

جذب سطحی یون سیانید با نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت

اعظم السادات قرقچیان، حسین محمدی منش*

دانشکده شیمی، مجتمع علوم، دانشگاه یزد، یزد، ایران

سید رضا فانی

بخش تحقیقات گیاه پزشکی، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان یزد، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، یزد، ایران

محسن حکیمی

دانشکده فیزیک، مجتمع علوم، دانشگاه یزد، یزد، ایران

چکیده: سیانید از جمله مواد سمی است که در پساب بسیاری از صنایع وجود دارد و راه‌های متفاوتی برای کاهش آن بررسی شده است، از جمله می‌توان به روش‌های اکسایش با ازن، تخریب با تابش پرتو فرابنفش، کلردار کردن قلیایی و تخریب با استفاده از پراکسید هیدروژن اشاره کرد. هر کدام از این روش‌ها دارای معایب و برتری‌های گوناگونی هستند اما از میان آن‌ها، جذب سطحی یک روش مؤثر و کارآمد محسوب می‌شود. از طرفی زئولیت‌ها که آلومینوسیلیکات بلورین و آبدار فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی هستند، توانایی جذب کاتیون‌ها و آنیون‌ها را دارد. در این پژوهش، جذب سطحی یون سیانید از محلول‌های آبی با استفاده از زئولیت و عامل‌های مؤثر بر آن مورد مطالعه قرار گرفته است. برای تهیه محلول سیانید بر اساس روش استاندارد از نمک سدیم سیانید و برای تنظیم pH از محلول‌های ۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید استفاده شد. در این پژوهش، به بررسی عامل‌های اثر pH اولیه محلول، اثر غلظت اولیه محلول، اثر مقدار جاذب، اثر زمان تماس و اثر دما بر جذب سطحی یون‌های سیانید با نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت پرداخته شد و پس از بررسی‌های انجام شده مقدارهای بهینه و مناسب هر یک از پارامترهای مؤثر (pH=۶، غلظت اولیه محلول یون سیانید ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب یک گرم بر لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دما ۲۲ درجه سلسیوس) که بیش‌ترین مقدار جذب یون سیانید را دارا می‌باشد به دست آمد. تحت این شرایط بهینه، بیش‌ترین درصد جذب آنیون سیانید بر روی نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت ۸۵ درصد به دست آمد. همچنین به بررسی رابطه بین داده‌های تجربی و معادله هم‌دماهای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین پرداخته شد. مقدار R^2 برای هم‌دماهای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین به ترتیب ۰/۸۳۳۷، ۰/۹۸۳۷ و ۰/۹۹ به دست آمد که نشان می‌دهد بین داده‌های تجربی و هم‌دماهای تمکین تطابق بیش‌تری نسبت به دو هم‌دماهای دیگر وجود دارد.

واژگان کلیدی: جذب سطحی، آنیون سانیید، نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت، هم‌دما

KEYWORDS: Adsorption Isotherms, Cyanide Anion, Surface Adsorption, Nano-Adsorbent zeolite clinoptilolite.

مقدمه

امروزه یکی از چالش‌های اصلی کشور و به ویژه استان یزد مسئله آب است. واقع شدن ایران در ناحیه خشک و نیمه‌خشک و به دنبال آن معضل کم‌آبی و بروز خشکسالی‌های متوالی و افت آب‌های سطحی و زیرزمینی سبب شده تا استفاده مجدد از پساب تصفیه شده به طور جدی مطرح باشد. با توجه به این که ۹۹٪ وزن پساب‌ها را آب تشکیل می‌دهد، بازیافت آب از پساب، کاهش آلودگی، پاکسازی آب از آلاینده‌های بیماری‌زا و استفاده مجدد در کشاورزی و صنعت می‌تواند تا حد ممکن بحران کمبود آب را مرتفع نماید. استان یزد با دارا بودن شهرک‌های صنعتی متعدد در بازه خود و به دنبال آن حجم پساب‌های تولیدی به علت این شهرک‌ها به شدت با مشکل کم‌آبی روبه‌رو است. بنابراین لزوم تصفیه مناسب پساب‌ها و مدیریت کارآمد پساب‌های تولیدی شهرک‌های صنعتی این استان به طور جدی می‌بایست مطرح و مورد پیگیری باشد. پس به دلیل کمبود آب و همچنین خطرهای وجود آلاینده‌های آب برای انسان و سایر موجودهای زنده بشر همواره به دنبال حذف آلاینده‌ها از جمله آنیون‌های مضر آب بوده و به روش‌های گوناگونی این کار را انجام می‌دهد. روش‌های متعددی برای حذف آنیون‌های مضر آب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. اغلب روش جذب سطحی به دلیل مقرون به صرفه بودن و بازده بالا و سادگی این روش نسبت به سایر روش‌ها مورد توجه قرار گرفته است. جذب سطحی بستگی به عامل‌هایی مانند pH، غلظت آلاینده‌ها، زمان تماس فاز جاذب با آلاینده‌ها، اندازه ذره‌های آلاینده و ذره‌های فاز جاذب، دما و ماهیت آلاینده و ماده جاذب دارد [۲]. مهم‌ترین مکانیسم حذف فلزهای سنگین توسط زئولیت، تبادل یونی و در درجه بعدی رسوب فازهای نامحلول است. چندین فاکتور مؤثر بر تبادل یونی توسط زئولیت‌ها شامل غلظت و ماهیت کاتیون‌ها، pH و ساختار بلور زئولیت‌ها هستند [۳]. با توجه به وجود منابع عظیم زئولیت در ایران و بهره‌برداری از این منابع در مناطقی از قبیل سمنان، این منابع می‌توانند به طور گسترده‌ای در حذف آلاینده‌ها زیست محیطی مورد استفاده قرار گیرند. این ترکیب‌ها دارای ساختار چهار وجهی (چهار اتم اکسیژن حول یک اتم سیلیسیم) هستند که در آن حفره‌ها و کانال‌هایی با اندازه‌های ۱۰-۳ آنگستروم وجود دارد. در داخل این حفره‌ها به میزان ۱۰-۲۰ درصد آب وجود دارد. وجود این ساختمان در زئولیت به آن‌ها اجازه می‌دهد تبادل کاتیونی را با ظرفیت بین ۱۶/۷۳-۲/۴ meq/g

