

DOI: 10.30479/jmre.2019.9554.1190

استفاده از باطله بوکسیت به عنوان نانو جاذب معدنی برای حذف آلاینده‌های فلزی مس و منگنز از پساب اسیدی معدن

کیومرث سیف‌پناهی^۱، آرزو عابدی^۱، محبوبه طبری^۲

۱- استادیار، دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود
۲- کارشناسی ارشد مهندسی اکتشاف معدن، دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

(دریافت ۱۳۹۷/۰۸/۰۸، پذیرش ۱۳۹۸/۰۲/۱۰)

چکیده

در این مقاله از باطله بوکسیت به عنوان یک جاذب ارزان و غیرسمی برای حذف آلاینده‌های فلزی مس و منگنز از پساب اسیدی معدن مس سرچشمه استفاده شده است. پس از اصلاح و کاهش ابعاد باطله بوکسیت در مقیاس نانو، ابتدا شناسایی نانو جاذب با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، فلورسانس اشعه ایکس (XRF)، تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) و تبدیل فوریه فرسرخ (FT-IR) انجام شده است. سپس تاثیر پارامترهای حاکم بر فرآیند جذب از فاز محلول شامل مقدار جاذب و دما بررسی شده و در نهایت فرآیند جذب از دیدگاه تعادلی و ترمودینامیکی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که فرآیند جذب یون‌های مس و منگنز به صورت خود به خودی (انرژی آزاد گیبس به ترتیب ۴۰- و ۱۵- کیلوژول بر مول) و گرماده (آنتالپی ۳۵ و ۳۷ کیلوژول بر مول) بوده است و از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که باطله بوکسیت پتانسیل بالایی در حذف فلزات سمی از پساب دارد و راندمان آن برای عنصر مس ۹۹ درصد و برای منگنز بیش از ۹۰ درصد است.

کلمات کلیدی

یون‌های مس و منگنز، زهاب اسیدی معدن، باطله بوکسیت و جذب سطحی.

۱- مقدمه

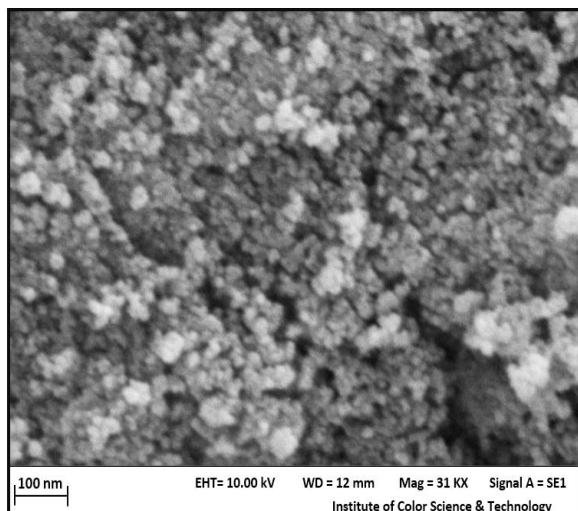
عمدتاً شامل کانی‌های هیدروکسید آلومینیوم از قبیل گیسیت ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)، دیاسپور ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) و ناخالصی‌هایی مانند سیلیس، اکسید آهن، اکسید تیتانیوم، کربنات‌ها، هماتیت، مگنتیت، سیدریت، گوتیت و بعضی مواد دیگر است [۱۲]. بوکسیت از هوازدهی شیمیایی سنگ‌های آلومینیوم‌دار مانند نفلین، بازالت و یا رس حاصل می‌شود [۱۳]. باطله بوکسیت (هیدروکسید آلومینیوم) به دلیل فراوانی در پوسته زمین و در صورت داشتن خواص جذبی می‌تواند یک جاذب طبیعی، در دسترس و مقرون به صرفه باشد [۱۴، ۱۵]. ایوب و همکاران عملکرد بوکسیت کلسینه‌شده را برای حذف آرسنیک از محیط‌های آبی با جریان ثابت و سیستم ناپیوسته آزمایش کرده‌اند که مشاهدات آن‌ها نشان می‌دهد، مقدار جاذب ۵ گرم بر لیتر و غلظت اولیه ۲ میلی‌گرم بر لیتر، کارایی بالایی در حدود ۹۹٫۲ تا ۹۳ درصد دارد. همچنین با توجه به نتایج، ساز و کار حذف یون آرسنیک به pH محلول و بار سطحی جاذب وابسته است [۱۶]. در سال ۲۰۱۳ در تحقیقات گئورگیدیس و همکاران با استفاده از بوکسیت خام، حذف رنگزای آلی مالاکیت سبز از محلول آبی مطالعه شده است. با توجه به مشاهدات، بیشینه حذف در نقطه ایزو الکتریک بوکسیت ($pH_{zpc} = 6.5$) اتفاق می‌افتد [۱۷]. در سال ۲۰۱۴، توران و دوغان کاهش یون کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با بوکسیت را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها دریافتند کاهش کروم شش ظرفیتی در محلول وابسته به برخی عوامل مانند زمان، مقدار اسید سولفوریک، مقدار بوکسیت، غلظت اولیه یون کروم، غلظت اسید فرمیک و درجه حرارت محلول است. با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار اسید سولفوریک، مقدار بوکسیت و غلظت یون اولیه کروم شش ظرفیتی پارامترهای موثر در فرآیند جذب است [۱۸]. همچنین با توجه به تحقیقات خلیق و همکاران، حذف یون کبالت از محلول با استفاده از جاذب ذرات بوکسیت که آلودگی آن در انسان موجب آسم و آسیب‌هایی به قلب، کبد، تیروئید و جهش در سول‌های زنده می‌شود را بررسی کرده‌اند [۱۹].

