



Environment and Water Engineering

Homepage: www.jewe.ir



ISSN: 2476-3683

Research Paper

Efficiency Assessment of Cyanide Adsorption Using Zeolite Modified with Cationic Surfactant from Gold Mine Tailings

Mehdi Soleymani Gharegol^{1*}, Kazem Badv² and Behzad Nemati Akhgar³

¹PhD Scholar, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Urmia University, Urmia, Iran

²Professor, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Urmia University, Urmia, Iran

³Assist. Professor, Department of Mining Engineering, Faculty of Engineering, Urmia University, Urmia, Iran

Article information

Received: April 27, 2022

Revised: July 12, 2022

Accepted: July 12, 2022

Keywords:

Adsorption Isotherm

Clinoptilolite

Column Test

Pulp

*Corresponding author:

m.soleymani@urmia.ac.ir



Abstract

The aim of this study was to evaluate the surface modification efficiency of raw zeolite by hexadecyl trimethylammonium cationic surfactant for cyanide sorption. Properties such as mineralogy, morphology and elemental composition of sorbents were determined. Batch and column tests were performed to evaluate the sorption efficiency of raw and modified zeolite from solution and released from the cyanide polluted pulp. The presence of clinoptilolite mineral and surfactant surface coating due to modification using surfactant was confirmed by X-ray diffraction analysis and electron microscopy images. The results of isotherm experiment showed that modification of zeolite with surfactant increased the adsorption capacity of cyanide by zeolite 7 times compared to the raw sample and the maximum adsorption capacity of cyanide by modified zeolite was 3.97 mg/g. The ability of surfactant-modified zeolite to sorb more cyanide than raw zeolite was confirmed by the results of the column test on the cyanide released from the pulp. It was observed that with increasing time, the concentration of cyanide in the outlet solution increases, but this increase in the cyanide concentration in the outlet solution of the column containing the modified zeolite is less than the raw zeolite.

© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open-access article distributed under the CC BY (license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Introduction

Today, one of the important challenges caused by quick industry development is environmental pollution, especially water sources pollution by pollutants such as heavy elements including cyanide. Cyanide has a lot of applications in industry and its compounds are used extensively in different activities like extraction of metals,

especially gold, coal industry, and artificial fibers production.

The low price of the adsorbent, non-toxicity, abundance, and easy processing capability, along with the acceptable adsorption capacity of cyanide, are the most important indicators of the economic and environmental evaluation of the proposed adsorbents. Due to the amount of energy required for the production of activated



carbon, as well as the limited production of adsorbents of organic origin such as peels and fruit residues, they limit the use of these materials as cyanide adsorbents. Among the environmental applications of zeolite, we can mention its use as an adsorbent of organic and inorganic pollutants, and it is also used in industry as a catalyst. In recent years, zeolite has received much attention in scientific fields due to its accessible source, unique properties, and low cost. So far, more than 60 types of natural zeolites have been discovered.

Reviewing literature, it was found that in previous studies to evaluate cyanide leakage from pulp and its removal by natural zeolite adsorbent with hexadecyltrimethylammonium surfactant, it was considered a study gap. Meanwhile, due to the presence of zeolite in natural mines, using this material for environmental purposes, especially in less developed areas and neighboring gold mines, should be given more attention. Therefore, the main goal of this research was to modify the surface of natural zeolite with hexadecyltrimethylammonium surfactant, to investigate its characteristics such as mineralogy, surface morphology, the elemental composition of the adsorbent, to study the behavior of cyanide absorption by raw and modified zeolite using the isothermal test. Adsorption and investigation of the capability of these adsorbents in reducing the concentration of cyanide from the output of the column filled with a pulp containing cyanide of gold mine.

Material and Methods

Natural zeolite was obtained from Pozzolan Qizkorpi mine in the city of Shahin-Dej and to make the particle size uniform, it was passed through a 0.5 mm sieve. For correction of natural zeolite with surfactant, the amount of 0.729 g of surfactant hexadecyl terry methyl ammonium bromide was added to 4 g of raw zeolite and the obtained composition was messed up about 24 hours at the temperature of 21 °C and the speed of 100 rpm. Finally, prepared composition was heated to 24 hr at the temperature of 70 °C. To study zeolite mineralogy from X-Ray diffraction analysis (XRD) and to determine the constituent elements of natural zeolite X-ray fluorescence analysis (XRF) were used. To study the surface

morphology of adsorbents, a scanning electron microscope (SEM) was used.

To do isothermal absorption experiments ,25 ml of solutions 1, 2, 4, 6, 8, and 10 mg/l of cyanide stock solution (1000 mg /l sodium cyanide) was made, with background sodium nitrate 0.01 mole/l electrolyte and pH equal to 8 to 0.04 g from adsorbent prepared was added at pipes of 50 ml. Trial pipes were Shaked for 24 hr in environment temperature and after centrifuge the upper solution was separated by a strainer paper. At present research, column experiments with fixed bed were done by plastic columns with the height of 6 cm internal diameter of 1.7 cm (Fig. 1). To the end of the adsorbent columns, to prevent absorbent leakage with filled sand and natural zeolite and corrected one, under pulp was placed with different height. Tap water with a flow rate of 0.5 ml/mon was passed from column.

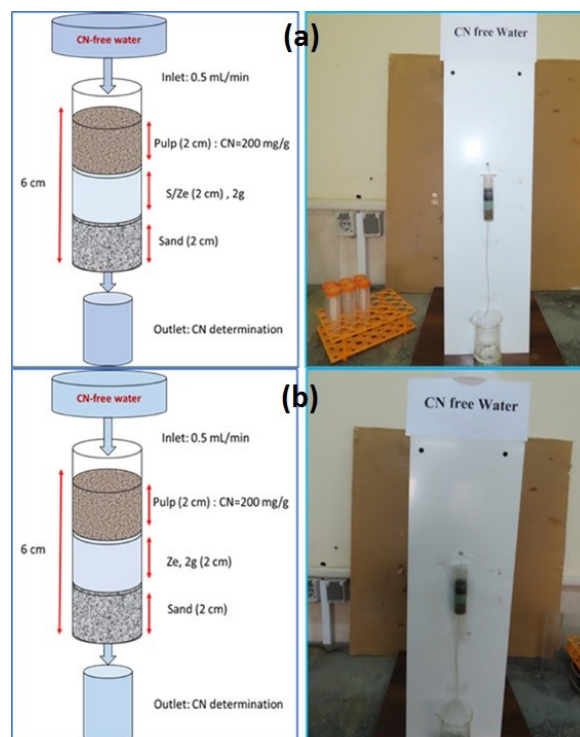


Fig. 1 Schematic and real sample of reduction of cyanide concentration from pulp leachate contaminated using: a) raw and b) modified zeolite

Results

Isotherm of adsorption is important for describing how to adsorbing pollutants by adsorbents. Use of theoretical or experimental models is necessary for analyzing and forecasting absorption data. The obtained data from the isotherm of cyanide adsorption were fitted to the Langmuir adsorption model and the parameters of the model along with the

coefficient of determination and standard error are shown in Table 1. Surface modification of zeolite with surfactant has increased cyanide adsorption capacity from solution (3.97 mg/g) seven times compared with raw zeolite (0.54 mg/g). The surface modification of activated

carbon with acid has shown the ability to remove 95% of cyanide in the solution, and this increase in absorption is attributed to the increase of active adsorption sites on the surface as a result of modification with acid.