داشته باشند. اندازه‌های حفره‌ها و کانال‌های هر زئولیت از مشخصه‌های آن می‌باشد که باعث ایجاد پدیده جذب گزینشی یعنی جذب یک یون یا مولکول خاص در حضور گونه‌های دیگر می‌شود [۴]. یون سیانید، ترکیبی از عناصر کربن-نیتروژن است که از ترکیب سمی تهدیدکننده‌ی منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی محسوب می‌شود [۵]. این ترکیب معمولاً با شکل‌های متفاوتی مانند نمک، یون، کمپلکس فلزها و به صورت سیانید مولکولی در محیط‌های آبی توسط صنایع گوناگون به صورت طبیعی آزاد می‌شود [۶]. حضور سیانید و ترکیب آن در محیط‌زیست، مخصوصاً منابع آبی، به یک نگرانی بزرگ تبدیل شده است. زیرا از سویی دارای اثرهای سو بر زیست بوم آبی می‌باشد و از سوی دیگر برای انسان سمی بوده و باعث بروز عوارضی مانند تهوع، استفراغ، افزایش تپش قلب، ورم ریه، عدم هوشیاری و مرگ می‌شود [۷]. طبق قوانین وضع شده در اتحادیه اروپا، بیش‌ترین غلظت مجاز سالیانه‌ی سیانید در منابع آبی کم‌تر از ۴۰ میکروگرم بر لیتر است [۸]. سازمان جهانی بهداشت، بیش‌ترین غلظت مجاز سیانید در آب آشامیدنی را ۰/۷ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است [۹، ۱۰]. امروزه فرایندهای گوناگون فیزیکی، شیمیایی و زیستی برای حذف سیانید از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند که هر کدام از روش‌ها، دارای برتری‌ها و معایب خاص خود هستند [۱۱، ۱۲]. در دهه‌های اخیر تلاش‌هایی برای تولید و به کار بردن مواد ارزان قیمت برای حذف آلودگی به علت فلزهای سنگین‌تر از آب و پساب‌های صنعتی صورت گرفته است. از جمله مواد معدنی که کاربرد وسیعی برای حذف این آلودگی‌ها پیدا کرده‌اند، زئولیت‌ها هستند. این مواد دارای ساختار سه‌بعدی آلومینوسیلیکاتی هستند. به ازای هر چهار وجهی در شبکه زئولیت، یک بار منفی در شبکه ایجاد می‌شود. سیلیسیم به صورت کاتیون و آلومینیم به صورت کاتیون است. بارهای منفی به دست آمده به وسیله کاتیون‌های متحرک موجود در شبکه خنثی می‌شوند. شبکه دارای کانال‌ها و یا حفره‌های متصل به هم است که به وسیله‌ی آب و کاتیون‌ها اشغال می‌شوند. کاتیون‌های شبکه متحرک هستند و این تحرک خاصیت تبادل کاتیونی را برای زئولیت فراهم می‌آورد [۱۳] زورپاس^۱ و همکاران دریافتند که تیمار لجن پساب با کلینوپتیلولیت، ویژگی‌های خاک را بهبود بخشیده و غلظت فلزهای سنگین آن نسبت به لجن پساب را کاهش می‌دهد. آن‌ها همچنین دریافتند که زئولیت می‌تواند فلزها را به میزان قابل توجهی جذب نماید. در پژوهشی که توسط کوراما^۲ و همکاران در ترکیه با

(۱) Zorpas

(۲) Kurama

فرایند جذب سطحی مانند pH اولیه محلول، مدت زمان تماس جاذب با محلول، غلظت اولیه منیزیم در محلول، مقدار جاذب و دما بر درصد جذب منیزیم بررسی شده است. همچنین ویژگی‌های سطح و گروه‌های عاملی موجود در جاذب به ترتیب توسط آنالیزهای SEM و FT-IR مورد بررسی قرار گرفتند. در مطالعه اثر pH، بالاترین درصد جذب منیزیم برای زئولیت در pH=7 اتفاق افتاد در بررسی اثر غلظت اولیه منیزیم در بازه ۲۵۰-۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، نتیجه‌ها نشان داد با افزایش غلظت، درصد جذب کاهش یافته و با افزایش مقدار زئولیت از ۰/۵ تا ۲/۵ گرم، درصد جذب افزایش پیدا کرد. با بررسی اثر دما مشاهده شد با افزایش دما، درصد جذب نیز افزایش یافته است. در بررسی مدل‌های سینتیک فرایند جذب (شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای)، مشاهده شد که مدل شبه مرتبه دوم بیش‌ترین تطابق را با داده‌های تجربی دارد. همچنین در بررسی اثر غلظت اولیه منیزیم در محلول و برازش داده‌های تجربی با هم‌دماهای لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دوینین-رادوشکویچ و با توجه به مقادیر R^2 به دست آمده، هم‌دمای لانگمویر بیش‌ترین تطابق را داشته است و بیش‌ترین ظرفیت جذب لانگمویر ۴/۷۷ میلی‌گرم بر گرم در دمای ۴۵ درجه سلسیوس است [۱۹].

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

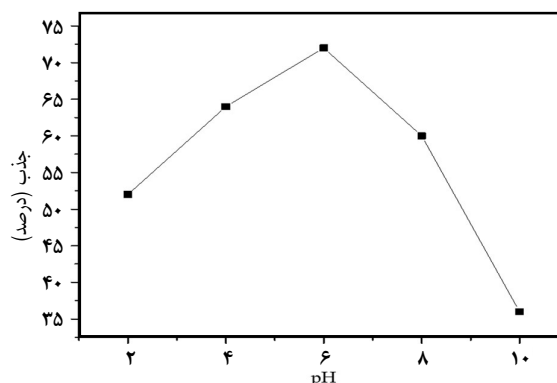
در مطالعه حاضر، از نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت فرآورده شرکت افرازند سمنان برای حذف آنیون سیانید از محلول‌های آبی استفاده شد. به منظور تعیین شرایط بهینه فرایند مورد نظر، اثر pH محلول، غلظت اولیه سیانید، مقدار جاذب، مدت زمان تماس و دما مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه محلول سیانید بر اساس کتاب روش استاندارد از نمک سدیم سیانید و آب مقطر استفاده شد. برای تنظیم pH از محلول‌های هیدروکلریدریک اسید و سدیم‌هیدروکسید یک‌دهم مولار استفاده شد و pH محلول‌ها توسط دستگاه pH متر اندازه‌گیری شد. همچنین، برای اندازه‌گیری غلظت باقی‌مانده سیانید از روش تیتراسیون مطابق روش CN-D4500 بر اساس روش کتاب [۲۰]. این روش، یک روش تیتراسیون با محلول $(AgNO_3)$ در حضور معرف پارا-دی‌متیل‌آمینو بنزال رودانین است. سیانید موجود در محلول پس از تیتراژ کردن با نقره نیترات به صورت کمپلکس $[Ag(CN)_2]$ در می‌آید و به محض این‌که تمام سیانید کمپلکس شد، افزایش مقدار کمی یون نقره در حضور معرف رودانین