با توجه به مطالعات انجام شده و همچنین فراوانی، در دسترس بودن و غیرمضر بودن بوکسیت، در این مقاله از باطله ارزان و کم عیار معدن بوکسیت تاش (شاهرود، سمنان) به عنوان یک ماده جاذب با بهره‌وری مثبت و مفید برای حذف آلاینده‌های فلزی مس و منگنز از پساب اسیدی معدن مس سرچشمه استفاده شده است.

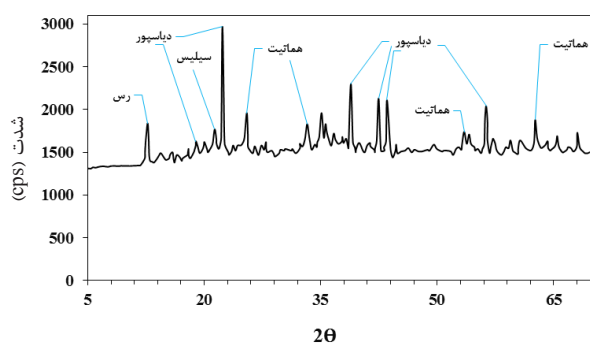
یون‌های فلزی محلول از جمله بزرگترین مشکلات محیط زیست محسوب می‌شوند [۱]. صنایعی مانند معدنکاری، کانه‌آرایی، تولید کودهای شیمیایی، باتری‌سازی، تولید کاغذ و آفت‌کش‌ها از جمله مهم‌ترین تولیدکنندگان فلزات سنگین‌اند [۲]. وجود این فلزات که به صورت محلول در پساب و خروجی‌های صنایع یاد شده است، بسیار نامطلوب است و زمان ماندگاری بالایی دارد. همچنین تمایل بسیار زیادی به جمع شدن در بافت‌های موجودات زنده داشته و سبب انواع ناتوانی‌ها و بیماری‌ها می‌شود [۳]. روش‌های فیزیکی و شیمیایی فراوانی برای حذف آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفته است که از میان آن‌ها می‌توان به تبادل یونی، فیلتراسیون [۴]، اکسیداسیون و احیا [۵] و جذب سطحی [۶] اشاره کرد. جذب سطحی روشی با کارایی بالا و قابلیت اجرای آسان است. با وجود اینکه کربن، فعال جذبی با کاربرد گسترده و کارایی بالا است اما معایبی همچون قیمت بالا و غیرقابل بازیابی بودن نیز دارد. این محدودیت‌ها موجب تحقیقات فراوان برای استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و در دسترس همچون مواد طبیعی شده است [۷]. دونگ و همکاران حذف مس از محلول‌های آبی را با استفاده از پلی اتیلن آمین اصلاح شده مطالعه کرده‌اند و نتایج تحقیقات آن‌ها نشان می‌دهد که در سیستم ناپیوسته و در شرایط بهینه میزان ظرفیت جذب جاذب بیش از ۴۸٫۶ میلی‌گرم بر گرم جاذب است [۸]. در سال ۲۰۱۷، محمد و همکاران از ژئوتیت معدنی برای حذف یون منگنز از پساب آلوده به آن در سیستم ناپیوسته استفاده کردند. مشاهدات نشان داد که در زمان ۶۰ دقیقه، دمای محیط و غلظت آلاینده ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بیشینه ظرفیت جذب جاذب برابر ۷۶٫۳ میلی‌گرم بر گرم به دست آمده است. [۹]. تانیز و همکاران حذف آلاینده‌های معدنی آرسنیک و کادمیم را با استفاده از پسماند بوکسیت در سیستم تکی و دو یونی انجام دادند و شبیه‌سازی کردند. مکانیزم جذب با تشکیل یک توده سطح همراه با رسوبگذاری سطحی برای کادمیم مطابقت دارد [۱۰]. کی و همکاران از باطله موجود در پسماند بوکسیت (گل قرمز) برای حذف مس از پساب سینتتیک استفاده کرده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که کانی‌های در برگیرنده گل قرمز شامل کلسیت، هماتیت و گوگرد عامل اصلی حذف یون مس‌اند. همچنین مطالعه فرآیند جذب به صورت تعادلی، سینتیکی و ترمودینامیکی انجام شده است [۱۱]. بوکسیت که مهم‌ترین سنگ معدن آلومینیوم است

۲- مواد و روش‌ها

(الف)



(ب)



شکل ۱: (الف) تصویر SEM، (ب) طیف XRD نمونه جاذب تهیه شده از باطله بوکسیت

از آنالیز XRF (جدول ۱) مشخص است که بخش عمده تشکیل‌دهنده نمونه جاذب تهیه شده از باطله بوکسیت، اکسید آلومینیم و اکسید آهن بوده است و این منطبق با نتایج به دست آمده از آنالیز XRD است. برای تعیین ساختار، شناسایی کیفی و کمی گروه عاملی‌های موجود در سطح نانو جاذب از آنالیز FT-IR استفاده می‌شود [۲۰]. بنابراین طیف FT-IR نمونه جاذب تهیه شده از باطله بوکسیت در شکل ۲ آورده شده است.

با توجه به شکل ۲، در طیف FT-IR نانوذرات بوکسیت پنج باند اصلی در فواصل ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} وجود دارد و توضیحات آن در جدول ۲ آمده است.

بوکسیت مورد استفاده از باطله‌های معدن بوکسیت تاش در ۴۰ کیلومتری شمال شاهرود تهیه شده و اسید هیدروکلریک و سود مورد استفاده نیز از شرکت مرک آلمان و با خلوص ۹۹٫۹ درصد تهیه شده است. برای اندازه‌گیری غلظت از دستگاه جذب اتمی شیمانزو ژاپن، برای جداکردن جاذب از محلول از سانتریفیوژ مدل IPT-320 و همچنین از آسیای ماهواره‌ای برای آسیا کردن و تهیه نانوجاذب استفاده شده است. پساب اسیدی معدن هم از پایین دست دمپ ۳۱ معدن مس سرچشمه تهیه شده است که pH آن ۳٫۱۶، غلظت یون مس ۱۷٫۵ و غلظت یون منگنز ۱۴٫۲ میلی‌گرم بر لیتر بوده است. فرآیند جذب به صورت آزمایشگاهی و با افزودن مقدار مشخص از جاذب به آلاینده با غلظت مشخص و زمان ماند مشخص انجام شد. پارامترهای عملیاتی شامل pH، زمان، غلظت آلاینده، جرم جاذب و دما هم به صورت مرحله‌ای بررسی و بهینه‌سازی an.

