



Removal of Mn ions from synthetic wastewater by a nanocollector of graphene oxide in ion flotation

Arash Sobouti, Bahram Rezai *, Fatemeh Sadat Hoseinian

Department of Mining Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

ABSTRACT: Removing heavy metals from wastewater has been one of the main challenges in recent decades, and the ion flotation process has been one of the most effective methods for heavy metals removing. The advantages of ion flotation are its simplicity, requiring less energy, having high recovery and selectivity, and by a low concentration of residual metal in the solution. One drawback of ion flotation is the collector's high consumption. The purpose of this study is to enhance the recovery of manganese ions while minimizing the consumption of collectors. In this study, graphene oxide (GO) prepared as a nanocollector was identified by XRD, DLS, FTIR, and SEM analyses. The effective parameters included pH, GO concentration, air flow rate, impeller speed, and SDS concentration as an auxiliary collector. The results indicated that a pH of approximately 10 is the most effective for removing Mn ions from synthetic wastewater using ion flotation. Other optimal parameters of nanocollector concentration, air flow rate, impeller speed, and SDS concentration are equal to 25 ppm, 800 rpm, 2 L/min, and 43 ppm, respectively. Under these conditions, the recovery of Mn ions from synthetic wastewater and water recovery were 82.6% and 45%, respectively. The results of this study demonstrated that utilizing GO as a nanocollector in the ion flotation method for wastewater treatment has significant advantages such as high removal recovery, reduction of collector consumption, and reusability of GO.

Review History:

Received: Aug. 06, 2024

Revised: Oct. 17, 2024

Accepted: Nov. 09, 2024

Available Online: Nov. 28, 2024

Keywords:

Ion Flotation

Mn Ion Recovery

Water Recovery

Graphene Oxide

Nanocollector

1- Introduction

Sebba initially proposed ion flotation as a method to remove and separate aluminum ions. In ion flotation, the target metal ions (colligends) are absorbed by the hydrophilic functional groups of the collector with the opposite charge, adhere to the dispersed air bubbles, form insoluble sediments (sublates) or soluble complexes, and then are transferred to the foam phase by the air bubbles [1-3].

Manganese is a heavy metal ion that is essential for human health and is considered a pollutant when present in large amounts in the environment. Various industries widely use manganese compounds. Ion flotation has reduced heavy metal concentrations in aqueous solutions in numerous studies, but manganese ion flotation has received relatively little attention [4].

An ascribed drawback of ion flotation is the excessive consumption of the collector, so the ratio of the collector concentration to the ion concentration must be at least a one-to-one stoichiometric ratio, which increases the collector consumption in the process. The advantages of utilizing nanocollector for the removal of ions from wastewater include simple synthesis, low cost, high efficiency, stability in aqueous solutions, and collector consumption. Research

indicates that the utilization of graphene oxide (GO) and functionalized GO as nanocollectors has been successful in removing heavy metal ions (lead, nickel, copper, cadmium, and zinc ions) from synthetic wastewater [5, 6].

Peng et al. were able to remove more than 99% of lead ions from synthetic wastewater using GO as a collector [7]. Hosseinian et al. used AFGO as a nanocollector in nickel ion flotation, and they were able to remove almost 100% of nickel ions from synthetic wastewater [5]. Peng et al. removed more than 99% of copper ions from wastewater by ion flotation using AMID@GO as a nanocollector [8]. Peng et al. used IDA@GO as a nanocollector for the selective recovery of lead ions from electrolytic effluent via ion flotation [9]. Hosseinian et al. used FGO to remove heavy metal ions such as copper, lead, nickel, cadmium, and zinc [10]. Sobouti et al. used GO as a nanocollector to remove Zn ions from synthetic wastewater via ion flotation [11].

The first purpose of this research is to investigate the efficiency of Mn ion removal from synthetic wastewater using GO as a nanocollector to reduce collector consumption in ion flotation. Additionally, the effect of various parameters such as pH, nanocollector concentration, air flow rate, impeller speed, and SDS concentration, on the recovery of Mn ions

*Corresponding author's email: Rezai@aut.ac.ir



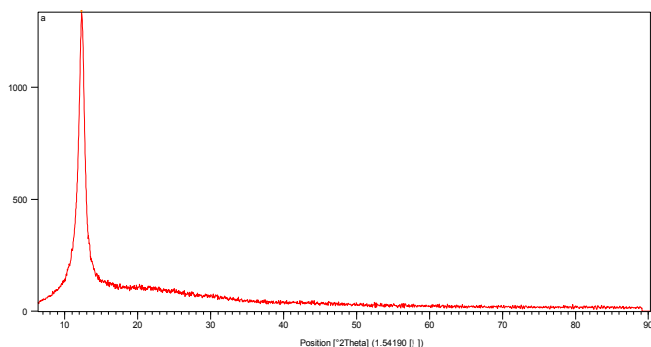


Fig. 1. XRD diffraction pattern of GO

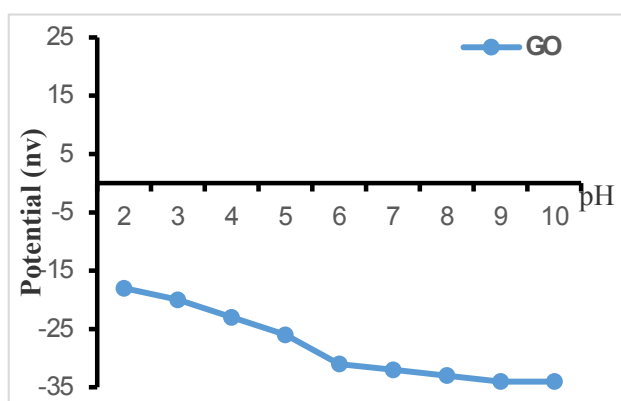


Fig. 2. Zeta potential of GO

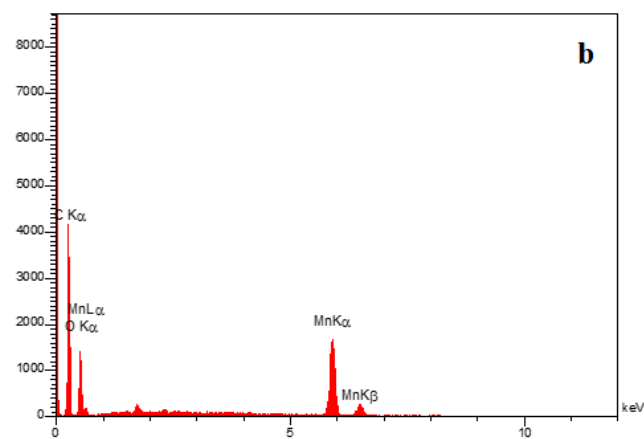
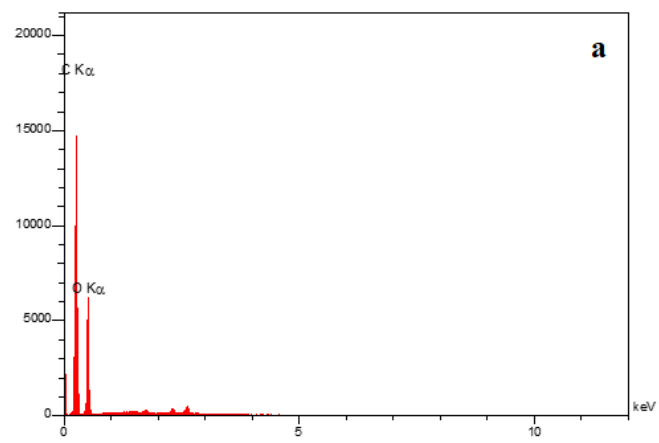


Fig. 3. EDX analysis of GO (a) before and, (b) after ion flotation

and water recovery has been investigated.

2- Methodology

This study utilized GO as a collector, sodium dodecyl sulfate (SDS) as an auxiliary collector, $Mn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ to create synthetic wastewater with a concentration of 25 ppm, and sodium hydroxide (NaOH) and hydrochloric acid (HCl) to regulate the pH.

3- Results and Discussion

3- 1- Characterization of GO

The X-ray diffraction pattern of GO before Mn ions adsorption in ion flotation process is shown in Figure 1. The diagram shows that the characteristic peak of GO is at an angle of $2\theta=11.3$, which indicates the distance between the graphene layers.

Figure 2 shows the zeta potential of GO. According to Figure 2, GO has a negative zeta potential, and the zeta potential exhibited a greater negativity as the pH increased within the tested pH range.

3- 2- Chemical Parameters

Based on the results, the utilization of GO as a nano-collector in the removal of Mn ions from synthetic wastewater in the ion flotation procedure offers. Under optimal conditions, the following conditions were found to be optimal for the recovery of Mn ions from synthetic wastewater: a concentration of GO: 25 ppm as a nanocollector, a pH of 10, a concentration of 43 ppm of SDS as an auxiliary collector, an impeller speed of 800 rpm, and an airflow rate of 2 L/min. In these conditions, the recovery for Mn ions was 82.6%, and the water recovery rate was 45%.

The scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analyses of GO before and after ion flotation are depicted in Figures 3 (a) and (b). The EDX analysis indicates that the GO sample before ion flotation comprises oxygen (O) and carbon (C) atoms, while the GO sample after ion flotation comprises manganese (Mn), oxygen (O), and carbon (C) atoms, confirming the absorption of manganese ions by GO.

4- Conclusion

Research results in the field of ion flotation have limited the application of ion flotation on an industrial scale due to the high consumption of the collector. This study used a GO nanocollector to remove manganese ions from synthetic wastewater, overcoming this limitation. The results showed that under the optimal conditions of pH=10, GO nanocollector concentration: 25 ppm, air flow rate: 2 L/min, stirring speed: 800 rpm, and sodium dodecyl sulfonate concentration: 43 ppm, the percentage of manganese ion recovery and water recovery were 82.6 and 45 percent, respectively.

