هیدروژئولوژی، سال ششم، شماره ۲، زمستان ۱۴۰۰
Hydrogeology, Volume 6, No. 2, Winter 2022

حذف سیانید از محلول‌های آبی با استفاده از زئولیت طبیعی اصلاح‌شده با سورفکتانت کاتیونی

مهدی سلیمانی قره گل[۱]، کاظم بدو[۲]، بهزاد نعمتی اخگر[۳]*

۱- دانشجوی دکتری گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه، ایران
۲- استاد گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه، ایران
۳- استادیار، گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه، ایران
* نویسنده مسئول: b.n.akhgar@urmia.ac.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۲/۱۲ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۶/۰۳

چکیده

سیانید یکی از مهم‌ترین و زیان‌بارترین آلاینده‌هایی است که در اثر فعالیت‌های صنعتی به محیط‌زیست آزاد می‌شود و محیط‌های آبی مهم‌ترین مسیر در معرض قرارگیری موجودات زنده با این آلاینده هستند. هدف از این تحقیق مطالعه جذب سیانید به‌وسیله زئولیت خام و اصلاح‌شده با سورفکتانت بود. زئولیت خام با استفاده از سورفکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید اصلاح گردید. تعیین ویژگی‌های جاذب‌های تهیه شده و آزمایشات هم‌دما، سینتیک، تأثیر pH و قدرت یونی محلول زمینه به‌صورت پیمانه‌ای انجام گرفت. نتایج حاصل از XRD وجود کانی کلینوپتیلولایت را در ساختار زئولیت خام تائید کرد و همچنین پوشش سطحی زئولیت خام توسط سورفکتانت بعد از اصلاح توسط تصاویر SEM مشاهده گردید. مدل‌های جذبی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین توانایی خوبی برای توصیف هم‌دمای جذب سیانید با استفاده از جاذب موردمطالعه نشان دادند. ظرفیت جذب سیانید توسط زئولیت اصلاح‌شده ۳/۹۷ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد که در مقایسه با حداکثر ظرفیت جذبی سیانید زئولیت خام (۰/۵۴ میلی‌گرم بر گرم) افزایش چشمگیری داشته است. مدل‌سازی داده‌های سینتیک نشان داد که مدل شبه درجه اول و دوم توانایی خوبی برای توصیف سینتیک جذب آلاینده سیانید با استفاده از زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده دارند. حذف سیانید توسط زئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت با افزایش pH و قدرت یونی محلول زمینه کاهش یافت. نتایج به‌دست‌آمده از این تحقیق نشان داد که اصلاح زئولیت با سورفکتانت می‌تواند به‌عنوان یک جاذب غیر سمی و کارا برای حذف سیانید از محلول‌های آبی در بستر سد باطله کارخانه فرآوری معدن زرشوران تکاب مورداستفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: جذب، زئولیت طبیعی اصلاح‌شده، سورفکتانت، سیانید، سینتیک جذب، معدن طلا، هم‌دمای جذب.

مقدمه

گسترش صنعت، بالا رفتن استانداردهای زندگی و شهری شدن جوامع به همراه کاهش منابع آب قابل‌استفاده، جوامع بشری را ازنظر کیفیت و کمیت آب سالم مصرفی تهدید می‌کند. سیانید یک آلاینده سمی است که به‌طور گسترده از فاضلاب صنعتی از قبیل آبکاری فلزات، داروها، صنایع غذایی به محیط آزاد می‌شود (Ghasemi and Rohani, 2019). سیانید اثرات منفی بر سلامتی انسان‌ها و سایر جانداران دارد به‌طوری‌که قرار گرفتن در معرض مقادیر کم سیانید نیز می‌تواند کشنده باشد. سیانید محلول در آب، به دو شکل سیانید آزاد و کمپلکس سیانیدی وجود دارند (Han, 2005). هیدروژن سیانید سمی‌ترین نوع سیانید است که از منظر زیست‌محیطی بسیار با اهمیت است (Logsdon et al., 1999). مهم‌ترین اثر سمی سیانید مهار سیتوکروم اکسیداز است که موجب اختلال در تنفس سلولی می‌شود (Isom and Way, 1984).

در حال حاضر سیانوراسیون که طلا را به کمپلکس سیانور قابل‌حل در آب تبدیل می‌کند، غالب‌ترین و مؤثرترین فرآیند

استخراج طلا از سنگ معدن آن می‌باشد (Adams, 2016). این فرآیند برای بهبود بازیافت طلا به سیانید زیادی نیاز دارد و مقادیر بالایی از زباله حاوی سیانور را به‌صورت باطله و آب تولید می‌کند. سیانور آزاد که محصول اصلی جانبی سیانوراسیون است و درنتیجه فرآیندهای متالورژی حاصل می‌شود، سمی‌ترین شکل سیانور در نظر گرفته می‌شود، زیرا باعث ایجاد اثرات مهلک در غلظت‌های نسبتاً کم هم می‌شود (Mekuto et al., 2019). مدت‌زمان زیادی طول می‌کشد تا سیانور موجود در باطله به‌طور طبیعی و بیولوژیکی به ماده بی‌ضرر تبدیل شود، بنابراین باطله‌های حاوی سیانور باید قبل از انتشار در محیط درمان شوند تا از اثرات مخرب آن بر محیط‌زیست جلوگیری شود (Jaszczak et al., 2017; Razanamahandry et al., 2019). یکی از مهم‌ترین چالش‌هایی موجود در سراچه‌های معدنی که یافتن راه‌حلی برای برون‌رفت از آن در اولویت معادن مختلف وجود دارد، دپوی حجم عظیمی از مواد معدنی با خلوص و عیار پایین است که امکان استحصال و جداسازی مواد باارزش آنها به روش‌های مرسوم وجود ندارد (وهاب امیری ۱۳۹۹). در دهه‌های اخیر یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های در معادن طلا تجزیه سیانور از باطله شستشوی طلا است و برای جلوگیری یا به حداقل رساندن مسائل زیست‌محیطی و بهداشتی، درمان مناسب سیانور در باطله موردنیاز است.

