

کارآبی نانورس هیدروکسید دوگانه لایه‌ای (Mg/Al) سنتز شده در حذف یون سیانید از محلول های ساختگی و واقعی

رسول علایی^۱، سپیده جوانشیر^{۲*}، علی بهنام‌فرد^۲

^۱ کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران، alaeirasool@gmail.com

^۲ استادیار گروه مهندسی معدن، دانشکده مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران، sjavanshir@birjand.ac.ir

^۳ استادیار گروه مهندسی معدن، دانشکده مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران، behnamfard@birjand.ac.ir

(دریافت ۲۰ مهر ۱۳۹۷، پذیرش ۵ تیر ۱۳۹۸)

چکیده

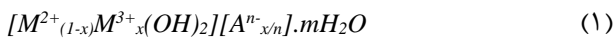
پساب‌های حاصل از برخی فعالیت‌های معدنکاری و متالورژیکی حاوی مقدار قابل توجهی سیانید است که به دلیل سمیت بالای سیانید باید قبل از ورود به محیط زیست تصفیه شود. یکی از تکنولوژی‌های کاربردی برای حذف سیانید از پساب، روش جذب سطحی است. هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDH) گروه خاصی از کانی‌های رسی‌اند که با موفقیت برای حذف برخی آلاینده‌های آنیونی از محلول‌های آبی به کار گرفته شده‌اند. در این تحقیق LDH با استفاده از فرآیند هم‌رسوبی و نسبت ۳:۱ از نمک‌های نیترات منیزیم و آلومینیوم با خلوص آزمایشگاهی و صنعتی سنتز شده و کاربرد آن برای حذف سیانید (CN⁻) از محلول‌های آبی مطالعه شد. ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی نمونه سنتز شده با XRF، XRD، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنج تفکیک طول موج (WDX) بررسی شد. تاثیر پارامترهای دما، جرم جاذب، سرعت همزن و pH بر ظرفیت جذب LDH به روش طراحی آزمایش با استفاده از نرم‌افزار DX7 بررسی شد. شرایط بهینه برای حذف یون سیانید در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، جرم جاذب ۱/۵ گرم، دور همزن ۵۰۰rpm و pH برابر با ۹/۵۲ تعیین شد که در این شرایط بیشترین میزان ظرفیت جذب LDH سنتز شده برای سیانید به میزان ۷۳/۸۰ میلی‌گرم/گرم به دست آمد. داده‌های ظرفیت تعادلی از مدل لانگمیر و داده‌های سینتیک جذب از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم به بهترین وجه پیروی می‌کند. مرحله کنترل‌کننده نرخ جذب بر اساس انطباق داده‌های جذب با مدل وبر و موریس، نفوذ درون‌ذره‌ای تشخیص داده شد و نحوه جذب یون سیانید بر LDH با توجه به ترکیب شیمیایی و ساختار کانی‌شناسی آن از نوع تبادل یونی است. LDH سنتز شده با استفاده از نمک‌های با خلوص صنعتی نیز قابلیت بالایی برای حذف یون سیانید از محلول نشان داد. همچنین تصفیه پساب واقعی با LDH نشان داد که با دوز جاذب ۲۰ گرم/لیتر می‌توان بیش از ۸۴ درصد سیانید را از پساب حذف کرد.

کلمات کلیدی:

پساب حاوی سیانید، هیدروکسید دوگانه لایه‌ای، جذب سطحی، طراحی آزمایش، مدلسازی سینتیک و ظرفیت تعادلی

۱- مقدمه

طبیعی و مصنوعی از جمله کربن فعال [۹] و کانی‌های رسی [۱۰] برای حذف سیانید از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است ولی به دلیل کم بودن ظرفیت جذب آن‌ها، یافتن جاذبی که توانایی ویژه‌ای برای جذب ترکیبات آنیونی به ویژه سیانید از محلول آبی داشته باشد همچنان مورد توجه زیاد قرار دارد. اخیراً هیدروکسید دوگانه‌ی لایه‌ای (LDH) به عنوان جاذبی که قابلیت جذب آنیون‌ها از پساب را داراست، شناسایی شده است. LDH که به عنوان رس‌های آنیونی نیز شناخته می‌شود دارای فرمول عمومی به صورت رابطه ۱ است:



که در آن:

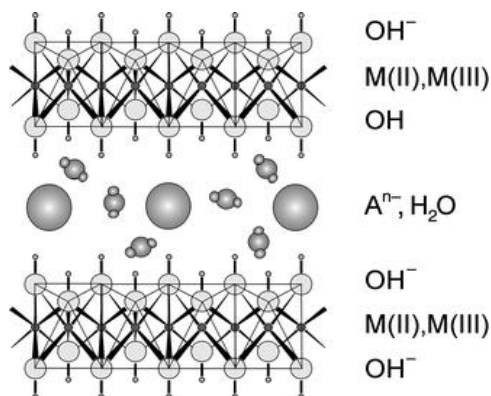
M^{2+} کاتیون دو ظرفیتی ($Mg^{2+}, Co^{2+}, Ca^{2+}$)

M^{3+} کاتیون سه ظرفیتی (Al^{3+}, Fe^{3+})

x نسبت مولی که از فرمول $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ محاسبه شده و مقدار آن در محدوده ۰/۲ تا ۰/۳ قرار می‌گیرد.

A^{n-} آنیونی که بین لایه‌های LDH قرار می‌گیرد.

وجود آنیون‌ها در بین لایه‌های این مواد قابلیت تبادل آنیون را به آن‌ها می‌دهد [۱۱]. در شکل ۱ ساختار هیدروکسید دوگانه‌ی لایه‌ای به صورت شماتیک ارایه شده است [۱۲].



شکل ۱- ساختار شماتیک هیدروکسید دوگانه‌ی لایه‌ای [۱۲]

یانگ و همکارانش (۲۰۱۲) از LDH کلسینه شده نوع منیزیم/ آهن برای حذف پرکلرات‌ها از محلول آبی استفاده کردند. شرایط بهینه سنتز LDH، نسبت منیزیم به آهن ۱:۳ و دمای

سالیانه حجم زیادی از پساب‌های حاوی آلاینده‌های آلی و غیرآلی مختلف به وسیله صنایع زیادی تولید می‌شوند. یکی از آلاینده‌های غیرآلی که در پساب‌های صنایعی از قبیل واحدهای تولید فلزات با ارزش طلا و نقره، پلاستیک‌سازی، آبکاری فلزات، تولید مواد شیمیائی آلی، عکاسی و داروسازی یافت می‌شود سیانید است [۱]. مقدار دوز کشنده سیانید برای یک انسان بالغ ۱/۵ میلی گرم به ازای هر کیلوگرم وزن بدن است. با توجه به این موضوع، بیشترین مقدار قابل قبول سیانید در پساب‌های خروجی از صنایع مختلف توسط سازمان محیط زیست آمریکا^۱ به میزان ۰/۲ میلی گرم/ لیتر تعیین شده است [۲،۳]. با توجه به اینکه غلظت سیانید در پساب‌های خروجی از صنایع استفاده-کننده از سیانید در گستره ۱۰۰ تا ۱۰۰۰۰ میلی گرم/ لیتر است، بنابراین تصفیه آن‌ها پیش از تخلیه به محیط زیست الزامی است [۴]. متداول‌ترین روش‌های حذف سیانید از پساب-های صنعتی، اکسیداسیون شیمیایی و جذب سطحی است [۴-۶]. در روش اکسیداسیون شیمیایی از یک عامل اکسنده مناسب مانند پراکسید هیدروژن برای اکسیداسیون سیانید (CN^-) به گونه بی‌خطر سیانات (CNO^-) استفاده می‌شود [۶]. هر چند این روش به واسطه راحتی عملیات و هزینه سرمایه-گذاری کم مورد توجه قرار گرفته است ولی به دلیل هزینه بالای عملیاتی در نتیجه مصرف زیاد عامل اکسنده و همچنین عدم توانایی در کاهش غلظت سیانید به کمتر از حد مجاز (۰/۲ میلی گرم/ لیتر) دارای محدودیت است [۶]. روش جذب سطحی با وجود برخی از محدودیت‌ها از جمله در زمینه مدیریت پسماندهای تولیدی، دو محدودیت روش‌های اکسیداسیون شیمیایی را ندارد زیرا از یک طرف با فعال‌سازی مجدد جاذب و یا استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت می‌توان هزینه‌های عملیاتی را کاهش داد و از طرف دیگر می‌توان با به کارگیری جاذب‌های با قابلیت جذب بالا، غلظت سیانید را به کمتر از حد مجاز کاهش داد [۸،۷].

شده از مواد با خلوص صنعتی در جذب سیانید آزاد بررسی و با مواد آزمایشگاهی مقایسه شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- سنتز جاذب نانورس جاذب آنیون

در این تحقیق برای سنتز LDH از روش هم‌رسوبی استفاده شد [۱۳-۱۶]. نیترات آلومینیوم و منیزیم با خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان و با خلوص صنعتی (خلوص بیشتر از ۹۸ درصد) از داخل کشور تهیه شد. در ابتدا محلول ۰/۷۵ مولار از نمک نیترات منیزیم و ۰/۲۵ مولار نیترات آلومینیوم تهیه شد. برای این منظور ۴۸/۰۷۶ گرم نیترات منیزیم و ۲۳/۴۴۶ گرم نیترات آلومینیوم به داخل بالون ژوژه انتقال یافت و با اضافه کردن آب مقطر دیونیزه به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد، سپس این محلول به بشر ۱ لیتری انتقال داده شد. بشر بر روی مگنت استایر قرار داده شده و به شدت هم‌زده شد. ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید سدیم ۲ مولار نیز تهیه و به قیف دکانتور منتقل شد. محلول هیدروکسید سدیم به آرامی در طی ۴ ساعت به محلول حاوی نمک‌های دو و سه ظرفیتی اضافه شد، به نحوی که pH آن در محدوده ۸ تا ۹ ثابت بماند. به محض اضافه شدن محلول هیدروکسید سدیم به محلول‌های دو و سه ظرفیتی سریعا واکنش انجام شده و ذرات ریز کلوئیدی سفید رنگ تشکیل می‌شود که در اصطلاح به آن جوانه زدن گویند و در واقع نطفه اصلی نانوساختار هیدروکسید دوگانه لایه‌ای شکل می‌گیرد. پس از اضافه شدن تمام محلول هیدروکسید سدیم هم زدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط ادامه پیدا کرد تا فرصت کافی برای تشکیل مقدار مورد انتظار LDH فراهم شود [۱۳-۱۶]. سپس پالپ حاصل با استفاده از فیلتر خلا مدل FY-1C ساخت شرکت پاور و کیوم^۴ ایران، فیلتر و رسوب سفید رنگ تولید شده از قسمت مایع جدا شد. جامد به دست آمده چندین مرحله با استفاده از آب مقطر دیونیزه شستشو شد. نمونه LDH سنتز شده به مدت ۲۴ ساعت در اون