Table 1 Parameters of Langmuir adsorption model

Absorbent	$Q_{\max}$ (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	SE
Raw Zeolite	0.540	0.180	0.920	0.054
Modified Zeolite	3.97	0.37	0.930	0.418

Adsorption column method, known as adsorption with fixed bed, is a normal adsorption method. The column test was designed according to Fig. 1 and the effect of the adsorbents on the removal efficiency of cyanide is plotted in Fig. 2.

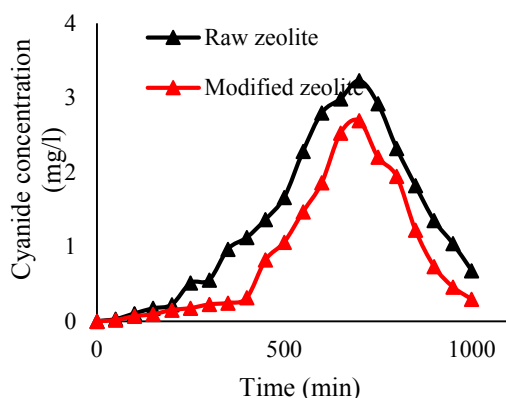


Fig. 2 Adsorption of cyanide using raw and modified zeolite adsorbents as a function of time

Comparison of results showed that with increase time, the concentration of cyanide decreased. At initial times, increase of output cyanide concentration continues with a gentle slope but by-passing time, it decreases according to adsorption capacity of cyanide according to saturation of adsorption places of adsorbent, concentration of cyanide increases in output water. After reaching the peak concentration of cyanide in the outlet water, its concentration at the outlet of the column decreases; it can be caused by the decrease in the content of cyanide in the pulp and the lack of release of more cyanide. Comparison two state of column containing natural zeolite and modified zeolite shows that at the same time, the concentration of cyanide in the outlet solution of the column

containing the modified zeolite is lower than that of the raw zeolite.

Conclusions

In this research, the effectiveness of modifying natural zeolite with cationic surfactant for cyanide absorption in discontinuous and columnar mode was investigated. Based on the results of experimental analysis, it can be concluded that:

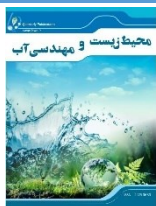
1. Modification of zeolite with surfactant increased the cyanide absorption capacity by zeolite seven times compared to the raw sample and the maximum cyanide absorption capacity by modified zeolite 3.97 mg/g was obtained.
2. The results of column tests showed that with increase in time, concentration of cyanide in output solution from column increased. However, concentration of cyanide in output solution column contain modified zeolite was fewer than zeolite raw.
3. The results of this study showed that the modification of natural zeolite with surfactant has a good ability to adsorb cyanide released from the pulp resulting from gold processing, which can be used as a cyanide adsorbing layer in the tailings dam bed.

Data Availability

The data can be sent on request by the corresponding author via m.soleymani@urmia.ac.ir email.

Conflicts of interest

The authors of this paper declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط زیست و مهندسی آب

Homepage: www.jewe.ir

مقاله پژوهشی

بررسی کارایی جذب سیانید به وسیله زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی از مواد باطله معدن طلا

مهدی سلیمانی قره گل^{۱*}، کاظم بدو^۲ و بهزاد نعمتی اخگر^۳

^۱ دانشجوی دکتری گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

^۲ استاد، گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

^۳ استادیار، گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده

تاریخ دریافت: [۱۴۰۱/۰۲/۰۷]

تاریخ بازنگری: [۱۴۰۱/۰۴/۲۱]

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۱/۰۴/۲۱]

واژه‌های کلیدی:

پالپ

ستون

کلینوپتیلولایت

همدمای جذب

*نویسنده مسئول:

m.soleymani@urmia.ac.ir



هدف از این پژوهش، ارزیابی کارایی اصلاح سطحی زئولیت خام با سورفکتانت کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم برای جذب سیانید بود. ویژگی‌هایی نظیر کانی‌شناسی و مورفولوژی سطحی و ترکیب عنصری جاذب‌ها تعیین شدند. آزمایش‌های پیمانه‌ای و ستونی برای بررسی کارایی جذب سیانید توسط زئولیت خام و اصلاح شده از محلول و آزاد شده از پالپ انجام شد. حضور کانی کلینوپتیلولایت و پوشش سطحی سورفکتانت بر روی آن در اثر اصلاح با سورفکتانت را آنالیز پراش پرتو X و تصاویر میکروسکوپ الکترونی تأیید کردند. نتایج حاصل از آزمایش هم‌دما نشان داد اصلاح زئولیت با سورفکتانت ظرفیت جذب سیانید توسط زئولیت را هفت برابر نسبت به نمونه خام افزایش داد. حداکثر ظرفیت جذب سیانید توسط زئولیت اصلاح شده $2/97 \text{ mg/g}$ به دست آمد. قابلیت زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت برای جذب بیشتر سیانید نسبت به زئولیت خام با نتایج حاصل از آزمایش‌های ستونی جذب سیانید آزاد شده از پالپ تأیید شد. مشاهده شد که با افزایش زمان، غلظت سیانید در محلول خروجی از ستون حاوی پالپ آلوده به سیانید و جاذب افزایش می‌یابد، ولی این افزایش غلظت سیانید در محلول خروجی ستون حاوی زئولیت اصلاح شده کمتر از زئولیت خام است.