حداکثر غلظت قابل‌قبول سیانید برای آب آشامیدنی ۰/۰۷ میلی‌گرم در لیتر در سال ۱۹۹۳ توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO) اعلام‌شده است. مقدار دوز کشنده سیانید برای یک انسان بالغ ۱/۵ میلی‌گرم به ازای هر کیلوگرم وزن بدن می‌باشد و بیشترین مقدار قابل‌قبول سیانید در پساب‌های خروجی از صنایع مختلف توسط سازمان محیط‌زیست آمریکا به میزان ۰/۲ میلی‌گرم در لیتر تعیین‌شده است (Jaszczak et al., 2017). ازجمله روش‌های حذف سیانید از محیط‌های آبی اکسیداسیون، جذب سطحی، تبادل یونی و اسمز معکوس می‌باشد که در روش اکسیداسیون با استفاده از یک اکسنده یون سیانید را به ترکیبات کم‌خطر مثل سیانات تبدیل می‌کنند (Jaszczak et al., 2017). ملاحظات اقتصادی و زیست‌محیطی مثل هزینه کم و عدم تولید بقایای سمی مهم‌ترین فاکتورهای انتخاب روش برای حذف سیانید از محلول می‌باشد. درحالی‌که اکثر این روش‌ها هزینه‌بر هستند. روش جذب ازنظر اقتصادی بودن، تولید مواد زائد کم، کاربری آسان و قابل‌استفاده برای محلول‌های آبی که حاوی غلظت‌های متوسط یا کم آلاینده‌ها هستند و باید به‌سرعت رفع آلودگی شوند، به‌عنوان یک روش کارا در نظر گرفته می‌شود. قیمت کم، فراوانی زیاد و ظرفیت جذب بالا از خصوصیات یک جاذب مناسب است. از جاذب‌های مختلفی مانند کربن فعال، کربن فعال اصلاح‌شده با آهن، مس، نیکل و نقره، پوسته حلزون، دی‌اکسید تیتانیوم و پیرولیت برای جذب سیانید از محلول‌های آبی استفاده‌شده است (Ghasemi and Rohani, 2019).

زئولیت‌ها ترکیبات بلوری با یک ساختار متخلخل با منافذ خیلی ریز، مرتب و باز متشکل از یک شبکه تتراهدرال SiO_4 و AlO_4 هستند (Noroozi et al., 2018). زئولیت‌ها به‌طورکلی به دو دسته طبیعی و مصنوعی (قابل سنتز در آزمایشگاه) تقسیم می‌شوند که امروزه تقریباً اکثر گونه‌های طبیعی به فرم سنتزی نیز قابل تهیه هستند. اولین گونه زئولیت طبیعی در حدود دو قرن پیش‌شناسایی شده است (Breck et al., 1964). ازجمله کاربردهای زئولیت می‌توان به استفاده به‌عنوان جاذب و کاتالیزور در صنعت و تحقیقات اشاره کرد (Torabian et al., 2010). زئولیت کلینوپتیلولایت یکی از گونه‌های طبیعی زئولیت است که معادن طبیعی آن در ایران وجود دارد (Ashrafizadeh et al., 2008). زئولیت‌ها به‌عنوان یک جاذب معمولاً حاوی بار منفی هستند و بنابراین تمایل کمتری برای جذب گونه‌های آنیونی دارند و معمولاً تبادل‌گر کاتیون می‌باشند. اکثر جاذب‌های مورداستفاده برای رفع آلایندگی محیط‌های آبی ظرفیت قابل قبولی برای آلاینده‌ای کاتیونی دارند و خاصیت آنیونی سیانید در محلول مهم‌ترین مانع استفاده از مواد مختلف با ظرفیت جذب بالا برای رفع سمیت سیانید می‌باشد.

به‌طورکلی زئولیت‌ها حاوی بار سطحی منفی هستند و برخلاف کاتیون‌ها تمایل چندانی برای جذب آنیون‌ها از خود نشان نمی‌دهند. یکی از روش‌های افزایش ظرفیت جذب آنیون‌ها توسط زئولیت تغییر شیمی سطح آنها با استفاده از مواد مختلف است. سورفکتانت‌های کاتیونی حاوی بار مثبت هستند و توانایی خوبی برای جذب آلاینده‌های آنیونی دارند. یکی از انواع سورفکتانت‌های متداول برای اصلاح سطح مواد مختلف هگزا

دسیل تری متیل آمونیوم بروماید[1] است (Noroozi et al., 2018).

ازآنجایی‌که زئولیت مکان‌های مختلف به‌دلیل منشأ و ناخالصی‌های متفاوت، رفتار جذب یکسانی ندارند و به‌دلیل فراوان بودن معادن عظیم زئولیت در کشورمان و ظرفیت بالای تبادل یون کلینوپتیلولایت و نیز با توجه به اینکه تاکنون مطالعه زیادی جهت بررسی جذب سیانید توسط زئولیت گزارش نشده است، لذا در این مطالعه کارایی زئولیت طبیعی موجود در استان آذربایجان غربی و زئولیت طبیعی اصلاح‌شده با هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید جهت جذب سیانید از محلول‌های آبی حاصل از باطله‌های حاصل از سیانوراسیون کانسنگ کارخانه فرآوری معدن طلای زرشوران تکاب موردبررسی قرار گرفت. با توجه به فراوانی زئولیت طبیعی در منطقه موردمطالعه، حذف سیانید با استفاده از اصلاح به‌وسیله سورفکتانت کاتیونی برای اولین با بر روی زئولیت این منطقه انجام شد و نتایج آن در حذف آلاینده سیانیدی در بستر سد باطله کارخانه فرآوری معدن در فازهای گسترش مخزن باطله قابل‌استفاده می‌باشد.

مواد و روش‌ها

تهیه جاذب‌ها

ابتدا زئولیت طبیعی از معدن پوزولان قیزکورپی شاهین‌دژ تهیه شد و بعد از خرد کردن از الک نیم میلی‌متری عبور داده شد. برای تهیه زئولیت اصلاح‌شده مقدار ۴ گرم زئولیت خام با ۰/۷۲۸۹ گرم هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید مخلوط و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۱ درجه سلسیوس با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه شیک گردید. در مرحله آخر مخلوط تهیه‌شده به مدت ۲۴ ساعت در تاوَن در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک گردید. جاذب‌ها از الک ۰/۵ میلی‌متر عبور داده شد و در ظروف پلاستیکی برای انجام آزمایش‌های پیمانه‌ای[2] نگهداری شد.

