

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده نفت، معدن و ژئوفیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی فراوری مواد معدنی

حذف سیانید خروجی دستگاه تولید و ذخیره باطله خمیری (PPSM) راه  
یافته به سد باطله معدن طلای آق دره

نگارنده: محمد صالح کامرانی

استاد راهنما:

دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی

استاد مشاور:

مهندس امین سید حکیمی

دی ۱۳۹۶

شماره: ۲۶۹۲۰۵۶  
تاریخ: ۹۶/۱۰/۱۹

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای محمد صالح کامرانی با شماره دانشجویی ۹۴۰۷۳۳۴ رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی تحت عنوان حذف سیانید خروجی دستگاه تولید و ذخیره باطله خمیری (PPSM) راه یافته به سد باطله معدن طلای آق دره که در تاریخ ۱۳۹۶/۱۰/۱۷ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: تسلی)  مردود   
نوع تحقیق: نظری  عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد اهنمای اول	کیومرث سیف پناهی شعبانی	استادیار	
۲- استاد اهنمای دوم			
۳- استاد مشاور	امین سیدحکیمی		
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	محمدجهانی چکنی	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	محمد کرز آموزیان	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	اصغر عزیزی	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده: ۹۶/۱۰/۱۸

تصوه: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).



تقدیم به:

پدر و مادرم

مقدس ترین واژه های زندگی

تقدیر و تشکر:

من محو خدایم و خدا آن من است هر سویس مجوید که در جان من است.

محضر خواهران و برادران عزیزم که وجودشان شادی بخش و مایه دلگرمی من بود و همواره بهترین یار و یاور من هستند.

بر خود لازم می‌دانم عمیق‌ترین سپاس را از استاد ارجمند جناب آقای دکتر کیومرث سیف پناهی به خاطر راهنمایی‌ها ایشان همچون برادری دلسوز و مهربان در طول انجام این تحقیق به عمل آورم. همچنین از مشاوره و حمایت‌های بی‌چشمداشت جناب آقای مهندس امین سید حکیمی صمیمانه تشکر می‌نمایم.

از جناب آقای مهندس طلایی مدیرعامل محترم کارخانه طلا آق‌دره، جناب آقای مهندس حیدری مدیر محترم معدن طلا آق‌دره، به خاطر اعتماد و پشتیبانی اینجانب و هماهنگی‌های لازم، کمال تقدیر و تشکر را دارم.

از مسئولین و دست‌اندرکاران، جناب آقایان مهندس قنبری، مهندس کامرانی، مهندس بسطامی، مهندس امامی، مهندس زلفی و تمامی کارکنان آزمایشگاه کارخانه طلای آق‌دره که اینجانب را با کمال صمیمیت و خالصانه در این راه کمک کردند، صمیمانه تشکر می‌نمایم.

از اساتید گرانقدر جناب آقایان دکتر کارآموزیان و دکتر عزیزی که زحمت داوری پایان‌نامه را بر عهده گرفتند تشکر و قدردانی می‌نمایم.

ضمناً از تمامی دوستان و همکارانی که من را در اتمام این پایان‌نامه راهنمایی و مایه آرامش را فراهم کردند تقدیر و تشکر می‌نمایم.

## تعهدنامه

اینجانب محمد صالح کامرانی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته‌ی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه با موضوع حذف سیانید خروجی دستگاه تولید و ذخیره باطله خمیری (PPSM) راه‌یافته به سد باطله معدن طلای آق‌دره تحت راهنمایی دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ: ۱۳۹۶/۱۰/۱۷

امضاء دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات، مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته‌شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

## چکیده

در این تحقیق تصفیه پساب معدن طلای آق‌دره با هدف کاهش سیانید خروجی از سیستم<sup>۱</sup> PPSM بررسی شده است. بنابراین حذف سیانید با استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، جذب سطحی و تلفیقی از دو روش انجام شد. از اکسیدکننده‌های هیپوکلریت سدیم و کلسیم، هیدروژن پراکسید بدون کاتالیزگر و همراه با کاتالیزگرهای آهن و مس دوظرفیتی استفاده شده است. در گام اول تاثیر پارامترهای pH، دما، مقدار اکسیدکننده و زمان واکنش بر میزان تخریب سیانید بررسی شد. مقدار pH بهینه برای هیپوکلریت سدیم، هیپوکلریت کلسیم، هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید همراه با کاتالیزگر مس و فنتون بترتیب ۱۲، ۱۱، ۱۰، ۱۰ و ۸ بدست آمد. مدل‌سازی سینتیک غیرخطی و انرژی فعال‌سازی فرآیند برای هر پنج اکسیدکننده انجام شد، که بیشترین و کمترین نرخ سینتیک برای فنتون و هیدروژن پراکسید بدون کاتالیزگر به ترتیب برابر ۰/۰۱۶۹۲ و ۰/۰۰۰۹۱۸ بدست آمد. همچنین بیشترین و کمترین انرژی فعال‌سازی برای هیپوکلریت سدیم و هیدروژن پراکسید + مس بترتیب ۹۴/۹۶ و ۸/۵۶ KJ/mol تعیین شد. براساس بررسی اقتصادی فرآیند، هیدروژن پراکسید با ۶/۲ و هیپوکلریت کلسیم با ۱/۴ میلیون دلار در سال هزینه، گران‌ترین و ارزان‌ترین فرآیند برای حذف کامل سیانید هستند. در گام دوم از کربن فعال (تهیه‌شده از گون مزاحم موجود در خوراک کارخانه و فعال‌شده به صورت شیمیایی) به عنوان جاذب استفاده شده است. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، سطحی و مورفولوژیکی جاذب کربن فعال با استفاده از آنالیزهای SEM، XRD، XRF و IR مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر پارامترهای pH، زمان تماس جاذب و آلاینده، جرم جاذب و دما بر میزان حذف سیانید بررسی شد، که مقدار مناسب پارامترها برای رسیدن به استاندارد زیست محیطی بترتیب ۸، ۷۵ دقیقه، ۰/۳ گرم و ۳۵ درجه‌سانتی‌گراد بدست آمد. نتایج نشان می‌دهد که فرآیند جذب سیانید توسط کربن فعال از ایزوترم سیپس و سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند. در پایان حذف سیانید با استفاده از تلفیق ترتیبی دو فرآیند جذب سطحی و اکسیداسیون پیشرفته انجام شد.

**واژه‌های کلیدی:** سیانید، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، جذب سطحی، مدل‌سازی سینتیک غیرخطی.

---

<sup>۱</sup> Paste Production and Storage Mechanism

"لیست مقالات مستخرج از پایان نامه"

● مجلات

1. Kamrani, M-S., Seifpanahi-Shabani, K., Seyed-Hakimi, A., "Nonlinear Kinetic Modeling and Advanced Oxidation Removal of Cyanide by  $H_2O_2/NaClO/Ca(ClO)_2$  Combined with Sequential Fe(II)/Cu(II) Catalytic Process" *Journal of Hazardous Materials*, Under Review.
2. Kamrani, M-S., Seifpanahi-Shabani, K., Seyed-Hakimi, A., "Adsorption of cyanide in Aq-Darreh Tailing dam using activated carbon prepared from milkvetch" *Waste Managemant*, Submit.

● کنفرانس

۱. محمد صالح کامرانی، کیومرث سیف پناهی شعبانی، امین سید حکیمی، " تصفیه پساب‌های صنعتی بوسیله اکسیداسیون " چاپ شده در دومین سمینار شیمی کاربردی ایران، شهریور ۹۶.



## فهرست مطالب

۱- فصل اول: کلیات	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- محیط زیست	۳
۱-۲-۱- آلودگی	۳
۲-۲-۱- آلاینده های آنیونی	۳
۳-۲-۱- قوانین محیط زیستی مربوط به سیانید	۴
۳-۱- معادن طلا	۴
۱-۳-۱- سد باطله	۵
۲-۳-۱- آلودگی های معادن	۶
۴-۱- سیانید	۶
۱-۴-۱- شیمی سیانید	۷
۱-۱-۴-۱- سیانید آزاد	۸
۲-۱-۴-۱- سیانید ساده	۹
۳-۱-۴-۱- کمپلکس های ضعیف سیانید	۱۰
۴-۱-۴-۱- کمپلکس های قوی سیانید	۱۱
۵-۱-۴-۱- کمپلکس های آلی	۱۲
۲-۴-۱- عمده منابع تولید سیانید	۱۲
۳-۴-۱- حوادث محیط زیستی سیانید	۱۲
۴-۴-۱- کاربردهای سیانید	۱۳
۵-۴-۱- سمیت سیانید	۱۴
۵-۱- روش های حذف سیانید	۱۴

- ۱-۵-۱- تخریب طبیعی ..... ۱۴
- ۱-۵-۲- تخریب زیستی ..... ۱۵
- ۱-۵-۳- روش‌های فیزیکی ..... ۱۵
- ۱-۵-۴- روش‌های شیمیایی ..... ۱۶
- ۱-۵-۴-۱- سولفور دی‌اکسید/هوا ..... ۱۶
- ۱-۵-۴-۲- هیدروژن پراکسید ..... ۱۶
- ۱-۵-۴-۳- سولفید آهن ..... ۱۷
- ۱-۵-۴-۴- کلریناسیون قلیایی ..... ۱۷
- ۱-۵-۴-۵- کارو اسید ..... ۱۸
- ۱-۵-۴-۶- فنتون ..... ۱۸
- ۱-۵-۴-۷- ازناسیون ..... ۱۹
- ۱-۶-۶- روش‌های فرآوری طلا ..... ۲۰
- ۱-۶-۱- سیانوراسیون ..... ۲۰
- ۱-۶-۲- استحصال طلا در کارخانه فرآوری طلای آق دره ..... ۲۱
- ۱-۶-۳- سیستم PPSM ..... ۲۲
- ۱-۷-۷- تعریف مسئله ..... ۲۲
- ۱-۸-۸- ضرورت انجام تحقیق ..... ۲۳
- ۱-۹-۹- هدف انجام تحقیق ..... ۲۳
- ۱-۱۰-۱۰- مراحل انجام پایان‌نامه ..... ۲۴
- ۱-۱۱-۱۱- نوآوری تحقیق ..... ۲۵
- ۲-۲- فصل دوم: مروری بر مطالعات گذشته ..... ۲۷
- ۲-۱-۲- مقدمه ..... ۲۸

- ۲۸ ..... حذف سیانید با روش بایولوژیک
- ۳۰ ..... حذف سیانید با روش جذب سطحی
- ۳۲ ..... حذف سیانید با روش اکسیداسیون
- ۳۷ ..... حذف سیانید با روش‌های ترکیبی
- ۳۸ ..... جمع بندی
- ۳۹ ..... فصل سوم: مطالعات آزمایشگاهی
- ۴۰ ..... ۱-۳- مقدمه
- ۴۱ ..... ۲-۳- مواد مورد استفاده
- ۴۲ ..... ۳-۳- تجهیزات مورد استفاده
- ۴۲ ..... ۴-۳- روشهای تجربی
- ۴۲ ..... ۱-۴-۳- روش نمونه برداری
- ۴۳ ..... ۲-۴-۳- نتایج آنالیزهای پساب باطله آق دره
- ۴۳ ..... ۱-۲-۴-۳- آنالیز جذب اتمی
- ۴۴ ..... ۲-۲-۴-۳- آنالیز XRF
- ۴۵ ..... ۳-۲-۴-۳- آنالیز XRD
- ۴۶ ..... ۳-۴-۳- روش آنالیز سیانید با استفاده از اسپکتروفوتومتر
- ۴۶ ..... ۵-۳- بررسی‌های آزمایشگاهی
- ۴۷ ..... ۱-۵-۳- فرآیند اکسیداسیون
- ۴۷ ..... ۱-۱-۵-۳- بررسی تأثیر pH
- ۴۹ ..... ۲-۱-۵-۳- بررسی تأثیر زمان واکنش
- ۵۲ ..... ۳-۱-۵-۳- بررسی پارامتر دما
- ۵۳ ..... ۲-۵-۳- سینتیک غیرخطی تخریب سیانید

- ۳-۵-۳- انرژی فعالسازی فرآیند اکسیداسیون سیانید ..... ۵۷
- ۳-۵-۴- بررسی فنی اقتصادی فرآیند حذف سیانید ..... ۵۹
- ۳-۶-۱- جذب سطحی سیانید ..... ۶۱
- ۳-۶-۱- روش تهیه کربن فعال از گون ..... ۶۱
- ۳-۶-۲- تجزیه SEM ..... ۶۳
- ۳-۶-۳- تجزیه XRD ..... ۶۴
- ۳-۶-۴- تجزیه IR ..... ۶۴
- ۳-۶-۵- حذف سیانید توسط کربن فعال ..... ۶۶
- ۳-۶-۵-۱- بررسی پارامتر pH و  $pH_{pzc}$  ..... ۶۶
- ۳-۶-۵-۲- بررسی پارامتر مقدار جاذب ..... ۶۹
- ۳-۶-۵-۳- بررسی پارامتر دما ..... ۷۰
- ۳-۶-۶- ایزوترم جذب سطحی آلاینده سیانید ..... ۷۱
- ۳-۶-۷- سینتیک جذب سطحی آلاینده سیانید ..... ۷۴
- ۳-۶-۸- ترمودینامیک فرآیند جذب سطحی سیانید ..... ۷۸
- ۳-۷- ترکیب فرآیندهای جذب سطحی و اکسیداسیون جهت حذف سیانید ..... ۷۹
- ۴- فصل چهارم: جمع بندی، نتیجه گیری و پیشنهادها ..... ۸۵
- ۴-۱- مقدمه ..... ۸۶
- ۴-۲- نتایج حاصل از اکسیداسیون ..... ۸۶
- ۴-۳- نتایج حاصل از جذب سطحی ..... ۸۸
- ۴-۴- جمع بندی ..... ۸۹
- ۴-۵- پیشنهادها ..... ۹۰
- ۵- منابع ..... ۹۱

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: حد مجاز سیانید در محیط‌های مختلف. ..... ۵
- شکل ۲-۱: مسیر شیمیایی سیانید در محیط‌زیست (Ghosh and Wong-Chong, 2006). ..... ۷
- شکل ۳-۱: رابطه بین CN<sup>-</sup> و HCN به‌عنوان تابعی از pH و Eh در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد. .... ۹
- شکل ۴-۱: مراحل و روش‌های انجام پایان‌نامه. .... ۲۴
- شکل ۱-۳: تجزیه XRD نمونه‌های سد باطله و اجزای تشکیل‌دهنده آن. .... ۴۵
- شکل ۲-۳: تأثیر pH بر حذف سیانید در حضور اکسیدکننده‌های مختلف. .... ۴۸
- شکل ۳-۳: تأثیر غلظت اکسیدکننده‌های مختلف بر روی حذف سیانید با تغییر زمان واکنش. .... ۵۰
- شکل ۴-۳: بررسی تأثیر دما بر حذف سیانید در حضور اکسیدکننده‌های مختلف. .... ۵۲
- شکل ۵-۳: سینتیک غیرخطی اکسیداسیون سیانید در حضور هیپوکلریت سدیم، هیپوکلریت کلسیم، هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید + مس (II) و فنتون. .... ۵۵
- شکل ۶-۳: نمودار LnK در مقابل 1/T برای محاسبه انرژی فعالساز فرآیند تخریب سیانید در حضور اکسیدکننده‌های مختلف. .... ۵۸
- شکل ۷-۳: بررسی فنی اقتصادی فرآیند اکسیداسیون سیانید با فرآیندهای مختلف. .... ۶۰
- شکل ۸-۳: گون خشک‌شده در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و مشاهده تخلخل بالای آن. .... ۶۲
- شکل ۹-۳: تصویر SEM مربوط به کربن فعال به دست آمده از گون مزاحم در خوراک معدن طلای آق‌دره. .... ۶۳
- شکل ۱۰-۳: تجزیه XRD کربن فعال به دست آمده از گون و مقایسه آن با کربن فعال تجاری. .... ۶۴
- شکل ۱۱-۳: طیف IR مربوط به کربن فعال به دست آمده از گون قبل و بعد از جذب سیانید. ....

- ۶۵.....
- شکل ۱۲-۳: نمودار تعیین نقطه بار صفر کربن فعال حاصل از گون. ۶۷.....
- شکل ۱۳-۳: تاثیر پارامتر pH بر روی حذف سیانید با استفاده از کربن فعال به دست آمده از گون. ۶۸.....
- شکل ۱۴-۳: تاثیر تغییر مقدار جاذب کربن فعال بر حذف سیانید. ۶۹.....
- شکل ۱۵-۳: بررسی تاثیر تغییر پارامتر دما بر فرآیند جذب سطحی سیانید. ۷۰.....
- شکل ۱۶-۳: ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، ردلیچ- پترسون و سیپس و برازش غیرخطی آن برای جذب سیانید. ۷۳.....
- شکل ۱۷-۳: سینتیک شبه مرتبه اول (الف)، سینتیک شبه مرتبه دوم (ب)، نفوذ درون ذره‌ای (ج) و معادله ایلاویچ (د) برای جذب سطحی آلاینده سیانید توسط کربن فعال. ۷۶.....
- شکل ۱۸-۳: تأثیر استفاده همزمان کربن فعال در حضور اکسیدکننده‌های مختلف. ۸۱.....

## فهرست جداول

- جدول ۱-۱: کمپلکس‌های ضعیف سیانید. .... ۱۱
- جدول ۲-۱: مهمترین حوادث انتشار سیانید در دنیا. .... ۱۳
- جدول ۱-۳: نتایج حاصل از آنالیز جذب اتمی نمونه پساب (برحسب mg/L) ..... ۴۳
- جدول ۲-۳: XRF نمونه‌های PPSM و سد باطله (برحسب درصد). .... ۴۴
- جدول ۳-۳: مقادیرهای اکسیدکننده‌های مختلف و بررسی تغییر زمان واکنش بر روی حذف سیانید. .... ۴۹
- جدول ۴-۳: مقدار انرژی فعالسازی اکسید کننده های مختلف. .... ۵۹
- جدول ۵-۳: مدل ایزوترم و معادله شکل غیرخطی آنها و نحوه رسم نمودار مربوطه. .... ۷۱
- جدول ۶-۳: ضرایب ایزوترم های جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، سیپس و ردلیچ-پترسون برای جذب سطحی آلاینده سیانید توسط کربن فعال. .... ۷۴
- جدول ۷-۳: معادلات سینتیکی، شکل خطی آنها و نحوه رسم نمودارهای مربوطه. .... ۷۵
- جدول ۸-۳: ثابتهای سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، مدل نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلاویچ فرآیند جذب سیانید از پساب معدن. .... ۷۷
- جدول ۹-۳: پارامترهای ترمودینامیکی  $\Delta H^\circ$ ،  $\Delta G^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  مربوط به فرآیند حذف سیانید از پساب معدن. .... ۷۸





## فصل اول

### کلیات

صنعت معدن یک بخش حیاتی برای اقتصاد بسیاری از کشورها و همچنین یکی از خطرناک‌ترین فعالیت‌ها در زمینه شغلی و زیست‌محیطی است. اختلال زیست‌محیطی مربوط به معدن اجتناب‌ناپذیر است. عرصه بحرانی برای کاهش احتمال فجایع زیست‌محیطی مرتبط با معدن در مدیریت باطله است (Carson and Mumford, 2002). ویژگی‌های منحصربه‌فرد طلا و کاربرد آن را در علوم مهندسی، نانو، پزشکی، الکترونیک و پشتوانه اقتصادی کشورها باعث شده که تولید طلا هر سال سه برابر افزایش یابد. اکثریت قریب به اتفاق تولید سالانه طلای جهان با استفاده از روش‌های لیچینگ<sup>۱</sup> سیانیدی است. در حالی که تعدادی از مواد شیمیایی دیگر برای استخراج طلا مانند هالوژن‌ها، تیواوره<sup>۲</sup> و تیوسولفات<sup>۳</sup> در دسترس هستند؛ اما استفاده از معرف سیانید و به اصطلاح فرآیند سیانوراسیون<sup>۴</sup> تنها روش اقتصادی قابل دوام برای استخراج طلا از سنگ معدن است (Fedyukevich and Vorob, 2016). سیانیدها واسطه ضروری در یک طیف وسیعی از فرآیندهای صنعتی و تولید محصولات تجاری هستند. در صنعت معدن، سیانید در درجه اول برای استخراج طلا و نقره از سنگ معدن استفاده می‌شود، اما سیانید در غلظت‌های پایین به‌عنوان یک بازدارنده برای بازیابی فلزات پایه مانند مس، سرب و روی استفاده می‌شود. با این وجود، موفقیت این فرآیند تحت تأثیر اثرات آلودگی محیط زیستی ایجاد شده، می‌باشد. سیانید یک سم شناخته‌شده است، بنابراین سازمان بهداشت جهانی<sup>۵</sup> سطح مجاز سیانید را زیر  $0.07 \text{ mg/L}$  اعلام نموده و سیانید قبل از تخلیه به سد باطله باید تصفیه شود (Johnson, 2015). واکنش سیانید یک مانع عمده‌ای در تلاش برای طراحی فرآیند تخریب سیانید است. آنیون سیانید یک لیگاند همه‌کاره بوده و تقریباً با هر فلزی واکنش نشان می‌دهد. در بیشتر فرآیندهای تخریب (واکنش‌های شیمیایی و یا بیولوژیکی)، در اصل تبدیل سیانید به یک ترکیب کمتر سمی از طریق یک فرآیند خاص قابل انجام

---

<sup>۱</sup> Leaching

<sup>۲</sup> Thiourea

<sup>۳</sup> Thiosulfate

<sup>۴</sup> Cyanidation

<sup>۵</sup> WHO

است. در صنعت امروز، چندین روش به‌طور گسترده برای اصلاح ضایعات سیانید وجود دارد. در مباحث زیست‌محیطی، هدف کاهش غلظت سیانید به سطح قابل قبول استانداردهای بین‌المللی است.

## ۱-۲- محیط‌زیست

علوم زیست‌محیطی در وسیع‌ترین معنای آن، علم فعل و انفعالات پیچیده دربرگیرنده زمین، جو، زندگی و سیستم‌های انسان‌شناسی است که زمین و محیط اطراف را تشکیل می‌دهند و شامل تمام رشته‌های شیمی، زیست‌شناسی، جامعه‌شناسی که این تعاملات را تحت تأثیر قرار داده، می‌باشد (Manahan, 2010). آلودگی محیط‌زیست نخستین تهدید بشر بر روی زمین است، این به معنای تجمع و ورود مواد جامد محلول و یا معلق بسیار مضر، آلاینده‌های آلی و معدنی مانند آفت‌کش‌ها، فلزات سنگین، ترشحات سمی غیرقابل تجزیه و ترکیبات شیمیایی به محیط‌زیست است.

### ۱-۲-۱- آلودگی

آب یک منبع حیاتی است که برای وجود حیات روی زمین ضروری است و در انواع مختلفی از فرآیندهای تولیدی و صنعتی استفاده می‌شود. کاهش کیفیت آب توسط زباله‌های زراعتی، خانگی و صنعتی به درجه‌ای که کیفیت آب طبیعی تغییر کند و مانع از هرگونه استفاده مفید از آن بشود و استفاده اقتصادی بهینه از آب را کاهش دهد، آلودگی آب نامیده می‌شود (Bahadori and Smith, 2016). مدیریت نادرست باطله‌ها یکی از علل اصلی آلودگی‌های محیط زیستی و تخریب در بسیاری از کشورهای در حال توسعه است. چنین زباله‌هایی ممکن است عفونی، سمی و یا رادیواکتیو باشند (Nriagu et al., 2011).

### ۱-۲-۲- آلاینده‌های آبیونی

افزایش آلاینده‌های آبیونی همراه با پیشرفت صنعت در دنیای امروز خطری برای محیط‌زیست و سلامت انسان است. این آلاینده‌ها شامل، گونه‌های معمولی آبیونی و همچنین برخی از کمپلکس‌های فلزی آن شامل: نیتريت، نیترات، سیانید، آرسنات، فسفات که اکثراً به‌عنوان آلاینده‌های مهم در استاندارد

کیفیت آب بشمار می‌روند (Xu et al., 2016). در حدود ۷۰۰۰۰ ماده شیمیایی در دنیا در حال استفاده هستند که سالیانه ۵۰۰-۱۰۰۰ ماده جدید به آن اضافه می‌شود که خواص آن‌ها باعث استفاده در لوازم آرایشی، مواد شوینده، سوخت، مواد منفجره، غذا و نوشیدنی، آفت‌کش‌ها، دارو، منسوجات و صنایع مختلف می‌شود (Kimani, 2010).

### ۱-۲-۳ - قوانین محیط زیستی مربوط به سیانید

امروزه حفظ معدن و محیط‌زیست پایدار، یک نگرانی عمده در سراسر جهان است. هنوز مسائل قانونی زیادی در مورد استفاده از سیانور در عملیات معدنی و اثرات آن بر روی محیط‌زیست و سلامت انسان وجود دارد که مدیران و گردانندگان معدن و مقامات بهداشتی به‌راحتی و در این زمان قادر به پاسخ‌گویی به آن‌ها نیستند (Adams et al, 2016). بر اساس مطالعات و آزمایش‌های مختلف بخصوص بر روی حیوانات، سازمان‌های جهانی و دولت‌ها محدودیت‌هایی برای مقدار سیانید (سیانید آزاد) در آب مقرر کرده‌اند که آژانس حفاظت از محیط‌زیست آمریکا<sup>۱</sup> مقدار آن را  $0.2 \text{ mg/L}$  تعیین نموده است. همچنین سازمان حفاظت محیط‌زیست ایران نیز حداکثر غلظت مجاز سیانید در آب‌های آشامیدنی را برگرفته از مقررات اتحادیه اروپا  $0.07$  میلی‌گرم در لیتر اعلام کرده است. اگرچه آلودگی خاک می‌تواند از طریق نشت و نفوذ باطله‌ها رخ دهد اما کیفیت خاک بندرت در قوانین مدنظر قرار گرفته است (Dang et al., 2015). قانون فعلی حداکثر سطح سیانید در سیستم آبی را نشان می‌دهد. ICMC<sup>۲</sup> اصول و استانداردهای عملی در استفاده از سیانور را فراهم و مشخص می‌کند که براساس آن تخلیه کمپلکس‌های ضعیف سیانید ( $\text{WAD}^3$ ) با غلظت  $50 \text{ mg/l}$  مناسب است (شکل ۱-۱).

### ۱-۳- معادن طلا

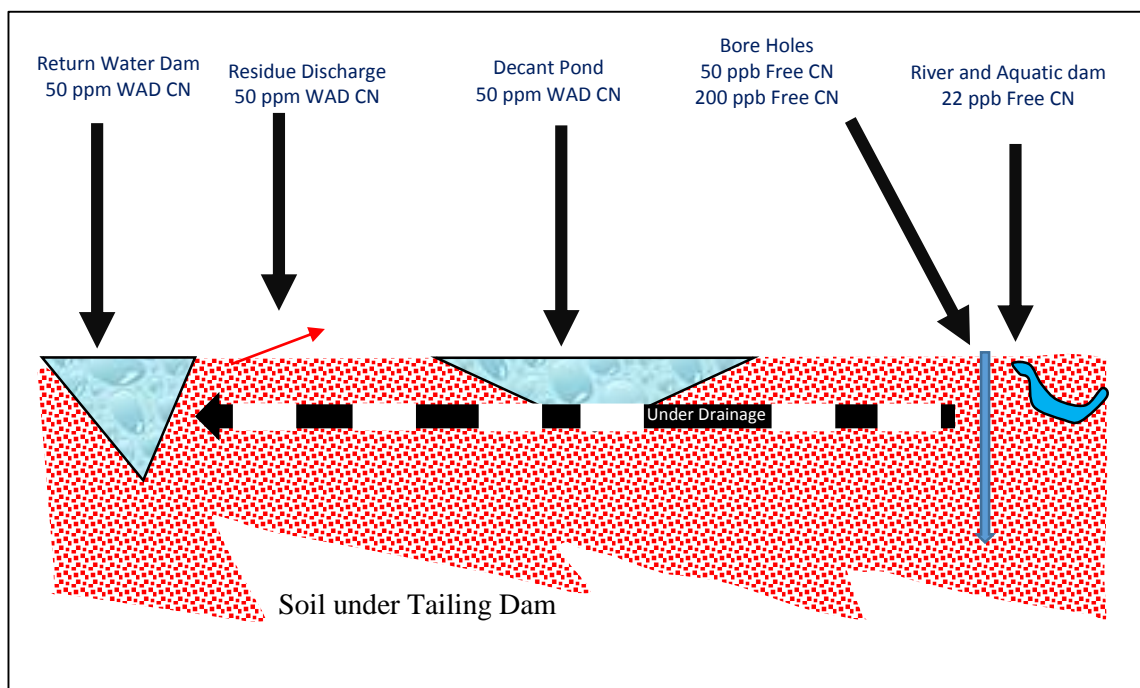
طلا به‌عنوان یک فلز نجیب طبقه‌بندی می‌شود، زیرا به‌راحتی اکسید نمی‌شود. میانگین غلظت

<sup>۱</sup> USEPA

<sup>۲</sup> International Cyanide Management Code

<sup>۳</sup> Weak Acid Dissociable

طلا در پوسته زمین ۰/۰۰۵ گرم در تن است که از بسیاری از فلزات مانند نقره و مس کم‌تر است. بسیاری از کانی‌های طلا موجود در پوسته زمین شامل طلای آزاد، تلورید، مالدونیت و طلای همراه با مس است. بسیاری از کانی‌های سولفیدی و اکسیدی همراه با طلا (اورپیمنت، پیریت، کالکوپیریت) وجود دارند. معادن طلا یک کسب‌وکار جهانی در هر قاره به جز قطب جنوب است (Wadnerkar et al., 2015).



