



بررسی رفتار سینتیکی و تعادلی جذب مواد آلی ویناس بر کربن فعال گرانولی

مجتبی هادوی فر^{۱*}، اعظم سادات دلبری^۲

^۱ دانشکده جغرافیا و علوم محیطی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، خراسان رضوی، ایران

^۲ سازمان حفاظت محیط زیست، دانشکده محیط زیست، البرز، کرج، ایران

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۹ دی ۱۳۹۵
بازنگری: ۱۵ اسفند ۱۳۹۵
پذیرش: ۲۲ اسفند ۱۳۹۵
ارائه آنلاین: ۲۵ اسفند ۱۳۹۵

کلمات کلیدی:

ویناس
مدل‌های هم‌دما
سینتیک جذب
کربن فعال
مواد آلی

چکیده: در فرآیند تخمیر الکلی از ملاس چغندر قند به عنوان منبع کربن استفاده می‌گردد که بعد از این فرآیند ملاس تبدیل به ماده دورریزی به نام ویناس می‌گردد که ماده ای رنگی حاوی مقادیر بالایی مواد آلی می‌باشد. در این مطالعه رفتار سینتیکی و تعادلی جذب مواد آلی بر سطح کربن فعال گرانولی (GAC) بررسی گردید. نتایج نشان داد که مدل فرندلیچ به میزان اندکی تطابق بهتری با روند جذب نسبت به مدل لانگمایر نشان می‌دهد و کمترین مقدار تطابق داده‌ها با مدل تمکین بود (R^2 برابر ۰/۹۲). مقدار R^2 در مدل فرندلیچ ۰/۹۸۳ بدست آمده و در مدل لانگمایر مقدار آن ۰/۹۷۶ بوده است که بین این دو تغییر اندکی مشاهده می‌شود. مقدار q_m در مدل لانگمایر، ۷۱/۱۴۹ mg/g بدست آمده است که با مقدار تجربی آن (۶۸/۱ mg/g) نزدیک است. از طرفی دیگر مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم قابلیت توصیف بالاتری (بر حسب مقادیر R^2) نسبت به مدل سینتیکی شبه مرتبه اول دارد و مقادیر $q_{e,exp}$ بدست آمده به مقادیر $q_{e,exp}$ نزدیکتر است. نتایج نشان داد که نرخ جذب در مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم (H) تابعی از غلظت اولیه جزء جذب شونده در محلول است که با افزایش غلظت COD اولیه میزان آن افزایش می‌یابد.

۱- مقدمه

ملاس یکی از فراوان‌ترین پسماندهای صنعتی می‌باشد که علی‌رغم استفاده‌های جزئی، سالانه حجم زیادی از این ماده به محیط زیست خصوصاً اکوسیستم‌های آبی تخلیه می‌شود [۱]. تخلیه ملاس به اکوسیستم‌های آبی با توجه به وجود مواد غذایی فراوان و انواع آنیون‌ها و کاتیون‌ها، باعث مشکلات زیست محیطی از جمله افزایش BOD^1 ، COD^2 و برخی فلزات سنگین از جمله جیوه در محیط می‌شود. از طرف دیگر این پسماند یکی از ارزاترین منابع کربن می‌باشد که سالانه در حجم زیاد در کشور تولید می‌گردد [۲] و می‌تواند در فرآیند تخمیر مورد استفاده قرار گیرد. از مخمر *Saccharomyces cerevisiae* برای تولید اتانول با روش تخمیر استفاده می‌شود. ملاس بعد از طی فرآیند تخمیر تبدیل به ماده دورریزی به نام ویناس^۳ می‌شود که پنج برابر آلاینده تر از ملاس بوده و اثرات زیست محیطی نا مطلوبی دارد. تخمین زده می‌شود که ۸۸٪ ملاس بعد از فرآیند تولید الکل به صورت پساب دفع می‌شود [۳]. یک کارخانه تولید اتانول روزانه

با تولید ۱۰۰ متر مکعب اتانول، ۱۳۰۰ متر مکعب ویناس تولید می‌کند که بار آلودگی زیادی دارد و BOD آن بین ۳۰ تا ۶۰ هزار میلی گرم بر لیتر است [۴] و میزان COD بالا (۱۰۰۰۰۰ - ۸۰۰۰۰ mg/l)، pH پایین، بوی شدید و رنگ قهوه ای تیره از مشخصات آن است. این کارخانه‌ها جزو ۱۷ صنعت با آلودگی شدید هستند [۵]. روش‌های مختلف بیولوژیکی، فیزیکی-شیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه این پساب استفاده شده است [۶ و ۷] تصفیه بیولوژیکی ویناس شامل تصفیه هوازی و بی‌هوازی است و در بسیاری موارد بصورت همزمان استفاده می‌شود. نسبت COD/BOD ۱/۸-۱/۹ بیانگر این است که ویناس قابلیت تصفیه بیولوژیکی را دارد [۸]. در مرحله هوازی ۵۰٪ مواد آلی به لجن و ۵۰٪ به گاز تبدیل می‌شود [۹]. معمول‌ترین روش فیزیکی-شیمیایی فرآیند لخته‌سازی و لخته‌گیری می‌باشد که از مواد شیمیایی متنوعی استفاده می‌شود. این ترکیبات می‌تواند شامل یک پلیمر مانند هیدروکسی سولفات فریک $[Fe_2(OH)_n(SO_4)_{3-n/2}]_m$ باشد که ۸۷٪ حذف رنگ در ویناس هضم شده بیولوژیکی داشته است [۱۰]. ملانوتیدین‌ها از مهمترین مواد رنگی در ویناس هستند [۱۱] در فرآیند جذب^۴، کربن فعال بطور گسترده برای حذف آلاینده‌های آلی از پساب استفاده می‌شود اما به سبب قیمت زیاد استفاده از آن محدود شده است [۵].