تعیین ویژگی‌های جاذب موردنظر

تعیین ترکیب کانی‌شناسی زئولیت تهیه‌شده به‌وسیله پراش اشعه ایکس (XRD) و فلورسانس اشعه ایکس (XRF) برای تعیین عناصر سازنده زئولیت طبیعی استفاده شد. برای مطالعه مورفولوژی سطحی زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد.

هم‌دمای جذب

برای تهیه همه محلول‌های حاوی سیانید موردنیاز برای آزمایش از محلول مادر ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر سیانید که از نمک سیانید سدیم تهیه‌شده بود، استفاده شد. برای آزمایش‌های هم‌دما ۴۰ میلی‌لیتر از محلول‌هایی با غلظت اولیه سیانید ۱ تا ۳۵ میلی‌گرم در لیتر با pH اولیه برابر ۷ و قدرت یونی برابر ۰/۰۱ مول در لیتر، به ۳۰ میلی‌گرم از جاذب‌های زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده در لوله‌های آزمایشی ۵۰ میلی‌لیتری اضافه گردید. قدرت یونی محلول مورداستفاده توسط نمک سدیم کلرید ایجاد شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط (۲۱ درجه سلسیوس) با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه شیک شده و بعد از ۵ دقیقه سانتریفیوژ محلول رویی به‌وسیله کاغذ صافی جدا شد. میزان جذب سیانید توسط جاذب‌ها و کارایی جذب با استفاده از رابطه‌های ۱ و ۲ محاسبه شد.

$$q_e=(C_i-C_e)\times\frac{v}{m} \qquad (۱)$$

در رابطه بالا q_e وزن سیانید جذب‌شده در واحد جرم جاذب برحسب mg/g، Ce غلظت تعادلی سیانید برحسب mg/L، Ci غلظت اولیه سیانید در محلول برحسب mg/L، V و m به ترتیب حجم محلول (۴۰ میلی‌لیتر) برحسب لیتر و جرم جاذب (۳۰ میلی‌گرم) برحسب گرم می‌باشند.

داده‌های حاصل از آزمایش هم‌دمای جذب به سه مدل جذبی لانگمویر، فروندلیچ، تمکین (رابطه ۲ تا ۴) برازش داده شد. شکل ریاضی و غیرخطی مدل‌های جذبی به شرح زیر می‌باشند (Foo and Hameed, 2010).

$$q_e=\frac{q_{max}K_LC_e}{1+K_LC_e} \qquad (۲)$$

$$q_e=K_FC_e^{\frac{1}{n}} \qquad (۳)$$

$$q_e=B_T\ln(A_TC_e) \qquad (۴)$$

$$B_T=\frac{RT}{b_T} \qquad (۵)$$

در رابطه بالا q_e وزن جذب‌شونده در واحد جذب‌کننده برحسب mg/g، q_{max} بیشترین میزان جذب برحسب mg/g، Ce غلظت

[1] -HDTMB

[2] -Batch test

تعادلی جذب‌شونده برحسب mg/L، K_L ثابت لانگمویر برحسب L/mg، که قدرت اتصال جذب‌شونده به جاذب را نشان می‌دهد، K_F و n ضرایب مدل فروندلیچ که به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب هستند، b_T و A_T ضرایب مدل تمکین برحسب J/mol و L/g می‌باشند (۷). T دمای مطلق برحسب K و R ثابت جهانی گاز برحسب J/mol.K می‌باشد.

فاکتور جداسازی از معادله زیر برآورد شد.

$$R_L=\frac{1}{(1+K_L C_i)} \quad (۶)$$

در این رابطه Ci غلظت اولیه جذب‌شونده برحسب mg/L، K_L ثابت لانگمویر برحسب L/mg می‌باشند.

سینتیک جذب

جهت انجام آزمایش‌های سینتیک جذب، ۴۰ میلی‌لیتر از محلول سیانید با غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر محلول زمینه سدیم کلرید ۰/۰۱ مولار و pH برابر ۷ به ۰/۰۳ گرم از زئولیت اصلاح‌شده در لوله‌های آزمایشی ۵۰ میلی‌لیتری اضافه گردید. لوله‌های آزمایشی در زمان‌های ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰،۴۸۰ و ۹۶۰ دقیقه در دمای محیط (۲۱ درجه سلسیوس) شیک شده و بعد از ۵ دقیقه سانتریفیوژ محلول رویی به‌وسیله کاغذ صافی جدا شد.

داده‌های سینتیک به مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برازش داده شد. شکل ریاضی مدل‌های سنتیکی به شرح زیر می‌باشند (Inyinbor et al., 2016).

$$Ln(q_e-q_t)=lnq_e-k_1t \quad (۷)$$

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{k_2q_e^2}+\frac{t}{q_e} \quad (۸)$$

در رابطه‌های بالا q_t وزن جذب‌شونده در واحد جذب‌کننده برحسب mg/g در زمان t، q_e وزن جذب‌شونده در واحد جذب‌کننده برحسب mg/g در حالت تعادل، t زمان برحسب دقیقه، K_1 و K_2 به ترتیب ثابت‌های مدل‌های شبه درجه اول و دوم می‌باشند.

تأثیر pH بر روی جذب سیانید

برای بررسی اثر pH بر روی جاذب‌های موردمطالعه، ۴۰ میلی‌لیتر از محلول سیانید با غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر محلول زمینه سدیم کلرید ۰/۰۱ مولار با pH های ۷، ۸، ۹ و ۱۰ به ۳۰ میلی‌گرم از زئولیت اصلاح‌شده در لوله‌های آزمایشی ۵۰ میلی‌لیتری اضافه گردید. تنظیم pH با استفاده از NaOH و HCl یک نرمال انجام شد. لوله‌های آزمایشی به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط (۲۱ درجه سلسیوس) شیک شده و بعد از ۵ دقیقه سانتریفیوژ محلول رویی به‌وسیله کاغذ صافی جدا شد.