کلسیناسیون برابر ۵۵۰ درجه تشخیص داده شد. در این شرایط برای ۱/۳۳ گرم بر لیتر جاذب، میزان جذب پر کلرات در ۷۲۰ دقیقه برابر ۲ میلی‌گرم بر لیتر بود. در پساب استفاده شده یون‌های مزاحمی برای جذب پر کلرات از جمله SO_4^{3-} ، PO_4^{3-} ، NO_3^- ، Cl^- که غلظت هر کدام متفاوت است، وجود داشت ولی بر جذب تأثیری نداشتند [۱۳]. از LDH منیزیم/آلومینیوم برای حذف وانادیوم از محلول‌های آبی استفاده شد [۱۴]. ظرفیت جذب LDH برای جذب وانادیوم به ۸۰ میلی‌گرم بر گرم رسید. همچنین حذف بور با استفاده از این LDH توسط پائز^۱ و همکاران نیز موفقیت‌آمیز بود [۱۵]. حذف برومات توسط یانگ^۲ و همکاران (۲۰۱۵) در ستون بستر ثابت به طور پیوسته با استفاده از LDH آهن/آلومینیوم مورد بررسی قرار گرفت. حداکثر ظرفیت حذف محاسبه شده ۷۱/۰۱ میلی‌مول/گرم در نرخ جریان ۳ میلی‌لیتر بر دقیقه بود [۱۶].

حذف گاز HCN با استفاده از LDH توسط ژاوو^۳ و همکاران انجام گرفت. در این تحقیق به اثبات رسید که گاز HCN به صورت کمپلکس $[Ni(CN)_4]^{2-}$ نه تنها در سطح خارجی LDH بلکه بین لایه‌های آن جذب می‌شود. در نتیجه این موضوع، میزان ظرفیت جذب به ۲۱/۵۵ میلی‌گرم بر گرم می‌رسد [۱۷]. با توجه به اینکه LDH پتانسیل حذف مواد آنیونی از پساب را دارد و از طرف دیگر کاربرد آن در جذب سیانید آزاد از فاز گازی به اثبات رسیده است، انتظار می‌رود که LDH توانایی حذف سیانید آزاد (CN⁻) را از محلول‌های آبی نیز داشته باشد. هدف از انجام این تحقیق بررسی قابلیت هیدروکسید دوگانه لایه‌ای برای حذف آنیون سیانید از محلول‌های آبی است. برای این منظور ابتدا LDH با ترکیبات Mg/Al سنتز و با آنالیزهای مختلف شناسایی شد، سپس LDH سنتز شده برای حذف آنیون سیانید مورد استفاده قرار گرفت و پارامترهای موثر بر جذب سیانید روی LDH با نرم‌افزار طراحی آزمایش DX7 و روش فاکتوریل کامل بررسی شد. همچنین توانایی LDH سنتز

۱- Paez

۲- Yang

۳- Zhao

۴- Power vacuum

شده است به انجام رسید. در این آزمایش‌ها ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۲۶۵٫۷ میلی‌گرم بر لیتر سیانید آزاد که pH آن در مقدار مناسب تنظیم شده بود، به بشر یک لیتری منتقل شد. بشر در حمام آب قرار گرفت و دمای محلول در دمای مشخص تنظیم شد. با اضافه کردن وزن مشخصی از جاذب، مخلوط به مدت ۴۸ ساعت برای دستیابی به تعادل با سرعت مشخص به وسیله همزن مکانیکی هم‌زده شد. بعد از رسیدن به زمان از پیش تعیین شده، بطری چند دقیقه در حالت سکون قرار داده شد تا در حد امکان جاذب ته‌نشین شود و سپس از محلول بالای آن حجم مشخصی برداشت و با دستگاه سانتریفیوژ صاف شد. محلول زلال شده برای تعیین غلظت سیانید آزاد، آنالیز شد و مابقی آن به ظرف اصلی برگردانده شد. آنالیز سیانید به روش تیتراسیون با محلول نیترات نقره در حضور یدید پتاسیم به عنوان شناساگر انجام شد. برای این منظور ابتدا محلول نیترات نقره با حل کردن ۲٫۱۶۵ گرم از نیترات نقره در آب مقطر دیونیزه و رساندن حجم آن به ۵۰۰ میلی‌لیتر تهیه شد. ۱۰ میلی‌لیتر از این محلول نیترات نقره به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد و مقداری از آن به بورت منتقل شد. ۲ میلی‌لیتر از محلولی که باید غلظت سیانید آن تعیین شود به بشر منتقل و چند قطره محلول یدید پتاسیم (۱۰ گرم/لیتر) به آن اضافه شد. شیر بورت باز شد تا محلول نیترات نقره به صورت قطره قطره به آن اضافه شود. تا هنگامی که سیانید آزاد در محلول وجود دارد، نیترات نقره با آن واکنش می‌دهد (به ازای هر مول نیترات نقره دو مول سیانید سدیم) و محلول بی‌رنگ باقی می‌ماند ولی به محض اینکه سیانید آزاد موجود در محلول به اتمام رسد، نیترات نقره با یدید پتاسیم وارد واکنش شده و رسوب زرد رنگ یدید نقره تشکیل می‌شود و در این هنگام تیتراسیون به اتمام می‌رسد. با توجه به حجم نیترات نقره مصرف شده می‌توان غلظت سیانید آزاد را طبق رابطه ۲ تعیین کرد:

$$C_{CN} = \frac{V_{AgNO_3} \cdot 2.5 \cdot 1000}{V_s \cdot 100} \cdot 0.531 \quad (2)$$

که در آن:

مدل فور ۸۰ لیتری دیجیتال ساخت شرکت تولیدی تجهیزات پزشکی بهداد ایران در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک و در انتها پودر و در آزمایشات خواص سنجی و جذب استفاده شد.

۲-۲- خواص سنجی جاذب نانورس جاذب آنیون

خصوصیات شیمیایی، کانی‌شناسی و مورفولوژی سطحی LDH سنتز شده، به وسیله آنالیزهای XRD، XRF و SEM تعیین شد. شناسایی ترکیب کانی‌شناختی جاذب به کمک پراش اشعه ایکس (XRD) مدل PW1800 کارخانه فیلیپس ساخت کشور هلند و آنالیز فلورسانس اشعه ایکس (XRF) روی نمونه پودر شده از جاذب با دستگاه مدل PW1480 کارخانه فیلیپس ساخت کشور هلند انجام گرفت. برای مطالعه مورفولوژی سطح LDH از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس کشور هلند استفاده شد. هم‌چنین توزیع عناصر Mg و Al در ساختار LDH با دستگاه WDX نصب شده بر روی دستگاه SEM ساخت شرکت MICROSPEC Corp مدل WDX 3PC کشور آمریکا به دست آمد.

۲-۳- بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر فرآیند جذب به روش طراحی آزمایش

متغیرهای دما (T)، جرم جاذب (W)، دور همزن (R) و pH به عنوان پارامترهای احتمالی تاثیرگذار بر فرآیند جذب انتخاب شدند. دو سطح برای تمامی عوامل در نظر گرفته شد. جدول ۱ سطح پایین و بالای متغیرها را نشان می‌دهد. متغیر پاسخ، ظرفیت تعادلی جاذب (q_e) LDH برای سیانید آزاد است. برای طراحی آزمایش‌ها از نرم‌افزار DX7 و روش فاکتوریل کامل استفاده شد. در این روش تمام ترکیبات ممکن از فاکتورها مورد آزمایش قرار گرفتند. مزیت عمده این روش در این است که تمامی حالت‌های ممکن (از جمله کلیه اثرات متقابل) را پوشش می‌دهد و بنابراین بیشترین میزان اطلاعات را در اختیار قرار خواهد داد. برای تعیین تاثیرات اصلی و برهم‌کنش‌ها نیز سطح اطمینان ۹۵ درصد در نظر گرفته شده است. بر این اساس تعداد ۱۶ آزمایش که شرایط آن در جدول ۲ نشان داده

R	سرعت همزن (rpm)	۲۵۰	۵۰۰
pH	pH	۹,۵	۱۱

جدول ۲- شرایط آزمایش‌های انجام شده برای بررسی تاثیر پارامترهای موثر بر ظرفیت جذب

Run	T (°C)	W (g)	R (rpm)	pH
۱	۲۵	۰,۸	۲۵۰	۱۱
۲	۶۰	۰,۸	۲۵۰	۱۱
۳	۶۰	۱,۵	۵۰۰	۱۱
۴	۲۵	۰,۸	۲۵۰	۹,۵
۵	۲۵	۰,۸	۵۰۰	۹,۵
۶	۶۰	۱,۵	۲۵۰	۹,۵
۷	۲۵	۱,۵	۲۵۰	۹,۵
۸	۶۰	۱,۵	۲۵۰	۱۱
۹	۲۵	۰,۸	۵۰۰	۱۱
۱۰	۲۵	۱,۵	۵۰۰	۱۱
۱۱	۶۰	۰,۸	۲۵۰	۹,۵
۱۲	۶۰	۰,۸	۵۰۰	۹,۵
۱۳	۶۰	۰,۸	۵۰۰	۱۱
۱۴	۶۰	۱,۵	۵۰۰	۹,۵
۱۵	۲۵	۱,۵	۵۰۰	۹,۵
۱۶	۲۵	۱,۵	۲۵۰	۱۱

برای مطالعه سینتیک جذب سیانید بر LDH، ۱ گرم جاذب به ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۲۶,۵ میلی‌گرم بر لیتر سیانید که pH آن قبلاً در ۱۰ تنظیم شده بود، اضافه شد و مخلوط حاصل به وسیله دستگاه بطری غلطان با سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه و دمای محیط هم‌زده شد. در زمان‌های از پیش تعیین شده ۰، ۰/۵، ۱، ۳، ۶، ۹، ۱۲، ۲۴، ۳۶، ۴۸، ۵۶ و ۷۲ ساعت حجم مشخصی از محلول نمونه گرفته شده و غلظت سیانید آزاد آن به روش تیتراسیون تعیین شد. سینتیک جذب سیانید بر LDH هم‌چنین در غلظت‌های ۱,۰۶/۳، ۲۶۵,۷ و ۵۳۱,۵ میلی‌گرم بر لیتر به روش مشابه مطالعه شد.