References

- [1] F. Sebba, Concentration by ion flotation, *Nature*, 184(4692) (1959) 1062-1063.
- [2] L. Chang, Y. Cao, G. Fan, C. Li, W. Peng, A review of the applications of ion flotation: Wastewater treatment, mineral beneficiation and hydrometallurgy, *RSC advances*, 9(35) (2019) 20226-20239.
- [3] W. Peng, L. Chang, P. Li, G. Han, Y. Huang, Y. Cao, An overview on the surfactants used in ion flotation, *Journal of Molecular Liquids*, 286 (2019) 110955.
- [4] J. Briffa, E. Sinagra, R. Blundell, Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans, *Heliyon*, 6(9) (2020).
- [5] F.S. Hoseinian, B. Rezai, E. Kowsari, A. Chinnappan, S. Ramakrishna, Synthesis and characterization of a novel nanocollector for the removal of nickel ions from synthetic wastewater using ion flotation, *Separation and Purification Technology*, 240 (2020) 116639.
- [6] A. Sobouti, B. Rezai, F.S. Hoseinian, A review of the application of nanoparticles as collectors in ion flotation, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 59(6) (2023).
- [7] W. Peng, G. Han, Y. Cao, K. Sun, S. Song, Efficiently removing Pb (II) from wastewater by graphene oxide using foam flotation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 556 (2018) 266-272.
- [8] L. Chang, Y. Cao, W. Peng, Y. Miao, S. Su, G. Fan, Y. Huang, C. Li, X. Song, Highly efficient and selective recovery of Cu (II) from wastewater via ion flotation with amidoxime functionalized graphene oxide as nano collector, *Separation and Purification Technology*, 279 (2021) 119674.
- [9] L. Chang, W. Peng, Y. Cao, Y. Miao, G. Fan, Y. Huang, X. Song, X. Chen, Selective recovery of Pb (II) from a waste electrolyte via ion flotation with iminodiacetic acid-functionalized graphene oxide as a nanocollector, *Miner. Miner. Mater.*, 1 (2022) 6.
- [10] F.S. Hoseinian, S. Ramshini, B. Rezai, E. Kowsari, M. Safari, Toxic heavy metal ions removal from wastewater by ion flotation using a nano collector, *Minerals Engineering*, 204 (2023) 108380.
- [11] A. Sobouti, B. Rezai, F.S. Hoseinian, Removal of Zn Ions from Synthetic Wastewater Using Graphene Oxide as a Nanocollector in Ion Flotation, *Journal of Sustainable Metallurgy*, (2024) 1-14.



حذف یون منگنز از پساب سنتزی با نانوکلتور گرافن اکساید در فلوتاسیون یونی

آرش ثبوتی، بهرام رضایی*، فاطمه السادات حسینیان

دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۱۶
بازنگری: ۱۴۰۳/۰۷/۲۶
پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۱۹
ارائه آنلاین: ۱۴۰۳/۰۹/۰۸

کلمات کلیدی:

فلوتاسیون یونی
بازیابی یون منگنز
بازیابی آب
گرافن اکساید
نانوکلتور

خلاصه: حذف فلزات سنگین از پساب‌ها یکی از چالش‌های اساسی در چند دهه اخیر بوده و فرآیند فلوتاسیون یونی یکی از روش‌های موثر بوده است. فلوتاسیون یونی مزایایی همچون سادگی، نیاز به انرژی کم، بازیابی و انتخاب پذیری بالا نسبت به سایر روش‌ها و غلظت بسیار کم فلز باقیمانده در محلول را دارد ولی از معایب آن، مصرف زیاد کلتور است. هدف از این مطالعه، حداکثر بازیابی یون منگنز و حداقل مصرف کلتور است. در این مطالعه، گرافن اکساید تهیه شده به عنوان نانوکلتور، توسط آنالیزهای XRD، DLS، FTIR و SEM شناسایی شد. پارامترهای موثر شامل pH، غلظت گرافن اکساید به عنوان نانوکلتور اصلی، دبی هوا، سرعت همزن و غلظت سدیم دودسیل سولفات به عنوان کلتور کمکی بود. نتایج نشان داد که pH بهینه برای حذف یون منگنز از پساب سنتزی با فلوتاسیون یونی حدود ۱۰ است و سایر مقادیر بهینه پارامترهای غلظت نانوکلتور، دبی هوا، سرعت همزن و غلظت سدیم دودسیل سولفات به ترتیب برابر با ۲۵ ppm، ۸۰۰ rpm، ۲ L/min و ۴۳ ppm است. در این شرایط، درصد حذف یون منگنز از پساب سنتزی و بازیابی آب به ترتیب برابر با ۸۲/۶ و ۴۵ درصد بدست آمد. نتایج نشان داد که استفاده از گرافن اکساید به عنوان نانوکلتور در فرآیند فلوتاسیون یونی برای تصفیه پساب‌ها، مزایای قابل توجهی مانند بازیابی حذف بالا، کاهش مصرف کلتور، قابلیت استفاده مجدد از گرافن اکساید و موارد مشابه را دارد.

۱- مقدمه

امروزه آلودگی ناشی از فلزات سنگین یکی از مشکلات جدی زیست محیطی است. در همین راستا، حذف این فلزات از موضوع‌های مورد علاقه محققین در سال‌های اخیر بوده است [۱]. تکنیک‌های جداسازی حباب جذب کننده یا کف (فوم) برای تصفیه پساب‌های رقیق، امیدوار کننده است [۲]. فلوتاسیون یونی و رسوبی، یکی از روش‌های بازیابی یا حذف یون‌های فلزی از پساب‌هایی با غلظت کم است [۳]. فلوتاسیون یونی اولین بار توسط سبا^۱ برای حذف و جداسازی یون آلومینیوم مطرح شد [۴].

در فلوتاسیون یونی، یون‌های فلزی مورد هدف (کالچند^۲) با گروه‌های عاملی آبدوست کلتور با بار مخالف جذب و به حباب‌های پراکنده هوا می‌چسبند و رسوب نامحلول (سابلیت^۳) یا کمپلکس‌های محلولی را تشکیل

می‌دهند و سپس توسط حباب‌های هوا به فاز کف منتقل می‌شوند. اگر کالچند، ابتدا توسط یک ماده شیمیایی (عامل رسوب) یا با تغییر pH رسوب کند و سپس ذرات رسوب توسط کلتور شناور و به فاز کف منتقل شوند فرآیند فلوتاسیون رسوبی نامیده می‌شود [۵-۷]. فلوتاسیون یونی مزایایی همچون انتخاب پذیری بالا، بازیابی بالا نسبت به روش‌های مختلف، نیاز به انرژی کم، نیاز به فضای کم، غلظت بسیار کم فلز باقیمانده در پساب، زمان ماند کم واکنش و سادگی دارد، که در نهایت منجر به مقرون به صرفه بودن و از نظر اقتصادی و فنی، می‌تواند جایگزین سایر روش‌های تصفیه پساب شود [۸].

منگنز یکی از یون‌های فلزات سنگینی است که برای سلامت انسان ضروری بوده و در صورت وجود مقادیر زیاد در محیط زیست، آلاینده محسوب می‌شود. ترکیبات منگنز به صورت گسترده در صنایع مختلف یافت می‌شود. در پساب صنایع و همچنین آب‌های زیرزمینی، مقادیر و اثراتی از منگنز و ترکیب‌های آن یافت می‌شود که این پساب‌ها اغلب در آب‌های سطحی یا زیرزمینی تخلیه شده و وارد محیط زیست و چرخه طبیعت

- 1 . Sebba
- 2 . colligend
- 3 . sublate

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: Rezai@aut.ac.ir



یون‌های هدف متصل شود. با استفاده از گرافن اکساید به عنوان کلکتور در فلوتاسیون یونی، می‌توان کارایی حذف بالای را برای طیف وسیعی از فلزات سنگین از پساب را نشان داد [۱۵، ۱۶]. مطالعات نشان می‌دهد که استفاده از گرافن اکساید به عنوان کلکتور برای حذف یون سرب از پساب سنتزی، در شرایط بهینه، در حذف بیش از ۹۹ درصد یون سرب موفقیت آمیز بود [۱۷]. بررسی‌ها نشان می‌دهد که عامل‌دار کردن گرافن اکساید با ۲/۶ دی‌آمینو پیریدین، و استفاده از آن به عنوان نانوکلیکتور جدید در فلوتاسیون یونی نیکل، باعث افزایش درصد حذف یون نیکل می‌شود، همچنین با افزایش غلظت بیش از حد کلکتور، باعث افزایش بازیابی آب، کاهش انتخابی بودن فرآیند و در نتیجه تشکیل میسل می‌شود. تحت شرایط بهینه (pH=۹، دور همزن: ۸۰۰ rpm، غلظت گرافن اکساید عامل‌دار: ۰/۱ گرم بر لیتر و غلظت کمک کلکتور SDS: ۰/۰۵ گرم بر لیتر) تقریباً ۱۰۰ درصد یون نیکل از پساب سنتزی حذف شد [۸]. مطالعات نشان می‌دهد که درجه اکسیداسیون گرافن اکساید، به عنوان کلکتور، بر میزان حذف یون‌های مس در فرآیند فلوتاسیون یونی اثرگذار است و می‌توان میزان حذف یون‌های مس را با تغییر درجه اکسیداسیون گرافن اکساید (GO1-GO2-GO3-GO4)، بیشتر کرد. یون‌های مس، از پساب سنتزی در شرایط بهینه (pH=۶، غلظت گرافن اکساید: ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت‌های مختلف CTAB برای درجه اکسایش گرافن اکساید به ترتیب ۱۵، ۲۰، ۱۰ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب برای GO1-GO2-GO3-GO4 بود که بیش از ۹۹ درصد یون‌های مس از پساب سنتزی حذف شد [۱۴]. بررسی‌ها نشان داد که عامل‌دار کردن گرافن اکساید با آمیدوکسیم (AMID@GO) به عنوان نانوکلیکتور برای بررسی انتخاب پذیری و بازیابی یون‌های مس از پساب با فلوتاسیون یونی، باعث افزایش جذب یون مس بر روی AMID@GO نسبت به گرافن اکساید می‌شود. در شرایط بهینه که شامل pH=۶، غلظت AMID@GO: ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برومید (HTAB): ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، دبی هوا: ۱۰۰ میلی‌لیتر در دقیقه و زمان فلوتاسیون: ۴۰ دقیقه بود، بیش از ۹۹ درصد یون مس از پساب حذف شد [۱۸]. مطالعات نشان داد که استفاده از گرافن اکساید عامل‌دار شده با اسید ایمینودی استیک (IDA@GO) به عنوان نانوکلیکتور جدید برای بازیابی انتخابی یون سرب از پساب الکترولیتی با فلوتاسیون یونی باعث افزایش ظرفیت جذب و نرخ بازیابی نسبت به گرافن اکساید می‌شود. در pH=۲، غلظت CTAB: ۷/۵ میلی‌گرم در لیتر، زمان واکنش: ۴۰ دقیقه، دبی هوا: ۱۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، IDA@GO می‌تواند ۹۱/۲۱ میلی‌گرم

می‌شوند و اثرات نامطلوب زیادی برای محیط زیست ایجاد می‌کنند. در بعضی مواقع، تجمع و افزایش غلظت عناصر، وارد زنجیره غذایی موجودات زنده می‌شود. بنابراین حذف این فلزات از پساب‌ها قبل از تخلیه به سیستم فاضلاب شهری یا صنعتی ضروری است [۹، ۱۰].