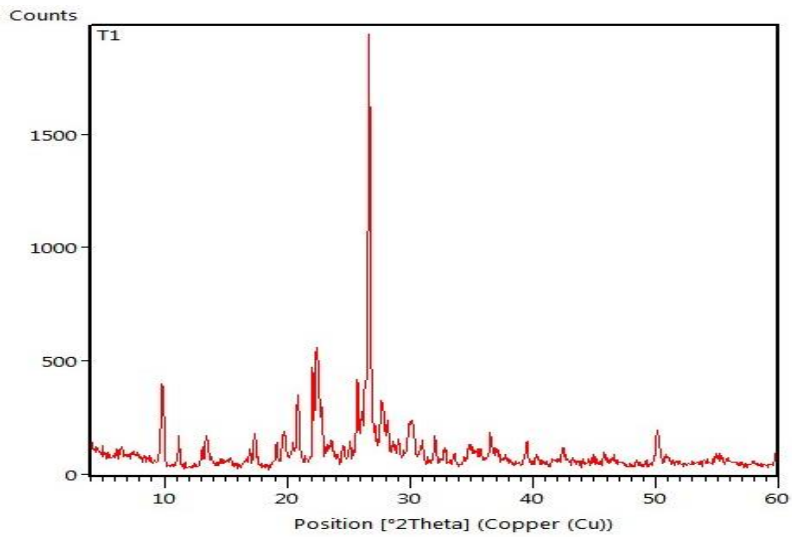
تأثیر قدرت یونی بر جذب سیانید

برای بررسی اثر قدرت یونی بر جذب سیانید، ۴۰ میلی‌لیتر از محلول سیانید با غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر با pH برابر ۷ در قدرت‌یونی محلول زمینه ۰/۰۱، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵ مولار ایجادشده با سدیم کلرید به ۳۰ میلی‌گرم از زئولیت اصلاح‌شده در لوله‌های آزمایشی ۵۰ میلی‌لیتری اضافه گردید. لوله‌های آزمایشی به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط (۲۱ درجه سلسیوس) شیک شده و بعد از ۵ دقیقه سانتریفیوژ محلول رویی به‌وسیله کاغذ صافی جدا شد. غلظت سیانید در محلول با استفاده از روش تیتراسیون با استفاده از محلول نیترات نقره با حضور شناساگر پتاسیم یدید انجام گردید. رسم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Excel انجام شد. برازش غیرخطی مدل‌های هم‌دما و سینتیک با استفاده از نرم‌افزار Solver انجام شد و ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) برای هر یک از مدل‌ها محاسبه گردید.

نتایج و بحث

مورفولوژی و ویژگی‌های جاذب

برای شناسایی ویژگی‌های جاذب‌های مورداستفاده، آنالیز عنصری و فازی به روش‌های XRF و XRD انجام شد. نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه زئولیت طبیعی در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوی به‌دست‌آمده از نمونه زئولیت طبیعی مطابق با الگوی زئولیت نوع کلینوپتیلولایت می‌باشد (Waluyo et al., 2017). با استفاده از آنالیز XRF نوع و درصد اکسیدهای موجود در نمونه زئولیت طبیعی تعیین شد که نشان داد SiO2 با ۷۰/۴۶ و Al2O3 با ۱۳/۷۴ درصد، بیش از ۸۳ درصد اجزاء تشکیل دهنده زئولیت را به خود اختصاص دادند. ترکیب عنصری زئولیت به‌کاربرده شده در این تحقیق در جدول ۱ نشان داده شده است.

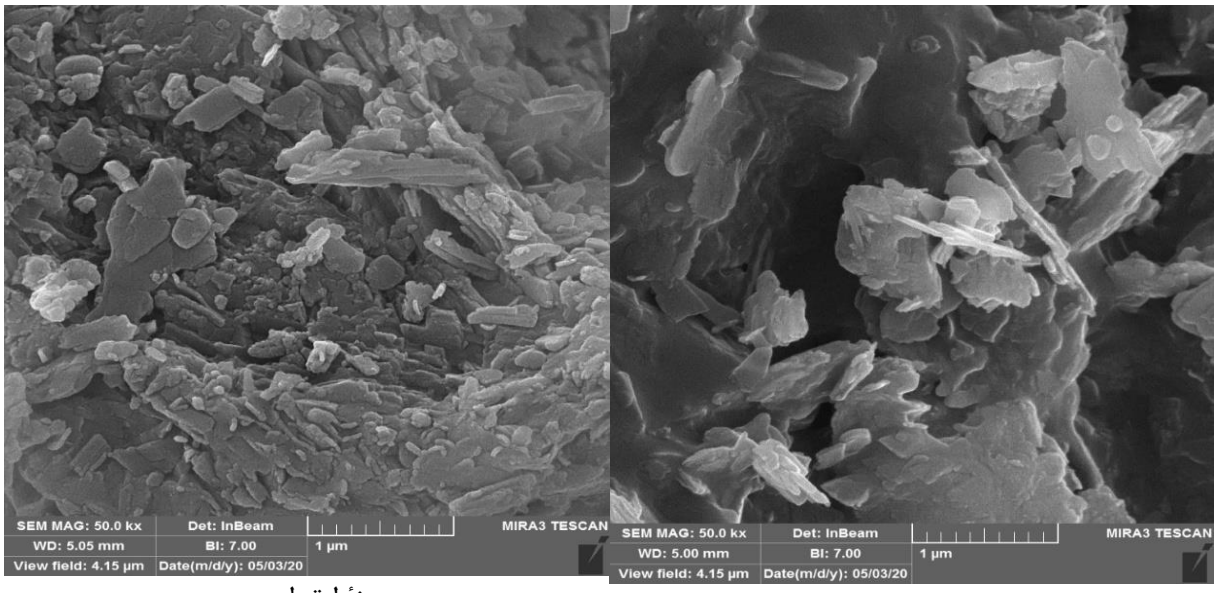


شکل ۱- الگوی XRD زئولیت طبیعی.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی زئولیت طبیعی.