*نویسنده عهده‌دار مکاتبات: m.hadavifar@hsu.ac.ir

1 Biological Oxygen Demand
2 Chemical Oxygen Demand
3 Vinasses
4 Adsorption

جدول ۱: مشخصات فیزیکی و شیمیایی ویناس

Table 1. Physicochemical characteristic parameters of vinasse

مشخصات فیزیکی-شیمیایی	مقادیر
Color	قهوه ای تیره
pH	۵
COD (mg/l)	۴۰۷۰۰
BOD ₅ (mg/l)	۲۰۰۰۰
Phosphate (mg/l)	۳۰۰
Sulfate (mg/l)	۱۷۵۰۰
Nitrate (mg/l)	۳/۹۹
Nitrite (mg/l)	۰/۷
Ammonia (mg/l)	۳۳۶۰
Chloride (mg/l)	۳۶
TS (g/l) (Total Solids)	۴۲
Ash or solid matter (g/l)	۱۴/۶۲

۲-۲- بررسی تناسب مدل‌های هم دما

جهت بررسی تناسب فرآیند جذب با مدل‌های هم دما، ۵ محلول با مقادیر COD متفاوت در مقدار pH برابر با ۲ که با توجه به مطالعات قبلی [۸]، مقدار بهینه آن بود تهیه گردید. مقدار GAC، g/l ۵۰ انتخاب شد و این مقدار به ۱۰۰ ml از هر کدام از محلول‌ها با غلظت اولیه ۱۹۵۷، ۳۳۹۱، ۵۲۲۲، ۶۵۵۸ و ۸۹۷۵ mg/l اضافه شده بود و توسط همزن در دور rpm ۲۰۰ هم زده شد. بعد از گذشت ۱۸۰ دقیقه غلظت تعادلی این محلول‌ها اندازه گیری شد و برای هر کدام از محلول‌ها با استفاده از رابطه ۱ مقدار q_e و C_e تعیین گردید [۱۶].

$$q_e = (V(C_0 - C_e)) / W \quad (1)$$

که در آن q_e غلظت تعادلی محلول (mg/g)، C_0 غلظت اولیه محلول، C_e (mg/l)، غلظت نهایی (mg/l)، V حجم محلول (l) و W وزن جاذب (g) است. مدل‌های هم‌دمای لانگمایر^۴ و فرن‌دلیچ^۵ به طور گسترده برای تعیین لحظه‌ای رابطه بین مواد جذب‌شده و مواد باقی‌مانده در محلول بکار می‌رود. مدل لانگمایر پیشنهاد می‌کند که این فرآیند جذب بر روی مکان‌های یکنواخت به خصوصی بر یک سطح همگن^۶ به صورت تک‌لایه^۷ و بدون برهم کنش مواد جذب‌شده صورت می‌گیرد. در این مدل فرض بر این است که زمانی که یک ماده یک مکان جذب را اشغال نمود دیگر هیچ

حذف رنگ از ملانئوئیدین سنتز شده، با کربن فعال تجاری و کربن فعال تولید شده از پسماندهای نیشکر توسط Bernardo و همکاران (۱۹۹۷) [۱۲] بررسی شده است. بستر فشرده کربن فعال خاصیت رنگ‌بری زیادی را بعد از تصفیه به روش بی‌هوازی از خود نشان داده است. ۹۹٪ رنگ در نمونه‌ای که به میزان ۷۰٪ رقیق شده بود و نیز ۹۰٪ BOD و COD حذف شد [۱۳]، در حالی که دیگران عنوان کرده‌اند که جذب توسط کربن فعال برای تصفیه ویناس موثر نیست و جذب توسط پودر کربن فعال (PAC) تنها ۱۸٪ رنگ را حذف می‌کند ولی در ترکیب با فرآیند لخته‌سازی و لخته‌گیری تقریباً همه رنگ حذف می‌شود [۱۴]. حذف رنگ و COD پس‌اب الکل سازی توسط هادوی فر و همکاران (۱۳۸۹) [۸] به روش اکسیداسیون پیشرفته در فرآیند همزمان ازن دهی و کربن فعال گرانولی^۲ GAC/O₃ انجام شده است. مطالعات آنها نشان داد که کاربرد همزمان ازن و کربن فعال گرانولی اثر هم‌افزایی در حذف رنگ و COD پس‌اب صنایع الکل سازی ندارد. در مطالعه حاضر جذب مواد آلی (به عنوان تابعی از کاهش COD پس‌اب) بر سطح کربن فعال گرانولی از نظر مدل‌های هم دما^۳ و برای اولین بار سینتیک جذب مواد آلی پس‌اب الکل سازی بر سطح کربن فعال به طور کامل بررسی شده است.

۲-۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه ویناس

در این مطالعه از ویناس تولید شده در فرآیند تولید الکل در مقیاس آزمایشگاهی استفاده گردید. مشخصات فیزیکی و شیمیایی ویناس تولید شده بر طبق روش استاندارد آب و فاضلاب [۱۵] اندازه گیری شد که در جدول ۱ ذکر شده است.

4 Langmuir
5 Freundlich
6 Homogeneous surface
7 Monolayer

1 Process Advanced Oxidation
2 Granular Activated Carbon (GAC)
3 Isotherms

۲-۳- بررسی سینتیک جذب

مدل سازی سینتیک قادر به پیش بینی نرخ جذب و نیز مکانیسم احتمالی فرآیند جذب خواهد بود [۲۰]. سرعت جذب در هر لحظه تابع غلظت ماده جذب شونده در آن لحظه است و چون غلظت آن با زمان تغییر می کند بنابراین سرعت واکنش نیز با زمان تغییر خواهد کرد. برای ارزیابی سرعت فرآیند جذب از مدل های سینتیک شبه مرتبه اول^۷ و مدل سینتیک شبه مرتبه دوم^۸ استفاده گردید. معادله شبه مرتبه اول نرخ اشغال سایت های جذب نسبت به مکان های اشغال نشده را مورد بررسی قرار می دهد. این مدل توسط لاگرانژ^۹ به صورت رابطه ۶ بیان گردید [۱۶]:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - (k_1 / 2.303) t \quad (6)$$

مدل سینتیک شبه مرتبه دوم بازگو کننده جذب شیمیایی است که در نهایت بازگو کننده مداخله جذب فیزیکی شیمیایی بین دو فاز جامد و محلول می باشد [۲۰]. این مدل برای توصیف سینتیک جذب فلزات دو ظرفیتی بر سطح یک جاذب توسط Ho به صورت معادله ۷ بیان گردیده است [۲۱]:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (7)$$