۱- مقدمه

زغال سنگ و تولید الیاف مصنوعی استفاده می‌شود. سیانید سمیت بالایی برای جانداران دارد. مهم‌ترین اثر سمی سیانید مهار سیتوکروم اکسیداز است که موجب اختلال در تنفس می‌شود (Isom and Way 1984). مقدار دوز کشنده سیانید برای یک انسان بالغ $1/5 \text{ mg}$ به ازای هر Kg وزن بدن است

امروزه یکی از چالش‌های مهم ناشی از توسعه سریع صنعت و اقتصاد، آلودگی محیط زیست به‌ویژه منابع آب به آلاینده‌هایی نظیر عناصر سنگین و سیانید است. سیانید در صنعت کاربرد زیادی دارد و ترکیبات آن به‌طور گسترده در فعالیت‌های مختلف از جمله استخراج فلزات به‌ویژه طلا، صنعت



معدنی اشاره کرد و همچنین در صنعت به‌عنوان کاتالیزور کاربرد دارد (Soleymani Gharegol et al. 2022). زئولیت در سال‌های اخیر به دلیل داشتن منبع قابل‌دسترس، خاصیت خاص و هزینه کم، در عرصه‌های علمی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تاکنون بیش از ۶۰ نوع زئولیت طبیعی کشف شده است (Shi et al. 2018). کلینوپتیلولایت یکی از گونه‌های اصلی گروه کانی‌های زئولیت است که معادن طبیعی آن در ایران شناسایی شده‌اند (Ashrafizadeh et al. 2008).

ثبات ساختمان بلوری در هنگام قرارگیری در محلول، توانایی تبادل یونی با محلول احاطه شده و وجود کانال‌هایی در ابعاد مولکولی از ویژگی‌های بارز زئولیت است. به علت جانشینی هم‌شکل یون Al^{+3} به جای یون Si^{+4} در ورقه تتراهدرال و در نتیجه ایجاد بار منفی در ساختار زئولیت‌ها، این مواد برخلاف آلایندگی‌های کاتیونی قابلیت خوبی برای جذب آلایندگی‌های آنیونی از قبیل سیانید را ندارند (Tri et al. 2020). از مهم‌ترین ویژگی‌های زئولیت می‌توان به تبادل یونی و آب-گیری برگشت‌پذیر و ساختاری باز با منافذ و مجاری اشاره کرد که به یون‌ها و مولکول‌ها اجازه عبور داده و از این رو به-عنوان کاتالیزور، غربال مولکولی، تبادل‌کننده کاتیونی و جاذب سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Mohammad Sangeetha et al. 2016; Zaheri et al. 2020).

یکی از روش‌های بالابردن ظرفیت جذب سیانید توسط زئولیت طبیعی اصلاح سطحی آنها با اصلاح‌کننده‌های مختلف است. اصلاح‌کننده‌هایی که با تغییر شیمی سطح زئولیت از قبیل افزایش باز مثبت موجود در سطح قابلیت جذب سیانید را افزایش دهد. سورفکتانت کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم یکی از انواع ترکیبات آمونیوم چهارتایی، معمولاً برای اصلاح سطحی موادی با حالت اسکلتنی فعال استفاده می‌شود، که پوشش‌دادن ترکیبات معدنی با آن با افزایش چگالی بار مثبت در سطح همراه است (Li et al. 1998).

با بررسی منابع گذشته، مشخص شد که در مطالعات قبلی برای ارزیابی در مورد نشت سیانید از پالپ و نیز حذف آن به-وسیله جاذب زئولیت طبیعی با سورفکتانت^۱ هگزادسیل تری متیل آمونیوم استفاده نشده است و به‌عنوان یک خلاء مطالعاتی به حساب می‌آید. همچنین با توجه به وجود زئولیت در معادن طبیعی، به‌کارگیری این ماده برای مصارف

(Taylor 2006). حداکثر غلظت قابل‌قبول سیانید برای آب آشامیدنی 0.07 mg/L در سال ۱۹۹۶ توسط سازمان جهانی بهداشت اعلام شده است (Anonymous 1996). بیشترین مقدار قابل‌قبول سیانید در پساب‌های خروجی از صنایع مختلف توسط سازمان حفظ محیط‌زیست آمریکا به مقدار 0.2 mg/l تعیین شده است (Jaszczak et al. 2017).

از روش‌های متداول حذف (جذب) سیانید از محیط‌های آبی اکسیداسیون، جذب سطحی، تبادل یونی و اسمز معکوس می‌توان نام برد (Noroozi et al. 2018). که در روش اکسیداسیون با استفاده از یک اکسند قوی یون سیانید را به ترکیبات کم‌خطر مثل سیانات تبدیل می‌کنند. ملاحظات اقتصادی و محیط زیستی از قبیل کم‌هزینه بودن و عدم تولید بقایای سمی از مهم‌ترین فاکتورهای انتخاب روش برای رفع آلایندگی سیانید در محلول است. روش جذب سیانید به‌وسیله یک جاذب به علت وجود مواد ارزان قیمت، تولید حداقل مواد سمی، سهولت استفاده و کاربری آن و قابلیت استفاده در سیستم‌هایی که دامنه غلظت آلایندگی در آنها بالاست به‌عنوان یک روشی با کارایی بالا در نظر گرفته می‌شود. پایداری شیمیایی و مکانیکی و دسترسی محلی از مهم‌ترین ویژگی‌های یک جاذب خوب است. موادی مختلفی از جمله کربن فعال، دانه ای، سیوس برنج، پوست پسته و کانی‌های رسی به‌عنوان جاذب برای جذب سیانید از سیستم‌های آبی توسط محققان پیشنهاد شده است (Dash et al. 2010; Moussavi and Khosravi 2009). قیمت کم جاذب، غیرسمی بودن، فراوانی و قابلیت آسان فراوری در کنار ظرفیت جذب قابل‌قبول سیانید از مهم‌ترین شاخصه‌های ارزیابی اقتصادی و محیط زیستی جاذب‌های پیشنهاد شده است. به علت مقدار انرژی مورد نیاز برای تولید کربن فعال و همچنین تولید محدود جاذب‌هایی با منشأ آلی مثل پوسته و بقایای میوه‌ها کاربرد این مواد به‌عنوان جاذب سیانید را محدود می‌کنند (Bowman et al. 2022). زئولیت‌ها انواعی از کانی‌های رسی با پایه آلومینیوم هیدروسیلیکات‌ها همراه با برخی کاتیون‌ها و اکسیدهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی هستند. ساختار زنجیری گسترده و پیوسته این کانی با توجه به نحوه اتصال و قرارگیری آن‌ها در کنار یکدیگر شبکه‌ای از فضاهای خالی و حفره‌های قفسه مانند تشکیل داده که قطر آنها بین ۱۰-۳۰ انگستروم است (Novikova and Belchinskaya 2016). از کاربردهای محیط‌زیستی زئولیت می‌توان به استفاده از آن به‌عنوان جاذب آلایندگی‌های آلی و

¹ Surfactant

به عنوان معرف رنگی) تعیین شد. مقدار سیانید جذب شده بر روی فاز جامد با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد (Couto et al. 2019).

$$Q_e = (C_i - C_f) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

که، Q_e مقدار سیانید جذب شده بر روی جاذب برحسب C_f , mg/g غلظت تعادلی سیانید در محلول برحسب C_i , mg/l غلظت اولیه سیانید در محلول برحسب V , ml و m به ترتیب حجم محلول برحسب l و جرم جاذب برحسب g هستند.