۲-۱- آماده‌سازی و شناسایی نانوجاذب

برای آماده‌سازی جاذب، ابتدا نمونه با سنگ‌شکن فکی خرد شد، پس از آن با سرنند کردن، نمونه‌های با ابعاد کمتر از ۷۵ میکرون برای ورود به آسیای ماهواره‌ای تفکیک شد. سپس با آسیای ماهواره‌ای (ابتدا آسیای خشک به مدت ۱ ساعت و سپس آسیا در حضور آب به مدت ۱٫۵ ساعت انجام شده است). ذرات به ابعاد نانو (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) رسیدند. برای حذف رطوبت، نمونه پودر شده به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره خشک شد. برای تعیین نوع و مقدار کانی‌های تشکیل‌دهنده بوکسیت به صورت کمی و کیفی، آنالیز XRF و XRD انجام شد. همچنین برای تایید نانو بودن ذرات، تصویر SEM از نانو ذرات بوکسیت تهیه شد. در شکل ۱-الف تصویر SEM و در شکل ۱-ب نتیجه آنالیز XRD جاذب مشاهده می‌شود.

با توجه به شکل ۱-الف، ابعاد ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر و مرفولوژی ذرات تقریباً کروی و کاملاً تفکیک شده است. از طیف XRD هم پیک‌های مربوط به کانی‌های دیاسپور، هماتیت، سلیس و رس مشخص شده است. در واقع دو فاز اصلی تشکیل‌دهنده نمونه مورد مطالعه دیاسپور و هماتیت است. در مرحله بعد برای شناسایی بیشتر، آنالیز XRF نمونه انجام شده است. نتایج حاصل از تجزیه XRF نمونه جاذب در جدول ۱ نشان داده شده است.

مطالعات مختلفی که بر روی جاذب‌های معدنی انجام شده است، نشان می‌دهد که باند B_2 و B_3 به صورت فیزیکی یا شیمیایی قابلیت تشکیل پیوند با گونه‌های کاتیونی و آلاینده‌های موجود در فاز محلول را داشته‌اند و از این طریق و از منظر شیمی فیزیکی، می‌توان حذف آلاینده‌ها را از پساب توجیه کرد [۲۱]. پس از ساخت و شناخت نانوجاذب بوکسیت در مرحله بعد حذف آلاینده‌های فلزی مس و منگنز از پساب اسیدی معدن مطالعه می‌شود.

۳- مطالعات آزمایشگاهی جذب سطحی

برای بررسی میزان حذف آلاینده‌ها طی فرآیند جذب سطحی، تغییرات غلظت باقیمانده یون‌های مس و منگنز از پساب معدن، طی زمان مناسب و مشخص در سیستم ناپیوسته از دستگاه جذب اتمی استفاده می‌شود. درصد حذف یون از رابطه ۱ به دست می‌آید:

$$R(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

که در آن:

C_0 : غلظت اولیه آلاینده

C_t : غلظت محلول در زمان t (میلی‌گرم بر لیتر)

R : بازده حذف برحسب درصد در زمان t است.

برای حذف یون‌های فلزی مس و منگنز از پساب اسیدی معدن در pH طبیعی آن (pH برابر ۳٫۱۶) تاثیر مقدار جاذب و دما بر فرآیند حذف در حالی که غلظت اولیه یون مس در محلول ۱۷٫۵ و یون منگنز ۱۴٫۲ میلی‌گرم بر لیتر بوده است، بررسی شد. در ادامه به بیان نتایج حاصل از این بررسی‌ها پرداخته شده است.

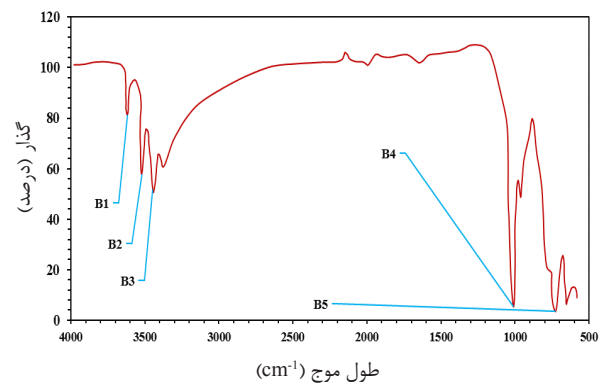
۳-۱- بررسی تاثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب سطحی مس و منگنز

برای بررسی تاثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب سطحی با تغییر مقدار جاذب از ۰٫۰۵ تا ۰٫۲ گرم در پنج زمان ۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه آزمایش انجام شد. نتایج حاصل در شکل ۳ نشان داده شده است.