استفاده از رزین آنیونی برای حذف ترکیب‌های سیانید انجام گرفت، آن‌ها موفق شدند در pH=7/2 غلظت سیانید را از ۵۳۰ میلی‌گرم در لیتر به ۵ میلی‌گرم در لیتر کاهش دهند [۱۶]. کلویکا و آدریانو در سال ۱۹۹۷ میلادی در مطالعه گلخانه‌ای اثر زئولیت بر تثبیت و کاهش جذب فلزهای سنگین به‌وسیله فراورده‌های زراعی (گندم و جو) را بررسی و گزارش نمودند که غلظت ۱۵ گرم بر کیلوگرم زئولیت، جذب سرب و کادمیوم توسط گیاهان زراعی را به‌طور چشم‌گیری کاهش می‌دهد [۱۴]. سیانید با وجود سمی و خطرناک بودن یکی از مواد اصلی مورد استفاده در صنایعی مانند آبکاری، کارخانه‌های تولید فیبر، تولید پلاستیک، چسب، مواد رنگی و شیمیایی آلی، داروسازی، عکاسی، وسایل آرایشی، سختی فلزها و فولاد، فرایندهای فتوگرافی، تهیه نیتریل‌ها، کوره‌های کک‌سوز و... می‌باشد. اما یکی از اصلی‌ترین و مهم‌ترین مصرف‌های آن در صنعت معدن کاری و به منظور بازیابی فلزهای گران‌بهایی مانند طلا و نقره است [۱۷]. سمعی بیرق و همکاران در مطالعه‌ای به بررسی فرایند حذف سیانید از آب سد باطله کارخانه فرآوری طلای آفدره - تکاب با استفاده از کانی تالک پرداخته‌اند و به بررسی تأثیر پارامترهایی چون مقدار و اندازه جاذب، زمان جذب، pH و دمای محلول در جذب سیانید پرداخته‌اند. در این پژوهش دو نوع تالک در دانه‌بندی‌های ۱۰۰-۴۵ میکرون (سفید)، ۳۰۰-۱۰۰ و ۵۰۰-۳۰۰ میکرون (صنتی) مورد استفاده قرار گرفت. میزان بهینه تالک برای جذب سیانید در اندازه (۱۰۰-۴۵)، ۳۰۰-۱۰۰ و ۳۰۰-۳۰۰ میکرون به ترتیب ۲۸، ۳۶ گرم در لیتر برآورد شد. pH بهینه برای هر سه اندازه حدود ۹ تا ۹/۵ بود. زمان بهینه برای اندازه‌های (۱۰۰-۴۵)، ۳۰۰-۱۰۰ و ۵۰۰-۳۰۰ میکرون به ترتیب برابر در ۵۰، ۳۰ و ۴۰ دقیقه به دست آمد. سینتیک جذب در اندازه‌های (۱۰۰-۴۵) و ۳۰۰-۵۰۰ میکرون از معادله درجه اول لاجرجن و برای اندازه‌های ۳۰۰-۱۰۰ میکرون به طور کامل از مدل درجه دوم پیروی می‌کند. آغشته کردن تالک با محلول آلومینیم کلرید باعث افزایش سطح مثبت آن شده و بازده جذب سیانید را نیز افزایش می‌دهد. بیشینه جذب در هر سه اندازه بیش‌تر از مدل فروندلیچ پیروی می‌کند هر چند که میزان ضریب تبیین برای مدل لانگ‌مایر نیز برای اندازه‌های درشت زیاد است. درصد جذب سیانید در اندازه‌های (۱۰۰-۴۵) میکرون نسبت به اندازه‌های ۳۰۰-۵۰۰ میکرون بیش‌تر و نسبت به اندازه‌های ۳۰۰-۱۰۰ میکرون کم‌تر است [۱۸].

در پژوهش مرجانی و عبدالی، به بررسی جذب منیزیم در سامانه ناپیوسته توسط زئولیت، پرداخته شده است و اثر عامل‌های مؤثر بر

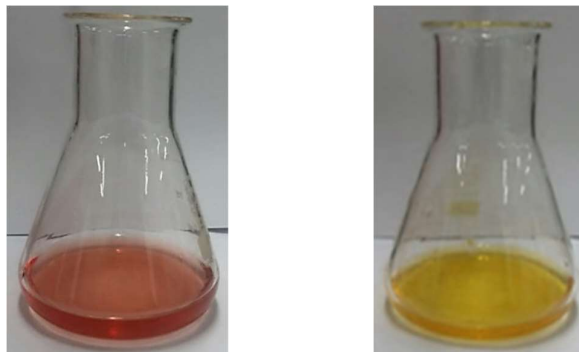
جدول ۱ - اثر pH اولیه محلول بر درصد جذب یون سیانید (شرایط ثابت: غلظت اولیه محلول یون سیانید ۵۰ میلی گرم در لیتر، مقدار جاذب یک گرم بر لیتر، زمان تماس ۴۰ دقیقه و دما ۲۲ درجه سلسیوس)

pH	درصد جذب یون سیانید
۲	۵۲
۴	۶۴
۶	۷۲
۸	۶۰
۱۰	۳۶



شکل ۲ - نمودار اثر pH اولیه محلول بر درصد جذب یون سیانید (شرایط ثابت: غلظت اولیه محلول یون سیانید ۵۰ میلی گرم در لیتر، مقدار جاذب یک گرم بر لیتر، زمان تماس ۴۰ دقیقه و دما ۲۲ درجه سلسیوس)