تحقیقات زیادی در رابطه با کاهش غلظت فلزات سنگین در محلول‌های آبی با فلوتاسیون یونی گزارش شده است اما تحقیقات بسیار کمی در مورد فلوتاسیون یونی منگنز موجود است؛ مطالعاتی برای بازیابی یون‌های مس، روی و منگنز از محلول آبی به روش فلوتاسیون با سدیم دودسیل سولفونات (SDS) به همراه لیگاندهای اسید مائیک و اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید (EDTA) نشان می‌دهد که در شرایط بهینه، نسبت غلظت کلکتور به غلظت یون منگنز برابر با نسبت استوکیومتری ۵ به ۱ بود که نشان دهنده مقدار مصرف زیاد کلکتور در روش فلوتاسیون یونی است [۱۱]. مطالعات دیگری در رابطه با حذف همزمان یون‌های کادمیوم، روی و منگنز با فلوتاسیون یونی و رسوبی با کلکتور آنیونی سدیم دودسیل سولفونات (SDS) و لیگاند تری اتیلن تتراآمین (Trien) نشان می‌دهد که برای حذف یون‌ها از محلول سنتزی در مقیاس آزمایشگاهی، نسبت غلظت کلکتور به غلظت یون، در شرایط بهینه، نسبت استوکیومتری ۲ به ۱ است [۱۲].

از معایب فلوتاسیون یونی، مصرف زیاد کلکتور است، بطوریکه نسبت غلظت کلکتور به غلظت یون باید حداقل، یک نسبت استوکیومتری یک به یک باشد که مصرف کلکتور در فرآیند را افزایش می‌دهد. بنابراین، برای کاربرد فرآیند فلوتاسیون یونی در مقیاس صنعتی نیاز به کلکتورهای جدیدی با قابلیت حذف بالای یون در مقدار غلظت کم کلکتور و همچنین قابلیت بازیابی مجدد کلکتور برای استفاده مجدد در فرآیند است [۸، ۱۳].

امروزه، نانوکلیکتورها به دلیل داشتن انرژی آزاد سطحی بالا، فعالیت شیمیایی قوی، واکنش‌پذیری بالای ناشی از ابعاد ذرات ریز و سطح ویژه بسیار بالا، توجه زیادی را در حوزه فلوتاسیون مواد معدنی و فلوتاسیون یونی به خود جلب نموده است [۱۴]. گرافن اکساید به دلیل خواص شیمی-فیزیکی منحصر به فردی که دارد، به عنوان یک نانوکلیکتور امیدوارکننده در فلوتاسیون یونی مطرح شده است. از ویژگی‌های گرافن اکساید، می‌توان به مساحت سطح زیاد، دارای گروه‌های عاملی اکسیژن و ظرفیت جذب بالا و موارد مشابه اشاره کرد که آن را به یک جاذب موثر برای انواع یون‌های فلزات سنگین تبدیل کرده است. گرافن اکساید می‌تواند از طریق فعل و انفعالات الکترواستاتیکی، کلاته شدن^۱ و پیوند هیدروژنی به طور انتخابی به

فلوتاسیون یونی در یک سلول مکانیکی نوع دنور، در دمای محیط انجام شد. بعد از تنظیم سرعت همزن دستگاه، pH محلول با استفاده از اسید هیدروکلریک یا هیدروکسید سدیم تنظیم شد که غلظت هر دو ۰/۱ مول در لیتر بود. مقدار مشخصی نانوکلتور گرافن اکساید، به محلول اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه در سلول هم زده شد. سپس مقدار معینی کمک کلکتور SDS به محلول اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه دیگر هم در سلول هم زده شد. پس از تهیه محلول و با تنظیم دبی هوا با استفاده از پمپ آکواریوم و فلومتر، شیر هوا باز و عملیات فلوتاسیون یونی آغاز شد. کف تشکیل شده در بالای سلول به مدت ۸ دقیقه کفگیری شد. پس از تکمیل فرآیند فلوتاسیون و شکستن کفها، جهت تعیین میزان بازیابی آب در فرآیند، میزان حجم آب راه یافته به کنسانتره اندازه گیری شد. در انتها، غلظت یون منگنز باقیمانده در محلول، با استفاده از طیف سنجی جذب اتمی (AAS) اندازه گیری شد. درصد حذف یون با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد [۲۰]:

$$R = 1 - \frac{C_m}{C_0} \quad (1)$$

که در آن:

R : بازیابی (%)

C_0 : غلظت یون منگنز در محلول سنتزی (ppm)

C_m : غلظت یون منگنز بعد از انجام آزمایش فلوتاسیون (ppm)

۲-۲- مشخصه یابی گرافن اکساید

۲-۲-۱- پراش اشعه ایکس و پتانسیل زتا گرافن اکساید

الگوی پراش اشعه ایکس گرافن اکساید خام قبل از جذب یون منگنز در فرآیند فلوتاسیون یونی در شکل ۱ نشان داده شده است. نمودار نشان می‌دهد که پیک مشخصه گرافن اکساید در زاویه $2\theta = 12/3$ است که نشان دهنده فاصله بین لایه‌های گرافن است. پیک‌های ظاهر شده منطبق با پراش با صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) است که نشان دهنده ساختار لایه ای گرافتی است [۲۱]. گرافن اکساید استفاده شده در این تحقیق، دارای خلوص کربن ۹۹ درصد، ضخامت ۳/۴ تا ۷ نانومتر، تعداد لایه ۶ تا ۱۰ و مساحت سطح (BET) ۲۰۰ متر مربع بر گرم بود.

شکل ۲، پتانسیل زتا گرافن اکساید در محدوده pH ۲ تا ۱۰ نشان می‌دهد. مطابق شکل ۲، گرافن اکساید دارای پتانسیل زتا منفی است و با افزایش pH از ۲ تا ۱۰، مقدار پتانسیل زتا منفی بیشتر شده است که این

بر گرم یون سرب را جذب کند. همچنین، IDA@GO قابلیت تولید مجدد را دارد و می‌توان از آن به عنوان نانوکلتور در فلوتاسیون یونی استفاده کرد [۱۹]. بررسی‌ها دیگری نشان داد که گرافن اکساید عامل دار شده (FGO)، برای حذف فلزات سنگین (مس، سرب، نیکل، کادمیوم و روی)، باعث افزایش درصد حذف یون‌ها، کاهش مصرف کلکتور و بازیابی آب می‌شود، که تمامی این موارد، منجر به بهبود عملکرد فرآیند فلوتاسیون یونی شد. در شرایط بهینه شیمیایی و هیدرودینامیکی با استفاده از FGO و با غلظت بسیار کمتر از غلظت استوکيومتری، حداکثر حذف یون‌های سرب، مس، نیکل، کادمیوم و روی و بازیابی آب به ترتیب برابر با ۹۷/۰۷، ۹۹/۰۲، ۹۸/۳۸، ۹۵/۲، ۹۸/۹۴ و ۸ درصد بدست آمد [۱۳].

در فلوتاسیون یونی، بازیابی آب همراه یون فلزی یا به عبارت دیگر نسبت بازیابی یون فلزی به بازیابی آب بسیار مهم است. اولین هدف از این تحقیق، بررسی افزایش کارایی حذف یون منگنز از پساب سنتزی با استفاده از گرافن اکساید به عنوان نانوکلتور به منظور کاهش مصرف کلکتور در فلوتاسیون یونی است. هدف دوم، بررسی تاثیر پارامترهای مختلفی مانند pH، غلظت نانوکلتور، دبی هوا، سرعت همزن و غلظت SDS بر روی حذف یون منگنز از پساب سنتزی و بازیابی آب است.

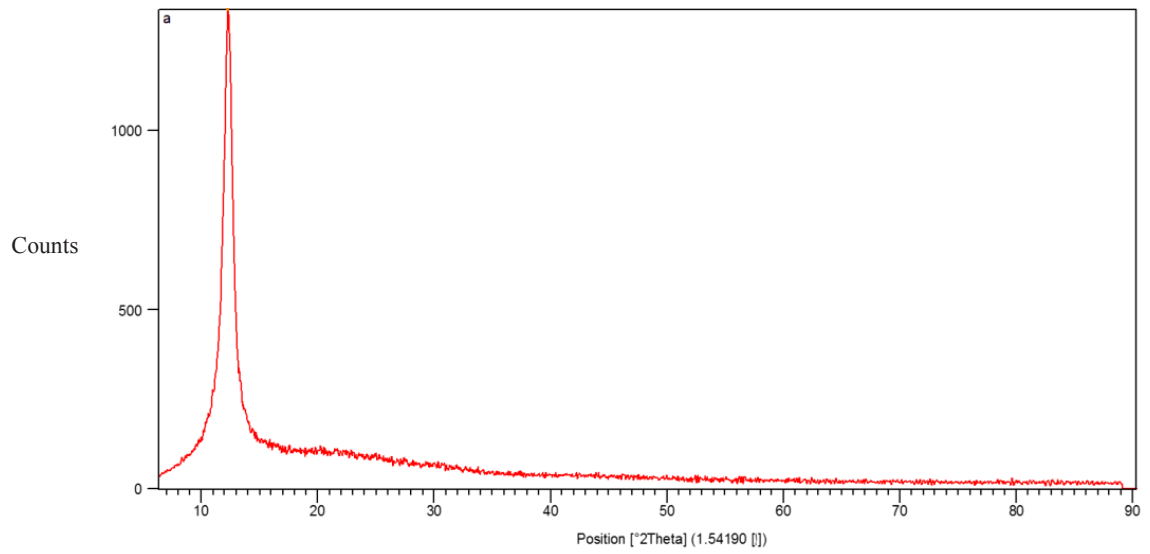
۲- مواد و روش‌ها

در این تحقیق، از گرافن اکساید (GO) به عنوان کلکتور، سدیم دودسیل سولفات (SDS) (شرکت مرک) به عنوان کمک کلکتور، نیترات منگنز ۲ آبه $(Mn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O)$ (شرکت مرک) برای تهیه پساب سنتزی با غلظت ۲۵ ppm و از سدیم هیدروکسید (NaOH) (شرکت مجلی) و اسید کلریدریک (HCl) (شرکت مجلی) برای تنظیم pH استفاده شد.

