



## بررسی امکان حذف سیانید از پساب‌های صنعتی با استفاده از رس اسمکتیتی منطقه مهرجان

علی یداللهی<sup>۱</sup>، گلناز جوزانی کهن<sup>۲</sup>، علی رضایی<sup>۳</sup>

۱- کارشناسی، دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران  
۲- استادیار، دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران  
۳- کارشناس آزمایشگاه کانه آرای، دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران

(دریافت ۱۳۹۷/۰۶/۱۷، پذیرش ۱۳۹۸/۰۶/۱۳)

### چکیده

سیانید ماده‌ای سمی است که در اغلب پساب‌های صنعتی وجود دارد و حذف آن به لحاظ مخاطرات زیست‌محیطی پراهمیت است. کانی‌های رسی با مکانیزم جذب سطحی قادر به جذب و حذف اکثر آلاینده‌ها از پساب‌هایند. هدف از انجام این تحقیق، بررسی تاثیر مقدار جاذب از نوع رس اسمکتیتی و زمان بر میزان جذب آلاینده سیانیدی در سیستم ناپیوسته و مدلسازی سینتیکی آن است. در این پژوهش از رس منطقه مهرجان، استان اصفهان با ابعاد ریزتر از ۵۳ میکرومتر برای حذف سیانید از پساب صنعتی حاوی سیانید با غلظت  $500 \pm 10$  ppm استفاده شد. نتایج آنالیز XRF و آنالیز نیمه کمی XRD نشان داد، رس مورد استفاده از نوع مونت‌موریلونیت سدیک با درصد وزنی حدود ۷۶ است. تاثیر پارامترهایی مانند زمان تماس، میزان رس مورد استفاده برای حذف سیانید در ادامه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با افزایش ده برابری مقدار نسبت وزنی محلول به جاذب رسی، آهنگ جذب آلاینده سیانید به مقدار ۳۸ درصد افزایش می‌یابد. بیشترین میزان جذب (حدود ۸۰ درصد) پس از ۶ ساعت و با استفاده از ۲ گرم جاذب رسی در ۵۰ میلی لیتر محلول به دست آمد. نتایج مدلسازی سینتیکی جذب نشان داد که جذب آلاینده از مدل درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند. آنالیز ایزوترم‌ها نشان داد که داده‌های حاصل بیشترین تطابق را با ایزوترم جذب فروندلیچ دارد. با توجه به نتایج به دست آمده و ملاحظات اقتصادی مانند هزینه‌های خرید رس در مقایسه با کربن فعال، آماده‌سازی سریع آن و همچنین سهولت دسترسی، به نظر می‌رسد رس در آینده بتواند جایگزین مناسبی برای کربن فعال باشد.

### کلمات کلیدی

حذف سیانید، مونت‌موریلونیت سدیک، جاذب رسی، کاهش خطرات زیست‌محیطی.

## ۱- مقدمه

آغشته به آهن را مورد بررسی قرار داد و به این نتیجه رسید که این دو جاذب، جاذب‌های قابل قبولی برای حذف سیانید از پساب‌هایند [۲۱]. وانگ و همکاران در سال ۲۰۱۰ با استفاده از زئولیت‌های طبیعی به عنوان جاذب‌های موثر در تصفیه پساب، اثبات کردند که زئولیت‌های اصلاح شده، ظرفیت جذب بالایی برای ترکیبات آلی و آنیون‌ها دارند [۲۲].

به استفاده از رس به عنوان جاذب آلاینده‌ها در تحقیقات مختلفی اشاره شده است. برای مثال، آذرکان و همکاران در سال ۲۰۱۵ برای جذب دو قارچ‌کش، متالاکسیل و تریسیکلازول به روش تعادلی ناپیوسته از رس طبیعی منطقه مراکش شمالی استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که این نوع رس می‌تواند برای بازسازی خاک‌های آفت‌کش‌ها و برای فیلتر کردن پساب آلوده به آفت‌کش‌ها مفید باشد [۲۳]. آبییدی و همکاران در سال ۲۰۱۴ تغلیظ رسوبات حاوی رنگ را از طریق رس‌های طبیعی مورد بررسی قرار دادند و اثبات کردند که کارایی رس‌های شامل ترکیباتی از اسمکتیتی و کائولینیتی با تغییر شرایط فیزیکی و شیمیایی مانند بالا بردن قدرت یونی و pH در پساب‌ها افزایش می‌یابد [۲۴]. محققان مختلف برای حذف فلزات سنگین از پساب از رس مونت‌موریلونیتی استفاده کردند. نتایج این مطالعات نشان داد که استفاده از مونت‌موریلونیت طبیعی یک راه حل عملی برای حذف فلزات سنگین از آب است. با این حال، مونت‌موریلونیت اصلاح شده، مزایای بسیاری برای بهبود ظرفیت جذب فلزات سنگین، فلزئید و ترکیبات ارگانیک دارد [۲۵-۲۷]. اسمکتیت‌ها (مانند مونت‌موریلونیت، ساپونیت و هکتوریت) گروهی از کانی‌های رسی با ساختار سه لایه (شامل دو لایه چهار وجهی و یک لایه هشت وجهی) اند که قابلیت جذب مناسبی به دلیل سطح ویژه بالا و باردار بودن صفحات دارند [۲۸].

مونت‌موریلونیت کلسیم‌دار فراوان‌ترین رس اسمکتیتی است. مونت‌موریلونیت سدیک در مقایسه با مونت‌موریلونیت کلسیک نسبتاً نادر است. مونت‌موریلونیت کلسیک از جاذب‌های موثر یون‌ها در حالت محلول و در روغن‌ها و

سیانیدها گروهی از ترکیبات آلی- معدنی‌اند که گروه عاملی  $CN^-$  و سمی دارند. سیانید به عنوان محصول جانبی در پساب‌های صنایع مختلفی مانند کارخانه‌های فرآوری مواد معدنی، فرآیندهای وابسته به صنعت عکاسی، ساخت مواد مصنوعی آلی/ غیرآلی، صنایع آبکاری فلزی و نظایر آن تولید می‌شود [۱]. پساب‌های حاصل از فرآیندهای صنعتی حاوی انواع ترکیبات سیانیدی (مانند سیانید سدیم در روش استخراج هیدرومتالورژیکی طلا) است که موجب آلودگی محیط زیست می‌شوند. حد مجاز سیانید در پساب‌های صنعتی طبق استانداردهای بین‌المللی در جدول ۱ ارائه شده است [۴-۲].