شکل ۱-۱: حد مجاز سیانید در محیط‌های مختلف.

### ۱-۳-۱- سد باطله

افزایش عملیات استخراج با افزایش باطله‌ها همراه است که نیاز به مدیریت سدهای باطله<sup>۱</sup> را می‌طلبد. سدهای باطله از مهم‌ترین سازه‌های هیدرولیکی برای جمع‌آوری و نگهداری پساب‌ها و مواد باطله حاصل از فرآیند تغلیظ در کارخانه‌های فرآوری مواد معدنی است. شایع‌ترین روش برای دفع باطله‌ها، ذخیره به صورت سطحی است. دو نوع مخازن سطحی وجود دارد: سدهای نوع آبگیر و سدهای خاکی<sup>۲</sup> بلند هستند. بازیافت و استفاده مجدد از آب یک مسئله مهم در کاهش مسائل محیط زیستی و

<sup>۱</sup> Tailing Dam

<sup>۲</sup> embankments

همچنین کاهش استفاده از آب شیرین است (Holmqvist and Holmqvist, 2014).

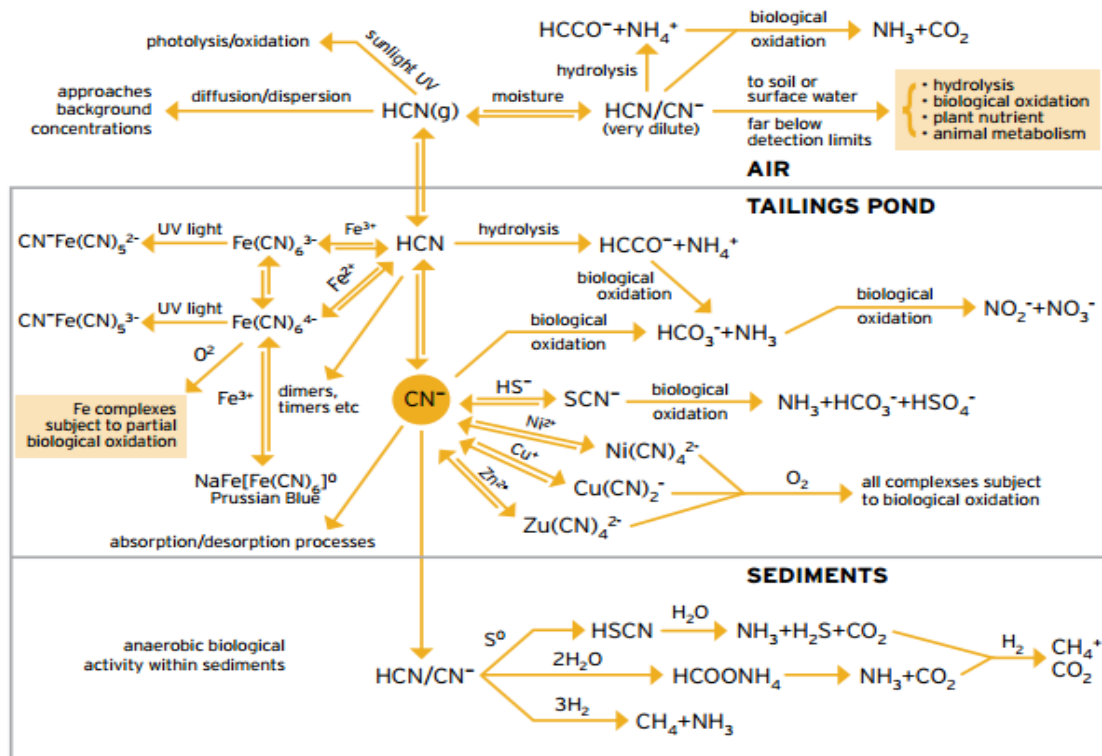
### ۱-۳-۲- آلودگی‌های معادن

صنعت معدن به‌طور قابل‌توجهی به اقتصاد کشورها کمک می‌کند. این صنعت، انواع مختلفی آلاینده را تولید می‌کند و باطله‌های تولیدشده اثرات قابل‌توجهی بر محیط‌زیست دارند. به حداقل رساندن این تأثیرات، درحالی‌که معدن‌کاری همچنان یک صنعت پیشرو در اقتصاد جهان است یکی از مهم‌ترین چالش‌هایی است که وجود دارد (Asif and Chen, 2016). صنعت معدن‌کاری طلا به میزان قدمت آن آلودگی خاک، آب و هوا ایجاد کرده است. مواد معدنی مختلف بسته به شرایط، دارای آثار و پیامدهای زیست‌محیطی متفاوتی است. معادن و صنایع معدنی به دلیل داشتن اثرات تخریبی گوناگون و گسترده بر محیط‌زیست، نیازمند توجه ویژه‌ای هستند. مهم‌ترین مشکلات محیط‌زیستی ناشی از استخراج طلا: تولید زهاب اسیدی یا قلیایی، فرسایش و تخریب ساختار خاک، از دست رفتن تنوع زیستی، آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی توسط مواد شیمیایی سمی مانند آرسنیک، سیانور و جیوه است. استخراج، فرآوری مواد معدنی و متالورژی سه فعالیت اصلی معادن هستند که موجب تولید باطله می‌شوند. در سراسر جهان ۱۶ میلیون کارگر در معادن طلای ۷۰ کشور مشغول بکار هستند که سالانه حدود ۳۸۰ تا ۴۵۰ تن طلا تولید می‌کنند (Veiga et al., 2015). توجه ویژه بر روی روش‌های مختلف برای از بین بردن و بازیافت سیانید به عنوان اصلی‌ترین جزء باطله معادن طلا محسوب می‌شده است. سیستم مدیریت باطله‌های معدن شامل تصفیه باطله‌ها در انتقال دوغاب، دفع باطله‌ها، ترمیم سایت، بازیابی آب و تصفیه پساب است. افزایش آگاهی در حفاظت محیط‌زیست و مقررات سخت‌گیرانه باعث شده تا تصفیه بر روی فاضلاب‌ها اعمال شود؛ اما در دسترس بودن فن‌آوری‌های تصفیه برای بسیاری از صنایع هنوز یک چالش محسوب می‌شود (Pillai and Gupta, 2016).

### ۱-۴- سیانید

سیانید یکی از آلودگی‌های مصنوعی است که از طریق چندین فاضلاب صنعتی وارد آب‌های

طبیعی شده و برای انسان و جانوران بسیار سمی است. سیانید در بیش از ۲۰۰۰ منبع یافت می‌شود. سیانید سدیم تحت شرایط اکسیداسیون کم، طلای موجود در سنگ معدن را حل می‌کند (Joo et al., 2016). انتشار سیانید، یک چالش برای توسعه فن‌آوری‌های زیست‌محیطی است (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲: مسیر شیمیایی سیانید در محیط زیست (Ghosh and Wong-Chong, 2006).

سیانید در همه اشکال بسیار سمی است، هیدروژن سیانید مرگبارترین نوع سیانید است. پساب صنایع آبکاری حاوی ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰ mg/L سیانید است. غلظت سیانید تولید شده در صنایع بسیار بیشتر از حد مجاز محیط زیستی است. تخریب سیانید می‌تواند به علت تأثیر عوامل طبیعی رخ دهد، اما این روند در مناطق آزاد برای کمپلکس‌های صنعتی نسبتاً به‌آرامی رخ می‌دهد (Mudder et al., 2004).

#### ۱-۴-۱- شیمی سیانید

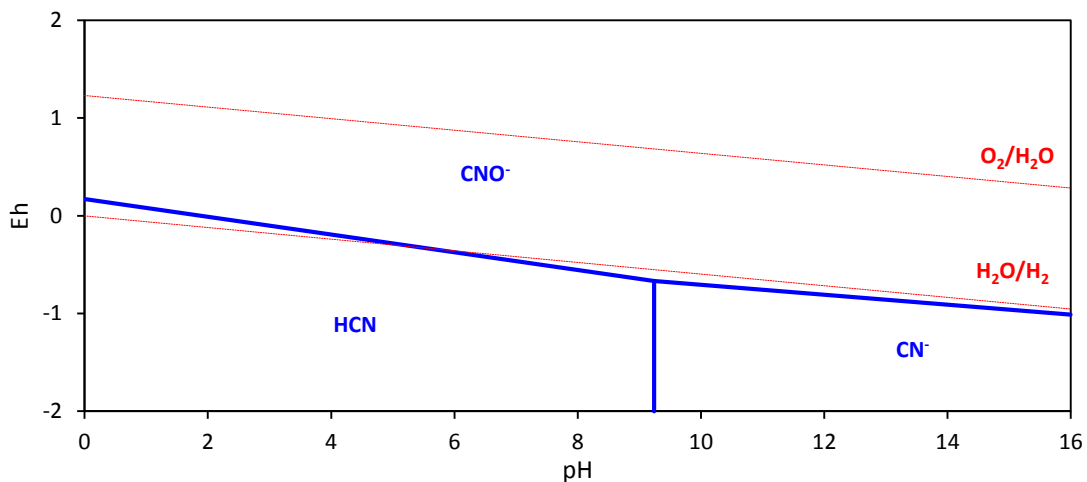
اصطلاح سیانید یک نام عمومی برای تمامی مواد حاوی پیوند سه‌گانه کربن - نیتروژن است. این

ترکیبات به دلیل حضور پیوند سه‌گانه ( $C\equiv N$ ) منحصربه‌فرد هستند. سمی‌ترین شکل آنیون سیانید آزاد ( $CN^-$ ) و گاز سیانید هیدروژن ( $HCN$ ) است.  $HCN$  بی‌رنگ، فرار، دارای ترکیب شیمیایی بسیار سمی بوده و بخارات آن دارای بوی بادام تلخ است. همچنین به عنوان اسید پرسیک شناخته می‌شود. ساده‌ترین نیتریل ( $R-CN$ ) است. در تمام ابعاد با آب و اتانول قابل‌حل است. سیانید هیدروژن در  $-14$  درجه سانتی‌گراد ذوب می‌شود و دمای جوش آن  $26$  درجه سانتی‌گراد است. در دمای جوش سیانید هیدروژن دارای فشار بخار  $0.99$  atm است که بالاتر از فشار بخار آب  $0.34$  atm در همین دما است. بنابراین می‌توان با افزایش دما و یا با کاهش فشار سیانید هیدروژن را از محلول خارج کرد. به این دلیل، محل سد باطله در ارتفاعات بالا و در آب‌وهوای گرم عملاً خیلی خطرناک است. طبقه‌بندی‌های مختلفی برای سیانیدها وجود دارد که در اینجا از روش اسکات (۱۹۴۸) که دقیق‌تر است استفاده می‌شود (Singh and Balomajumder, 2016).

#### ۱-۴-۱-۱- سیانید آزاد

این اصطلاح به هر دو یون سیانید ( $CN^-$ ) و سیانید هیدروژن ( $HCN$ ) در فاز گازی یا مایع اشاره دارد. در حضور یک عامل اکسیدکننده، سیانید آزاد به سیانات ( $CNO$ ) تبدیل می‌شود. pH و دما به‌طور قابل‌توجهی سمیت سیانید آزاد را تحت تأثیر قرار می‌دهد، pH پایین‌تر و دماهای بالاتر به نفع شکل‌گیری و تکامل  $HCN$  است که حدود  $60\%$  سمی‌تر از یون سیانید است. شکل ۱-۳ توزیع گونه‌های  $HCN$  و  $CN^-$  به‌عنوان تابعی از pH و Eh در یک محلول آبی در دمای  $25$  درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد (Yazici et al., 2009).





شکل ۱-۳: رابطه بین  $\text{CN}^-$  و  $\text{HCN}$  به عنوان تابعی از  $\text{pH}$  و  $\text{Eh}$  در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

غلظت  $\text{CN}^-$  و  $\text{HCN}$  در  $\text{pH}$  محلول بین  $9/3$  تا  $9/5$  در حال تعادل است. هرگاه  $\text{pH}$  محلول به زیر  $9/36$  برسد، غلظت  $\text{HCN}$  به تدریج بیشتر می‌شود. دلیل این است که با کاهش  $\text{pH}$  با توجه به استوکیومتری واکنش مقدار کافی از یون‌های هیدروژن به نفع تشکیل  $\text{HCN}$  وجود دارد. به همین ترتیب با افزایش  $\text{pH}$  و کاهش مقدار یون هیدروژن موجود در محلول مقدار  $\text{CN}^-$  افزایش می‌یابد. سیانید آزاد می‌تواند با آب مولکولی تحت شرایط قلیایی و درجه حرارت بالا مطابق واکنش ۱-۱ باعث تولید فرمات و آمونیاک شود (Jaszczak et al., 2017).



نمک سیانید ساده منبع اصلی سیانید مورد استفاده در صنعت است. رایج‌ترین منبع سیانور در دسترس به عنوان یک جامد یا محلول، سیانور سدیم است. (Pueyo et al., 2016).

#### ۱-۴-۱- سیانید ساده

سیانید ساده با استفاده از فرمول  $\text{A}(\text{CN})_x$  نشان داده می‌شود، که در آن  $\text{A}$  یک فلز قلیایی یا یک فلز و  $\text{X}$  ظرفیت فلز قلیایی و یا فلز و برابر است با تعداد گروه‌های سیانید حاضر در ترکیب. با توجه به واکنش ۱-۲، سیانید قلیایی یونیزه و یون سیانید آزاد می‌شود.



این ترکیبات بی‌رنگ، بسیار سمی و محلول بوده و قابلیت حل شدن آنها به pH وابسته است. برخی از این ترکیبات نسبتاً پایدار هستند. پس از انحلال، یون سیانید هیدرولیز و رفتار بر اساس مدل سیانید آزاد است. نمک‌های سدیم، پتاسیم و کلسیم سیانید بسیار سمی هستند و به آسانی در آب حل می‌شوند. سیانیدها فقط به صورت نمک‌های قلیایی مانند KCN، NaCN و... در آب حل می‌شوند. از جمله نمک‌های تشکیل شده با فلزات سنگین می‌توان به  $Zn(CN)_2$  و  $Cd(CN)_2$  اشاره کرد. سیانیدها تنها به‌طور کامل در محیط آبی حل می‌شوند. با توجه به واکنش ۱-۳ و ۱-۴ مشخص است که کاتیون‌های قلیایی و آنیون سیانید آزاد می‌شود. تولید کاتیون‌های قلیایی و آنیون‌های سیانید آزاد می‌کنند (Roshan et al., 2009).



ترکیبات سیانید ساده تحت شرایط جوی پایدار است. اغلب نمک‌های سیانید، به‌خصوص نمک‌های سدیم دار، جاذب رطوبت<sup>۱</sup> و برخی به حالت مایع<sup>۲</sup> هستند. سیانیدهای ساده بر روی حرارت تجزیه شده و تولید سیانوژن می‌کنند. با توجه به تفکیک کامل سیانیدهای ساده در محلول‌های آبی، آن‌ها بسیار واکنش‌پذیر بوده و به همین علت نمک سیانید ساده منبع اصلی سیانید مورد استفاده در صنعت است. (Guo et al., 2014).

#### ۱-۴-۱-۳- کمپلکس‌های ضعیف سیانید

آنیون سیانید با بسیاری از فلزات، کمپلکس سیانید فلزی ضعیف تشکیل می‌دهد. معمول‌ترین فلزات نیکل، مس، کادمیوم، روی، جیوه و نقره می‌باشند. پیوندهای فلزی سیانید در این کمپلکس‌ها عمدتاً در اشکال مسطح چهارضلعی با انرژی پیوند نسبتاً ضعیف بین اتم‌های فلزات سنگین و لیگاند سیانید در مقایسه با کمپلکس سیانید قوی آهن، کبالت و پلاتین مطرح هستند. کمپلکس‌های فلزی

<sup>۱</sup> Hygroscopic

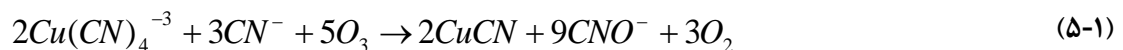
<sup>۲</sup> Deliquescent

سیانید پیوستگی ضعیفی تحت شرایط pH ضعیف اسیدی ( $4 < \text{pH} < 6$ ) دارند، به آسانی تجزیه و به کاتیون فلزی و سیانید هیدروژن تجزیه می‌شوند و معمولاً سیانیدهای قابل جداسازی با اسید ضعیف (WAD) نامیده می‌شوند. در جدول ۱-۱ ثابت‌های تعادل برای تشکیل کمپلکس‌های فلزی ضعیف سیانید آورده شده است (Delaney et al., 2016)

جدول ۱-۱: کمپلکس‌های ضعیف سیانید.

واکنش در ۲۵ درجه سلسیوس	logk
$\text{Ag}^+ + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AgCN}(\text{OH})$	-۰/۵۶
$\text{Cd}^{2+} + \text{CN}^- \leftrightarrow \text{CdCN}^-$	۵/۳۲
$\text{Cu}^+ + 2\text{CN}^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	۲۴/۰۳
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{CN}^- \leftrightarrow \text{Ni}(\text{CN})_2$	۱۴/۵۹
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{CN}^- \leftrightarrow \text{Zn}(\text{CN})_2$	۱۱/۰۷
$\text{Hg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + \text{CN}^- \leftrightarrow \text{HgCN}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	۲۴/۱۷

گاهی حضور کمپلکس‌های فلزی سیانید ضعیف می‌تواند میزان تجزیه سیانید آزاد را از طریق تجزیه توسط فلز بالا ببرد؛ که در معادله ۵-۱ نشان داده شده است.



این موارد به‌عنوان اسید ضعیف قابل جدایش شناخته می‌شوند، زیرا حتی در pHهای خنثی به راحتی تجزیه شده و انتشار سیانید آزاد و کاتیون‌های فلزی سمی به‌عنوان یک تهدید زیست‌محیطی مطرح هستند. کمپلکس‌های روی، مس و آهن غالباً در پساب‌های صنعتی مشاهده شده است (Zhang et al., 2015).

#### ۴-۱-۴-۱- کمپلکس‌های قوی سیانید

از کمپلکس‌های قوی فلزی سیانید می‌توان به کمپلکس‌هایی مانند آهن، کبالت، پلاتین و طلا اشاره کرد که در شرایط اسیدی بسیار قوی ( $\text{pH} < 2$ ) از هم قابل تفکیک هستند. کمپلکس‌های قوی فلز سیانید در محلول‌های آبی نسبت به کمپلکس‌های ضعیف فلزی سیانید کمتر سمی هستند، آن pH

بسیار پایین برای تجزیه کمپلکس‌های قوی است. با وجود ثبات بالا، کمپلکس‌های آهن (II) ( $Fe(CN)_6^{4-}$ ) و آهن (III) ( $Fe(CN)_6^{3-}$ ) در معرض نور فرابنفش تفکیک شده و مانند هر ترکیب سیانید دیگر ثبات<sup>۱</sup> SAD وابسته به pH است و دارای آلودگی بالقوه محیط‌زیست می‌باشد. برخی از این گونه‌ها بسیار به آرامی تشکیل می‌شوند، بنابراین تعیین ثابت‌های تعادل دشوار است.

#### ۱-۴-۱-۵- کمپلکس‌های آلی<sup>۲</sup>

ترکیبات سیانید آلی حاوی یک گروه عاملی است که به یک اتم کربن از مولکول آلی با پیوند کووالانسی متصل شده است. نمونه‌های معمول عبارت‌اند از نیتریل (استونیترویل  $CH_3CN$ ) یا سیانو بنزل ( $C_6H_5CN$ ) که به‌عنوان حلال‌های صنعتی و ماده خام برای ساخت محصولات نایلون و آفت‌کش‌ها استفاده می‌شود. گلیکوزیدهای سایانورژیک توسط گیاهان تحت شرایط محیطی در مکانیسم دفاع تولید می‌شود (Boadi, et al., 2009).

#### ۱-۴-۲- عمده منابع تولید سیانید

ترکیبات سایانورژیک در بیش از ۳۰۰۰ گونه از گیاهان، حیوانات، میکروب‌ها و قارچ‌ها یافت می‌شود. با این حال ورودی سیانید به محیط‌زیست توسط انسان بسیار بیشتر از ورودی طبیعی آن است. سیانید در درجه اول در فرآیندهای صنعتی تولید می‌شود (Gupta, 2015).

#### ۱-۴-۳- حوادث محیط‌زیستی سیانید

برخی از مشکلات آلودگی محیط‌زیست از جمله نشت، شکستگی سدها، تخلیه و حوادث ناشی از سیانید در جدول ۱-۲ گزارش شده است. ممکن است که بسیاری از مواد و پساب‌های تولیدی در طول فرآیند لیچینگ وارد محیط‌زیست شود.

---

<sup>۱</sup> Strong Acid Dissociable

<sup>۲</sup> Organic Complexes

جدول ۱-۲: مهمترین حوادث انتشار سیانید در دنیا.

سال	منطقه	خسارت
۱۹۹۴	آفریقای جنوبی	بارش سنگین باران، شکستن سد، جریان یافتن ۶۰۰ هزار مترمکعب باطله و کشته شدن ۱۷ نفر.
۱۹۹۵	آمریکای شمالی	شکستن سد و نشت ۴ هزار مترمکعب باطله سیانید، مرگ و میر ماهی‌های رودخانه و حذف درآمد ۲۳۰۰۰ نفر منطقه.
۱۹۹۷	آمریکا	شکسته شدن سد و نشت باطله سیانیدی به داخل رودخانه و مرگ و میر آبزیان و آلودگی حیات وحش.
۱۹۹۸	قرقیزستان	سقوط کامیون حامل سیانید و نشت ۲ تن سیانید به داخل رودخانه
۲۰۰۰	رومانی	باز فرآوری سد باطله معدن طلا، ۱۳۰ هزار مترمکعب آب آلوده حاوی ۱۲۰ تن سیانور وارد رودخانه‌های محلی، نشت آن به رودخانه‌های کشور مجارستان و صربستان، آلوده شدن بیش از ۴۰۰ کیلومتر راه‌آبی، کمبود آب آشامیدنی و بیکاری ماهیگیران منطقه.
۲۰۰۲	هندوراس	نشت بیش از ۱۲۰۰ تن سیانید به داخل رودخانه لار.

براساس گزارش USEPA در سال ۲۰۰۰، بیش از ۴۰ درصد حوضه‌های آبریز در غرب آمریکا دارای آلاینده‌های معادن بودند، که در آن زمان هزینه پاک‌سازی آنها بیش از ۳۵ میلیارد دلار پیش‌بینی شده است (Hille et al., 2015).

#### ۱-۴-۴- کاربردهای سیانید

حدود ۱/۴ میلیون تن سیانید هیدروژن در سال برای استفاده در ۵۵ صنعت مختلف در سراسر دنیا تولید می‌شود که از این مقدار، ۱۳ درصد برای تولید واکنش‌های سیانید در استخراج طلا و نقره استفاده می‌شود. با این حال ۸۷ درصد از سیانید در سایر صنایع استفاده می‌شود (Azamat and Khataee, 2017). سیانید به مقدار قابل توجه در تعدادی از فرآیندهای صنعتی، از جمله کک، زغال سنگ، تولید فولاد، آبکاری، متالورژی، دباغی، تولید آفت‌کش‌ها، استخراج فلز، در صنعت رنگ، تولید دارو و همچنین پالایش نفت تولید می‌شود. در بخش‌های مختلف از صنعت معدن نیز از ترکیبات مختلفی مانند سیانید سدیم، سیانوژن برومید، باریم سیانید، کلسیم سیانید و فرو سیانید می‌توان نام برد (Uppal et al.,

(2016).

#### ۱-۴-۵- سمیت سیانید

درحالی که بسیاری از فرم‌های شیمیایی سیانید دارای کاربردهای صنعتی هستند، صرف‌نظر از مبدأ آن‌ها آنیون سیانید ( $CN^-$ ) عامل سمی اولیه است (Ballantyne, 2016). هیدروژن سیانید گاز بسیار خطرناکی است و با اتصال بسیار قوی به اکسیژن، مانع تنفس سلولی در چند ثانیه می‌شود. توانایی اتصال سریع سیانید با چند فلز، باعث عملکرد روی چندین عضو مانند کلیه، کبد و سیستم عصبی مرکزی می‌شود. مقدار کشنده سیانید  $1/52$  میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن بدن است (Abraham et al., 2016).

#### ۱-۵- روش‌های حذف سیانید

تصفیه سیانید وارد شده به محیط‌زیست در کارهای معدنی و متالورژی به علت سمیت بالقوه سیانید ضروری است. روش‌های تصفیه سیانید به‌عنوان فرآیندهای مبتنی بر تخریب یا بازیابی طبقه‌بندی می‌شوند. انتخاب روش تصفیه مناسب نیازمند توجه بالایی است. عوامل مؤثر در انتخاب یک روش مناسب شامل: مشخصات شیمیایی پساب، حجم پساب‌ها، محیط تصفیه، در دسترس بودن واکنشگرهای مناسب، مقررات محلی برای تخلیه و هزینه‌های موجود است. به‌طورمعمول بیش از ۳۰ روش تخریب سیانید وجود دارد که در چهار گروه تخریب طبیعی، فیزیکی، شیمیایی و زیستی<sup>۱</sup> طبقه‌بندی شده که روش‌های شیمیایی بیش‌تر در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد.

#### ۱-۵-۱- تخریب طبیعی

تخریب ممکن است به صورت طبیعی در باطله‌های معادن و پساب ریخته‌گری‌ها رخ دهد. تحقیقی در کانادا نشان داده که پس از گذشت ۶ ماه غلظت سیانید از  $68/7$  به  $0/08$  میلی‌گرم بر لیتر به صورت طبیعی کاهش داشته است. بیشتر تخریب در اینجا به‌صورت تبخیر هیدروژن سیانید است درحالی که

---

<sup>۱</sup> Biological Treatment

۱۱ درصد از سیانید به سیانات کمتر سمی تبدیل شده و از تخریب فوتوکاتالیستی<sup>۱</sup> و بیولوژیک اندازه‌گیری مشخصی در دست نیست. تخریب در طول زمستان انجام نمی‌گیرد و این نوع تخریب در مناطق خشک مانند استرالیا به علت نرخ تبخیر بالا، شرایط مناسب‌تری دارد (Zhang et al., 2015).

### ۱-۵-۲- تخریب زیستی

تخریب زیستی به‌طور کلی به دو حالت تالاب‌ها و میکروبی تقسیم می‌شوند. تصفیه سیانید توسط تالاب‌ها تا به امروز محدود به سطح آزمایشگاهی بوده است. انواع گونه‌های گیاهی قابل استفاده در این روش از طریق جذب سیانوانالین و گوگرد فرآیند تخریب را انجام می‌دهند. پیشنهاد تجاری‌سازی این روش همراه با مدیریت مقدار سیانید در گیاهان مطرح است. به این معنی که سیانید باید به غلظت‌هایی که می‌تواند به‌وسیله آن متابولیسم انجام شود، رقیق گردد. امروزه استفاده از گونه‌های میکروبی شامل باکتری‌ها، قارچ‌ها، جلبک‌ها و مخمرها مورد توجه است. در مسیرهای تخریب‌پذیری زیستی گونه‌های میکروبی، سیانید را به آمونیاک، اسید فرمیک، دی‌اکسید کربن، متان و کربوکسیلیک اسید تبدیل می‌کند. این موجودات قادر به حذف یا تبدیل سیانید به مواد کمتر سمی هستند و به علت داشتن ساختار آنیونی قادر به جذب کاتیون‌ها (Fe, Ni, Cu و...) هستند (Mekuto et al., 2016).

### ۱-۵-۳- روش‌های فیزیکی

فرآیندهای فیزیکی که در حال حاضر مورد استفاده قرار می‌گیرند عمدتاً بر اساس رقیق کردن سیانید پساب‌ها برای رسیدن به حد تخلیه موردنظر، بدون استفاده از مواد شیمیایی است. مکانیسم کاهش سیانید عمدتاً از طریق رقت و انحلال است. در این روش آب تازه به‌صورت باران به تالاب‌ها و فاضلاب‌ها اضافه می‌شود و آب گونه‌های سمی قابل تبخیر را کنترل می‌کند. هزینه‌های مربوط به فرآیند مانند ظرفیت پمپاژ، نصب خط، ابزار دقیق، آبیاری و تجهیزات و زمان ماند از مهم‌ترین عوامل مرتبط با این روش است. این فرآیند در مناطق خشک عملاً غیرممکن است (Donato et al., 2007).

---

<sup>۱</sup> Photocatalysis

#### ۱-۵-۴- روش های شیمیایی

بیشتر فرآیندهای تخریب سیانید بر اساس اصل تبدیل سیانید به یک یا چند ترکیب کمتر سمی از طریق واکنش اکسیداسیون است. اگرچه اکسیداسیون شیمیایی هزینه های عملیاتی بالاتری را به همراه دارد اما این روش بسیار سریع تر، کارآمد و قابل اطمینان برای از بین بردن سیانید در مقایسه با سایر روش ها است. چندین فرآیند تخریب شناخته شده برای تصفیه سیانید و کمپلکس های آن در ادامه بررسی شده است.