محلول اضافه شد و روی دستگاه همزن برقی به مدت ۴۰ دقیقه قرار داده شد. سپس محلول‌ها با استفاده از کاغذ صافی، صاف شدند. برای اندازه‌گیری سیانید باقی‌مانده، محلول‌های زیر صافی با روش تیتراسیون آنالیز شدند. نتیجه‌های اثر pH اولیه محلول بر درصد جذب یون سیانید در شرایط مذکور در جدول ۱ و شکل ۲ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، جذب سیانید تحت تأثیر تغییرهای pH قرار داد. به طوری که بیش‌ترین میزان حذف سیانید در pH = ۶ اتفاق افتاده و در pH برابر ۱۰ کم‌ترین میزان حذف یون سیانید مشاهده شد. کاهش بازده حذف در pH های بالاتر از شش به دلیل این است که بار سطحی نانوجاذب مورد استفاده منفی بوده و باعث ایجاد دافعه بین آنیون‌های سیانید در محلول و سطح منفی جاذب می‌شود. همچنین یون سیانید در محیط اسیدی و در غلظت‌های کم یون سیانید به صورت HCN محلول در آب در می‌آید که جذب آن نسبت به یون سیانید روی جاذب کم‌تر است البته HCN می‌تواند به صورت گاز از محلول خارج شود ولی خروج HCN به صورت گاز از محلول در زمان‌های طولانی (بیش از حداقل ۴ ساعت) طول می‌کشد.



شکل ۱ - رنگ محلول دارای سیانید در حضور معرف رودانین الف) پیش از شروع تیتراسیون ب) پس از انجام تیتراسیون

فوراً رنگ محلول را از زرد قناری به رنگ گل‌بهی تغییر می‌دهد. شکل ۱ رنگ محلول‌ها پیش و پس از تیتراسیون را نشان می‌دهد. در این پژوهش آزمایش‌ها با سه بار تکرار انجام شده و میانگین آن‌ها مورد استفاده قرار گرفت. برای سنجش جذب از دستگاه طیف‌سنج (Nanodro 2000, Thermo Fisher Scientific, USA) استفاده شد. میزان آنیون سیانید جذب‌شده از تفاوت بین غلظت اولیه و غلظت پس از تماس با جاذب محاسبه شد، همچنین درصد جذب با استفاده از معادله (۱) بر حسب میلی گرم بر لیتر به دست می‌آید:

$$\%Adsorption = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

که C_i و C_f به ترتیب غلظت اولیه و نهایی آنیون سیانید پس از انجام آزمایش در محلول است. q_e یون‌های جذب‌شده بر حسب میلی گرم به ازای یک گرم جاذب با استفاده از معادله (۲) محاسبه می‌شود:

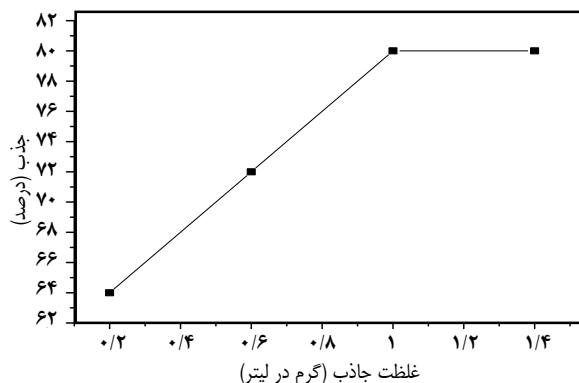
$$q_e = \frac{V}{m}(C_i - C_f) \quad (2)$$

که C_i غلظت اولیه و C_f غلظت تعادلی محلول یون سیانید بر حسب میلی گرم بر لیتر، V حجم محلول نمونه بر حسب لیتر و m جرم نمونه جاذب بر حسب گرم می‌باشند.

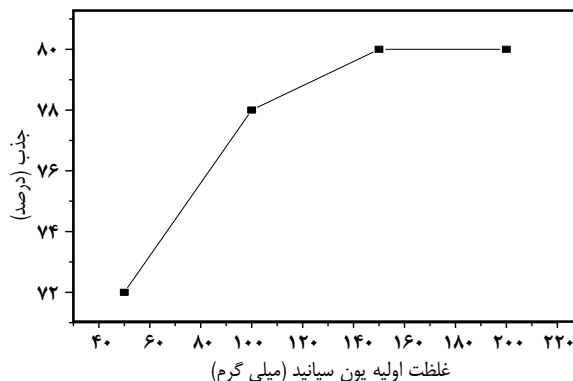
نتیجه‌ها و بحث

اثر pH بر میزان درصد جذب سیانید با نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت

یکی از پارامترهای مهم در فرایند جذب سطحی، pH اولیه محلول است. برای تعیین اثر pH محلول سیانید با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر با pH های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ تهیه کردیم. برای تنظیم pH از محلول اسید کلریک در مولاریته‌های متفاوت استفاده شده است. سپس مقدار یک گرم بر لیتر زئولیت کلینوپتیلولیت به هر



شکل ۴ - نمودار اثر مقدار نانوجاذب بر درصد جذب یون سیانید (شرایط ثابت: $\text{pH}=6$ ، غلظت اولیه محلول یون سیانید ۱۵۰ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۴۰ دقیقه و دما ۲۲ درجه سلسیوس)



شکل ۳ - نمودار اثر غلظت اولیه یون سیانید بر درصد جذب یون سیانید (شرایط ثابت: $\text{pH}=6$ ، مقدار جاذب یک گرم بر لیتر، زمان تماس ۴۰ دقیقه و دما ۲۲ درجه سلسیوس)

یک گرم بر لیتر تقریباً ثابت می ماند. ثابت ماندن درصد جذب پس از مقدار ۱ گرم بر لیتر نانوجاذب نشان می دهد که در این غلظت از جاذب، جذب یون سیانید به تقریب کامل شده و مقدار ناچیزی از جذب شونده در محلول باقی می ماند، بنابراین با افزایش مقدار جاذب، درصد جذب تغییر چشمگیری نمی کند. همچنین ممکن است به خاطر مزاحمت برخی از مکان های جذب برای یکدیگر باشد. بنابراین مقدار بهینه غلظت جاذب زئولیت کلینوپتیلولیت برای جذب سیانید حدود یک گرم بر لیتر پیشنهاد می شود.