که q_e و q_t مقدار ماده جذب شده به ترتیب در زمان تعادل و در زمان t بر حسب mg/g ، k_1 بر حسب $1/\text{min}$ و k_2 بر حسب g/mg.min به ترتیب ثابت های سرعت واکنش مدل سینتیک شبه مرتبه اول و مدل سینتیک شبه مرتبه دوم می باشد. خط راست $\text{Log}(q_e - q_t)$ در مقابل t کارایی مدل سینتیک شبه مرتبه اول را نشان می دهد و در آن k_1 و $\text{Log} q_e$ به ترتیب برابر با شیب و عرض از مبدا نمودار است. در مدل سینتیک شبه مرتبه دوم مقادیر q_e و k_2 توسط رسم منحنی t/q_t (min.g/mg) در مقابل t (min) که به ترتیب برابر با شیب و عرض از مبدا می باشند محاسبه می گردد. در این رابطه مقدار نرخ جذب اولیه ($H, \text{mg/g.min}$) نیز از معادله ۸ تعیین می گردد [۲۲]:

$$H = K_2 q_{e2}^2 \quad (8)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر مقادیر متفاوت GAC روی حذف COD

در این مطالعه مقدار جذب مواد آلی به عنوان تابعی از کاهش COD محلول در نظر گرفته می شود. شکل ۱ حذف COD با مقادیر GAC متفاوت طی زمان را در $\text{pH}=2$ نشان می دهد. برای تعیین مقدار بهینه ظرفیت جذب GAC، لازم است مقدار q_e (mg/g) معادله ۱ در حالت تعادلی بدست آید. برای این منظور ۵ مقدار متفاوت GAC انتخاب شده و به 100 ml از محلول ویناس با COD حدود 2000 mg/l و $\text{pH}=2$ اضافه

ماده ای نمی تواند توسط آن مکان جذب گردد. نرخ جذب به سطح بایستی مطابق با نیروی جلو برنده^۱ نسبت به سطح^۲ باشد. نیروی جلو برنده در واقع غلظت مواد جذب شونده در محلول است و سطح، مکان های خالی جذب است. مدل لانگمایر به صورت رابطه ۲ توصیف می گردد [۱۷].

$$q_e = (q_m b / C_e) / (1 + b C_e) \quad (2)$$

که در آن C_e میزان COD محلول در حالت تعادل q_m (mg/g)، مقدار COD حذف شده در حالت تعادل در واحد وزن خشک (GAC)، و ثابت b (l/mg) که بیانگر قابلیت محلول برای جذب مدل فرندلیچ جذب تک لایه را با توزیع انرژی تیک ناهمگن مکان های جذب همراه با برهمکنش مولکول های جذب شده ارائه می کند. این مدل طبق رابطه ۳ بیان می شود [۱۷]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

که در آن F و $1/n$ ثابت های فرندلیچ هستند و n (فاکتور ناهمگنی سطح) ثابت تجربی است که مرتبط با شدت جذب است و با میزان ناهمگنی جاذب تغییر می کند که هرچه مقدار بیشتری داشته باشد نشان دهنده مطلوب بودن فرآیند جذب است. ثابت های مدل های هم دمای لانگمایر و فرندلیچ و ضرایب همبستگی (R^2) آن ها از طریق رسم منحنی غیر خطی q_e در مقابل C_e توسط نرم افزار سیگما پلات^۳ محاسبه گردید. ایزوترم جذب تمکین^۴ نشان دهنده تناسب مقدار ماده جذب شده با لگاریتم فشار جذب شونده است که فرم خطی آن بصورت معادله ۴ بیان می گردد [۱۸]:

$$q_e = B_T \text{Ln} K_T + B_T \text{Ln} C_e \quad (4)$$

که در آن با استفاده از خط راست q_e بر حسب $\text{Ln} C_e$ می توان ثابت های ایزوترم B_T و K_T را به ترتیب از شیب و عرض از مبدا آن بدست آورد. ایزوترم دوبینین-راشکوویچ^۵ عموماً به بیان مکانیسم جذب با توزیع انرژی گوسین^۶ بر یک سطح ناهمگن اشاره دارد که فرم غیر خطی آن بصورت معادله ۵ بیان می گردد [۱۹]:

$$q_e = q_m \exp(-KE^2) \quad (5)$$

و در آن $E = RT \text{Ln}(1 + 1/C_e)$ یا $E = (2K)^{-1/2}$ می باشد که E انرژی جذب بر حسب kJ/mol ، ثابت ایزوترم دوبینین-راشکوویچ بر حسب $(\text{mol/kJ})^2$ ، R ثابت گازها (8.314 J/mol K) و T دما بر حسب کلوین (K) می باشد.

1 Driving force

2 Area

3 SigmaPlot 10.0, USA

4 Temkin adsorption isotherm

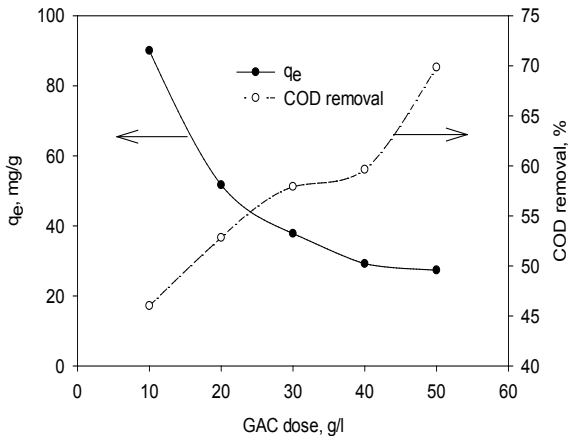
5 Dubinin-Radushkevich isotherm

6 Gaussian energy distribution

7 Pseudo-first-order kinetic model

8 Pseudo-second-order kinetic model

9 Lagrang



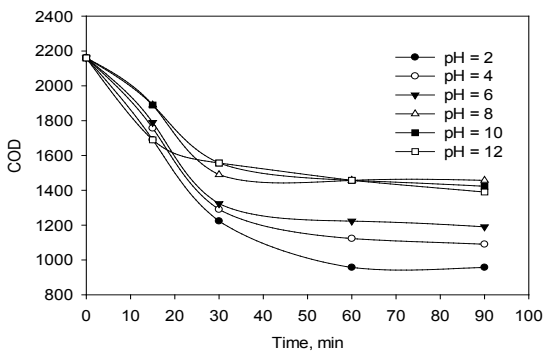
شکل ۲: تعیین مقدار بهینه حداکثر ظرفیت جذب برای مقادیر متفاوت GAC