اگرچه سیانید را می‌توان با استفاده از روش‌های ترسیب شیمیایی، الکتروشیمیایی، کاتالیزوری، الکترولیتی، بیولوژیکی، فوتوکاتالیزی، اولتراسونیک، فتولیتیک، استفاده از نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی شده یا نانو ذرات منیتیتی اصلاح شده با کمپلکس کیتوسان- آهن III، استفاده از محلول‌های هیپوکلریت کلسیم و سدیم، استفاده از پوسته تخم‌مرغ، به وسیله فرآیندهای انعقاد و لخته‌سازی، حذف یا حداقل‌سازی کرد، اما در صنعت عمدتاً از روش‌هایی مانند خنثی‌سازی با اکسیژن، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، ترسیب با فرسولفات یا شیوه جذب سطحی استفاده می‌شود. در این میان، جذب سطحی پرکاربردترین روش حذف ترکیبات سمی سیانیدی در صنعت استخراج فلزات است [۵-۱۶].

پژوهش‌های زیادی برای حذف ترکیبات سیانیدی به روش جذب انجام شده است که عمدتاً از کربن فعال برای جذب سیانید در صنایع معدنی در آن‌ها استفاده شده است. این روش به ویژه در مورد بازیابی سیانید و فعال‌سازی مجدد کربن در طول فرآیند دارای نواقصی است که منجر به افزایش هزینه‌های عملیاتی می‌شود [۱۷-۱۹].

سی و همکاران در سال ۲۰۰۴ برای بازیابی انتخابی سیانید از میکروپلیمرها در ستون‌های جذب استفاده کردند [۲۰]. دپسی در سال ۲۰۱۲ جذب سانید با کربن فعال و کربن فعال

جدول ۱: استانداردهای آب شرب بر اساس معیارهای بین‌المللی [۴-۲]

آلاینده	حداکثر هدف سطح آلودگی (ppm)	حداکثر سطح آلودگی (ppm)	عوارض جانبی	منابع آلودگی
سیانید (به عنوان سیانور آزاد)	۰٫۲	۰٫۲	آسیب عصبی- مشکلات تیروئید	پساب کارخانه‌های فولاد فلز، پلاستیک و کود شیمیایی

برای حذف سیانید از این پساب صنعتی استفاده شده است. آنالیز عنصری نمونه رس مورد استفاده به روش طیف‌سنجی فلورسانس اشعه ایکس (XRF) و آنالیز کانی‌شناسی به روش پراش پرتو ایکس (XRD) برای شناسایی ویژگی‌های رس مورد نظر انجام شد و از روش شیمی تر برای تعیین میزان کمی سیانید استفاده شده است. داده‌های XRF با استفاده از دستگاه PW1480 ساخت شرکت PHILIPS به دست آمد. نتایج XRD با استفاده از دستگاه D8-Advance ساخت شرکت Bruker axs با استفاده از نرم‌افزار Diffra<sup>plus</sup> به دست آمد. آنالیز XRD با استفاده از تیوب مس و تشعشع  $K_{\alpha}$  آن با طول موج  $1.5418 \text{ \AA}$  انجام شد. نوع دستگاه  $q2-\theta$  و آنالیز در محدوده  $4$  تا  $40$  درجه ( $\theta$ : زاویه براگ) با گام‌های پیمایش  $0.02$  درجه و زمان توقف هر گام یک ثانیه انجام شد. اختلاط نمونه با پساب با استفاده از همزن مغناطیسی انجام شد. مقدار سیانور آزاد محلول پساب با روش تیتراسیون و استفاده از تیترویل نیترات نقره  $0.01$  نرمال و معرف رنگی پتاسیم یدید  $1$  درصد تعیین شد و جداسازی فاز جامد معلق باقی‌مانده در محلول پس از عملیات جذب با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ با  $1500$  دور به مدت  $2$  دقیقه انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

برای شناسایی ویژگی‌های نمونه رس مورد استفاده به عنوان جاذب، آنالیز عنصری و فازی به روش‌های XRF و XRD انجام شد که نتایج این آنالیزها در جدول ۲ و ۳ ارائه شده است. نتایج آنالیزهای فازی نشان داده است که رس‌های مورد استفاده از نوع مونت‌موریلونیت سدیک است. مقدار مونت‌موریلونیت موجود در رس به روش جذب متیلن‌بلو تعیین شد. این روش به طور گسترده برای تعیین سطح ویژه مواد جامد طبیعی مختلف استفاده می‌شود و بر اساس اندازه‌گیری جذب متیلن‌بلو بر روی ذرات مونت‌موریلونیت موجود در بنتونیت محاسبه می‌شود. متیلن‌بلو کاتیونی است که بارهای منفی سطح را جذب می‌کند، بنابراین بیشتر می‌تواند برای تعیین سطح ویژه سطوحی مناسب باشد که بار آنیونی دارند و در کل با تعیین مقدار متیلن‌بلوی جذب شده، سطح ویژه تخمین زده می‌شود. مقدار مونت‌موریلونیت با انجام تست متیلن‌بلو در حدود  $76$  درصد تعیین شد.

کانی‌های موجود در رس مورد نظر با توجه به نتایج آنالیز XRD (شکل ۱) به ترتیب کاهش فراوانی عبارت از کوارتز، مونت‌موریلونیت، ایلیت- مونت‌موریلونیت، آلبیت، سانیدین،

چربی‌هاست. مونت‌موریلونیت سدیک به دلیل خواص منحصر به فرد کلونیدی آن بسیار مهم است، به همین دلیل در صنعت کاربردهای فراوانی دارد. مونت‌موریلونیت سدیک به عنوان رس با قابلیت تورم بالا و نوع کلسیک به عنوان رس با قابلیت تورم پایین در صنعت شناخته می‌شود [۲۸-۳۶]. آلامری و همکاران در سال  $2017$  با بررسی جذب آمونیوم به وسیله مواد معدنی طبیعی مختلف به این نتیجه رسیدند که در میان تمام مواد معدنی رس طبیعی، ورمیکولیت و مونت‌موریلونیت دارای بالاترین ظرفیت جذب است [۳۷].

وینتی و همکاران در سال  $2015$  با بررسی رس و مواد معدنی شامل رس برای حذف یون فلورید از آب نشان دادند که جذب یون فلورید با استفاده از رس طبیعی و کامپوزیت‌های اصلاح شده در اغلب موارد موثرتر از جاذب‌های شیمیایی و روش‌های معمول حذف آن است [۳۸]. مکانیزمی که آنیون‌ها بر طبق آن بر روی کانی‌های رسی اسمکتیتی جذب می‌شوند، کماکان مورد بحث است. نظریه‌هایی مانند مبادله یون، جذب سطحی، جذب شیمیایی، ترکیب و جذب مجدد در این ارتباط وجود دارند [۳۹]. شواهد نشان داده است که جذب شیمیایی، نوعی قوی از جذب است که در آن یون‌ها مبادله نمی‌شوند اما الکترون‌ها ممکن است مبادله شوند که می‌تواند در اتصال رس-آنیون دخالت داشته باشد. مکانیزم‌های مختلفی مانند نیروهای الکترواستاتیک، مبادله یون و ترکیب شیمیایی باید در هنگام بررسی اثر pH بر روی جذب  $CN^-$  مورد بررسی قرار گیرد [۳۹].

