

بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی در جذب کمپلکس وانادیم - EDTA بر روی کربن فعال

محمد پوربابا^۱، منصوره سلیمانی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲- دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۲۵

پیام‌نگار: soleimanim@aut.ac.ir

چکیده

یکی از روش‌های جداسازی وانادیم از منابع ثانویه حاوی این فلز، استخراج با بهره‌گیری از محلول آبی اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) است. در این مقاله، جداسازی وانادیم از فاز آبی به روش جذب سطحی مطالعه شده است. به دلیل عملکرد مناسب کربن فعال در جذب مواد آلی، از یک کربن فعال تجاری برای جذب کمپلکس وانادیم-EDTA استفاده شد. اثر پارامترهای عملیاتی مهم، شامل غلظت اولیه وانادیم ($C_{i,v}$)، نسبت مولار EDTA به وانادیم (L/M)، دما (T) و pH اولیه محلول (pH_i) بر روی ظرفیت جاذب بررسی شده است. از روش پاسخ سطح (RSM) برای بهینه‌سازی شرایط عملیاتی بهره‌گیری و مدلی مناسب برای پیش‌بینی رفتار سیستم ارائه شد. بر اساس نتایج آزمایشگاهی، در شرایط بهینه $C_{i,v} = 200 \text{ ppm}$ ، $L/M = 2$ ، $T = 30^\circ \text{C}$ و $pH_i = 2$ بیشترین ظرفیت جذب معادل 147 mg/g به دست آمد.

کلیدواژه‌ها: بهینه‌سازی، جذب سطحی، کربن فعال، وانادیم، اتیلن دی آمین تترا استیک اسید.

۱. مقدمه

سنگین باعث عبور غلظت آن‌ها از حدود استاندارد و به خطر افتادن سلامتی موجودات زنده خواهد شد. در نتیجه، لازم است فرایند تصفیه فاضلاب‌ها و بهبود فرایندهای کاربردی در صنایع درگیر با این فلزات به دقت انجام شود تا از ورود آن‌ها به محیط زیست جلوگیری به عمل آید. همچنین، در صنایع شیمیایی، وجود فلزات سنگین باعث ایجاد مشکلات فرایندی، مانند خوردگی تجهیزات، نفعال شدن کاتالیست‌ها و آلوده شدن محصولات می‌شود [۶].

به دلیل تجزیه‌ناپذیری و سمی بودن فلزات سنگین، ورود آن‌ها به محیط زیست بسیار خطرناک است. این فلزات می‌توانند از طریق فاضلاب‌های صنایع گوناگونی چون فلزکاری و معدنکاری به محیط زیست وارد شوند [۱ و ۲]. ورود فلزات سنگین به محیط زیست به تهنشینی آن‌ها در بستر رودخانه‌ها [۳]، زمین‌های کشاورزی [۴] و محصولات کشاورزی [۵] منجر می‌شود. تجمع و انباشته شدن فلزات

* تهران، خیابان حافظ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی

۳. تعیین مشخصات جاذب

به منظور تعیین مشخصات جاذب، خواص فیزیکی و شیمیایی آن اندازه‌گیری شد. اندازه مؤثر ذرات، چگالی ظاهری، عدد یدی و سختی جاذب با استفاده از روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شدند. برای اندازه‌گیری pH_{zpc} جاذب، مقدار 0.3 g از جاذب به یک ارلن با اندازه مناسب انتقال داده شد، سپس 50 mL از محلول NaCl با غلظت 0.1 N به آن اضافه شد. pH اولیه با استفاده از محلول‌های نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید تنظیم شد. سپس این مخلوط به مدت 24 h هم‌زده شد. pH_{zpc} کمیتی است که pH اولیه محلول بعد از اضافه کردن جاذب و رسیدن به تعادل تغییر نکند [۷].

برای اندازه‌گیری سطح ویژه و اندازه حفره‌های کربن فعال از تکدماهای جاذب- دفع نیتروژن روی نمونه کربن در دمای 77 K استفاده شد. سطح ویژه به روش BET^۲ تعیین و حجم کل حفره‌های نمونه از روی میزان جذب نیتروژن در بالاترین فشار نسبی کاربردی، محاسبه شد. قبل از انجام این آنالیز، نمونه‌ها به مدت 20 h در دمای $120^{\circ}C$ تحت خلا قرار گرفتند تا کلیه بخارها و گازهای موجود در حفره‌ها از آنها خارج شوند.

۴. ساخت محلول‌ها

به منظور اطمینان از تشکیل کمپلکس فلزی-آلی وانادیم-EDTA، محلول حاوی وانادیم و EDTA با غلظت معلوم، به مدت 24 h در دمای $35^{\circ}C$ تا $37^{\circ}C$ قرار گرفت؛ سپس به مدت 3 h با شدت 250 rpm هم زده شد تا کاملاً یکنواخت شود.

۵. گونه‌های کمپلکس وانادیم-EDTA

با تغییر pH، گونه‌های متفاوتی از کمپلکس وانادیم-EDTA ایجاد می‌شوند. احتمال داده می‌شود در محیط‌های اسیدی بسیار ضعیف، گونه $VO_2(EDTA)^{3-}$ تشکیل شود. واکنش مربوط به تشکیل این نوع گونه در رابطه (۱) بیان شده است. اما وقتی محیط اسیدی شود، در pHهای کمتر از $3/5$ ، گونه‌ای دیگر شکل خواهد گرفت که رابطه (۲) بیانگر نحوه تشکیل آن است [۱۲].