از شکل ۳ مشخص است که با افزایش مقدار نانو جاذب راندمان حذف برای هر دو یون مس و منگنز افزایش می‌یابد. در حذف یون مس تغییر مقادیر جاذب بر فرآیند حذف تاثیر قابل ملاحظه‌ای نمی‌گذارد و راندمان حذف با زمان در تمام مقادیر

جدول ۱: نتایج حاصل از تجزیه XRF نمونه جاذب تهیه شده از باطله بوکسیت

نوع ترکیب اکسید موجود در نمونه	مقدار (درصد)
Al ₂ O ₃	۴۸٫۶۲۲۴
Fe ₂ O ₃	۴۰٫۷۹۶۸
SiO ₂	۳٫۹۹۱۷
Na ₂ O	۳٫۱۰۷۸
K ₂ O	۱٫۴۶۷۲
CaO	۱٫۲۵۸۰
ZnO	۰٫۳۸۰۸
MnO	۰٫۱۷۱۴
TiO ₂	۰٫۱۲۱۵
P ₂ O ₅	۰٫۰۸۲۴
MgO	۰٫۰۰۰۰
جمع	۱۰۰٫۰۰



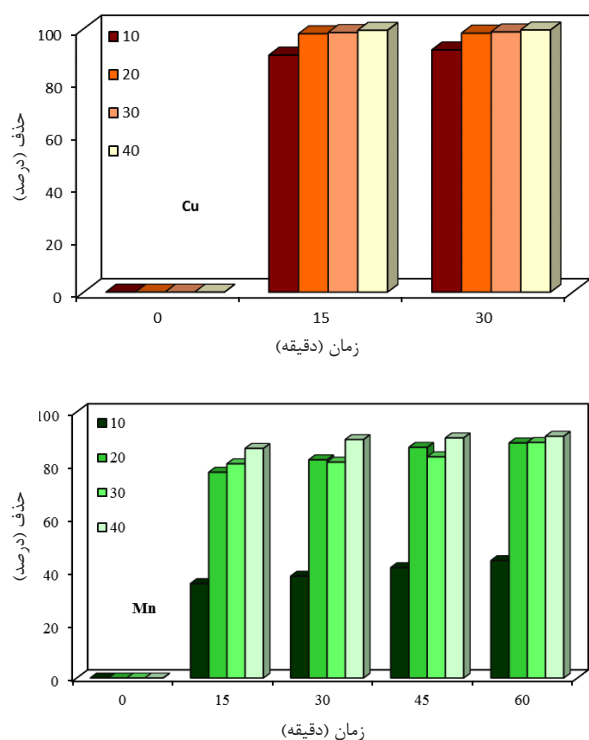
شکل ۲: طیف FT-IR نمونه جاذب تهیه شده از باطله بوکسیت

جدول ۲: گروه عاملی یا پیوندهای شیمیایی قابل استخراج از طیف FT-IR در طول موج‌های مختلف مربوط به جاذب

باند	طول موج (cm ⁻¹)	گروه عاملی یا پیوند
B ₁	۳۶۱۹	پیوند Al-OH
B ₂	۳۵۲۲	هیدروکسیل (OH ⁻)
B ₃	۳۴۴۷	هیدروکسیل (OH ⁻)
B ₄	۱۰۱۰	کشیدگی ناشی از
B ₅	۷۲۶٫۸	پیوند O-Fe

۳-۲- بررسی تاثیر تغییر دما بر فرآیند جذب سطحی مس و منگنز

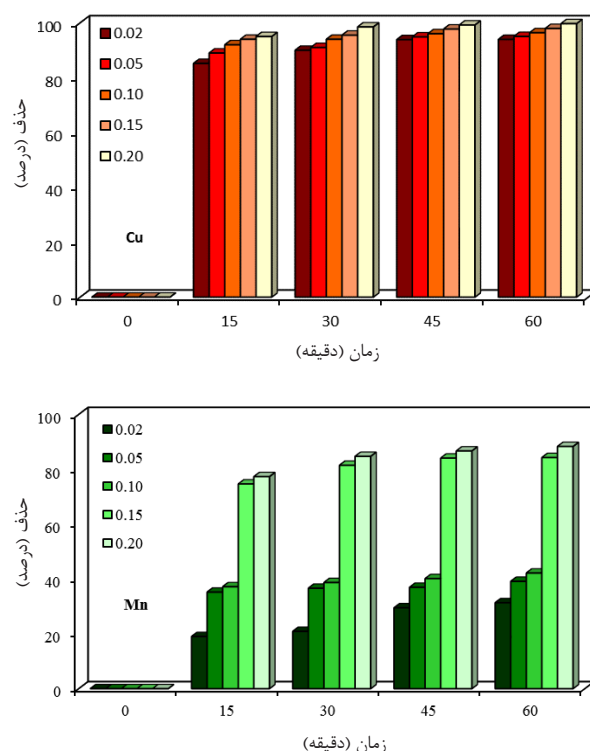
آزمایش‌های بررسی تاثیر تغییر دما بر فرآیند جذب سطحی در دماهای ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. نتایج حاصل در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۴، با افزایش مقدار دما، راندمان حذف یون‌های فلزی افزایش می‌یابد. این مساله برای منگنز وضوح بیشتری دارد، در حالی که برای یون مس تاثیر چندانی مشاهده نمی‌شود.



شکل ۴: تاثیر تغییر دما بر فرآیند جذب سطحی یون‌های مس و منگنز از پساب اسیدی معدن

همچنین برای بررسی بیشتر و ارایه تحلیل مستندتر، طیف FT-IR پس از حذف یون‌های مس و منگنز دو ظرفیتی از پساب با جاذب نانوذرات بوکسیت در شکل ۵ ارایه شده است. در صورت مقایسه طیف شکل ۵ (بعد از جذب)، با طیف شکل ۲ (قبل از جذب)، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که مکان‌های جذب با یون‌های مس و منگنز پر شده و شدت پیک گروه عاملی هیدروکسیل (عامل اصلی جذب با جاذب یا باندهای B_2 و B_3) کم شده است.

آزمایش شده تقریباً بیش از ۹۰ درصد است. برای یون منگنز افزایش مقدار جاذب تاثیر مثبت دارد. توجه این مساله بر این اساس است که یون مس تمایل بالاتری نسبت به یون منگنز دارد که با نانوذرات بوکسیت جذب شود. به شکل کمی تری اگر راجع به این مساله بحث شود، می‌توان گفت که ضریب حلالیت یون منگنز (10^{-11}) بیشتر از ضریب حلالیت مس (10^{-6}) است. در چنین شرایطی جاذب ابتدا یون مس را جذب می‌کند و در صورتی که یون‌های مس در محیط پساب به شدت کم شوند و از طرف دیگر سایت فعال یا گروه عاملی جفت نشده‌ای (با یون‌های مس) باقی‌مانده باشد، یون‌های منگنز با گذشت زمان بیشتری بر روی سطح نانوذرات بوکسیت جذب شده و از پساب خارج می‌شود.