در این تحقیق، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XL30 (ساخت شرکت فیلیپس)، پراش اشعه ایکس (XRD) مدل XPert MPD (ساخت شرکت فیلیپس)، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل Cary 630 (ساخت شرکت اجیلنت) و آنالیز تفرق نور پویا (DLS) مدل VASCO2 (شرکت سازنده کوردوران تک)، ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و همچنین صفحه‌ای بودن ساختارهای گرافن اکساید و همچنین اتصال نانوکلتور و یون منگنز استفاده شده است.

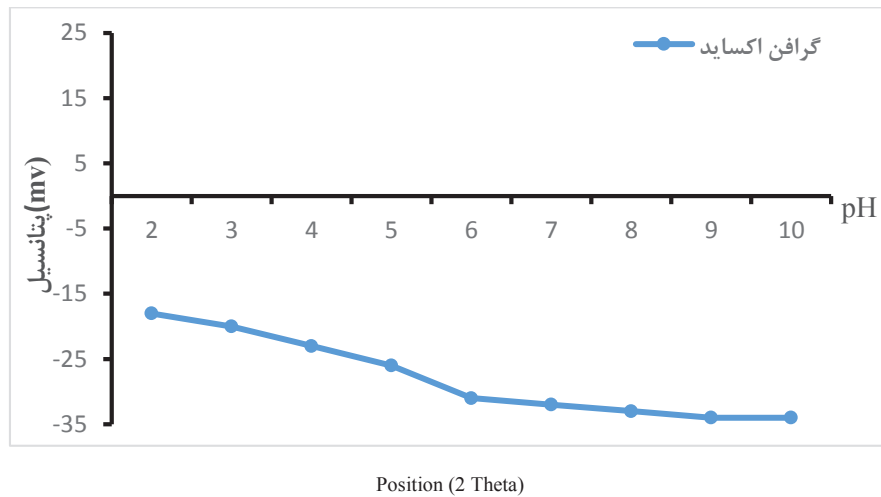
۲-۱- نحوه انجام آزمایش‌ها

در ابتدا، یک لیتر محلول حاوی یون‌های منگنز با غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر در حجم یک لیتر، با آب مقطر دوبار تقطیر، تهیه شد. آزمایش‌های



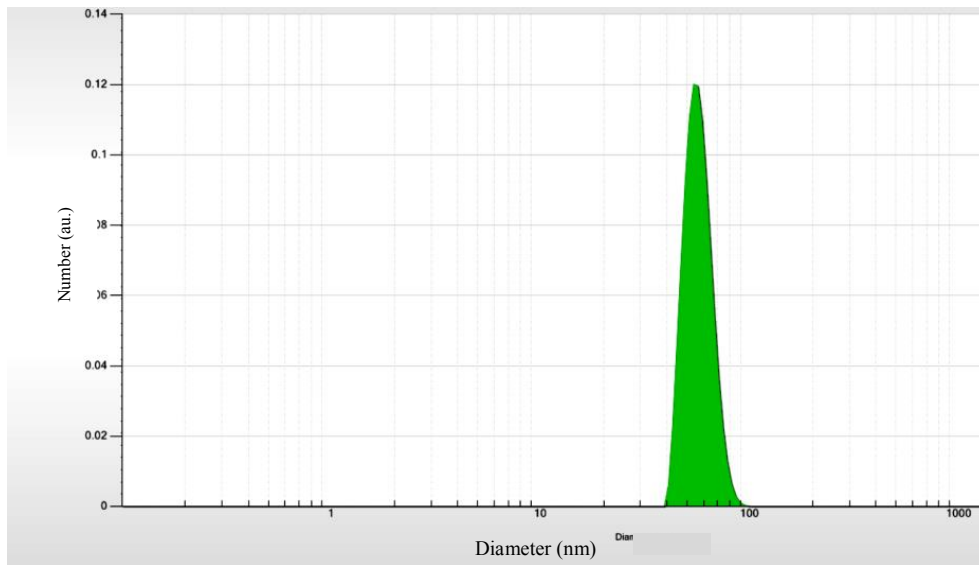
شکل ۱. الگوی پراش XRD گرافن اکساید

Fig. 1. XRD diffraction pattern of graphene oxide



شکل ۲. پتانسیل زتا گرافن اکساید

Fig. 2. Zeta potential of GO



شکل ۳. توزیع ابعادی ذرات گرافن اکساید در آب و اتانول

Fig. 3. Size distribution of graphene oxide in water and ethanol

واکنش کمپلکس‌های یون فلز-کلکتور است. به منظور تعیین گونه‌های شیمیایی یون‌های منگنز در مقادیر مختلف pH از نرم افزار ویزال مینتک ۳،۱ استفاده شد که در شکل ۴ نشان داده شده است. بدین منظور برای بررسی تاثیر pH محلول بر حذف یون‌های منگنز با گرافن اکساید، در محدوده‌های ۶ تا ۱۰ تغییر کرد. مطابق شکل ۵، آزمایش فلوتاسیون یونی انجام شده در pH=۶ نشان دهنده عملکرد ضعیف حذف یون منگنز به دلیل بار مثبت یون در این pH را نشان می‌دهد.

با افزایش مقدار pH محلول از ۶ به ۱۰، میزان حذف یون منگنز از پساب سنتزی، به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. حداکثر میزان حذف یون منگنز ۷۷/۵ درصد در pH=۱۰ بدست آمد. با توجه به شکل ۴، قابل مشاهده است که گونه اصلی یون منگنز در pH=۱۰، به صورت Mn^{+2} و $Mn_2(OH)_3^+$ است. مکانیزم واکنش مبتنی بر جذب الکترواستاتیکی یون‌های کاتیونی با قسمت آنیونی گرافن اکساید و هم پیوندهای دیگر مانند کلاته شدن و پیوند هیدروژنی است [۱۴، ۱۸، ۱۹].

بازیابی آب یکی از پارامترهای مهم در ارزیابی کارایی عملیات فلوتاسیون یونی است. از طرفی، بازیابی آب می‌تواند تاثیر زیادی بر روی پدیده منفی دنباله روی در فلوتاسیون انتخابی یونی داشته باشد که در طی پدیده

نشان دهنده وجود گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن مانند هیدروکسیل و کربوکسیل بر روی سطح ماده است. هنگامی که این گروه‌ها در محلول‌های آبی قرار می‌گیرند، یونیزه می‌شوند و یون‌های هیدروژن (H^+) آزاد می‌شوند و گروه‌های مبتنی بر اکسیژن با بار منفی در سطح گرافن اکساید پدید می‌آید [۲۲].

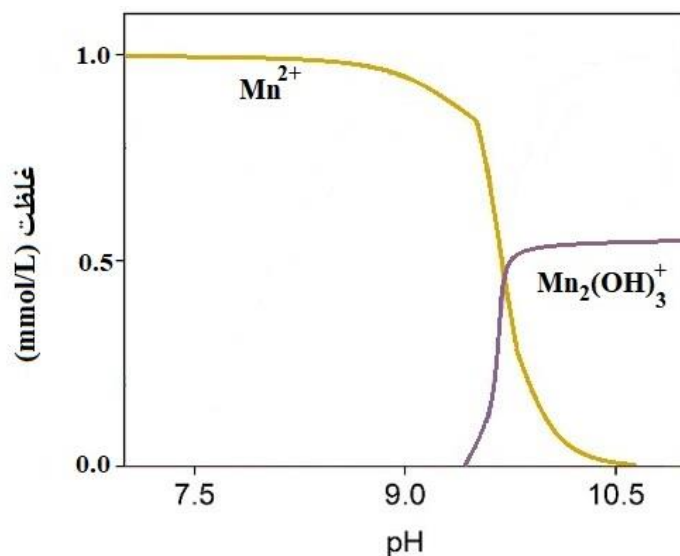
۲-۲-۲- توزیع ابعادی ذرات گرافن اکساید با DLS

ابعاد ذرات گرافن اکساید مورد استفاده در آب مقطر و اتانول از طریق مطالعات DLS مورد بررسی قرار گرفت. مطابق شکل ۳، توزیع ابعادی ذرات گرافن اکساید در یک محدوده باریک پراکنده شدند و متوسط اندازه ذرات گرافن اکساید، ۵۷ نانومتر است.