داده‌های تجربی حاصل از آزمایش ناپیوسته همدمای جذب برای تعیین حداکثر ظرفیت جذب سیانید توسط جاذب‌ها به مدل جذبی لنگمویر با استفاده از روش غیرخطی برازش داده شدند. شکل غیرخطی و ریاضی مدل لنگمویر به شکل رابطه (۲) هستند (Hashemi et al. 2018).

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

که، Q_e مقدار سیانید جذب شده در واحد جرم جذب کننده برحسب $Q_{\max}$, mg/g بیشترین ظرفیت جذب جاذب برحسب C_e , mg/g غلظت تعادلی سیانید در محلول برحسب K_L , mg/l ثابت لانگمویر برحسب mg/l که قدرت اتصال جذب شونده به جاذب را نشان می‌دهد. پالپ های سیانیدی مورد مطالعه در این پژوهش از سد باطله کارخانه فرآوری طلای زرشوران تهیه و بعد از اندازه گیری میزان غلظت سیانید آن‌ها به آزمایشگاه دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه ارومیه برای انجام آزمایش‌های ستونی منتقل شد. آنالیز عنصری پالپ در جدول (۱) ارائه شده است. غلظت سیانید در پالپ مورد مطالعه 200 mg/g به دست آمد.

جدول ۱- ترکیب عنصری پالپ مورد مطالعه

Table 1 Elemental composition of the studied pulp

Composition	Value (%)	Compositionn	Value (%)
SiO ₂	15.9	MgO	0.900
As ₂ O ₃	2.40	MnO ₂	0.200
Al ₂ O ₃	4.90	K ₂ O	0.500
P ₂ O ₅	0.010	SO ₃	0.010
Fe ₂ O ₃	2.80	TiO ₂	0.400
CaO	40.3	Na ₂ O	0.400
ZnO	0.300	LOI*	31

LOI*: کاهش وزن در اثر حرارت

محیط زیستی به ویژه در مناطق کمتر توسعه یافته و معادن طلای همجوار باید بیش تر مورد توجه قرار گیرد. بنابراین هدف اصلی این پژوهش اصلاح سطحی زئولیت طبیعی با سورفکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم، تعیین ویژگی‌هایی نظیر کانی شناسی، ریخت شناسی سطحی، ترکیب عنصری جاذب، مطالعه رفتار جذب سیانید به وسیله زئولیت خام و اصلاح شده با استفاده از آزمایش همدمای جذب^۱ و تعیین قابلیت این جاذب‌ها در کاهش غلظت سیانید از خروجی ستون پر شده با پالپ حاوی سیانید معدن طلا بود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه و اصلاح جاذب

زئولیت طبیعی از معدن پوزولان قیزکوری شهرستان شاهین دژ تهیه شد و برای یکنواخت کردن اندازه ذرات از الک $mm \ 0/5$ عبور داده شد. برای اصلاح زئولیت طبیعی با سورفکتانت به $g \ 4$ از زئولیت خام مقدار $g \ 0/729$ از سورفکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید اضافه شد. سپس ترکیب به دست آمده به مدت 24 hr در دمای $21^\circ C$ با سرعت 100 rpm به هم زده شد. در نهایت ترکیب تهیه شده به مدت 24 hr در دمای $70^\circ C$ در آون حرارت داده شد. برای مطالعه کانی شناسی زئولیت از آنالیز پراش اشعه ایکس^۲ (XRD) بهره گرفته شد. برای تعیین عناصر سازنده زئولیت طبیعی از آنالیز فلورسانس اشعه ایکس^۳ (XRF) استفاده شد. همچنین برای مطالعه مورفولوژی سطحی جاذب‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (SEM) استفاده شد.

۲-۲- آزمایش‌های همدمای جذب

برای انجام آزمایش‌های همدمای جذب 25 ml از محلول‌های $mg/l \ 1, 2, 4, 6, 8, 10$ از محلول مادر سیانید (mg/l Sodium cyanide 1000) ساخته شده، با الکترولیت زمینه نیترات سدیم $mol/l \ 0/1$ و pH برابر 8 به $g \ 0/4$ از جاذب‌های تهیه شده در لوله‌های آزمایشی 50 ml اضافه شد. لوله‌های آزمایشی به مدت 24 hr در دمای محیط شیک شده و بعد از سانتریفیوژ کردن محلول رویی به وسیله کاغذ صافی جدا شد. مقدار سیانید آزاد در نمونه‌های محلول با استفاده از روش تیتراسیون (نقره نیترات $0/1$ نرمال و پتاسیم یدید 1%)

¹ Adsorption Isotherm

² X-Ray Diffraction

³ X-Ray Fluorescence

⁴ Scanning Electron Microscope

به انتهای ستون‌های جذبی برای جلوگیری از نشت جاذب با شن پر شده و زئولیت طبیعی و اصلاح شده در ارتفاع‌های متفاوت زیر پالپ قرار داده شد. آب سالم با دبی ۰/۵ ml/min از ستون عبور داده شد. عملکرد ستون با محاسبه زمان پیشرفت و ظرفیت جذب مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت با آنالیز داده‌های جذب ستونی سیانید و پالپ برای سناریوهای مختلف نمودارهای رخنه رسم شد.

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- ویژگی‌های جاذب

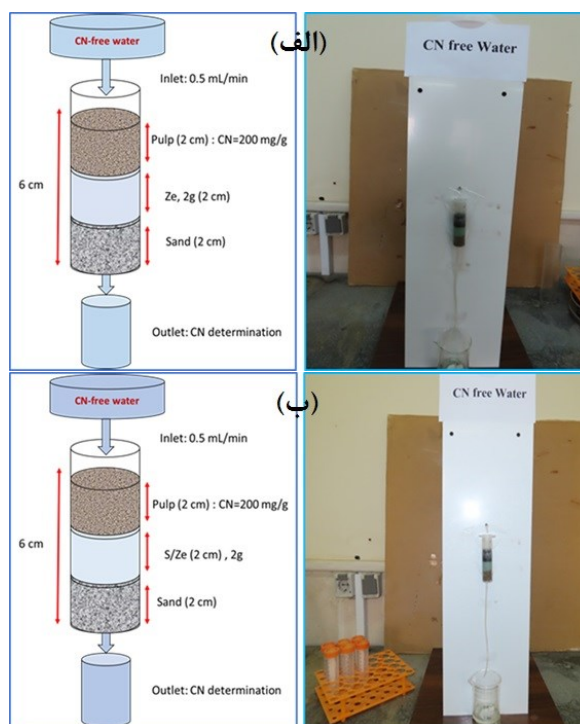
نتایج آنالیز ترکیب عنصری زئولیت به روش XRF نشان داد که سیلیسیم (۷۰/۴٪ SiO_2) و اکسید آلومینیوم (۱۳/۷۴٪ Al_2O_3) غالب‌ترین کاتیون‌های موجود در ترکیب زئولیت است. ترکیب عنصری زئولیت طبیعی در جدول (۲) نشان داده شده است.