C_{CN} غلظت یون سیانید در نمونه مورد آنالیز (میلی‌گرم/لیتر) حجم محلول نیترات نقره مصرف شده (میلی‌لیتر) V_{AgNO_3} حجم نمونه‌ای که باید غلظت سیانید آن تعیین شود (میلی‌لیتر) V_s پس از تعیین غلظت سیانید در محلول، مقدار جذب در زمان t از رابطه ۳ و ظرفیت جذب تعادلی سیانید (q_e) از رابطه ۴ محاسبه شد.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{w} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad (4)$$

که در این روابط:

q_t ظرفیت جذب در زمان t (میلی‌گرم/گرم)

q_e ظرفیت تعادلی (میلی‌گرم/گرم)

C_0 غلظت اولیه سیانید آزاد (میلی‌گرم/لیتر)

C_t غلظت سیانید آزاد در زمان t (میلی‌گرم/لیتر)

C_e غلظت سیانید آزاد در لحظه تعادل (میلی‌گرم/لیتر)

V حجم محلول (لیتر)

w جرم جاذب (گرم)

۲-۴- بررسی ظرفیت تعادلی و سینتیک جذب یون سیانید بر LDH

برای بررسی ظرفیت جذب تعادلی سیانید بر LDH، ۱ گرم جاذب به ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول‌هایی که pH آن از پیش در ۱۰ تنظیم و حاوی ۱,۳/۳، ۲,۶/۵، ۵,۳/۲، ۱۰,۶/۳، ۲۱,۲/۶، ۲۵,۶/۷، ۳۱,۸/۹، ۳۷,۲، ۴۲,۵/۲ و ۵۳,۱/۵ میلی‌گرم بر لیتر سیانید آزاد بودند، اضافه و به مدت ۷۲ ساعت به وسیله دستگاه بطری غلطان با سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه و دمای محیط هم‌زده شد. پس از دستیابی به تعادل سه نمونه ۲۵ میلی‌لیتری از محلول‌ها گرفته شده و غلظت سیانید آزاد در آن‌ها به روش تیتراسیون آنالیز شد.

جدول ۱- عوامل طراحی و سطوح آن‌ها در طراحی آزمایش

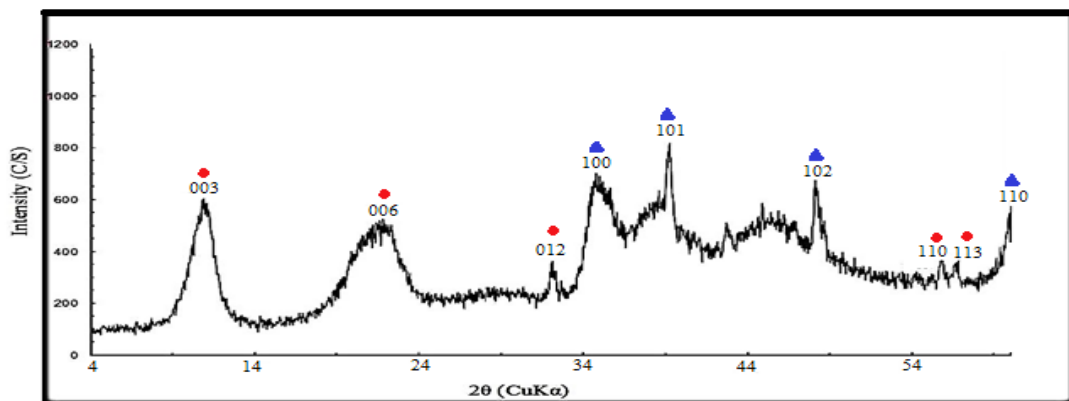
فاکتور		سطح	
نشانه	پارامتر	پایین	بالا
T	دما (°C)	۲۵	۶۰
W	دوز جاذب (g)	۰,۸	۱,۵

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خواص سنجی LDH سنتز شده

طیف پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است که طبق شکل، الگوی XRD نمونه دارای پیک‌های مشخصه LDH که در شکل با علامت دایره قرمز رنگ نشان داده شده‌اند، است. با مراجعه به آرشیو دستگاه و مطابقت پیک‌ها به نظر می‌رسد، فرمول شیمیایی مناسب‌ترین گزینه برای LDH سنتز شده باشد [۱۶-۱۳]. شدت بالای پیک‌های شاخص LDH در شکل ۱ تاییدکننده بلور یافتگی مناسب LDH

در نمونه سنتز شده است. همچنین با توجه به اینکه در شرایط سنتز نمونه LDH، امکان ترسیب هیدروکسید آلومینیوم و منیزیم وجود دارد در طیف XRD مربوط به نمونه سنتز شده، پیک‌های مربوط به حضور هیدروکسید آلومینیوم و منیزیم بررسی شد که نشان داد، هیدروکسید آلومینیوم تشکیل نشده است ولی پیک‌های شاخص هیدروکسید منیزیم مشاهده شد که با علامت مثلث آبی رنگ نشان داده شده است. با توجه به اینکه شدت پیک‌های اصلی مربوط به هیدروکسید منیزیم نسبت به LDH کمتر است، بنابراین فاز اصلی متبلور شده در طی فرآیند سنتز همان LDH است.



شکل ۲- طیف پراش اشعه ایکس نمونه سنتز شده (پیک‌های LDH با علامت (●) و هیدروکسید منیزیم با علامت (▲) مشخص شده است.)

در قله‌های مختلف اندازه ذرات محاسبه شد که بزرگترین آن‌ها دارای اندازه ۴/۳۴ نانومتر شد. با توجه به این که ذراتی با ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر نانو ذره محسوب می‌شوند [۱۷]، بنابراین نمونه LDH سنتز شده نانو ساختار است.

با استفاده از آنالیز XRF نوع و درصد اکسیدهای موجود در نمونه سنتز شده تعیین شد که نشان داد MgO ۳۲/۳۶، Al_2O_3 ۱۴/۱۵، Na_2O ۴/۰۱ و L.O.I ۴۹/۰۲ درصد است. این ترکیب شیمیایی شباهت زیادی با ترکیب شیمیایی کانی هیدروتالسیت که در واقع فاز کانی‌شناختی هیدروکسید دوگانه لایه‌ای است، دارد.

شکل ۳- الف تصویر نمونه سنتز شده را در حالت-

با استفاده از معادله شرر^۱ که در رابطه ۵ بیان شده است، می‌توان ابعاد کریستال‌ها را بر حسب نانومتر به دست آورد.

$$D = \lambda K / \beta \cos \theta \quad (5)$$

که در آن:

λ طول موج اشعه ایکس (نانومتر) (در حالتی که از تشعشع $K\alpha$ مس استفاده شده باشد، میزان λ برابر ۰/۱۵۴ نانومتر است.)

K ضریب شکل بلور و برابر با ۰/۹

β پهنای پیک در نصف شدت ماکزیمم بر حسب واحد طول

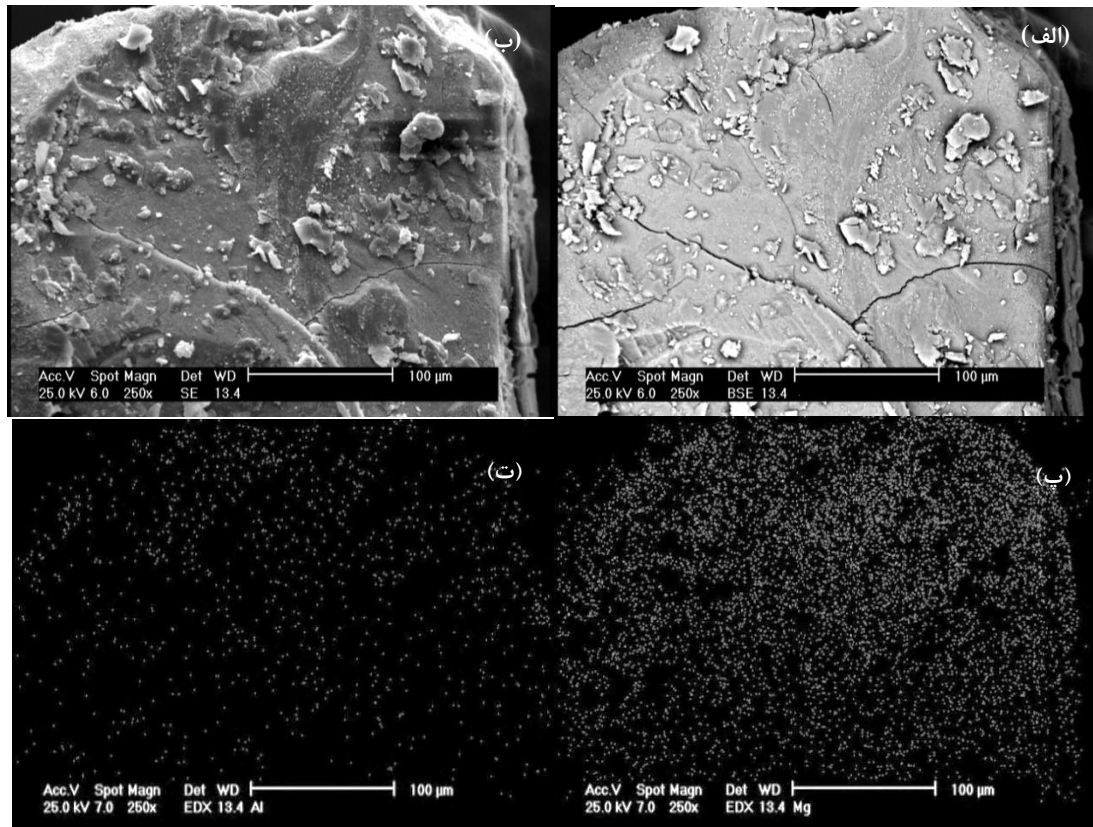
θ زاویه انکسار (درجه) [۱۷]

۱- Scherrer

تصویربرداری الکترون ثانویه^۱ نشان می‌دهد. در این شکل، قطعه سنتز شده به شکل یک ذره آگلومره با ابعاد بزرگ که به علت چسبندگی بین ذرات در طی فرآیند سنتز است دیده می‌شود. هم‌چنین در این تصویر، مورفولوژی سطحی نمونه سنتز شده قابل مشاهده است. شکل ۳- ب تصویر نمونه سنتز شده را در حالت تصویربرداری الکترون برگشتی^۲ نشان می‌دهد. از این حالت تصویربرداری برای شناسایی فازهای مختلف یک نمونه بر اساس اختلاف در دانسیته آن‌ها استفاده می‌شود به طوری که فازهای با دانسیته بیشتر با روشنایی بیشتر و فازهای با دانسیته کمتر به صورت تیره‌تر در تصویر مشاهده می‌شوند. بر این اساس، نمونه مشاهده شده در شکل ۳- ب دارای روشنایی یکنواختی است و بنابراین بر اساس دانسیته یک فاز قابل شناسایی است. شکل ۳- پ و ت به ترتیب نقشه پراکندگی و توزیع نسبی عناصر آلومینیوم و منیزیم را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود هر دو عنصر آلومینیوم و منیزیم در سطح نمونه سنتز شده آشکارسازی شده‌اند و توزیع نسبی عنصر منیزیم از آلومینیوم بیشتر است. این امر می‌تواند تاییدکننده این مساله باشد که قطعه مشاهده شده در شکل ۳- الف همان LDH است.