۳- نتایج و بحث

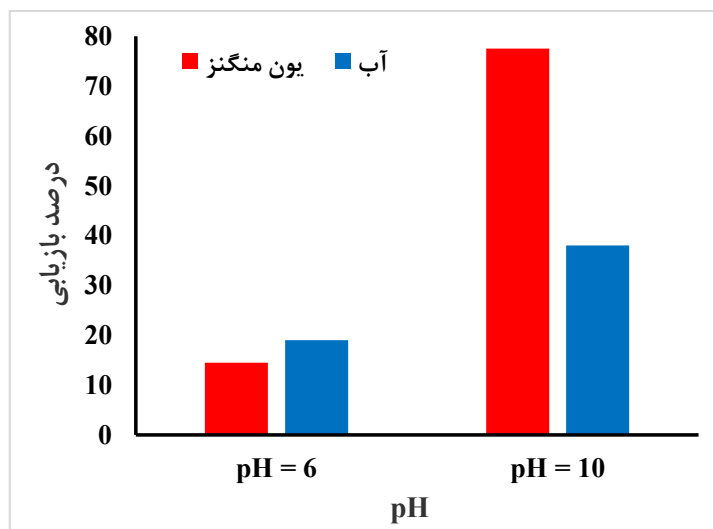
۳-۱- تاثیر pH

فلوتاسیون یونی یک فرآیند حساس به pH است، زیرا بار یون هدف با تغییر pH تغییر می‌کند. به طور کلی، با افزایش pH، گونه‌های کاتیونی موجود در محلول آبی به گونه‌های آنیونی یا نامحلول تبدیل می‌شود [۲۳]؛ هدف از تغییر pH محلول، بررسی چگونگی تاثیر تغییر pH بر مکانیزم



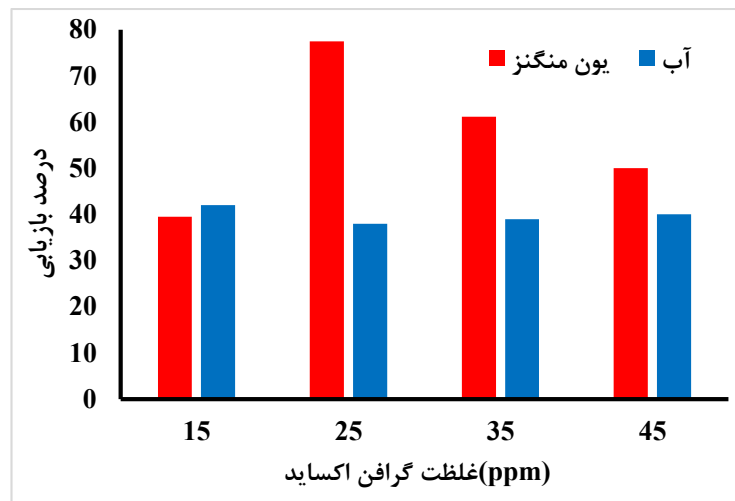
شکل ۴. گونه‌هایی از یونهای منگنز در pHهای مختلف

Fig. 4. The pH-dependent concentration diagram of Mn ion species



شکل ۵. تاثیر پارامتر pH در حذف یون منگنز با فلوتاسیون یونی (غلظت نانوکلیکتور گرافن اکساید: ۲۵ ppm، غلظت سدیم دودسیل سولفونات: ۲۵ ppm، سرعت همزن: ۸۰۰ rpm و دبی هوا: ۲ L/min)

Fig. 5. The effect of the pH parameter on the removal of Mn ions by ion flotation (graphene oxide nanocollector concentration: 25 ppm, SDS concentration: 25 ppm, impeller speed: 800 rpm and air flow rate: 2 L/min).



شکل ۶. تاثیر غلظت نانو کلکتور گرافن اکساید در حذف یون منگنز با فلوتاسیون یونی ($\text{pH}=10$)، غلظت سدیم دودسیل سولفونات: ۲۵ ppm، سرعت همزن: ۸۰۰ rpm و دبی هوا: ۲ L/min).

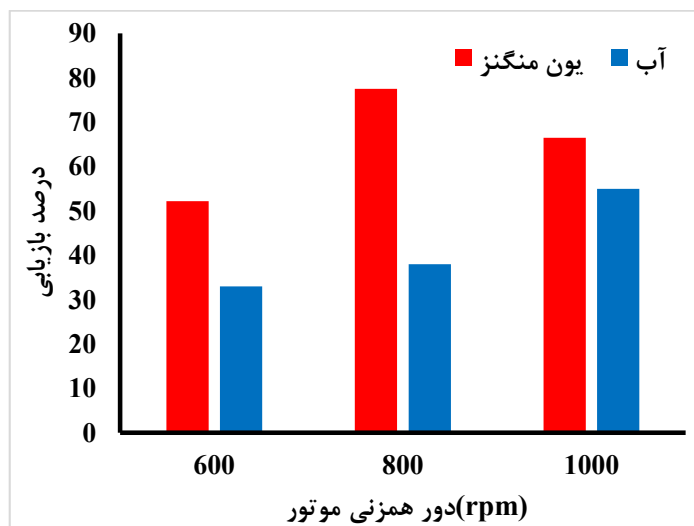
Fig. 6. The effect of nanocollector concentration of graphene oxide on the removal of Mn ions by ion flotation ($\text{pH} = 10$, SDS concentration: 25 ppm, impeller speed: 800 rpm and air flow rate: 2 L/min).

دنباله روی، مقادیر زیادی از یون‌ها به صورت غیر انتخابی به سطح کف انتقال یافته و کیفیت محصول نهایی به شدت کاهش می‌یابد [۲۴، ۲۵]، مطابق شکل ۵، بازیابی آب به تدریج از pH ۶ تا ۱۰، افزایش یافت. با توجه به بازیابی یون، $\text{pH}=10$ مناسب بود که بازیابی آب در آن pH برابر با ۳۸ درصد به دست آمد.

۲-۳- تاثیر غلظت گرافن اکساید به عنوان نانوکلکتور
برای بررسی تعیین غلظت بهینه نانوکلکتور در حذف یون‌های منگنز، آزمایش‌هایی در غلظت‌های مختلف نانوکلکتور انجام شد و سایر پارامترها مانند pH ، سرعت همزن، دبی هوا، غلظت SDS و زمان شناورسازی ثابت و به ترتیب برابر با ۱۰، ۸۰۰ rpm، ۲ L/min، ۲۵ ppm و ۸ دقیقه در نظر گرفته شد. با توجه به شکل ۶، نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت گرافن اکساید از ۱۵ تا ۲۵ ppm، درصد حذف یون منگنز افزایش می‌یابد و سپس با افزایش غلظت نانوکلکتور، میزان حذف یون منگنز کاهش می‌یابد. بطوریکه بیشترین درصد حذف یون منگنز در غلظت ۲۵ ppm نانوکلکتور گرافن اکساید بدست آمد. در غلظت کمتر نانوکلکتور، به علت کاهش تعداد گروه‌های عاملی گرافن اکساید در محلول برای اتصال یون‌های منگنز، میزان حذف یون منگنز کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، با افزایش بیش از حد

غلظت گرافن اکساید، درصد حذف یون منگنز کاهش می‌یابد؛ زیرا هنگامی که غلظت گرافن اکساید زیاد است، گرافن اکساید واکنش نداده بیشتری با یون منگنز در محلول وجود دارد که منجر به افزایش احتمال اندرکنش بین گرافن اکساید و یون منگنز در محلول به جای اندرکنش بین گرافن اکساید و یون منگنز بر روی سطوح حباب می‌شود [۱۳]. در نتیجه درصد حذف یون‌های منگنز به دلیل کاهش جذب یون‌های منگنز بر روی سطوح حباب کاهش می‌یابد.

اکثر کلکتورهای مورد استفاده در فلوتاسیون یونی، علاوه بر خاصیت کلکتوری، خاصیت کفسازی نیز دارند؛ در نتیجه، با افزایش غلظت کلکتور، در بیشتر مواقع؛ منجر به افزایش بازیابی آب می‌شود. در صورتی که نانوکلکتور گرافن اکساید خاصیت کفسازی ندارد و امکان استفاده از آن را در غلظت‌های مناسب، بدون محدودیت و امکان کنترل بازیابی آب را فراهم می‌سازد. بر اساس شکل ۶، مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت گرافن اکساید، مقدار اندکی بازیابی آب افزایش یافته است. کمترین درصد بازیابی آب ۳۸ درصد در غلظت ۲۵ ppm گرافن اکساید به دست آمد که بیانگر امکان کنترل موثر بازیابی آب، در طول فرآیند فلوتاسیون یونی با گرافن اکساید است.



شکل ۷. تاثیر پارامتر سرعت همزن در حذف یون منگنز با فلوتاسیون یونی (pH=10، غلظت نانوکلیکتور گرافن اکساید: 25 ppm، غلظت سدیم دودسیل سولفونات: 25 ppm و دبی هوا: 2 L/min).

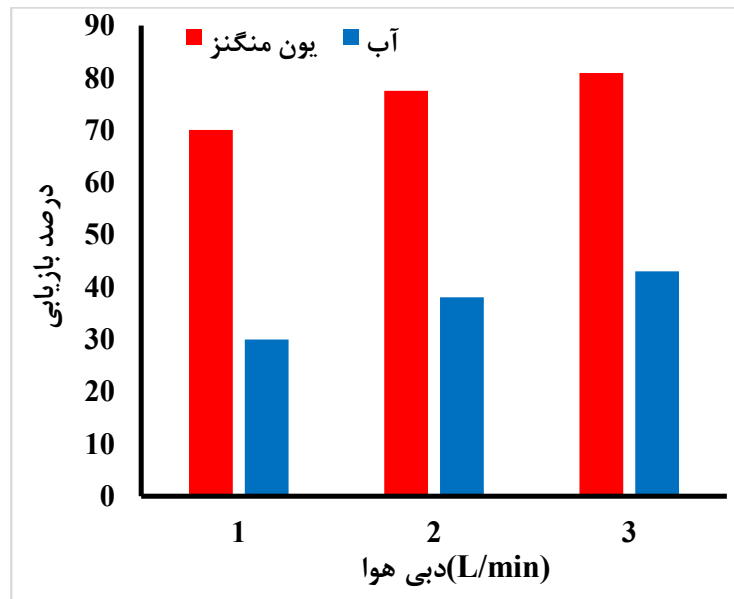
Fig. 7. The effect of the impeller speed on the removal of manganese ions by ion flotation (pH = 10, graphene oxide nanocollector concentration: 25 ppm, sodium dodecyl sulfonate concentration: 25 ppm and air flow rate: 2 L/min).