با توجه به تعدد تحقیقات موفق انجام شده در ارتباط با جذب آلاینده سیانیدی به وسیله رس طبیعی در مطالعه حاضر، میزان جذب سیانید از پساب حاصل از فرآیند سیانوراسیون کارخانه فرآوری طلا با استفاده از جاذب رس اسمکتیتی منطقه مهرجان در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفته است. تاثیر پارامترهایی مانند میزان درصد جاذب و زمان جذب برای حذف آلاینده سیانید مورد بررسی و آزمایش قرار گرفته است. همچنین نتایج حاصل به لحاظ بررسی فرآیند سینتیک جذب مدل‌سازی شده است.

### ۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش عملیات جذب بر روی پساب صنعتی حاصل از فرآیند سیانوراسیون کارخانه فرآوری طلا انجام شده است که حاوی سیانید با غلظت حدود  $500 \pm 10 \text{ ppm}$  است. از رس پودر شده منطقه مهرجان با ابعاد ریزتر از  $53$  میکرومتر

مورد بررسی قرار گرفت. مقدار محلول پساب مورد استفاده در تمام آزمایش‌ها، ثابت و در حدود ۵۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. خلاصه شرایط و نتایج جذب انجام شده در جدول ۳ ارائه شده است.

ایلیت، کلسیت، انیدریت، هالیت، دولومیت، هماتیت، کائولینیت و است.

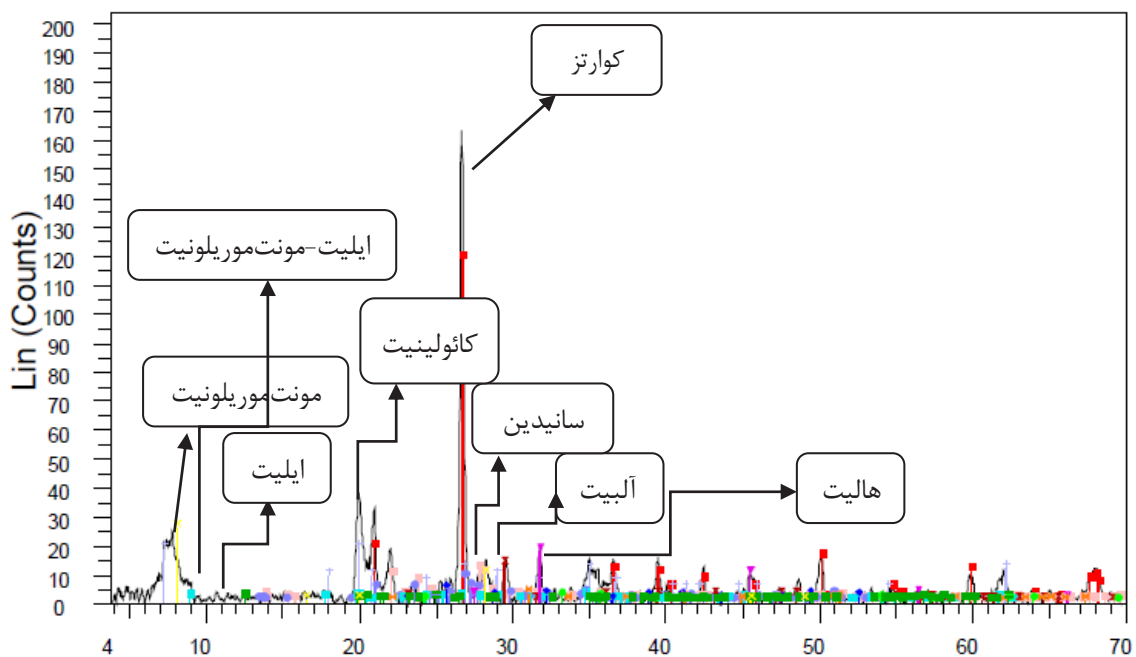
پارامترهای تاثیرگذار زمان تماس و نسبت وزنی محلول به جامد برای یافتن شرایط بهینه برای تعیین میزان جذب سیانید

جدول ۲: ترکیب شیمیایی نمونه رس مورد استفاده (نتایج آنالیز XRF)

کد نمونه	CaO (درصد)	Na <sub>2</sub> O (درصد)	MgO (درصد)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (درصد)	K <sub>2</sub> O (درصد)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (درصد)	SiO <sub>2</sub> (درصد)	LOI (درصد)	رطوبت (درصد)
رس مهرجان	۱٫۹۸	۳٫۸۱	۰٫۷۴	۱٫۱۵	۱٫۷۴	۱۴٫۲۱	۶۰٫۷۸	۱۰٫۷۴	۴٫۹۳

جدول ۳: میزان جذب رس در زمان‌های مختلف و نسبت‌های وزنی متفاوت محلول به جامد

نسبت وزنی محلول به جامد (L/S)	زمان (ساعت)	میزان جذب سیانید (درصد)	نسبت وزنی محلول به جامد (L/S)	زمان (ساعت)	میزان جذب سیانید (درصد)
۲۵۰	۱	۲۶٫۰۹	۵۰	۲	۳۹٫۱۳
	۶	۷۸٫۲۶			
	۱	۲۸٫۲۶			
۱۰۰	۲	۴۰٫۲۲	۲۵	۶	۸۰٫۴۳
	۱	۴۷٫۸۳			
	۶	۸۲٫۶۱			



شکل ۱: نمودار XRD نمونه رس اسمکتیتی منطقه مهرجان

۳-۱- تاثیر زمان بر روی مقدار جذب سیانید

نمودار مربوط به تاثیر زمان بر روی مقدار جذب سیانید (شکل ۲) نشان می‌دهد که با افزایش زمان تا ۶ ساعت با مقادیر متفاوت نسبت وزنی محلول به جامد (L/S)، مقدار جذب سیانید افزایش می‌یابد. آهنگ جذب در مقادیر نسبت وزنی محلول به جامد ۲۵۰، ۱۰۰ و ۵۰ تقریباً ثابت است، این در حالی است که با افزایش مقدار جامد یا به عبارتی کاهش نسبت وزنی محلول به جامد به مقدار ۲۵، آهنگ جذب سیانید در حدود ۳۸ درصد افزایش می‌یابد. داده‌های مرتبط با برازش‌های انجام شده در قسمت‌های خطی شکل ۲ در جدول ۴ نشان داده شده است.

