

حذف یون مس از پساب با استفاده از نانوجاذب بنتونیت مگنتیت سنتز شده

غلامحسین نورمحمدی^۱، علی فضلوئی^۲، الهام آبابی^۳، غلامرضا کریمی^۳، علی اکبر رحمانی^۳

۱- دانشجوی دکترای مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی سهند تبریز
(نویسنده مسئول) ۰۹۱۴۳۶۱۸۶۲۲ - ghnpm@yaho.com

۲- استادیار گروه معدن، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین

۳- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی معدن، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین

(دریافت ۹۲/۷/۲۰ پذیرش ۹۲/۳/۴)

چکیده

هدف اصلی این پژوهش جذب یون‌های فلزی مس از پساب با استفاده از نانوجاذب بنتونیت مگنتیت سنتز شده (۲۰ تا ۳۰ نانومتر) بود. ابتدا نانوجاذب به روش هم‌رسوبی تولید و با روش‌های SEM، XRD و طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) آنالیز و ارزیابی شد، سپس به‌عنوان جاذب در تصفیه پساب مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش‌ها توسط نرم‌افزار DOE طراحی و ارزیابی شد. مهم‌ترین مشخصه‌هایی که بررسی شدند شامل مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت یون فلزی و pH بودند. در ادامه به‌وسیله مدل طراحی CCD، شرایط بهینه برای بهترین مقدار جذب (حذف) یون فلزی پیشنهاد شد. راندمان جذب یون فلز مس ۸۹/۹۴ درصد به‌دست آمد. سرانجام با تعیین شرایط بهینه بر روی پساب معدنی (معدن مس سرچشمه) آزمایش‌های مورد نظر انجام شد. نتیجه بیانگر جذب یون مس به میزان ۳۰ درصد بود.

واژه‌های کلیدی: نانوذره مغناطیسی، بنتونیت مگنتیت سنتز شده، تصفیه پساب، طراحی آزمایش، آلایندگی فلزی، حذف مس

۱- مقدمه

انواع متعددی از نانو ذرات مغناطیسی برای حذف فلزات سنگین مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته‌اند که از آن جمله می‌توان به سنتز و توصیف نانوذره بنتونیت- آهن و کاربرد آن در جذب یون کبالت اشاره کرد [۱]. در این پژوهش عامل pH مورد توجه قرار گرفته و بیشترین میزان جذب از محلولی با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر حدود ۸۸ درصد در pH برابر ۱۰ به‌دست آمده است [۱]. در پژوهشی دیگر، باردار کردن تفاله چای توسط نانوذرات مگنتیتی برای حذف نیکل از محلول آبی (Fe₃O₄- WT) بررسی شده که میانگین جذب از محلول با غلظت اولیه ۵۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر حدود ۹۳ درصد حاصل شده است [۲]. بررسی حذف کروم از پساب با استفاده از بنتونیت تقویت شده با آهن صفر ظرفیتی در مقیاس نانو توسط لی ناشی و همکاران انجام شده که نتایج نشان دهنده بیش از ۹۰ درصد حذف کروم از پساب با غلظت ۲۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر بوده است [۳]. در پژوهشی حذف یون مس از محلول آبی با غلظت اولیه ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر توسط ترکیب نانو ذره مگنتیتی با کربوکسی متیل سیکلو دکسترین انجام

شده که در آن، در محدوده اسیدی محلول (تا pH=5) حدود ۸۷ درصد جذب مس رخ داده است [۴]. در این پژوهش جذب یون‌های فلزی مس از پساب توسط نانوجاذب بنتونیت مگنتیت سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه نانو ذره

ساخت نانوذرات مغناطیسی مگنتیت با اندازه مناسب، با روش شیمیایی پایین به بالای هم‌رسوبی انجام شد. برای انجام این فرایند از منابع شیمیایی مانند کلریدهای آهن دو و سه ظرفیتی به‌عنوان پیش‌ماده و آمونیاک به‌عنوان عامل رسوب دهنده استفاده شد [۵] و [۶]. به این ترتیب که ابتدا کلرید آهن (II) و کلرید آهن (III) با نسبت مولی ۱:۲ به ترکیب بنتونیت آب مقطر شامل ۱۰ گرم بنتونیت (۷۵ μm) در ۵۰۰ سی سی آب اضافه شدند. سپس ۲۰ میلی‌لیتر آمونیاک موجود به‌وسیله قیف ته‌نشین‌ساز از یکی از دهانه‌های بالن به‌صورت قطره‌ای و به مدت ۴۵ دقیقه به‌طور کامل