۳-۳- تاثیر سرعت همزن

سرعت همزن در سلول‌های مکانیکی، عامل کنترل کننده میزان اغتشاش در سلول، تولید حباب هوا، اندازه حباب، ماندگی گاز و سرعت حذف کف در طول فرآیند است [۲۶]. بدین منظور برای بررسی سرعت همزن بر حذف یون منگنز، آزمایش‌های فلوتاسیون به عنوان تابعی از سرعت همزن و در شرایط ثابت pH، غلظت نانو کلکتور، دبی هوا، غلظت SDS و زمان فلوتاسیون انجام شد. نتایج سرعت همزن و بازیابی آب بر روی درصد حذف یون منگنز در شکل ۷ نشان داده شده است. با افزایش سرعت همزن از ۶۰۰ به ۸۰۰ rpm، درصد حذف یون منگنز، به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد و از ۵۲/۲ درصد به ۷۷/۵ درصد افزایش یافت. بعد از آن، با افزایش سرعت همزن به ۱۰۰۰ rpm، درصد حذف یون منگنز به ۶۶/۵ درصد کاهش یافت. در طرف مقابل؛ بازیابی آب از ۳۸ درصد به ۵۵ درصد (تقریباً ۱/۵ برابر) به دلیل افزایش تلاطم بالا در سلول، افزایش یافت. کارایی فلوتاسیون یونی به حذف یون منگنز و بازیابی آب بستگی دارد. افزایش سرعت همزن بالاتر از ۸۰۰ rpm، به دلیل افزایش بازیابی آب در طول فرآیند، کارایی فلوتاسیون یونی را کاهش می‌دهد. همچنین، احتمال انفصال کمپلکس‌های یونی از سطح حباب نیز به میزان اغتشاش سلول بستگی دارد. در اغتشاش بالا احتمال انفصال یون‌ها از سطح حباب‌ها افزایش می‌یابد که موجب کاهش سرعت حذف در سرعت همزن بالا می‌شود.

۳-۴- تاثیر دبی هوا

برای بررسی تعیین مقدار بهینه دبی هوا در حذف یون‌های منگنز، آزمایش‌هایی در دبی‌های مختلف هوا (۳ تا ۱ L/min) انجام شد و سایر پارامترها مانند pH، غلظت نانوکلیکتور، سرعت همزن، غلظت SDS و زمان شناورسازی ثابت و به ترتیب برابر با ۱۰، ۲۵ ppm، ۸۰۰ rpm، ۲۵ ppm و ۸ دقیقه در نظر گرفته شد. بر اساس شکل ۸، با افزایش دبی هوا از ۱ به ۳ L/min، مقدار حذف یون منگنز و بازیابی آب افزایش می‌یابد، به طوریکه درصد حذف یون منگنز و بازیابی آب در دبی هوا ۲ و ۳ L/min، به ترتیب برابر با ۷۷/۵، ۸۰/۹۴، ۳۸ و ۴۳ درصد بود. با افزایش دبی هوا از ۳ L/min به ۱ L/min، میزان حذف یون منگنز افزایش یافته است، زیرا با افزایش دبی هوا، حباب‌های بیشتری وارد سلول فلوتاسیون می‌شود. این حباب‌ها، می‌توانند تماس بیشتری با کمپلکس یون-فلز داشته و احتمال چسبیدن کمپلکس یون-فلز به سطح حباب‌ها افزایش یافته و در نهایت و به فاز کف منتقل شوند که ظرفیت حمل موثر را هم بهبود می‌بخشد [۲۷]. بر اساس مقدار حذف یون منگنز، مقدار بهینه دبی هوا برابر ۳ L/min بدست می‌آید ولی بر اساس مقدار حذف یون منگنز و بازیابی آب، مقدار بهینه دبی هوا برابر ۲ L/min است.



شکل ۸. تاثیر دبی هوا در حذف یون منگنز با فلوتاسیون یونی (pH=10، غلظت نانوکلیکتور گرافن اکساید: 25 ppm، غلظت سدیم دودسیل سولفونات: 25 ppm و سرعت همزن: 800 rpm).

Fig. 8. The effect of the air flow rate on the removal of Mn ions by ion flotation (pH = 10, graphene oxide nano-collector concentration: 25 ppm, SDS concentration: 25 ppm and impeller speed: 800 rpm).

۳-۵- تاثیر غلظت سدیم دودسیل سولفونات

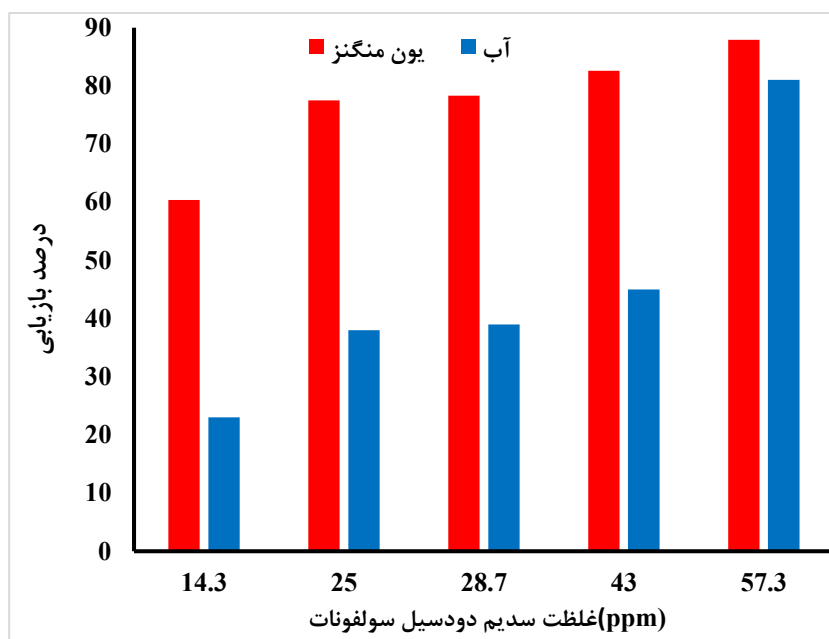
در این تحقیق، از سدیم دودسیل سولفونات به عنوان کمک کلکتور استفاده شد. زیرا، علاوه بر خاصیت کلکتوری، خاصیت کفسازی هم دارد. مطابق شکل ۹، با افزایش غلظت SDS از ۱۴/۳ تا ۵۷/۳ ppm، میزان بازیابی یون منگنز از ۶۰/۴ به ۸۷/۹ درصد افزایش یافته است. زیرا با افزایش غلظت SDS در محلول، پایداری کف بیشتری تشکیل شده و از انهدام حباب و بازگشت مجدد یون‌ها به داخل محلول جلوگیری می‌کند [۲۸]. علاوه بر این، سدیم دودسیل سولفونات با افزایش اندرکنش بین یون‌های فلزی و گرافن اکساید، اثر هم افزایی از خود نشان می‌دهد که این اندرکنش، منجر به جذب بهتر یون‌های منگنز بر روی گرافن اکساید شده و در نهایت، باعث افزایش درصد بازیابی یون منگنز از محلول می‌شود. با افزایش غلظت SDS، بازیابی آب از ۳۲ به ۸۱ درصد افزایش یافته است. زیرا SDS؛ قدرت کفسازی بالایی دارد. با توجه به بازیابی یون و بازیابی آب، غلظت بهینه کمک کلکتور SDS برابر با ۴۳ ppm بدست آمد.

۳-۶- شرایط بهینه

ارزیابی پارامترهای عملیاتی در فرآیند فلوتاسیون یونی نشان داد که استفاده از نانوکلیکتور گرافن اکساید در حذف یون‌های منگنز از پساب سنتزی را فراهم می‌سازد. در شرایط بهینه، جهت اعتبار سنجی معتبر بودن نتایج، آزمایش‌ها سه مرتبه تکرار شد. در غلظت ۲۵ ppm نانوکلیکتور گرافن اکساید، pH=10، در غلظت ۴۳ ppm سدیم دودسیل سولفونات به عنوان کمک کلکتور، سرعت همزن: 800 rpm و دبی هوا: 2 L/min تعیین شد؛ که در این شرایط ۸۲/۶ درصد، یون منگنز از پساب سنتزی بازیابی و بازیابی آب ۴۵ درصد بود.

۳-۷- آنالیز SEM

مورفولوژی سطح نانوکلیکتور گرافن اکساید، قبل و بعد از فلوتاسیون یونی با استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی مجهز به EDX و WDX مورد مطالعه قرار گرفتند. در تصاویر SEM که در شکل ۱۰ الف و ب نشان داده شده است؛ به طور دقیق‌تر می‌توان مشاهده کرد که کمپلکس‌های کلکتور-



شکل ۹. تاثیر غلظت SDS در حذف یون منگنز با فلوتاسیون یونی (pH=۱۰، غلظت نانوکلیکتور گرافن اکساید: ۲۵ ppm، سرعت همزن: ۸۰۰ rpm و دبی هوا: ۲ L/min).

Fig. 9. The effect of the SDS concentration on the removal of Mn ions by ion flotation (pH = 10, graphene oxide nanocollector concentration: 25 ppm, impeller speed: 800 rpm and air flow rate: 2 L/min).