۳-۲- تاثیر مقدار نسبت وزنی محلول به جامد در جذب

نتایج آزمایش‌های جذب نشان داد که با افزایش زمان، مقدار جذب سیانید برای تمامی مقادیر نسبت وزنی محلول به جامد (L/S) روند افزایشی دارد، همچنین در مدت زمان ۶ ساعت مقدار جذب سیانید بر روی رس مورد بررسی تقریباً ثابت و در حدود ۸۰ درصد تعیین شد که نمودار مربوط به تاثیر

مقدار نسبت وزنی محلول به جامد در جذب و برازش‌های مربوط به آن‌ها به ترتیب در شکل ۳ و جدول ۵ نشان داده شده است.

۳-۳- مکانیزم جذب

در آزمایش‌های انجام شده جذب، تعیین ظرفیت جذب بر اساس رابطه ۱ محاسبه شده است [۳۹]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

که در آن:

$q_e$ : ظرفیت جذب خاک رس مورد استفاده در تحقیق (میلی‌گرم بر گرم)

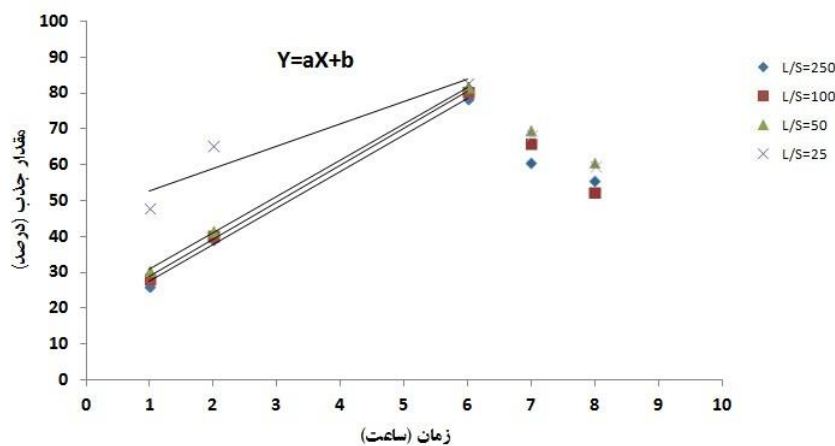
$C_0$ : غلظت اولیه آلاینده در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)

$C_e$ : غلظت آلاینده در محلول پس از فرآیند جذب در زمان

تبادل (میلی‌گرم بر لیتر)

$V$ : حجم محلول (لیتر)

$m$ : جرم جاذب (گرم) است [۳۹].



شکل ۲: نمودار مقدار جذب سیانید نسبت به زمان

جدول ۴: داده‌های مربوط به برازش منحنی‌های تاثیر زمان بر روی مقدار جذب سیانید

R	b	a	مقدار نسبت وزنی محلول به جامد (L/S)
۰٫۹۴۳۳	۴۵٫۳۵۹	۶٫۲۵۳۶	۲۵۰
۰٫۹۹۹۹	۲۰٫۵۶۹	۱۰٫۱۷۱	۱۰۰
۰٫۹۹۹۵	۱۸٫۶۶۲	۱۰٫۳۲۵	۵۰
۰٫۹۹۸۶	۱۷٫۰۷۸	۱۰٫۲۴۹	۲۵

سطح جاذب و عدم برهمکنش بین مواد جذب شونده با رابطه ۴ بیان می شود [۴۱]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m} \quad (۴)$$

که در آن:

$C_e$ : غلظت آلاینده محلول در زمان تعادل (میلی گرم بر لیتر)  
 $Q_e$ : ظرفیت جذب جاذب در زمان تعادل (لیتر بر میلی گرم)  
 $b$ : ثابت لانگموئر (لیتر بر میلی گرم)  
 $Q_m$ : حداکثر ظرفیت جذب تک لایه ای جاذب (میلی گرم بر گرم) [۳۹]

$Q_m$ : شیب خط منحنی  $C_e/q_e$  در برابر  $C_e$

$b$ : عرض از مبدا منحنی  $C_e/q_e$  در برابر  $C_e$  است.

ایزوترم جذب فروندلیچ نیز بر مبنای جذب چند لایه ای بر روی سطح غیرهمگن جاذب است [۳۹]. این مدل ایزوترم با رابطه ۵ بیان می شود.

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (۵)$$

مدلسازی سینتیکی فرآیند جذب معمولاً با استفاده از مدل های درجه اول و دوم کاذب انجام می شود. این مدل ها به ترتیب در روابط ۲ و ۳ نشان داده شده است [۴۰]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (۲)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۳)$$

که در آن:

$q_e$ : ظرفیت جذب آلاینده توسط جاذب در حالت تعادل (میلی گرم بر گرم)

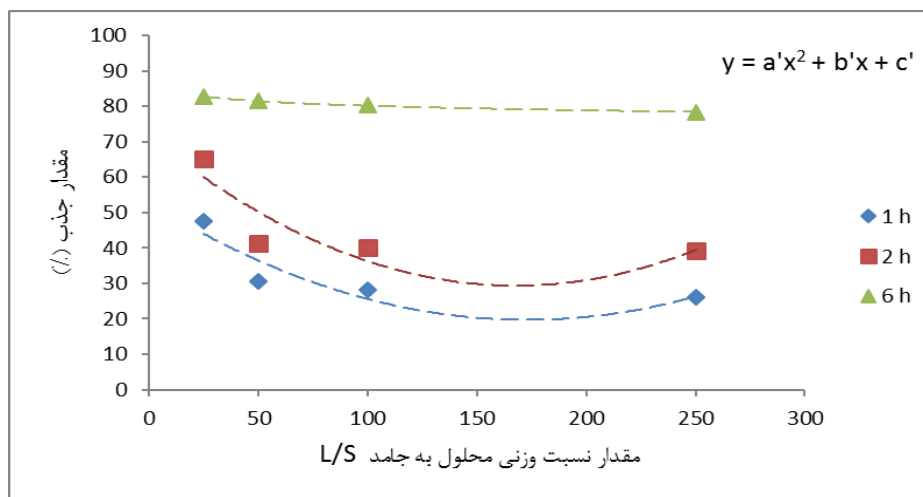
$q_t$ : ظرفیت جذب آلاینده توسط جاذب در زمان  $t$  (میلی گرم بر گرم)

$k_1$ : ثابت سرعت در مدل سینتیکی درجه اول کاذب ( $l/h$ )

دو  $k_1$  شیب خط نمودار  $\ln(q_e - q_t)$

$q_e$ : عرض از مبدا نمودار  $\ln(q_e - q_t)$  است.