آمده برای هر عامل، معادله رگرسیون مربوط به بازیابی جذب یون مس به صورت رابطه ۱ حاصل می شود

$$Y = 101.83 + 21.98X_1 + 6.46X_2 - 3.78X_4 + 6.57X_1^2 + 6.76X_1X_4 \quad (1)$$

که در آن X_1, X_2, X_3, X_4 به ترتیب معرف pH، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت یون مس هستند.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- بررسی عوامل

۳-۱-۱- تأثیر pH بر میزان بازیابی

نتایج تحلیل رگرسیون نشان می دهد که این پارامتر با اثر مثبت در معادله رگرسیون ظاهر می شود و دارای کوچک ترین مقدار P-value است، که نشان می دهد مؤثرترین عامل هم به علت داشتن ضریب بزرگ تر در معادله رگرسیون و نیز P-value کوچک تر است. بررسی ها نشان داد که مقدار pH بهینه در حدود ۱۰ است که در این pH هم جاذب مگنتیت دار و هم یون فلزی مس به صورت کاملاً فعال در محیط وجود دارند.

وارد محلول شد و از دهانه دیگر بالن توسط همزن عمودی با سرعت بالا، با میله شیشه ای برای کمک به تولید نانو ذرات هم زده شد.

۲-۲- آزمایش جذب

برای هر آزمایش، به ۵۰ میلی لیتر از پساب شامل یون های مس، نانو جاذب مغناطیسی افزوده شد. این مخلوط با همزن مکانیکی (سر شیشه) با سرعت ثابت و در دمای محیط به هم خورد.

۲-۲-۱- طراحی آزمایش، مدل CCD

روش طراحی آزمایش RSM، مدل CCD، روشی قدرتمند است که در مواقعی که در مورد عوامل مورد بررسی و محدوده تأثیر آنها اطلاعات چندانی در دسترس نباشد، استفاده می شود [۷]. آزمایش های طراحی شده و نتایج آن ها در جدول ۱ آمده است.

۲-۳- بررسی نتایج آنالیز توسط نرم افزار

مطابق جدول ۲ با توجه به مقادیر P-value مؤثر و ضرایب به دست

جدول ۱- آزمایش های طراحی شده توسط نرم افزار و بازیابی یون مس

درصد بازیابی	غلظت یون فلزی	زمان (دقیقه)	جاذب (میلی گرم)	pH
۹۹/۳۹	۳۰	۶۰	۲۰	۱۰
۳۳/۳۲	۱۵۰	۶۰	۱۰۰	۴
۹۹/۰۶	۹۰	۳۷	۶۰	۷
۹۹/۰۹	۹۰	۳۷	۶۰	۷
۷۲/۳۷	۳۰	۶۰	۱۰۰	۴
۳۱/۰۵	۳۰	۱۵	۲۰	۴
۹۹/۰۷	۹۰	۳۷	۶۰	۷
۹۹/۵۳	۹۰	۳۷	۱۴۰	۷
۷۶/۵۶	۹۰	۳۷	۶۰	۱
۵۸/۸۶	۳۰	۱۵	۱۰۰	۴
۹۶/۶۷	۹۰	۳۷	۱۰	۷
۹۹/۱۱	۹۰	۳۷	۶۰	۷
۴۸/۸۰	۳۰	۶۰	۲۰	۴
۹۹/۰۳	۱۵۰	۶۰	۲۰	۱۰
۹۹/۲۹	۹۰	۳۷	۶۰	۱۳
۹۸/۵۹	۱۰	۳۷	۶۰	۷
۹۹/۵۵	۳۰	۱۵	۱۰۰	۱۰
۹۸/۹۴	۹۰	۳۷	۶۰	۷
۹۹/۱۶	۳۰	۱۵	۹۰	۱۰
۱۶/۳۳	۱۵۰	۱۵	۲۰	۴
۹۸/۵۵	۹۰	۳۷	۶۰	۷
۹۹/۵۱	۱۵۰	۱۵	۲۰	۱۰
۱۰۰	۳۰	۶۰	۱۰۰	۱۰
۳۴/۷۳	۱۵۰	۱۵	۱۰۰	۴
۹۹/۶۱	۱۵۰	۱۵	۱۰۰	۱۰
۹۹/۰۵	۲۱۰	۳۷	۶۰	۷
۹۸/۹۷	۹۰	۸۲	۶۰	۷
۹۹/۵۹	۱۵۰	۶۰	۱۰۰	۱۰
۱۸/۲۱	۱۵۰	۶۰	۲۰	۴
۹۹/۴۳	۹۰	۵	۶۰	۷