شکل ۳: تاثیر تغییر مقدار جاذب بر فرآیند جذب سطحی یون‌های مس و منگنز از پساب اسیدی معدن

همچنین نتایج حاصل از تغییر مقدار جاذب بیانگر راندمان عالی نانوذرات بوکسیت در حذف مس و بازده خوب در حذف منگنز است، هر چند که بازده حذف مس از منگنز بیشتر است.

منگنز) می‌توانند به صورت رابطه ۴ معادل‌سازی شوند.

$$Z=A+BX+CY \quad (4)$$

در جدول ۳ مقادیر متغیرهای حاصل از بررسی فرآیند حذف مس و منگنز از محلول دوتایی بر روی نانوذرات بوکسیت آورده شده است.

جدول ۳: نتایج حاصل از معادل‌سازی ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر برای حذف یون مس و منگنز دو ظرفیتی از پساب

Z_1	Y_1	X_1	مدل ایزوترم
۰٫۲۱۴	۰٫۲۰۶	-۱٫۲۱۵	لانگمویر
-۰٫۷۷۹	۳۶۶۰۲٫۰۰۵	-۳٫۸۷۵	فروندلیچ
Z_2	Y_2	X_2	مدل ایزوترم
-۰٫۷۹۹	۳۶۱۶۷٫۵۸۶	۳٫۹۶۶	لانگمویر
۰٫۲۱۴	۰٫۲۰۹	-۱٫۱۲۴	فروندلیچ

با توجه به جدول ۳، رابطه‌های معادل‌سازی شده برای ایزوترم‌های لانگمویر (رابطه‌های ۵ و ۶) و فروندلیچ (رابطه‌های ۷ و ۸) به شرح زیر است:

$$Z = -2.604 + 0.2152X_1 + 0.213Y_1 \quad (5)$$

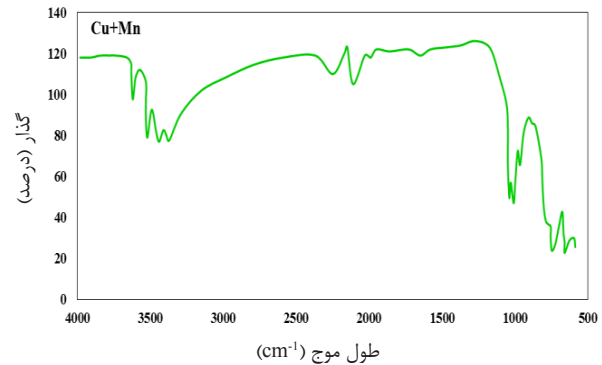
$$Z = 9.4703 + 2.6691X_2 + 0.799Y_2 \quad (6)$$

$$Z = -0.799 + 2.9661X_1 + 9.4712Y_1 \quad (7)$$

$$Z = 0.2137 + 0.2152X_2 - 2.604Y_2 \quad (8)$$

با توجه به رابطه‌های ۲ تا ۷ و برازش به داده‌های به دست آمده در آزمایشگاه، می‌توان ضرایب ثابت ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ (معرفی شده در روابط ۲ و ۳) و ضریب همبستگی برازش (R^2) را به دست آورد. نتایج به دست آمده از این بررسی در جدول ۴ ارائه شده است.

با توجه به جدول ۴، فرآیند جذب در سیستم دوتایی برای هر دو یون مس و منگنز دوظرفیتی از ایزوترم لانگمویر به ترتیب با ضرایب همبستگی ۰٫۹۱۵۶ و ۰٫۹۹۷۷ پیروی می‌کند. در واقع مکانیزم جذب هر دو یون به صورت تک لایه (شیمیایی) رخ می‌دهد و جذب چند لایه بر روی نانوذرات بوکسیت با احتمال بسیار پایین‌تری (احتمالا به صورت تصادفی) رخ



شکل ۵: طیف FT-IR پس از حذف مس و منگنز دو ظرفیتی از محلول دوتایی بر روی جاذب نانوذرات بوکسیت

۳-۳- ایزوترم جذب مس و منگنز دو ظرفیتی از محلول دوتایی

در این مقاله، ایزوترم جذب داده‌های حاصل با دو مدل لانگمویر و فروندلیچ در حالت دوتایی مدلسازی شد. با استفاده از رابطه‌های ۲ و ۳ که به ترتیب ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ در حالت کلی است، می‌توان ضرایب و ثابت ایزوترم‌ها را به کمک داده‌های آزمایشگاهی تعیین کرد [۲۲].

$$q_{e,i} = \frac{Q_{0i} \times K_{l,i} \times C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^m K_{l,j} \times C_{e,j}} \quad (2)$$

$$q_{e,i} = \frac{K_{F,i} \times C_{i,e}^{(1/n_{i,F}) + X_i}}{C_{e,i}^{X_i} + Y_i \times C_{e,j}^{Z_i}} \quad (3)$$

که در این روابط:

$q_{e,i}$: مقدار جذب شده در حالت تعادل برای آلاینده (میلی‌گرم/گرم)

Q_{0i} : بیشینه جذب آلاینده i (میلی‌گرم/گرم)

$K_{l,i}$: ثابت لانگمویر برای آلاینده i

$K_{F,i}$: ثابت فروندلیچ برای آلاینده i

$C_{e,i}$: غلظت تعادلی آلاینده i در محلول (میلی‌گرم/لیتر)

$C_{e,j}$: غلظت تعادلی آلاینده j در محلول (میلی‌گرم/لیتر)

همچنین $Z_i = 1/\ln(q_i)$ و $Y_i = \ln(C_{e,i})$ ، $X_i = \ln(C_{i,e})$

اندیس i : یون‌های مس

اندیس j : یون‌های منگنز است.