Fig. 2. Plotting of q_e and COD removal with different GAC doses

این امر بیانگر این علت است که توانایی جذب GAC برای همه ترکیبات آلی موجود در ویناس، یکسان نیست و احتمالاً جذب بر سطح GAC انتخابی بوده و بسته به اندازه مولکولها و گروههای عاملی ترکیبات آلی متفاوت است.

۳-۲ اثر pH بر روند جذب GAC

شکل ۳ تاثیر pH اولیه ویناس را بر روند حذف COD، در غلظت COD و مقدار GAC ثابت را نشان می‌دهد.

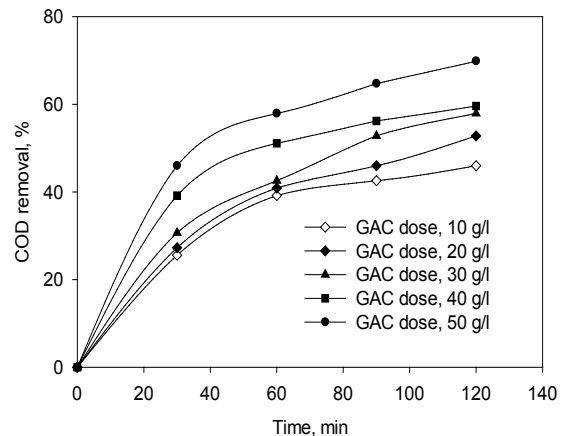


شکل ۳: روند کاهش COD در pH های مختلف در میزان GAC ثابت

Fig. 3. COD removal trend in different pH values

روند جذب ویناس توسط GAC در شش pH بررسی گردید. برای این منظور مقدار GAC به میزان ۱۰ g/l در فلاکس ۲۵۰ ml به ۱۰۰ ml از ویناس با مقدار COD حدود ۲۱۶۰ mg/l اضافه شد و در طی زمانهای متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. همانطوریکه شکل نشان می‌دهد غلظت‌های

شده و روی همزن با rpm دور ۲۰۰ هم زده شد. در حالت تعادلی که روند کاهش COD ثابت را نشان می‌داد، میزان q_e در غلظت تعادلی محاسبه شد. مقدار آن در مقادیر GAC ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ g/l به ترتیب برابر با ۹۰، ۵۱/۶، ۳۷/۷، ۲۹/۱۷ و ۲۷/۳ mg/g بود. با توجه به شکل ۱ مشاهده می‌گردد که با افزایش میزان GAC میزان حذف COD افزایش می‌یابد و کمترین درصد حذف در مقدار ۱۰ g/l به میزان ۴۶% و بیشترین میزان آن در دز ۵۰ g/l به میزان ۶۹% مشاهده شد. این مطلب بیانگر این است که با افزایش میزان GAC، تعداد مکان‌های جذب هم افزایش می‌یابد و در نتیجه آن حذف COD بیشتر می‌شود [۲۳] مواد آلی، از جمله فنول‌ها که در ملاس نیشکر وجود دارند به روش‌های مختلف می‌توانند جذب GAC گردد. علاوه بر خصوصیات بافتی GAC، نوع و میزان گروه‌های اکسیژن دار سطحی (SOG) نقش کلیدی در تعیین توان کربن در جذب ترکیبات آلی دارد. مکانسیم جذب ممکن است توسط واکنش‌های الکترواستاتیکی، نیروهای جدا کننده پیوندهای $\pi-\pi$ ، تشکیل کمپلکس دهنده-گیرنده بین گروه‌های کربونیل سطحی جاذب و حلقه آروماتیک ماده جذب شده، تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه‌های کربونیل سطحی و گروه‌های عاملی OH فنول‌ها و یا جذب از طریق واکنش‌های تشکیل پیوند اکسیداسیونی برگشت ناپذیر اتفاق افتد [۱۹].

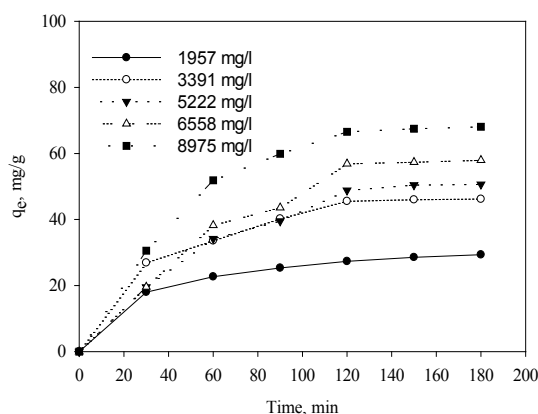


شکل ۱: روند حذف COD با مقادیر متفاوت طی زمان

Fig. 1. COD removal trend in different GAC doses by time

شکل ۲ میزان q_e بهینه و درصد حذف COD را با افزایش مقدار GAC نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که هرچند با افزایش میزان GAC، درصد حذف COD افزایش می‌یابد، ولی میزان q_e کاهش می‌یابد و مقدار بهینه آن در کمترین میزان GAC یعنی ۱۰ g/l اتفاق می‌افتد.