#### ۱-۴-۵-۱- سولفور دی اکسید/هوا

فرآیند سولفور دی اکسید/هوا در سال ۱۹۸۰ با INCO توسعه یافته است. فرآیند با استفاده از SO<sub>2</sub> یا یکی از مشتقات آن و هوا در حضور یک کاتالیزگر مس، باعث تبدیل سیانید به سیانات کمتر سمی می شود. (واکنش ۶-۱):



مزیت اصلی این فرآیند برای تصفیه دوغاب<sup>۱</sup> باطله ها است. هرچند به طور گسترده در تصفیه

محلول های فرآیندی نیز استفاده می شود (Akciil, 2003).

#### ۱-۴-۵-۲- هیدروژن پراکسید<sup>۲</sup>

هیدروژن پراکسید (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) می تواند در حضور یک فلز (Cu, Ag, V, Th) به عنوان کاتالیزگر، مقدار ۵-۵۰ mg/L سیانید را به سیانات تبدیل کند. طبق واکنش ۷-۱ و ۸-۱ محصول نهایی این فرآیند کربنات و یون آمونیوم است. انتخاب این سیستم تابع زمان است و سرعت واکنش در حضور کاتالیزگر بطور قابل توجهی افزایش می یابد.



<sup>۱</sup> Slurry

<sup>۲</sup> Hydrogen Peroxide



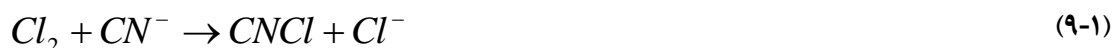
با توجه به مصرف بالای این ماده، کاربرد اولیه هیدروژن پراکسید برای رسیدن به حد مجاز زیست‌محیطی در پساب است. این فرآیند ساده در pH وسیعی (۸-۱۲) قابل انجام است و همراه با جاذب (کربن فعال) و فوتوکاتالیست‌ها (UV) نیز می‌توان کمپلکس‌های پایدار سیانید را تخریب کرد. افزایش دما، مقدار کاتالیزگر و هیدروژن پراکسید می‌تواند سرعت واکنش را افزایش دهد، در غیر این صورت و در نبود کاتالیزگر واکنش بسیار آهسته پیش خواهد رفت (Mudliar et al., 2009).

### ۱-۵-۴-۳- سولفید آهن

سیانید موجود در محلول‌های بی‌بار باطله را با اضافه کردن سولفید آهن (FeS) تصفیه می‌کنند. ذرات نامحلول سولفید به راحتی پراکنده شده و با سولفید سدیم واکنش نشان می‌دهند. جذب سیانید روی ذرات سولفید آهن باعث تصفیه محلول می‌شود. واکنش به شدت به pH وابسته بوده و معمولاً در حدود pH=۷/۵، مدت‌زمان نگهداری ۱۵ دقیقه و نسبت سولفید به سیانید ۱ به ۳ دارای بهترین عملکرد است (Zheng et al., 2015).

### ۱-۵-۴-۴- کلریناسیون قلیایی<sup>۱</sup>

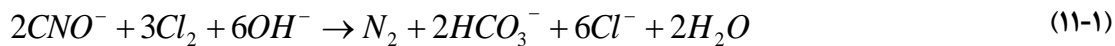
فرآیند کلریناسیون قلیایی تا یک‌زمان مشخصی بیشترین استفاده را در تصفیه سیانید دارد، اما به تدریج با سایر فرآیندهای شیمیایی جایگزین شده‌اند. این فرآیند برای از بین بردن سیانید آزاد و کمپلکس‌های آن به جز کمپلکس‌های سیانید آهن بکار برده شده است. کلر می‌تواند به دو صورت نمک هیپوکلریت سدیم و هیپوکلریت کلسیم استفاده شود. مرحله اول واکنش در pH=۱۱ انجام می‌شود. واکنش تخریب یک فرآیند دو مرحله‌ای است که در مرحله اول واکنش ۱-۹ سیانید به سیانوژن کلرید و سپس طبق واکنش ۱-۱۰ به سیانات تبدیل می‌شود.



در مرحله بعد طبق واکنش ۱-۱۱ اگر کلر اضافی برای رسیدن به نقطه پایداری اضافه شود،

<sup>۱</sup> Alkaline Chlorination

سیانات به  $N_2$  و  $CO_2$  تبدیل می‌شود.



با توجه به هزینه بالا و سمی بودن نسبتاً کم سیانات (۰/۰۰۱ سیانید آزاد) تنها مرحله اول واکنش اقتصادی است. هیپوکلریت سدیم و کلسیم معمولاً ۲۵ تا ۱۰۰ درصد بیشتر از نیاز استوکیومتری مصرف می‌شود (Kuyucak and Akcil, 2013).

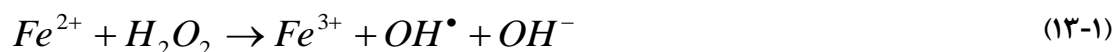
#### ۱-۵-۴-۵- کارو اسید<sup>۱</sup>

اسید کارو (پروکسی مونوسولفوریک اسید یا  $H_2SO_5$ )، یک اکسیدکننده قوی ساخته شده از هیدروژن پراکسید است که در سال‌های اخیر برای سم‌زدایی از باطله‌های حاوی سیانید در کارخانه‌های فرآوری طلا استفاده شده است. این فرآیند نیز مانند سایر اکسیدکننده‌ها سیانید را به مواد کمتر سمی مانند سیانات تبدیل می‌کند. اسید کارو می‌تواند سیانید و تمام کمپلکس‌های آن، به‌جز آهن را حذف کند. اسید کارو همچنین تیوسیانید را نیز طبق واکنش ۱-۱۲ تخریب کرده و برای فاضلاب‌های خروجی شامل تیوسیانید بسیار مناسب است (Johnson, 2015).



#### ۱-۵-۴-۶- فنتون<sup>۲</sup>

فرآیند اکسیداسیون با فعال شدن  $H_2O_2$  توسط نمک‌های آهن، فنتون نامیده می‌شوند. طبق واکنش ۱-۱۳، رادیکال‌های هیدروکسیل فعال تولید شده و در تخریب بسیاری از آلاینده‌های آلی خطرناک موجود در آب مؤثر است.



این توالی تا زمانی ادامه پیدا می‌کند که رادیکال‌های ارگانیک ( $R^\bullet$ ) با واکنش‌پذیری بالا و اکسیدکننده‌گی قوی تولید شوند. همچنین طبق واکنش ۱-۱۴ رادیکال‌ها با شکستن پیوند سه‌گانه

<sup>۱</sup> Caro's Acid

<sup>۲</sup> Fenton

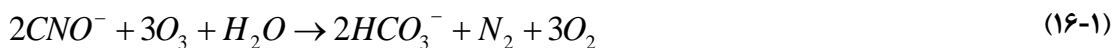
کربن، نیتروژن سیانید را به سیانات تبدیل می کند.



مزیت اصلی این فرآیند، تخریب کامل آلاینده‌ها به ترکیبات بی‌ضرر مانند  $CO_2$ ، آب و نمک‌های غیر آلی است. واکنش اکسیداسیون باعث جدا شدن اکسیدان و ایجاد رادیکال‌های هیدروکسی واکنشی شده که به آلاینده‌ها حمله می‌کنند. یکی از معایب این روش، استفاده مقدار زیاد نمک  $Fe(II)$  است که می‌تواند منجر به تشکیل لجن سخت شود. مقدار pH یکی از عوامل حیاتی است که بر عملکرد فرآیند فنتون و فعالیت کاتالیزور تأثیر می‌گذارد. در پساب اسیدی یون‌های آهنی بیشتری تولید می‌شود، pH مطلوب به‌طور کلی کمتر از ۴ گزارش شده به این دلیل که مقدار یون‌های فریک بیشتری تولید می‌شود و تخریب بیشتری صورت می‌گیرد اما با افزایش pH مقدار یون فریک کاهش می‌یابد و به صورت  $Fe(OH)_3$  رسوب کرده و منجر به کاهش غلظت  $OH^\bullet$  شده و درنهایت منجر به کاهش پتانسیل اکسیداسیون می‌شود (Aljuboury et al., 2014).

#### ۱-۵-۴-۷- ازناسیون<sup>۱</sup>

ازن یک جایگزین مناسب برای حذف سیانید است که مزایای متعددی زیادی دارد. ازن با پتانسیل استاندارد  $1/24 V$  در محلول قلیایی، یکی از قوی‌ترین اکسیدکننده‌های شناخته شده است. در دسترس بودن ژنراتورهای جدید و فناوری‌های پیشرفته باعث کاهش هزینه‌های تولید ازن شده است. اکسید سیانید به‌وسیله ازن طبق واکنش‌های ۱-۱۵ و ۱-۱۶ در دو مرحله انجام می‌گیرد.



مرحله اول این واکنش بسیار سریع است درحالی‌که اکسیداسیون سیانات توسط ازن یک واکنش آهسته است. تمام کارهای انجام شده در فرآیند ازناسیون در سطح آزمایشگاهی بوده و اطلاعات مربوط به سینتیک شیمیایی برای امکان‌سنجی فنی وجود ندارد و به همین دلیل کاربرد صنعتی این روش را

<sup>۱</sup> Ozonation

محدود است (Kepa et al., 2008).

## ۱-۶- روش‌های فرآوری طلا

روش‌های مختلف مانند ملغمه کردن<sup>۱</sup>، اکسیداسیون بیولوژیکی، فلوتاسیون، شستشوی کپه‌ای<sup>۲</sup>، تیواوره، روش‌های ثقیلی، پیرومتالورژی، سیانوراسیون و غیره برای استخراج فلز طلا از سنگ معدن در استفاده می‌شوند. در میان این روش‌ها، سیانوراسیون رایج‌ترین روش مورد استفاده در استخراج طلا از سنگ معدن است. برای سنگ معدن مقاوم از جمله معادن سولفیدی طلا که مستعد لیچینگ سیانیدی مستقیم نیستند، روش‌های مختلف مانند اکسیداسیون تحت فشار، کلر، بایواکسیداسیون و غیره برای فرآوری قبل از سیانوراسیون وجود دارد (Marsden and House, 2009).

### ۱-۶-۱- سیانوراسیون

در حالی که نگرانی‌های زیست‌محیطی استفاده از سیانید در معدن تنها در چند دهه گذشته افزایش داشته است، اما هزینه کم و سادگی روند سیانوراسیون در مقایسه با دیگر فرآیندهای متالورژیکی برای استخراج طلا، منجر به جذاب‌تر شدن این فرآیند در صنعت معدن شده است. سیانوراسیون در سال ۱۸۸۹ توسط برادران مک آرتور و فارست به ثبت رسید. سیانید یک استثنا است و یک محلول سیانید می‌تواند طلا را حل کند (Gorain et al., 2016). این فرآیند شامل انحلال طلا از سنگ معدن در محلول رقیق سیانید (NaCN یا KCN) است. واکنش معمول که در حضور آهک و اکسیژن انجام می‌گیرد (واکنش ۱-۱۷) به معادله السنر معروف است (Raphulu and Scurrill, 2015):



طبق واکنش ۱-۱۷ در غلظت‌های بالای سیانید، نرخ انحلال تابعی از مقدار سیانید و در غلظت‌های پایین تابعی از غلظت اکسیژن است. عملیات استخراج طلا با استفاده از محلول بسیار رقیق سیانید سدیم (NaCN)، به‌طور معمول در محدوده ۰/۰۱ - ۰/۰۵٪ سیانید انجام می‌گیرد. انحلال طلا به

<sup>۱</sup> Amalgamation

<sup>۲</sup> Heap Leaching

غلظت سیانید، کسرمولی اکسیژن و pH محلول بستگی دارد. در شرایط بهینه، در غلظت سیانید سدیم ۰/۰۵٪، حل ذرات طلا با نرخ ۳/۲۵ میلی گرم در هر سانتی متر مربع در ساعت در pH=۱۰/۳ به خوبی انجام می شود. سیانید دارای خواص بسیار مطلوبی به عنوان یک حلال برای استخراج طلا است و کمپلکس بسیار پایدار در محلول دارای طلا و نقره تشکیل می دهد (Hylander, 2007).

#### ۱-۶-۲- استحصال طلا در کارخانه فرآوری طلای آق دره

کارخانه طلای پویازرکان آق دره در ۳۲ کیلومتری شمال شهرستان تکاب در استان آذربایجان غربی واقع است. از نظر موقعیت جغرافیایی این کارخانه در طول جغرافیایی ۳۰' و ۵۸' و ۴۶° عرض جغرافیایی ۲۹' و ۳۹' و ۳۶° و در ارتفاع ۱۹۲۶ متر از سطح دریا قرار دارد. دسترسی به کارخانه از طریق جاده دندی که از ۵ کیلومتری جاده تکاب - شاهین دژ منشعب می شود، امکان پذیر است. کارخانه آق دره در منطقه ای کوهستانی و مرطوب قرار دارد و از نظر آب و هوایی دارای تابستان های معتدل و زمستان های سرد است. تغییرات درجه حرارت سالانه زیاد بوده و از ۱۵ - درجه در زمستان تا ۳۰ + درجه در تابستان متغیر است. نام کارخانه از نام رودخانه آق دره در ۲ کیلومتری کارخانه گرفته شده است و آب مصرفی نیز از این رودخانه تأمین می شود. بر اساس نتایج مطالعات حذف اکتشافی، طلا در سیلیکات های آهن و منگنز تشکیل شده است. روش استخراج معدن طلای آق دره به صورت روباز است. عملیات راه اندازی کارخانه نیز توسط شرکت کاهنربا در سال ۱۳۸۳ انجام شده است. کارخانه توسط شرکت ماین پروک<sup>۱</sup> کانادا طراحی شده است. خوراک کارخانه، کانسنگ طلا با عیار متوسط ppm ۱ و از معدن طلای آق دره واقع در ۱۲ کیلومتری کارخانه تأمین می شود. مقدار خوراک مصرفی کارخانه روزانه ۲۸۰۰ تن است. کانسنگ استخراجی از مداری شامل سنگ شکن فکی، آسیای نیمه خودشکن و هیدروسیکلون با اندازه ۷۵ میکرون وارد هفت تانک لیچینگ طلا می شود. بعد از بازیابی کربن فعال، پالپ وارد مدار فلوتاسیون جیوه شده و سپس پالپی با ۴۰ درصد جامد وارد PPSM (سیستم تولید و ذخیره سازی خمیری) می گردد تا پس از آگیری با ۶۰ درصد جامد از این قسمت نیز خارج شده و

<sup>۱</sup> Mine Pork

توسط لوله‌های انتقال وارد سد باطله می‌شود.

### ۱-۶-۳- سیستم PPSM

با توجه به افزایش حجم باطله‌های تولیدی و لزوم توجه به انباشت صحیح باطله، احداث و پایداری سد باطله به‌منظور کاهش مشکلات زیست‌محیطی دفع باطله در معدن طلای آق‌دره یک سیستم جدید به نام سیستم تولید و ذخیره‌سازی خمیری مورداستفاده قرار می‌گیرد. با توجه به نوع طراحی این سیستم، پالپ آب بیشتری را از دست می‌دهد و درصد جامد آن به ۶۰ تا ۷۰ درصد می‌رسد. PPSM سیستم پیشرفته تغلیظ کننده است که همزمان کار هردو سیستم تغلیظ و فیلتر را انجام داده و باطله خمیری با دانسیته بالا تولید می‌کند. تفاوت این سیستم پیشرفته تغلیظ با تیکنر در ارتفاع مخزن ته‌نشینی است و در PPSM ارتفاع بیشتر یا برابر قطر است. خمیری بودن باطله پشت سد باعث عدم تفکیک آب و باطله شده و آب کمتری پشت سد جمع می‌شود و خطر نفوذ آب به داخل زمین کاهش می‌یابد. چنین خاصیتی خطر فشار آب بر بدنه سد باطله را کاهش می‌دهد. با جداسازی آب از خمیر، تماس پساب با خاک به میزان زیادی کاهش یافته و این خمیر باعث پایدارشدن جداره سد باطله می‌شود.

### ۱-۷- تعریف مسئله

سیانید یکی از معدود عوامل شیمیایی مورداستفاده در صنعت است که می‌تواند برای انحلال طلا با هزینه کم استفاده شود. بنابراین سیانید باوجود کاربرد گسترده در استحصال طلا، نقره و فلزات باارزش بسیار سمی است و حضور یون سیانید و سیانیدهای فلزی در پساب به‌عنوان یک خطر جدی برای سلامت موجودات مطرح است. با توجه به اینکه در معدن طلای آق‌دره طلا از طریق لیچینگ و با استفاده از سیانید فرآوری می‌گردد، مقدار زیادی سیانید وارد سد باطله خواهد شد. لذا باید مقدار سیانید که به سد باطله وارد می‌شود با استانداردهای موجود روز دنیا همخوانی داشته باشد تا آسیبی به محیط‌زیست وارد نگردد. افزایش حجم باطله‌های تولیدی لزوم توجه به انباشت صحیح باطله و جلوگیری از آلودگی محیط‌زیست را ایجاب می‌کند. حداکثر غلظت مجاز سیانید  $0.2 \text{ mg/L}$  است، بنابراین کاهش

و حذف مقدار سیانید موجود در باطله در صنایع و کارخانه‌های فرآوری موادمعدنی از اهمیت بالایی برخوردار است.

#### ۸-۱- ضرورت انجام تحقیق

با توجه به اینکه در معدن طلای آق‌دره روزانه ۲۸۰۰ تن مواد معدنی وارد آسیا و سیستم لیچینگ می‌شود و سیانید سدیم با غلظت ۱۵ درصد و به نسبت ۳۵۰ گرم بر تن به تانک لیچینگ اضافه می‌گردد و با توجه به نمونه‌گیری‌های به‌عمل‌آمده از تانک PPSM مقدار سیانید خروجی به‌طور متوسط ۴۰ mg/L است، پساب حاصله حاوی مقادیر زیادی سیانید است که به دلیل سمیت آن، باید با روش‌های مناسب خنثی‌شده و از انتقال آن به منابع آب و محیط‌زیست جلوگیری نمود. به همین دلیل حجم بسیار زیادی از آب باطله سیانیدی وارد سد باطله می‌شود، که حذف سیانید با توجه به غلظت مجاز سیانید در آب آشامیدنی که معادل ۰/۰۷ mg/L است، بسیار حائز اهمیت است. در این مطالعه موردی حذف سیانید عبارت است از اکسیداسیون یون  $CN^-$  و تبدیل آن به یون سیانات  $CNO^-$  که نسبت به یون سیانید خطرات زیست‌محیطی کمتری دارد و به‌طور کلی خطرات زیست‌محیطی یون سیانات یک هزارم یون سیانید است.

#### ۹-۱- هدف انجام تحقیق

هدف از این پژوهش، شناخت و درک خطرات سیانید، بررسی راه‌های عملیات معدنکاری ایمن با توجه به روش‌های حذف سیانید و ارائه جزئیات دقیق از روش‌های مختلف شیمیایی (هیدروژن پراکسید بدون کاتالیزگر و همراه با دو کاتالیزگر مس و آهن، هیپوکلریت سدیم و هیپوکلریت کلسیم) و جذب به‌وسیله کربن فعال (به‌دست‌آمده از گون<sup>۱</sup> ورودی به همراه خوراک) برای تصفیه باطله‌های سیانیدی است که هم از لحاظ اقتصادی و هم از لحاظ زیست‌محیطی قابل قبول باشد. در این پایان‌نامه با توجه به ویژگی‌های خطرناک سیانید در محیط‌زیست، وجود دو معدن طلا در تکاب و حوادثی که در بسیاری از

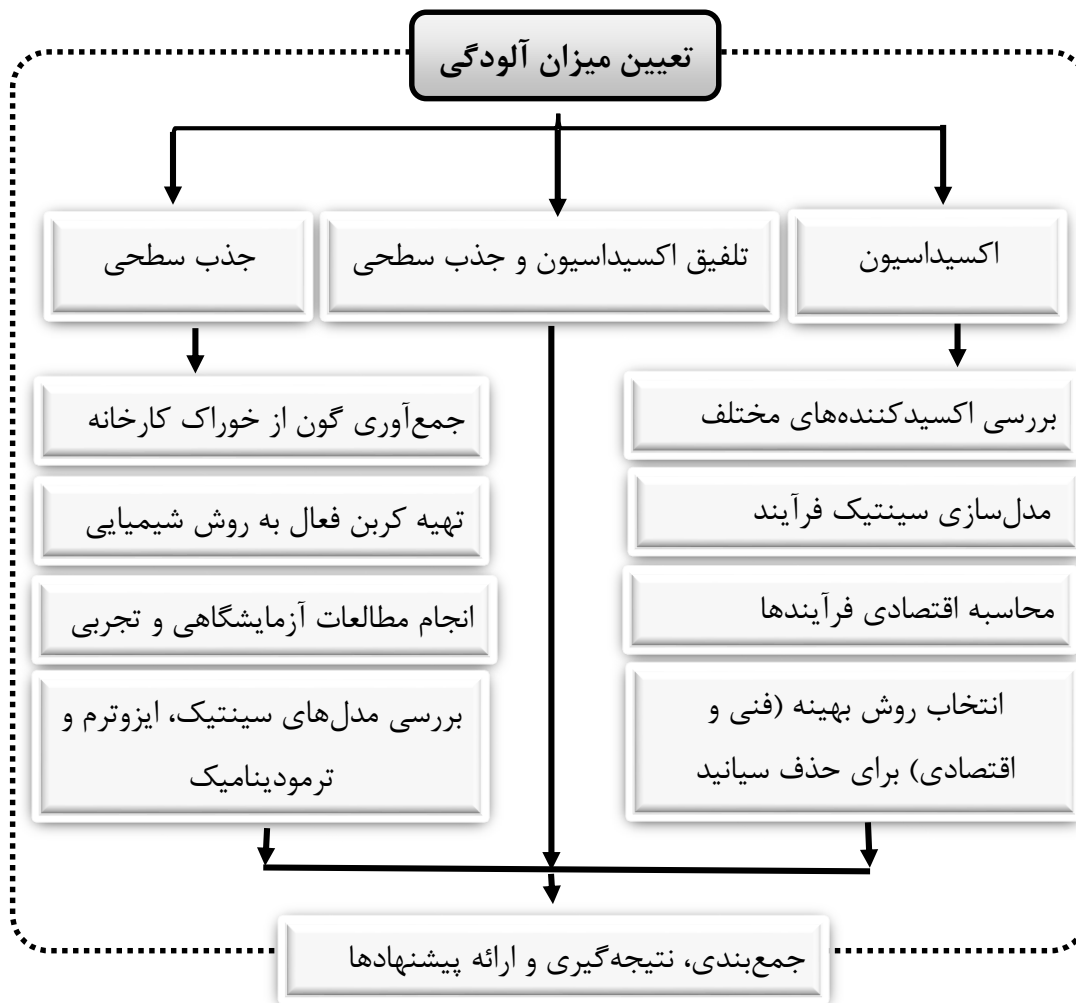
---

<sup>۱</sup> Milkvetch

نقاط دنیا رخ داده می‌توان راه‌حل‌های مناسب برای حذف سریع سیانید و جلوگیری از فاجعه زیست‌محیطی را ارائه داد.

### ۱-۱۰- مراحل انجام پایان‌نامه

مراحل انجام پایان‌نامه در شکل ۴-۱ ارائه شده است.



شکل ۴-۱: مراحل و روش‌های انجام پایان‌نامه.



## ۱-۱۱- نوآوری تحقیق

جذابیت‌ها و نقاط قوت این پایان‌نامه عبارتند از:

- تبدیل‌گون مزاحم به کرین فعال و حذف سیانید توسط آن.
- به دست آوردن معادلات سینتیک غیرخطی برای تخریب سیانید با استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته.



# مروری بر مطالعات گذشته

## ۲-۱- مقدمه

در طول دو دهه گذشته، نگرانی‌ها از آلودگی سیانید به شدت افزایش یافته است. به همین علت سازمان‌های حفاظت محیط‌زیست مقررات و محدودیت‌های سنگینی را بر روی سیانید قبل از تخلیه به محیط‌زیست اعمال کرده‌اند. سم‌زدایی باطله‌ها و مدیریت سیانید به‌عنوان یک امر کلیدی سیانوراسیون طلا مطرح است. همچنین معاهدات زیست‌محیطی شدید، تمایل به حداقل رساندن مقدار سیانید خروجی برای بازیافت آب، باعث ایجاد انگیزه در معادن شده است. در این فصل به برخی از منابع در زمینه حذف سیانید با روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی اشاره می‌شود.

## ۲-۲- حذف سیانید با روش بایولوژیک

در سال ۲۰۰۹ بهنام‌فرد و سالاری‌راد با استفاده از کربن فعال، مطالعات سینتیک و تعادلی را برای حذف سیانید بررسی کرده‌اند. شرایط آزمایشگاهی در زمان ۷۲-۱ ساعت برای غلظت سیانید در محدوده ۱۰۲-۵۳۲ mg/L انجام گردیده است. نتایج نشان می‌دهد که فرآیند جذب سیانید آزاد به‌صورت دومرحله‌ای است. مرحله اول جذب، بسیار سریع بوده و مرحله دوم کند است. مدل‌های جذب سیانید توسط کربن فعال به ترتیب برای ردلیچ پترسن<sup>۱</sup>، فروندلیچ<sup>۲</sup> و لانگمویر با ضریب همبستگی مورد ارزیابی قرار گرفته است. در این تحقیق سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند (Behnamfard and Salarirad, 2009).

در سال ۲۰۱۰ هارتاس و همکاران مطالعاتی بر روی حذف سیانید با استفاده از باکتری سودومونا<sup>۳</sup> انجام داده‌اند. به‌منظور جلوگیری از شکل‌گیری HCN، pH قلیایی برای انجام عملیات انتخاب شد. pH=۱۰ کارایی خوبی در تخریب ندارد به همین علت pH=۹/۵ همراه با اکسیژن استفاده می‌شود. نرخ تخریب سیانید در شرایط قلیایی در یک راکتور حاوی حداقل استات به‌عنوان منبع کربن برابر با ۰/۶۴

---

<sup>۱</sup> Redlich-Peterson

<sup>۲</sup> Freundlich

<sup>۳</sup> Pseudomonas

میلی گرم بر لیتر ساعت به دست آمده است. تخریب سیانید با استفاده از باکتری سودومونا نیاز به پیش اکسیداسیون شیمیایی ندارد (Huertas et al., 2010).

در سال ۲۰۱۵ خماری و همکاران تأثیر برخی از باکتری‌های موجود در خاک نزدیک سد باطله معدن طلا را روی حذف سیانید بررسی کرده‌اند. نتایج نشان می‌دهد ۹ گونه از باکتری‌ها تحمل ۳۵۰ mg/L سیانید را دارند. تأثیر عوامل مختلفی شامل pH، دما، مقدار باکتری، رسته باکتری و غلظت اولیه سیانید مطالعه شده است. میزان حذف سیانید در pH=۹/۵، دمای محیط، غلظت ۲/۵٪ جرمی/جرمی و غلظت اولیه ۵۰ mg/L سیانید، پس از ۹۶ ساعت کشت ۷۵٪ به دست آمده است (Khamar et al., 2015).

در سال ۲۰۱۶ مارتین کوا و چماتال مطالعاتی در مورد حذف همزمان سیانید و فنول<sup>۱</sup> در فاضلاب‌های کک‌دار کارخانه فولاد انجام داده‌اند. میزان سیانید موجود در فاضلاب کارخانه ۵۲۰ mg/L بوده، به این منظور آزمایش‌ها با استفاده از ادغام دو آنزیم هیدراتاس<sup>۲</sup> و تیروسیناس<sup>۳</sup> انجام گرفت. رساندن سیانید به زیر حد مجاز با استفاده از این دو آنزیم در شرایط pH=۸ و ۲۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر آنزیم بعد از حدود ۴ ساعت در شرایط آزمایشگاهی به دست آمد (Martínkov and Chmatal, 2016).

در سال ۲۰۱۶ گوپتا و همکاران برای حذف سیانید از باکتری‌های بی‌هوازی مقاوم در برابر سمیت سیانید استفاده کردند. این مطالعه بر روی چند فاضلاب مختلف به منظور بررسی تولید متان از میکروارگانیزم‌ها در حضور سیانید انجام گرفت. در این مطالعه از کود گاوی به‌عنوان یک منبع غنی از مزوفیل‌های بی‌هوازی استفاده شده است. زمان تولید سه ماه طول کشیده و محلول مورد استفاده حاوی ۱۰۰ mg/L سیانید و pH برای راکتورهای بی‌هوازی ۴/۷ تا ۷/۷ بوده است. محصول اصلی در تخریب باکتری‌های بی‌هوازی، بی‌کربنات ( $\text{HCO}_3^-$ ) بوده و حذف کامل سیانید بدون تولید مواد خطرناک در

---

<sup>۱</sup> Phenol

<sup>۲</sup> Hydratase

<sup>۳</sup> Tyrosinase

راکتور حدود ۱۲۰ روز به طول انجامیده است (Gupta et al., 2016).