رابطه‌های ۲ و ۳ برای سیستم دوتایی شامل مس و

نتایج مطالعات ترمودینامیکی حذف یون‌های مس و منگنز در جدول ۵ ارائه شده است.

جدول ۵: مقدار ضرایب ترمودینامیکی فرآیند جذب یون‌های مس و منگنز از پساب اسیدی معدن

ΔG (kJ/mol)			
۲۸۳,۱۵	۲۹۳,۱۵	۳۰۳,۱۵	۳۱۳,۱۵
(II) مس	(II) منگنز	(II) مس	(II) منگنز
-۴۳,۸	-۱۶,۸	-۴۴,۴	-۴۵,۳
-۱۶,۲	-۱۶,۴	-۱۵,۹	
ΔH (kJ/mol)		S (kJ/mol K) Δ	
۳۵,۴۷		۰,۰۵	
۳۷,۵۴		۰,۱۲	
(II) مس	(II) منگنز		

با توجه به جدول ۵، مشخص است که واکنش جذب یون‌های مس و منگنز گرماگیر و خود به خودی است. مقادیر ΔH نشان می‌دهد که فرآیند جذب فیزیکی است (کمتر از ۴۰ کیلوژول بر مول) و این پدیده حاکی از آن است که جذب شیمیایی سطحی مرحله کندکننده سرعت واکنش جذب است. مقادیر مثبت و کوچک آنتروپی نشان‌دهنده تأثیر کوچک بی‌نظمی در فصل مشترک بین آلاینده و جاذب است.

۴- نتیجه‌گیری

برای حذف آلاینده‌های معدنی از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود که جذب سطحی یکی از موفق‌ترین روش‌هاست. افزایش سطح موثر هدف اصلی استفاده از نانو جاذب است. با کاهش ابعاد ذرات جاذب مقدار حذف شده یون‌ها افزایش می‌یابد.

در بررسی امکان‌سنجی استفاده از نانو بوکسیت برای حذف آلاینده‌های موجود در پساب اسیدی معدن، بوکسیت مورد استفاده از باطله‌های معدن تاش در شمال شاهرود برداشت شده است. نتایج حاصل از بررسی استفاده از این جاذب برای حذف یون‌های مس و منگنز دو ظرفیتی موجود در پساب اسیدی معدن در دو بخش شامل ساخت نانو جاذب بوکسیت و حذف یون‌های فلزی محلول و تصفیه پساب ارائه شده است. نتایج آنالیز XRF نشان می‌دهد که بیشترین جزو تشکیل‌دهنده جاذب Al_2O_3 با ۴۸ درصد و پس از آن Fe_2O_3 برابر ۴۰ درصد است. نتیجه آنالیز XRD نشان می‌دهد که فازهای اصلی و تشکیل‌دهنده جاذب دیاسپور $AlO(OH)$

می‌دهد. بیشترین ظرفیت جذب یون مس (۶۰۹۳۸) نسبت به بیشترین ظرفیت جذب یون منگنز (۰۳۱۷۸) حدود ۲۰ برابر است. همچنین آهنگ جذب یا انرژی جذب یون مس (۱,۱۷۸) نسبت به یون منگنز (۰,۱۲۳۶) بیش از ۱۲ برابر است.

جدول ۴: نتایج حاصل از بررسی ایزوترم‌های لانگمویر و فرروندلیچ برای حذف یون‌های مس و منگنز با جاذب نانو ذرات بوکسیت

مدل ایزوترم	ثابت ایزوترم	یون‌های فلزی	
		مس (II)	منگنز (II)
لانگمویر	Q_0	۶۰۹۳۸	۰,۳۱۷۸
	K_L	۱,۱۷۸۰	۰,۱۲۳۶
	R^2	۰,۹۱۵۶	۰,۹۹۷۷
فرروندلیچ	n	۰,۷۲۸۱	۰,۹۴۴
	C	۱۹۰,۵۴	۱,۳۵۸۳
	R^2	۰,۷۴۳۲	۰,۷۴۵۹

۳-۴- مطالعات ترمودینامیکی فرآیند جذب سطحی

پارامترهای ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی است [۲۳]. انرژی آزاد گیبس (ΔG) یک معیار برای تشخیص خود به خودی بودن یا نبودن فرآیند است. مقادیر منفی ΔG نشان‌دهنده خود به خودی بودن فرآیند در دمای خاص است. مقدار ΔG از رابطه ۹ به دست می‌آید [۲۴].

$$\Delta G = -R \times T \times \ln(K) \quad (9)$$

که در آن:

R : ثابت گازها

K : ثابت تعادل

T : دما (کلوین) است.

در صورت مثبت بودن تغییرات آنتالپی، واکنش گرماگیر و در غیر این صورت گرمازا خواهد بود. همچنین مقادیر مثبت آنتروپی نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی است و تمایل واکنش به انجام را نشان می‌دهد. بین سه پارامتر آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس رابطه‌های ۱۰ و ۱۱ برقرار است [۲۵].