2. Brunauer-Emmett-Teller

یکی از این فلزات سنگین وانادیم، با ارزش اقتصادی زیاد ولی خطرناک برای محیط‌زیست، است. از کاربردهای مهم وانادیم استفاده در صنایع فولاد به‌عنوان یک ماده اولیه اصلی و مهم است [۷]. بنابراین، جداسازی وانادیم از منابع ثانویه آن به منظور استفاده بهینه در صنایع مختلف اهمیت زیادی دارد. از منابع ثانویه وانادیم می‌توان به برش‌های سنگین نفت خام [۶]، خاکستر باقی‌مانده از سوخت‌های سنگین در نیروگاه‌ها [۸] و کاتالیست‌های مستعمل [۹ و ۱۰] اشاره کرد. تاکنون فرایندهای جداسازی مختلفی چون استخراج توسط حلال، صافش غشایی، جذب سطحی و رسوب‌دهی شیمیایی برای جداسازی وانادیم به کار گرفته شده است [۶].

از میان فرایندهای جداسازی، به روش استخراج توسط حلال، به دلیل استفاده گسترده برای استخراج وانادیم از منابعی مانند خاکستر باقی‌مانده از سوخت‌های سنگین و کاتالیست‌های غیرفعال، توجه بیشتری شده است. از میان عوامل استخراج‌کننده، استفاده از اسیدهای آلی مانند اتیلن‌دی‌آمین‌تترا استیک اسید (EDTA) که یک عامل کمپلکس‌دهنده بسیار قوی است، به دلیل توانایی آنها برای استخراج فلز در شرایط عملیاتی کم هزینه‌تر و قابل دسترس‌تر نسبت به اسیدهای معدنی مانند اسید سولفوریک (شرایط عملیاتی مانند دما، فشار، pH محیط و غلظت اسید) توصیه شده است [۱۱].

در این مقاله جذب سطحی کمپلکس وانادیم-EDTA روی کربن فعال، به منظور بازیافت و استفاده مجدد از فاز آبی حامل آن، با هدف بهینه‌سازی متغیرها برای دست‌یابی به بیشترین میزان جذب، بررسی شده است. بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی شامل غلظت اولیه فلز وانادیم، نسبت مولار لیگاند (EDTA) به فلز وانادیم (L/M)، دما و pH اولیه محلول با روش پاسخ سطح (RSM) انجام شد.

۲. مواد مصرفی

کربن فعال تجاری، تولیدی شرکت نوریت^۱ (کد GAC 830 W) به عنوان جاذب به کار رفت. برای ساخت محلول‌های حاوی فلز و لیگاند، از نمک سدیم اتیلن دی آمین تترا استیک اسید ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) و وانادیم پنتوکسید (V_2O_5) استفاده شد. همچنین از سدیم هیدروکسید و نیتریک اسید مخصوص آنالیز برای تنظیم pH بهره گرفته شد. برای تولید محلول‌ها از آب بدون یون استفاده شد. کلیه مواد از شرکت مرک خریداری شدند.

1. Norit

محلول، از طراحی مرکز وجوه پُر^۶ با $\alpha = 1$ استفاده شد. با توجه به روش پاسخ سطح ۳۰ آزمایش طراحی شد که تعداد آزمایش‌ها از رابطه $۲K+۲K+۲K+۶$ به دست می‌آید که K بیان‌کننده تعداد متغیرهای مستقل است [۱۳]. از بین این ۳۰ آزمایش، ۱۶ آزمایش (۲^K) مربوط به نقاط فاکتوریلی، ۸ آزمایش (۲^K) مربوط به نقاط ستاره‌ای و ۶ آزمایش مربوط به تکرار نقطه میانه است. شرایط انجام این آزمایش‌ها در جدول (۳) درج شده‌اند. مقدار ظرفیت جاذب یا بار جذب، q (mg/g)، به‌عنوان پاسخ تعریف شد.

برای انجام هر یک از آزمایش‌ها، ۵۰ mL محلول حاوی فلز و لیگاند آماده و پس از تنظیم pH توسط نیتریک اسید یا سدیم هیدروکسید به مدت ۴ h در تماس با جاذب (غلظت جاذب ۱۰/۵ g/L) قرار گرفت. در انتهای زمان جذب، جاذب‌ها با استفاده از کاغذ صافی (واتمن شماره ۱) جدا شدند و غلظت وانادیم باقی‌مانده در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی (مدل AA240 Varian) در طول موج ۳۱۸ nm اندازه‌گیری شد. مقدار q (mg/g) از رابطه (۳) محاسبه شد.

$$q = \frac{C_i - C_f}{10.5} \quad (3)$$

که C_i و C_f ، به ترتیب، غلظت‌های فلز وانادیم قبل و بعد از فرایند جذب بر حسب mg/L هستند.

۸. بررسی مدل‌ها

به‌منظور برقراری رابطه بین متغیرهای مستقل و پاسخ q، سه مدل خطی، مرتبه دوم و مرتبه سوم بررسی شدند. این سه مدل، به ترتیب، در رابطه‌های (۴)، (۵) و (۶) بیان شده‌اند.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i \quad (4)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 \quad (5)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \sum_{k=i+2}^4 \beta_{ijk} X_i X_j X_k + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1, j \neq i}^4 \beta_{ij} X_i X_j^2 + \sum_{i=1}^4 \beta_{iii} X_i^3 \quad (6)$$

6. Face Centered



براساس این نتایج، وانادیم پنج ظرفیتی با EDTA در pH‌های اسیدی بسیار ضعیف، کمپلکسی به شکل $VO_2(EDTA)^{3-}$ و در pH‌های اسیدی کمتر از ۳/۵ کمپلکسی به شکل $VO_2H(EDTA)^{2-}$ تشکیل می‌دهد. در محیط‌های قلیایی نیز وانادیت‌ها^۱ تشکیل می‌شوند. در محدوده pH بین ۱۰ تا ۱۲، بسیار محتمل است که گونه پایدار پیرووانادیت^۲ باشد. هم‌چنین در محیط‌های قلیایی‌تر، گونه ارتووانادیت^۳ تشکیل خواهد شد [۱۲].