۱- Secondary electron

۲- Backscattered electron



شکل ۳- تصویر SEM نمونه سننز شده در حالت تصویربرداری الف) الکترون ثانویه، ب) الکترون بازگشتی و نقشه توزیع عناصر پ) آلومینیوم و ت) منیزیم در سطح روبش شده

۳-۲- بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر فرآیند جذب

تاثیر پارامترهای مختلف بر فرآیند جذب به طریق طراحی آزمایش به روش فاکتوریل کامل با استفاده از نرم افزار DX7 بررسی شد. به این منظور تعداد ۱۶ آزمایش با شرایطی که در جدول ۲ آمده است، انجام گرفت. پس از پایان هر تست میزان ظرفیت تعادلی (q_e) سیانید آزاد بر LDH محاسبه و نتایج در جدول ۳ ارائه شده است.

تاثیر پارامترهای دما، جرم جاذب، دور همزن و pH بر ظرفیت تعادلی سیانید آزاد بر LDH در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود دما تاثیر مثبتی بر ظرفیت جذب تعادلی یون سیانید بر LDH دارد به نحوی که با افزایش دما از ۲۰ به ۶۰ درجه سانتی گراد، مقدار q_e از ۴۸ به ۶۶٫۴

میلی گرم بر گرم افزایش پیدا می کند. این امر نشان دهنده ماهیت گرماگیر بودن فرآیند جذب یون سیانید بر LDH است. بررسی تاثیر جرم جاذب بر ظرفیت تعادلی نشان داد که با افزایش جرم جاذب از ۰٫۸ به ۱٫۵ گرم، میزان q_e از ۵۵٫۱۳ به ۵۹٫۳۰ میلی گرم بر گرم افزایش پیدا کرده است. افزایش ظرفیت جذب با افزایش جرم جاذب به دلیل آن است که در وزن های بیشتر جاذب، مقدار بیشتری مکان جذب برای یون سیانید وجود دارد [۱۸]. افزایش دور همزن از ۲۵۰ به rpm ۵۰۰ باعث افزایش ظرفیت جذب از ۵۳٫۱۱ به ۶۱٫۳۱ میلی گرم بر گرم می شود. دلیل این امر آن است که با افزایش دور همزن، فیلم سیال احاطه کننده دور جاذب کاهش یافته و به دنبال آن میزان جذب افزایش می یابد. همچنین افزایش دور همزن باعث افزایش میزان تماس بین LDH و یون های سیانید شده و به

۳	۶۰	۱٫۵	۵۰۰	۱۱	۷۰٫۸۰
۴	۲۵	۰٫۸	۲۵۰	۹٫۵	۴۳٫۱۴
۵	۲۵	۰٫۸	۵۰۰	۹٫۵	۵۱٫۲۱
۶	۶۰	۱٫۵	۲۵۰	۹٫۵	۶۵٫۶۹
۷	۲۵	۱٫۵	۲۵۰	۹٫۵	۴۸٫۲۳
۸	۶۰	۱٫۵	۲۵۰	۱۱	۶۱٫۳۳
۹	۲۵	۰٫۸	۵۰۰	۱۱	۴۷٫۵۳
۱۰	۲۵	۱٫۵	۵۰۰	۱۱	۵۲٫۶۵
۱۱	۶۰	۰٫۸	۲۵۰	۹٫۵	۶۳٫۲۱
۱۲	۶۰	۰٫۸	۵۰۰	۹٫۵	۷۱٫۳۰
۱۳	۶۰	۰٫۸	۵۰۰	۱۱	۶۶٫۷۲
۱۴	۶۰	۱٫۵	۵۰۰	۹٫۵	۷۳٫۸۰
۱۵	۲۵	۱٫۵	۵۰۰	۹٫۵	۵۶٫۴۲
۱۶	۲۵	۱٫۵	۲۵۰	۱۱	۴۵٫۱۱

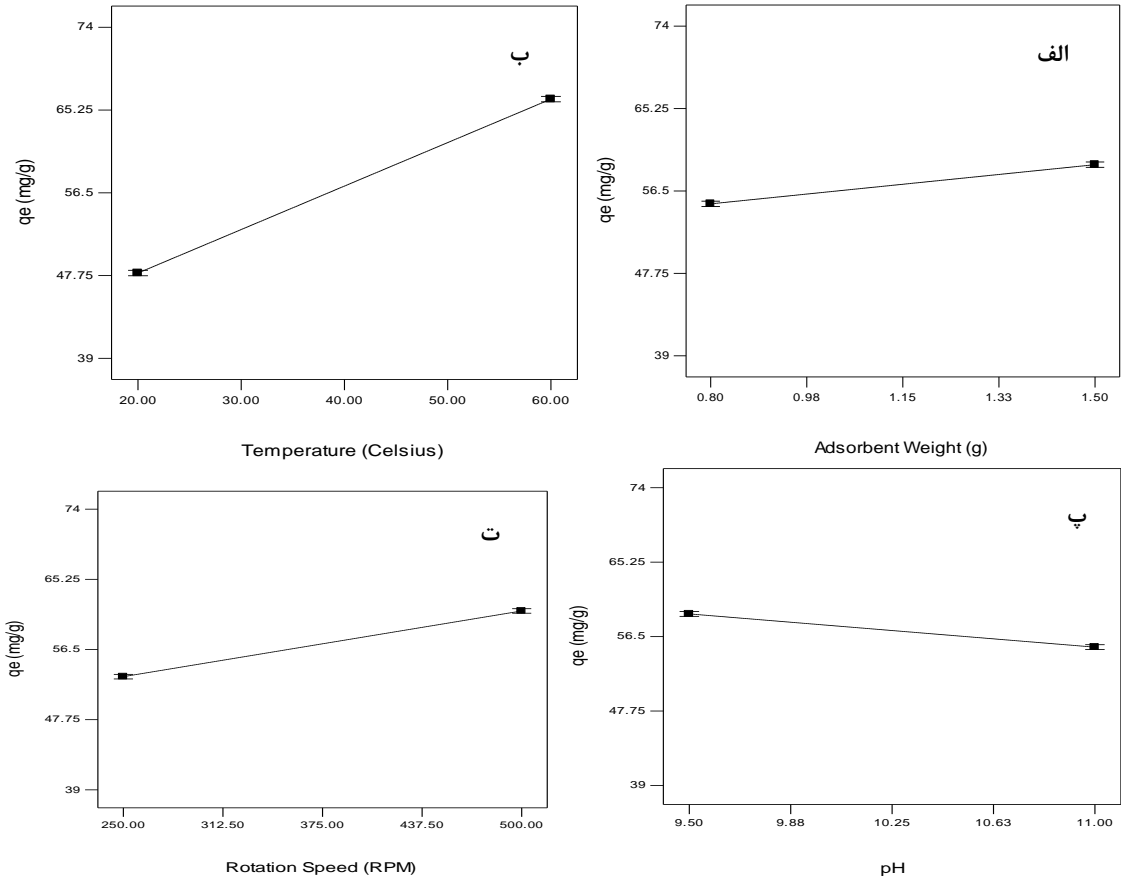
نمودار نرمال برای شناسایی نوع تاثیر مثبت و یا منفی عوامل بر فرآیند مورد بررسی و یافتن شدت تاثیر آن‌ها استفاده می‌شود (شکل ۶). در این نمودار فاکتورهای با تاثیر مثبت در سمت راست خط قرمز رنگ و فاکتورهای با تاثیر منفی در سمت چپ آن قرار می‌گیرند. هر چه فاصله پارامترها از خط استاندارد رسم شده در نمودار دورتر باشد نشان‌دهنده تاثیر بیشتر آن عامل است [۱۷]. همان‌طور که مشاهده می‌شود عامل A (دما) بیشترین تاثیر مثبت را بر فرآیند جذب دارد و بعد از آن، عامل C (دور همزن)، B (جرم جاذب) به ترتیب بر فرآیند تاثیر مثبت دارند. عامل D (pH) بیشترین تاثیر منفی بر فرآیند جذب را دارد. عامل AB (اندرکنش بین دما و جرم جاذب) نیز پس از pH تاثیر منفی بر فرآیند دارد.

دنبال آن ظرفیت جذب بیشتر می‌شود [۱۹]. با توجه به این مطلب که سیانید آزاد در pHهای کمتر از ۹٫۵ به گاز HCN تبدیل می‌شود، برای انجام آزمایش‌های جذب باید pH محلول بیشتر از ۹٫۵ تنظیم شود [۲۰]. با افزایش pH از ۹٫۵ به ۱۱ میزان ظرفیت جذب از ۵۹٫۱۶ به ۵۵٫۲۶ میلی‌گرم بر گرم کاهش می‌یابد. دلیل این موضوع عدم پایداری جاذب LDH، تغییر شکل ساختاری آن، تشکیل کمپلکس با یون‌های سیانید در pHهای بالاتر و همچنین افزایش آنیون OH⁻ در محلول که با یون سیانید رقابت می‌کند، است [۲۱].

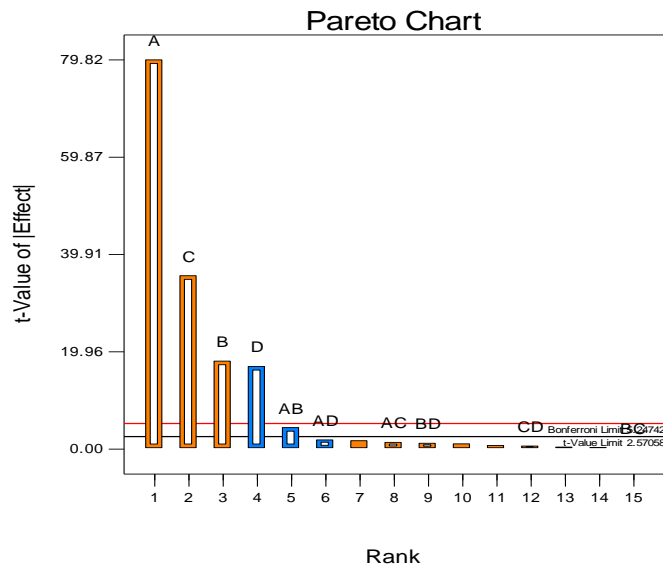
برای مقایسه شدت تاثیر پارامترهای اصلی و برهم‌کنش آن‌ها بر ظرفیت جذب LDH، ابتدا از نمودار پارتو و نرمال سپس از روش آنالیز واریانس استفاده شد. شکل ۵ نمودار پارتو مربوط به اثرات اصلی و اندرکنش‌های آن‌ها را بر فرآیند جذب نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود فاکتورهای A (دما)، B (جرم جاذب)، C (دور همزن)، D (pH) قطعاً معنی‌دارند ولی فاکتور AB (اندرکنش دما و جرم جاذب) که از t استاندارد مقداری بالاتر است نیاز به بررسی دارد. بقیه فاکتورها زیر خط t استانداردند و تاثیری بر فرآیند جذب ندارند. همچنین این نمودار نشان می‌دهد که عامل دما بیشترین تاثیر بر فرآیند جذب دارد و پس از آن به ترتیب عوامل دور همزن، جرم جاذب و pH قرار می‌گیرند.