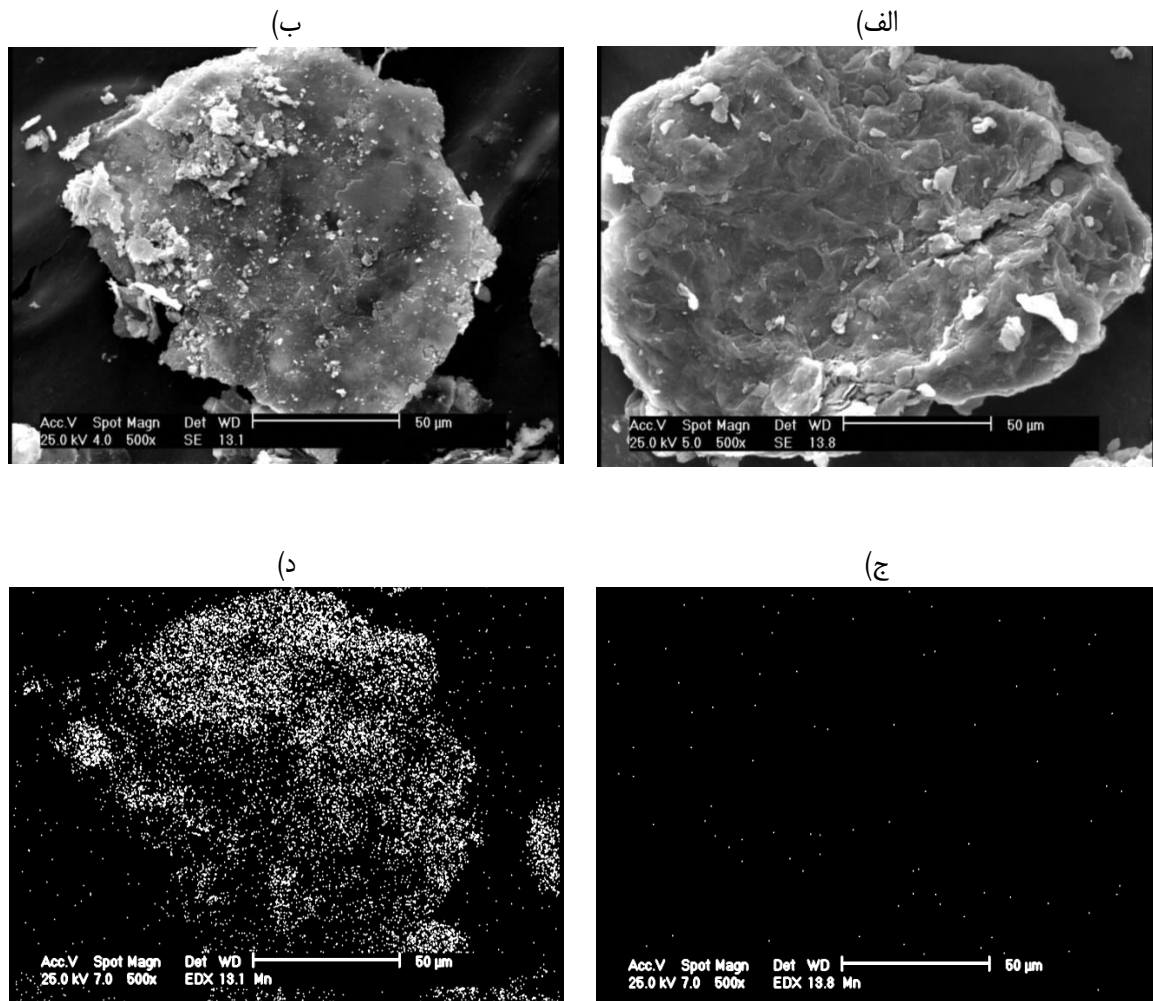
شده است، در حالیکه گرافن اکساید بعد از فلوتاسیون یونی، از اتم‌های منگنز (Mn)، اکسیژن (O) و کربن (C) تشکیل شده است که جذب منگنز توسط گرافن اکساید را تایید می‌کند.

۳-۸- آنالیز FTIR

طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه قادر است که مقدار و نوع گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح گرافن اکساید، قبل و بعد از فرآیند فلوتاسیون یونی را تعیین کند. نتایج در شکل ۱۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل، چندین پیک مشخص مرتبط با حضور گروه‌های عاملی اکسیژن دار مشاهده می‌شود. در گرافن اکساید قبل از فرآیند فلوتاسیون یونی، عدد موج ظاهر شده در نوار 2500 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوندهای OH- است که نشان دهنده حضور گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل در ساختار ماده است. عدد موج‌های دیگر ظاهر شده در نوارهای 1722 cm^{-1} ، 1616 cm^{-1} ، 1400 cm^{-1} ، 1250 cm^{-1} و 1050 cm^{-1} به ترتیب شامل کربونیل C=O، پیوندهای اکسید نشده C=C مربوط به گرافیت

یون منگنز در لایه‌های گرافن اکساید به صورت جداگانه چسبیده‌اند و در نتیجه، لایه‌های نازک با کمپلکس‌های سدیم دودسیل سولفونات-یون منگنز اشباع شده‌اند. در شکل ۱۰ ج و د، تجزیه و تحلیل طیف سنجی پرتو ایکس پراکنده طول موج (WDX) گرافن اکساید برای یون منگنز، قبل و بعد از فلوتاسیون یونی ارائه شده است. در گرافن اکساید اولیه مطابق شکل ۱۰ ج، فاقد یون منگنز است، در حالیکه در گرافن اکساید بعد از فرآیند فلوتاسیون یونی، مقدار یون‌های منگنز در گرافن اکساید، افزایش یافته است که نشان دهنده جذب یون منگنز در گرافن اکساید و موفقیت آمیز بودن فلوتاسیون یونی حذف یون منگنز با نانوکلیکتور گرافن اکساید از پساب سنتزی است.

مطالعات آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) بر روی گرافن اکساید قبل و بعد از فلوتاسیون یونی در شکل ۱۱ الف و ب ارائه شده است. بر اساس مطالعات و تجزیه و تحلیل، نشان می‌دهد که گرافن اکساید اولیه (قبل از فلوتاسیون یونی) از اتم‌های اکسیژن (O) و کربن (C) تشکیل



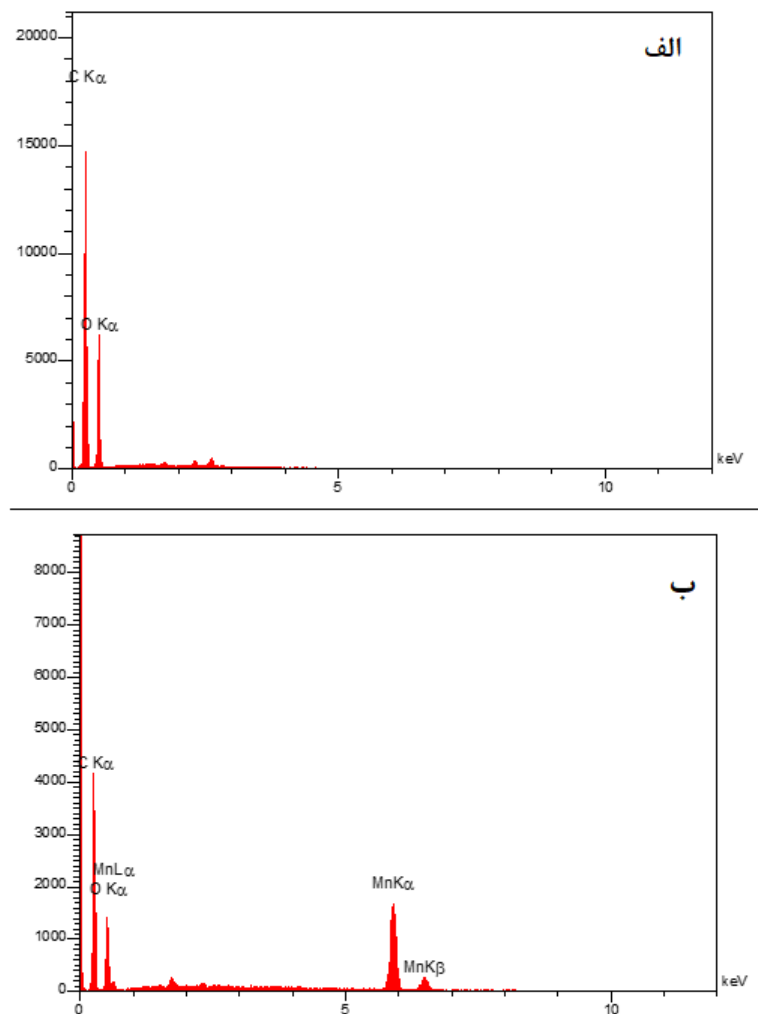
شکل ۱۰. تصاویر SEM از گرافن اکساید، (الف) قبل و (ب) بعد از فلوتاسیون یونی و تصاویر WDX گرافن اکساید برای یون منگنز (ج) قبل و (د) بعد از فلوتاسیون یونی.

Fig. 10. SEM images of graphene oxide, (a) before and (b) after ion flotation and WDX images of graphene oxide for Mn (c) before and (d) after ion flotation.

مکانیزم واکنش

با توجه به پتانسیل زتا گرافن اکساید، که در شکل ۲ نشان داده شده است، گرافن اکساید دارای پتانسیل زتا منفی است و با افزایش pH از ۲ تا ۱۰، مقدار پتانسیل زتا منفی افزایش یافته است که این نشان دهنده وجود گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن مانند هیدروکسیل و کربوکسیل بر روی سطح ماده است. هنگامی که این گروه‌ها در محلول‌های آبی قرار می‌گیرند، یونیزه می‌شوند و یون‌های هیدروژن (H^+) آزاد می‌شوند و گروه‌های مبتنی بر اکسیژن با بار منفی در سطح گرافن اکساید پدید می‌آید. مکانیزم واکنش

در مرزهای گرافن اکساید، پیوندهای C-O از $COOH^-$ و گروه‌های اپوکسی است. علاوه بر این، پس از عدد موج ظاهر شده در 3400 cm^{-1} ، نوار وسیعی مشاهده می‌شود که به پیوندهای O-H از مولکول‌های آب و سایر گروه‌های هیدروکسیل است، که نشان دهنده رفتار آبدوستی است [۲۹، ۳۰]. در گرافن اکساید بدست آمده بعد از فلوتاسیون یونی، عدد موج ظاهر شده جدیدی در محدوده نوار زیر 1000 cm^{-1} مشاهده می‌شود که می‌توان به پیوندهای Mn-O نسبت داد که نشان دهنده برهمکنش بین یون منگنز با گرافن اکساید است.