مقدار q_e بر حسب غلظت تعادلی محلول تعیین گردد. غلظت تعادلی محلول‌ها برای غلظت COD اولیه ۱۹۵۷، ۳۳۹۱، ۵۲۲۲، ۶۵۵۸ و ۸۹۷۵ mg/l به ترتیب ۴۹۰، ۱۰۸۰، ۲۶۹۰، ۳۶۶۰ و ۵۵۷۰ mg/l بدست آمد و درصد حذف COD به ترتیب ۷۵، ۶۸/۲، ۴۸/۵، ۴۴/۲ و ۳۷/۹ درصد بود. مقدار q_e این مقادیر به ترتیب ۲۹/۳، ۴۶/۲، ۵۰/۶، ۵۸ و ۶۸/۱ mg/g بدست آمد. شکل ۵ روند تغییرات ظرفیت جذب GAC طی زمان در مقادیر متفاوت COD اولیه محلول را نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشخص است که روند جذب در ۶۰ دقیقه اول با شدت بیشتر صورت می‌گیرد و بعد از آن طی زمان به آرامی به تعادل می‌رسد. جذب ترکیبات آلی بر سطح گروه‌های عاملی اسیدی در کربن فعال، به سبب وجود نیروهای الکترو استاتیکی نسبت به برخی جاذب‌ها با سرعت بیشتری صورت می‌پذیرد [۲۱].

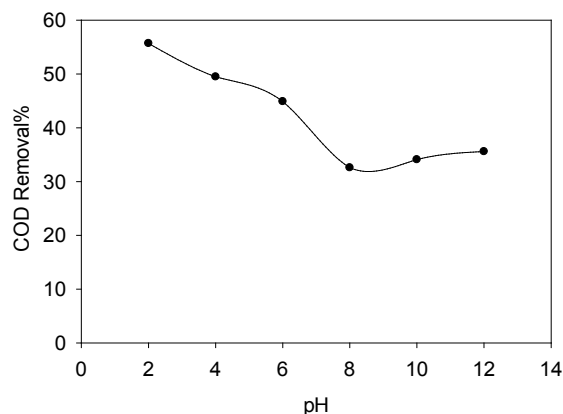


شکل ۵: روند ظرفیت جذب تعادلی GAC طی زمان در غلظت‌های متفاوت COD اولیه (دما ۲۵ درجه سانتی گراد، pH: ۲، سرعت همزدن ۲۰۰ rpm، دوز جاذب ۵۰ گرم بر لیتر)

Fig. 5. Trend of adsorption capacity of GAC in different initial COD values

شکل ۶ روند تغییر q_e بر حسب C_e را نشان می‌دهد مدل‌های همدمای لانگمایر و فرنلیچ تطابق نسبتاً خوبی با داده‌های q_e بر حسب C_e نشان دادند. با توجه به شکل مشاهده می‌شود با افزایش غلظت‌های تعادلی که خود ناشی از غلظت‌های متفاوت اولیه بوده است، میزان q_e نیز افزایش می‌یابد. این روند با مدل‌ها همدمای لانگمایر و فرنلیچ در شکل مقایسه شده است. مقایسه مدل‌های همدمای لانگمایر و فرنلیچ در دمای ۲۵ °C توسط نرم‌افزار Sigmaplot بررسی گردید که نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است.

اولیه COD با افزایش pH کاهش کمتری نشان می‌دهد. بیشترین کاهش COD در کمترین مقدار pH یعنی pH=۲ به میزان ۵۵/۷٪ اتفاق می‌افتد و کمترین میزان آن در pH=۸ به میزان ۳۲/۶٪ دیده می‌شود. در مقادیر pH های ۱۰ و ۱۲، میزان حذف به ترتیب ۳۴/۱٪ و ۳۵/۶٪ است که تغییر اندکی با pH=۸ می‌کند. شکل ۴ میزان حذف COD بر حسب pH های متفاوت را بعد از ۹۰ دقیقه نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود با افزایش pH از ۲ تا ۸ میزان حذف کاهش می‌یابد و بعد از آن مقدار حذف اندکی افزایش می‌یابد. به سبب اینکه میزان pH محلول بر مکانسیم جذب و تعامل بین جاذب و ماده جذب شده اثر می‌گذارد، با تغییر pH حذف COD نیز تغییر می‌کند. عامل pH نه تنها ماهیت گروه‌های عامل اسیدی آلی مولکول‌ها را تغییر می‌دهد، بلکه ساختار مکان‌های جذب در کربن فعال را نیز از نظر وضعیت پروتون تحت تاثیر قرار می‌دهد [۲۰]. کاهش ظرفیت جذب در pH قلیایی می‌تواند به علت از دست دادن پروتون گروه‌های عاملی اسیدی کربن فعال یا مولکول‌های کربوکسیل دار شده‌ای مانند ترکیبات فنولیک اسیدی که در محلول وجود دارد باشد. در pH های بالا نیروهای الکترو استاتیکی، شامل نیروی دافعه بین مولکول‌های تجزیه شده و گروه‌های عاملی سطح کربن فعال در حداکثر مقدار خود هستند. این نیروی دافعه ممکن است از برهمکنش مناسب مولکول‌ها با مکان‌های فعال در سطح کربن مخصوصاً پیوندهای هیدروژنی جلوگیری کند [۲۱].



شکل ۴: روند تغییر حذف COD بر حسب pH در مدت زمان ۹۰ دقیقه
Fig. 4. COD removal trend in Different pH values in equilibrium time of 90 min

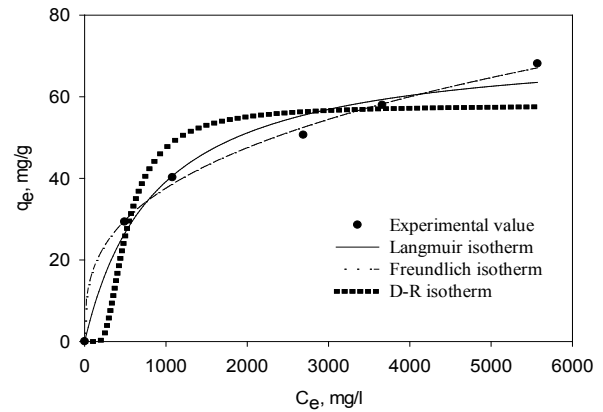
همچنین Lei و همکاران (۲۰۰۷) [۲۲] نیز نشان دادند که با افزایش pH توانایی GAC در حذف COD کاهش می‌یابد.