جدول ۲- ترکیب عنصری زئولیت خام مورد مطالعه

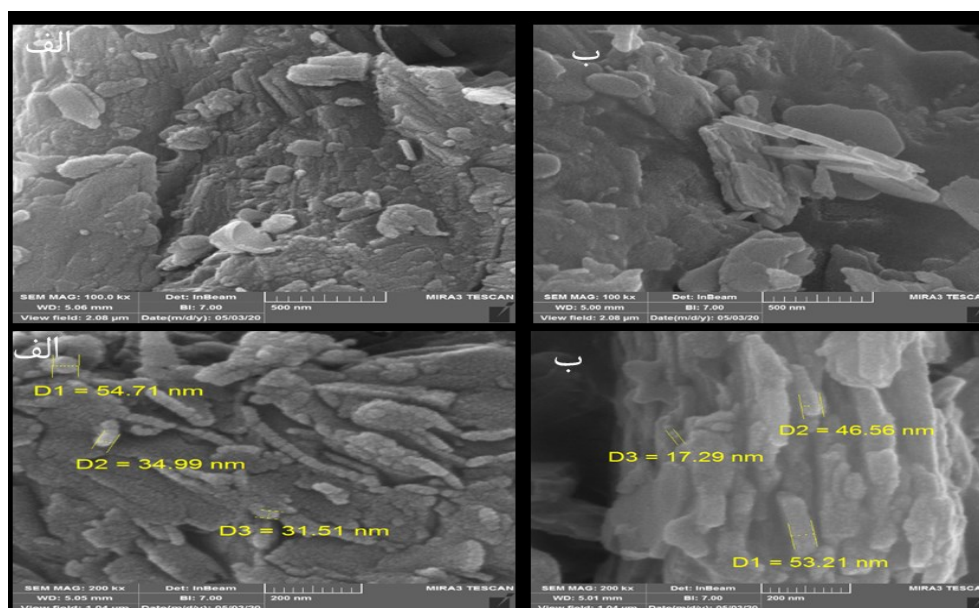
Table 2 Elemental composition of the studied raw zeolite

Element	Value (%)	Element	Value (%)
SiO_2	70.5	MgO	0.780
Al_2O_3	13.74	K_2O	2.82
Fe_2O_3	0.770	SO_3	0.130
CaO	1.98	Na_2O	2.21

در پژوهش حاضر، آزمایش‌های ستونی با بستر ثابت با استفاده از ستون‌های پلاستیکی به ارتفاع ۶ cm و قطر داخلی ۱/۷ cm (شکل ۱) انجام شد.



شکل ۱- نمای شماتیک و نمونه واقعی از کاهش غلظت سیانید از شیرابه پالپ آلوده توسط: الف- زئولیت خام، و ب- اصلاح شده
Fig. 1 Schematic and real sample of reduction of cyanide concentration from pulp leachate contaminated using: a) raw and b) modified zeolite

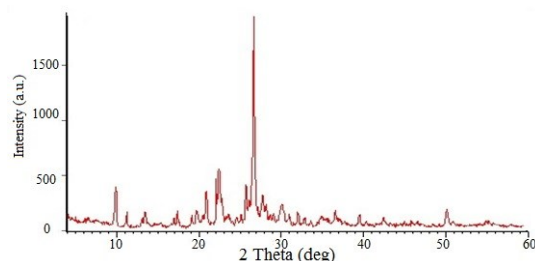


شکل ۲- آنالیز SEM (الف) زئولیت خام و (ب) اصلاح شده
Fig. 2 SEM analysis of a) zeolite raw and b) modified zeolites

جاذب نشان می‌دهد که سطح زئولیت اصلاح شده یکنواخت-تر و صاف‌تر از نمونه خام است. این یکنواختی می‌تواند در

ریخت‌شناسی سطحی زئولیت خام و اصلاح شده در شکل (۲) نشان داده شده است. تصاویر سطحی از ساختار این دو

است که در طبیعت یافت می‌شود. کلینوپتیلولایت دارای ساختار لایه‌ای دوبعدی است که در آن چهار وجهی $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ از طریق اشتراک اتم‌های اکسیژن در لایه‌ها به هم متصل می‌شوند (Ramesh and Reddy 2011).



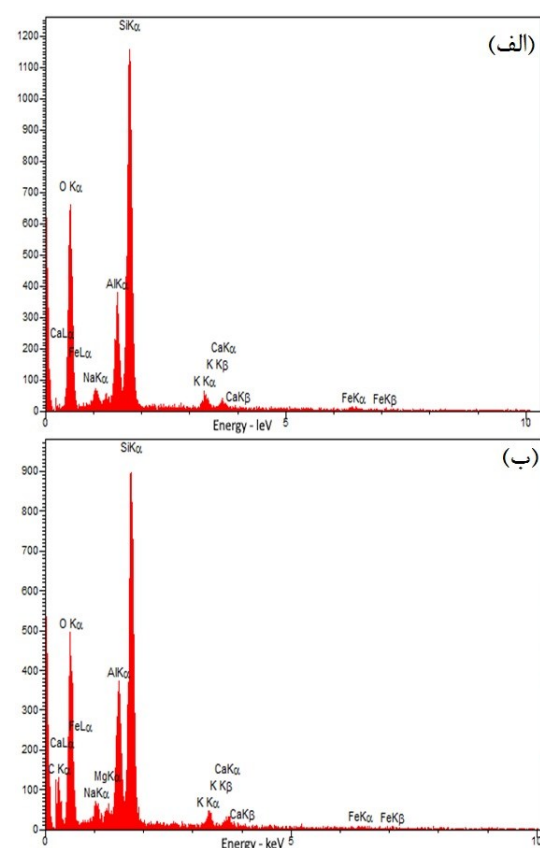
شکل ۴- الگوی XRD زئولیت
Fig. 4 XRD pattern of zeolite

۳-۲- همدمای جذب سیانید

همدمای جذب برای توصیف چگونگی جذب آلاینده‌ها بر روی جاذب مهم هستند و در بهینه‌سازی استفاده از مواد مختلف به عنوان یک جاذب مفید هستند. همان‌طور که در شکل (۵) نشان داده شده است، یون‌های سیانید میل ترکیبی بالاتری برای جذب بر روی زئولیت خام و اصلاح شده در غلظت‌های پایین نسبت به غلظت‌های بالا نشان داد. این پدیده را می‌توان به وجود تعداد بیش‌تری از مکان‌های فعال برای جذب سیانید بر روی جاذب نسبت داد. استفاده از مدل‌های نظری یا تجربی برای تفسیر و پیش‌بینی داده‌های جذب ضروری است. داده‌های به دست آمده از همدمای جذب سیانید به مدل جذبی لانگمویر برازش داده شد و پارامترهای مدل به همراه ضریب تعیین و خطای استاندارد در جدول (۳) نشان داده شده است.