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \quad (10)$$

$$\ln(K) = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (11)$$

- [5] Sud, D., Mahajan, G., and Kaur, M. P. (2008). "Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review". *Journal of Hazardous Materials*, 99: 6017–6027.
- [6] Yakun, H. U. O., Zoe, D. W., Xia, H., and Jingnian, X. U. (2011). "Fluoride Removal by Lanthanum Alginate Bead: Adsorbent Characterization and Adsorption Mechanism". *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19: 365–370.
- [7] Swarnalatha, K., and Ayoob, S. (2016). "Adsorption studies on coir pith for heavy metal removal". *International Journal of Sustainable Engineering*, 9: 259–265.
- [8] Dong, J., Du, Y., Duyu, R., Shang, Y., Zhang, S., and Han, R. (2019). "Adsorption of copper ion from solution by polyethylenimine modified wheat straw". *Bioresource Technology Reports*, 6: 96-102.
- [9] Mohammed, R., El-Maghrabi, H. H., Younes, A. A., Farag, A. B., Mikhail, S., and Riad, M. (2017). "SDS-goethite adsorbent material preparation, structural characterization and the kinetics of the manganese adsorption". *Journal of Molecular Liquids*, 231: 499-508.
- [10] Taneez, M., Hurel, C., Marmier, N., and Lefèvre, G. (2017). "Adsorption of inorganic pollutants on bauxite residues: An example of methodology to simulate adsorption in complex solids mixtures". *Applied Geochemistry*, 78: 272-278.
- [11] Qi, X., Wang, H., Huang, C., Zhang, L., Zhang, J., Xu, B., and Junior, J. T. A. (2018). "Analysis of bauxite residue components responsible for copper removal and related reaction products". *Chemosphere*, 207: 209-217.
- [12] Li, G., Gu, F., Jiang, T., Luo, J., Deng, B., and Peng, Z. (2017). "Beneficiation of Aluminum-, iron-, and titanium-bearing constituents from diasporic bauxite ores". *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 69: 315–322.
- [13] Yu, W., Algeo, T. J., Du, Y., Zhang, Q., and Liang, Y. (2016). "Mixed volcanogenic–lithogenic sources for Permian bauxite deposits in southwestern Youjiang Basin, South China, and their metallogenic significance". *Sedimentary Geology*, 341: 276–288.
- [14] Santos, S. C. R., and Boaventura, R. A. R. (2008). "Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite". *Applied Clay Science*, 42: 137–145.
- [15] Deb, M., and Joshi, A. (1984). "Petrological studies on two East Coast bauxite deposits of India, and implications on their genesis". *Sedimentary Geology*, 39: 121–139.
- هماتیت Fe_2O_3 است. با توجه به رابطه شرر میانگین اندازه ذرات جاذب برابر $56/1$ نانومتر است. تصویر SEM جاذب نشان می‌دهد که جاذب دارای بافت گرانولار و ذرات آن بسیار ریز است. همچنین خریدایش تر با آسیای ماهواره‌ای، باعث همگن بودن ابعاد از نظر مرفولوژی و ابعاد آن‌ها می‌شود. طیف FT-IR نشان می‌دهد که ۴ باند اصلی جذب بر روی سطح نانو جاذب بوکسیت وجود دارد که باند اصلی جذب‌کننده آلاینده‌ها OH- و گروه آزاد H-O-H است. برای حذف مس و منگنز دوظرفیتی از پساب اسیدی معدن مس سرچشمه (حاوی یون‌های مس و منگنز دو ظرفیتی) تاثیر مقدار جاذب و دما در شرایط pH طبیعی محلول $3/16$ بررسی شد. با افزایش مقدار جاذب مقدار حذف افزایش می‌یابد. این نتیجه در حالی است که با مقدار جاذب بسیار کم نیز بازده حذف بالا بوده است. بنابراین جاذب کارایی مناسب و قابل قبولی داشته است. با افزایش دما از ۱۰ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد راندمان حذف یون‌های مس و منگنز افزایش می‌یابد. جاذب با ۹۹٫۶۹ درصد، راندمان عالی در حذف یون مس دو ظرفیتی از پساب داشته است. داده‌های حاصل از آزمایش با مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ در حالت دوتایی بررسی شده‌اند که نتایج بیانگر پیروی فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی ۰٫۹۹ است. همچنین نتایج مطالعات ترمودینامیکی نشان می‌دهد که واکنش جذب یون‌های مس و منگنز گرماگیر و خود به خودی است. فرآیند جذب فیزیکی است و این پدیده حاکی از آن است که جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت واکنش است. مقادیر مثبت و کوچک آنتروپی نشان‌دهنده تاثیر کوچک بی‌نظمی در فصل مشترک بین آلاینده و جاذب است.

۵- مراجع

- [1] Hounslow, A. (2018). "Water quality data: analysis and interpretation". CRC press, pp. 345.
- [2] Njenga, H. N. (2018). "Industrial Inorganic Chemistry". Elsevier, pp. 294.
- [3] Torrellas, S. A., Rodriguez, A. R., Escudero, G. O., Martín, J. M. G., and Rodriguez, J. G. (2015). "Comparative evaluation of adsorption kinetics of diclofenac and isoproturon by activated carbon". *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 50: 1241–1248.
- [4] Irani, M., Amjadi, M., and Ali, M. (2011). "Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite". *Chemical Engineering Journal*, 178: 317–323.