در این مطالعه همچنین از دو ایزوترم جذب لانگموئر و فروندلیچ استفاده شد. مدل ایزوترم جذب لانگموئر بر مبنای حداکثر ظرفیت جذب تک لایه ای به وسیله جاذب همگن بودن



شکل ۳: نمودار مقدار جذب سیانید نسبت به مقدار نسبت وزنی محلول به جامد ( $L/S$ )

جدول ۵: داده های مربوط به برازش منحنی های تاثیر زمان بر روی مقدار جذب سیانید

زمان	$a'$	$b'$	$c'$	R
۱	۰٫۰۰۱۱	-۰٫۳۸۳۹	۵۲٫۸۶۶	۰٫۸۹۷۲
۲	۰٫۰۰۱۵	-۰٫۵۰۳	۷۱٫۵۹۲	۰٫۸۶۰۴
۶	۰٫۰۰۰۰۷	-۰٫۰۳۶۹	۸۳٫۳۸۵	۰٫۹۹۷۵

که در آن:

$K_f$ : (لیتر بر گرم) که از طریق عرض از مبدا به دست می‌آید.  
 $n$ : ثابت ایزوترم فروندلیچ است که از طریق شیب منحنی  $\ln^{qe}$  در برابر  $\ln^{Ce}$  به دست می‌آید [۴۳].

اثر زمان ماند بر میزان جذب در شکل ۲ و پارامترهای سینتیک واکنش جذب آلاینده بر حسب مدل درجه اول کاذب در جدول ۶ نشان داده شده است. نتایج اثر زمان ماند بر میزان جذب (شکل ۲) نشان داد که مدت زمان ۶ ساعت، زمان بهینه برای جذب سیانید است. همچنین نتایج سینتیک جذب نشان داد که جذب آلاینده سیانید با استفاده از جاذب رسی از مدل درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند که پارامترهای مدل در جدول ۶ داده شده است. همچنین میزان ظرفیت جذب محاسبه شده در این مدل ( $q_e$  به دست آمده) تطابق مناسبی با ظرفیت جذب به دست آمده از مدل ( $q_e$  محاسباتی) دارد که این امر نشانگر تبعیت داده‌های آزمایشگاهی از مدل سینتیکی درجه دوم کاذب را تایید می‌کند. میزان ثابت سرعت درجه دوم کاذب ( $K_2$ ) برای جذب سیانید به وسیله خاک رس طبیعی برابر با ۰/۳۵ به دست آمد که نشان‌دهنده جذب بالای سیانید به وسیله رس است. آنالیز ایزوترم‌ها به دو روش لانگموئر و فروندلیچ انجام شد و پارامترهای حاصل در جدول ۷ نشان داده شده است. آنالیز ایزوترم‌ها نشان می‌دهد که داده‌های به دست آمده بیشترین تطابق را با ایزوترم جذب فروندلیچ دارد (به دلیل داشتن ضریب  $R^2$  بالاتر).

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه امکان استفاده از مونت‌موریلونیت به عنوان

جاذب برای حذف سیانید از پساب صنعتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده به شرح زیر است:

- روش جذب سطحی یکی از بهترین روش‌های حذف سیانید از پساب‌ها است که در این پژوهش کارایی استفاده از کانی‌های رسی از نوع رس مونت‌موریلونیتی سدیم‌دار برای حذف آلاینده‌های سیانیدی به خوبی نشان داده شده است.  
 - زمان بهینه برای حذف سیانید حدود ۳۶۰ دقیقه به دست آمد.

- بر اساس میزان جذب یون‌های سمی سیانید بر روی جاذب رس اسمکتیتی در بررسی‌های انجام شده، مشخص شد که با کاهش مقدار نسبت وزنی محلول به جامد (افزایش مقدار رس) و همچنین افزایش زمان، مقدار جذب افزایش می‌یابد.  
 - با افزایش زمان هم زدن و افزایش میزان پودر رس، میزان جذب تا میزان حدود ۵۰ درصد افزایش یافت.

- از موارد مهم این پژوهش تاثیر مقدار جامد بر روی جذب سیانید است. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که با کاهش مقدار نسبت وزنی محلول به جامد (L/S) از ۲۵۰ به ۲۵ آهنگ جذب سیانید بر روی رس مورد بررسی به مقدار ۳۸ درصد کاهش می‌یابد.  
 - در حالت بهینه حدود ۸۰ درصد از سیانید در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول آن در مدت زمان ۶ ساعت در دمای محیط به وسیله این نوع رس جذب شد.

- نتایج سینتیک جذب نشان داد که جذب آلاینده سیانید با استفاده از جاذب رسی از مدل درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند.

- آنالیز ایزوترم‌ها نشان می‌دهد که داده‌های به دست آمده بیشترین تطابق را با ایزوترم جذب فروندلیچ دارد.

جدول ۶: داده‌های پارامترهای مدل سینتیکی درجه دوم کاذب برای حذف سیانید به وسیله خاک رس طبیعی

پارامترهای سینتیکی درجه دوم کاذب			$q_e$ به دست آمده (mg/g)
$R^2$	$q_e$ محاسباتی (mg/g)	$K_2$ (g/mg.h)	
۰/۹۹۶	۳/۹۵	۰/۳۵	۳/۹۸

جدول ۷: پارامترهای ایزوترم‌های جذب لانگموئر و فروندلیچ برای حذف سیانید به وسیله خاک رس طبیعی

ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگموئر		
$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$	$b$ (L/mg)	$Q_m$ (mg/g)
۰/۹۹۶	۱/۵۵	۰/۰۴۱	۰/۹۷۱	۰/۰۴۹	۳/۶۱

## ۵- سپاس‌گزاری

از آزمایشگاه اشعه ایکس، دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده‌های فنی و دانشگاه تهران برای انجام آنالیزهای صحیح و دقیق دستگاهی استفاده شده در این تحقیق سپاس‌گزاری می‌شود.

## ۶- مراجع

"مقایسه کارایی حذف سیانید از فاضلاب صنعتی با فرآیند ترسیب شیمیایی و الکتروشیمیایی". افق دانش، فصلنامه‌ی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی گناباد، دوره ۱۸، شماره ۲، ص ۷۱-۷۷.

[۱۲] نوروزی، ر.، نوری سپهر، م.، ضرابی، م.؛ ۱۳۹۳؛ "جذب سیانید از محیط‌های آبی با استفاده از نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی شده سنتز شده به روش هیدروترمال: مطالعه سینتیک و ثابت‌های تعادل". مجله سلامت و بهداشت، دوره ۵، شماره ۴، ص ۲۷۵-۲۸۸.