جدول ۳- نتایج میزان جذب سیانید با LDH در شرایط مختلف مورد بررسی

Run	T (°C)	W (g)	R (rpm)	pH	q _e (mg/g)
۱	۲۵	۰٫۸	۲۵۰	۱۱	۳۹٫۸۲
۲	۶۰	۰٫۸	۲۵۰	۱۱	۵۸٫۰۸



شکل ۴- اثر پارامترهای الف) جرم جاذب، ب) دما، پ) pH و ت) دور همزن بر ظرفیت جذب یون سیانید بر LDH



شکل ۵- نمودار پارتو مربوط به پارامترهای بررسی شده بر فرآیند جذب

Design-Expert® Software
QeShapiro-Wilk test
W-value = 0.916
p-value = 0.506

A: T

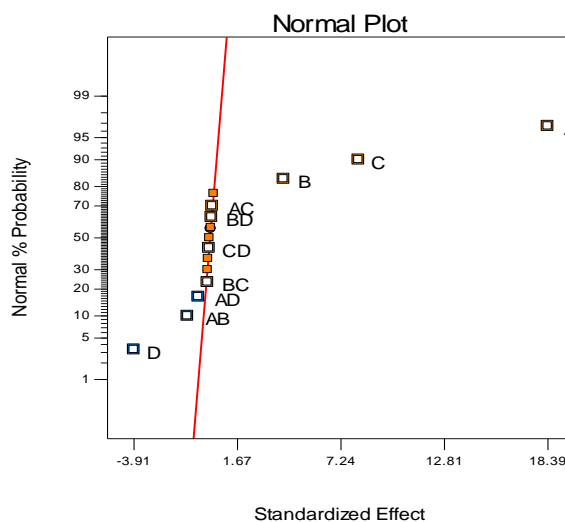
B: W

C: R

D: pH

■ Positive Effects

■ Negative Effects



شکل ۶- نمودار نرمال مربوط به پارامترهای بررسی شده بر فرآیند جذب

که در آن:

 C_e غلظت تعادلی یون سیانید در محلول (میلی‌گرم/لیتر) K_F و n ثابت‌های مدل n بیانگر شدت جذب است که میزان مطلوب $1/n$ بین ۰٫۱

تا ۱ است. شکل خطی‌سازی شده مدل فروندلیچ در رابطه ۷

نشان داده شده است [۹].

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

با استفاده از رسم نمودار خطی $\ln q_e$ در برابر $\ln C_e$ می‌توان پارامترهای ثابت این مدل را به دست آورد. مقدار n از روی شیب خط و مقدار K_F از روی عرض از مبدا می‌تواند تعیین شود. شکل ۷- الف شکل خطی‌سازی شده مدل فروندلیچ را برای جذب سیانید بر LDH نشان می‌دهد. داده‌های ظرفیت تعادلی به خوبی از فرم خطی معادله فروندلیچ تبعیت می‌کنند. پارامتر n بیانگر شدت جذب^۳ است. به طور کلی در یک جذب مناسب^۴ این پارامتر ثابت در محدوده ۱ تا ۱۰ قرار می‌گیرد. بزرگتر بودن مقدار n (کوچکتر بودن مقدار $1/n$) نشانگر اندرکنش قوی‌تر بین گونه جذب شونده و سطح جاذب است.

۳-۳- مدل‌سازی ظرفیت تعادلی جذب یون سیانید بر LDH

ایزوترم جذب یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم‌های جذب است. در واقع ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعالات بین جاذب و گونه جذب‌شونده را تشریح می‌کند، بنابراین همواره به عنوان یک فاکتور اساسی برای تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه‌سازی مصرف جاذب مدنظر است. با استفاده از مدل‌سازی ظرفیت تعادلی، می‌توان مدل ایزوترم جذبی که بیشترین برازش را بر داده‌های جذب دارد به دست آورد و از آن در پیش‌بینی ظرفیت جذب جاذب در شرایط عملیاتی مختلف استفاده کرد [۹]. برای مدل‌سازی داده‌های ظرفیت تعادلی از مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیچ^۱ و لانگمیر^۲ استفاده شد. رابطه ۶، مدل ایزوترم جذب فروندلیچ را نشان می‌دهد. در این مدل فرض بر آن است که مکان‌های جذب در اجسام جامد ناهمگن و قدرت جذب آن‌ها متفاوت است. هم‌چنین در این مدل، جذب محدود به یک لایه نیست و جذب چند لایه‌ای اتفاق می‌افتد [۹].

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n} \quad (6)$$

۳- Adsorption intensity

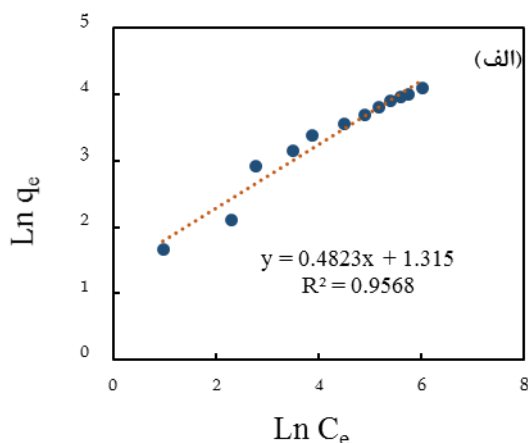
۴- Favorable Adsorption

۱- Freundlich

۲- Langmuir

نمودار خطی سازی شده معادله لانگمیر در شکل ۷-ب نشان داده شده است. با توجه به این نمودار مقادیر K_L و q_m به ترتیب برابر با 0.167 لیتر/ میلی گرم و 64.9351 میلی گرم/ گرم محاسبه شد.

همان طور که در شکل های ۷-الف و ب مشاهده می شود مقدار R^2 برای مدل فروندلیچ و لانگمیر به ترتیب برابر با 0.985 و 0.985 است. بزرگتر بودن مقدار R^2 از 0.9 برای هر دو مدل نشان می دهد که ایزوترم جذب یون سیانید بر جاذب LDH از هر دو مدل فروندلیچ و لانگمیر تبعیت می کند. با توجه به اینکه مقدار R^2 برای مدل لانگمیر از مدل فروندلیچ به مقدار واحد نزدیک تر است، می توان بیان کرد که مدل لانگمیر قابلیت بیشتری برای برازش داده های ظرفیت تعادلی جذب یون سیانید بر جاذب LDH نسبت به مدل فروندلیچ دارد. همچنین مقدار پارامتر ثابت q_m به دست آمده در مدل لانگمیر به مقدار واقعی نزدیک است که خود تایید بیشتری بر قابلیت این ایزوترم جذب برای مدلسازی داده های ظرفیت تعادلی جذب یون سیانید بر جاذب LDH است.



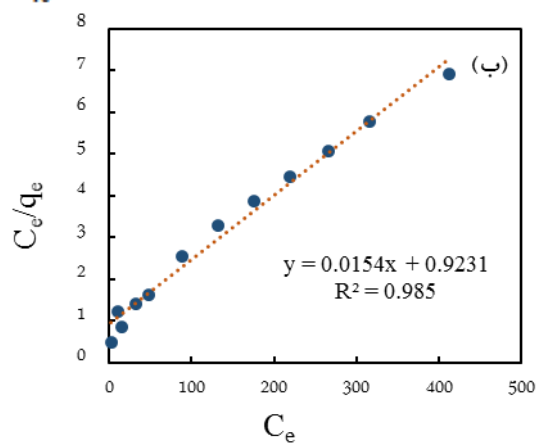
در فرآیند جذب مورد بررسی، مقدار n برابر با 2.07 تعیین شد که نشانگر قوی بودن جذب یون سیانید بر جاذب LDH است [۲۲]. همچنین مقدار K_F برابر با 3.7247 میلی گرم/ گرم تعیین شد.

مدلسازی داده های ظرفیت تعادلی با استفاده از مدل لانگمیر نیز به انجام رسید. در این مدل فرض بر این است که فرآیند جذب در مکان های مشخصی بر روی سطح جاذب که دارای توزیع انرژی یکنواخت اند، انجام می گیرد. وقتی گونه جذب شونده در یک مکان جذب قرار گرفت، در آن مکان گونه جذب شونده بیشتری جذب نمی شود و نتیجه گرفته می شود که فرآیند جذب به صورت تک لایه اتفاق می افتد. رابطه ۸، مدل لانگمیر را بیان می کند [۹].

$$q_e = (q_m K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (8)$$

که در این رابطه K_L و q_m پارامترهای ثابت این مدل اند که مقادیر آن ها با توجه به شیب و عرض از مبدا فرم خطی معادله لانگمیر (رابطه ۹) قابل محاسبه است [۹].