- K., and Olya, M. E. (2017). "Preparation and characterization of novel nano-mineral for the removal of several heavy metals from aqueous solution: Batch and continuous systems". *Arabian Journal of Chemistry*, 10(S): 3108–S3127.
- [22] Putro, J. N., Santoso, S. P., Ismadji, S., and Ju, Y. H. (2017). "Investigation of heavy metal adsorption in binary system by nanocrystalline cellulose bentonite nanocomposite: improvement on extended Langmuir isotherm model". *Microporous Mesoporous Mater*, 246: 166–177.
- [23] Li, C., Duan, H., Wang, X., Meng, X., and Qin, D. (2015). "Fabrication of porous resins via solubility differences for adsorption of cadmium(II)". *Chemical Engineering Journal*, 262: 250–259.
- [24] Wang, Q., Luan, Z., Wei, N., Li, J., and Liu, C. (2009). "The color removal of dye wastewater by magnesium chloride/red mud (MRM) from aqueous solution". *Journal of Hazardous Materials*, 170: 690–698.
- [25] Wu, Y., Fan, Y., Zhang, M., Ming, Z., Yang, S., Arkin, A., and Fang, P. (2016). "Functionalized agricultural biomass as a low-cost adsorbent: utilization of rice straw incorporated with amine groups for the adsorption of Cr (VI) and Ni (II) from single and binary systems". *Biochemical Engineering Journal*, 105: 27–35.
- [16] Ayoob, S., Gupta, A. K., and Bhakat, P. B. (2007). "Performance evaluation of modified calcined bauxite in the sorptive removal of arsenic (III) from aqueous environment". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 293: 247–254.
- [17] Georgiadis, I. K., Papadopoulos, A., Filippidis, A., Godelitsas, A., Tsirambides, A., and Vogiatzis, D. (2013). "Removal of malachite green dye from aqueous solutions by diasporic Greek raw bauxite". *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 47: 927–933.
- [18] Turan, M. D., and Altundoğan, H. S. (2014). "A study on Cr(VI) reduction from aqueous solutions by bauxite". *Journal of Central South University of Technology*, 21: 1961–1967.
- [19] Khaligh, A., Zavvar, M. H., and Rashidi, A. (2017). "Ultrasonic Assisted Removal Of Ni(II) And Co(II) Ions From Aqueous Solutions By Carboxylated Nanoporous Grapheme". *Journal Of Applied Chemistry*, 11(41): 49–58.
- [20] Roldán, M. L., Centeno, S. A, and Rizzo, A. (2014). "An improved methodology for the characterization and identification of sepia in works of art by normal Raman and SERS, complemented by FTIR, Py-GC/MS, and XRF". *Journal of Raman Spectroscopy*, 45: 1160–1171.
- [21] Seifpanahi-Shabani K., Doulati-Ardejani, F., Badii,



DOI: 10.30479/jmre.2019.9554.1190

Application of Bauxite Waste as a Nano-Absorbent Mineral to Removal of Copper and Manganese Metallic Contaminants from the Acid Mine Drainage

Seifpanahi-Shabani K.^{1*}, Abedi A.², Tabari M.³

1- Assistant Professor, Faculty of Mining, petroleum and Geophysics Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

seifpanahi@shahroodut.ac.ir, q.s11063@yahoo.com

2- Assistant Professor, Faculty of Mining, petroleum and Geophysics Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

arezoobedi@shahroodut.ac.ir

3- M.Sc, Dept. of Mining Engineering, Faculty of Mining, petroleum and Geophysics Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

tabari@shahroodut.ac.ir

(Received: 30 Oct. 2018, Accepted: 30 Apr. 2019)

Abstract: There are different methods to remove contaminants. For this, adsorption process is one of the most successful methods. Increasing the effectiveness is the main purpose of using nano-absorbent. By reducing the size of the adsorbent particles, the amount of eliminated ions increases. Considering the importance of environmental protection, control, reduction and elimination of toxic and inorganic pollutants from water and effluent, this paper aims to demonstrate the effectiveness of using bauxite waste, as a cheap and non-toxic adsorbent, for removing copper and manganese metal contaminants from acid mine drainage of Sarcheshmeh copper mine.

Keywords: Copper and manganese, Acid mine drainage, Bauxite waste, Adsorption.

INTRODUCTION

After modification and reducing the size of the bauxite waste to nanoscale the characterization of the nano-adsorbent was first carried out using X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopic (SEM) and infrared (FT-IR) analysis. The results of the XRF analysis indicated that higher components of absorbent are Al₂O₃ (48%) and Fe₂O₃ (40%). The result of the XRD analysis showed that the main phases of absorbent are Diaspor [AlO(OH)] and Hematite [Fe₂O₃] minerals. According to Scherrer's equation, the average particle size of the adsorbent is 56.5 nm. The adsorbent SEM image illustrated that the adsorbent has a granular texture and is very tiny particles. Also, the grinding by planetary ball mill, causes the morphology and dimension of particles will be homogeneous. The FT-IR spectrum showed that there are four main adsorbent bands on the bauxite nano-adsorbent surface, the main bonding source of OH- and H-O-H free. Then, the effect of the governing parameters on the adsorption process from

the aqueous phase, including adsorbent dosage and temperature, was investigated. To remove copper and manganese ions from the acidic effluent of Sarcheshmeh copper mine (containing copper and manganese dual capacity ions), the effect of adsorbent and temperature in natural pH conditions (3.16) of the solution was investigated showing that increasing temperature from 10 to 40 °C, the removal efficiency of copper and manganese ions increases. Finally, the absorption process was examined from the equilibrium and thermodynamic point of view. The results of the experiments with Langmuir and Freundlich isotherm model in binary mode have been investigated. Results demonstrated that the adsorption process is followed by Langmuir isotherm with a correlation coefficient of 0.99 and the adsorption process is spontaneous and endothermic and follows Langmuir isotherm as well. So, we can say that the adsorption process is physical and this phenomenon suggests that chemical adsorption is a slowdown step of the reaction rate. Positive and small entropy values represent a small influence on the interface between the pollutant and the adsorbent. For more study the readers can refer to the many references [1-4].

CONCLUSIONS

The results showed that bauxite waste has a high potential for removal of toxic metals from wastewater and its efficiency is 99% for copper and more than 90% for magnesium.

REFERENCES

- [1] Hounslow, A. (2018). *“Water quality data: analysis and interpretation”*. CRC press, pp. 345.
- [2] Njenga, H. N. (2018). *“Industrial Inorganic Chemistry”*. Elsevier, pp. 294.
- [3] Dong, J., Du, Y., Duyu, R., Shang, Y., Zhang, S., and Han, R. (2019). *“Adsorption of copper ion from solution by polyethylenimine modified wheat straw”*. Bioresource Technology Reports, 6: 96-102.
- [4] Qi, X., Wang, H., Huang, C., Zhang, L., Zhang, J., Xu, B., and Junior, J. T. A. (2018). *“Analysis of bauxite residue components responsible for copper removal and related reaction products”*. Chemosphere, 207: 209-217.