اصلاح سطحی زئولیت با سورفکتانت ظرفیت جذب سیانید از محلول (۳/۹۷ mg/g) را هفت برابر نسبت به زئولیت خام (۰/۵۴ mg/g) افزایش داده است. اصلاح سطحی کربن فعال با اسید قابلیت حذف ۹۵٪ سیانید موجود در محلول را نشان داده است که این افزایش جذب به افزایش مکان‌های جذبی فعال در سطح در اثر اصلاح با اسید نسبت داده شده است (Jauto et al. 2019). ظرفیت جذب آنیون‌ها از محلول توسط زئولیت به علت وجود بار غالب منفی در سطح و دافعه الکترواستاتیک، کم است (Noroozi et al. 2018). اصلاح زئولیت با سورفکتانت کاتیونی، یک گروه عاملی با بار مثبت

کارایی جذب آلاینده‌ها مؤثر باشد. اصلاح با سورفکتانت باعث کاهش منافذ در ساختار زئولیت شده است. تصویر SEM کلینوپتیلولایت (شکل ۲) ساختار لایه‌ای کلینوپتیلولایت را با ضخامت لایه‌ای در محدوده نانومتری ($> 100 \text{ nm}$) نشان می‌دهد، که به عنوان یک شاخص مهم برای استفاده در مصارف محیط‌زیستی از جمله حذف آلاینده‌ها تلقی می‌شود. رسوب ترکیباتی کربنی بر روی زئولیت با افزایش مقدار کربن در ساختار زئولیت اصلاح شده با استفاده آنالیز EDAX تأیید شد (شکل ۳).

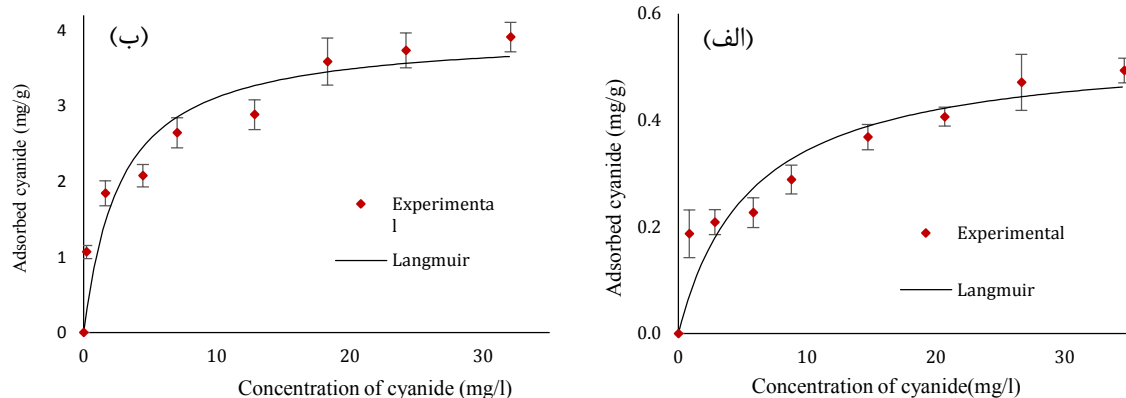


شکل ۳- آنالیز EDAX زئولیت: الف- خام، و ب- اصلاح شده
Fig. 3 EDAX analysis of a) raw and b) modified zeolites

پراش اشعه ایکس یک فن تطبیق‌پذیر و غیر مخرب است که برای شناسایی فازهای کریستالی موجود در مواد جامد و برای تجزیه و تحلیل خواص ساختاری فازهای موجود در مواد مانند تنش، اندازه دانه، ترکیب فاز و جهت‌گیری کریستالی استفاده می‌شود (Olad and Naseri 2010). نتایج حاصل از آنالیز XRD برای مطالعه کانی‌شناسی زئولیت در شکل (۴) نشان داده شده است. الگوی XRD زئولیت خام با الگوی زئولیت از نوع کلینوپتیلولایت مطابق است (Waluyo et al. 2017). کلینوپتیلولایت رایج‌ترین و فراوان‌ترین کانی زئولیت

مثبت سطح زئولیت برای جذب آنیون‌های سیانید در محلول خواهد بود.

در سطوح خارجی مواد خام ایجاد کرده و چگالی بار مثبت در سطح افزایش می‌یابد (Li et al. 1998). بنابراین، افزایش بار



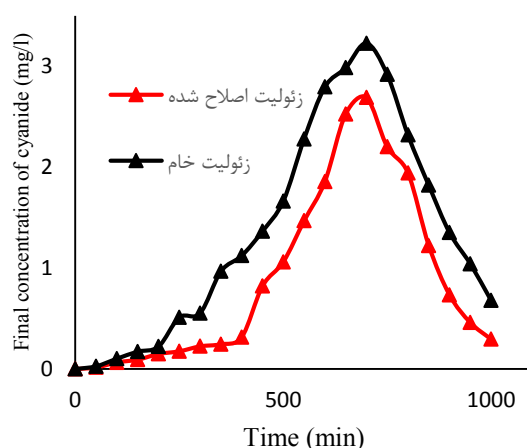
شکل ۵- هم‌دمای جذب سیانید توسط زئولیت: (الف) خام و (ب) اصلاح شده
Fig. 5 Cyanide adsorption isotherm by (a) raw and b) modified zeolite

جدول ۳- پارامترهای مدل جذبی لانگمویر

Table 3 Langmuir absorption model parameters

Adsorbent	$Q_{\max}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	SE
Raw Zeolite	0.540	0.180	0.920	0.054
Modified Zeolite	3.97	0.37	0.930	0.418

افزایش می‌یابد. در زمان‌های ابتدایی افزایش غلظت سیانید خروجی با شیبی ملایم ادامه می‌یابد اما با گذشت زمان با توجه به این که ظرفیت جذب سیانید به تبع از اشباع مکان‌های جذبی جاذب، کاهش می‌یابد و غلظت سیانید در آب خروجی نیز افزایش می‌یابد. بعد از رسیدن به اوج غلظت سیانید در آب خروجی، غلظت آن در خروجی ستون کاهش نشان می‌دهد که می‌تواند ناشی از کاهش محتوی سیانید در پالپ و عدم آزادسازی سیانید بیشتر باشد.