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m} \right) + \left(\frac{C_e}{q_m} \right) \quad (9)$$



شکل ۷- فرم خطی سازی شده مدل الف) فروندلیچ و ب) لانگمیر برای جذب سیانید آزاد بر LDH سنتز شده

اول^۱ و شبه مرتبه دوم^۲ و نفوذ درون ذره ای^۱ استفاده شد. مدل

۳-۴- مدلسازی سینتیک جذب یون سیانید بر LDH

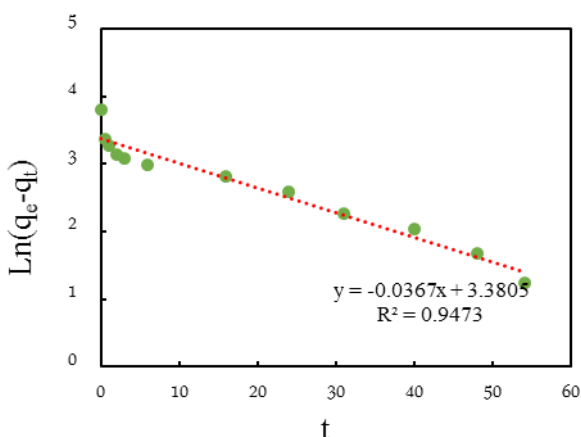
در مدلسازی سینتیک جذب از مدل های سینتیکی شبه مرتبه

۱- Pseudo-first order

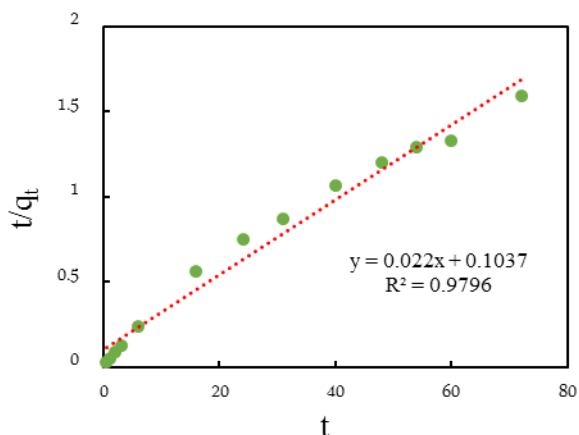
۲- Pseudo-second order

۳-۵- بررسی مکانیزم جذب یون سیانید بر LDH

برای تعیین مرحله کنترل‌کننده میزان جذب از مدل نفوذ درون ذره‌ای پیشنهاد شده توسط وبر و موریس^۲ استفاده شد [۲۳]. رابطه ۱۴ مدل نفوذ درون ذره‌ای را نشان می‌دهد.



شکل ۸- فرم خطی‌سازی شده مدل شبه مرتبه اول برای جذب سیانید آزاد بر LDH سنتز شده



شکل ۹- فرم خطی‌سازی شده مدل شبه مرتبه دوم برای جذب سیانید آزاد بر LDH سنتز شده

$$q_t = k_p t^{0.5} + c_p \quad (14)$$

که در آن:

q_t مقدار سیانید جذب شده بر واحد جرم جاذب در زمان t

شبه مرتبه اول با استفاده از رابطه ۱۰ بیان می‌شود. در این مدل q_e و k_{1P} پارامترهای ثابت‌اند. فرم خطی مدل شبه مرتبه اول در رابطه ۱۱ نشان داده شده است [۹].

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_{1P}t)] \quad (10)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{1P}t \quad (11)$$

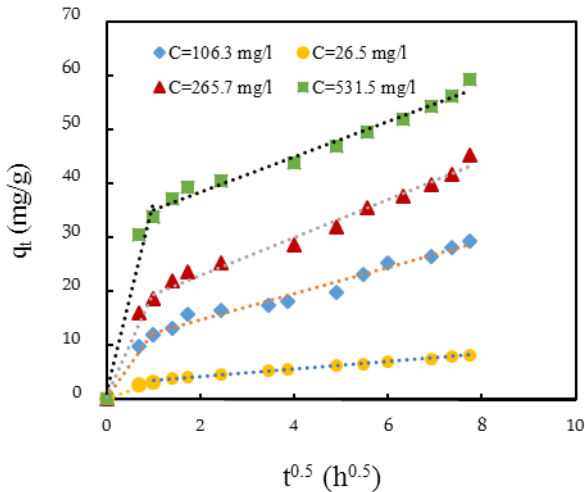
با ترسیم فرم خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و استفاده از شیب و عرض از مبدا آن، پارامترهای این مدل محاسبه شد. شکل ۸، شکل خطی‌سازی شده مدل شبه مرتبه اول را برای جذب سیانید بر LDH در غلظت اولیه ۲۶۵/۷ میلی‌گرم بر لیتر نشان می‌دهد. با توجه به شیب و عرض از مبدا این خط، مقادیر q_e و k_{1P} به ترتیب برابر با ۲۹/۳۸۵۵ میلی‌گرم/گرم ساعت و ۰/۰۳۶۷ محاسبه شد.

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم در رابطه ۱۲ نشان داده شده است. پارامترهای ثابت این مدل q_e و k_{2P} است. فرم خطی‌سازی شده این مدل در رابطه ۱۳ نشان داده شده است. با رسم نمودار خطی‌سازی شده این مدل می‌توان پارامترهای ثابت آن را به دست آورد [۹].

$$q_t = k_{2P} q_e^2 t / (1 + k_{2P} q_e t) \quad (12)$$

$$t/q_t = (1/k_{2P} q_e^2) + (t/q_e) \quad (13)$$

شکل ۹ فرم خطی‌سازی شده مدل شبه مرتبه دوم را برای جذب سیانید آزاد بر LDH را نشان می‌دهد. با توجه به شیب و عرض از مبدا این خط، مقادیر پارامترهای ثابت مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم شامل q_e و k_{2P} به ترتیب برابر با ۴۵/۴۵۴۵ میلی‌گرم/گرم و ۰/۰۴۶۶۷ گرم/میلی‌گرم ساعت محاسبه شد. با توجه به اینکه مقدار R^2 برای مدل شبه مرتبه دوم بیشتر از مدل شبه مرتبه اول است و هم‌چنین مقدار پارامتر ثابت q_e به دست آمده با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به مقدار واقعی نزدیک‌تر است، بنابراین می‌توان بیان کرد که سینتیک جذب یون سیانید بر LDH از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.



شکل ۱۰- مدل نفوذ درون ذره‌ای برای جذب سیانید بر LDH در غلظت‌های اولیه مختلف سیانید

جدول ۴- ضرایب مدل نفوذ درون ذره‌ای در غلظت‌های اولیه مختلف

C_0 (mg/L)	K_{P1}	C_{P1}	R^2	K_{P2}	C_{P2}	R^2
۵۳۱٫۵	۳۵٫۶۱	۱٫۲۲	۰٫۹۶	۳٫۲۸	۳۱٫۸۳	۰٫۹۸
۲۶۵٫۷	۱۹٫۳۳	۰٫۵۲	۰٫۹۸	۳٫۴۹	۱۶٫۰۸	۰٫۹۸
۱۰۶٫۳	۱۲٫۳۵	۰٫۲۸	۰٫۹۸	۲٫۴۳	۹٫۸۵	۰٫۹۷
۲۶٫۵	۲٫۸۵	۰٫۲۳	۰٫۹۷	۰٫۶۶	۳٫۰۶	۰٫۹۹

برای بررسی نحوه جذب یون سیانید بر نانورس جاذب آنیون باید به ساختار نانورس جاذب آنیون که در شکل ۱ نشان داده شده است، توجه شود. نانورس جاذب آنیون و یا همان هیدروکسید لایه‌ای دوگانه از دو لایه هیدروکسید کاتیون‌های فلزی دو و سه ظرفیتی که در اینجا به ترتیب منیزیم و آلومینیوم‌اند، تشکیل شده است. بار این دو لایه مثبت است و برای خنثی‌سازی این بار، تعدادی آنیون در ناحیه بین دو لایه قرار می‌گیرد. برای تعیین نوع این آنیون از آنالیز FTIR استفاده می‌شود. در طیف FTIR مربوط به هیدروکسید دوگانه لایه‌ای که با نمک‌های نیترات منیزیم و آلومینیوم تهیه شده است یک پیک مشخص در محدوده ۱۲۰۰ تا ۱۵۰۰ cm^{-1} وجود دارد که به واسطه پیوندهای کششی N-O است و تایید کننده وجود NO_3^- در فضای بین لایه‌ای است [۲۵-۲۷]. آنیون OH^- (با توجه به اضافه کردن محلول NaOH) و همچنین CO_3^{2-} (به

(میلی گرم/گرم)

k_p ثابت نفوذ درون ذره‌ای ($\text{mg/g.h}^{0.5}$)

C_p عرض از مبدا

اگر مقدار C_p صفر باشد، سپس میزان جذب به وسیله نفوذ درون ذره‌ای در تمام دوره جذب کنترل می‌شود. با این وجود، پلات q در برابر $t^{0.5}$ معمولاً بیشتر از یک بخش خطی را نشان می‌دهد و اگر عرض از مبدا بخش اول برابر با صفر نباشد سپس نفوذ از لایه فیلم نرخ جذب را در ابتدا کنترل می‌کند.

داده‌های سینتیک جذب سیانید بر LDH را بر حسب $t^{0.5}$ در غلظت‌های اولیه متفاوت در شکل ۱۰ نشان داده شده است که نمودار در تمام بازه زمان جذب خطی نیست ولی بررسی دقیق‌تر نشان می‌دهد که نمودار را می‌توان به صورت دو بخش تقریباً خطی با شیب‌های متفاوت در نظر گرفت. بنابراین می‌توان بیان کرد که جذب سیانید بر LDH فرآیندی دو مرحله‌ای است. پارامترهای مدل نفوذ درون ذره‌ای در غلظت‌های اولیه مختلف محاسبه و در جدول ۴ ارائه شده است. C_{P1} در غلظت‌های اولیه مختلف دارای مقداری نزدیک به صفر است. بنابراین به طور کلی می‌توان بیان کرد که نفوذ درون ذره‌ای مکانیزم غالب در جذب یون سیانید بر LDH است. همچنین مقدار k_{P1} نسبت به k_{P2} در غلظت‌های اولیه مختلف بزرگتر است که نشان می‌دهد نرخ جذب در مرحله اول نسبت به مرحله دوم سریع‌تر است. همچنین مشاهده می‌شود که مقدار k_{P1} با افزایش غلظت اولیه یون سیانید در محلول افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد، نرخ نفوذ درون ذره‌ای با افزایش غلظت اولیه یون سیانید در محلول افزایش پیدا می‌کند.

با ۸/۳۱۴- است بر حسب کیلوژول / مول محاسبه کرد [۲۴]. بر این اساس انرژی فعال‌سازی برای جذب سیانید بر LDH به میزان ۶/۴ کیلوژول / مول محاسبه شد که نشان می‌دهد جذب از نوع فیزیکوشیمیایی است. با توجه به اینکه مکانیزم اصلی در جذب یون سیانید به وسیله هیدروکسید دوگانه لایه‌ای تبادل یونی با آنیون موجود در فضای بین لایه‌ای است که ماهیت شیمیایی دارد، بنابراین یک مکانیزم با ماهیت فیزیکی نیز در جذب تاثیرگذار است که احتمالاً این مکانیزم جاذبه الکترواستاتیکی است.