در سال ۲۰۱۶ بلیخ و همکاران از کنسرسیوم میکروبی کاماموناداس<sup>۱</sup>، آلكالیگناس<sup>۲</sup>، مالیکیا<sup>۳</sup> و سراتیا<sup>۴</sup> برای حذف سیانید استفاده کرده‌اند که این نوع از میکروارگانیسم‌ها تحمل شرایط سخت آلودگی را داشته و این کار تحت شرایط هوازی و بی‌هوازی انجام گرفته است (Belykh et al., 2017).

در سال ۲۰۱۶ دهقانی و همکاران مطالعاتی روی حذف سیانید با استفاده از قارچ ساکارومیسس سرویزه<sup>۵</sup> انجام دادند. مطالعات آزمایشگاهی با محلول مصنوعی در غلظت ۵ mg/L سیانید در زمان‌های ۱۵ تا ۹۰ دقیقه تماس و مقدار مخمر ۰ تا ۱/۵ g/L و در pH های ۷ تا ۹ انجام شده است. با غلظت ۰/۵ g/L از قارچ در pH=۹ و زمان تماس ۱۵ دقیقه کمترین درصد حذف به دست آمده و غلظت ۱/۵ g/L قارچ در pH=۷ در زمان ۹۰ دقیقه بالاترین مقدار حذف سیانید را نشان داده و مقدار آن به استاندارد مجاز زیست‌محیطی رسیده است (Dehghani et al., 2016).

در سال ۲۰۱۶ رازاناماندیری و همکاران مطالعاتی بر روی حذف سیانید غیرمجاز موجود در یک سد باطله، به وسیله باکتری‌های منطقه انجام داده‌اند. مقدار سیانید آزاد موجود در خاک از ۰/۲۳ تا ۰/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک و ۴۰ تا ۸۰ میکروگرم بر لیتر در آب است. بیش از ۹۵ درصد از سیانید در طی ۲۵ ساعت تخریب شده و تجزیه سیانید آزاد با رشد باکتری و آمونیوم همراه است. در آزمایش‌های هوازی کمتر از ۳ درصد سیانید در اثر تبخیر حذف شده است (Razanamahandry et al., 2016).

## ۳-۲- حذف سیانید با روش جذب سطحی

در سال ۲۰۰۲ مانسر و ادهوم جذب سیانید توسط کربن فعال اصلاح‌شده را بررسی کردند. محلول مورد بررسی از فاضلاب آبکاری انتخاب شده که غلظت سیانید، کروم، مس و روی در آن به ترتیب برابر

---

<sup>۱</sup> Comamonadaceae

<sup>۲</sup> Alcaligenaceae

<sup>۳</sup> Malikia

<sup>۴</sup> Serratia

<sup>۵</sup> Saccharomyces Cerevisiae

۴۰، ۹/۵، ۳۷ و ۲۷ mg/L است. کربن فعال موجود برای جذب بهتر با استفاده از تترابوتیل آمونیوم یدید (TBAI) و دی سدیم دی اتیل کربامات سدیم (SDDC) اصلاح شده است. ظرفیت جذب پس از اصلاح حدود ۴ برابر افزایش داشته و ظرفیت جذب سیانید از ۶/۶ به ۲۹/۲ mg/g جذب رسیده است (Monser and Adhoum, 2002).

در سال ۲۰۰۶ دویسی و همکاران مطالعاتی روی جذب سیانید توسط کربن فعال آغشته به مس و نقره بررسی کرده‌اند. تأثیر غلظت جاذب، غلظت سیانید، هوادهی، اثرات فلز اشباع (Cu و Ag) بر میزان حذف سیانید مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که ظرفیت کربن فعال برای حذف سیانید به‌طور قابل توجهی تا ۶/۳ برابر افزایش داشته است. داده‌های سینتیکی و تعادلی برای حذف سیانید از طریق کربن فعال ساده و آغشته به فلز با سینتیک شبه مرتبه دوم و ایزوترم لانگمویر<sup>۱</sup> منطبق است. هوادهی ۰/۲۷ لیتر در دقیقه منجر به افزایش ۵/۵ تا ۴۹/۱ درصد در عملکرد کربن فعال شده است. (Deveci et al., 2006).

در سال ۲۰۱۶ ال-آیلا و همکاران از خاک‌اره به عنوان جاذب برای سیانید استفاده کردند. سینتیک جذب به‌خوبی از سینتیک شبه مرتبه اول<sup>۲</sup> پیروی می‌کند. مقدار جاذب، غلظت اولیه سیانور (۱۰-۱۰۰) mg/L، pH، دما و قدرت یونی مورد مطالعه قرار گرفته است. میزان جذب با افزایش جاذب افزایش یافته و داده‌های جذب همبستگی خوبی با مدل لانگمویر دارد (El-Aila et al., 2016).

در سال ۲۰۱۶ آپال و همکاران مطالعاتی روی حذف سیانید آزاد با استفاده از نانو مواد پروکسید روی انجام دادند. غلظت سیانید باقی‌مانده با استفاده از کروماتوگرافی یونی تعیین شده و تأثیر pH، مقدار جاذب، زمان و غلظت سیانید در این تحقیق بررسی شده است. حداکثر حذف در pH=۵/۸-۷/۸ در طی ۱۵ دقیقه از جذب مشاهده شده و داده‌ها از سینتیک شبه مرتبه دوم<sup>۳</sup> و ایزوترم لانگمویر و

<sup>۱</sup> Langmuir adsorption isotherm

<sup>۲</sup> Pseudo-first-order model

<sup>۳</sup> Pseudo-second-order model

فروندلیج تبعیت می کند (Uppal et al., 2016).

در سال ۲۰۱۶ دیودی و همکاران با استفاده از دو نوع جاذب بادام و بلوط مطالعاتی را بر روی حذف سیانید حذف انجام داده‌اند. شرایط آزمایشگاهی از جمله غلظت سیانید، دما، مقدار جاذب و زمان بررسی شده است. فرآیند جذب توسط بادام و بلوط به ترتیب از مدل‌های فروندلیج و لانگمویر تبعیت کرده است. بیشترین ظرفیت جذب برای بادام و بلوط به ترتیب برابر با ۳۲/۰۵ و ۱۸/۴۵ mg/g به دست آمده است (Dwivedi et al., 2016).

در سال ۲۰۱۶ ایلتا و همکاران مطالعاتی بر روی جذب سیانید در محلول آبی توسط پوست تخم‌مرغ کلسینه شده انجام داده‌اند. مشخصات جاذب توسط آنالیزهای XRD، FTIR و SEM بررسی و جذب سیانید در pH=۷ و در زمان تماس ۲۷ دقیقه، ۵۴ درصد به دست آمده است. فرآیند جذب از مدل لانگمویر با  $R^2=0/988$  تبعیت کرده و حداکثر ظرفیت جذب در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد از ایزوترم تک لایه ۷/۷ mg/g به دست آمده است (Eletta et al., 2016).

در سال ۲۰۱۷ سینگ و بالوماجومدر مطالعاتی روی حذف سیانید و فنول در محلول مصنوعی با استفاده از پسماند چغندر قند انجام داده‌اند. مقدار سیانید موجود در این محلول ۱۰ تا ۱۰۰ mg/L بوده و پس از ۳۲ ساعت و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، جذب از مدل فروندلیج تبعیت کرده است. همچنین سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت کرده و تغییرات دما در بازه ۲۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درجه حرارت، ویسکوزیته محلول کاهش یافته و میزان انتشار مولکول‌های سیانید به درون جاذب و مقدار جذب افزایش می‌یابد (Singh and Balomajumder, 2017).

#### ۲-۴- حذف سیانید با روش اکسیداسیون

در سال ۲۰۰۰ سین‌بواتونگ و همکاران تأثیر هیپوکلریت کلسیم و هیپوکلریت سدیم بر روی حذف سیانید را بررسی کرده‌اند. محلول حاوی سیانید مصنوعی در آزمایشگاه با غلظت ۱-۱۰۰ mg/L



ساخته شد. از کالری متری برای اندازه‌گیری سیانید استفاده شده است. با توجه به مقدار سیانید اولیه مقدار  $\text{NaOCl}$  و  $\text{Ca(OCl)}_2$  برای حذف ۱۰۰٪ سیانید به ترتیب از فرمول  $Y=17.3X$  و  $Y=3.32X$  ( $X$  = غلظت اولیه سیانید  $\text{mg/L}$  و  $Y$  = مقدار اکسیدکننده  $\text{mg/L}$ ) تبعیت می‌کند. با افزایش ۱۰۰ برابری مقدار سیانید مقدار هیپوکلریت سدیم و کلسیم به ترتیب از ۲/۲ و ۵  $\text{mg/L}$  به ۳۵۰ و ۱۷۵۰  $\text{mg/L}$  افزایش داشته و هزینه تصفیه کامل ۱۰۰  $\text{mg/L}$  سیانید توسط هیپوکلریت کلسیم حدود ۷۰ درصد کمتر از هیپوکلریت سدیم است (Sinbuathong et al., 2000).

در سال ۲۰۰۵ کیتیش و همکاران میزان اکسیداسیون سیانید آزاد را در حضور هیدروژن پراکسید همراه با کاتالیزگر ناهمگن (پودر مس متخلخل) مطالعه کرده‌اند. اضافه کردن مس به تنهایی حتی با داشتن تخلخل مناسب به علت داشتن بار منفی و اثر متقابل با سیانید تأثیر مثبتی ندارد و استفاده همزمان هیدروژن پراکسید و مس به‌طور قابل‌توجهی باعث حذف سیانید گردیده است. کمترین نرخ حذف سیانید در  $\text{pH}=11$  نسبت به  $\text{pH}=8$  مشاهده شده است، که احتمالاً به دلیل تأثیر بار منفی شرایط قلیایی و تشکیل سطح مشترک با بار منفی است. با افزایش دما از ۱۰ به ۲۰ درجه سانتی‌گراد میزان حذف سیانید به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد. کاتالیزور ناهمگن سبک، ارزان، قابل‌دسترس، طبیعی و متخلخل به‌عنوان یک کاتالیزور جدید استفاده شده و هیچ مشکلی برای محیط‌زیست ایجاد نکرده است (Kitis et al., 2005).

در سال ۲۰۰۶ اوردونز و همکاران مطالعاتی بر روی اکسیداسیون سیانید به‌وسیله ازن در یک ستون جریان ثابت انجام داده‌اند. در این تحقیق اکسیداسیون سیانید با استفاده از یک محلول قلیایی مصنوعی و بالاتر بودن نسبت مولی ازن به سیانید انجام شده است. هنگامی که مقدار ازن نسبت به سیانید بالاتر از ۱/۲ باشد، اکسیداسیون با نرخ بیش از ۹۰ درصد انجام شده و نتایج آزمایش‌ها در یک ستون شیب‌دار جریان ثابت مشابه راکتورهای مکانیکی به‌دست آمده که نشان می‌دهد که اندازه رآکتور هیچ تأثیری بر مصرف ازن ندارد (Ordonez et al., 2006).

در سال ۲۰۰۸ خداداد و همکاران تأثیر فرآیند کلریناسیون قلیایی با استفاده از هیپوکلریت سدیم و هیپوکلریت کلسیم را روی حذف سیانید در نمونه‌های به‌دست‌آمده از سد باطله معدن طلای موته که سیانید آزاد آن بیش از ۲۷۰ mg/L بوده، بررسی کرده‌اند. آزمایش‌ها در دمای ۲۵-۵۰ درجه سانتی‌گراد و pH=۱۳-۶ انجام شده است. همچنین نتایج در نرم‌افزار شبیه‌سازی شده است. به ترتیب غلظت‌های ۱/۴۳ و ۸/۶۴ g/L کلسیم هیپوکلریت و سدیم هیپوکلریت در دمای ۱۲ درجه سانتی‌گراد و pH=۱۲ باعث حذف کامل سیانید شده است. نتایج نشان می‌دهد با افزایش غلظت میزان حذف سیانید افزایش می‌یابد و بهترین pH برای حذف کامل در هر دو اکسیدکننده در محدوده ۱۲ تا ۱۲/۵ است. همچنین افزایش دما تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد باعث حذف کامل سیانید تحت شرایط بهینه اکسیداسیون در pH=۱۲ می‌شود (Khodadad et al., 2008).

در سال ۲۰۱۳ گلباز و همکاران مطالعاتی را بر روی اکسیداسیون همزمان سیانید، کروم<sup>۱</sup> و فنول در پساب‌های مصنوعی انجام داده‌اند. در این مطالعه تغییرات pH، غلظت مواد شیمیایی [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ۵۰-۳۵۰ mg/L و Fe<sup>2+</sup> ۱۰۰-۱۸۰ mg/L]، غلظت سیانید (۱۰ mg/L) و زمان (۰-۱۲۰ دقیقه) بررسی شده است. مقدار آلاینده‌های اکسیدشده به‌وسیله اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شده و در شرایطی که ۳۰ دقیقه از زمان واکنش در حضور H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ۱۵۰ mg/L و Fe<sup>2+</sup> ۱۴۰ mg/L گذشته است، ۸۶٪ از مقدار سیانید حذف شده است (Golbaz et al., 2013).

در سال ۲۰۱۳ تکشیرا و همکاران اکسیداسیون سیانید توسط اسیدکارو را بررسی کرده‌اند. در این تحقیق، یک محلول مصنوعی با غلظت سیانید اولیه از ۱۰۰ تا ۴۰۰ mg/L، نسبت‌های مختلف اسیدکارو به سیانید (۱:۳ و ۱:۱) و pH=۹-۱۱ مطالعه شده است. هدف از این کار تأثیر این عوامل بر سینتیک در دمای محیط است. نتایج نشان می‌دهد که در دمای محیط، pH=۹، نسبت ۱ به ۴/۵ اسیدکارو به سیانید پس از زمان ۱۰ دقیقه، سیانید از ۴۰۰ به ۱ mg/L کاهش می‌یابد (Teixeira et

---

<sup>۱</sup> Chromium

در سال ۲۰۱۵ ایجادپناه ساروی و همکاران تأثیر هیدروژن پراکسید بر تخریب سیانید در حضور نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم را بررسی کردند. فرم دو هسته‌ای نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  حداکثر حذف و تخریب کامل سیانید را نشان می‌دهد. شرایط آزمایشگاهی از جمله غلظت سیانید، pH، غلظت کاتالیزگر و زمان مورد بررسی قرار گرفته است. تحقیق روی دو محلول مصنوعی سیانید با غلظت ۱۵ و ۱۰۰ mg/L انجام شده است. حداکثر حذف در حضور ۱ g/L کاتالیزگر، برای غلظت‌های ۱۵ و ۱۰۰ g/L به ترتیب در ۱۰ و ۹۰ دقیقه در pH=۱۱ به دست آمده است (Ijadpanah-saravi et al., 2015).

در سال ۲۰۱۵ چرگایی و همکاران مطالعاتی بر روی حذف سیانید آزاد از محلول‌های آبی در حضور هیدروژن پراکسید همراه با آلومینای فعال شده به‌عنوان کاتالیزگر انجام داده‌اند. شرایط آزمایشگاهی شامل مقدار کاتالیزور، غلظت سیانید، pH و دما بر روی حذف سیانید مورد بررسی قرار گرفته است. افزایش هیدروژن پراکسید باعث افزایش اکسیداسیون سیانید می‌شود، اما زمانی که pH افزایش می‌یابد (۱۰-۱۲) این مقدار کاهش می‌یابد. افزایش مقدار آلومینا از ۱ تا ۳ گرم همراه با افزایش دما از ۲۰ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد اثر مثبتی در میزان حذف نشان داده است. در حضور ۱۰ g/L کاتالیزگر، pH=۱۱ و پس از ۳ ساعت در غیاب هیدروژن پراکسید، ۳۵٪ سیانید در اثر فرآیند جذب سطحی حذف شده است. نتایج نشان می‌دهد که حذف سیانید توسط هیدروژن پراکسید در حضور آلومینای فعال از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت کرده و انرژی فعال‌سازی ۵۵/۷ KJ/mol به دست آمده است (Chergui et al., 2015).

در سال ۲۰۱۵ اوردیالس و همکاران آزمایش‌هایی بر روی حذف سیانید در حضور پرمنگنات پتاسیم ( $\text{KMnO}_4$ ) برای پساب دو معدن طلا انجام داده‌اند. با توجه به تولید گاز خطرناک هیدروژن سیانید و عدم واکنش در pH های اسیدی، این واکنش در pH های کمتر از ۹ نباید انجام گیرد، بهترین بازه انتخاب شده ۱۲-۱۴ pH است. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که طبق واکنش ۱-۲ به ازای هر

کیلوگرم سیانید، ۴/۰۵ کیلوگرم پرمنگنات پتاسیم لازم است.



استفاده همزمان کربنات مس همراه با پرمنگنات پتاسیم به شدت میزان حذف را افزایش می دهد

(Ordiales et al., 2015).

در سال ۲۰۱۶ یو و همکاران، تأثیر سولفات فروس بر حذف ترکیبات سیانید باهدف زیست تخریب پذیری در پساب کک و تأثیر ناخالصی های فاضلاب بر تخریب سیانید را در نسبت مولی آهن به سیانید کل بررسی کرده اند. واکنش بین سولفات فروس و سیانید به صورت یک فرآیند دومرحله ای بیان شده است. برای افزایش تخریب زیستی سیانید پساب و برای تکمیل واکنش مرحله اول حداقل مقدار فروس لازم است. فاضلاب دارای ۵۳/۶ mg/L سیانید کل است. شرایط آزمایشگاهی از جمله pH، غلظت اکسیدکننده، غلظت سیانید، تأثیر ذرات نامحلول و زمان مورد بررسی قرار گرفته است. ناخالصی های سولفیدی، ترکیبات هیدروکسیدی و کلئیدها به سرعت با یون های آهن واکنش نشان داده و باعث ترسیب و انعقاد FeS می شود (Yu et al., 2016).

در سال ۲۰۱۶ تیان و همکاران مطالعات گسترده ای بر روی حذف سیانید در پساب های آبکاری و متالورژی انجام داده اند. تخریب الکتروشیمیایی سیانید همراه با هیدروژن پراکسید و هیپوکلریت سدیم، با ترکیبات مختلف آند و کاتد تحت شرایط قلیایی مورد بررسی قرار گرفته است. در این سیستم، تولید HClO محلول توسط اکسیداسیون و تولید اکسیژن منفرد (O<sub>2</sub>) در کاتد انجام شده است. نتایج نشان می دهد که افزایش غلظت هیپوکلریت سدیم تولید اکسیژن منفرد و حذف بیشتر سیانید را در پی خواهد داشت. برای جلوگیری از تبخیر سیانید، pH در بازه ۱۰-۱۲ تنظیم شده است. بهترین pH برای حذف کامل پس از ۴۰ دقیقه ۱۱ انتخاب شده و بعد از آن میزان حذف کاهش می یابد (Tian et al., 2016).

در سال ۲۰۱۶ پایو و همکاران تحقیقاتی را در مورد تأثیر فوتوکاتالیز دی اکسید تیتانیوم و اشعه های مصنوعی بر روی حذف سیانید انجام داده اند. بهترین راندمان در pH پایه (pH=۹)، غلظت دی اکسید تیتانیوم ۱ mg/L، اشعه مصنوعی (۲۹۰ تا ۸۰۰ نانومتر) و در طول دوره های مختلف زمانی

(۲۰ تا ۱۰۰ دقیقه) به دست آمده است. حداکثر حذف سیانید پس از گذشت ۸۰ دقیقه از واکنش و حضور اشعه و وجود ذرات معلق در محلول، ۸۹ درصد بوده و حضور ذراتی مانند زغال سنگ و بی کربنات‌ها به علت کم کردن اثرات تخریب رادیکال‌های هیدروکسیل باعث کاهش شرایط اکسیداسیون شده است (Pueyo et al., 2016).

## ۲-۵- حذف سیانید با روش‌های ترکیبی

در سال ۲۰۰۴ سارلا و همکاران مطالعاتی روی اکسیداسیون سیانور در محلول آبی با استفاده از روش شیمیایی و فتوشیمیایی انجام داده‌اند. اکسیداسیون شیمیایی در دمای اتاق در حضور هیدروژن پراکسید به‌عنوان اکسیدکننده و  $\text{Cu}^{2+}$  به‌عنوان کاتالیزور انجام شده است. اکسیداسیون فتوشیمیایی در یک فتورآکتور ۱۱ ظرفیتی با فشار کم ۲۵ وات همراه با لامپ ماورا بنفش (UV) انجام شده است. تخریب سیانید توسط هیدروژن پراکسید بسیار کند بوده، درحالی‌که یون مس سرعت واکنش را افزایش داده است. مس باعث تشکیل کمپلکس تترا سیانید مس شده و بیشترین وابستگی را به  $\text{H}_2\text{O}_2$  دارد. بهترین میزان تخریب برای ۱۰۰ mg/L سیانید در حضور فتوکاتالیست در مدت زمان ۹ دقیقه،  $\text{pH}=10$  و غلظت ۵/۵ مول هیدروژن پراکسید همراه با ۱۹ mg/L مس به‌دست آمده است. همچنین سینتیک به‌دست آمده برای اکسیداسیون سیانید شبه مرتبه اول است (Sarla et al., 2004).

در سال ۲۰۱۱ یدو و همکاران با استفاده از هیدروژن پراکسید و کربن فعال آغشته به مس حذف سیانید آزاد را بررسی کرده‌اند. در این کار تأثیر نسبت مولی  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$ ، مقدار کربن فعال آغشته به مس، pH و درجه حرارت بر روی حذف سیانید بررسی شده است. حضور کربن فعال آغشته به مس به دلیل فعالیت کاتالیزوری، باعث افزایش سرعت اکسیداسیون می‌شود. افزایش نسبت مولی هیدروژن پراکسید اولیه به سیانید اولیه باعث افزایش راندمان حذف و افزایش pH از ۸ تا ۱۲ باعث کاهش حذف می‌شود. افزایش دما بین ۲۰ تا ۳۵ درجه سانتی‌گراد تأثیر قابل توجهی در حذف نشان داده است. افزایش کربن آغشته به مس از ۱/۵ تا ۱۰ g/L در محلول اثر مثبت نشان داده و در مقادیر بیشتر تأثیری

قابل ملاحظه‌ای ندارد. سینتیک حذف سیانید از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت کرده و این فرآیند بسیار جالب به نظر می‌رسد، زیرا میزان حذف سیانید بسیار سریع رخ داده و واکنش از کاتالیزور فلزی محلول استفاده نمی‌کند و فقط هیدروژن پراکسید مصرف می‌شود (Yedo et al., 2011).

در سال ۲۰۱۴ شن و همکاران مطالعاتی روی حذف سیانید کل از فاضلاب کک با استفاده پلیمر را بررسی کرده‌اند. این کار در حضور سولفات پلی فریک همراه با یک پلیمر آلی کاتیونی و یک پلیمر غیر یونی انجام گرفته است. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که میزان حذف سیانید کل و رسیدن به حد مجاز زیست‌محیطی در حضور پلیمر آلی کاتیونی نسبت به پلیمر غیر یونی بیشتر بوده است (Shen et al., 2014).

## ۲-۶- جمع‌بندی

با توجه به کلیات بررسی شده در فصل اول و مرور منابع انجام‌شده در فصل دوم، در ادامه و در فصل سوم مطالعات آزمایشگاهی فرآیند تصفیه پساب سیانیدی معدن طلای آق‌دره با استفاده از فرآیند های اکسیداسیون و جذب سطحی ارائه شده است.

# مطالعات آزمایشگاهی

در این فصل مطالعات آزمایشگاهی بر روی حذف سیانید انجام خواهد گرفت. با توجه به حساسیتی که سازمان‌های محیط زیستی بر روی حذف سیانید و کاهش سمیت آن دارند و از طرفی وجود خطرات ناشی از نشت احتمالی سیانید به آب‌های زیرزمینی و سطحی، دو رویکرد در نظر گرفته شده است. در رویکرد اول به دست آوردن روش و راه‌حل‌های زیستی و شیمیایی برای کاهش بلندمدت سیانید که مقدار این ماده خطرناک را قبل از تخلیه به زیر حد مجاز برساند و رویکرد بعدی اتخاذ تدابیری برای زمان‌های اضطراری نشت سیانید است که نیاز به انجام آزمایش‌های زیادی دارد. وجود دو معدن طلای کشور در شهرستان تکاب، استفاده از فرآیند سیانوراسیون و نزدیکی هر دو کارخانه فرآوری طلا به رودخانه‌های تامین کننده آب شرب بیش از بیست روستا، چالشی بزرگ در کنار مزیت‌های این معادن طلا هستند. در این فصل پنج روش اکسیداسیون و یک روش جذب با استفاده از گون مزاحم در فرآوری طلای آق دره و ترکیبی از هر دو روش اکسیداسیون و جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفته است. برای تمامی اکسیدکننده‌ها سینتیک‌های غیرخطی تجربی و برای جاذب نیز سینتیک‌های جذب و ترمودینامیک مورد بررسی قرار گرفته است. در آخر برای بررسی همه‌جانبه کار بررسی‌های فنی-اقتصادی هم انجام شده است تا دو رویکرد ذکر شده مورد بحث و بررسی قرار گیرد و بهترین روش تحت شرایط اعمال شده انتخاب شود.



### ۳-۲- مواد مورد استفاده

برای انجام آزمایش‌ها مواد زیر استفاده شده است (همه مواد شیمیایی ساخت شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان

است):

- پالپ خروجی از PPSM (۶۰ درصد جامد، ۴۰ میلی گرم بر لیتر سیانید)
- نمک NaCl
- هیدروکلریک اسید
- هیدروکسید سدیم
- فسفریک اسید
- هیپوکلریت سدیم
- هیپوکلریت کلسیم
- هیدروژن پراکسید
- پودر سولفات مس پنج آبه
- پودر سولفات آهن هفت آبه
- کربن فعال تهیه شده به روش شیمیایی از گون مزاحم موجود در خوراک ورودی به کارخانه
- سدیم فسفات منو بازیک
- محلول کلرامین T
- معرف پیریدین باربی تیوریک اسید
- سیانید پتاسیم

---

<sup>۱</sup> Merck

### ۳-۳- تجهیزات مورد استفاده

- دستگاه pH متر مدل Swiss/Metrohm-827
- دستگاه صفحه داغ با همزن مغناطیسی IKA-RCT
- کوره کربن ۸۰۰ درجه سانتی گراد
- دماسنج
- ترازو جهت توزین نمونه‌ها در مدل CAS نامی ترازو
- دستگاه پرس با فشار جهت جداسازی و تصفیه محلول از پالپ
- دستگاه رنگ‌سنجی مدل HANNA- C200
- دستگاه FT-IR
- دستگاه میکروسکپ الکترونی پویشی (SEM) مدل LEO – 1455VP
- دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Unico – UV visible12100
- دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل XMD300-Unisantis
- دستگاه فلورسانس اشعه ایکس (XRF) مدل PHILIPS X – Unique
- آون
- نمونه‌گیر اتوماتیک

### ۳-۴- روش‌های تجربی

#### ۳-۴-۱- روش نمونه‌برداری

باطله خروجی کارخانه طلای آق دره پس از سیستم PPSM وارد سد باطله می‌شود. به همین علت نمونه‌برداری توسط سیستم خودکار که هر بیست دقیقه نمونه‌ها را وارد ظرف نمونه‌برداری می‌کند، انجام شد. نمونه‌های برداشتی دارای ۶۰ درصد جامد و  $pH=10$  هستند که شامل ۴۰ mg/L سیانید

آزاد است. سپس نمونه‌های برداشتی که به صورت پالپ هستند، برای جداسازی محلول‌ها در دستگاه پرس تحت فشار قرار داده شده تا محلول موردنیاز فیلتر شود. محلول به دست آمده هنوز هم دارای ناخالصی‌هایی است که ممکن است بعداً در مسیر آنالیز، خطاهایی را به وجود آورد به همین خاطر محلول از صافی عبور داده شد. نمونه‌ها در  $\text{pH}=12$  و در جای تاریک و دمای اتاق نگهداری کرده تا از تبخیر سیانید جلوگیری شود.

### ۳-۴-۲- نتایج آنالیزهای پساب باطله آق دره

#### ۳-۴-۲-۱- آنالیز جذب اتمی<sup>۱</sup>

آزمایش طیف‌سنجی جذب اتمی بر روی نمونه پساب و آب برگشتی انجام شد، غلظت سیانید نیز همراه آن در جدول ۳-۱ آورده شده است.

جدول ۳-۱: نتایج حاصل از آنالیز جذب اتمی نمونه پساب (برحسب mg/L).

عنصر	Cd	Cr	Fe	Cu	Zn	Sb	Hg	Pb	CN <sup>-</sup>
خروجی	۰/۵	۱	۵۸۳	۱۸/۶۲	۸۰۶۰	۴۱۰	۱۰۷	۲۳۲۶	۴۰
آب	۰	۰/۰۷	۱/۷	۳۷/۵	۳۷/۵	۱/۱۶	۷/۷۱	۰/۰۶	۸/۵

لازم بذکر است مقدار سیانید توسط اسپکتروفوتومتر نیز تأیید و بسیار دقیق بوده که ماهیانه برای سازمان‌های حفاظت محیط‌زیست نیز ارسال می‌شود. همان‌طور که از نتایج مشخص است بترتیب مقدار عناصر روی، سرب و آهن از عناصر دیگر بیشتر است و این بدان معناست که کمپلکس‌های سیانید این عناصر نیز در سد باطله بیشتر خواهد بود. با در نظر گرفتن ثابت تفکیک، وجود آهن باعث تشکیل کمپلکس قوی سیانید می‌شود که تحت شرایط بسیار اسیدی و در معرض طولانی مدت نور خورشید شکسته خواهد شد و عملاً سمیت آن کمتر است. اما کمپلکس‌های روی دارای ثابت تفکیک ( $K_d$ ) کمتری هستند و راحت‌تر از کمپلکس‌های آهن شکسته می‌شوند. اما در سرب این مورد متفاوت‌تر است

<sup>۱</sup> Atomic Absorption Spectroscopy

زیرا سیانید با دو عنصر پلاتین و سرب واکنش نشان نمی‌دهد (Mekuto et al., 2016).