شکل ۶- غلظت سیانید در محلول خروجی به‌عنوان تابعی از زمان
Fig. 6 Concentration of cyanide in the outlet solution as a function of time

۳-۲- آزمایش‌های ستون

روش جذب ستونی، که با عنوان جذب با بستر ثابت نیز شناخته می‌شود، یک روش جذب معمولی است، جایی که محلول حاوی جذب شونده به‌طور پیوسته از ستون حاوی جاذب با دبی مشخص عبور می‌کند و جاذب به‌طور مداوم با جذب شونده در تماس قرار می‌گیرد. این فرایند به‌طور گسترده‌ای برای حذف مقدار بیشتری از فاضلاب دارای غلظت آلاینده بیشتر استفاده می‌شود (Patel 2021).

یکی از مهم‌ترین چالش‌های محیط‌زیستی، مدیریت پسماند ناشی از فراوری فلزات در معادن است. جریان‌های آب ناشی از نزولات آسمانی با عبور از پسماندهای جامد معادن مقدار قابل‌توجهی از آلاینده‌ها را با خود حمل کرده و وارد دستگاه‌های طبیعی می‌کنند. برای شبیه‌سازی قابلیت جاذب-های زئولیت خام و اصلاح‌شده برای ممانعت از خروج سیانید موجود در پالپ، آزمایش ستون طبق شکل (۱) طراحی شد. نمودارهای غلظت سیانید در آب خروجی از ستون حاوی زئولیت خام و اصلاح شده در برابر زمان در شکل (۶) ارائه شده است. با بررسی و مقایسه دو نمودار ارائه شده از روی نتایج به دست آمده مشاهده می‌شود که با افزایش زمان، غلظت سیانید در آب خروجی از ستون حاوی جاذب‌ها نیز

۲- اصلاح زئولیت با سورفکتانت ظرفیت جذب سیانید به- وسیله زئولیت را ۷ برابر نسبت به نمونه خام افزایش و حداکثر ظرفیت جذب سیانید توسط زئولیت اصلاح شده $3/97 \text{ mg/g}$ به دست آمد.

۳- با افزایش زمان، غلظت سیانید در محلول خروجی از ستون افزایش می‌یابد. ولی در زمان‌های مشابه، غلظت سیانید در محلول خروجی ستون حاوی زئولیت اصلاح شده کمتر از زئولیت خام است.

۴- اصلاح زئولیت طبیعی با سورفکتانت قابلیت خوبی برای جذب سیانید آزاد شده از پالپ حاصل از فراوری طلا دارد که می‌تواند به عنوان یک لایه جاذب سیانید در بستر سد باطله استفاده شود.

به دلیل فراوان بودن معادن عظیم زئولیت در کشورمان از مزایای پژوهش حاضر می‌توان به غیرسمی بودن و ارزان بودن آن اشاره نمود در حالی که اکثر روش‌های حذف سیانید به لحاظ اقتصادی هزینه‌بر می‌باشند. از معایب پژوهش حاضر نیز می‌توان به ظرفیت نسبتاً کم جذب سیانید توسط زئولیت خام در مقایسه با سایر جاذب‌های گزارش شده و هزینه خرد نمودن آن با توجه به اینکه در طبیعت به صورت سنگ می‌باشد، اشاره نمود.

دسترسی به داده‌ها

داده‌ها حسب درخواست، از طرف نویسنده مسئول از طریق ایمیل (m.soleymani@urmia.ac.ir) قابل ارسال می‌باشد.

تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که، هیچ‌گونه تضاد منفعی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

مقایسه دو حالت ستون حاوی پالپ آلوده به سیانید با زئولیت طبیعی و زئولیت اصلاح شده نشان می‌دهد که در زمان‌های مشابه، غلظت سیانید در محلول خروجی ستون حاوی زئولیت اصلاح شده کمتر از زئولیت خام است. به عنوان مثال در زمان 400 min بعد از زمان شروع آزمایش مقدار غلظت سیانید در محلول خروجی برای زئولیت طبیعی در حدود $0/97 \text{ mg/l}$ است، در حالی که برای زئولیت اصلاح شده در همین بازه زمانی مقدار $0/31 \text{ mg/l}$ ثبت شد، که تفاوت چشمگیری را نشان می‌دهد. نتایج آزمایش ستون برای کاهش غلظت سیانید از منبع آزادسازی سیانید (پالپ) با نتایج سایر پژوهشگران هم‌راستا بود. نتایج حاصل از ارزیابی کارایی اصلاح کربن فعال با فلزات مختلف در کاهش محلول آلوده به سیانید (40 mg/l) در بستر ثابت، نشان داده است که اصلاح کربن فعال با نقره قابلیت بالایی برای کاهش غلظت سیانید از زهاب خروجی ستون در مقایسه با کربن فعال اصلاح شده با نیکل و اصلاح نشده، دارد (Adhoum and Monser 2002). ظرفیت جذب سیانید برای کربن فعال اصلاح نشده و اصلاح شده با نقره و نیکل در حالت ستون به- ترتیب ۷، $26/5$ و $15/4 \text{ mg/l}$ گزارش شده است. طبق نتایج حاصل از این پژوهش، با مقایسه زئولیت طبیعی و اصلاح شده می‌توان دریافت که به کارگیری زئولیت اصلاح شده سبب به تأخیر انداختن افزایش میزان غلظت سیانید در آب خروجی می‌شود که این امر از نظر محیط‌زیستی و طراحی‌های سد باطله اهمیت دارد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کارایی اصلاح زئولیت طبیعی با سورفکتانت کاتیونی برای جذب سیانید در حالت ناپیوسته و ستونی بررسی شد. بر اساس نتایج آنالیزهای آزمایشگاهی در این پژوهش نتایج زیر قابل بیان است.

۱- مطالعه کانی‌شناسی و ریخت‌شناسی سطحی جاذب‌ها حضور کانی زئولیت بلوری و رسوب سورفکتانت بر روی زئولیت خام را تأیید کرد.