۳-۳- بررسی تناسب مدل‌های جذب
برای تعیین تناسب روند جذب با مدل‌های همدمای لازم است روند تغییر

گرفته می‌شود. با توجه به داده‌های جدول ۲ مشخص است که مدل تمکین و دوبینین-راشکوویچ نسبت به مدل لانگمایر و فرندلیچ تطابق خوبی با روند جذب از خود نشان نمی‌دهد (R^2 برابر با ۰/۹۲). زوار موسوی و همکاران [۲۴] دریافتند که جذب کادمیوم بر آلومینای نانو ساختار تطابق بهتری با مدل لانگمایر نسبت به مدل‌های فرندلیچ و تمکین دارد. Stafussa و همکاران [۱۸] در جذب ماده آلی آنتوسیانین^۱ از تقاله انگور توسط بقایای مخمر دریافتند که جذب این ماده بر سطح مخمر تطابق بهتری با مدل تمکین نسبت به مدل‌های لانگمایر و فرندلیچ دارد. عدد بدون واحد $1/n$ که مقدار آن توسط نرم‌افزار ۰/۳۰۱ برآورد شده است نیز یک ثابت تجربی است که می‌تواند به شدت جذب، مثلاً تناسب مولکول با کربن فعال نسبت داده شود [۲۵]. Caqueret و همکاران (۲۰۰۸) [۲۵] در حذف ترکیبات آلی (TOC) و رنگ تیره و فنولی (TPP) ویناس توسط کربن فعال (AC) در یافتند که مدل لانگمایر جذب این دو ترکیب را از ویناس بهتر از فرندلیچ توصیف می‌کند. Balakrishnan و Satyawali (۲۰۰۷) [۲۶] عنوان کردند که جذب ملانوئیدین‌ها در ویناس توسط کربن فعال (AC)، به خوبی با مدل‌های همدمای لانگمایر و فرندلیچ تناسب دارد. آنها برای حذف ملانوئیدین از ویناس، از انواع AC به میزان ۱۵ تا ۵۰ g/l استفاده کرده بودند و کاهش COD را معیاری از حذف ملانوئیدین در نظر گرفته بودند و دریافتند که تناسب با مدل لانگمایر بیان کننده جذب تک لایه ترکیبات رنگی ویناس است. میزان عدد ثابت q_m (mg/g) که نسبت حداکثر ملانوئیدین جذب شده به مقدار جاذب را نشان می‌داد در مدل لانگمایر، بسته به نوع کربن فعال از ۹۶ تا ۶۶۶ mg/g متفاوت بوده است. میزان q_m پیشگویی شده با مدل لانگمایر در مطالعه ما ۷۱/۱۴ mg/g بدست آمده است که بیانگر اینست که GAC در مقایسه با کربن فعال استفاده شده توسط آنها از میزان جذب کمتری برخوردار است و آنها توانسته اند با تغییر نوع و انجام تیمار روی کربن فعال این مقدار را به ۶۶۶ mg/g افزایش دهند. به همین ترتیب میزان ثابت b (l/mg) که تناسب جذب را نشان می‌دهد از ۰/۰۰۰۳۷ تا ۰/۰۰۴۰ l/mg متفاوت بوده است. این عدد در مطالعه ما ۴/۹۹ بدست آمده است که با نتایج آنها همخوانی دارد. آنها میزان n را در مدل فرندلیچ بسته به نوع AC مورد استفاده بین ۲/۵۴ تا ۵/۰۱ بدست آوردند و عنوان کردند که این مقادیر نشان دهنده جذب مطلوب است. میزان n در مطالعه ما ۳/۳۲ بدست آمده است. میزان K_f در مطالعه ما ۴/۹۹ بدست آمده است که نزدیک به پائین‌ترین میزان گزارش شده آنها است. این مقدار در مطالعه آنها بین ۲/۰۵ تا ۸۶/۹ بوده است. با این حال Figaro و همکاران (۲۰۰۶) [۲۷]، دریافتند که جذب ترکیبات فنولی بر سطح PAC تناسب زیادی با مدل فرندلیچ دارد.

۳-۴- بررسی سینتیک جذب

پارامترهای مدل شبه مرتبه اول و دوم و همچنین ضرایب همبستگی آن



شکل ۶: تعیین تناسب روند جذب با مدل‌های همدمای

Fig. 6. Fitness of data with isotherm models

جدول ۲: پارامترهای مدل‌های همدمای جذب مواد آلی بر سطح GAC در ۲۵ °C

Table 2. Parameters of isotherm models

	$q_{m,exp}$ (mg/g)	b (l/mg)	R^2	p
مدل لانگمایر	۷۱/۱۴۹	۰/۰۰۱۴	۰/۹۷۶	۰/۰۰۰۲
	$1/n$	K_f	R^2	p
مدل فرندلیچ	۰/۳۰۱	۴/۹۹	۰/۹۸۳	۰/۰۰۰۱
	K_T (l/mol)	BT	R^2	p
مدل تمکین	۱۴/۰۰۷	۸/۸۵	۰/۹۲۶	۰/۰۰۸۷
	q_m (mg/g)	E (kJ/mol)	R^2	p
مدل دوبینین-راشکوویچ	۵۷/۹	۰/۰۳۱	۰/۹۲	۰/۰۰۰۲

نتایج نشان داد که مدل فرندلیچ ($p = ۰/۰۰۰۲$) تطابق بهتری با روند جذب نسبت به مدل لانگمایر ($p = ۰/۰۰۰۱$) نشان می‌دهد. مقدار R^2 در مدل فرندلیچ ۰/۹۸۳ بدست آمده و در مدل لانگمایر مقدار آن ۰/۹۷۶ بوده است که بین این دو تغییر اندکی مشاهده می‌شود. مقدار q_m در مدل لانگمایر، ۷۱/۱۴۹ mg/g بدست آمده است که با مقدار تجربی آن که ۶۸/۱ mg/g بدست آمده بود نزدیک است ولی این مقدار در مدل دوبینین-راشکوویچ ۵۷/۹ می‌باشد که با مقدار تجربی آن نسبت به مدل لانگمایر اندکی تفاوت دارد. در مدل فرندلیچ، K_f که در اینجا ۴/۹۹ بدست آمده است، عدد ثابت بدون واحد است که به عنوان نمایه ظرفیت جذب در نظر

۰/۸۳ مربوط به کمترین غلظت COD اولیه محلول (۱۹۵۷ mg/l) و بالاترین مقدار نرخ جذب به میزان ۱/۸۳ mg/g.min مربوط به بیشترین غلظت COD اولیه محلول (۸۹۷۵ mg/l) می باشد. بنابراین معمولاً با افزایش غلظت ماده جذب شونده در محلول نرخ جذب افزایش می یابد [۲۲].