[۱۳] فتحی، م.، ر.، مقدمیان پور، ف.؛ ۱۳۹۵؛ "حذف تیوسیانات از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات  $Fe_3O_4$  اصلاح شده با کمپلکس کیتوسان-آهن (III)". مجله علمی- پژوهشی شیمی کاربردی، سال یازدهم، شماره ۳۹، ص ۴۷-۶۴.

[۱۴] خدادی، ا.، عبداللهی، م.، تیموری، پ.، سمیعی، ع.؛ ۱۳۸۵؛ "حذف سیانید از آب سد باطله کارخانه فرآوری طلای موله با استفاده از محلول‌های هیپوکلریت کلسیم و هیپو کلریت سدیم". نشریه دانشکده فنی دانشگاه تهران، جلد ۴۰، شماره ۲، ص ۲۳۵-۲۲۷.

[۱۵] جنیدی جعفری، ا.، گل باز، س.، رضائی کلانتری، ر.؛ ۱۳۹۲؛ "حذف همزمان سیانید و کروم (VI) از محلول‌های آبی با استفاده از فرآیندهای انعقاد و لخته سازی". مجله سلامت و بهداشت، دوره ۴، شماره ۴، ص ۳۲۰-۳۱۲.

[۱۶] عسکری، ق.، صیدمحمدی، ع.، شعبانلو، ا.، مهرعلی پور، ج.؛ ۱۳۹۲؛ "حذف سیانید به وسیله پوسته تخم‌مرغ به عنوان جاذب ارزان قیمت". مجله علمی پژوهان، دوره ۱۱، شماره ۳، ص ۵۹-۵۲.

[17] Marsden, J., and House, I. (2006). "The chemistry of gold extraction". SME Inc. Littleton, Colorado, USA.

[18] Sagar, S. D. V., Singh, D. P., Mondal, P., Majumdar, C. B., and Mohanty, B. (2004). "Effluent treatment by simultaneous biodegradation and adsorption technique". Indian Pulp and Paper Technical Association, 16: 105-110.

[۱۹] سمیعی، ع.، خدادادی، ا.؛ ۱۳۸۷؛ "بررسی پارامترهای موثر در جذب سیانید به وسیله کربن فعال از پساب کارخانه فرآوری طلای آفدره تکاب". نشریه علمی-پژوهشی امیرکبیر، دوره ۳۹، شماره ۱، ص ۱۱۴-۱۰۷.

[20] Say, R., Ersöz, A., Türk, H., and Denizli, A. (2004). "Selective separation and preconcentration of cyanide by a column packed with cyanide-imprinted polymeric microbeads". Separation and Purification Technology, 40(1): 9-14.

[21] Depci, T. (2012). "Comparison of activated carbon and iron impregnated activated carbon derived from Gölbaşı lignite to remove cyanide from water". Chemical Engineering Journal, 181: 467-478.

[22] Wang, S., and Peng, Y. (2010). "Natural zeolites as

[1] Mudder, T. I., Botz, M., and Smith, A. (2001). "Chemistry and treatment of cyanidation wastes". Mining Journal Books, London.

[2] Botz, M. M. (2001). "Overview of cyanide treatment methods". Mining Environmental Management, Mining Journal Ltd., London, UK, 28-30.

[3] Fuller, W. H. (1984). "Cyanides in the environment with particular attention to the soil". Proceedings of the Conference on Cyanide and the Environment, 1: 19.

[4] Augugliaro, V., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, L., and López-Muñoz, M. J. (1997). "Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions". Journal of Catalysis, 166(2): 272-283.

[5] Aguado, J., Van Grieken, R., Lopez-Munoz, M. J., and Marugán, J. (2002). "Removal of cyanides in wastewater by supported  $TiO_2$ -based photocatalysts". Catalysis Today, 75(1-4): 95-102.

[6] Saterlay, A. J., Hong, Q., Compton, R. G., and Clarkson, J. (2000). "Ultrasonically enhanced leaching: removal and destruction of cyanide and other ions from used carbon cathodes". Ultrasonics Sonochemistry, 7(1): 1-6.

[7] Alicilar, A., Komurcu, M., Ar, I., and Murathan, A. (2002). "Removal of cyanides from water by air oxidation in a cocurrent downflow fixed bed reactor". Chemical Engineering & Technology, 25(3): 283-286.

[8] Mapstone, G. E., and Thorn, B. R. (1978). "Hypochlorite oxidation of cyanide and cyanate". Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 28(2): 135-143.

[9] Alicilar, A., Kömürçü, M., and Gürü, M. (2002). "The removal of cyanides from water by catalytic air oxidation in a fixed bed reactor". Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 41(6): 525-529.

[10] Adams, M. D. (1990). "The mechanism of adsorption of aurocyanide onto activated carbon, I. Relation between the effects of oxygen and ionic strength". Hydrometallurgy, 25(2): 171-184.