۶. پارامترهای بررسی شده

چهار پارامتر مهم در فرایند جذب سطحی مطابق با مندرجات جدول (۱) در سه سطح انتخاب شدند. باید گفت که برای بررسی دقیق ترغلظت اولیه لیگاند (EDTA)، به‌جای استفاده مستقیم از متغیر غلظت، از نسبت مولار لیگاند به فلز (L/M) استفاده شد که بیان‌گر تعداد لیگاند به‌ازای هر فلز در محلول است.

جدول ۱. متغیرهای مستقل و سطوح آن‌ها.

متغیر مستقل	سطح پایین (+1)	سطح میانه (۰)	سطح بالا (-1)
غلظت اولیه وانادیم (X_1)	۴۰ ppm	۱۲۰ ppm	۲۰۰ ppm
نسبت مولار لیگاند به فلز (X_2)	۰/۵	۱/۲۵	۲
دما (X_3)	۳۰ °C	۴۵ °C	۶۰ °C
pH اولیه محلول (X_4)	۲	۵	۸

۷. طراحی و انجام آزمایش‌ها

برای طراحی آزمایش‌ها از روش آماری پاسخ سطح^۴ استفاده و از نرم‌افزار Design Expert 8.0.6 کمک گرفته شد. در این مقاله طراحی به روش CCD^۵ انجام و با توجه به محدوده pH اولیه محلول،

1. Vanadates
2. Pyrovanadate
3. Orthovanadate
4. Response Surface Method
5. Central Composite Design

جدول ۲. مشخصات کربن فعال نوریت.

پارامتر	مقدار	روش اندازه‌گیری
اندازه مؤثر ذرات (mm)	۰/۹۰	-
سطح ویژه (m ² /g)	۱۲۹۵	BET (Quantachrome NOVA 1000)
مجموع حجم حفره‌ها (mL/g)	۰/۸۰	
متوسط قطر حفره‌ها (Å)	۱۲/۷	
عدد پدی (mg I ₂ /g)	۹۵۰	ASTM D4607 - 14
چگالی ظاهری (g/mL)	۰/۴۷	ASTM D2854 - 09
سختی ball-pan (%)	۹۵	ASTM D3802 - 16
pH _{ZPC}	۸/۳۰	مرجع [۱۰]

پارامترهای با مقدار P-Value کمتر از ۰/۰۵۰۰ بیشترین اهمیت را در مدل انتخابی دارند. اما در جدول (۴)، پارامترهای AB، AC، CD و B² وجود دارند که مقدار P-Value آن‌ها بیشتر از ۰/۱۰۰۰ بوده و حذف نشده‌اند؛ به این دلیل که وجود این پارامترها به افزایش دقت مدل و بهبود ثابتهای آن کمک می‌کنند:

$$\begin{aligned} \text{Sqrt}(q) = & 0.54873 + 0.24734 \times A + 2/422.07 \times B + 0.36119 \times C - \\ & 0.74631 \times D - 0.1634 \times A \times B + 8/558.02 \times 10^{-5} \times A \times C - \\ & 7/99763 \times 10^{-4} \times A \times D + 0.20889 \times B \times C - 0.41319 \times B \times D + \\ & 1/390.61 \times 10^{-3} \times C \times D - 3/0.9152 \times 10^{-5} \times A^2 - 1/20.571 \times B^2 - \\ & 7/81389 \times 10^{-4} \times C^2 + 0.60487 \times D^2 - 1/14879 \times 10^{-4} \times A \times B \times C + \\ & 8/71171 \times 10^{-3} \times A \times B^2 \end{aligned} \quad (7)$$

با توجه به جدول (۴)، مقدار F-Value برای مدل ارائه شده ۴۶/۷۶ است که نمایانگر توانایی مدل برای توصیف نتایج تجربی است. همچنین، با در نظر گرفتن مقادیر P-Value و نمودار آشفتگی^۳ (شکل (۱)) مشخص می‌شود که مهم‌ترین و مؤثرترین پارامتر در فرایند جذب کمپلکس وانادیم-EDTA، متغیر pH اولیه محلول است؛ پارامترهای نسبت L/M، دما و غلظت اولیه وانادیم در اولویت‌های بعدی قرار دارند. مقدار F-Value برای پارامتر عدم سازگاری^۴ بیان می‌کند که عدم تطابق مدل با داده‌های آزمایشگاهی به نسبت خطای خالص، کوچک است.

که n ، z و k اعداد شاخص و Y بیان‌کننده پاسخ در روابط بالا هستند. β_0 ضریب رگرسیون و β_i ، β_{ii} و β_{iii} ، به ترتیب، بیان‌کننده ضریب اثر خطی، مرتبه دوم و مرتبه سوم مدل‌ها هستند. همچنین، β_{ij} بیان‌کننده اثر متقابل در مدل مرتبه دوم و β_{ijk} و β_{ijj} مربوط به اثر متقابل در مدل مرتبه سوم‌اند. با توجه به جدول (۱)، پارامترهای X_i ، X_j و X_k مربوط به متغیرهای مستقل هستند.

۹. نتایج

در این بخش، نتایج مربوط به خصوصیات اندازه‌گیری شده برای جاذب، آنالیز واریانس و ارائه مدل، بهینه‌سازی متغیرهای عملیاتی و بررسی اثر هر یک از پارامترها بر فرایند جذب آورده بیان می‌شوند.