جدول ۳: ثابت‌ها و ضریب همبستگی مدل‌های سینتیکی بررسی شده برای جذب مواد آلی ویناس در غلظت‌های مختلف با استفاده از کربن فعال گرانولی

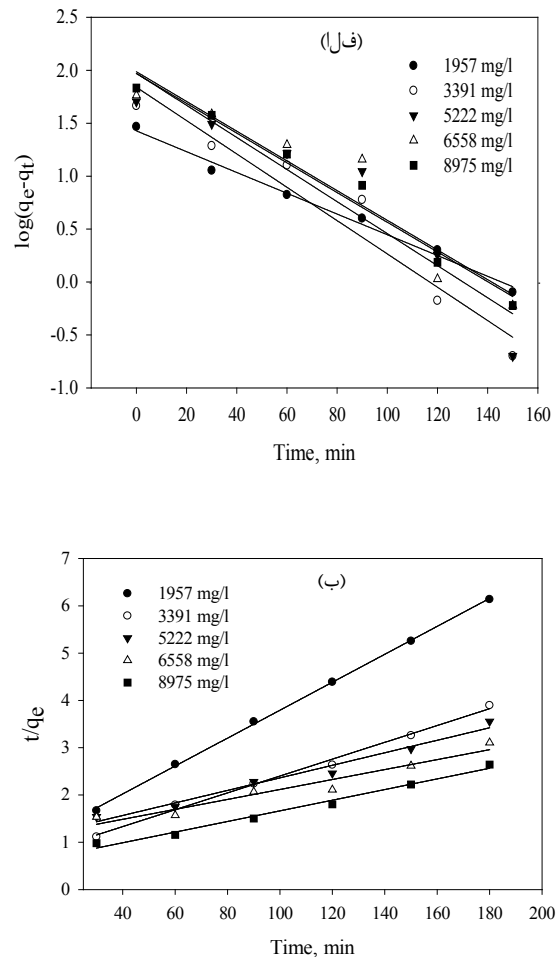
Table 3. Adsorption kinetics parameters of pseudo-first and second-order kinetic models

مدل	غلظت جزء جذب شونده (mg/l)				
	۱۹۵۷	۳۳۹۱	۵۲۲۲	۶۵۵۸	۸۹۷۵
شبه مرتبه اول					
$q_{e1\text{ cal.}}$	۲۶/۳۰	۶۹/۱۸	۹۳/۷۵	۹۷/۰۵	۹۲/۸۹
K_1	۰/۰۲۲۵	۰/۰۳۶۱	۰/۰۳۴	۰/۰۳۲۲	۰/۰۳۲
$q_{e\text{ exp.}}$	۲۹/۳۴	۴۶/۲۲	۵۰/۶۴	۵۷/۹۶	۶۸/۱۰
R^2	۰/۹۹	۰/۹۴	۰/۸۹	۰/۹۰	۰/۹۷
شبه مرتبه دوم					
$q_{e2\text{ cal.}}$	۳۳/۸۹	۵۶/۱۸	۷۵/۱۹	۹۵/۲۳	۸۹/۲۸
K_2	۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۲
$q_{e\text{ exp.}}$	۲۹/۳۴	۴۶/۲۲	۵۰/۶۴	۵۷/۹۶	۶۸/۱۰
H	۰/۸۳	۱/۶	۰/۹۶	۰/۹۰	۱/۸۳
R^2	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۴	۰/۹۹

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه به منظور بررسی رفتار سینتیکی و ایزوترمی کربن فعال گرانولی از مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی استفاده شد که با توجه به مقدار ضریب همبستگی تعیین شده هر دو مدل ایزوترمی لانگمایر و فرنلیچ توانایی توصیف تقریباً یکسانی دارند هر چند فرنلیچ تطابق بهتری با روند جذب داشت. مدل تمکین نسبت به مدل‌های لانگمایر و فرنلیچ تطابق کمتری با داده‌های جذب داشت. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم قابلیت توصیف بالاتری نسبت به مدل سینتیکی شبه مرتبه اول دارد و مقادیر q_{e2} بدست آمده به مقادیر $q_{e\text{ exp}}$ نزدیک‌تر است. این مطالعه نشان داد که نرخ جذب تابعی از غلظت اولیه جزء جذب شونده در محلول است و با افزایش غلظت COD اولیه نرخ جذب افزایش می یابد.

در جدول ۳ و رابطه خطی بین پارامترهای آنها در شکل ۷ (الف و ب) نشان داده شده است. داده‌ها نشان داد که معادله سینتیکی شبه مرتبه اول برازش خوبی از داده‌ها ارائه نمی‌دهد (بر حسب مقادیر R^2) و بر خلاف آن مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به طور منطقی توصیف بهتری از آن ارائه می‌دهد.



شکل ۷: نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول (الف) و شبه مرتبه دوم (ب) (دما ۲۵ درجه سانتی گراد، pH=۲، سرعت همزدن ۲۰۰ rpm، دوز جذب ۵۰ گرم بر لیتر)

Fig. 7. Linear regression of pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order rates (b). (Temperature 25 °C, pH 2, adsorbent dose of 50 g/l and 200 rpm)

با توجه به مقادیر q_{e2} به دست آمده مشخص است که این داده‌ها به مقادیر تجربی آن ($q_{e\text{ exp}}$) نزدیک‌تر است. از طرف دیگر، هنگامی که COD اولیه محلول از ۱۹۵۷ به ۸۹۷۵ mg/l می‌رسد مقادیر ثابت معادله شبه مرتبه دوم (K_2) در کل روند کاهشی نشان می‌دهد که بازگوکننده اشباع سریع مکان‌های فعال جذب توسط مواد آلی می‌باشد. از طرف دیگر این حالت بیان‌کننده امکان تشکیل پوشش تک لایه مواد آلی بر سطح جذب می‌باشد [۲۸]. از طرفی پایین‌ترین نرخ جذب (H) به میزان mg/g.min

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان بر خود لازم می دانند از وزارت علوم تحقیقات و فناوری، دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده محیط زیست کرج به سبب حمایت مالی تقدیر و تشکر نمایند.