[۱۱] خردپیشه، ز.، موحدیان عطار، ح.، صالحی نجف آبادی، م.؛ ۱۳۹۱؛



- [34] Thomas, J. M. (2009). "Handbook Of Heterogeneous Catalysis". Second Completely Revised and Enlarged Edition, Vol. 1–8, Edited by Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., and Weitkamp, J., Angewandte Chemie International Edition, 48(19): 3390-3391.
- [35] Thomas, J. M., Bell, R. G., and Catlow, C. R. A. (1997). "Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 1". In Ertl, G., Knozinger, H., and Weitkamp, J. (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, pp. 286.
- [36] Van Olphen, H., Parfitt, G. D., and Sing, K. S. W. (1976). "Characterization Of Powder Surfaces". Academic Press, London, pp. 428.
- [37] Alshameri, A., He, H., Zhu, J., Xi, Y., Zhu, R., Ma, L., and Tao, Q. (2018). "Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: characterization, kinetics and adsorption isotherms". Applied Clay Science, 159: 83-93.
- [38] Vinati, A., Mahanty, B., and Behera, S. K. (2015). "Clay and clay minerals for fluoride removal from water: a state-of-the-art review". Applied Clay Science, 114: 340-348.
- [39] Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh, M., and Fard, P. A. (2009). "Cyanide uptake from wastewater by modified natrolite zeolite-iron oxyhydroxide system: Application of isotherm and kinetic models". Journal of Hazardous Materials, 166(2-3): 1060-1066.
- [40] Kazembeigi, F., Arezoomand, S., Faraji, H., Mazloomi, S., Mohammadi Moghadam, F., and Nourmoradi, H. (2014). "Removal of methylene blue from aqueous solutions using raw and modified rice husk". The Veliger, pp. 53.
- [41] Faghihian, H., Nourmoradi, H., and Shokouhi, M. (2014). "Removal of copper (II) and nickel (II) from aqueous media using silica aerogel modified with amino propyl triethoxysilane as an adsorbent: equilibrium, kinetic, and isotherms study". Desalination and Water Treatment, 52(1-3): 305-313.
- [42] Nourmoradi, H., Zabihollahi, S., and Pourzamani, H. R. (2016). "Removal of a common textile dye, navy blue (NB), from aqueous solutions by combined process of coagulation-flocculation followed by adsorption". Desalination and Water Treatment, 57(11): 5200-5211.
- [43] Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W., and McKay, G. (2004). "Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses". Process Biochemistry, 39(6): 695-704.
- [44] Kul, A. R., and Koyuncu, H. (2010). "Adsorption of Pb (II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: kinetic, equilibrium and thermodynamic study". Journal of Hazardous Materials, 179(1-3): 332-339.
- effective adsorbents in water and wastewater treatment". Chemical Engineering Journal, 156(1): 11-24.
- [23] Azarkan, S., Peña, A., Draoui, K., and Sainz-Díaz, C. I. (2016). "Adsorption of two fungicides on natural clays of Morocco". Applied Clay Science, 123: 37-46.
- [24] Abidi, N., Errais, E., Duplay, J., Berez, A., Jrad, A., Schäfer, G., Ghazi, M., Semhi, K., and Trabelsi-Ayadi, M. (2015). "Treatment of dye-containing effluent by natural clay". Journal of Cleaner Production, 86: 432-440.
- [25] Lin, S. H., and Juang, R. S. (2002). "Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite". Journal of Hazardous Materials, 92(3): 315-326.
- [26] Wu, X. L., Zhao, D., & Yang, S. T. (2011). "Impact of solution chemistry conditions on the sorption behavior of Cu (II) on Lin'an montmorillonite". Desalination, 269(1-3), 84-91.
- [27] dos Santos, V. C. G., Grassi, M. T., and Abate, G. (2015). "Sorption of Hg (II) by modified K10 montmorillonite: influence of pH, ionic strength and the treatment with different cations". Geoderma, 237: 129-136.
- [28] Errais, E., Duplay, J., Elhabiri, M., Khodja, M., Ocampo, R., Baltenweck-Guyot, R., and Darragi, F. (2012). "Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 403: 69-78.
- [29] Oubagaranadin, J. U. K., and Murthy, Z. V. P. (2009). "Adsorption of divalent lead on a montmorillonite-illite type of clay". Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(23): 10627-10636.
- [30] Ghorbel-Abid, I., and Trabelsi-Ayadi, M. (2015). "Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay". Arabian Journal of Chemistry, 8(1): 25-31.
- [31] Cantuaria, M. L., de Almeida Neto, A. F., Nascimento, E. S., and Vieira, M. G. (2016). "Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: complete batch system evaluation". Journal of Cleaner Production, 112: 1112-1121.
- [32] Volzone, C., and Ortiga, J. (2011). "SO<sub>2</sub> gas adsorption by modified kaolin clays: Influence of previous heating and time acid treatments". Journal of Environmental Management, 92(10): 2590-2595.
- [33] Wilson, I. (2007). "Applied clay mineralogy. Occurrences, processing and application of kaolins, bentonite, palygorskite-sepiolite, and common clays". Haydn H. Murray, Developments in Clay Science, Elsevier Science, Amsterdam, 2: 644-645.



DOI: 10.30479/jmre.2019.9290.1167

## An Investigation on the Possibility of Cyanide Removal from the Industrial Wastewaters Using the Smectite Clay Minerals from the Mehrjan Area, Iran

Yadollahi A.<sup>1</sup>, Jozanikohan G.<sup>2\*</sup>, Rezaei A.<sup>3</sup>

1- B.Sc, Dept. of Mining, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran  
al.yadollahi@ut.ac.ir

2- Assistant Professor, Dept. of Mining, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran  
gjkohan@ut.ac.ir

3- Mineral Processing Specialist, Dept. of Mining, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran  
ali\_rezaei@ut.ac.ir

(Received: 08 Sep. 2018, Accepted: 04 Sep 2019)

**Abstract:** The cyanide is a highly toxic compound that is normally found in industrial wastewaters. Due to its high environmental risks, its removal is of the great importance. The clay minerals are considered to be good candidates of cyanide removal from the wastewaters. In this paper, the effect of absorbent quantity and time on the cyanide absorption using smectite clay in a batch system has been studied as well as the kinetics modeling. The clay sample from Mehrjan area with the dimension of smaller than 53  $\mu\text{m}$  was used to remove the cyanide from industrial wastewaters that contains cyanide content [500 $\pm$ 10 ppm]. The result of the XRF and semi-quantitative XRD analysis showed that the clay mineral used in this study is sodium montmorillonite with a weight percentage of 76. The effect of parameters such as different contact time and the clay quantities were investigated by clay absorbent. A 10 times increase in the clay quantity within the solution results in 38% more reduction of the cyanide content. The maximum absorption (about 80%) was observed at 6 hours of contact time using 2 grams of clay in a 50mm solution. The result of kinetics modeling showed that process was a pseudo second order adsorption reaction and the isotherms could be described by the Freundlich equation. Based on the results, several advantages of clays such as fast preparation procedure, accessibility and availability, and the reasonable price makes them appropriate replacement for activated carbon for cyanide removal from the industrial wastewaters in the future.

**Keywords:** Cyanide removal, Sodium montmorillonite, Clay absorption, Environmental hazards reduction.

### INTRODUCTION

The cyanides are a group of organic-inorganic compounds that have a  $\text{CN}^-$  and toxic functional group [1]. Different methods such as chemical precipitation, electrochemical, catalytic methods, electrolytic, biological, photocatalytic, ultrasonic, photolytic, electrophoretic, photolytic, use of magnetic hydroxyapatite nanoparticles or magnetite III-modified magnetite nanoparticles, calcium and sodium hypochlorite solutions or the use of eggshell by coagulation and flocculation processes have been used to remove the cyanide from

the industrial waste waters [2-4]. Although none of the methods has been as successful as those methods in which absorption are used. There are too many research which showed the successful use of clay minerals as cyanide absorbent [5-11].