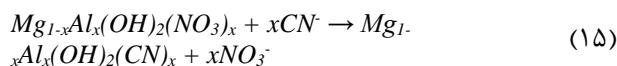
۳-۶- مقایسه کارآبی LDH سنتز شده از مواد آزمایشگاهی و صنعتی در شرایط بهینه

با استفاده از نرم افزار DX7 شرایط بهینه جذب به صورت دما ۶۰ درجه سانتی‌گراد، جرم جاذب ۱/۵ گرم، دور همزن ۵۰۰ rpm و pH برابر با ۹/۵۲ تعیین شد. با انجام آزمایش ظرفیت جذب در این شرایط، میزان جذب تعادلی LDH به میزان حداکثری ۷۳ میلی‌گرم بر گرم رسید. جدول ۵ مقایسه بین ظرفیت جذب جاذب‌های موجود با جاذب پیشنهادی در این تحقیق را نشان می‌دهد. ظرفیت جذب LDH سنتز شده در این تحقیق نسبت به جاذب‌های موجود از جمله کربن فعال ساده و اصلاح سطح شده، رس‌های طبیعی، جاذب‌های زیستی و حتی رزین‌های تبادل یونی افزایش قابل توجهی را نشان می‌دهد که تاییدکننده کارایی این جاذب در حذف سیانید از محلول‌های آبی است.

جدول ۵- مقایسه ظرفیت جذب یون سیانید جاذب‌های موجود با جاذب پیشنهادی در این تحقیق

ردیف	نام جاذب	میزان جذب (میلی‌گرم / گرم)	مرجع
۱	کانی پیروفیلیت	۲۰	[۲۸]
۲	کربن فعال ساده	۷/۱	[۲۹]
	کربن فعال اشباع از نقره کربن فعال اشباع از نیکل	۲۶/۵ ۱۵/۴	
۳	کربن فعال اصلاح شده	۲۹/۲	[۳۰]
۴	کربن فعال دانه‌ای (GAC)	۱۹/۷	[۳۱]

واسطه انحلال CO₂ در آب از طریق هوا) در محلول سنتزی وجود دارند و امکان حضور آن‌ها در فضای بین لایه‌ای وجود دارد. با این وجود، آنیون غالب محتمل در فضای بین لایه‌ای NO₃⁻ است که توسط محققان مختلف به اثبات رسیده است [۲۷-۲۵]. این آنیون می‌تواند به آسانی با آنیون‌های موجود در محلول که در این تحقیق آنیون سیانید (CN⁻) است مبادله شود، بنابراین مکانیزم اصلی جذب یون سیانید بر LDH تبادل یونی است. رابطه ۱۵ نحوه مبادله آنیون بین لایه‌ای نانورس را با آنیون سیانید (CN⁻) موجود در محلول را نشان می‌دهد.



انرژی فعال‌سازی فرآیند جذب نشان‌دهنده فیزیکی و یا شیمیایی بودن جذب یک گونه جذب‌شونده بر جاذب است. مقدار انرژی فعال‌سازی برای جذب فیزیکی معمولاً بیشتر از ۴/۲ کیلوژول / مول نیست زیرا نیروهای به کار گرفته شده در جذب فیزیکی ضعیف‌اند. مقدار انرژی فعال‌سازی برای جذب شیمیایی در گستره ۸/۴ تا ۸۳/۷ کیلوژول / مول به دلیل قوی بودن نیروهای مشارکت‌کننده در جذب شیمیایی است [۲۴]. برای محاسبه انرژی فعال‌سازی از رابطه ۱۶ که به معادله آرنیوس^۱ مشهور است، استفاده شد.

$$\ln k_1 = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (16)$$

که در آن:

k_1 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم

A ضریب مستقل از دما ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$)

E_a انرژی فعال‌سازی فرآیند جذب (گرم / مول)

R ثابت گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T دمای مطلق در مقیاس کلوین

شیب نمودار $\ln k_1$ در برابر $1000/T$ برابر با $-E_a/R$ خواهد بود. بنابراین با رسم این نمودار می‌توان مقدار انرژی فعال‌سازی فرآیند جذب را با ضریب شیب این نمودار در مقدار $-R$ که برابر

۱- Arrhenius

طلا به سد باطله منتقل می‌شود. سد باطله برای جلوگیری از هرگونه نشت نفوذناپذیر است.

از پالپ ورودی به این سد باطله نمونه‌برداری انجام گرفت و پس از فیلتراسیون، غلظت سیانید آزاد موجود در پساب آن برابر ۹۸/۳ میلی‌گرم/لیتر (غلظت سیانید سدیم برابر میلی‌گرم/لیتر ۱۸۵) تعیین شد. همچنین pH این پساب برابر با ۱۰/۱ تعیین شد. ۱۰ گرم LDH سنتز شده به وسیله مواد با خلوص صنعتی به ۵۰۰ میلی‌لیتر از این پساب اضافه و به مدت ۴۸ ساعت با دستگاه بطری غلطان همزده شد. در فواصل زمانی مشخص از آن نمونه‌برداری شد. نتایج به دست آمده در شکل ۱۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ۸۴ درصد یون سیانید پس از گذشت ۴۸ ساعت از پساب حذف شده است و در نتیجه آن ظرفیت جذب LDH به ۴/۱۲ میلی‌گرم/گرم رسیده است. بالا بودن مقدار درصد حذف یون سیانید و همچنین ظرفیت جذب قابل قبول LDH تاییدکننده کارایی آن است. کم بودن مقدار ظرفیت جذب LDH برای یون سیانید از پساب واقعی نسبت به محلول مصنوعی حاوی یون سیانید به واسطه این موضوع است که در پساب واقعی انواع مختلفی از آنیون‌ها حضور دارند که بخشی از مکان‌های جذب LDH را اشغال می‌کنند. بررسی شکل ۱۱ همچنین نشان می‌دهد که سینتیک جذب یون سیانید از پساب واقعی به وسیله LDH بسیار بالا بوده به نحوی که در نیم ساعت اول فرآیند جذب غلظت یون سیانید موجود در محلول از ۹۸/۳ ابتدایی به ۲۹/۲۲ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافته است و درصد حذف یون سیانید به بیش از ۷۰ درصد رسیده که خود دلیل دیگری بر توانایی بالای LDH برای تصفیه پساب‌های آلوده به سیانید است.

	۲۲/۴	کربن فعال دانه‌ای اشباع از مس	
	۲۹/۶	کربن فعال دانه‌ای اشباع از نقره	
۵	۷ [۹]	کربن فعال بر مبنای پوست نارگیل	
۶	۱ [۳۲]	رزین Dowex-21k-XLT	
۷	۱/۲۸ [۳۳]	کک اکسید شده با $KMnO_4$	
۸	۱ [۳۴]	پوست موز	
۹	۱۲ [۳۵]	Moderate density fiberboard saw dust (MDFSD)	
۱۰	۹/۰۶ [۳۶]	پوست قهوه	
۱۱	۳۳/۹۷۸ [۳۷]	زئولیت اصلاح شده با آهن	
۱۲	۲۴/۰۹ [۳۸]	نانوذرات زئولیت اصلاح شده	
۱۳	۷۳/۸۰	نانورس جاذب آنیون	تحقیق حاضر

در ادامه سنتز LDH با مواد شیمیایی با خلوص صنعتی به انجام رسید و ظرفیت جذب آن در شرایط بهینه یافت شده برای آزمایشات جذب به میزان ۵۷ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد. LDH سنتز شده از نمک‌های صنعتی میزان جذبی معادل ۸۰ درصد، LDH سنتز شده با خلوص آزمایشگاهی را نشان می‌دهد. با در نظر گرفتن هزینه تولید کمتر، LDH صنعتی را می‌توان به عنوان گزینه مناسبی برای جذب سیانید از پساب‌ها در نظر گرفت.

۳-۷- بررسی قابلیت نمونه LDH سنتز شده به وسیله مواد با خلوص صنعتی در تصفیه یک نمونه پساب واقعی

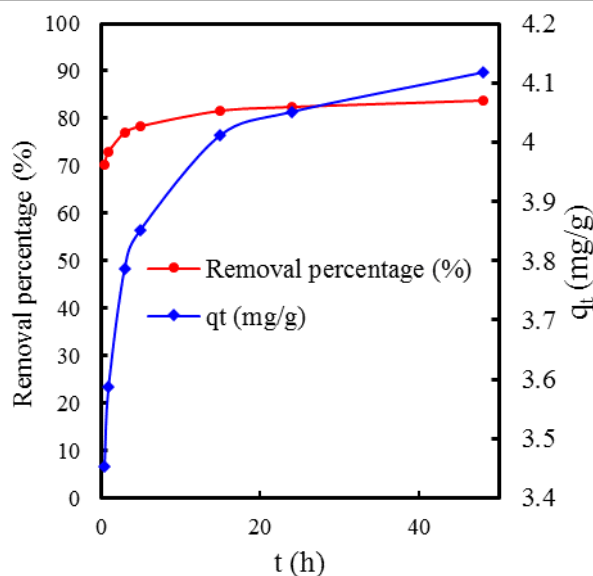
یک نمونه پساب واقعی حاوی سیانید از کارخانه فرآوری طلای زرمهر واقع در ۹ کیلومتری شهرستان تربت‌حیدریه استان خراسان رضوی تهیه شد و تصفیه آن با استفاده از LDH سنتز شده به وسیله مواد با خلوص صنعتی مورد بررسی قرار گرفت. لازم به توضیح است که کارخانه فرآوری طلای زرمهر در آذرماه ۱۳۸۴ مورد بهره‌برداری قرار گرفته است. در این کارخانه، کانسنگ حاوی طلا پس از طی مراحل خردایش و رسیدن به ابعاد کوچکتر از ۷۵ میکرون وارد تانک‌های لیچ می‌شود. در این مرحله، طلای موجود در کانسنگ با سیانید حل شده و به صورت کمپلکس $Au(CN)_2^-$ وارد محلول لیچ می‌شود. طلای حل شده به وسیله کربن فعال جذب می‌شود. با جدایش کربن فعال بارگیری شده با طلا به وسیله جدایش سرنندی، پالپ فاقد

کنترل‌کننده نرخ جذب، مرحله نفوذ درون ذره‌ای است. هم-چنین نحوه جذب یون سیانید (CN⁻) بر LDH عمدتاً تبادل یونی است. مقدار انرژی فعال‌سازی این فرآیند ۶/۴ کیلوژول/مول محاسبه شده که نشان‌دهنده جذب فیزیکوشیمیایی است. - سنتز LDH با استفاده از مواد با خلوص صنعتی نیز انجام گرفت و نتایج نزدیکی با LDH سنتز شده با خلوص آزمایشگاهی نشان داد. بنابراین می‌توان LDH را با قیمت مناسب تهیه و از آن برای حذف سیانید از پساب‌های آلوده به سیانید استفاده کرد.

- تصفیه یک نمونه پساب واقعی از کارخانه فرآوری طلای زرمهر به وسیله LDH سنتز شده با استفاده از مواد با خلوص صنعتی نشان داد که این جاذب قادر است تا بیش از ۸۴ درصد سیانید موجود در پساب را حذف کند، هم‌چنین سینتیک جذب بسیار سریع بوده است به نحوی که در نیم ساعت ابتدایی بیش از ۷۰ درصد یون سیانید از پساب حذف می‌شود.