### ۳-۴-۲- آنالیز XRF

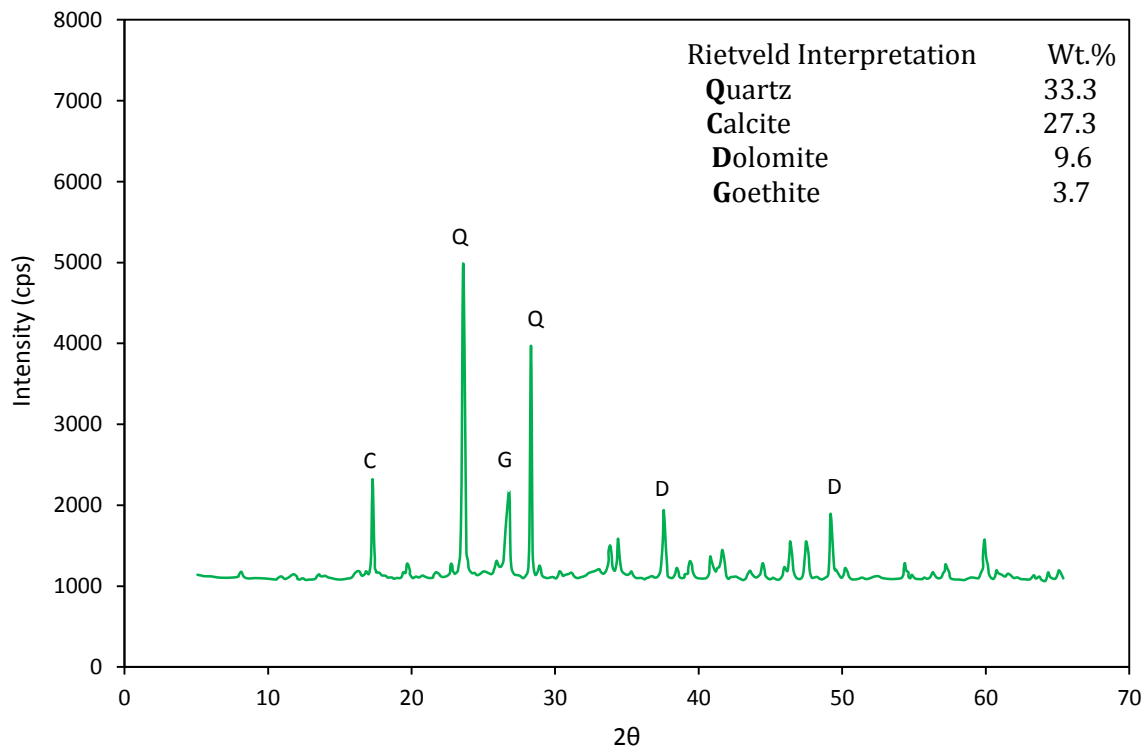
آنالیز XRF بر روی نمونه‌های خاک سد باطله کارخانه آق‌دره برای تعیین ترکیبات کانی‌های موجود در باطله و شناسایی فلزاتی که مستعد واکنش با سیانید و تشکیل کمپلکس‌های سیانید هستند، انجام شد. غلظت تمام فلزات به صورت اکسید در جدول ۳-۲ آورده شده است.

جدول ۳-۲: XRF نمونه‌های PPSM و سد باطله (برحسب درصد).

سد باطله	PPSM	ترکیب
۸/۲	۶/۹	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰/۰۱۰	۰/۰۰۵	CdO
۸/۹	۱۲	CaO
۰/۰۰۹۲	۰/۰۰۷۳	CuO
۷/۱	۶/۸	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰/۸۴	۰/۷۱	PbO
۱/۳۷	۰/۸۳	MgO
۱/۹۳	۱/۳۱	MnO
۰/۰۱۰۲	۰/۰۰۷۶	NiO
۰/۹۷	۰/۸۲	K <sub>2</sub> O
۰/۲۷	۰/۲۶	Na <sub>2</sub> O
۰/۷۸	۰/۸۴	ZnO
۵۰/۷	۴۶/۸	SiO <sub>2</sub>
۱/۲۳	۱/۵۰	SO <sub>3</sub>
۳/۱۵	۴/۵	BaO
۰/۰۹۱	۰/۰۲۱	Cl
۰/۰۱۶	۰/۰۱۵	Hg
۲/۶۳	۳/۲۶	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰/۳۰	۰/۴۵	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### ۳-۲-۴-۳- آنالیز XRD

نتایج آزمایش XRD بر روی نمونه‌های خاک سد باطله، نشان داد که کانی اصلی تشکیل‌دهنده کوارتز و کلسیت است. سایر کانی‌های موجود در نمونه‌ها شامل باریت، جاروسیت، پیریت و کانی رسی ایلیت به‌عنوان کانی فرعی است. نتایج آزمایش XRD نمونه خاک در شکل ۱-۳ آورده شده است.



شکل ۱-۳: تجزیه XRD نمونه‌های سد باطله و اجزای تشکیل‌دهنده آن.

با توجه با آنالیز XRD کانی کوارتز در زاویه  $23^{\circ}$  و  $29^{\circ}$  درجه دارای پیک واضح می‌باشد و نشان می‌دهد که کانی اصلی نیز کوارتز می‌باشد. همچنین با توجه به آنالیز XRD کانی‌های کلسیت و دولومیت نیز در زوایای  $19^{\circ}$  و  $38^{\circ}$  دارای پیک‌های اصلی هستند و بعد از کوارتز بیشترین مقدار کانی‌های موجود در نمونه‌ها را تشکیل می‌دهند. کانی‌های جاروسیت، کائولینت، باریت و پیریت نیز بعنوان کانی‌های فرعی در آنالیز قابل مشاهده هستند.

### ۳-۴-۳- روش آنالیز سیانید با استفاده از اسپکتروفوتومتر

برای اندازه‌گیری غلظت سیانید روش‌های مختلفی وجود دارد که انتخاب روش بستگی به غلظت سیانید داشته، روش‌های تیتراسیون، کالری‌متری، الکتروود و رنگ‌سنجی مهم‌ترین آن‌ها هستند. در همه روش‌های بیان شده برای غلظت‌های متفاوت حذف تداخلات نظیر سولفیدها، عوامل اکسیدکننده، اسیدهای چرب، نیتريت‌ها، نیترات‌ها و سایر تداخلات امری ضروری است. اندازه‌گیری غلظت‌های سیانید حتی در عبارهای پایین در این تحقیق دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشد. از این روش استفاده شده برای اندازه‌گیری سیانید، روش کالری‌متری است که دارای دقت به مراتب بالاتری از روش‌های ذکر شده دیگر است. ابتدا محلول‌های استاندارد و شاهد با سیانید پتاسیم تهیه شده است. از محلول کار غلظت‌های مختلف برداشته و به آن ۵۰ میلی‌لیتر محلول سود ۱/۲۵ نرمال افزوده و در نهایت به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر رسانده شده است. ۵۰ میلی‌لیتر از محلول برداشته و در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته و به هریک از استانداردها ۱۵ میلی‌لیتر محلول فسفات سدیم اضافه و هم‌زده می‌شود. تست جهت ماده اضافی کلرین با کاغذ KI انجام گرفته و اگر جواب منفی بود ۰/۵ میلی‌لیتر کلرآمین T به آن افزوده می‌شود. بعد از یک دقیقه تست KI جهت اطمینان از عدم حضور کلرین دوباره انجام گرفته شده است. به محلول ۵ میلی‌لیتر باربی تیوریک اسید اضافه شده و کاملاً مخلوط شده است. این محلول با آب به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسیده و ۸ تا ۱۰ دقیقه جهت تغییر رنگ کامل آن صبر گردد. با دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۵۷۵ تا ۵۸۲ نانومتر و سل ۱ سانتی‌متر غلظت نمونه‌ها اندازه‌گیری می‌شود (Clesceri et al., 1999).

### ۳-۵- بررسی‌های آزمایشگاهی

در این قسمت فرآیند حذف سیانید در سه بخش که شامل اکسیدکننده‌ها، جذب سطحی و ترکیبی از هردو روش اکسیداسیون و جذب سطحی با در نظر گرفتن عوامل مهم شامل غلظت اکسیدکننده‌ها، دما، pH و زمان در سیستم ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفته است. به این منظور با تغییر

یک پارامتر و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها مقدار بهینه هر پارامتر تعیین شده و اکسیدکننده‌های مختلف از نظر کارایی مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند.

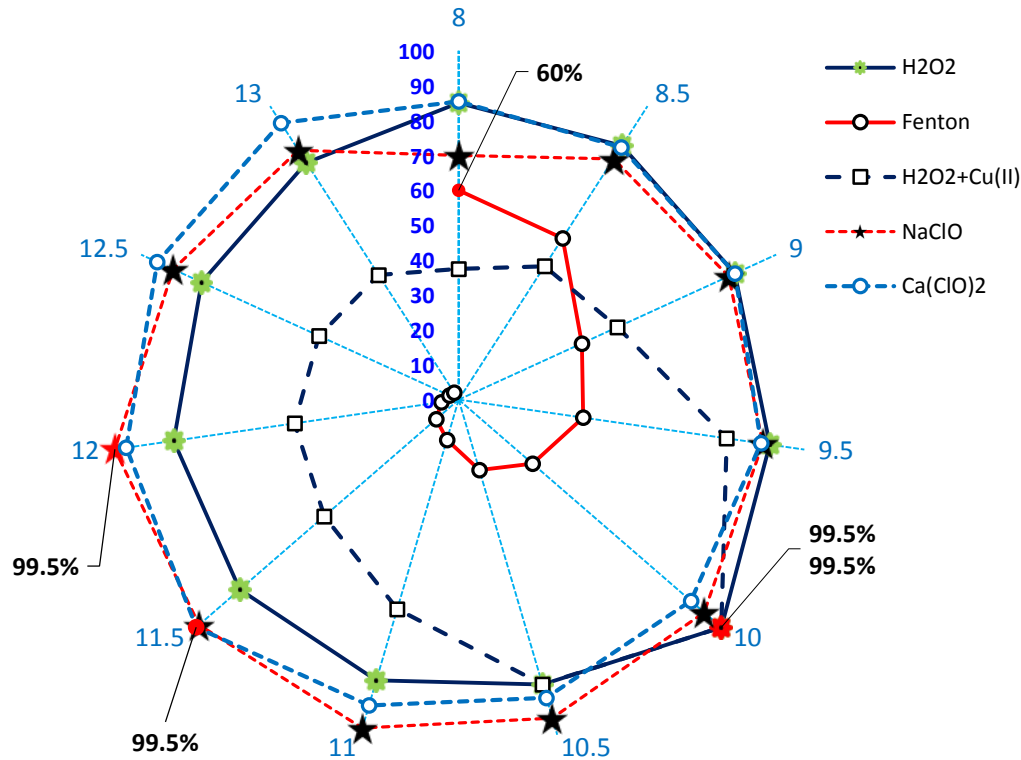
### ۳-۵-۱- فرآیند اکسیداسیون

در این بخش حذف سیانید در حضور اکسیدکننده‌های هیپوکلریت سدیم، هیپوکلریت کلسیم، هیدروژن پراکسید (بدون کاتالیزگر)، هیدروژن پراکسید با کاتالیزگر مس (II) و فنتون بررسی شده است. محلول مورد بررسی حاوی ۴۰ mg/L سیانید آزاد است که توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شده است. در هر آزمایش مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر سیانید ۴۰ mg/L مورد بررسی قرار گرفته است. در تمامی آزمایش‌ها برای جلوگیری از تبخیر سیانید به صورت HCN مقدار pH بین ۸-۱۳ تغییر داده شده است. برای تنظیم pH نیز از محلول هیدروکسید سدیم و هیدروکلریک اسید ۱ مولار استفاده شده است. زمان واکنش در هر یک از اکسیدکننده‌ها متفاوت است و با توجه به شرایطی که هر آزمایش دارد زمان بهینه به گونه‌ای انتخاب شده است که سیانید به زیر حد مجاز آن رسیده باشد. همه آزمایش‌ها در بشرهای دربسته با فویل آلومینیومی، توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ rpm انجام گرفته است سپس محلول برای تعیین مقدار سیانید باقی‌مانده به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به حساس بودن اکسیدکننده‌هایی مانند هیپوکلریت کلسیم و هیدروژن پراکسید برای جلوگیری از ایجاد هرگونه خطا پس از هر آزمایش بشرها با آب مقطر شسته شده است.

### ۳-۵-۱-۱- بررسی تأثیر pH

با توجه به سمیت بالای سیانید، تنظیم pH در طول آزمایش‌ها بسیار اهمیت دارد. به منظور مطالعه تأثیر این پارامتر بر روی حذف سیانید در حضور اکسیدکننده‌های مختلف، مقدار pH=۸-۱۳ در دمای محیط (۲۰ درجه سانتی‌گراد) تنظیم شده است. همانطور که قبلاً بیان شد pH نمونه‌هایی که از PPSM گرفته شده است حدود ۱۰ می‌باشد و دلیل آن جلوگیری از انتشار سیانید به صورت گاز سمی HCN در طول فرآیند لیچینگ است. بنابراین با استفاده از سود و هیدروکلریک اسید در غلظت‌های

متفاوت مقدار pH تنظیم شده است. شکل ۲-۳ تأثیر پارامتر pH در حذف سیانید به وسیله اکسیدکننده‌های مختلف را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۳: تأثیر pH بر حذف سیانید در حضور اکسیدکننده‌های مختلف.

همچنین مشاهده می‌شود که بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار حذف سیانید در حضور هیدروژن پراکسید و هیدروژن پراکسید + مس (II) مربوط به pH های ۱۰ و ۸ بوده است. در pH های قلیایی، مقدار تولید رادیکال‌های  $\text{OH}^-$  افزایش می‌یابد در نتیجه میزان حذف سیانید افزایش می‌یابد. در  $\text{pH}=11$  سیانید به طور کامل در فرم یونی است و با یون‌های  $\text{OH}^-$  برای حذف رقابت بوجود می‌آید (شکل ۱-۳). همچنین در شرایط بسیار قلیایی حذف بار منفی بوجود آمده مانع از تعامل سیانید با سطوح برای اکسیداسیون شده و در نتیجه میزان حذف سیانید کاهش می‌یابد. افزودن یون‌های مس (II) باعث ترسیب یون‌های  $\text{OH}^-$  به شکل کمپلکس می‌شود، بنابراین راندمان حذف افزایش می‌یابد. همچنین در pH های بالاتر از ۱۰ هیدروژن پراکسید طبق واکنش ۱-۳ به  $\text{HO}_2^-$  تجزیه می‌شود که پایداری خوبی دارد اما پتانسیل اکسیداسیون آن بسیار کمتر از هیدروژن پراکسید است.





با افزایش pH از ۸ تا ۱۳، حذف سیانید در فرآیند فنتون از ۶۰ به ۲/۵ درصد کاهش داشته است. کارایی فنتون به عنوان یک اکسیدکننده قوی در pH های کمترقلیایی است و در pH های بالاتر به دلیل شکل گیری  $Fe(OH)_3$  کارایی کمتری دارد.

### ۳-۵-۱-۲- بررسی تأثیر زمان واکنش

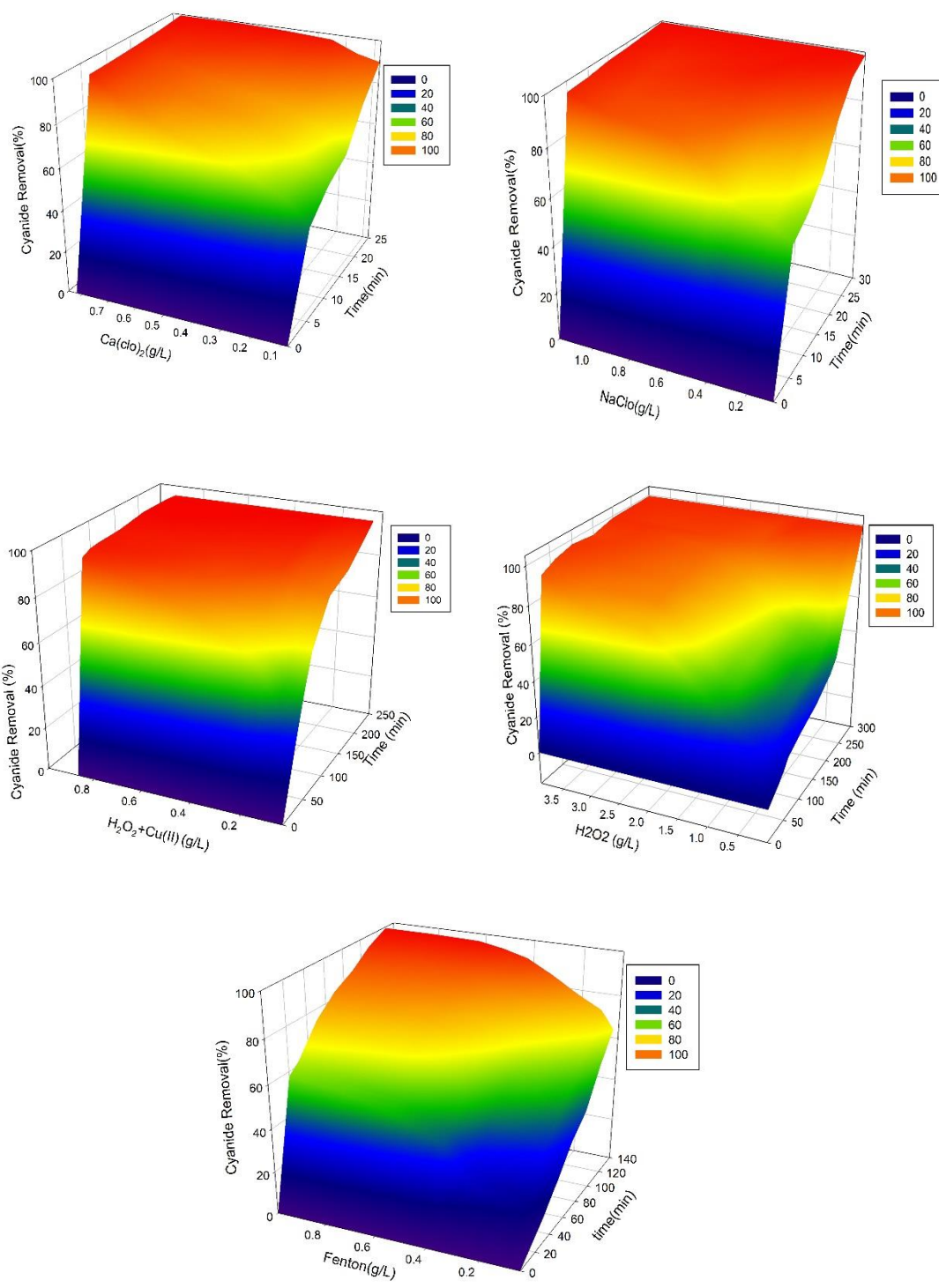
تأثیر زمان واکنش بر حذف سیانید در حضور هیپوکلریت سدیم، هیپوکلریت کلسیم، هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید + مس (II) و فنتون تحت شرایط ذکرشده در جدول ۳-۳ با غلظت اولیه ۴۰ mg/L سیانید مورد بررسی قرار گرفته است.

جدول ۳-۳: مقادارهای اکسیدکننده های مختلف و بررسی تغییر زمان واکنش بر روی حذف سیانید.

اکسیدکننده	غلظت (g/L)	زمان واکنش (دقیقه)	pH (بهینه)
هیپوکلریت سدیم	۱/۳۲ - ۰/۰۷	۰-۳۵	۱۲
هیپوکلریت کلسیم	۰/۹۰ - ۰/۰۸	۰-۲۵	۱۱/۵
هیدروژن پراکسید	۴/۸۷ - ۰/۰۴	۰-۳۰۰	۱۰
هیدروژن پراکسید + مس (II)	۱/۰۹ - ۰/۰۴	۰-۲۲۰	۱۰
فنتون	۱/۰ - ۰/۰۵	۰-۱۳۰	۸

تأثیر زمان واکنش برای هر پنج اکسید کننده در pH های بهینه و همزمان در غلظت های مختلف

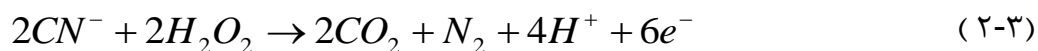
اکسیدکننده ها بررسی و در شکل ۳-۳ آورده شده است



شکل ۳-۳: تاثیر غلظت اکسید کننده‌های مختلف بر روی حذف سیانید با تغییر زمان واکنش.

با توجه به شکل ۳-۳ مشاهده می‌شود که در ۵ دقیقه ابتدایی و در حضور هیپوکلریت سدیم و

هیپوکلریت کلسیم حدود ۵۰ درصد از سیانید حذف شده است، اما مصرف هیپوکلریت کلسیم کمتر از هیپوکلریت سدیم بوده و زمان واکنش آن هم کمتر است. این حالت ممکن است به دلیل واکنش پذیری بالای کلسیم نسبت به سدیم باشد. افزایش در غلظت سایر اکسیدکننده‌ها نیز نتایج مشابهی را نشان داده است و با افزایش غلظت و زمان مقدار حذف سیانید افزایش یافته است اما میزان استفاده از هیدروژن پراکسید زمانی که بدون کاتالیزگر استفاده شده است، چهار برابر بیش‌تر از زمانی است که از کاتالیزگر مس(II) استفاده شده است. هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزگر مس(II) می‌تواند هر ماده‌ای از جمله سیانید را تخریب کند. با توجه به ثابت بودن مقدار کاتالیزگرهای مس(II) و آهن(II) (۵۰ و ۱۵۰ mg/L)، بسته به میزان مصرف هیدروژن پراکسید تولیدات حاصل از اکسیداسیون سیانید متفاوت است. زمانی که استوکیومتری واکنش ۱:۱ باشد سیانید تشکیل شده و اگر این نسبت ۳:۱ باشد طبق واکنش ۲-۳ نیتروزن تشکیل می‌شود

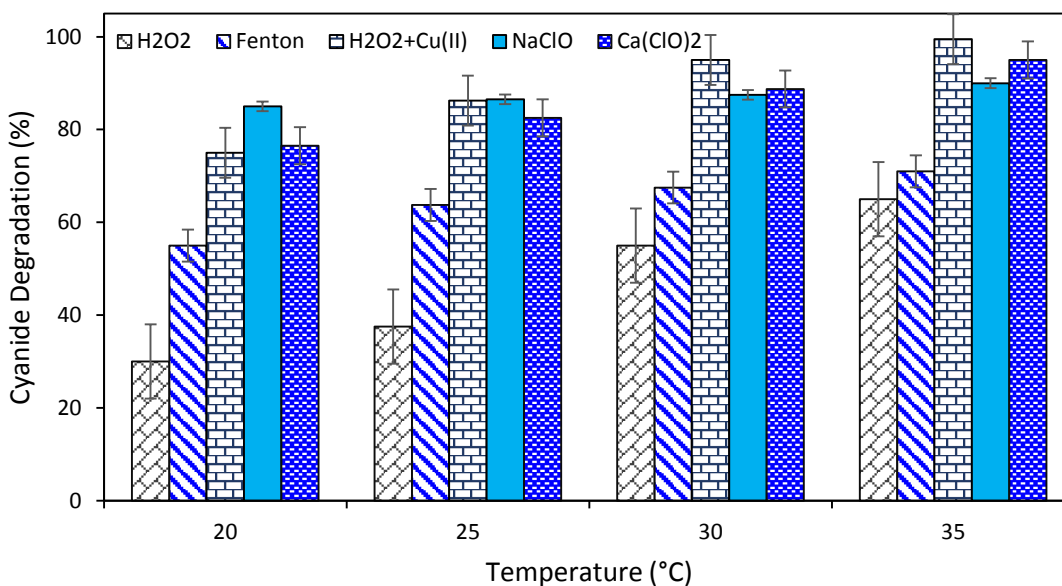


حذف مصرف اکسیدکننده‌های مختلف در طی فرآیند اکسیداسیون در محلول آبی بالاتر از مقادیر تعیین شده توسط استوکیومتری است. این رفتار احتمالاً به دلیل حضور گونه‌های دیگر است که ممکن است با اکسیدکننده‌ها واکنش نشان دهند، بنابراین مصرف اکسیدکننده‌ها افزایش می‌یابد. بطور کلی در واکنش فنتون برای مقدار بهینه  $Fe^{2+}$  و  $H_2O_2$ ، نسبت  $Fe^{2+}/H_2O_2=0/66$  به عنوان نسبت مطلوب در نظر گرفته شده که تحقیقات چو و همکاران<sup>۱</sup> این موضوع را تایید می‌کند. تفاوت در این غلظت‌ها و نسبت‌ها ناشی از غلظت‌های مختلف آلاینده‌ها و انواع آلاینده‌ها است. در ابتدا این نسبت بیش از ۲ بوده است و طبق شکل ۳-۳ در ۵۰ دقیقه ابتدایی راندمان حذف کمتر از ۴۰ درصد را نشان می‌دهد. این حالت ممکن است به دلیل کاهش تولید رادیکال‌ها RH و مصرف کمتر هیدروژن پراکسید و رقابت بین  $Fe^{2+}$  و رادیکال‌های هیدروژن باشد.

<sup>۱</sup> Chu et al, 2012

### ۳-۱-۵-۳- بررسی پارامتر دما

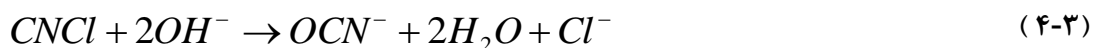
تأثیر تغییر دما بر فرآیند حذف سیانید در حضور هیپوکلریت سدیم، هیپوکلریت کلسیم، هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید + مس (II) و فنتون، در دماهای ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ درجه سانتی گراد، ۴۰۰ rpm، pH بهینه، غلظت سیانید ۴۰ mg/L مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۳-۴ ارائه شده است. همانطور که گفته شده است، سیانید در دماهای بالاتر از دمای محیط آزاد می‌شود، زیرا نقطه جوش آن ۲۵/۶ درجه سانتی گراد است. با این حال در دسترس بودن فلزات سیانید را در فرم‌های کمپلکس فلزی تثبیت می‌کنند و در نتیجه باعث حفظ آن در محیط‌های با درجه حرارت بالاتر از دمای محیط می‌گردد.



شکل ۳-۴: بررسی تأثیر دما بر حذف سیانید در حضور اکسیدکننده‌های مختلف.

با توجه به شکل ۳-۴ به وضوح می‌توان دریافت که افزایش دما باعث افزایش میزان حذف سیانید در حضور اکسیدکننده‌های مختلف می‌شود. بنابراین افزایش دما عملکردی شبیه به کاهش pH شدیداً قلیایی نشان می‌دهد. بنابراین بالاترین میزان تبخیر بصورت HCN با کاهش pH و افزایش دما صورت گرفته است. افزایش دما برای کلریدهای قلیایی بیشترین تأثیر را دارد که شامل پیچیدگی خاصی است. با توجه به واکنش ۳-۳ و ۴-۳، تخریب سیانید منجر به تولید گاز سیانوزن کلرید شده است که به‌عنوان

یک کاتالیزگر می‌تواند منجر به تولید یون  $Cl^-$  شده و به نوبه خود باعث تخریب بیش‌تر سیانید شود. از سوی دیگر، واکنش در دمای  $40-50$  درجه سانتی‌گراد انجام نخواهد شد زیرا در این دما یون  $O_3Cl^-$  عملاً تولید شده و در این حالت آنیون کلرید غالب خواهد بود که تحقیقات کاستاگنا و همکاران<sup>۱</sup> هم این موضوع را تایید می‌کند.



فرآیند حذف سیانید توسط فنتون در دماهای بالا کارایی بهتری در مقایسه با دماهای پایین نشان داده است. به طوری که با افزایش دما از  $20$  تا  $35$  درجه سانتی‌گراد میزان حذف سیانید  $16$  درصد افزایش یافته است. در دماهای بالا تولید  $OH^-$  بیشتر شده و اکسیداسیون افزایش می‌یابد.