## METHODS

In this study, adsorption operations were performed on industrial wastewater from cyanide gold processing plant containing cyanide with concentration (about 500 10 10 ppm). Powdered clay of Mehrjan area smaller than 53  $\mu\text{m}$  was used to remove cyanide from this industrial effluent. Elemental analysis of clay samples used by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and mineralogical analysis by X-ray diffraction (XRD) was performed to identify the desired clay properties and the chemistry method was used to quantify cyanide quantities. Is. XRF data were obtained using the PW1480 device manufactured by PHILIPS. XRD results were obtained using the D8-Advance device manufactured by Bruker axis using Diffracplus software. XRD analysis was performed using a copper tube and its  $K\alpha$  radiation with a wavelength of 1.5418 18. The type of device was -2.0 and the analysis was performed in the range of 4-40 degrees (1: Bragg angle) with the steps of 0.02 degrees scrolling and the stopping time of each step was one second. Sample mixing with effluent was performed using magnetic stirrer. The amount of free cyanide in the effluent solution was determined by titration using 0.01 N normal silver nitrate and 1% potassium iodide color reagent. Suspension of residual solid phase in solution after adsorption was performed using a centrifuge at 1500 rpm for 2 minutes.

## FINDINGS AND ARGUMENT

The conducted tests showed the following results (Figures 1, 2).

## CONCLUSIONS

The main findings of this study are mentioned below.

- The surface adsorption method is one of the best methods for cyanide removal from effluents. In this study, the efficiency of using clay minerals of sodium montmorillonite type for removal of cyanide pollutants was proved.
- The equilibrium time for cyanide removal was approximately 360 minutes.
- Based on the rate of adsorption of toxic cyanide ions onto smectite clay adsorbents, it was found that adsorption increases with decreasing L / S ratio (increasing clay content) as well as with increasing time.
- As the stirring time increased and the amount of clay powder increased, the adsorption rate increased by approximately 50%.
- One of the important points of this study is the effect of solid amount on cyanide adsorption. The results showed that by reducing the soluble to solid weight ratio (L / S) from 250 to 25 the cyanide adsorption rate on the investigated clay was reduced by 38%.
- Optimally, about 80% of the cyanide was absorbed by this type of clay in 50 ml of its solution for

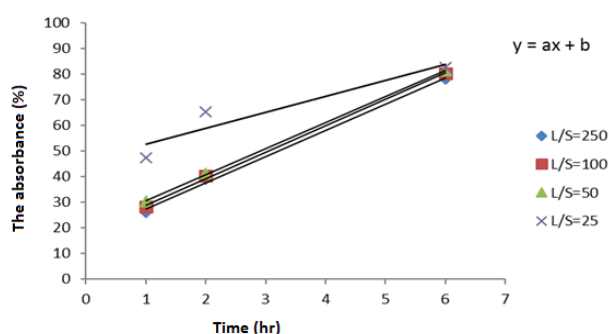


Figure 1. The Cyanide Absorbance versus Time (hr)

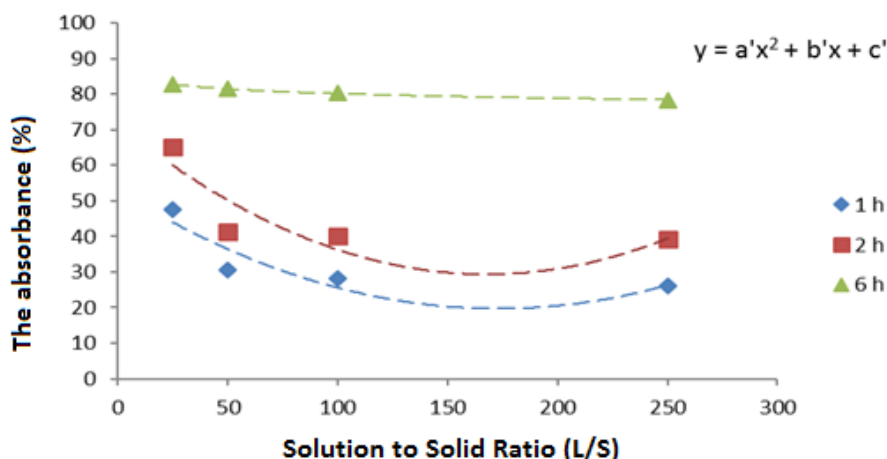


Figure 2. The Cyanide Absorbance versus versus Soluble Weight Solutions (L/S)

6 h at ambient temperature.

- The results of adsorption kinetics showed that the adsorption of cyanide contaminants using clay adsorbent follows the pseudo-quadratic model.
- Isotherm analysis showed that the data obtained are most consistent with the Freundlich adsorption isotherm.

## REFERENCES

- [1] Mudder, T. I., Botz, M., and Smith, A. (2001). "Chemistry and treatment of cyanidation wastes". Mining Journal Books, London.
- [2] Botz, M. M. (2001). "Overview of cyanide treatment methods". Mining Environmental Management, Mining Journal Ltd., London, UK, 28-30.
- [3] Fuller, W. H. (1984). "Cyanides in the environment with particular attention to the soil". Proceedings of the Conference on Cyanide and the Environment, 1: 19.
- [4] Augugliaro, V., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, L., and López-Muñoz, M. J. (1997). "Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions". Journal of Catalysis, 166(2): 272-283.
- [5] Aguado, J., Van Grieken, R., Lopez-Munoz, M. J., and Marugán, J. (2002). "Removal of cyanides in wastewater by supported TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts". Catalysis Today, 75(1-4): 95-102.
- [6] Saterlay, A. J., Hong, Q., Compton, R. G., and Clarkson, J. (2000). "Ultrasonically enhanced leaching: removal and destruction of cyanide and other ions from used carbon cathodes". Ultrasonics Sonochemistry, 7(1): 1-6.
- [7] Alicilar, A., Komurcu, M., Ar, I., and Murathan, A. (2002). "Removal of cyanides from water by air oxidation in a cocurrent downflow fixed bed reactor". Chemical Engineering & Technology, 25(3): 283-286..
- [8] Mapstone, G. E., and Thorn, B. R. (1978). "Hypochlorite oxidation of cyanide and cyanate". Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 28(2): 135-143.
- [9] Alicilar, A., Kömürçü, M., and Gürü, M. (2002). "The removal of cyanides from water by catalytic air oxidation in a fixed bed reactor". Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 41(6): 525-529.
- [10] Adams, M. D. (1990). "The mechanism of adsorption of aurocyanide onto activated carbon, 1. Relation between the effects of oxygen and ionic strength". Hydrometallurgy, 25(2): 171-184.
- [11] Kheradpishe, Z., Movahedian Atar, H., and Salehi Najafabadi, M. (2012). "The comparison of cyanide removal efficiency from industrial wastewater with chemical and electrochemical sequestration process". Ofogh Danesh Journal of Gonabad Medical University, 18(2): 71-77.