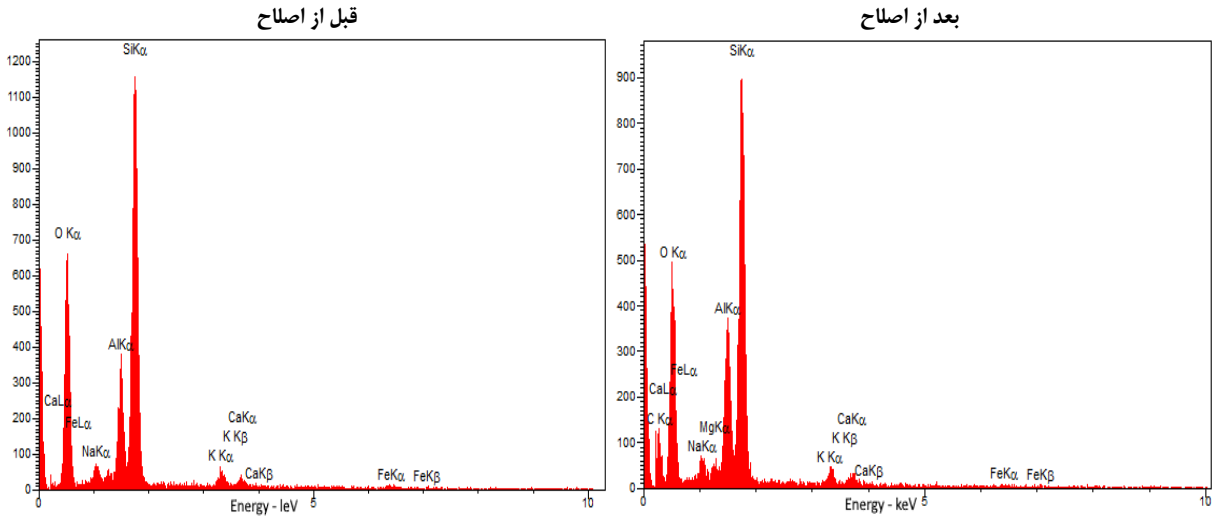
ترکیب	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	SO_3	Na_2O
واحد	درصد							
مقدار	۷۰/۴۶	۱۳/۷۴	۰/۷۷	۱/۹۸	۰/۷۸	۲/۸۲	۰/۱۳	۲/۲۱

نتایج حاصل از SEM نمونه زئولیت طبیعی و زئولیت اصلاح‌شده در شکل ۲ آورده شده است. بارگیری سورفکتانت بر سطح زئولیت به‌وضوح قابل‌مشاهده است. همچنین تجزیه‌وتحلیل نتایج آزمایشات طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (Edax) بر روی نمونه زئولیت طبیعی و اصلاح نشان‌دهنده این است که زئولیت اصلاح‌شده بعد از اصلاح حاوی کربن در سطح خود می‌باشد که بارگیری سورفکتانت‌های کربنی HDTMA-Br را تائید می‌کند (شکل ۳).



زئولیت طبیعی **زئولیت اصلاح شده**

شکل ۲- تصاویر SEM زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده با سورفکتانت.

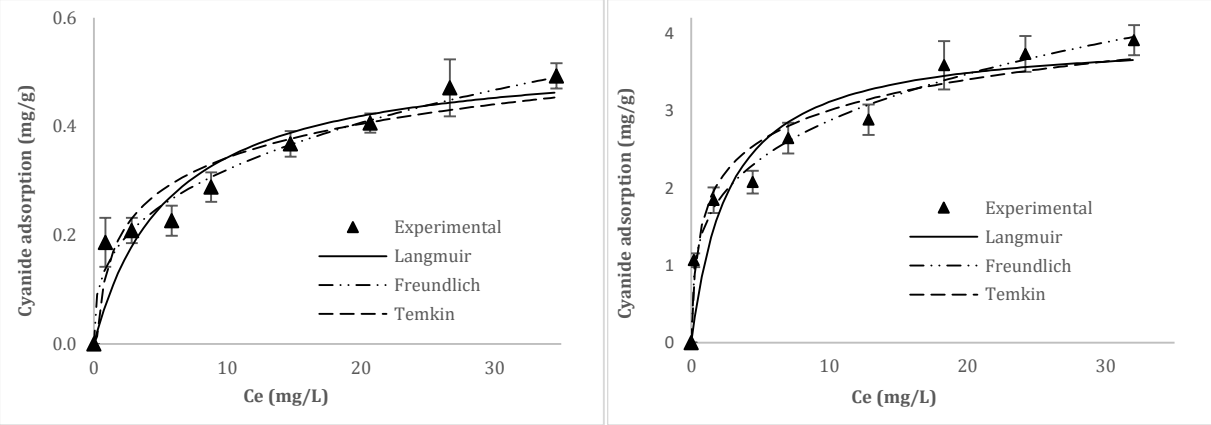


شکل ۳- آنالیز EDAX قبل و بعد از اصلاح با سورفکتانت.

هم‌دمای جذب سیانید

نتایج حاصل از بررسی ایزوترم‌های جذب فروندلیچ، لانگمویر و تمکین در جدول ۲ و شکل ۴ آورده شده است. بر اساس نتایج شکل ۴ شدت فرایند جذب در هر دو نمونه زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده با افزایش غلظت تعادلی سیانید کاهش یافت دلیل این امر کاهش مکان‌های جذبی برای سیانید بر سطح جاذب‌ها می‌تواند باشد.

شدت فرآیند جذب سیانید بر روی زئولیت اصلاح‌شده بیشتر از زئولیت طبیعی می‌باشد؛ زیرا که در نمونه اصلاح‌شده احتمال انجام واکنش سیانید با گروه‌های فعال سورفکتانت جذب‌شده بر روی زئولیت وجود داشته ولی در نمونه طبیعی سیانید بیشتر در خلل و فرج جای می‌گیرد. پارامترهای معادلات جذب که توصیف‌کننده رفتار جذب سیانید بر روی جاذب‌ها هستند در زئولیت اصلاح‌شده به‌طور معنی‌دار افزایش یافتند که بیانگر افزایش شدت و ظرفیت جذب می‌باشد. بر اساس نتایج حاصله، حداکثر ظرفیت جذب سیانید توسط زئولیت اصلاح‌شده (۳/۹۷ میلی‌گرم در گرم) می‌باشد که در مقایسه با زئولیت طبیعی (۰/۵۴ میلی‌گرم در گرم) ظرفیت جذب آن افزایش قابل‌ملاحظه‌ای داشت. این نتایج می‌تواند بیانگر این باشد که وجود گروه‌های عاملی و سایت‌های مؤثر در سطح زئولیت اصلاح‌شده باعث افزایش ظرفیت جذب سیانید شده است. در این خصوص نتایج مشابهی توسط ملکوتیان و همکاران (۱۳۹۵) برای جذب تتراسیکلین توسط زئولیت گزارش شده است. آنها گزارش کردند جذب تتراسیکلین توسط زئولیت خام و اصلاح‌شده از مدل‌های جذبی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین تبعیت می‌کند و مقدار حداکثر ظرفیت جذب آن برای زئولیت طبیعی مقدار پایین‌تری (۱۵/۲۷ میلی‌گرم در گرم) در مقایسه با زئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت کاتیونی (۲۳/۳۱ میلی‌گرم در گرم) به‌دست‌آمده است. دلیل این پدیده را نفوذ جذب‌شونده به منافذ داخلی زئولیت اصلاح‌شده عنوان کردند؛ که علی‌رغم پایین بودن انرژی پیوند، ظرفیت جذب بالاتری نسبت به زئولیت طبیعی نشان داد (مدل فروندلیچ بیشترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی دارد).