اثر زمان تماس بر میزان درصد جذب یون سیانید با نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت

برای بررسی این پارامتر از زمان های ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه استفاده شد. در این آزمایش غلظت اولیه یون های سیانید ۱۵۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر با ۶، مقدار جاذب یک گرم بر لیتر و دما ۲۲ درجه سلسیوس در نظر گرفته شده است. نتیجه های اثر زمان تماس بر درصد جذب یون های سیانید در شکل ۵ نمایش داده شده است. با افزایش بیش تر زمان تماس، مقدار جذب اندکی کاهش می یابد که می تواند به علت واجذب یون های سیانید از سطح جاذب باشد. با توجه به نتیجه های نمایش داده شده در شکل زیر مدت زمان تماس بهینه برای جذب سیانید توسط زئولیت کلینوپتیلولیت حدود ۶۰ دقیقه پیشنهاد می شود.

اثر دما بر میزان درصد جذب یون سیانید با نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت

برای بررسی اثر دما بر درصد جذب سیانید دماهای ۲۲، ۳۲، ۴۲

اثر غلظت اولیه بر درصد جذب سیانید با نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت

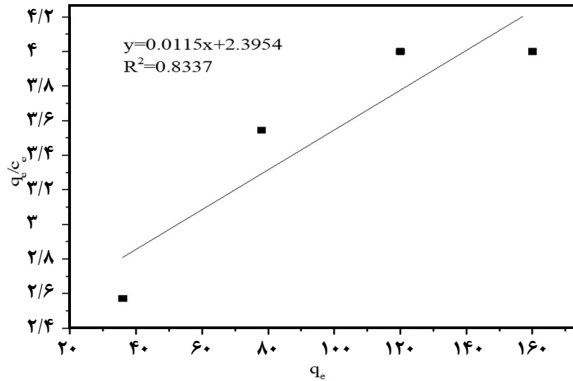
برای بررسی اثر غلظت اولیه یون سیانید، محلول هایی با غلظت های اولیه ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر از یون های سیانید تهیه شدند. pH محلول های یون سیانید ۶، مقدار جاذب یک گرم بر لیتر و دما ۲۲ درجه سلسیوس در نظر گرفته شد. داده های درصد جذب بر حسب غلظت اولیه یون های سیانید در شرایط فوق در شکل ۳ آورده شده است. چنانچه مشاهده می شود درصد جذب تا غلظت ۱۵۰ میلی گرم در لیتر افزایش و از غلظت حدود ۱۵۰ میلی گرم در لیتر به بالا تقریباً ثابت شده است. علت این امر شاید این است که با افزایش مواد جذب شونده روی جاذب، به سرعت مکان های جذب روی جاذب اشباع شده و بازده حذف ماده ی جذب شونده ثابت می ماند. بنابراین غلظت اولیه بهینه سیانید برای جذب توسط زئولیت کلینوپتیلولیت حدود ۱۵۰ میلی گرم در لیتر پیشنهاد می شود.

اثر مقدار جاذب بر میزان درصد جذب یون سیانید با نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت

برای تهیه مقدار بهینه جاذب مقدار ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷ گرم زئولیت کلینوپتیلولیت را به ۵۰ میلی لیتر محلول سیانید با غلظت ۱۵۰ میلی گرم در لیتر که pH آن با مقدار بهینه ۶ تنظیم شده بود اضافه شد و محلول به مدت ۴۰ دقیقه در دمای ۲۲ درجه سلسیوس روی همزن برقی قرار داده شد. نتیجه های اثر مقدار نانوجاذب بر میزان درصد جذب یون سیانید با شرایط مذکور در شکل ۴ آورده شده است. چنانچه مشاهده می شود درصد جذب یون سیانید با افزایش غلظت جاذب تا یک گرم بر لیتر افزایش و بالاتر از حدود

جدول ۲ - نتیجه‌های جذب سطحی یون سیانید روی نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت برای برآزش با هم‌دمای لانگمویر (شرایط ثابت: pH=۶، مقدار جاذب یک گرم بر لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دما ۲۲ درجه سلسیوس)

C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e	q_e/C_e
۵۰	۱۴	۳۶	۲/۵۷۱
۱۰۰	۲۲	۷۸	۳/۵۴۵
۱۵۰	۳۰	۱۲۰	۴
۲۰۰	۴۰	۱۶۰	۴



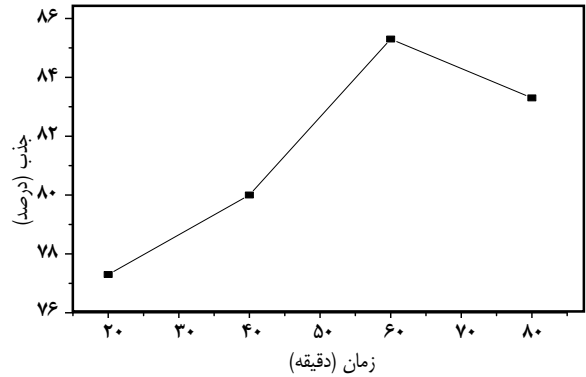
شکل ۷ - نمودار تجربی جذب سطحی یون سیانید با نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت برای برآزش با هم‌دمای لانگمویر (شرایط ثابت: pH=۶، مقدار جاذب یک گرم بر لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دما ۲۲ درجه سلسیوس)

هم‌دمای جذب سطحی لانگمویر

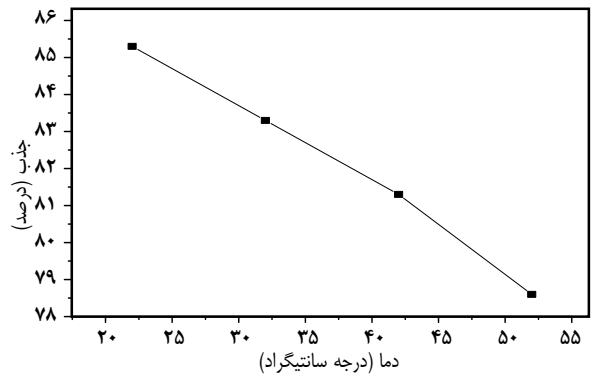
از هم‌دمای لانگمویر می‌توان برای به‌دست آوردن یک تقریب خام از مساحت سطح ویژه استفاده کرد. معادله خطی این مدل به شرح معادله (۳) می‌باشد:

$$\frac{q_e}{c_e} = q_m K_L - q_e K_L \quad (3)$$

که C_e غلظت تعادلی جذب شونده در محلول بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و q_e مقدار ماده جذب‌شده به ازای واحد جرم جاذب در تعادل بر حسب میلی‌گرم می‌باشد. q_m بیشینه ظرفیت جذب برای جاذب بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است. K_L بر حسب لیتر بر میلی‌گرم جاذب، نشان‌دهنده میل ترکیبی جاذب با جذب‌شونده است. آزمایش‌های هم‌دمای جذب لانگمویر برای جذب یون سیانید با استفاده از نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت تحت شرایط ثابت (pH=۶، مقدار جاذب یک گرم بر لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دما ۲۲ درجه سلسیوس) انجام گرفت [۲۱]. نتیجه‌های جذب سطحی یون سیانید با نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت در برآزش با هم‌دمای لانگمویر در جدول ۲ و همچنین نمودار تجربی جذب سطحی با هم‌دمای لانگمویر در شکل ۷ آورده شده است.



شکل ۵ - نمودار اثر زمان تماس بر درصد جذب یون سیانید (شرایط ثابت: pH=۶، غلظت اولیه محلول یون سیانید ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب یک گرم بر لیتر، و دما ۲۲ درجه سلسیوس)



شکل ۶ - نمودار اثر دما بر درصد جذب یون سیانید (شرایط ثابت: pH=۶، غلظت اولیه محلول یون سیانید ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب یک گرم بر لیتر و زمان تماس ۶۰ دقیقه)

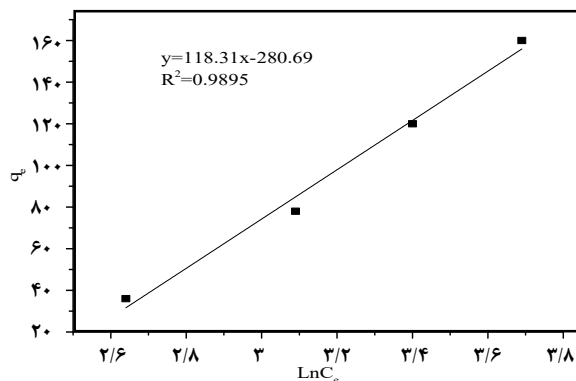
و ۵۲ درجه سلسیوس مورد استفاده قرار گرفت. در این آزمایش غلظت اولیه محلول یون سیانید ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH محلول برابر ۶، مقدار جاذب یک گرم بر لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. همان‌گونه در شکل ۶ مشاهده می‌کنید با افزایش دما، درصد جذب سیانید رو به کاهش می‌باشد. زیرا فرایند جذب سطحی یون‌های سیانید روی نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت مانند اغلب فرایندهای جذب سطحی گرمازا است.

تعیین هم‌دمای جذب سطحی

در این مطالعه، پس از به‌دست آوردن پارامترهای بهینه برای جذب سطحی یون سیانید با نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت، هم‌دمای جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بررسی شدند.

جدول ۴ - نتیجه‌های جذب سطحی یون سیانید روی نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت برای برآزش با هم‌دمای تمکین (شرایط ثابت: $\text{pH}=6$ ، مقدار جاذب یک گرم بر لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دما ۲۲ درجه سلسیوس)

$C_i(\text{mg/L})$	$C_e(\text{mg/L})$	$\text{Ln } C_e$	q_e
۵۰	۱۴	۲/۶۴	۳۶
۱۰۰	۲۲	۳/۰۹	۷۸
۱۵۰	۳۰	۳/۴۰	۱۲۰
۲۰۰	۴۰	۳/۶۹	۱۶۰



شکل ۹ - نمودار تجربی جذب سطحی یون سیانید روی نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت در برآزش با هم‌دمای تمکین (شرایط ثابت: $\text{pH}=6$ ، مقدار جاذب یک گرم بر لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دما ۲۲ درجه سلسیوس)

جذب سطحی فروندلیچ در شکل ۸ نمایش داده شده است. با توجه به مقدار $R^2 = 0.9837$ می‌توان نتیجه گرفت داده‌های تجربی تطابق خوبی با هم‌دمای فروندلیچ دارند. از روی شیب و عرض از مبدا خط برآزش شده با هم‌دمای فروندلیچ به ترتیب مقدار $0.67/n$ برای n و مقدار $0.88/K_F$ برای K_F به دست آمد که با توجه به این که مقدار $1/n$ از عدد یک بزرگ‌تر است پس جذب سطحی سیانید روی زئولیت کلینوپتیلولیت مطلوب است.

هم‌دمای جذب سطحی تمکین

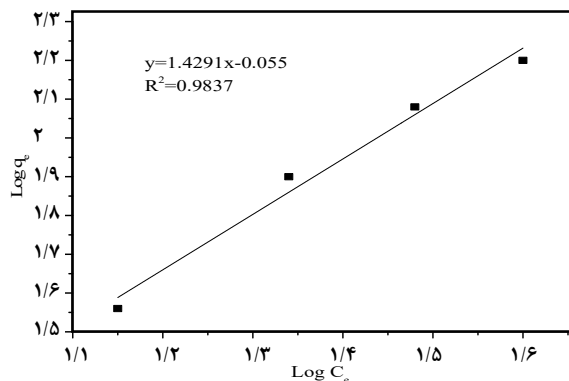
هم‌دمای جذب سطحی تمکین برای آزمایش‌های جذب شیمیایی که از یک تک لایه تشکیل می‌شود مناسب است و معادله خطی این هم‌دما به صورت زیر می‌باشد:

$$q_e = B_1 \ln C_e + B_2 \ln K_T \quad (5)$$

که $C_e(\text{mg/L})$ غلظت تعادلی جذب‌شونده در محلول و $q_e(\text{mg/g})$ مقدار ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در حالت تعادل، K_T ثابت هم‌دمای تمکین با یکای L/g می‌باشند. نمودار q_e در برابر $\text{Ln } C_e$ یک خط راست با شیب B_1 و عرض از مبدا $B_2 \ln K_T$ خواهد داد [۲۰].