### ۳-۵-۲- سینتیک غیرخطی<sup>۲</sup> تخریب سیانید

سینتیک شیمیایی به عنوان شاخه‌ای از شیمی فیزیک در دهه  $1880$  با کارهای منحصر به فرد هارکوت<sup>۳</sup> و اسون<sup>۴</sup> ظهور پیدا کرد. آنها نشان دادند محتوای مواد جامد در یک محلول به طور معکوس متناسب با زمان انحلال است. سینتیک شیمیایی بیان کننده نظم مربوط به سرعت واکنش‌های شیمیایی است و با اندازه گیری‌های آزمایشگاهی و کاملاً تجربی سرعت را در سیستم‌های نیمه پیوسته و یا راکتورهای پیوسته تعیین می‌کند. سرعت یک واکنش شیمیایی تغییر غلظت واکنش دهنده یا محصول در واحد زمان است. این میزان سرعت واکنش بستگی به غلظت واکنش دهنده دارد، زیرا زمانی که غلظت واکنش دهنده‌ها افزایش می‌یابد، احتمال برخورد مولکول‌ها بیشتر می‌شود. سرعت یا نرخ واکنش، که در آن واکنش اتفاق می‌افتد به صورت ریاضی تعریف می‌شود و قانون نرخ واکنش نامیده می‌شود. برای یک واکنش کلی معادله  $1-3$  بیان کننده سرعت واکنش است (Ibarz et al., 2017).

<sup>۱</sup> Castagna et al., 2008

<sup>۲</sup> Non-linear Kinetics

<sup>۳</sup> Harcourt

<sup>۴</sup> Esson

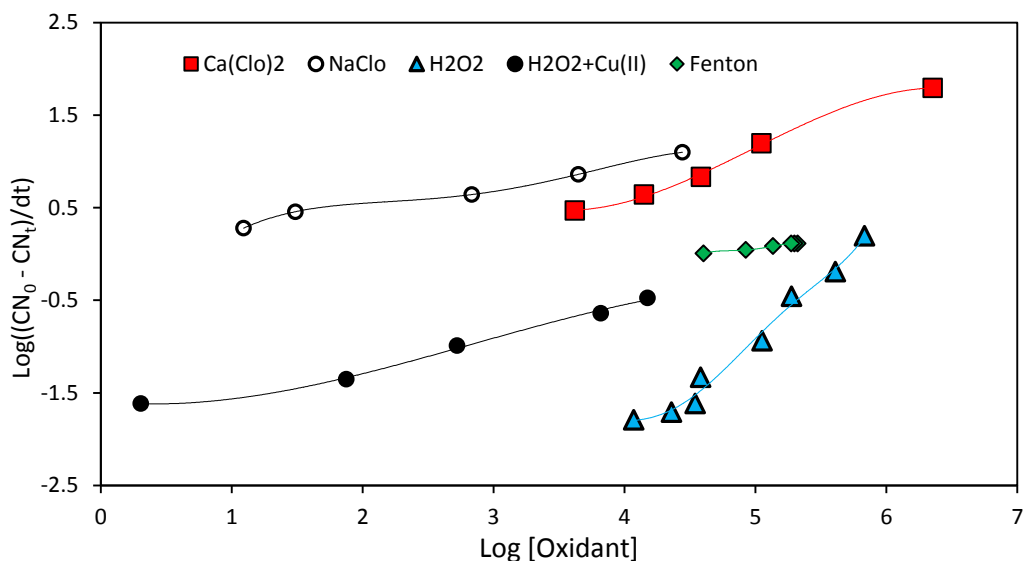
$$v = k[A]^n \quad (1-3)$$

که در آن  $[A]$  غلظت واکنش دهنده‌ها،  $n$  مرتبه واکنش دهنده و  $k$  ثابت نرخ واکنش می‌باشد.  $n$  می‌تواند صفر، یک، دو و... باشد و بستگی به نوع واکنش و رفتار آن دارد. گاهی ضرایب واکنش دهنده‌ها برابر با مرتبه واکنش دهنده‌ها است. با این حال نباید همیشه انتظار داشت ضرایب استوکیومتری با مرتبه واکنش برابر باشد و بستگی به نوع واکنش، شرایط آزمایش و مکانیزم آن دارد. به دست آوردن معادله سینتیکی و نرخ یک واکنش یک کار کاملاً تجربی است و نتایج از داده‌های تجربی در آزمایشگاه به دست می‌آید. تطابق داده‌های به دست آمده از کارهای آزمایشگاهی و مدل‌های پیش بینی شده با ضریب همبستگی بیان می‌شود. در این تحقیق سینتیک هر پنج اکسید کننده محاسبه شده و داده‌های آن با واکنش‌های با مرتبه صفر، یک و دو تطابق داد شده است، اما ضریب همبستگی با هیچ کدام از مرتبه‌های واکنش سازگاری نداشته است. بنابراین، با توجه به مطالعات انجام شده، مدل‌های سینتیکی غیرخطی بصورت تجربی محاسبه گردیده و معادلات سینتیکی ریاضی ارائه شده است. برای همه اکسید کننده‌ها و براساس ضرایب استوکیومتری و مصرف هریک از آنها سرعت تخریب سیانید به دست آمده است. نرخ یا سرعتی که واکنش دارد به صورت ریاضی براساس قانون سرعت واکنش به صورت معادلات ۲-۳ و ۳-۳ می‌باشد (Teixeira et al., 2013).

$$v = -\frac{d[CN^-]}{dt} = k[CN^-]^\alpha [Oxidant]^\beta \quad (2-3)$$

$$\beta = \text{Slope} = \log(d[CN^-]/\log[Oxidant]) \quad (3-3)$$

که  $[CN^-]$  و  $[Oxidant]$  غلظت سیانید و اکسید کننده،  $\alpha$  و  $\beta$  نیز بترتیب مرتبه سیانید و اکسید کننده می‌باشد و  $k$  ثابت یا نرخ واکنش است. مقدار  $\beta$  شیب نمودار  $\log(d[CN^-]/dt)/\log[CN^-]$  در مقابل  $\log[Oxidant]$  و مقدار  $\alpha$  و  $k$  نیز بعد از به دست آمدن  $\beta$  با توجه به روش کمترین مربعات با استفاده از کد نویسی برنامه Matlab به دست آمده است. در شکل ۳-۵ نمودارهای مربوط به سینتیک غیرخطی در رابطه با اکسیداسیون سیانید در حضور هیپوکلریت سدیم، هیپوکلریت کلسیم، هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید + مس(II) و فنتون ارائه شده است.



شکل ۳-۵: سینتیک غیرخطی اکسیداسیون سیانید در حضور هیپوکلریت سدیم، هیپوکلریت کلسیم، هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید + مس (II) و فنتون.

با استفاده از برازش غیرخطی داده‌های آزمایشگاهی نشان داده شده در شکل ۳-۵ و از آنجا که مقدار  $R^2$  برای هیچکدام از اکسید کننده‌ها برابر با یک نبوده است، معادله‌های تجربی سینتیک غیرخطی برای حذف سیانید در حضور هر پنج اکسید کننده به صورت معادله‌های ۳-۴ تا ۳-۸ آورده شده است.

$$NaClO \xrightarrow{R^2=0.9771} d\left(-\frac{CN^-}{dt}\right) = 0.02747 \times [CN^-]^{1.1329} \times [NaClO]^{0.226} \quad (4-3)$$

$$Ca(ClO)_2 \xrightarrow{R^2=0.9886} d\left(-\frac{CN^-}{dt}\right) = 0.00080 \times [CN^-]^{1.1472} \times [Ca(ClO)_2]^{0.5017} \quad (5-3)$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{R^2=0.9724} d\left(-\frac{CN^-}{dt}\right) = 0.0000918 \times [CN^-]^{1.1774} \times [H_2O_2]^{1.1887} \quad (6-3)$$

$$H_2O_2 + Cu(II) \xrightarrow{R^2=0.9989} d\left(-\frac{CN^-}{dt}\right) = 0.00366 \times [CN^-]^{1.1165} \times [Cu(II)]^{0.30001} \quad (7-3)$$

$$Fenton \xrightarrow{R^2=0.9852} d\left(-\frac{CN^-}{dt}\right) = 0.0169295 \times [CN^-]^{1.1289} \times [Fenton]^{0.1599} \quad (8-3)$$

همانطور که توضیح داده شد، مرتبه واکنش تا قبل از انجام آزمایش‌ها مشخص نبوده و تعیین رابطه بین میزان واکنش و غلظت واکنش دهنده‌ها کاملاً تجربی است. تجزیه کامل سیانید در حضور اکسید کننده‌های مختلف در یک مرحله اتفاق نمی‌افتد و چند مرحله برای حذف کامل لازم است اما

برای تبدیل سیانید به محصولات کمتر سمی یک مرحله کافی است. با توجه به شکل ۳-۵ ثابت می‌شود که فرآیند کاهش غلظت سیانید با اکسید کننده‌های مختلف برابر نیست و از یک روند منظم پیروی نمی‌کند، این پدیده تفاوت در میزان واکنش را تایید می‌کند. با توجه به معادله‌های ۳-۴ تا ۳-۸ مرتبه واکنش برای همه اکسید کننده‌ها و سیانید ( $\alpha$  و  $\beta$ ) بین ۱ و ۲ هستند همچنین نرخ سینتیک (k) بترتیب برای هیپوکلریت سدیم، هیپوکلریت کلسیم، هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید + مس (II) و فنتون برابر ۰/۰۲۷۴۷، ۰/۰۰۰۸۰۲۱، ۰/۰۰۰۰۹۱۸، ۰/۰۰۰۳۶۶ و ۰/۰۱۶۲۹ است. نرخ سینتیک برای هیپو کلریت سدیم و فنتون بیشتر از دیگر اکسید کننده‌ها بوده است و کم‌ترین نرخ سینتیک واکنش مربوط به هیدروژن پراکسید است که با توجه به زمان انجام واکنش قابل پیش‌بینی است، زیرا هیدروژن پراکسید اکسید کننده ای است که در غیاب کاتالیزگر نرخ پایینی دارد و فنتون بعلاوه همراه داشتن آهن (II) به عنوان کاتالیزگر و تولید هیدروکسیل‌ها سرعت بالایی برای اکسیداسیون سیانید دارد، هرچند که شرایط خاصی برای واکنش کامل آن لازم است. همچنین بر اساس شبیه سازی نرم افزار مینتک<sup>۱</sup> (زمانی که سیستم شامل NaClO باشد مقادیر  $\text{HCN}_{(\text{aq})}=0.419 \text{ mg/L}$ ،  $\text{CN}^{-1}=99.581\%$ ،  $\text{Ion Strength}=0.0441$  است و زمانی که  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  در سیستم باشد مقادیر  $\text{HCN}_{(\text{aq})}=0.128 \text{ mg/L}$ ،  $\text{CN}^{-1}=99.89\%$ ،  $\text{Ion Strength}=0.0662$  می‌باشد) سرعت حذف سیانید در حضور هیپوکلریت کلسیم باید بیشتر از زمانی باشد که از هیپوکلریت سدیم استفاده شده است، اما نتایج سینتیک غیرخطی (معادله‌های ۳-۴ و ۳-۵ کاملاً برعکس نتایج به دست آمده از نرم افزار است. دلیل این نتایج را می‌توان این گونه توضیح داد، که در فلوشیت کارخانه آق‌دره در قسمت الوشن<sup>۲</sup> برای جدایش طلا و نقره از محلول هیپوکلریت سدیم استفاده می‌شود و این اکسید کننده قوی وارد PPSM می‌شود و می‌تواند دلیل اصلی برای سرعت بیشتر هیپوکلریت سدیم باشد. همه معادلات سینتیکی، قطعاً منجر به یک سیستم پیچیده می‌شوند که بررسی دقیق تر آن فراتر از محدوده این تحقیق است. بنابراین برای مقاصد عملی، منطقی

<sup>۱</sup> MINTEQ

<sup>۲</sup> Elution



است که یک معادله سینتیکی صرفاً تجربی به منظور توصیف فرآیند وجود داشته باشد.

### ۳-۵-۳- انرژی فعال سازی فرآیند اکسیداسیون سیانید

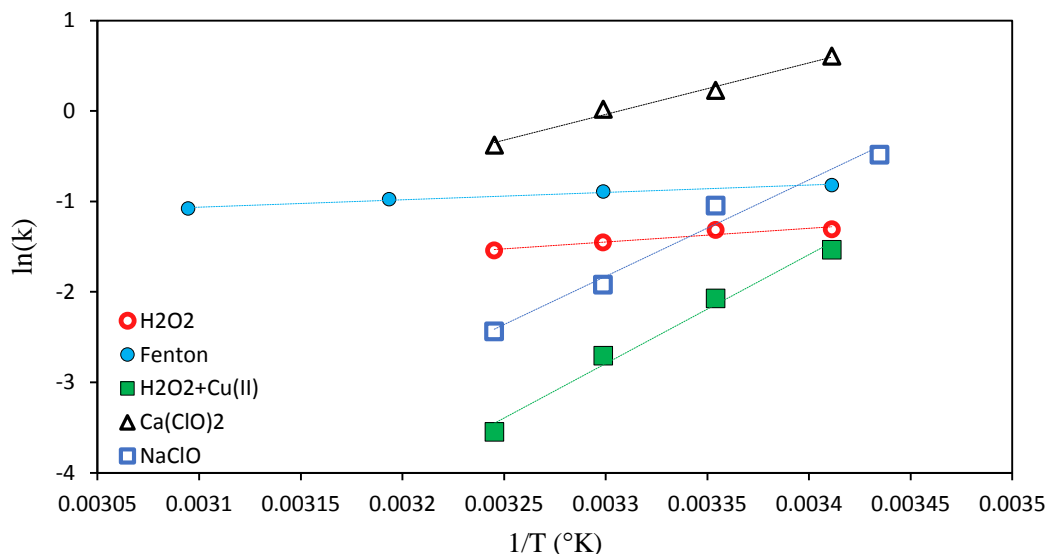
انرژی فعال سازی واکنش، مقدار انرژی مورد نیاز برای شروع واکنش است. در واکنش‌های آهسته، کسری از مولوکول‌ها در یک سیستم در هنگام برخورد به اندازه کافی سریع نیستند و این برخوردها یک واکنش را تولید نمی‌کنند. در واکنش‌های سریع، بیشتر برخوردها باعث ایجاد واکنش می‌شوند. برای یک واکنش، ثابت نرخ  $k$ ، با دمای سیستم ارتباط دارد و با معادله آرنیوس بیان می‌شود (Cesar and Ruiz 2016).

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (9-3)$$

به طور تجربی مشخص شده که برای بیش‌تر واکنش‌ها نمودار  $\ln k$  بر حسب  $1/T$  خطی است. به همین منظور دو پارامتر معرفی می‌شوند که یکی عرض از مبدأ ( $\ln A$ ) و دیگری شیب خط ( $E_a/R$ ) را نشان می‌دهد. با وارد کردن این دو پارامتر معادله‌ی خطی آرنیوس به صورت معادله ۳-۱۰ نوشته می‌شود.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (10-3)$$

که  $R$  ثابت ایده‌آل گازها ( $8.314 \text{ J/molK}$ )،  $T$  دمای مطلق بر حسب کلوین، پارامتر  $A$  یک ثابت که متناظر با عرض از مبدأ خط است و عامل پیش‌نمایی یا عامل فرکانس نامیده می‌شود و پارامتر  $E_a$  بر حسب ( $\text{J/mol}$ ) که از شیب خط ( $E_a/R$ ) به دست می‌آید انرژی فعال سازی نامیده می‌شود. نمودارهای معادله آرنیوس الزاماً یک خط راست نیست و می‌تواند انرژی فعال سازی را با آن محاسبه کرد. شکل ۳-۶ نشان دهنده نمودار  $\ln k$  در مقابل  $1/T$  در حضور اکسید کننده‌های مختلف است و برای تعیین انرژی فعال سازی از آن استفاده می‌شود.



شکل ۳-۶: نمودار  $\ln k$  در مقابل  $1/T$  برای محاسبه انرژی فعال سازی فرآیند تخریب سیانید در حضور اکسید کننده های مختلف.

با توجه به شکل ۳-۶ انرژی فعال سازی از روی شیب نمودار تعیین می شود و به این معنی است که هرچه انرژی فعال سازی بیشتر باشد، این صورت وابستگی دمایی ثابت سرعت شدیدتر است (شیب بیشتری دارد). انرژی فعال سازی بالا به این معنی است که ثابت سرعت شدیداً به دما وابسته است. اگر برای یک واکنش، انرژی فعال سازی صفر باشد، سرعت آن مستقل از دماست. در برخی از موارد انرژی فعال سازی منفی است که نشان می دهد سرعت با افزایش دما کاهش می یابد. که نشان می دهد واکنش دارای مکانیسم پیچیده ای است. واکنشی که انرژی فعال سازی زیادی دارد به دلیل اینکه فقط کسر کوچکی از مولکول ها با انرژی کافی برای رسیدن به حالت انتقال مواجه هستند، کند است. سرعت واکنش با افزایش دما، افزایش می یابد، زیرا انرژی جنبشی مولکول ها با افزایش دما افزایش می یابد. برخوردهای مولکولی بیشتر، با انرژی برابر یا بیشتر از انرژی فعال سازی رخ می دهد. با افزایش دما، مولکول ها سریعتر حرکت می کنند و فرکانس برخورد افزایش می یابد که توسط سامی و مارزین<sup>۱</sup> (۲۰۱۶) تایید شده است. انرژی فعال سازی حذف سیانید در حضور اکسید کننده های مختلف در جدول ۳-۴ ارائه شده است.

<sup>۱</sup> Sami and Murzin., 2016

جدول ۳-۴: مقدار انرژی فعال سازی اکسید کننده های مختلف.

R <sup>2</sup>	K	E <sub>a</sub> (KJ/mol)	اکسید کننده
۰/۹۸۲۴	$۲۷/۴ \times ۱۰^{-۳}$	۹۴/۹۶	هیپوکلریت سدیم
۰/۹۸۶۵	$۰/۸۲ \times ۱۰^{-۳}$	۴۷/۳۲	هیپوکلریت کلسیم
۰/۹۸۴۸	$۰/۰۹۱ \times ۱۰^{-۳}$	۱۳/۰۹	هیدروژن پراکسید
۰/۹۸۶۵	$۳/۶۶ \times ۱۰^{-۳}$	۸/۵۶	هیدروژن پراکسید+مس(II)
۰/۹۵۴۲	$۱۶/۹ \times ۱۰^{-۳}$	۱۰/۶۲	فنتون

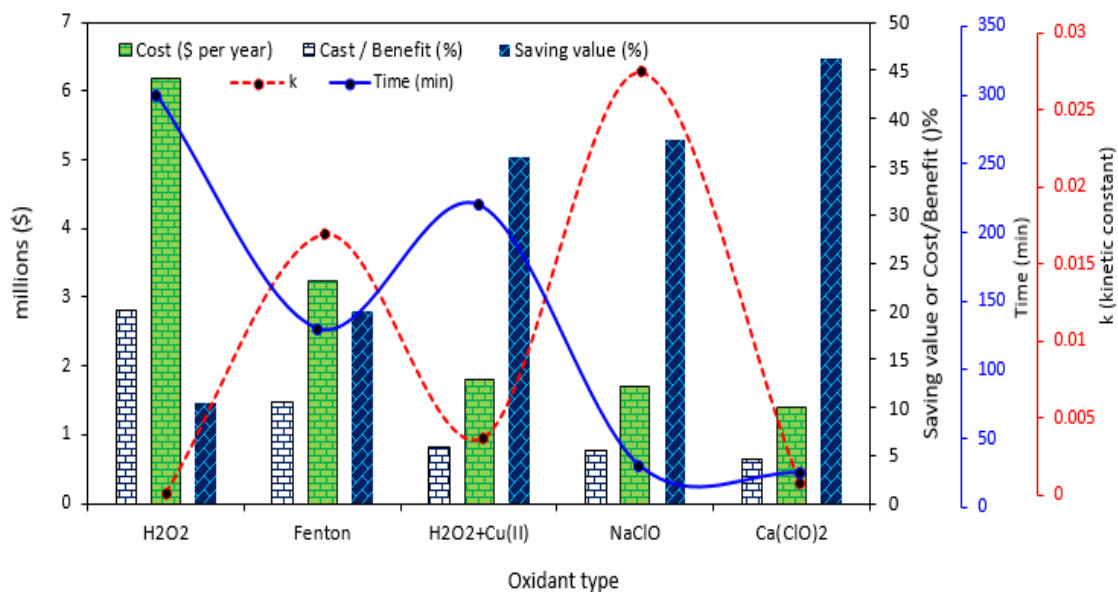
با توجه به جدول ۳-۴ بیشترین و کمترین انرژی فعال سازی برای هیپو کلریت سدیم و هیدروژن پراکسید + مس(II)، بترتیب ۹۴/۹۶ و ۸/۵۶ کیلو ژول بر مول است. همچنین انرژی فعال سازی برای هیدروژن پراکسید بدون کاتالیزگر و با کاتالیزگر مس(II) و آهن(II) بترتیب برابر با ۱۳/۰۹، ۸/۵۶ و ۱۰/۶۲ کیلوژول بر مول است. کاتالیزگرها با تغییر مکانیزم واکنش کار کرده و که باعث افزایش نرخ واکنش و کاهش انرژی فعال سازی شده اند. بنابراین، واکنش با کاتالیزگر، انرژی فعال سازی کمتری خواهد داشت. ارتباط مستقیم بین ترمودینامیک و سینتیک یک واکنش ضروری نیست، در عین حال کاتالیزگر روی نرخ واکنش تاثیر می گذارد و ترمودینامیک یک واکنش را تغییر نمی دهد. یک نتیجه مهم این است که کاتالیزگر می تواند سینتیک یک واکنش را تغییر دهد، اما ترمودینامیک را تغییر ندهد به این صورت که کاتالیزگر یک مسیر جدید را جایگزین (کوتاهتر) می کند. تحقیقات اتکینز و پائولا<sup>۱</sup> (۲۰۱۶) این موضوع را تایید می کند.

### ۳-۵-۴- بررسی فنی اقتصادی فرآیند حذف سیانید

انتخاب نوع اکسید کننده تابع شرایط مختلفی است که شرایط اقتصادی می تواند یکی از مهمترین این عوامل باشد. بنابراین صنایع مختلف برای ایجاد یک سطح امن به دنبال یک روش موثر و کم هزینه هستند. کارخانه طلای آق دره ۳۶۰ روز از سال را به صورت سه شیفت فعالیت دارد که در هر ساعت ۱۲۰ تن خوراک با عیار متوسط ۰/۸ mg/L وارد کارخانه می شود. این کارخانه هر روز ۹۰۰ مترمکعب

<sup>۱</sup> Atkins and Paula., 2009

آب مصرفی دارد. باتوجه به اهمیت موضوع حذف سیانید و پیشگیری از خطرات احتمالی، مقداری از درآمد حاصل از این کارخانه صرف فرآیند اکسیداسیون و حذف سیانید شده است. مقدار کنسانتره حاصل از این کارخانه در طول سال ۲۴ هزار اونس است، که با احتساب اینکه قیمت فعلی هر اونس طلا در بازارهای جهانی ۱۲۸۱ دلار باشد درآمد سالیانه این کارخانه برابر با ۳۰،۷۴۴،۹۸۸ دلار می‌باشد. محاسبه مقدار مصرف اکسید کننده‌ها برای رساندن سیانید ۴۰ mg/L به زیر حد مجاز بترتیب برای هیپوکلریت سدیم، هیپوکلریت کلسیم، هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید + مس (II) و فنتون برابر ۱/۳۲، ۰/۹، ۴/۷۸، ۱/۰۹ و ۱ گرم بر لیتر است. قیمت هر لیتر از اکسید کننده‌ها بجز هیپوکلریت کلسیم برابر با ۱۰ دلار بوده اما قیمت هر لیتر هیپوکلریت کلسیم ۱۲ دلار می‌باشد، همچنین قیمت کاتالیزگر های مس و آهن دو ظرفیتی ۱۰۰ دلار بر کیلوگرم است. باتوجه به نرخ‌های سینتیک به دست آمده را می‌توان به عنوان یک عامل فنی همراه با عوامل اقتصادی مورد بررسی قرار داد. همچنین استفاده از اکسید کننده‌های مختلف می‌تواند مقدار زیادی آب را به چرخه کارخانه برگرداند، که از لحاظ اقتصادی قابل توجه می‌باشد. در شکل ۳-۷ بررسی فنی و اقتصادی حذف سیانید با استفاده از اکسید کننده‌های مختلف، نرخ سینتیک واکنش و زمان واکنش اکسید کننده‌های مختلف ارائه شده است.



شکل ۳-۷: بررسی فنی اقتصادی فرآیند اکسیداسیون سیانید با فرآیندهای مختلف.

همانطور که از شکل ۳-۷ مشخص است هیدروژن پراکسید با ۶/۲ میلیون دلار و هیپوکلریت کلسیم با ۱/۴ میلیون دلار بترتیب دارای بیشترین و کمترین هزینه برای حذف کامل سیانید هستند. مطالعات گذشته نیز هزینه بر بودن اکسیداسیون سیانید در حضور هیدروژن پراکسید را تایید می‌کند (Nuna et al., 2017). اکسیدکننده‌های هیپوکلریت سدیم و هیپو کلریت کلسیم بترتیب با ۳۰ و ۲۵ دقیقه دارای کمترین زمان واکنش در میان سایر اکسید کننده‌ها هستند و هیدروژن پراکسید بدون کاتالیزگر با مدت زمان ۳۰۰ دقیقه بیشترین زمان برای اکسیداسیون را لازم دارد. همه اکسیدکننده‌ها دارای معایب و مزایایی هستند، به عنوان مثال، هیدروژن پراکسید و کلریناسیون‌های قلیایی بترتیب بیشترین و کمترین زمان لازم را برای اکسیداسیون کامل سیانید لازم دارند اما حذف سیانید با کلریناسیون قلیایی باعث تولید مواد خطرناک و نیمه خطرناک می‌شود. این در حالی است که حذف سیانید توسط هیدروژن پراکسید هیچگونه ماده خطرناکی تولید نمی‌کند. با توجه به زمان کمتر واکنش کلریناسیون قلیایی می‌توان در مواقع اضطراری مانند نشت سیانید از سدباطله و الوشن در مدارهای فراوری طلا استفاده کرد.

### ۳-۶- جذب سطحی سیانید

#### ۳-۶-۱- روش تهیه کربن فعال از گون

در هنگام استخراج مواد معدنی مقدار زیادی گیاه گون (به طور متوسط ۴۰۰ بوته در هکتار) همراه آن برداشت می‌شود که در مدار لیچینگ و فلوتاسیون باعث ایجاد مزاحمت می‌شود. هرچند که پنج سرند آشغال‌گیر قبل از هیدروسیکلون، تانک‌های لیچینگ، الوشن، فلوتاسیون جیوه و PPSM بکار گرفته شده است، اما همچنان از سرندها عبور کرده و علاوه بر تحمیل هزینه‌های اضافی باعث گرفتگی تورهای کربن فعال، افزایش کاذب سطح کف فلوتاسیون جیوه، خرابی‌های متعدد هیدروسیکلون‌ها و کاهش کارایی مدار می‌شود. بنابراین حذف آن می‌تواند کمک شایانی برای مدارهای لیچینگ و فلوتاسیون باشد. گون گیاهی یک ساله و سلولزی می‌باشد و پس از خشک شدن کتیرای آن، حالت

متخلخل به خود می‌گیرد. در شکل ۳-۸ ساختار متخلخل گون پس از خشک شدن نشان داده شده است. بنابراین با توجه به تخلخل موجود در ساختار گون می‌توان از آن بعنوان جاذب کربن فعال در مدار برای جذب سیانید استفاده کرد.



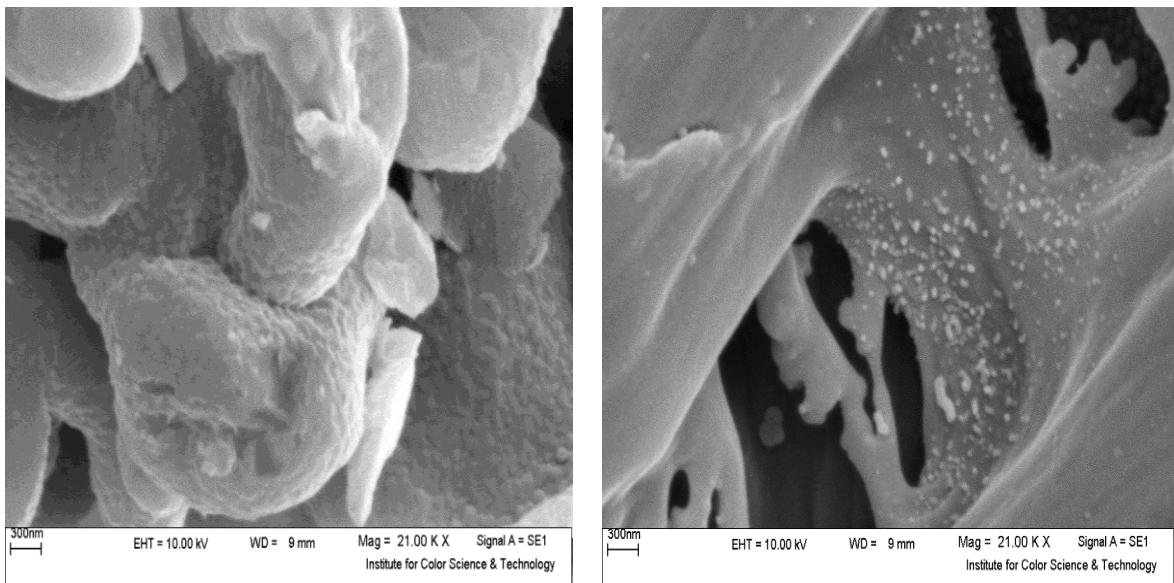
شکل ۳-۸: گون خشک‌شده در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و مشاهده تخلخل بالای آن.