زئولیت طبیعی

زئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت

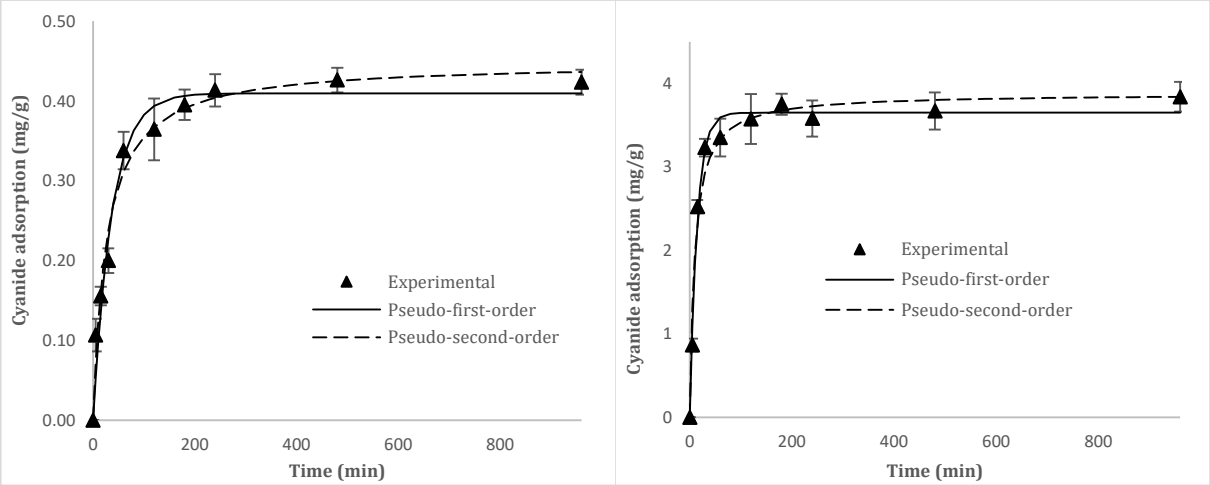
شکل ۴- هم‌دمای جذب سیانید بر روی زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده با سورفکتانت.

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های مختلف هم‌دمای جذب سیانید بر روی زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده با سورفکتانت.

جاذب	مدل‌های جذبی				
		K_L	q_{max}	R^2	SE
زئولیت طبیعی	لانگمویر	0.18	0.54	0.92	0.054
زئولیت اصلاح‌شده		0.37	3.97	0.93	0.418
		K_F	1/n	R^2	SE
زئولیت طبیعی	فروندلیچ	0.15	0.34	0.97	0.03
زئولیت اصلاح‌شده		1.53	0.27	0.98	0.15
		K_T	A	R^2	SE
زئولیت طبیعی	تمکین	27216	4.68	0.93	0.045
زئولیت اصلاح‌شده		4234	18.88	0.95	0.287

سینتیک جذب

جدول ۳ اطلاعات سینتیکی مدل درجه اول و درجه دوم برای جذب سیانید توسط زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. بر اساس ضریب تبیین معادلات، جذب سیانید بر زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده به‌طور مناسب به مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم برازش داده شدند. سینتیک جذب سیانید بر روی زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده تفاوت چندانی در مدل‌های درجه اول و دوم نداشت و مقادیر q_e حاصل از آزمایش و محاسبه‌شده اختلاف اندکی باهم داشتند. زئولیت اصلاح‌شده دارای ظرفیت جذب و سرعت واکنش بالاتری نسبت به زئولیت طبیعی بود. در این ارتباط می‌توان گفت که در زئولیت طبیعی شاید فقط سطح خارجی جاذب به‌عنوان مکان‌های جذب مورداستفاده قرار می‌گیرد؛ اما در رابطه با زئولیت اصلاح‌شده، علاوه بر سطح خارجی، قسمت‌های داخلی جاذب نیز در جذب شرکت نموده لذا ظرفیت جذب سیانید با زئولیت اصلاح‌شده افزایش یافت. از طرفی به‌دلیل فیزیکی بودن ماهیت جذب، سرعت جذب نیز افزایش می‌یابد. مطابق شکل ۵ و جدول ۳ مدل شبه درجه اول توانایی خوبی برای شبیه‌سازی سینتیک جذب سیانید توسط زئولیت خام اصلاح‌شده با سورفکتانت نشان داد. این بدان معناست که منافذ ریز یا مکان‌های فعال بالای سطح جاذب مسئول پدیده جذب هستند. ازاین‌رو، جذب فیزیکی توسط سایت‌های فعال احتمالاً در طی فرآیند جذب سیانید اتفاق افتاده است. از طرف دیگر مدل شبه درجه دوم نیز توانایی خوبی برای توصیف سینتیک جذب سیانید توسط زئولیت خام و اصلاح‌شده نشان داد که بیانگر این نکته است که سینتیک جذب سیانید توسط جذب شیمیایی کنترل می‌شود (Kumar and Kirthika, 2009). در حالت کلی با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از این تحقیق ترکیب جذب شیمیایی و الکترواستاتیک در جذب سیانید توسط زئولیت خام و اصلاح‌شده دخیل هستند.



زئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت　　زئولیت طبیعی

شکل ۵- سینتیک جذب سیانید بر روی زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده با سورفکتانت.

جدول ۳- پارامترهای مدل‌های مختلف سینتیک جذب سیانید بر روی زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده با سورفکتانت.