جدول ۳ - نتیجه‌های جذب سطحی یون سیانید روی نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت برای برآزش با هم‌دمای فروندلیچ (شرایط ثابت: $\text{pH}=6$ ، مقدار جاذب یک گرم بر لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دما ۲۲ درجه سلسیوس)

$C_i(\text{mg/L})$	$C_e(\text{mg/L})$	q_e	$\log C_e$	$\log q_e$
۵۰	۱۴	۳۶	۱/۱۵	۱/۵۶
۱۰۰	۲۲	۷۸	۱/۳۴	۱/۹۰
۱۵۰	۳۰	۱۲۰	۱/۴۸	۲/۰۸
۲۰۰	۴۰	۱۶۰	۱/۶۰	۲/۲۰



شکل ۸ - نمودار تجربی جذب سطحی یون سیانید روی نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت در برآزش با هم‌دمای فروندلیچ (شرایط ثابت: $\text{pH}=6$ ، مقدار جاذب یک گرم بر لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دما ۲۲ درجه سلسیوس)

همان‌گونه که در شکل ۷ مشاهده می‌کنید مقدار $R^2 = 0.9837$ به دست آمد که نشان می‌دهد تطابق خوبی بین داده‌های تجربی و معادله لانگمویر وجود ندارد.

هم‌دمای جذب سطحی فروندلیچ

برای بیان جذب چند لایه‌ای در سطوح ناهمگن از هم‌دمای فروندلیچ استفاده می‌شود. معادله (۴) شکل خطی این هم‌دما نمایش می‌دهد.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

که C_e غلظت تعادلی جذب‌شونده در محلول بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، q_e مقدار ماده جذب‌شونده به ازای واحد جرم جاذب در حالت تعادل می‌باشند. برای تعیین ثابت‌های n و K_F با استفاده از این هم‌دما، از رسم نمودار $\log q_e$ در برابر $\log C_e$ خطی با شیب $1/n$ و عرض از مبدا $\log K_F$ به دست می‌آید.

نتیجه‌های جذب سطحی یون سیانید با نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت برای بررسی برآزش با هم‌دمای جذب سطحی فروندلیچ در جدول ۳ گزارش شده است. که با استفاده از داده‌های این جدول، نمودار $\log q_e$ بر حسب $\log C_e$ و برآزش آن با هم‌دمای

جدول ۵ - مقایسه جاذب‌های گوناگون برای حذف سیانید از محلول‌های آبی از نظر درصد جذب سطحی

مرجع	شرایط جذب	میزان جذب	جاذب
[۲۳]	میزان بیش‌ترین حذف سیانید در pH برابر ۱۱ زمان ماند ۱۲۰ دقیقه و غلظت سیانید ۲/۵ mg/L و جاذب ۱ g/L.	>۹۷٪	نانوذره‌ها آهن
[۲۴]	بیش‌ترین میزان حذف سیانید در غلظت ۱۰ mg/L از یون سیانید، میزان ۰/۸ g/L از جاذب، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و pH برابر ۴ مشاهده شد.	>۹۲٪	نانوذره‌ها هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی
[۲۵]	در pH برابر ۷/۳ و دمای ۱۰ درجه سلسیوس	٪۸۸	آلومینا Al ₂ O ₃
[۲۶]	در pH برابر ۱۱، زمان ۳۵ دقیقه در حضور ۳۴ g/L کربن فعال، دمای ۳۰ درجه سلسیوس	٪۸۰	کربن فعال
[۲۷]	در pH برابر ۱۱، زمان ۴ ساعت در حضور ۱ g/L جاذب.	٪۷۸	کاتالیست TiO ₂

اثر دما بر جذب سطحی یون‌های سیانید با نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت مورد ارزیابی قرار گرفت. مقدارهای بهینه (pH=۶، غلظت اولیه محلول یون سیانید ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب یک گرم بر لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و دمای ۲۲ درجه سلسیوس) به‌دست آمد. همچنین با بررسی برازش داده‌های تجربی توسط معادله‌های هم‌دما مقدارهای R² به ترتیب ۰/۸۳۳۷، ۰/۹۸۳۷ و ۰/۹۹ برای هم‌دماهای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین به‌دست آمد که نشان‌دهنده تطابق بیشتر بین داده‌های تجربی و هم‌دما تمکین نسبت به دو هم‌دما دیگر است. نتیجه‌ها نشان داده است که نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت جاذب مؤثری برای حذف یون سیانید از محلول‌های آبی می‌باشد.

قدردانی

از مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی یزد به خاطر در اختیار قرار دادن مواد و تجهیزات آزمایشگاهی مورد نیاز سپاس‌گزاری می‌شود.

داده‌های تجربی جذب سطحی یون سیانید با نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت برای برازش با هم‌دما جذب سطحی تمکین در جدول ۴ نمایش داده شده است. همچنین مطابق شکل ۹ مقدار $R^2 = 0/9837$ به‌دست آمد که نشان می‌دهد هم‌دما تمکین نسبت به دو هم‌دما لانگمویر و فروندلیچ از همبستگی بالاتری برخوردار است.

مقایسه درصدهای جذب جاذب‌های گوناگون برای حذف سیانید از محلول‌های آبی

همان‌گونه که پیش‌تر ذکر شد، تاکنون جاذب‌های متعددی برای حذف آنیون سیانید مورد استفاده قرار گرفته است که نتیجه‌های درصدهای جذب برای تعدادی از آن‌ها که عملکرد جاذب را بر اساس درصد جذب ارزیابی کرده‌اند، در جدول ۵ آورده شده است. بر اساس نتیجه‌های جدول ۵، جاذب استفاده شده در این کار پژوهشی (زئولیت کلینوپتیلولیت)، از جمله مناسب‌ترین جاذب‌ها برای جذب سطحی سیانید از محلول‌های آبی می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، به بررسی روش جذب سطحی یون‌های سیانید با نانوجاذب زئولیت کلینوپتیلولیت و عامل‌های مؤثر بر آن پرداخته شده است. در ابتدا اثر عامل‌های گوناگونی مانند اثر pH اولیه محلول، اثر غلظت اولیه محلول، اثر مقدار جاذب، اثر زمان تماس و

مراجع

- [1] Hasan S.H., Srivastava P., [Batch and Continuous Biosorption of Cu²⁺ by Immobilized Biomass of *Arthrobacter sp.*](#), *Journal of Environmental Management*, **90**: 3313-3321 (2009).
- [2] Malakootian M., Yousefi N., Fatehizadeh A., [Survey Efficiency of Electrocoagulation on Nitrate Removal from Aqueous Solution](#), *Journal of Environmental Science & Technology*, **8**: 107-114 (2011).