References

Adhoum, N., & Monser, L. (2002). Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon. *Chem. Eng. Proces. Process Intens.*, 41(1), 17-21. DOI: [10.1016/S0255-2701\(00\)00156-2](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(00)00156-2)

Anonymous. (1996). Guidelines for drinking-water quality. Vol. 2, 2nd ed., Health Criteria and Other Supporting Information, 1996 (pp. 940-949) and addendum to vol. 2, 1998 (pp. 281-283) *World Health Organization (WHO)*, Geneva.

- Ashrafizadeh, S. N., Khorasani, Z., & Gorjiara, M. (2008). Ammonia removal from aqueous solutions by Iranian natural zeolite. *Separat. Sci. Technol.*, 43(4), 960-978. DOI: [10.1080/01496390701870614](https://doi.org/10.1080/01496390701870614)
- Bowman, R. S., Li, Z., Roy, S. J., Burt, T., Johnson, T. L., & Johnson, R. L. (2002). Pilot test of a surfactant-modified zeolite permeable barrier for groundwater remediation. In *Physicochemical groundwater remediation* (pp. 161-185). Springer, Boston, MA. DOI: [10.1007/0-306-46928-6_8](https://doi.org/10.1007/0-306-46928-6_8)
- Couto, C. F., Lange, L. C., & Amaral, M. C. (2019). Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants—A review. *J. Water Process. Eng.*, 32, 100927. DOI: [10.1016/j.jwpe.2019.100927](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100927)
- Hashemi, M. S. H., Eslami, F., & Karimzadeh, R. (2019). Organic contaminants removal from industrial wastewater by CTAB treated synthetic zeolite Y. *J. Environ. Manage.*, 233, 785-792. DOI: [10.1016/j.jenvman.2018.10.003](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.003)
- Isom, G. E., & Way, J. L. (1984). Effects of oxygen on the antagonism of cyanide intoxication: cytochrome oxidase, *in vitro*. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 74(1), 57-62. DOI: [10.1016/0041-008X\(84\)90269-2](https://doi.org/10.1016/0041-008X(84)90269-2)
- Jaszczak, E., Polkowska, Ż., Narkowicz, S., & Namieśnik, J. (2017). Cyanides in the environment—analysis—problems and challenges. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24(19), 15929-15948. DOI: [10.1007/s11356-017-9081-7](https://doi.org/10.1007/s11356-017-9081-7)
- Jauto, A. H., Memon, S. A., Channa, A., & Khoja, A. H. (2019). Efficient removal of cyanide from industrial effluent using acid treated modified surface activated carbon. *Energy Sour. Recover. Util. Environ. Effect.*, 41(22), 2715-2724. DOI: [10.1080/15567036.2019.1568643](https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1568643)
- Li, Z., Roy, S. J., Zou, Y., & Bowman, R. S. (1998). Long-term chemical and biological stability of surfactant-modified zeolite. *Environ. Sci. Technol.*, 32(17), 2628-2632. DOI: [10.1021/es970841e](https://doi.org/10.1021/es970841e)
- Mohammad Zaheri, F., Sobhanardakani, S., & Lorestani, B. (2020). Investigation of efficiency of natural zeolite on immobilization/stabilization of Pb and Cd in contaminated soil using the BCR sequential extraction method. *J. Environ. Health Eng.*, 8(1), 31-49. DOI: [10.52547/jehe.8.1.31](https://doi.org/10.52547/jehe.8.1.31)
- Moussavi, G. & Khosravi, R. (2010). Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis. *J. Hazard. Mater.*, 183(1-3), 724-730. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2010.07.086](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.086)
- 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. *J. Water Process Eng.*, 21, 44-51. DOI: [10.1016/j.jwpe.2017.11.011](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.11.011)
- Novikova, L., & Belchinskaya, L. (2016). Adsorption of industrial pollutants by natural and modified aluminosilicates. In *Clays, Clay Mineral. Ceramic Mater. Clay Mineral. IntechOpen*. DOI: [10.5772/67678](https://doi.org/10.5772/67678)
- Olad, A., & Naseri, B. (2010). Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite. *Progress Organic Coat.*, 67(3), 233-238. DOI: [10.1016/j.porgcoat.2009.12.003](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.12.003)
- Patel, H. (2021). Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 1-18. DOI: [10.1007/s13762-021-03492-y](https://doi.org/10.1007/s13762-021-03492-y)
- Ramesh, K., & Reddy, D. D. (2011). Zeolites and their potential uses in agriculture. *Adv. Agronom.*, 113, 219-241. DOI: [10.1016/B978-0-12-386473-4.00004-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386473-4.00004-X)
- Sangeetha, C. and Baskar, P. (2016). Zeolite and its potential uses in agriculture: A critical review. *Agri. Rev.*, 37(2), 101-8. DOI: [10.18805/ar.v0iof.9627](https://doi.org/10.18805/ar.v0iof.9627)
- Shi, J., Yang, Z., Dai, H., Lu, X., Peng, L., Tan, X., Shi, L., & Fahim, R. (2018). Preparation and application of modified zeolites as adsorbents in wastewater treatment. *Water Sci. Technol.*, 2017(3), 621-635. DOI: [10.2166/wst.2018.249](https://doi.org/10.2166/wst.2018.249)
- Soleymani Gharegol, M., Badv, K. and Nemati Akhgar, B. (2022). Removal of cyanide from aqueous solutions using natural zeolite modified with cationic surfactant. *Hydrogeol.*, 6(2), 121-131. DOI: [10.22034/hydro.2022.13437](https://doi.org/10.22034/hydro.2022.13437). [In Persian]

- Taylor, J. (2006). Toxicological profile for cyanide. US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Tri, N. L. M., Thang, P. Q., Van Tan, L., Huong, P. T., Kim, J., Viet, N. M., Phuong, N. M., & Al Tahtamouni, T. M., (2020). Removal of phenolic compounds from wastewaters by using synthesized Fe-nano zeolite. *J. Water Process Eng.*, 33, 101070. DOI: [10.1016/j.jwpe.2019.101070](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101070)
- Waluyo, J., Richards, T., Makertihartha, I. G. B. N., & Susanto, H. (2017). Modification of natural zeolite as a catalyst for steam reforming of toluene. *Asean J. Chem. Eng.*, 17(1), 37-45. DOI: [10.22146/ajche.49564](https://doi.org/10.22146/ajche.49564)

How to cite this paper:

Soleymani Gharegol, M., Badv, K. and Nemati Akhgar, B. (2023). Efficiency assessment of cyanide adsorption using zeolite modified with cationic surfactant from gold mine tailings. *Environ. Water Eng.*, 9(3), 296–307. DOI: [10.22034/ewe.2022.339680.1770](https://doi.org/10.22034/ewe.2022.339680.1770)