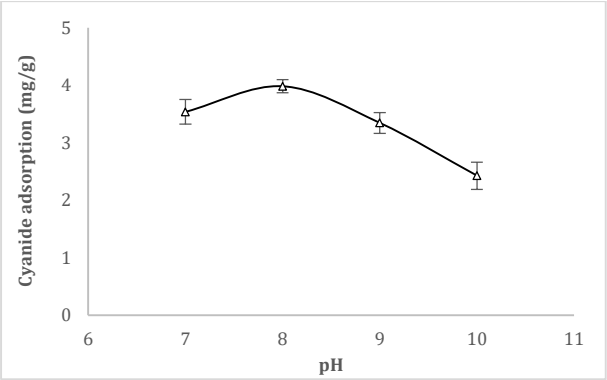
جاذب	مدل‌های سینتیکی				
		K_1	q_e	R^2	SE
زئولیت طبیعی	شبه درجه اول	0.03	0.41	0.97	0.028
زئولیت اصلاح‌شده		0.07	3.65	0.98	0.16
		K_2	q_e	R^2	SE
زئولیت طبیعی	شبه درجه دوم	0.08	0.45	0.98	0.02
زئولیت اصلاح‌شده		0.03	3.88	0.97	0.23

تأثیر pH بر مقدار جذب سیانید

pH محلول یکی از مهم‌ترین عوامل کنترل‌کننده روند جذب یون در سطح جاذب است که خصوصیات (گونه‌بندی) آلاینده، مکانیسم جذب، قطبیت بار سطحی جاذب را تحت‌تأثیر قرار می‌دهد.

تأثیر pH بر جذب سیانید توسط زئولیت اصلاح‌شده در شکل ۶ نشان داده شده است. مطابق نتایج (شکل ۶). در pH های کم یون سیانید به شکل HCN گازی از محلول خارج می‌شود (Eletta et al., 2016)، بنابراین آزمایشات مطالعه تأثیر pH بر جذب سیانید در pHهای بالا صورت گرفت. با افزایش pH میزان جذب سیانید کاهش یافت و در pH برابر ۱۰ به کمترین مقدار خود رسید (۲/۴۳ میلی‌گرم بر گرم). نتایج این تحقیق با یافته‌های Moussavi et al. (2010) هم‌راستا نبود، آنها گزارش کردند که بیشترین مقدار جذب سیانید از محلول توسط ضایعات پوسته پسته در محدوده pH ۸ تا ۱۱ اتفاق می‌افتد و در pH های کمتر از ۸ جذب سیانید به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد.

مکانیسم متداول کاهش جذب سیانید در pH های بالا، دافعه الکترواستاتیک بین آلاینده‌های آنیونی و سطح پروتون‌زدایی شده جاذب و همچنین غلظت زیاد یون‌های OH^- در محیط است (Ghasemi and Rohani, 2019).



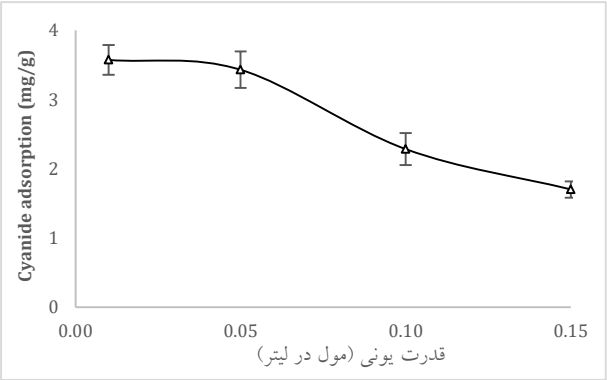
شکل ۶- تأثیر pH بر جذب سیانید به‌وسیله زئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت.

تأثیر قدرت یونی محلول زمینه بر جذب سیانید

قدرت یونی محلول یکی از عواملی است که حذف آلاینده از محلول به روش جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. افزایش قدرت یونی محلول باعث کاهش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی شده و به‌تبع آن تشکیل کمپلکس‌های برون کره‌ای کاهش می‌یابد. تغییر قدرت یونی تأثیر ناچیزی بر روی تشکیل کمپلکس‌های درون کره‌ای یا یون‌هایی که به‌طور اختصاصی جذب می‌شوند، دارد (Stavropoulos et al., 2015). با افزایش قدرت یونی محلول از ۰/۰۱ تا ۰/۱۵ مول در لیتر کلرید سدیم جذب سیانید توسط زئولیت اصلاح‌شده از ۳/۵۷ میلی‌گرم بر گرم به ۱/۷ میلی‌گرم بر گرم کاهش می‌یابد. کاهش جذب سیانید با افزایش قدرت یونی از ۰/۰۵ مول در لیتر به ۰/۱ مول در لیتر نسبت به افزایش اولیه قدرت یونی تا ۰/۰۵ مول در لیتر شدید می‌باشد (شکل ۷).

مقایسه نتایج این تحقیق با نتایج کار Stavropoulos et al. (2015) روند تغییرات کاهشی مشابهی را با افزایش قدرت یونی محلول از خود نشان می‌دهد (کاهش جذب سیانید در کربن فعال از مقدار ۱۱/۵ میلی‌گرم بر گرم به ۸ میلی‌گرم به‌ازای افزایش نمک از صفر گرم تا ۱۰ گرم).

با افزایش قدرت یونی محلول زمینه غلظت آنیون موجود در الکترولیت به‌کاربرده شده (کلرید سدیم) می‌تواند جذب سیانید را تحت تأثیر قرار دهد. با افزایش غلظت یون کلرید رقابت برای جذب بر روی سایت‌های جذبی احتمالاً در کاهش جذب سیانید نقش داشته است.



شکل ۷- تأثیر قدرت یونی محلول زمینه بر جذب سیانید به‌وسیله زئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت.

نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج این مطالعه، زئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت به‌عنوان یک جاذب می‌تواند در جذب سیانید مورداستفاده قرار گیرد. حذف سیانید با افزایش pH به‌علت منفی شدن بار سطح زئولیت اصلاح‌شده کاهش یافت. مدل‌های جذبی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین توانایی قابل قبولی برای توصیف هم‌دمای جذب سیانید با استفاده از زئولیت خام و اصلاح‌شده با سورفکتانت نشان دادند (مدل فروندلیچ بیشترین

تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی داشت). ظرفیت جذب سیانید توسط زئولیت اصلاح‌شده ۳/۹۷ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد که در مقایسه با حداکثر ظرفیت جذبی سیانید زئولیت خام (۰/۵۴ میلی‌گرم بر گرم) افزایش چشمگیری داشته است. نتایج سینتیک جذب نشان داد که مدل شبه درجه اول و دوم توانایی خوبی برای توصیف سینتیک جذب آلاینده سیانید با استفاده از زئولیت طبیعی و اصلاح‌شده دارند. افزایش غلظت الکترولیت محلول زمینه تأثیر منفی بر جذب سیانید توسط زئولیت اصلاح‌شده داشت. به‌طورکلی نتایج نشان داد که می‌توان از زئولیت اصلاح‌شده با سورفکتانت به‌عنوان یک جاذب غیر سمی و مؤثر در مقیاس آزمایشگاهی و در بستر سد باطله معدن طلای زرشوران با توجه به ملاحظات اقتصادی و زیست‌محیطی در حذف سیانید از محیط‌های آبی استفاده کرد.