۹-۱ مشخصات جاذب

خصوصیات اندازه‌گیری شده برای جاذب Norit در جدول (۲) درج شده است.

۹-۲ ارائه مدل و تحلیل ثابتهای آن

نتایج به‌دست آمده برای هر آزمایش، در جدول (۳) درج شده است. طبق این نتایج، بیشترین و کمترین مقدار بار جاذب به ترتیب برابر ۰/۰۷ mg/g و ۱۴/۷۲ mg/g است. با استفاده از آنالیز واریانس^۱ (جدول (۴)) تحلیل آماری نتایج آزمایشگاهی انجام و مدل مناسب توصیف‌کننده پاسخ (mg/g)، ارائه شد. این مدل که بر حسب چهار متغیر غلظت اولیه وانادیم (A)، نسبت مولار لیگاند به فلز (B)، دما (C) و pH اولیه محلول (D) است، در رابطه (۷) گزارش شده است. با توجه به جدول (۳)، به دلیل اینکه نسبت بیشترین به کمترین ظرفیت جذب به‌دست آمده (q) بیشتر از ۱۰ است، از تبدیل ریشه دوم^۲ برای پاسخ q استفاده شده است. به علاوه، این مدل یک مرتبه مرتبه سوم ناقص است، زیرا به دلیل ایجاد تداخل بین بعضی پارامترهای مدل، امکان استفاده از مدل مرتبه سوم کامل وجود نداشت. بنابراین، برای برطرف کردن تداخل و ارائه مدل با دقت مناسب، با استفاده از مقادیر P-Value، پارامترهای کم اهمیت حذف شده و مدل مرتبه سوم ناقص به‌عنوان مدل مناسب ارائه شد. پارامترهای با مقدار P-Value بیشتر از ۰/۱۰۰۰ از اهمیت کمتر و

3. Perturbation Plot
4. Lack of Fit

1. ANOVA
2. Square Root

جدول ۳. شرایط آزمایش‌های طراحی شده به روش پاسخ سطح و نتایج.

شماره	غلظت اولیه وانادیم (ppm)	L/M	دما (°C)	pH اولیه محلول	q (mg/g)
۱	۲۰۰	۲/۰۰	۶۰	۲	۱۰/۹۹
۲	۱۲۰	۲/۰۰	۴۵	۵	۲/۸۴
۳	۱۲۰	۱/۲۵	۴۵	۲	۹/۱۶
۴	۱۲۰	۱/۲۵	۴۵	۵	۲/۶۵
۵	۴۰	۲/۰۰	۳۰	۲	۲/۴۵
۶	۴۰	۲/۰۰	۳۰	۸	۰/۲۶
۷	۲۰۰	۰/۵۰	۳۰	۸	۲/۳۴
۸	۱۲۰	۰/۵۰	۴۵	۵	۲/۵۴
۹	۴۰	۲/۰۰	۶۰	۸	۰/۵۱
۱۰	۲۰۰	۲/۰۰	۳۰	۲	۱۴/۷۲
۱۱	۴۰	۰/۵۰	۶۰	۸	۰/۰۷
۱۲	۲۰۰	۱/۲۵	۴۵	۵	۳/۴۰
۱۳	۴۰	۰/۵۰	۳۰	۸	۰/۴۹
۱۴	۴۰	۰/۵۰	۶۰	۲	۱/۰۵
۱۵	۲۰۰	۲/۰۰	۳۰	۸	۳/۲۶
۱۶	۱۲۰	۱/۲۵	۴۵	۸	۲/۳۲
۱۷	۲۰۰	۰/۵۰	۶۰	۸	۲/۳۹
۱۸	۱۲۰	۱/۲۵	۴۵	۵	۳/۱۷
۱۹	۴۰	۱/۲۵	۴۵	۵	۱/۴۹
۲۰	۴۰	۰/۵۰	۳۰	۲	۲/۵۹
۲۱	۲۰۰	۰/۵۰	۳۰	۲	۱۱/۴۹
۲۲	۱۲۰	۱/۲۵	۴۵	۵	۲/۳۶
۲۳	۱۲۰	۱/۲۵	۴۵	۵	۲/۶۲
۲۴	۴۰	۲/۰۰	۶۰	۲	۳/۳۰
۲۵	۲۰۰	۲/۰۰	۶۰	۸	۱/۹۷
۲۶	۱۲۰	۱/۲۵	۴۵	۵	۲/۴۲
۲۷	۲۰۰	۰/۵۰	۶۰	۲	۶/۹۷
۲۸	۱۲۰	۱/۲۵	۴۵	۵	۱/۹۵
۲۹	۱۲۰	۱/۲۵	۳۰	۵	۲/۳۸
۳۰	۱۲۰	۱/۲۵	۶۰	۵	۲/۴۵

جدول ۴. جدول آنالیز واریانس (ANOVA).