۵- منابع

- [1] Moussavi, G.; Khosravi, R.; 2010; "Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis", *Journal of Hazardous Materials*, 183, 724.
- [2] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological profile for Cyanide. Atlanta, GA: U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2006.
- [3] Jaszczak, E.; Polkowska, Z.; Narkowicz, S.; Namieśnik, J.; 2017; "Cyanides in the environment—analysis—problems and challenges", *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 15929.
- [4] Dash, R. R., Gaur, A. and Balomajumder, C.; 2009; "Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment", *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1-11.



شکل ۱۱- درصد حذف یون سیانید از پساب کارخانه فرآوری طلای زرمهر با LDH سنتز شده به وسیله مواد با خلوص صنعتی و ظرفیت جذب متعاقب آن

۴- نتیجه‌گیری

- برای سنتز LDH به روش هم‌رسوبی از نمک‌های دوظرفیتی نیترات منیزیم و کلسیم و نمک سه ظرفیتی نیترات آلومینیوم با نسبت مولی ۱:۳ استفاده شد.
 - پارامترهای موثر بر جذب با استفاده از نرم افزار DX7 و روش فاکتوریل کامل با دو سطح انجام گرفت. نتایج نشان که پارامترهای دما، جرم جاذب و دور همزن بر فرآیند جذب تاثیر مثبت و پارامتر pH بر فرآیند جذب تاثیر منفی داشت. در بین این فاکتورها، فاکتور دما بیشترین اثر مثبت را بر فرآیند جذب سیانید به وسیله LDH داشت.
 - مدلسازی داده‌های جذب نشان داد که داده‌های ظرفیت تعادلی و سینتیک جذب سیانید بر LDH به ترتیب با مدل‌های ایزوترم جذب لانگمیر و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به بهترین طریق مدل می‌شوند.
 - بررسی مکانیزم جذب یون سیانید بر جاذب LDH نشان داد که جذب یون سیانید بر LDH فرآیندی دو مرحله‌ای و مرحله

- [12] Kameda, T.; Oba, J.; Yoshioka, T.; 2015; "New treatment method for boron in aqueous solutions using Mg–Al layered double hydroxide: Kinetics and equilibrium studies", *Journal of Hazardous Materials*, 293, 54.
- [13] Yang, Y.; Gao, N.; Deng, Y.; Zhou, S.; 2012; "Adsorption of perchlorate from water using calcined iron-based layered double hydroxides" *Applied Clay Science*, 65–66, 80–86.
- [14] Song, H. -l.; Jiao, F. -p.; Jiang, X. -y.; Yu, J. -g.; Chen, X. -q.; Du, S. -l.; 2013; "Removal of vanadate anion by calcined Mg/Al-CO₃ layered double hydroxide in aqueous solution" *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(11), 3337-3345.
- [15] Isaacs-Paez, E. D.; Leyva-Ramos, R.; Jacobo-Azuara, A.; Martinez-Rosales, J. M.; Flores-Cano, J. V.; 2014; "Adsorption of boron on calcined AlMg layered double hydroxide from aqueous solutions. Mechanism and effect of operating conditions" *Chemical Engineering Journal*, 245, 248-257.
- [16] Yang, Q.; Zhong, Y.; Li, X.; Li, X.; Luo, K.; Wu, X.; Zeng, G.; 2015; "Adsorption-coupled reduction of bromate by Fe(II)–Al(III) layered double hydroxide in fixed-bed column: Experimental and breakthrough curves analysis", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 54-59.
- [17] Zhao, Q.; Tian, S.; Yan, L.; Zhang, Q.; Ning, P.; 2015; "Novel HCN sorbents based on layered double hydroxides: Sorption mechanism and performance", *Journal of Hazardous Materials*, 285, 250-258.
- [18] Vasudevarao, B.; Natarajan, D. P.; Henderson, M.; Razdan, A.; 2000; "Sensitivity of RP surface finish to process parameter variation", *Solid freeform fabrication proceedings*, pp 251.
- [5] Alonso-gonzález, O.; Nava-alonso, F.; Uribe-salas, A.; Dreisinger, D.; 2010; "Use of quaternary ammonium salts to remove copper–cyanide complexes by solvent extraction" *Minerals Engineering*, 23, 765.
- [6] Marsden, J. O., House, C. I., *The chemistry of gold extraction*. 2nd ed. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Colorado, USA, 2006.
- [7] Jafari, A. J., Kakavandi, B., Kalantary, R. R., Gharibi, H., Asadi, A., Azari, A., Babaei, A. A., Takdastan, A.; 2016; "Application of mesoporous magnetic carbon composite for reactive dyes removal: Process optimization using response surface methodology", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33 (10), 2878-2890.
- [8] Ahmadi, M.; Rahmani, H.; Takdastan, A.; Jaafarzadeh, N.; Mostoufi, A.; 2016; "A novel catalytic process for degradation of bisphenol A from aqueous solutions: A synergistic effect of nano-Fe₃O₄@Alg-Fe on O₃/H₂O₂", *Process Safety and Environmental Protection*, 104, 413-421.
- [9] Behnamfard, A.; Salarirad, M. M.; 2009; "Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon", *Journal of Hazardous Materials*, 170, 127.
- [10] Mbadcam, J. K.; Ngomo, H. M.; Tcheka, C.; Rahman, A. N.; Djoyo, H. S.; Kouotou, D.; 2009; "Batch Equilibrium Adsorption of Cyanides from Aqueous Solution onto Copper and Nickel-Impregnated Powder Activated Carbon and Clay", *Journal of European Psychology Students*, 3, 53.
- [11] Ferencz, Z.; Kukovecz, A.; Kónya, Z.; Sipos, P.; Pálkó, I.; 2015; "Optimization of the synthesis parameters of mechanochemically prepared CaAl-layered double hydroxide" *Applied Clay Science*, 112, 94.

- [19] جوانمردی، پرویز، تکدستان، افشین، جلیل‌زاده ینگجه، رضا، ۱۳۹۷، "کارایی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت جهت حذف فلز سرب از محلول‌های آبی و تعیین ایزوترم و سینتیک جذب"، مجله آب و فاضلاب، ۲۹ (۱)، ۱۰۸-۱۱۴.
- [20] Dash, R. R.; Balomajumder, C.; Kumar, A.; 2008; "Treatment of metal cyanide bearing wastewater by simultaneous adsorption and biodegradation (SAB)", *Journal of Hazardous Materials*, 152, 387.
- [21] Logsdon, M. J.; Hagelstein, K.; Mudder, T.; 1999; "The management of cyanide in gold extraction" *International Council on Metals and the Environment*, Ottawa.
- [22] Febrianto, J.; Kosasih, A. N.; Sunarso, J.; Ju, Y. H.; Indraswati, N.; Ismadji, S.; 2009; "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies", *Journal of hazardous materials*, 162(2-3), 616-645.
- [23] Weber, W. J.; Morris, J. C.; 1963; "Kinetics of Adsorption of Carbon from Solution" *Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineering*, Vol. 89, No. 1, , 31-60.
- [24] Saha, P.; Chowdhury, S.; 2011. *Insight into adsorption thermodynamics*, Thermo dynamics, Tadashi, M. (Ed.), ISBN: 978-953-307-544-0, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/thermodynamics/insight-into-adsorption-thermodynamics>
- [25] Du, L.; Qu, B.; Meng, Y.; Zhu, Q.; 2006; "Structural characterization and thermal and mechanical properties of poly(propylene carbonate) /MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via solution intercalation", *Composites Science and Technology*, 66, 913.
- [26] Arco, M. D.; Gutierrez, S.; MartmHn, C.; Rives, V.; Rocha, J.; 2000; "Effect of the Mg:Al Ratio on Borate (or Silicate)/Nitrate Exchange in Hydrotalcite", *Journal of Solid State Chemistry*, 151, 272.
- [27] Xu, Z. P.; Zeng, H. C.; 2001; "Decomposition Pathways of Hydrotalcite-like Compounds $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$ as a Continuous Function of Nitrate Anions", *Chemistry of Materials*, 13, 4564.
- [28] Saxena, S.; Prasad, M.; Amritphale, S.; Chandra, N.; 2001; "Adsorption of cyanide from aqueous solutions at pyrophyllite surface", *Separation and Purification Technology*, 24(1-2), 263-270.
- [29] Adhoum, N.; Monser, L.; 2002; "Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 41(1), 17-21.
- [30] Monser, L.; Adhoum, N.; 2002; "Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater", *Separation and Purification Technology*, 26(2-3), 137-146.
- [31] Deveci, H.; Alp, I.; Uslu, T.; 2006; "Removal of cyanide from aqueous solutions by plain and metal-impregnated granular activated carbons", *International Journal of Mineral Processing*, 79(3), 198-208.
- [32] Ok, Y. S.; Jeon, C.; 2014; "Selective adsorption of the gold-cyanide complex from waste rinse water using Dowex 21K XLT resin", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1308-1312.
- [33] Hattab, Z. h.; Filali, N.; Mazouz, R.; Guerfi, K.; Rebbani, N.; Nafa, A.; Kheriaf, S.; 2016; "Adsorption of cyanide ions in aqueous solution using raw and oxidized coke", *Desalination and Water Treatment*, 57(8), 3522-3531.

- [34] Abbas, M. N.; Abbas, F. S.; Ibrahim, S. A.; 2014; "Cyanide removal from wastewater by using banana peel", *Journal of Asian Scientific Research*, 4(5), 239-247.
- [35] Eletta, O.; Ajayi, O.; Ogunleye, O.; Akpan, I.; 2016; "Adsorption of cyanide from aqueous solution using calcinated eggshells: Equilibrium and optimisation studies", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1367-1375.
- [36] El-Aila, H. J.; Elsousy, K. M.; Hartany, K. A.; 2016; "Kinetics, equilibrium, and isotherm of the adsorption of cyanide by MDFSD", *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S198-S203.
- [37] Gebresemati, M.; Gabbiye, N.; & Sahu, O.; 2017; "Sorption of cyanide from aqueous medium by coffee husk: Response surface methodology" *Journal of Applied Research and Technology*, 15(1), 27-35.
- [38] Maulana, I.; Takahashi, F.; 2018; "Cyanide removal study by raw and iron-modified synthetic zeolites in batch adsorption experiments", *Journal of Water Process Engineering*, 22, 80-86.
- [39] Noroozi, R.; Al-Musawi, T. J.; Kazemian, H.; Kalhori, E. M.; Zarrabi, M.; 2018; "Removal of cyanide using surface-modified Linde Type-A zeolite nanoparticles as an efficient and eco-friendly material", *Journal of Water Process Engineering*, 21, 44-51.