- [3] Muthukumaran K., Beulah S., [Removal of Chromium \(VI\) from Wastewater Using Chemically Activated Syzygium Jambolanum Nut Carbon by Batch Studies](#), *Journal of Procedia Environmental Sciences*, **4**: 266-280 (2011).
- [4] Mahvi A.H., Mohammadi M.J., Vosoughi M., Zahedi A., Hashemzadeh B., Asadi A., Pourfadakar S., [Sodium Dodecyl Sulfate Modified-zeolite as a Promising Adsorbent for the Removal of Natural Organic Matter from Aqueous Environments](#), *Journal of Health Scope*, **5**: 11-18 (2016).
- [5] Fu F., Wang Q., [Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review](#), *Journal of Environmental Management*, **92**: 407-418 (2011).
- [6] Moussavi G., Majidi F., Farzadkia M., [Influence of Operational Parameters on Elimination of Cyanide from Wastewater Using the Electrocoagulation Process](#), *Journal of Desalination*, **280**: 127-133 (2011).
- [7] Parga J.R., Vázquez V., Casillas H.M., Valenzuela J.L., [Cyanide Detoxification of Mining Wastewaters with TiO₂ Nanoparticles and its Recovery by Electrocoagulation](#), *Journal of Chemical Engineering & Technology*, **32**: 1901-1908 (2009).
- [8] Dash R.R., Gaur A, Balomajumder C., [Cyanide in Industrial Wastewaters and its Removal: A Review on Biotreatment](#), *Journal of Hazardous Materials*, **163**: 1-11 (2009).
- [9] Liu Y., Ai K., Cheng X., Huo L., Lu L., [Gold-nanocluster-based Fluorescent Sensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Cyanide in Water](#), *Journal of Advanced Functional Materials*, **20**: 951-956 (2010).
- [10] Sobsey M., Bartram S., [Water Quality and Health in the New Millennium: the Role of the World Health Organization Guidelines for Drinking-Water Quality](#), *Journal of In Forum of nutrition*, **56**: 396-405 (2003).
- [11] Han B, Shen Z, Wickramasinghe S.R., [Cyanide Removal from Industrial Wastewaters Using Gas Membranes](#), *Journal of membrane science*, **257**: 171-181 (2005).
- [12] Gupta N., Balomajumder C., Agarwal V.K., [Adsorption of Cyanide Ion on Pressmud Surface: A Modeling Approach](#). *Journal of Chemical Engineering*, **191**: 548-556 (2012).
- [13] Alver E., Metin, A. Ü., [Anionic Dye Removal from Aqueous Solutions Using Modified Zeolite: Adsorption Kinetics and Isotherm Studies](#), *Journal of Chemical Engineering*, **15**: 59-67 (2012).
- [14] Chlopecka, A. and Adriano, D. C., [Influence of Zeolite, Apatite and Fe-oxide on Cd and Pb Uptake by Crops](#), *Journal of Science the Total Environment*, **207**: 195-206 (1997).
- [15] Zorpas, A.A., Constantinides, T., Vlyssides, A.G., Haralambous, I., and Loizidou, M., [Heavy Metal Uptake by Natural Zeolite and Metals Partitioning in Sewage Sludge Compost](#), *Journal of Bioresource Technology*, **72**: 113-119 (2000).
- [16] Kurama H., Çatalsarik T., [Removal of Zinc Cyanide from a Leach Solution by an Anionic Ion-exchange Resin](#), *Journal of Desalination*, **129**: 1-6 (2000).
- [17] Adams M., Lloyd V., [Cyanide Recovery by Tailings Washing and Pond Stripping](#), *Journal of Minerals Engineering*, **21**: 501-508 (2008).

- [۱۸] سمیعی بیرق ع، خدادادی ا، عبدالهی م، مشکینی م، بررسی فرایند حذف سیانید از آب سد باطله کارخانه فرآوری طلای آقدره - تکاب با استفاده از کانی تالک، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۱: ۲۱ تا ۳۲ (۱۳۹۱).
- [۱۹] مرجانی ا، عبدالی ن، حذف یون‌های روی و مس با زئولیت‌ها: مطالعه شبیه‌سازی دینامیکی مولکولی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۹: ۱ تا ۷ (۱۳۹۹).
- [20] APHA AWWA, "WWF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", Washington. D.C, (2005).
- [21] Nascimento M., Soares P.S.M., Souza V.P., Adsorption of Heavy Metal Cations Using Coal Fly Ash Modified by Hydrothermal Method, *Journal of Fuel*, **88**: 1714-1719 (2009).
- [22] Rani R.D., Sasidhar P., Sorption of Cesium on Clay Colloids: Kinetic and Thermodynamic Studies, *Aquatic Geochemistry*, **18(4)**: 281-296 (2012).
- [۲۳] اله ابدی ا، رحمانی ثانی ا، ساقی م.ج، بهروزی خواه ج، صادقی ش، بهروزی خواه م.ر، بررسی حذف سیانید از زائدات خطرناک با استفاده از نانوذره‌های آهن، مجله علمی - پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، (۱) ۲۶: ۶۳ تا ۷۱ (۱۳۹۸).
- [۲۴] نوروزی ر، نوری سپهر م، ضرابی م، جذب سیانید از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذره‌های هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی سنتز شده به روش هیدروترومال: مطالعه سینتیک و ثابت‌های تعادل، سلامت و بهداشت، (۴) ۵: ۲۷۵-۲۸۸ (۱۳۹۳).
- [25] Naeem S., Zafar U., Adsorption Studies of Cyanide (CN)⁻ on Alumina, *Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry*, **10(1)**: 83-87 (2009).
- [۲۶] سمیعی ع، خدادادی ا، عبداللهی م، بررسی جذب سیانید بر روی کربن فعال از آب سد باطله کارخانه فراوری طلای آقدره تکاب، دهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، زاهدان (۱۳۸۴).
- [27] Barakat M.A., Chen Y.T., Huang C.P., Removal of Toxic Cyanide and Cu (II) Ions from Water by Illuminated TiO₂ Catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, **53(1)**: 13-20 (2004).