منابع

امیری، و.، ۱۳۹۹. ارزیابی هیدروژئولوژیکی سایت هیپ لیچینگ معدن مس سونگون (آذربایجان شرقی) و تحلیل پتانسیل آلودگی زیست‌محیطی. هیدروژئولوژی، ۵(۲): ۱۷۴-۱۵۴.

ملکوتیان، م.، نوری سپهر، م.، بحرینی، ش.، ضرابی، م.، ۱۳۹۵. بررسی کارایی زئولیت طبیعی و شکل اصلاح‌شده آن با سورفکتانت کاتیونی در جذب آنتی‌بیوتیک تتراسیکلین از محلول‌های آبی. کومش، ۱۷(۳): ۷۷۹-۷۸۹.

Ashrafizadeh, S.N., Khorasani, Z., Gorjiara, M., 2008. Ammonia removal from aqueous solutions by Iranian natural zeolite. Sep. Sci. Technol, 43(4): 960-978.

Breck, D.W., 1964. Crystalline molecular sieves. J. Chem. Educ, 41(12): 678-689.

Adams, D., 2016. Gold Ore Processing: Project Development and Operations, Elsevier Science & Technology, New York, NY, USA,.

Dursun, A.Y., Çalık, A., Aksu, Z., 1999. Degradation of ferrous (II) cyanide complex ions by Pseudomonas fluorescens. Process biochemistry, 34(9): 901-908.

Jaszczak, E., Polkowska, Z., Narkowicz, S., Namieśnik, J., 2017. Cyanides in the environment analysis problems and challenges. Environmental Science and Polluion Research, 24: 15929–15948.

Eletta, O.A.A., Ajayi, O.A., Ogunleye, O.O., Akpan, I.C., 2016. Adsorption of cyanide from aqueous solution using calcinated eggshells: Equilibrium and optimisation studies. Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(1):1367-1375.

Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, 156(1): 2-10.

Stavropoulos, G.G.Stavropoulos, G.S. Skodras, K.G. Papadimitriou 2013. Effect of solution chemistry on cyanide adsorption in activated carbon, Applied Thermal Engineering, 74: 182-185.

Ghasemi, N. and Rohani, S., 2019. Optimization of cyanide removal from wastewaters using a new nano-adsorbent containing ZnO nanoparticles and MOF/Cu and evaluating its efficacy and prediction of experimental results with artificial neural networks. Journal of Molecular Liquids, 285 :252-269.

Han, B., Shen, Z., Wickramasinghe, S.R., 2005. Cyanide removal from industrial wastewaters using gas membranes. Journal of membrane science, 257(1): 171-181.

Inyinbor, A.A., Adekola, F.A., Olatunji, G.A., 2016. Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto Raphia hookerie fruit epicarp. Water Resources and Industry, 15: 14-27.

Isom, G.E., Way, J.L., 1984. Effects of oxygen on the antagonism of cyanide intoxication: cytochrome oxidase, in vitro. Toxicology and applied pharmacology, 74(1): 57-62.

Jaszczak, E., Polkowska, Z., Narkowicz., Namieśnik, J., 2017. Cyanides in the environment—analysis—problems and challenges", Environtal Science and Pollution Research, 24: 15929.

Kjeldsen, P., 1999. Behaviour of cyanides in soil and groundwater: a review. Water, Air, and Soil Pollution, 115(1-4): 279-308.

Kumar, P.S., Kirthika, K., 2009. Equilibrium and kinetic study of adsorption of nickel from aqueous solution onto bael tree leaf powder. Journal of Engineering Science and Technology, 4(4): 351-363.

Razanamahandry, L.C., Onwordi, C.T., Saban, W., Bashir, A.K.H., Mekuto, L., Malenga, E., Manikandan, E., Fosso-Kankeu, E., Maaza, M., Ntwampe, S.K.O., 2019. Performance of various cyanide degrading bacteria on the biodegradation of free cyanide in water.Journal of Hazardous Materials, 380: 120900.

Mekuto, L., Kim, Y.M., Ntwampe, S.K., Mewa-Ngongang, M., Mudumbi, J.B., Dlangamandla, N., Itoba-Tombo, E.F., Akinpelu, E.A., 2019. Heterotrophic nitrification-aerobic denitrification potential of cyanide and thiocyanate degrading microbial communities under cyanogenic conditions. Environmental Engineering Research, 24(2): 254-62.

Logsdon, M.J., Hagelstein, K., Mudder, T., 1999. The management of cyanide in gold extraction: International Council on Metals and the Environment Ottawa.

Moussavi, G., Khosravi, R., 2010. Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis. Journal of Hazardous Materials, 183(1-3): 724-730.

Noroozi, R., Al-Musawi, T.J., Kazemian, H., Kalhori, E.M., Zarrabi, M., 2018. Removal of cyanide using surface-modified Linde Type-A zeolite nanoparticles as an efficient and eco-friendly material. Journal of Water Process Engineering, 21:44-51.

Stavropoulos, G.G., Skodras, G.S. Papadimitriou, K.G., 2015. Effect of solution chemistry on cyanide adsorption in activated carbon. Applied thermal engineering, 74: 182-185.

Torabian, A., Kazemian, H., Seifi, L., Bidhendi, G.N., Azimi, A.A., Ghadiri, S.K., 2010. Removal of petroleum aromatic hydrocarbons by surfactant-modified natural zeolite: the effect of surfactant. CLEAN–Soil, Air, Water, 38(1): 77-83.

Waluyo, J., Richards, T., Makertihartha, I.G.B.N., Susanto, H., 2017. Modification of Natural Zeolite as a Catalystfor Steam Reforming of Toluene. Asean Journal of Chemical Engineering, 17(1): 37-45.