مراجع

- and industrial molasses effluents by immobilized laccase, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4 (2016) 1322–1331.
- [12] E.C. Bernardo, Decolorization of molasses wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse, *Carbon*. 35 (1997) 0–4.
- [13] R. Chandra, P.K. Pandey, Decolorization of anaerobically treated distillery effluent by activated charcoal adsorption method, *Indian Journal of Environmental Protection*. 21 (2000) 134–137.
- [14] D. Sekar, D.V.S. Murthy, Color removal of distillery spentwash by adsorption technique, *Indian Chemical Engineer*. 40 (1998) 176–181.
- [15] APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th edition., Washington DC, 1998.
- [16] M. Hadavifar, N. Bahramifar, H. Younesi, Q. Li, 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 (2014) 217–228.
- [17] Y. Sağ, Y. Aktay, Application of equilibrium and mass transfer models to dynamic removal of Cr(VI) ions by Chitin in packed column reactor, *Process Biochemistry*. 36 (2001) 1187–1197.
- [18] A.P. Stafussa, G.M. Maciel, A.G. Da Silva Anthero, M.V. Da Silva, A.A.F. Zielinski, C.W.I. Haminiuk, Biosorption of anthocyanins from grape pomace extracts by waste yeast: kinetic and isotherm studies, *Journal of Food Engineering*. 169 (2016) 53–60.
- [19] A. Dada, A. Olalekan, A. Olatunya, O. Dada, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin – Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk, *IOSR Journal of Applied Chemistry*. 3 (2012) 38–45.
- [20] D. Robati, Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube, *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 3 (2013) 55.
- [21] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, Q. Zhang, Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*. 10 (2009) 716–724.
- [22] Y.S. Ho, G. McKay, the Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions Onto Sphagnum Moss Peat, *Water Research*. 34 (2000) 735–742.
- [23] F.N. Arslanoglu, F. Kar, N. Arslan, Adsorption of dark coloured compounds from peach pulp by using powdered-activated carbon, *Journal of Food Engineering*, 71(2) (2005) 156-163.
- [1] N. Goksungur, Y. and Zorlu, Production of ethanol from beet molasses by Ca alginate immobilized yeast cells in a packed-bed bioreactor, *Turkish Journal of Biology*. 25(3) (2001) 265–275
- [2] J. Keramat, S. Malek, Separation of caramel color from beet molasses and investigation of characteristics and application in food industries, *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources*. 1(1380) 175-187 (in Persian).
- [3] N. Jain, A.K. Minocha, C.L. Verma, Degradation of predigested distillery effluent by isolated bacterial strains, *Indian Journal of Experimental Biology*. 40 (2002) 101–105.
- [4] A.R. Navarro, M. del C. Sepúlveda, M.C. Rubio, Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugar cane molasses, *Waste Management*. 20 (2000) 581–585.
- [5] Y. Satyawali, M. Balakrishnan, Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review, *Journal of Environmental Management*. 86 (2008) 481–497.
- [6] L.A. Ioannou, G.L. Puma, D. Fatta-Kassinos, Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: A review, *Journal of Hazardous Materials*. 286 (2015) 343–368.
- [7] P. Asaithambi, B. Sajjadi, A. Raman, A. Aziz, Integrated ozone-photo-Fenton process for the removal of pollutant from industrial wastewater, *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 25(4) (2016) 516-522.
- [8] M. Hadavifar, H. Younesi, A. Zinatizadeh, Application of Ozone and Granular Activated Carbon for Distillery Effluent Treatment, *Water & Wastewater*. 21 (2010) 10–18.
- [9] A.C. Wilkie, K.J. Riedesel, J.M. Owens, Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks, *Biomass and Bioenergy*. 19 (2000) 63–102.
- [10] M. Coca, M. Peña, G. González, Variables affecting efficiency of molasses fermentation wastewater ozonation, *Chemosphere*. 60 (2005) 1408–1415.
- [11] R.P. Georgiou, E.P. Tsiakiri, N.K. Lazaridis, A.A. Pantazaki, Decolorization of melanoidins from simulated

- activated carbons, *Bioresource Technology*. 98 (2007) 2629–2635.
- [27] S. Figaro, S. Louisy-Louis, J. Lambert, J.J. Ehrhardt, A. Ouensanga, S. Gaspard, Adsorption studies of recalcitrant compounds of molasses spentwash on activated carbons, *Water Research*. 40 (2006) 3456–3466.
- [28] G.D. Vuković, A.D. Marinković, M. Čolić, M.Đ. Ristić, R. Aleksić, A.A. Perić-Grujić, et al., Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Chemical Engineering Journal*. 157 (2010) 238–248.
- [24] S. H. Zavar Mosavi, M. Fazli, A. Rahmani, Removal of Cadmium from Aqueous Solution by Nano Structured γ -Alumina, *Journal of Water and Wastewater*. 4(1390) 9-20 (in Persian).
- [25] V. Caqueret, S. Bostyn, B. Cagnon, H. Fauduet, Purification of sugar beet vinasse - Adsorption of polyphenolic and dark colored compounds on different commercial activated carbons, *Bioresource Technology*. 99 (2008) 5814–5821.
- [26] Y. Satyawali, M. Balakrishnan, Removal of color from biomethanated distillery spentwash by treatment with

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

Please cite this article using:

M. Hadavifar, A. Sadat Delbari, Equilibrium and Kinetic Studies of Adsorption Organic Compounds of Vinasse onto Granular Activated Carbon, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 50(2) (2018) 269-278.

DOI: 10.22060/ceej.2017.12376.5197