تولید کربن فعال با استفاده از دو روش فعال‌سازی فیزیکی و شیمیایی امکان‌پذیر است. هدف از فعال‌سازی، ایجاد یک ساختار متخلخل کربنی با سطح آزاد زیاد در ماده خام است. در اینجا برای تولید کربن فعال از روش شیمیایی استفاده شده است. پس از جمع‌آوری شاخه‌های گون موجود در دپوی خوراک کارخانه، برای خشک‌کردن به مدت یک هفته در زیر نور خورشید قرار داده شد. قطعات خشک‌شده در مرحله بعد بخوبی شستشو داده شد و به مدت یک ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در داخل آون قرار داده شد. مقدار ۵۰ گرم از چوب‌های خشک‌شده با حجم مشخصی از اسید فسفریک با غلظت ۹۵ درصد و با نسبت جرمی ۱ به ۱۰ مخلوط می‌شود، به نحوی که سطح چوب به‌خوبی با اسید آغشته شود. بعد از گذشت نیم ساعت گون را اسید جدا کرده و در ظرف‌های فولادی به مدت یک ساعت به داخل کوره با دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انتقال داده شد. کربن فعال تولید شده ابتدا با آب و سپس با آب مقطر بطور کامل شستشو داده شد تا ناخالصی‌های آن حذف و pH آن به بالاتر از ۷ برسد.

محصول نهایی بار دیگر در آون ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و پس از خشک شدن آن را خرد کرده و از الک‌های ۱۲ و ۳۵ مش عبور داده شد. کربن فعال تولیدشده بار دیگر به مدت یک ساعت در آون ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و در نهایت جهت جلوگیری از جذب رطوبت بسته‌بندی گردید. (Noorimotlagh et al., 2014).

### ۳-۶-۲- تجزیه SEM

تجزیه SEM تصاویری دوبعدی تولید می‌کند و جهت مطالعه مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات کربن فعال به دست آمده از گون انجام شده است. تصاویر SEM کربن فعال به دست آمده در شکل ۳-۹ آورده شده است. تصاویر بوسیله دستگاه LEO-1455VP در پژوهشگاه صنایع رنگ تهیه شده است.



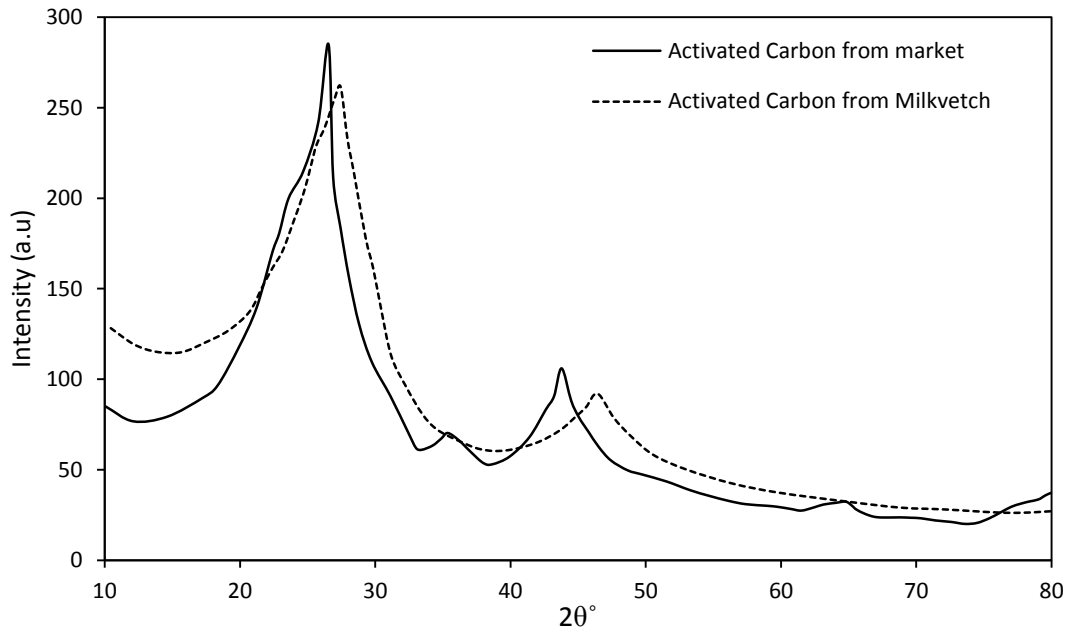
شکل ۳-۹: تصویر SEM مربوط به کربن فعال به دست آمده از گون مزاحم در خوراک معدن طلای آق‌دره.

همانطور که در شکل ۳-۹ مشاهده می‌شود کربن فعال به دست آمده از گون بافتی به صورت لوله‌ای، دارای ناهمواری و توزیع ذرات نسبتاً یکنواخت دارد. ساختار کربن فعال بوجود آمده بسیار مناسب برای جذب است. این پدیده نشان می‌دهد اسید فسفریک به‌عنوان ماده فعال‌کننده در تولید و توسعه منافذ مؤثر بوده است. همچنین دامنه ابعادی کمتر از ۳۰۰ نانومتر در این تصاویر قابل مشاهده است.

### ۳-۶-۳- تجزیه XRD

الگوی پراش اشعه X که با استفاده از دستگاه XRD مدل XMD300-Unisantis انجام شده، در

شکل ۱۰-۳ نشان داده شده است.



شکل ۱۰-۳: تجزیه XRD کربن فعال به دست آمده از گون و مقایسه آن با کربن فعال تجاری.

با توجه به شکل ۱۰-۳، مقایسه بین نتایج XRD کربن فعال تجاری و کربن فعال به دست آمده از گون صورت گرفته است. نتایج در هر دو کربن تقریباً شبیه بوده است. کربن فعال به دست آمده از گون دارای دو پیک قوی و ضعیف بترتیب در زوایای ۲۵ و ۴۵ درجه است. این نتایج به دست آمده نشان دهنده وجود کریستال‌های گرافیت در کربن فعال به دست آمده از گون و کربن فعال تجاری است. پیک‌های پراکندگی کربن فعال تجاری واضح‌تر از کربن فعال به دست آمده از گون است که نشان می‌دهد اندازه کریستالی کربن فعال تجاری کوچکتر است.

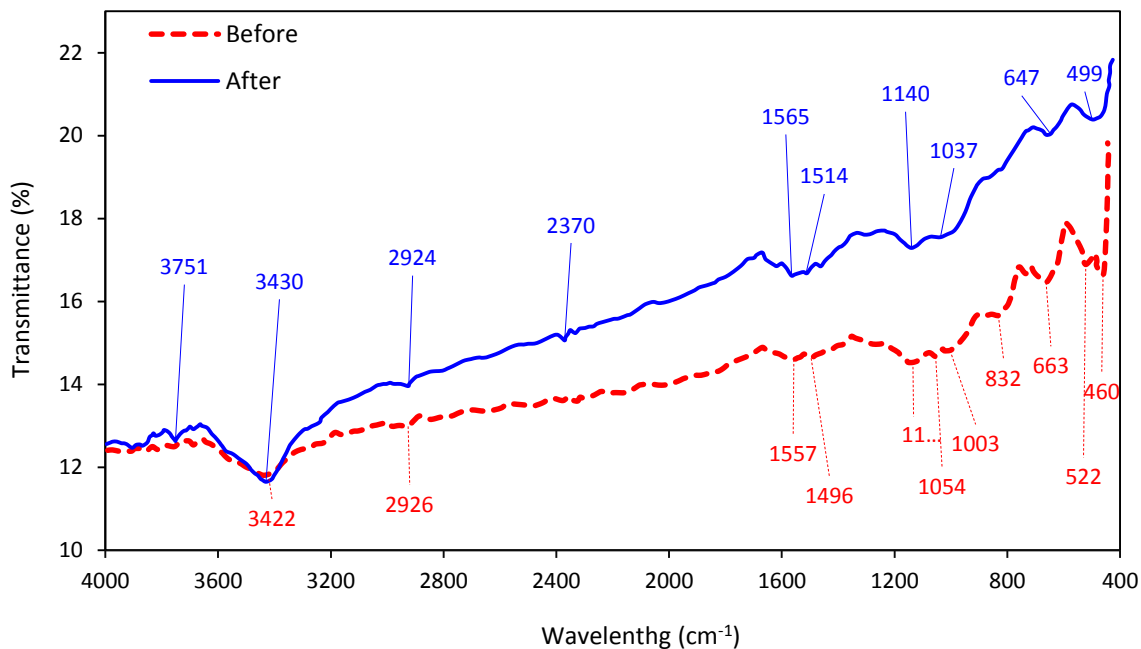
### ۳-۶-۴- تجزیه IR

تجزیه IR روشی مناسب برای بررسی تغییر ساختار شیمیایی مواد می‌باشد. تجزیه IR به منظور

تعیین گروه‌های عاملی یا گروه‌های عاملی مؤثر در فرآیند جذب سطحی در بازه ۴۰۰-۴۰۰۰<sup>-۱</sup>cm انجام



می‌شود. در شکل ۳-۱۱ طیف IR مربوط به کربن فعال به دست آمده از گون در مدت زمان یک دقیقه ارائه شده است.



شکل ۳-۱۱: طیف IR مربوط به کربن فعال به دست آمده از گون قبل و بعد از جذب سیانید.

در طیف IR کربن فعال قبل از جذب سیانید، پیک ظاهر شده در ارتعاش  $522\text{ cm}^{-1}$  و  $663\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش پیوند C-Br ارتباط دارد. پیک مشاهده شده در  $832\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش پیوند C-F مربوط به پیک ظاهر شده در ناحیه  $1003\text{ cm}^{-1}$  است. پیک مشاهده شده در ناحیه  $1140\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی پیوند O-H ارتباط دارد. ارتعاش پیوند C-H مربوط به پیک ظاهر شده در ناحیه  $2926\text{ cm}^{-1}$  است. گروه عاملی هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) در ناحیه  $3422\text{ cm}^{-1}$  است. در طیف IR مربوط به کربن فعال بعد از جذب، پیک ظاهر شده در  $647\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش پیوند C-C ارتباط دارد. پیک مشاهده شده در ناحیه  $1140\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش پیوند C-F ارتباط دارد. پیک مشاهده شده در ناحیه  $1514\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C=C است. ارتعاش پیوند خمشی C-H مربوط به پیک ظاهر شده در ناحیه  $2924\text{ cm}^{-1}$  است. در نهایت پیک مشاهده شده در ناحیه  $3430\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند O-H است، که هیچگونه جذبی با آلاینده سیانید منفی نداشته است و این پدیده به دلیل دفع سیانید توسط گروه‌های

OH<sup>-</sup> می‌گردد. اما دافعه ایجاد شده توسط گروه عامل هیدروکسیل باعث تراکم سیانید بر روی گروه‌های عاملی C=C و C-H می‌گردد. آنالیز IR هم تایید کننده این موضوع می‌باشد. (Ouellete and Rawn, 2014).

### ۳-۶-۵- حذف سیانید توسط کربن فعال

آزمایش‌ها در ظروف شیشه‌ای با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر انجام شده است. محلول شامل ۴۰ mg/L سیانید و مقدار جاذب مورد استفاده ۰/۲ گرم بوده است. پارامترهایی که بر فرآیند جذب تأثیر دارند عبارتند از: pH، زمان تماس، دما و مقدار جاذب. با بررسی هریک از پارامترها (با تغییر یک پارامتر و ثابت نگه‌داشتن سایر پارامترها) برای آلاینده سیانید، مقدار بهینه پارامتر مشخص شده و با فرآهم کردن شرایط مناسب برای جاذب میزان جذب نهایی تعیین شد.

محلول‌ها مورد بررسی با استفاده از صفحه داغ مجهز به همزن مغناطیسی مخلوط، در بازه‌های زمانی ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ دقیقه از آن نمونه‌گیری شده و پس از سانتریفیوژ کردن به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰ rpm، غلظت سیانید باقی‌مانده با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر تعیین گردید. درصد حذف سیانید از رابطه ۳-۱۱ محاسبه می‌شود:

$$\text{حذف سیانید (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (11-3)$$

که در آن  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی سیانید در زمان  $t$  بر حسب دقیقه می‌باشد. ظرفیت جذب جاذب هم با استفاده از رابطه ۳-۱۲ محاسبه شد:

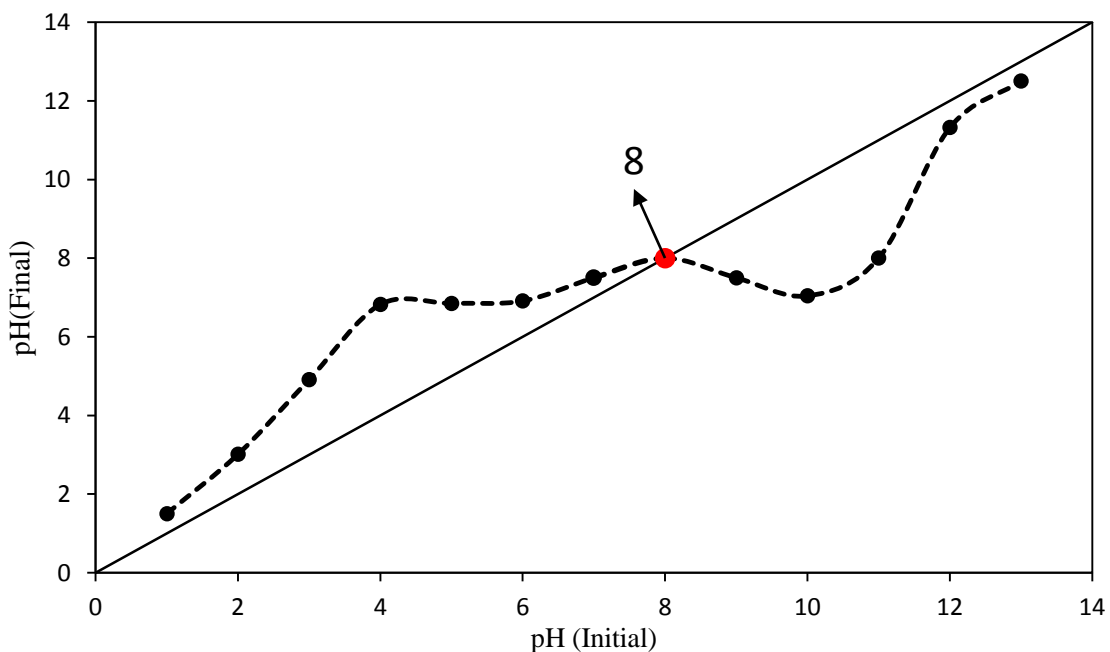
$$q_e = \left( \frac{C_0 - C_e}{m} \right) v \quad (12-3)$$

که در رابطه ۳-۱۲،  $m$  جرم جاذب استفاده‌شده بر حسب گرم و  $v$  حجم محلول حاوی آلاینده بر حسب mg/L می‌باشد.

### ۳-۶-۵-۱- بررسی پارامتر pH و $pH_{pzc}$

قابلیت جذب سطحی یک جاذب و نوع بار فعال در سطح آن به‌وسیله عاملی به نام نقطه بار صفر

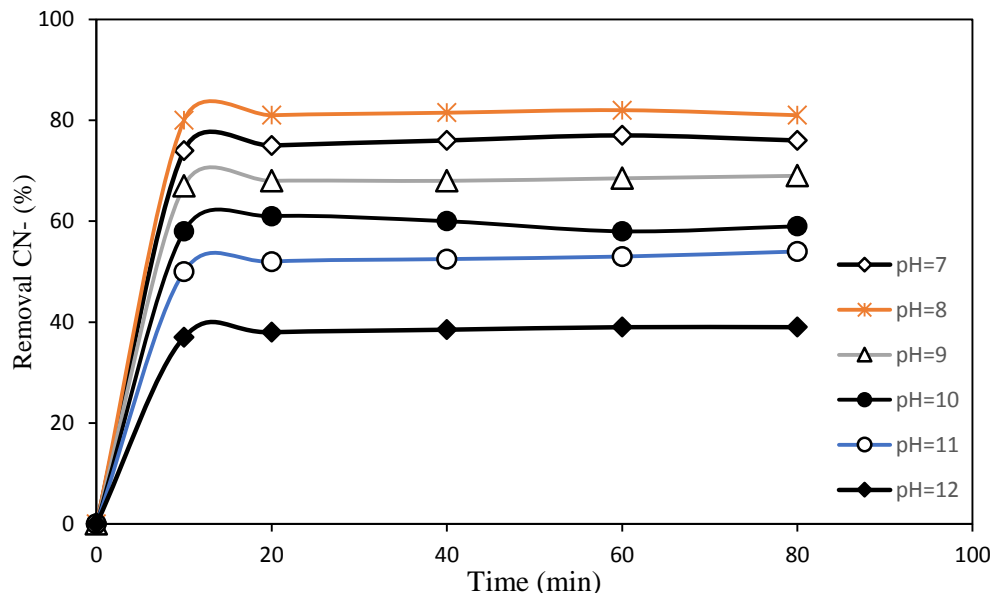
( $pH_{pzc}$ ) تعیین می‌شود. به  $pH$  ای که در آن بار سطحی جاذب برابر صفر است نقطه بار صفر گفته می‌شود. به منظور شناخت بهتر مکانیزم جذب، مطالعه نقطه بار صفر امری ضروری است. در  $pH > pH_{pzc}$ ، بار سطحی منفی و در  $pH < pH_{pzc}$  بار سطح جاذب مثبت است (Wu et al., 2014). به منظور به دست آوردن نقطه بار صفر کربن فعال به دست آمده از گون، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۵ مولار NaCl در یک ظرف شیشه‌ای ریخته شد.  $pH$  اولیه هر محلول با استفاده از محلول هیدروکلریک اسید و سود ۰/۱ مولار از  $pH$  ۱ تا  $pH$  ۱۳ تنظیم شد. سپس به هر کدام از شیشه‌ها مقدار ۰/۱ گرم از جاذب کربن فعال به دست آمده از گون اضافه شد و با استفاده از دستگاه همزن چندگانه همزده شد.  $pH$  نهایی بعد از گذشت ۴۸ ساعت تحت دمای محیط ۲۰ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. شکل ۳-۱۲ نشان‌دهنده نقطه بار صفر کربن فعال به دست آمده از گون است.



شکل ۳-۱۲: نمودار تعیین نقطه بار صفر کربن فعال حاصل از گون.

با توجه به شکل ۳-۱۲، نقطه بار صفر کربن فعال حاصل از گون در  $pH=8$  قرار دارد. در فرآیند جذب،  $pH$  محلول نقش مهم و کلیدی بر ظرفیت جذب دارد و می‌تواند بار سطحی جاذب و گروه‌های عاملی روی سایت‌های فعال و همچنین شیمی محلول را تحت تأثیر قرار دهد. به منظور بهینه کردن

pH، از ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی سیانید با غلظت ۴۰ mg/L و ۰/۲ گرم جاذب استفاده شد و pH های ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ برای بررسی تاثیر عامل فوق در فرآیند جذب مورد ارزیابی قرار گرفت. تاثیر pH بر فرآیند جذب سیانید توسط کربن فعال حاصل از گون در نشان شکل ۳-۱۳ داده شده است.

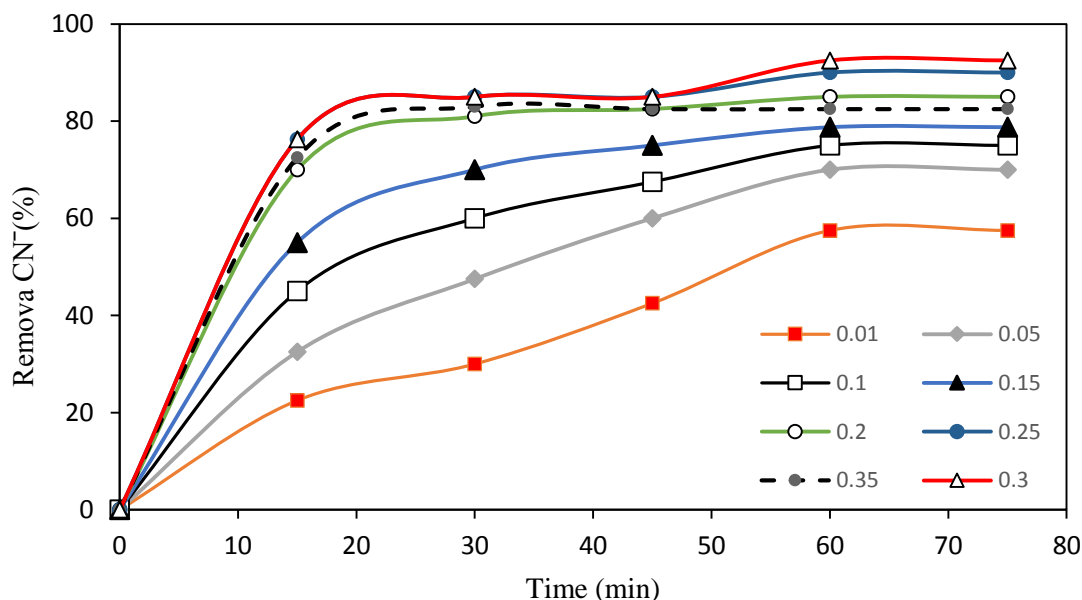


شکل ۳-۱۳: تاثیر پارامتر pH بر روی حذف سیانید با استفاده از کربن فعال به دست آمده از گون.

همانطور که از شکل ۳-۱۳ مشخص است فرآیند جذب در pH های بالا و قلیایی کارایی کمتری در مقایسه با pH های پایین از خود نشان می‌دهد. به طوری که با افزایش pH از ۷ به ۱۲ برای کربن فعال به دست آمده از گون، ظرفیت جذب و درصد حذف هر دو کاهش داشته است. همچنین مشاهده شده است که بیشترین و کمترین مقدار ظرفیت جذب مربوط به pH های ۸ و ۱۲ به ترتیب برای کربن فعال به دست آمده از گون بوده است. از آنجا که برای کربن فعال  $pH_{pzc}=8$  و در  $pH > pH_{pzc}$ ، بار سطحی جاذب منفی است بنابراین بین یون های منفی  $OH^-$  و سیانید برای اتصال به سطح جاذب رقابت بوجود می‌آید. در نتیجه میزان حذف آلاینده با افزایش pH کمتر شده است. افزایش میزان حذف در  $pH=7$  را می‌توان با دو دلیل توضیح داد، مقداری از حذف می‌تواند به علت تبخیر سیانید به صورت گاز HCN باشد و همچنین با کاهش pH به دلیل وجود یون های  $H^+$  میزان بار سطحی جاذب بطور نسبی مثبت می‌شود و راندمان حذف آلاینده های آنیونی سیانید با بار منفی افزایش می‌یابد.

### ۳-۶-۵-۲- بررسی پارامتر مقدار جاذب

به منظور بررسی تاثیر مقدار جاذب کربن فعال به دست آمده از گون روی سیانید، محلول حاوی سیانید با غلظت ۴۰ mg/L در دمای محیط ۲۰ درجه سانتی‌گراد و دور همزن ۴۰۰ rpm در مقدار pH بهینه، برای مقادیر ۰/۰۱، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲، ۰/۲۵، ۰/۳ و ۰/۳۵ گرم جاذب در مدت زمان ۷۵ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. تاثیر مقدار جاذب بر روی جذب سیانید توسط کربن فعال در شکل ۳-۱۴ نشان داده شده است.



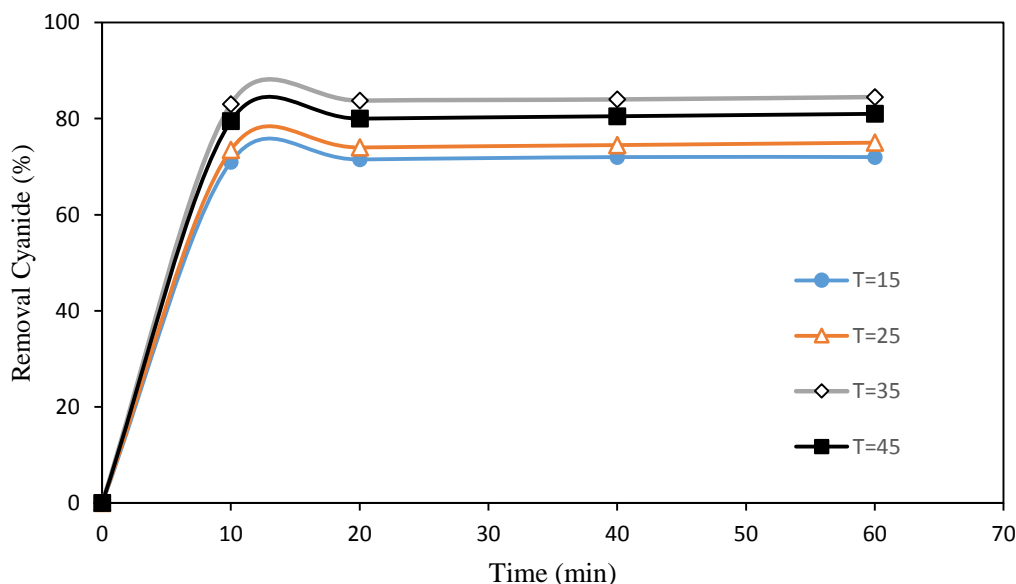
شکل ۳-۱۴: تاثیر تغییر مقدار جاذب کربن فعال بر حذف سیانید.

با توجه به شکل ۳-۱۴ مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۱ به ۰/۳۰ گرم، جذب افزایش و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. افزایش جذب در این مورد به دلیل افزایش سطح جاذب و به دنبال آن افزایش دسترسی مولکول‌های ماده جذب شونده به سایت‌های جذب روی کربن فعال در مقابل مقادیر ثابت سیانید است. اما کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب ممکن است ناشی از اشباع نشدن جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب در طول فرآیند جذب باشد. در اینجا این حالت برای جاذب بالای ۰/۳۰ گرم قابل مشاهده است و کاهش ۱۰ درصدی جذب را به همراه داشته است. این پدیده را

می توان چنین توصیف کرد که با افزایش غلظت، به علت محدودیت ابعاد حفره ها و نیروی دافعه الکتروستاتیک بین بارهای منفی یون جذب شونده، میزان جذب کاهش یافته و در نتیجه درصد حذف یون های سیانید نیز کاهش می یابد. همچنین با افزایش مقدار جاذب، ذرات به یکدیگر می چسبند و مانع دسترسی سیانید به سطوح فعال جاذب می شوند، بنابراین ازدیاد مقدار جاذب تاثیر چندانی بر جذب نخواهد داشت و حتی ممکن است تاثیر منفی داشته باشد (Yu and Gu, 2010).

### ۳-۶-۵-۳- بررسی پارامتر دما

دما عامل کنترلی در سطح جاذب برای فرآیند حذف سیانید است. تاثیر تغییر عامل دما بر فرآیند جذب سطحی سیانید بر روی کربن فعال به دست آمده از گون، در دماهای ۲۸۸، ۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸ کلوین، دور همزن ۴۰۰ rpm، pH بهینه، جرم جاذب ۰/۲ گرم و غلظت سیانید ۴۰ mg/L مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج آن در شکل ۳-۱۵ ارائه شده است.



شکل ۳-۱۵: بررسی تاثیر تغییر پارامتر دما بر فرآیند جذب سطحی سیانید.

در شکل ۳-۱۵ مشاهده می گردد که با افزایش دما از ۱۵ تا ۳۵ درجه، درصد حذف سیانید افزایش می یابد. این امر می تواند به دلیل تحرک ذرات بزرگ جاذب باشد. به وضوح می توان دریافت که

افزایش دما باعث افزایش میزان جذب سطحی سیانید می‌شود. با افزایش دما از ۳۵ تا ۴۵ مقدار جذب سیانید کاهش می‌یابد. این موضوع در بخش محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی با استفاده از بیان گرماگیری و گرمازا بودن واکنش جذب سطحی قابل توجیه است.

### ۳-۶-۶- ایزوترم جذب سطحی آلاینده سیانید

مدل‌ها و معادلات ایزوترم‌های تعادلی جذب برای توصیف خواص سطحی جاذب، ارائه دیدگاهی راجع به چگونگی فرآیند جذب سطحی و تشریح داده‌های تجربی به کار برده می‌شوند. ایزوترم رابطه بین جرم سیانید جذب شده در دمای ثابت در واحد جرم جاذب و غلظت سیانید در فاز مایع را بیان می‌کند. میزان تمایل جذب شونده و جاذب، ظرفیت جذب و انرژی پیوند به کمک ایزوترم‌های جذب قابل مشاهده است. در این تحقیق به منظور بررسی چگونگی واکنش بین ماده جذب شونده و جاذب، تحلیل داده‌های تجربی و همچنین تشریح رابطه‌ی بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب از مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، سیپس و ردلیچ - پترسون استفاده شد. معادلات مدل‌های ایزوترم و شکل خطی آن‌ها در جدول ۳-۵ آورده شده است.

جدول ۳-۵: مدل ایزوترم و معادله شکل غیرخطی آنها و نحوه رسم نمودار مربوطه.

