had the ability to remove 79.93% and Cu-BWP100 at 60.03% of S^{2-} from black liquor. The Cu-PAC, with its higher specific surface area, has a higher ability to remove S^{2-} from the black liquor than the Cu-BWP100. In general, the mentioned adsorbents will have a high ability to reduce H_2S production by eliminating S^{2-} .

Keywords: Kraft pulp and paper, Black liquor, S^{2-} , synthesized adsorbents, H_2S .