جدول ۲- تخمین ضریب رگرسیون

Prob > F	Value	Square	df	Squares	Source
<./۰۰۰۱	۳/۰۴	۱۲۴۰/۳۶	۱۴	۱۷۳۶۵/۰۶	Model
<./۰۰۰۱	۲۸/۴۲	۱۱۵۹۹/۴۹	۱	۱۱۵۹۹/۴۹	pH
<./۰۰۲۱	۲/۰۴	۸۳۰/۷۷	۱	۸۳۰/۷۷	Adso
۰/۵۳۸۱	۰/۴	۱۶۲/۱	۱	۱۶۲/۱	Time
<./۰۰۴۱	۰/۷۱	۲۹۰/۵۱	۱	۲۹۰/۵۱	ppm
۰/۱۰۱۹	۳/۰۴	۱۲۳۹/۴۴	۱	۱۲۳۹/۴۴	Adso*Adso
۰/۱۹۰۱	۱/۸۸	۷۶۸/۸۳	۱	۷۶۸/۸۳	Time*Time
۰/۳۱۵۳	۱/۰۸	۴۴۰/۵۴	۱	۴۴۰/۵۴	ppm*ppm
۰/۳۱۹۴	۱/۰۶	۴۳۲/۹۵	۱	۴۳۲/۹۵	pH*Adso
۰/۷۰۱۹	۰/۱۵	۶۲/۱۵	۱	۶۲/۱۵	pH*Time
۰/۳۱۹۴	۱/۰۶	۴۳۲/۹۵	۱	۴۳۲/۹۵	pH*Adso
<./۰۰۰۱	۳/۰۱	۱۲۳۰/۱۴	۱	۱۲۳۰/۱۴	pH*ppm
۰/۹۳۳۴	۰/۰۳	۲/۹۵	۱	۲/۹۵	Adso*Time
۰/۸۲۴۸	۰/۰۵۱	۲۰/۷۱	۱	۲۰/۷۱	Adso*ppm
۰/۶۹۷۹	۰/۱۶	۶۳/۹	۱	۶۳/۹	Time*ppm

جدول ۳- بهترین شرایط انتخاب شده از موارد پیشنهادی برای رسیدن به حداکثر بازیابی

نوع عامل	pH	مقدار نانوجاذب		زمان تماس (دقیقه)	یون فلزی (ppm)	بازیابی پیش‌بینی شده (%)
		(میلی‌گرم در لیتر)	(میلی‌گرم)			
	۱۰	۹۰/۲۸	۱/۸۰	۲۰	۳۰	۹۴/۸۹

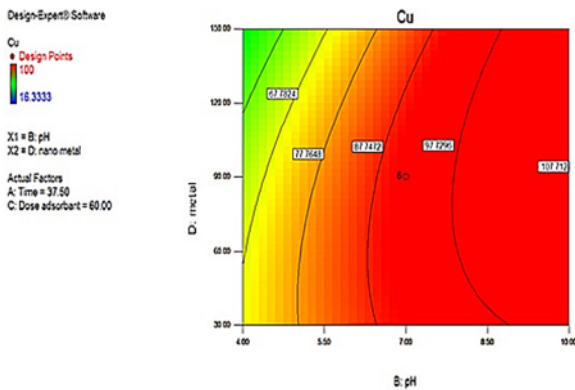
مربوطه آن در معادله رگرسیون یک عامل مهم محسوب شده به طوری که حتی افزایش یون فلزی که اثری معکوس بر میزان جذب دارد در pH‌های بالا نتوانسته اثر خود را به خوبی نشان دهد.

۳-۱-۲- تأثیر مقدار جاذب بر میزان بازیابی

هر چه میزان جاذب بیشتر باشد فرایند و کارایی جذب آلاینده بر روی بستر افزایش می‌یابد. نتایج رگرسیون نشان می‌دهد که این پارامتر با علامت مثبت و مقدار P-value کوچکی ظاهر می‌شود و دومین عامل مؤثر بر بازیابی است.

۳-۱-۳- تأثیر غلظت یون فلزی بر میزان بازیابی

با توجه به مقدار $P\text{-value} = ۰/۰۰۵$ دیده می‌شود که این عامل دارای اثر قابل توجهی بعد از pH و مقدار جاذب بنتونیت نانومگنتیت است، که اثر مقدار جاذب می‌تواند بر روی این عامل تأثیر جدی بگذارد. ضریب این اثر دارای مقدار منفی است، زیرا افزایش غلظت یون مس باعث کاهش میزان جذب برای یک مقدار ثابت جاذب می‌شود.



شکل ۱- منحنی صفحه‌ای اثر متقابل pH و میزان غلظت یون فلزی بر میزان بازیابی Cu^{2+}

۳-۲- تعیین شرایط بهینه به کمک نرم‌افزار

به‌منظور به حداکثر رسیدن میزان بازیابی یون فلزی با استفاده از جاذب‌های مورد نظر، زمان در همه موارد یکسان در نظر گرفته شد و غلظت یون فلزی برای یون‌های مس ۳۰ ppm انتخاب شد. از بین دو انتخاب تعیین شده برای یون فلزی با در نظر گرفتن مقادیر pH، جاذب و بازیابی، بهترین گزینه انتخاب شده و در جدول ۳ آورده شد.