P-Value	F-Value	متوسط مربعات	مجموع مربعات	پارامتر
<0.0001	۴۶/۷۶	۱/۱۸۰	۱۸/۹۲۰	مدل
0.0160	۷/۶۷	0.190	0.190	غلظت اولیه وانادیم (A)
0.0041	۱۲/0۵	0.300	0.300	نسبت L/M (B)
0.0064	۱۰/۵۲	0.270	0.270	دما (C)
<0.0001	۳۲۸/۶۳	۸/۳۱۰	۸/۳۱۰	pH اولیه (D)
0.6910	0.17	0.004	0.004	AB
0.1034	3.07	0.078	0.078	AC
0.0003	۲۳/۳۱	0.۵۹۰	0.۵۹۰	AD
0.0656	۴/0۴	0.100	0.100	BC
0.0360	۵/۴۷	0.140	0.140	BD
0.1395	۲/۴۸	0.063	0.063	CD
0.0665	۴/0۱	0.100	0.100	A ²
0.3780	0.83	0.021	0.021	B ²
0.0985	3.17	0.080	0.080	C ²
0.0001	30.37	0.770	0.770	D ²
0.0220	6.76	0.170	0.170	ABC
0.0059	10.81	0.270	0.270	AB ²
-	-	0.025	0.330	باقی مانده ^۱
0.2390	۱/۹۵	0.031	0.250	عدم سازگاری
-	-	0.016	0.080	خطای خالص

بالاتر از ۴ مطلوب‌اند [۱۳]. همچنین مقادیر R² بهبودیافته^۲ و R² پیش‌بینی شده^۳ از طریق مدل، به ترتیب، 0.9619 و 0.7842 هستند که در تقابلی منطقی نسبت به یکدیگر قرار دارند.

ضریب تغییر (C.V.%) برای این مدل ۹/۳۲ به دست آمده که مقادیر کمتر از ۱۰ همبستگی مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل نسبت به مقادیر واقعی را نشان می‌دهد. همچنین، نسبت سیگنال به اختلال^۱ برای مدل ارائه شده ۲۹/۰۳۷ است که مقادیر

2. Adjusted R-Squared
3. Predicted R-Squared

1. Noise

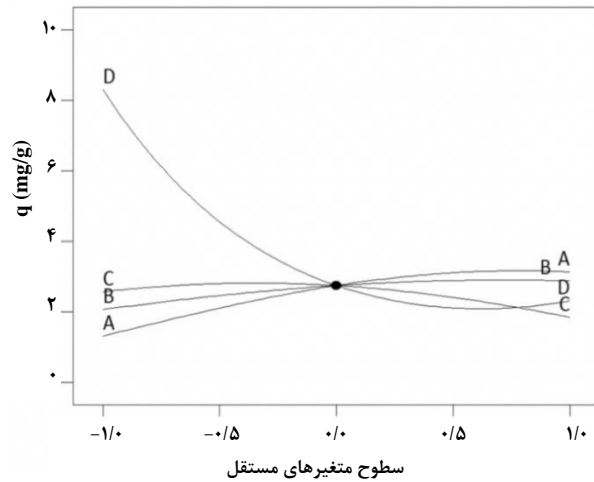
مدل به دست آمده، بررسی شدند. شرایط عملیاتی بهینه عبارت است از:

غلظت اولیه وانادیم = ۲۰۰ ppm؛ نسبت مولار لیگاند به فلز = ۲؛ دما = ۳۰ °C؛ و pH اولیه محلول = ۲

در شرایط عملیاتی بهینه، بیشینه مقدار جذب ۱۴/۷ mg/g با مقدار تابع مطلوبیت $1/0^1$ پیش بینی شد. مقدار بهینه با تکرار آزمایش در شرایط عملیاتی بهینه، اعتبارسنجی شد. نتایج نشان دادند که مقدار پیش بینی شده از طریق مدل در تقابلی مناسب با نتایج آزمایشگاهی، با درصد خطای نسبی ۵/۴۸٪ قرار دارد.

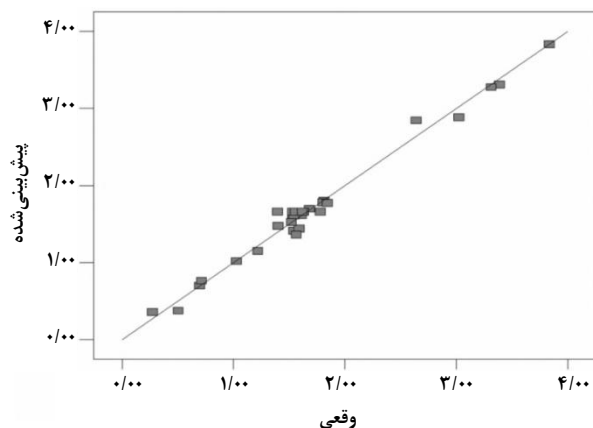
۴-۹ بررسی اثر غلظت اولیه وانادیم و نسبت L/M بر جذب وانادیم-EDTA

مطابق شکل (۳)، با افزایش غلظت اولیه وانادیم نیرو محرکه افزایش یافته و مقادیر بیشتری از کمپلکس وانادیم-EDTA جذب می شود. کمپلکس وانادیم با EDTA، ۱:۱ است، یعنی به ازای هر مول کمپلکس وانادیم-EDTA یک مول وانادیم و یک مول EDTA لازم است [۱۲]. پس در نسبت $L/M = 0/5$ قسمتی از فلز وانادیم که کمپلکس تشکیل نداده، به صورت کاتیونی در محلول حضور دارد. در نسبت L/M بزرگتر از ۱، تمامی فلز وانادیم با EDTA کمپلکس تشکیل می دهد و به صورت آنیونی $(VO_2[EDTA]^{3-}, VO_2H[EDTA]^{2-})$ در محلول حضور دارد [۱۲]. با توجه به pH_{zpc} جذب که در ناحیه قلیایی قرار دارد، در pH بهینه ۲، بار سطحی جذب مثبت است؛ پس در نسبت L/M کوچکتر از ۱ به دلیل وجود قسمتی از وانادیم به شکل کاتیونی، مقدار کمتری از آن جذب خواهد شد. اما در نسبت L/M بزرگتر از ۱، تمامی وانادیم به صورت کمپلکس یافته با بار منفی در محلول وجود دارد و به دلیل بار مثبت سطح جذب، تمایل بیشتری به جذب آن به وجود خواهد آمد. در نسبت $L/M = 2$ ، EDTA آزاد در محلول حضور دارد که باعث افزایش سخت تر pH محیط در حین فرایند جذب شده و مقدار بیشتری از کمپلکس وانادیم-EDTA جذب می شود. همچنین، به دلیل گزینش پذیری جذب نسبت به کمپلکس وانادیم-EDTA، به علت بار منفی بیشتر نسبت به گونه های EDTA [۱۴]، وجود EDTA آزاد در محیط اثر کمی روی جذب کمپلکس وانادیم-EDTA دارد.