شکل ۱۱. تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی اشعه ایکس پراکنده انرژی از گرافن اکساید (الف) قبل و (ب) بعد از فلوتاسیون یونی

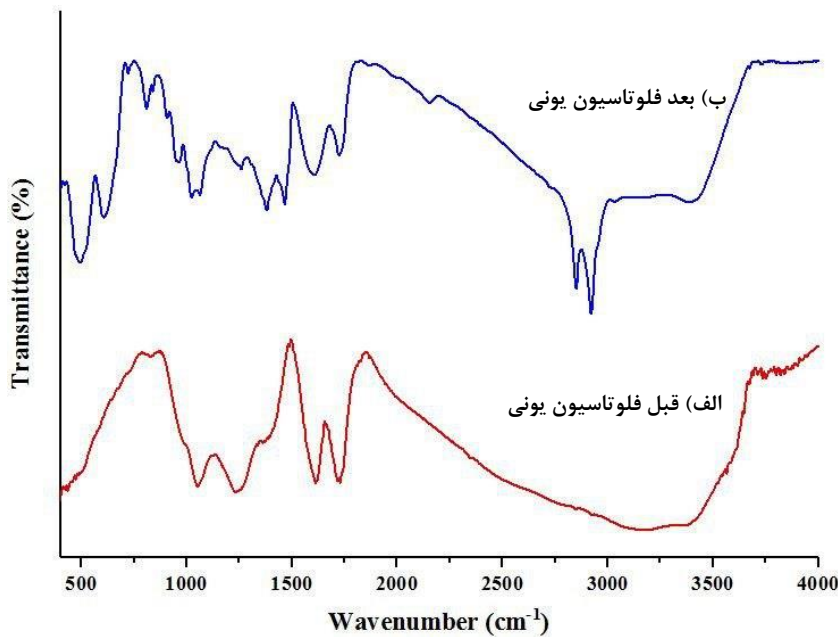
Fig. 11. Energy dispersive X-ray spectroscopy analysis of graphene oxide (a) before and (b) after ion flotation

کاربرد فلوتاسیون یونی در مقیاس صنعتی را با محدودیت روبرو ساخته است. بیشتر تحقیقات، بر روی نسبت استوکیومتری کلکتور به یون جهت افزایش حذف یون از پساب متمرکز شدند. در این تحقیق، جهت رفع این محدودیت، از نانوکلیکتور گرافن اکساید برای حذف یون منگنز از پساب سنتزی به منظور حداکثر بازیابی یون منگنز و حداقل مصرف کلکتور استفاده شد. پارامترهای مورد بررسی شامل pH، غلظت نانوکلیکتور، دبی هوا، سرعت همزن و غلظت سدیم دودسیل سولفونات به عنوان کلکتور کمکی بود. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه $\text{pH}=10$ ، غلظت نانوکلیکتور گرافن اکساید: ۲۵ ppm، دبی هوا: ۲ L/min، سرعت همزن: ۸۰۰ rpm و غلظت سدیم دودسیل سولفونات: ۴۳ ppm، درصد بازیابی یون منگنز

مبتنی بر جذب الکترواستاتیکی بین یون‌های کاتیونی منگنز (Mn^{+2}) و $(\text{Mn}_2(\text{OH})_3)^+$ با قسمت آنیونی گرافن اکساید است. احتمال دارد فعل و انفعالات شیمیایی دیگری مانند پیوند کووالانسی یا کئوردیناسیون، بین گروه‌های عاملی گرافن اکساید و مولکول‌های کاتیونی رخ دهد که به فرآیند جذب کلی کمک می‌کند و هم پیوندهای دیگر مانند کلاته شدن و پیوند هیدروژنی است [۱۴، ۱۸، ۱۹].

۴- نتیجه گیری

نتایج تحقیقات در زمینه فلوتاسیون یونی در حذف موثر یون‌های فلزی از پساب‌ها امیدبخش بوده است، با این حال، به علت مصرف زیاد کلکتور،



شکل ۱۲. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه گرافن اکساید، الف) قبل و ب) بعد از فلوتاسیون یونی

Fig. 12. Fourier transform infrared spectroscopy of graphene oxide, a) before and b) after ion flotation

- [5] L. Chang, Y. Cao, G. Fan, C. Li, W. Peng, A review of the applications of ion flotation: Wastewater treatment, mineral beneficiation and hydrometallurgy, *RSC advances*, 9(35) (2019) 20226-20239.
- [6] W. Peng, L. Chang, P. Li, G. Han, Y. Huang, Y. Cao, An overview on the surfactants used in ion flotation, *Journal of Molecular Liquids*, 286 (2019) 110955.
- [7] I. Todd, P. Distin, Precipitate flotation of nickel from acidic laterite leach solutions, *Hydrometallurgy*, 14(3) (1985) 309-316.
- [8] F.S. Hoseinian, B. Rezai, E. Kowsari, A. Chinnappan, S. Ramakrishna, Synthesis and characterization of a novel nanocollector for the removal of nickel ions from synthetic wastewater using ion flotation, *Separation and Purification Technology*, 240 (2020) 116639.
- [9] J. Briffa, E. Sinagra, R. Blundell, Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans, *Heliyon*, 6(9) (2020).
- [10] S. Mishra, R.N. Bharagava, N. More, A. Yadav, S. Zainith,

و بازیابی آب به ترتیب ۸۲/۶ و ۴۵ درصد بود. همچنین استفاده از گرافن اکساید به عنوان نانوکلیکتور، در حذف یون منگنز از پساب، بازیابی حذف بالا، کاهش مصرف کلیکتور، قابلیت استفاده مجدد از گرافن اکساید، عدم خواص کفسازی و موارد مشابه را دارد.

منابع

- [1] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *Journal of environmental management*, 92(3) (2011) 407-418.
- [2] P. Xanthopoulos, D. Kalebić, N. Kamariah, J. Bussé, W. Dehaen, J. Spooren, K. Binnemans, Recovery of copper from ammoniacal leachates by ion flotation, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 7(4) (2021) 1552-1564.
- [3] S. Nicol, K. Galvin, M. Engel, Ion flotation-potential applications to mineral processing, *Minerals Engineering*, 5(10-12) (1992) 1259-1275.
- [4] F. Sebba, Concentration by ion flotation, *Nature*, 184(4692) (1959) 1062-1063.

- [19] L. Chang, W. Peng, Y. Cao, Y. Miao, G. Fan, Y. Huang, X. Song, X. Chen, Selective recovery of Pb (II) from a waste electrolyte via ion flotation with iminodiacetic acid-functionalized graphene oxide as a nanocollector, *Miner. Miner. Mater.*, 1 (2022) 6.
- [20] A. Sobouti, B. Rezai, F.S. Hoseinian, A review of the application of nanoparticles as collectors in ion flotation, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 59(6) (2023).
- [21] R. Long, S. Zhou, B.J. Wiley, Y. Xiong, Oxidative etching for controlled synthesis of metal nanocrystals: atomic addition and subtraction, *Chemical Society Reviews*, 43(17) (2014) 6288-6310.
- [22] L. Cao, Z. Li, K. Su, B. Cheng, Hydrophilic Graphene preparation from gallic acid modified graphene oxide in magnesium self-propagating high temperature synthesis process, *Scientific reports*, 6(1) (2016) 35184.
- [23] F.S. Hoseinian, B. Rezai, E. Kowsari, The main factors effecting the efficiency of Zn (II) flotation: Optimum conditions and separation mechanism, *Journal of environmental management*, 207 (2018) 169-179.
- [24] X. Zheng, N. Johnson, J.-P. Franzidis, Modelling of entrainment in industrial flotation cells: Water recovery and degree of entrainment, *Minerals Engineering*, 19(11) (2006) 1191-1203.
- [25] F.S. Hoseinian, B. Rezai, E. Kowsari, M. Safari, The effect of water recovery on the ion flotation process efficiency, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 56 (2020).
- [26] F. Sadat Hoseinian, B. Rezai, E. Kowsari, M. Safari, Effect of impeller speed on the Ni (II) ion flotation, *Geosystem Engineering*, 22(3) (2019) 161-168.
- [27] A. Sobouti, B. Rezai, F.S. Hoseinian, Removal of Zn Ions from Synthetic Wastewater Using Graphene Oxide as a Nanocollector in Ion Flotation, *Journal of Sustainable Metallurgy*, (2024) 1-14.
- [28] A. Bodagh, H. Khoshdast, H. Sharafi, H. Shahbani Zahiri, K. Akbari Noghabi, Removal of cadmium (II) from aqueous solution by ion flotation using rhamnolipid S. Mani, P. Chowdhary, Heavy metal contamination: an alarming threat to environment and human health, *Environmental biotechnology: For sustainable future*, (2019) 103-125.
- [11] M. Doğutan Yenidünya, Recovery of Zn (II), Mn (II) and Cu (II) in aqueous solutions by foam fractionation with sodium dodecyl sulphate in combination with chelating agents, *Separation science and technology*, 41(8) (2006) 1741-1756.
- [12] P. Xanthopoulos, K. Binnemans, Removal of cadmium, zinc, and manganese from dilute aqueous solutions by foam separation, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 7 (2021) 78-86.
- [13] F.S. Hoseinian, S. Ramshini, B. Rezai, E. Kowsari, M. Safari, Toxic heavy metal ions removal from wastewater by ion flotation using a nano collector, *Minerals Engineering*, 204 (2023) 108380.
- [14] L. Chang, Y. Cao, W. Peng, Y. Miao, G. Fan, C. Li, Y. Huang, X. Song, Enhancing the ion flotation removal of Cu (II) via regulating the oxidation degree of nano collector-graphene oxide, *Journal of Cleaner Production*, 295 (2021) 126397.
- [15] H. Wang, X. Yuan, Y. Wu, H. Huang, G. Zeng, Y. Liu, X. Wang, N. Lin, Y. Qi, Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn (II) removal from aqueous solution, *Applied Surface Science*, 279 (2013) 432-440.
- [16] C.K. Chua, M. Pumera, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint, *Chemical Society Reviews*, 43(1) (2014) 291-312.
- [17] W. Peng, G. Han, Y. Cao, K. Sun, S. Song, Efficiently removing Pb (II) from wastewater by graphene oxide using foam flotation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 556 (2018) 266-272.
- [18] L. Chang, Y. Cao, W. Peng, Y. Miao, S. Su, G. Fan, Y. Huang, C. Li, X. Song, Highly efficient and selective recovery of Cu (II) from wastewater via ion flotation with amidoxime functionalized graphene oxide as nano collector, *Separation and Purification Technology*, 279 (2021) 119674.

- colour and turbidity removal, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(6) (2020) 1429-1440.
- [30] R. Ikram, B.M. Jan, W. Ahmad, An overview of industrial scalable production of graphene oxide and analytical approaches for synthesis and characterization, *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5) (2020) 11587-11610.
- biosurfactant as an ion collector, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(10) (2013) 3910-3917.
- [29] C.M. de Araújo, G.F. Oliveira do Nascimento, G.R. Bezerra da Costa, A.M. Baptistella, T.J. Fraga, R.B. de Assis Filho, M.G. Ghislandi, M.A. da Motta Sobrinho, Real textile wastewater treatment using nano graphene-based materials: optimum pH, dosage, and kinetics for

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

A. Sobouti, B. Rezai, F. Hoseinian, Removal of Mn ions from synthetic wastewater by a nano-collector of graphene oxide in ion flotation, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 56(12) (2025) 1605-1622.

DOI: [10.22060/ceej.2024.23421.8160](https://doi.org/10.22060/ceej.2024.23421.8160)