۳-۱-۴- اثرات متقابل مؤثر بر میزان بازیابی یون مس

همانطور که در جدول ۳ قابل مشاهده است، تنها اثر متقابل مؤثر بر میزان بازیابی یون مس، اثر همزمان pH و میزان غلظت یون فلزی است. برای بررسی اثر متقابل دو عامل، بقیه عوامل در سطح دوم ثابت در نظر گرفته می‌شوند.

منحنی صفحه‌ای اثر متقابل pH و میزان غلظت یون فلزی در شکل ۱ نشان داده شده است. افزایش pH سبب افزایش میزان جذب یون مس می‌شود. اثر این عامل به علت بزرگی ضریب

۳-۳- آزمایش روی پساب واقعی

پساب معدن مس سرچشمه حاوی عناصری است که با عنصر مس پاراژنراند و مس را در کانسارهای سولفیدی همراهی می کنند. عمده این عناصر عبارتند از: Ni, Cr, Co, Pb, Zn Fe Mn, Cd, As و S. اما مقدار این عناصر با توجه به ویژگی های شیمیایی و خواص فیزیکی شامل انرژی پیوند، درجه آزادی و غیره متفاوت است [۸ و ۹]. نتایج آزمایش فرایند جذب مس بر روی نانو جاذب در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴- مقدار یون فلزی مس در نمونه پساب

یون فلزی	مقدار فلز مس (ppm)	سرعت همزن (rpm)
پیش از جذب	۰/۰۲	۷۵۰
پس از جذب	۰/۰۱۴	۷۵۰

۴- نتیجه گیری

حذف یون فلزی با بررسی پارامترهایی برای تعیین ویژگی عملکرد جاذب صورت گرفت. با استفاده از نرم افزار و مدل CCD به تجزیه و تحلیل آماری پارامترهای موجود پرداخته شد و چهار عامل را در سه سطح مورد بررسی قرار داد. تجزیه و تحلیل برای چهار متغیر نشان داد که حذف فلزات می تواند در یک مدل چند جمله با ضریب نسبتا بالایی $R^2=۸۹$ شرح داده شود، که بیان کننده تأثیر pH، دز جاذب و غلظت یون فلزی بر حذف یون مس از پساب است. همچنین با وجود بسیاری از عناصر مزاحم در پساب واقعی، میزان جذب قابل تامل بوده و نشان دهنده قابلیت بالای جذب نانو جاذب بنتونیت مگنتیت سنتز شده در بازیابی و یا حذف یون مس است.

۵- مراجع

1. Li-na Shi, Xin Zhang, and Zu-liang Chen (2011). "Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron." *J. of Water Research*, 45, 886-892.
2. Shahwan, T., Üzümlü, Ç. A.E., and Eroğlu, I. (2010). "Lieberwirth synthesis and characterization of bentonite/iron nanoparticles and their application as adsorbent of cobalt ions." *Applied Clay Science*, 47, 257-262.
3. Panneerselvam, P., Norhashimah, M., and Kah Aik, T. (2011). "Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution." *Materials*, 186, 160-168.
4. Badruddoza, A. Z. M., and Uddin, M.S. (2011). "Carboxymethyl--cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: Synthesis and adsorption studies." *J. of Hazardous Materials*, 185, 1177-1186.
5. Luiz, C.A., Rachel V.R.A., Riosa, D., Vijayendra, K., and Rochel, M. (2003). "Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water." *Applied Clay Science*, 22, 169-177.
6. Namdeo, M., and Bajpai, S.K. (2008). "Chitosan-magnetite nanocomposites (CMNs) as magnetic carrier particles for removal of Fe(III) from aqueous solutions." *Colloids and Surfaces*, 320, 161-168.
7. Kusmiyati, K., Aishah, N., and Saidina, A. (2004). "Application of central composite design (CCD) and response surface methodology (RSM) in the catalytic conversion of methane and ethylene into liquid fuel products." *Fundamental Science Seminar, University of Tech.*, Malaysia.
8. Mardani, R., Ebrahimi Zarandi, J., and Kashesh, M. (2010). "Biological filtering investigation of sarcheshmeh mining acidic water on base discontinues reactor usage." *Science and Environmental Tech.*, 3, 35-44.
9. Karimpor, M.H. (2005). *Geology of applied economy*, Arsalan Pub., Mashhad University, Mashhad. (In Persian)