شکل ۱. نمودار آشفستگی مربوط به جذب وانادیم-EDTA (غلظت اولیه وانادیم = ۱۲۰ ppm، نسبت L/M = ۱/۲۵، دما = ۴۵ °C و pH اولیه محلول = ۵).

در شکل (۲) مقایسه بین مقادیر واقعی و مقادیر پیش بینی شده توسط مدل مشاهده می شود. بنابراین شکل، که مقادیر پیش بینی شده به کمک مدل در تقابل مناسبی نسبت به مقادیر واقعی قرار دارند. با توجه به ثابتهای به دست آمده برای مدل و شکل (۲)، می توان نتیجه گرفت که روش پاسخ سطح توانایی مناسبی برای توصیف جذب کمپلکس وانادیم-EDTA دارد.

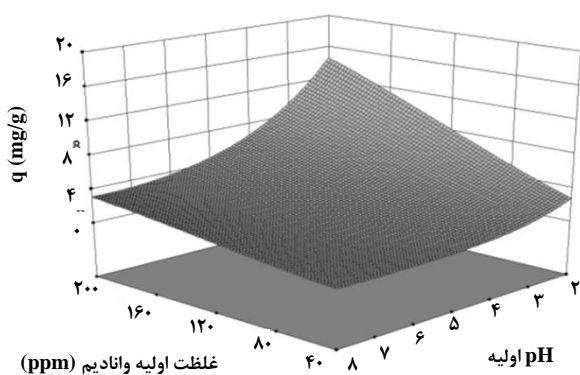


شکل ۲. نمودار مربوط به مقایسه مقادیر واقعی و پیش بینی شده توسط مدل.

۳-۹ بهینه سازی متغیرهای عملیاتی

در بهینه سازی متغیرهای عملیاتی، بیشینه مقدار جذب به عنوان هدف تعیین و متغیرهای عملیاتی با استفاده از روش پاسخ سطح و

منفی دارد [۱۲]. همچنین، با توجه به pH_{zpc} قلیایی جاذب، زمانی که pH محلول اسیدی است بار سطحی جاذب مثبت خواهد بود. پس انتظار می‌رود با اسیدی‌تر شدن pH اولیه محلول، بار مثبت روی سطح جاذب تقویت شده و با توجه به منفی بودن بار الکتریکی کمپلکس وانادیم-EDTA در این محدوده pH، مقادیر بیشتری از آن جذب شود. به علاوه، اگر غلظت اولیه وانادیم بیشینه باشد، به دلیل نیروی محرکه بیشتر، مقادیر بیشتری از این کمپلکس جذب خواهند شد. پس در غلظت اولیه وانادیم = ۲۰۰ ppm و pH اولیه محلول = ۲، مقدار جذب به بیشترین حد خود می‌رسد.

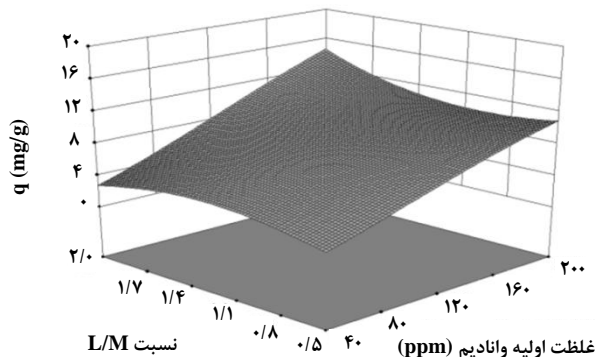


شکل ۵. اثر غلظت اولیه وانادیم و pH اولیه محلول بر مقدار جذب وانادیم-EDTA (دما = ۳۰ °C و نسبت L/M = ۲).

۷-۹ بررسی اثر دما و نسبت L/M بر جذب وانادیم-EDTA در شکل (۶) اثر دما و نسبت L/M بر مقدار جذب کمپلکس وانادیم-EDTA را مشاهده می‌کنید. به دلیل گرمازا بودن جذب این کمپلکس روی کربن فعال، با افزایش دما میزان جذب به‌ازای تمامی نسبت‌های L/M کاهش می‌یابد. همچنین، روند افزایشی میزان جذب به‌ازای افزایش نسبت L/M که در قسمت‌های قبل توضیح داده شد، در این شکل مشخص است.

۸-۹ بررسی اثر pH اولیه محلول و نسبت L/M بر جذب وانادیم-EDTA

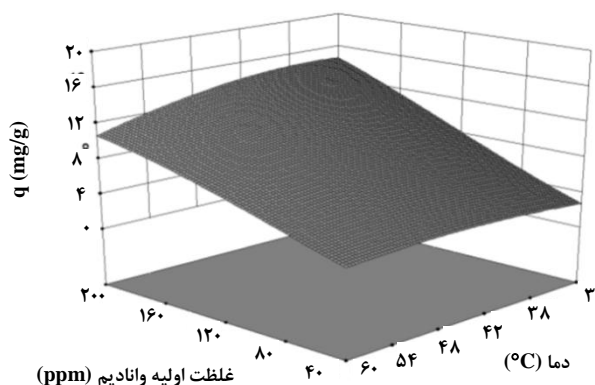
در شکل (۷) مشاهده می‌کنید که با کاهش pH از ۸ تا ۲، در نسبت $L/M = ۲$ ، مقدار جذب در حدود پنج برابر می‌شود که به همین دلیل pH اولیه محلول مهم‌ترین و مؤثرترین پارامتر این فرایند است. همچنین، در نسبت $L/M = ۰/۵$ به‌علت وجود شکل



شکل ۳. اثر غلظت اولیه وانادیم و نسبت L/M بر مقدار جذب وانادیم-EDTA (دما = ۳۰ °C و pH اولیه محلول = ۲).

۵-۹ بررسی اثر غلظت اولیه وانادیم و دما بر جذب وانادیم-EDTA

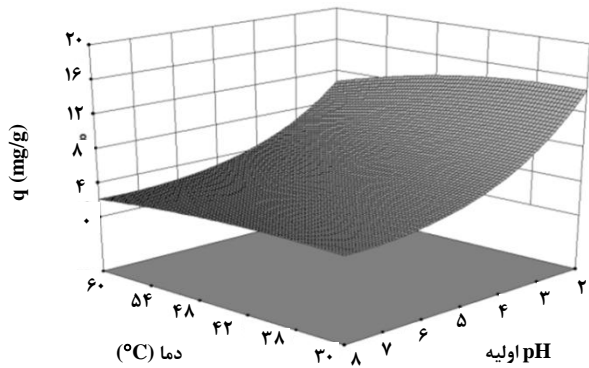
با توجه به شکل (۴)، با افزایش دما میزان جذب کمپلکس وانادیم-EDTA کاهش یافته است، پس پیش‌بینی می‌شود این فرایند گرمازا باشد. همچنین، با افزایش غلظت اولیه وانادیم، همانطور که در قسمت قبل اشاره شد، نیروی محرکه جذب افزایش می‌یابد و مقادیر بیشتری از این کمپلکس جذب می‌شوند.



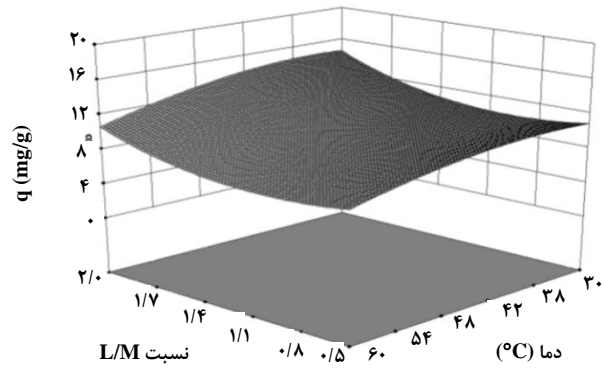
شکل ۴. اثر غلظت اولیه وانادیم و دما بر مقدار جذب وانادیم-EDTA (نسبت L/M = ۲ و pH اولیه محلول = ۲).

۶-۹ بررسی اثر غلظت اولیه وانادیم و pH اولیه محلول بر جذب وانادیم-EDTA

در شکل (۵)، منحنی تغییرات اثر غلظت اولیه وانادیم و pH اولیه محلول بر مقدار جذب کمپلکس وانادیم-EDTA ترسیم شده است. در محدوده pH بین ۲ تا ۸ کمپلکس وانادیم-EDTA بار الکتریکی



شکل ۸. اثر pH اولیه محلول و دما بر مقدار جذب وانادیم-EDTA (غلظت اولیه وانادیم = ۲۰۰ ppm و $L/M=2$).

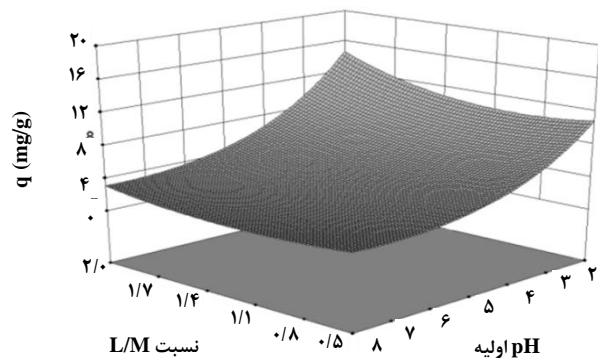


شکل ۶. اثر دما و نسبت L/M بر مقدار جذب وانادیم-EDTA (غلظت اولیه وانادیم = ۲۰۰ ppm و pH اولیه محلول = ۲).

۱۰. نتیجه گیری کلی

استخراج با استفاده از محلول آبی اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA)، یکی از روش‌های جداسازی وانادیم از منابع ثانویه حاوی این فلز است. در این مقاله، با استفاده از روش آماری پاسخ سطح (RSM)، بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی در جذب کمپلکس وانادیم-EDTA از فاز آبی بر روی کربن فعال انجام، و شرایط بهینه مربوط به آن تعیین شد. آزمایش‌ها در محدوده عملیاتی غلظت اولیه وانادیم = ۴۰ ppm تا ۲۰۰ ppm، نسبت مولار لیگاند به فلز = ۲ - ۰/۵، دما = ۳۰ °C تا ۶۰ °C و pH اولیه محلول = ۲ تا ۸، انجام شدند. در شرایط بهینه، غلظت اولیه وانادیم = ۲۰۰ ppm، نسبت مولار لیگاند (EDTA) به فلز (وانادیم) = ۲، دما = ۳۰ °C و pH اولیه محلول = ۲، میزان جذب کمپلکس وانادیم-EDTA پس از ۴ ساعت تماس با جاذب (غلظت جاذب = ۱۰/۵ g/L) معادل ۱۴/۷ mg/g شد. همچنین، پس از تحلیل آماری و با استفاده از آنالیز واریانس، pH اولیه محلول مؤثرترین پارامتر در این فرایند بود. در این مقاله، مطالعه مقدماتی جذب کمپلکس وانادیم-EDTA به منظور طراحی یک فرایند چرخه‌ای برای استخراج وانادیم از منابع ثانویه بررسی شد، که لازم است در ادامه این کار، فرایند دفع کمپلکس وانادیم-EDTA از جاذب و اصلاح جاذب برای افزایش توانایی جذب بررسی شوند.

کاتیونی وانادیم در محلول مقدار جذب کم است؛ پس در این نسبت L/M کاهش pH اولیه محلول از ۲ تا ۸ اثر کمتری روی افزایش میزان جذب در مقایسه با حالت قبل دارد.



شکل ۷. اثر pH اولیه محلول و نسبت L/M بر مقدار جذب وانادیم-EDTA (دما = ۳۰ °C و غلظت اولیه وانادیم = ۲۰۰ ppm).

۹-۹ بررسی اثر pH اولیه محلول و دما بر جذب وانادیم-EDTA

در شکل (۸) اثر pH اولیه محلول و دما بر فرایند جذب مشاهده می‌شود. وقتی که pH اولیه محلول ۲ باشد، اثر کاهش دما بر مقدار جذب کاملاً مشهود است. اما وقتی pH اولیه محلول ۸ است، به دلیل ناچیز بودن نیروی الکترواستاتیکی بین سطح جاذب و کمپلکس وانادیم-EDTA، مقدار کمی از این کمپلکس جذب می‌شود و چون تمایلی به جذب این کمپلکس در این شرایط عملیاتی وجود ندارد، کاهش دما اثر چندانی بر فرایند جذب ندارد.

- [1] Al-Musharafi, S., Mahmoud, I., Al-Bahry, S., "Heavy metal pollution from treated sewage effluent" APCBEE procedia, Vol. 5, 344-348, (2013).
- [2] Palapa, T. M., Maramis, A. A., "Heavy Metals in Water of Stream Near an Amalgamation Tailing Ponds in Talawaan-Tatelu Gold Mining, North Sulawesi, Indonesia" Procedia Chemistry, Vol. 14, 428-436, (2015).
- [3] Fu, J., Zhao, C., Luo, Y., Liu, C., Kyzas, G. Z., Luo, Y., Zhao, D., An, S., Zhu, H., "Heavy metals in surface sediments of the Jialu River, China: Their relations to environmental factors" Journal of Hazardous Haterials, Vol. 270, 102-109, (2014).
- [4] Yang, P., Mao, R., Shao, H., Gao, Y., "An investigation on the distribution of eight hazardous heavy metals in the suburban farmland of China" Journal of HazardousNMaterials, Vol. 167, 1, 1246-1251, (2009).
- [5] Alyemeni, M. N., Almohisen, I., "Effect of Anthropogenic Activities on Accumulation of Heavy Metals in Legumes Crops, Riyadh, Saudi Arabia" APCBEE Procedia, Vol. 10, 275-280, (2014).
- [6] Ali, M. F., Abbas, S., "A review of methods for the demetallization of residual fuel oils" Fuel Processing Technology, Vol. 87, 7, 573-584, (2006).
- [7] Sharififard, H., Soleimani, M., "Performance comparison of activated carbon and ferric oxide-hydroxide-activated carbon nanocomposite as vanadium (v) ion adsorbents" RSC Advances, Vol. 5, 98, 80650-80660, (2015).
- [8] Al-Ghouti, M. A., Al-Degs, Y. S., Ghrair, A., Khoury, H., Ziedan, M., "Extraction and separation of vanadium and nickel from fly ash produced in heavy fuel power plants" Chemical Engineering Journal, Vol. 173, 1, 191-197, (2011).
- [9] Ramirez, S., Schacht, P., Quintana-Solórzano, R., Aguilar, J., "Leaching of heavy metals under ambient resembling conditions from hydrotreating spent catalysts" Fuel, Vol. 110, 286-292, (2013).
- [10] Zhao, Z., Guo, M., Zhang, M., "Extraction of molybdenum and vanadium from the spent diesel exhaust catalyst by ammonia leaching method" Journal of Hazardous Materials, Vol. 286, 402-409, (2015).
- [11] Pinto, I. S., Soares, H. M., "Microwave-assisted selective leaching of nickel from spent hydrodesulphurization catalyst: a comparative study between sulphuric and organic acids" Hydrometallurgy, Vol. 140, 20-27, (2013).
- [12] Ringbom, A., Siitonen, S., Skrifvars, B., "The ethylenediaminetetraacetate complexes of vanadium (V)" Acta Chem. Scand, Vol. 11, 3, 10, (1957).
- [13] Mehrabi, N., Soleimani, M., Yeganeh, M. M., Sharififard, H., "Parameter optimization for nitrate removal from water using activated carbon and composite of activated carbon and Fe₂O₃ nanoparticles" RSC Advances, Vol. 5, 64, 51470-51482, (2015).
- [14] Zhu, H. S., Yang, X. J., Mao, Y. P., Chen, Y., Long, X. L., Yuan, W. K., "Adsorption of EDTA on activated carbon from aqueous solutions" Journal of Hazardous Materials, Vol. 185, 2, 951-957, (2011).