ایزوترم	معادله
لانگمویر	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
فروندلیچ	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$
تمکین	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$
سیپس	$q_e = \left( \frac{K_s C_e e^{ns}}{1 + K_s C_e e^{ns}} \right)$
ردلیچ - پترسون	$q_e = \left( \frac{q'_{mon} b_{RT} C_e}{1 + b_{RT} C_e^{\infty}} \right)$

ایزوترم لانگمویر برای جذب تک لایه‌ای معتبر است و محیط جذب، محیطی همگن است. در جدول ۳-۵ در ایزوترم لانگمویر  $C_e$  غلظت تعادلی محلول (mg/L)،  $q_e$  مقدار ماده جذب شده در زمان

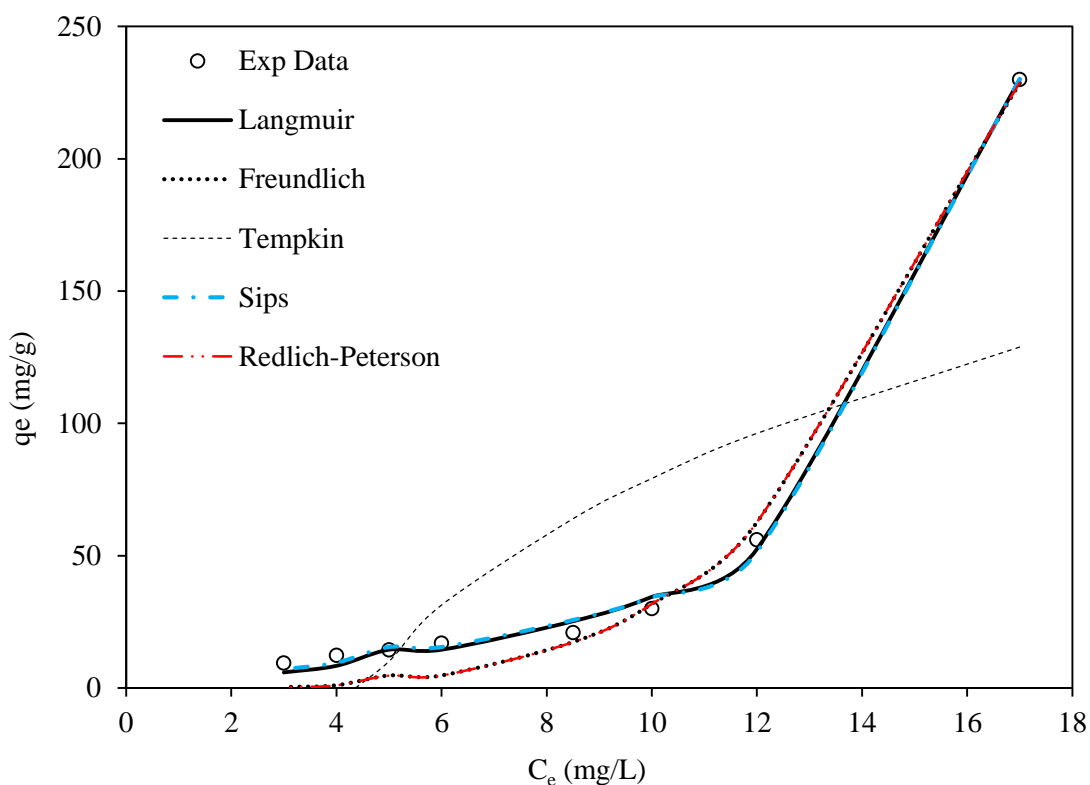
تعدادل (mg/g)،  $q_m$  مربوط به سطح اشغال شده توسط لایه‌ای از جذب‌شونده و منعکس کننده بیشترین ظرفیت جذب است (mg/g) و  $K_L$  ثابت لانگمویر مربوط به بازده جذب و انرژی جذب است (L/mg). ایزوترم جذب فروندلیچ یک مدل غیرخطی است و سازگار با توزیع نمایی مراکز فعال جاذب است که از نظر ویژگی‌های سطوح ناهمگن به حساب می‌آید. در ایزوترم فروندلیچ  $K_F$  و  $\frac{1}{n}$  ثابت‌هایی هستند که در فرآیند جذب تاثیر گذار بوده و نشان دهنده ثابت فروندلیچ (mg/g) و شدت جذب است. ایزوترم تمکین شامل فاکتوری است که به صراحت رابطه بین ذرات جاذب و جذب شونده را نشان می‌دهد. در ایزوترم تمکین  $R$  ثابت جهانی گازها و برابر  $8.314 \text{ J/Mol K}$ ،  $T$  دمای مطلق برحسب کلوین،  $K_T$  ثابت تعادلی پیوند (L/mg) و  $b$  ثابت ایزوترم تمکین برحسب (J/Mol) و مربوط به گرمای فرآیند جذب است. بنابراین پتانسیل جذب سطحی جاذب برای جذب شونده‌ها را می‌توان با ایزوترم تمکین ارزیابی نمود، که در آن کاهش گرمای جذب سطحی خطی است. ایزوترم سیپس<sup>۱</sup> یکی دیگر از معادلات تجربی جذب است که بطور گسترده در توصیف داده‌های جذب استفاده شده است. این ایزوترم تلفیقی از دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ است. در ایزوترم سیپس  $K_s$  ثابت سیپس و  $n_s$  فاکتور عدم ناهماهنگی معادله سیپس نامیده می‌شود. مقدار  $n_s$  بین صفر و یک تغییر می‌کند، در صورتی که مقدار آن به صفر نزدیک شود به معنای این است که سطح جاذب در فرآیند جذب، غیر همگن است. این در حالی است که مقدار برابر با یک به مفهوم یکنواخت بودن مناطق جذب واقع بر سطح جسم جاذب، قدرت جذب یکنواخت آنها و تبدیل مدل سیپس به لانگمویر می‌باشد. از میان مدل‌های ایزوترم جذب سه پارامتری مدل ردلیج پترسون اغلب برای حذف فاز مایع فلزات سنگین و ترکیبات آلی به کار گرفته می‌شود. این مدل ویژگی هر دو مدل لانگمویر و فروندلیچ را پوشش و در قالب یک معادله ارائه می‌دهد (Deveci et al., 2006).

توصیف معادله‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، سیپس و ردلیج - پترسون در جذب آلاینده سیانید توسط کربن فعال به دست آمده از گون در شکل ۳-۱۶ آورده شده است.

---

<sup>۱</sup> Sips Isotherm





شکل ۳-۱۶: ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، ردلیچ-پترسون و سیپس و برازش غیرخطی آن برای جذب سیانید.

در شکل ۳-۱۶ برازش غیرخطی مربوط به مدل‌های ایزوترم جذب برای آلاینده سیانید با داده‌های آزمایشگاهی آورده شده است. با توجه به جدول ۳-۶ ثابت می‌شود که فرآیند جذب سطحی آلاینده سیانید از ایزوترم سیپس تبعیت می‌کند، زیرا بالاترین ضریب همبستگی را دارند. ثابت‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، سیپس و ردلیچ-پترسون در جدول ۳-۶ نشان داده شده است.

جدول ۳-۶: ضرایب ایزوترم های جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، سیپس و ردلیچ-پترسون برای جذب سطحی آلاینده سیانید توسط کربن فعال.

مقدار ثابت	ثابت ایزوترم	مدل ایزوترم
۰/۰۷۰۴	$q_m$	لانگمویر
۰/۲۰۳۴	$K_L$	
۰/۷۶۲۵	$R^2$	
۱/۶۶۸۲	$K_F$	فروندلیچ
۰/۰۵۱۶	$\frac{1}{n}$	
۰/۹۹۷۹	$R^2$	
۶۳/۰۲	B	تمکین
۲۸/۶۹	$K_t$	
۰/۵۲	$R^2$	
۲۲	$q_s$	سیپس
۰/۱۱	$K_s$	
۰/۷۶	$n_s$	
۰/۹۹۹۸	$R^2$	
$۲/۳ \times ۱۰^{۱۰}$	$B_{R-P}$	ردلیچ - پترسون
$۱/۴ \times ۱۰^۸$	$q_{R-P}$	
۲/۷۲	$\alpha$	
۰/۹۸۶	$R^2$	

۳-۶-۷- سینتیک جذب سطحی آلاینده سیانید

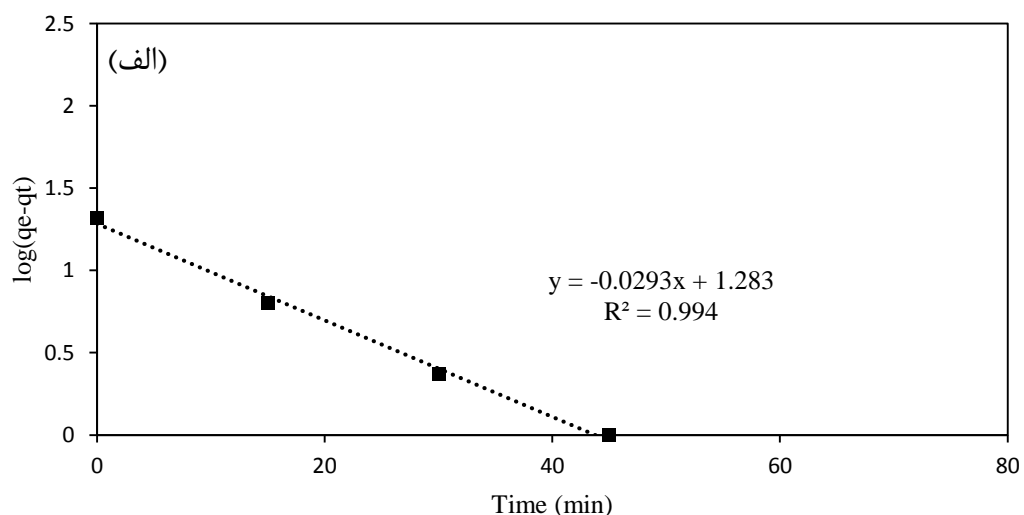
داده‌های سینتیکی اطلاعات مربوط به مکانیسم جذب را که برای بهره‌وری فرآیند جذب مهم است، ارائه می‌دهند. نمونه‌ها در زمان‌های مختلف جمع‌آوری شده و درصد جذب با استفاده از اسپکتروفوتومتر تعیین شد. ساز و کار و سرعت جذب سطحی آلاینده‌ها با استفاده از مدل‌های سینتیک

شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، و مدل نفوذ درون ذره‌ای<sup>۱</sup> و معادله ایلاویچ<sup>۲</sup> در جدول ۷-۳ ارائه شده است (Madani et al., 2016).

جدول ۷-۳: معادلات سینتیکی، شکل خطی آن‌ها و نحوه رسم نمودارهای مربوطه.

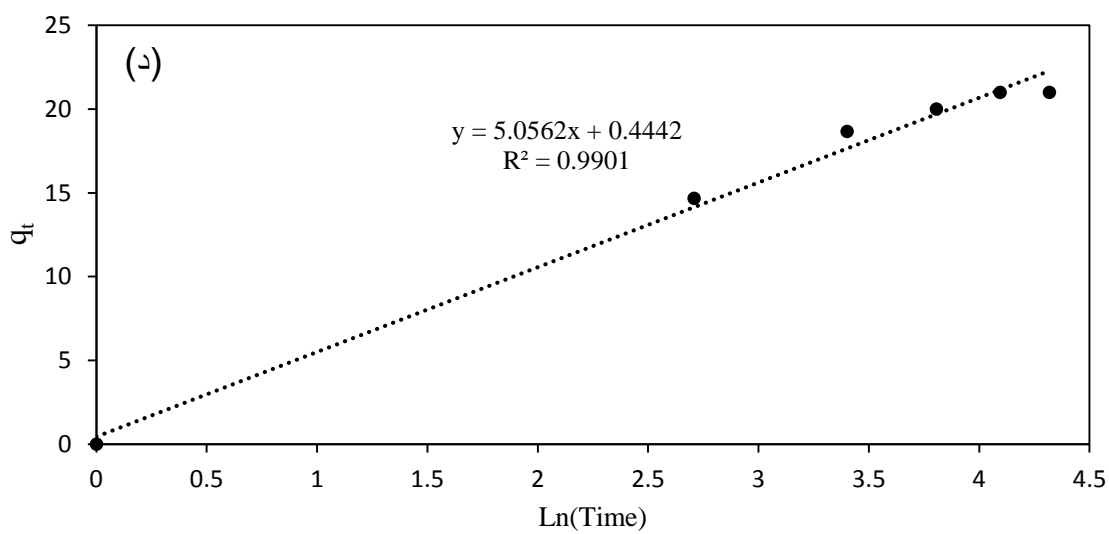
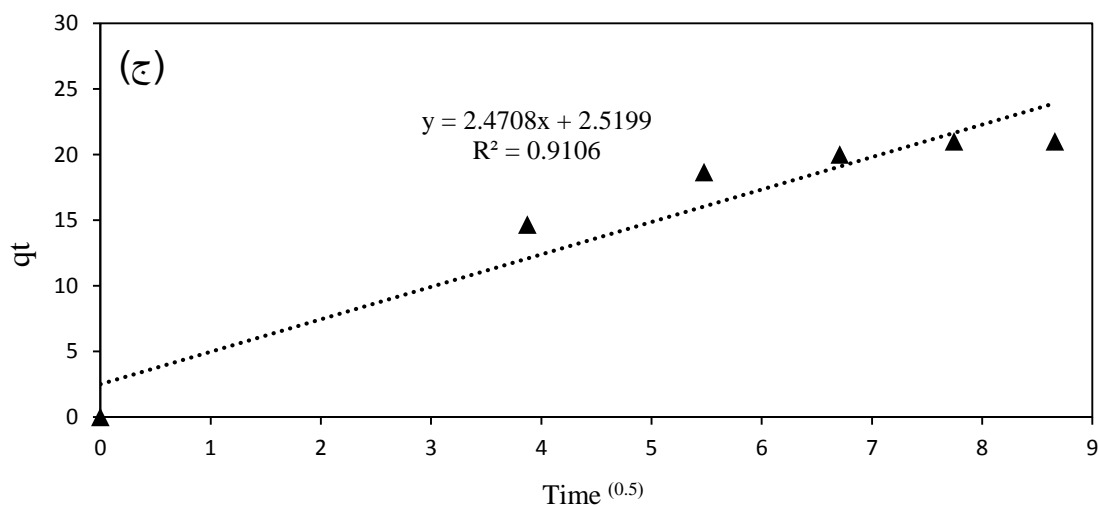
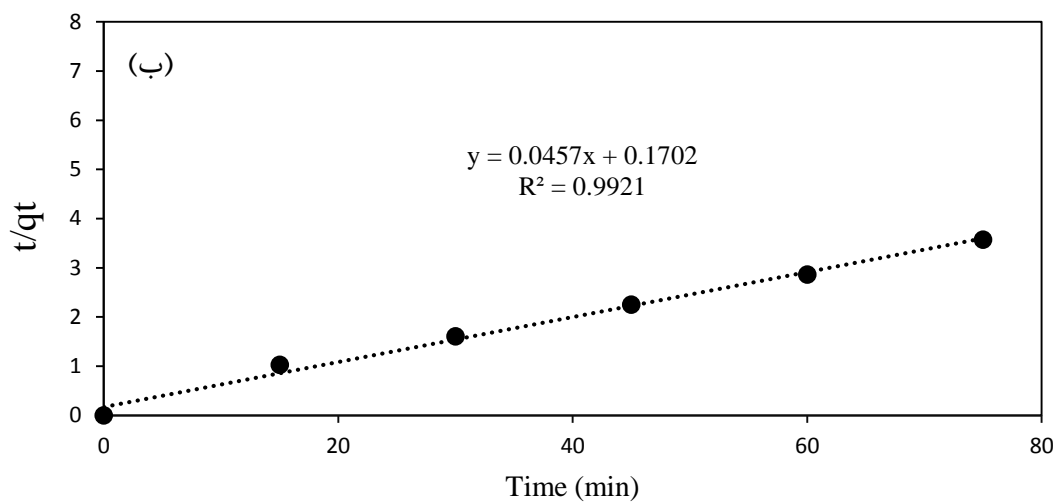
نمودار	شکل خطی	معادله	مدل سینتیکی
$\ln(q_e - q_t) \text{ vs. } t$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$	شبه مرتبه اول
$\frac{t}{q} \text{ vs. } t$	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$	شبه مرتبه دوم
$q_t \text{ vs. } t^{(0.5)}$	$q_t = K_{int} t^{(0.5)}$	$q_t = K_{int} t^{(0.5)}$	نفوذ درون ذره‌ای
$q_t \text{ vs. } \ln t$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	معادله ایلاویچ

در جدول ۷-۳ ضرایب  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب مقادیر جذب شده سیانید بر روی کربن فعال در زمان تعادل و زمان  $t$  برحسب  $\text{mg/g}$ ،  $k_1$  و  $k_2$  به ترتیب ثابت‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برحسب  $\text{min}^{-1}$  و  $\text{g/mg.min}$ ،  $K_i$  نرخ نفوذ درون ذره‌ای در واحد جرم برحسب جذر زمان در لیتر،  $\beta$  ثابت واجذب  $(\text{g/mg})$  و  $\alpha$  سرعت جذب اولیه  $(\text{mg/g.min})$  می‌باشد. در شکل ۱۷-۳ الف تا د، مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم، نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلاویچ فرآیند جذب آلاینده سیانید آورده شده است.



<sup>۱</sup> Intraparticle Diffuion model

<sup>۲</sup> Elovich model



شکل ۳-۱۷: سینتیک شبه مرتبه اول (الف)، سینتیک شبه مرتبه دوم (ب)، نفوذ درون ذره‌ای (ج) و معادله ایلاویچ (د) برای جذب سطحی آلاینده سیانید توسط کربن فعال.

با استفاده از برازش خطی داده‌های آزمایشگاهی نشان داده شده در شکل ۳-۱۷ پارامترهای مربوط به سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلاویچ میزان جذب در حالت تعادل به دست می‌آید، همچنین با توجه به شیب و عرض از مبدأ برازش خطی، ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، مدل نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلاویچ به دست می‌آید که در جدول ۳-۸ ارائه شده است.

جدول ۳-۸: ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم، مدل نفوذ درون ذره‌ای و معادله ایلاویچ فرآیند جذب سیانید از پساب معدن.

مدل سینتیک	ثابت سینتیک	آلاینده سیانید
سینتیک شبه مرتبه اول	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	۰/۰۶۷
	$q_e$ (mg/g)	۲۱/۸۸
	$R^2$	۰/۹۹۴۰
سینتیک شبه مرتبه دوم	$K_2$ (g/mg/min)	۰/۰۱۲۲
	$q_e$ (mg/g)	۱۲/۰۸
	$R^2$	۰/۹۹۲۱
مدل نفوذ درون ذره‌ای	$K_i$	۲/۴۷۰۸
	$R^2$	۰/۹۱۰۶
معادله ایلاویچ	$b_e$	۵/۰۵۶۲
	$a_e$	۰/۲۱۵۹
	$R^2$	۰/۹۹۰۱
ظرفیت جذب آزمایشگاهی	$q_{e, \text{Exp}}$	۲۱

با توجه به جدول ۳-۸ ثابت می‌شود که معادله جذب سطحی برای آلاینده سیانید به وسیله کربن فعال به دست آمده از گون از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند، زیرا علاوه برداشتن بیشترین همبستگی با داده‌های آزمایشگاهی، مقدار ظرفیت جذب به دست آمده از این مدل، با ظرفیت جذب به دست آمده از داده‌های آزمایشگاهی تقریباً برابر است ( $۲۱ \approx ۲۱/۸۸$ ).

### ۳-۶-۸- ترمودینامیک فرآیند جذب سطحی<sup>۱</sup> سیانید

از نظر ترمودینامیکی، در یک سیستم بسته، انرژی نه به دست می‌آید و نه از بین می‌رود، بلکه تغییر آنتروپی نیروی محرکه است. در عمل از لحاظ مهندسی، هر دو عامل انرژی و آنتروپی باید به منظور تعیین فرآیندهایی در نظر گرفته شود که خود به خود رخ می‌دهد. پارامترهای ترمودینامیکی از جمله تغییر انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ )، آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ )، و آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) برای جذب آلاینده سیانید بر روی کربن فعال به دست آمده از گون با استفاده از معادله‌های ۳-۱۳ تا ۳-۱۵ محاسبه می‌شود (Behnamfard and Salarirad, 2009).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (3-13)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3-14)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3-15)$$

مقدار  $K_L$  از رابطه ۳-۱۶ به دست می‌آید:

$$K_L = \frac{a}{1-a} \quad (3-16)$$

که  $R$  ثابت جهانی گازها ( $8.314 \text{ J/mol K}$ )،  $T$  دمای مطلق برحسب کلوین و  $K_L$  ثابت واکنش است.  $\Delta S^\circ$  و  $\Delta H^\circ$  با استفاده از عرض از مبدأ و شیب و رگرسیون خطی  $\ln(K_L)$  در مقابل  $1/T$  به دست می‌آید. با استفاده از رابطه‌های ۳-۱۳ تا ۳-۱۶ پارامترهای ترمودینامیکی  $\Delta H^\circ$ ،  $\Delta S^\circ$  و  $\Delta G^\circ$  محاسبه شده و در جدول ۳-۹ آورده شده است.

جدول ۳-۹: پارامترهای ترمودینامیکی  $\Delta H^\circ$ ،  $\Delta G^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  مربوط به فرآیند حذف سیانید از پساب معدن.

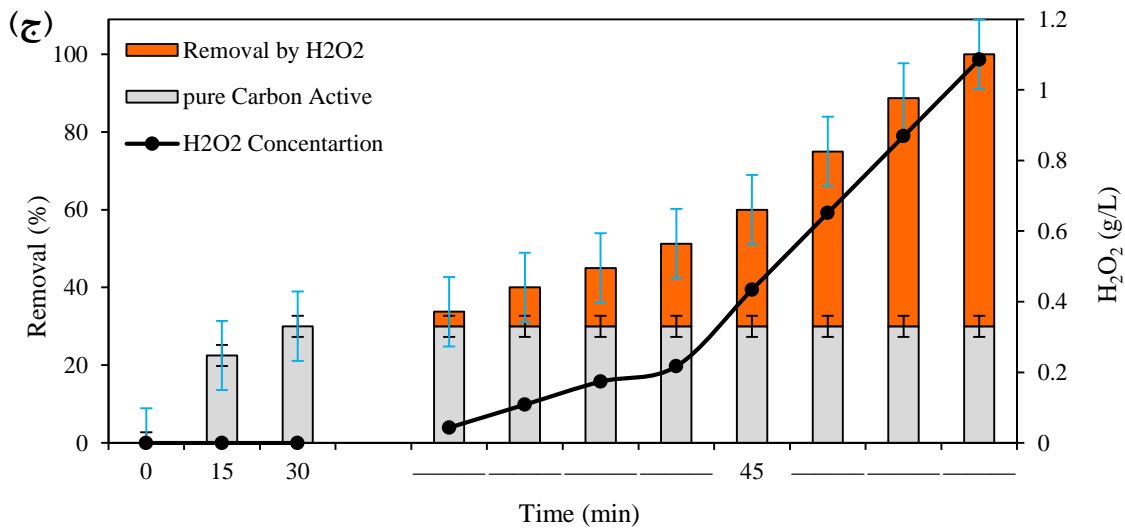
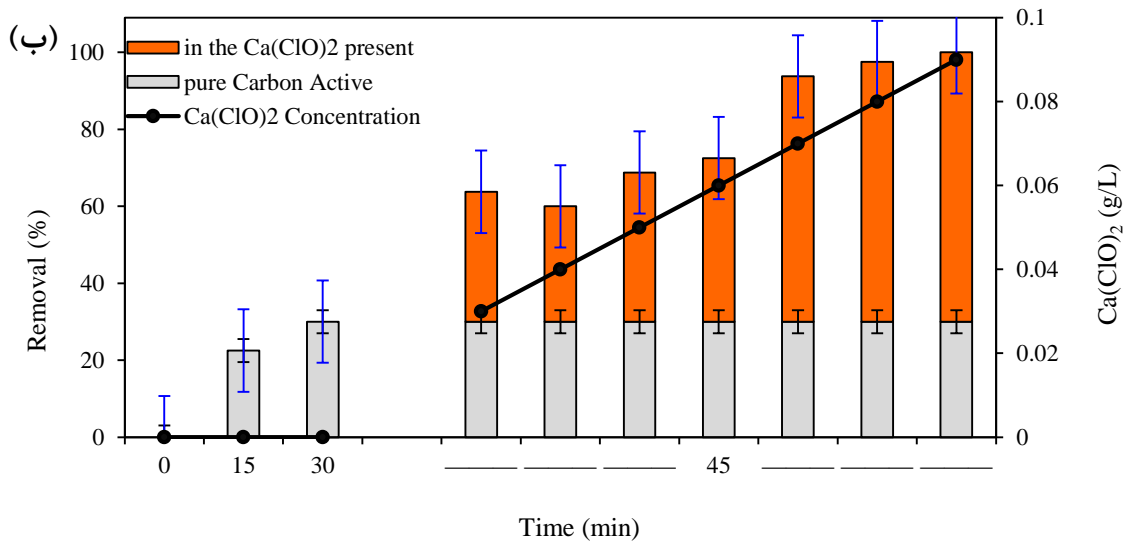
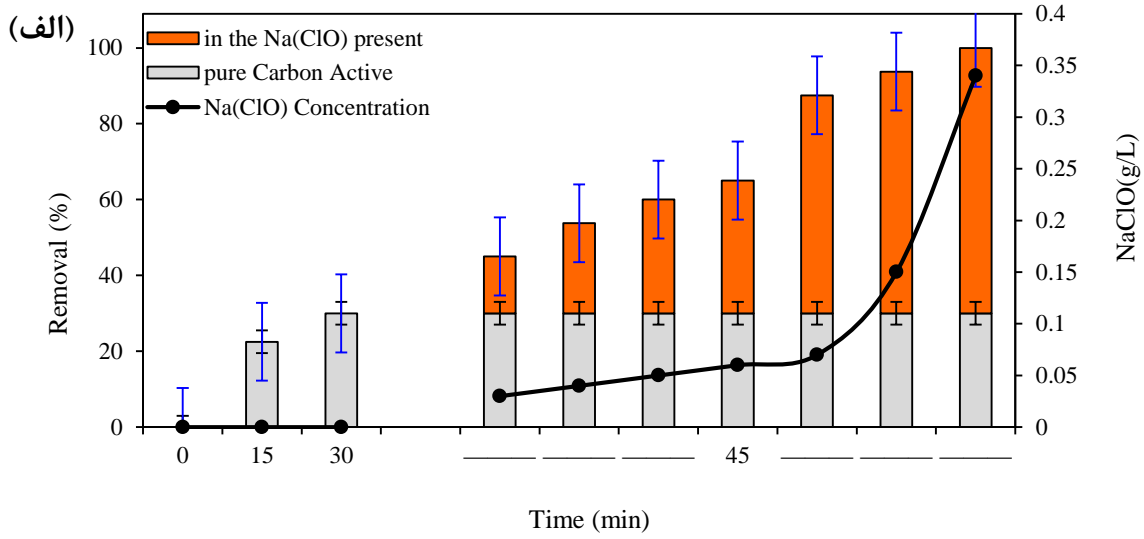
$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	دما	واکنش	جاذب	آلاینده
-۱/۰۳			۲۸۸		کربن فعال	سیانید
-۱/۱۸	۰/۰۳۹	۱۰/۵۰	۲۹۸	I		
-۱/۸۲			۳۰۸			
-۱/۵۹	۰/۰۱۳	-۶/۱۰	۳۱۸	II		

<sup>۱</sup> Thermodynamic adsorption

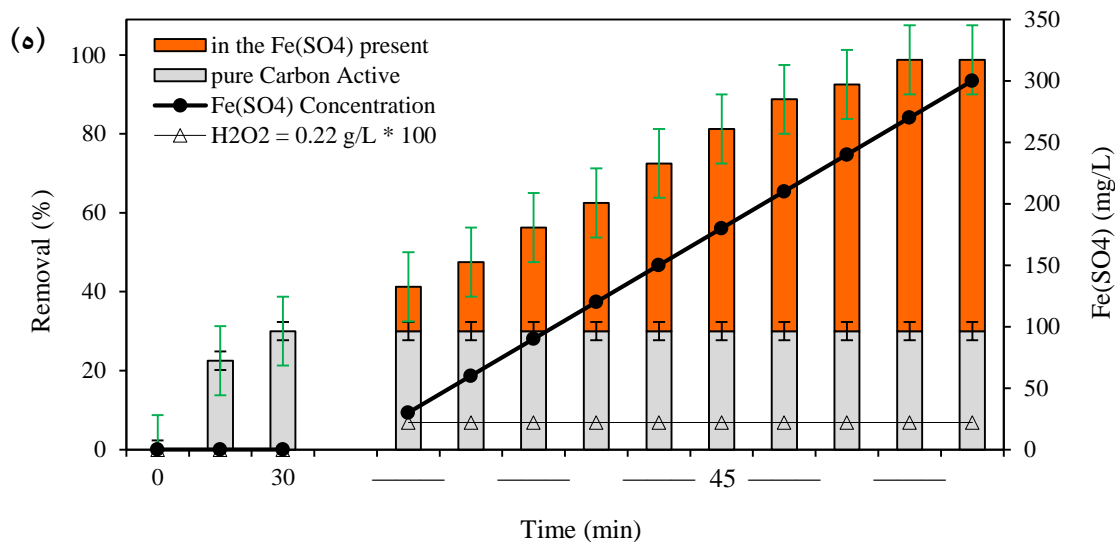
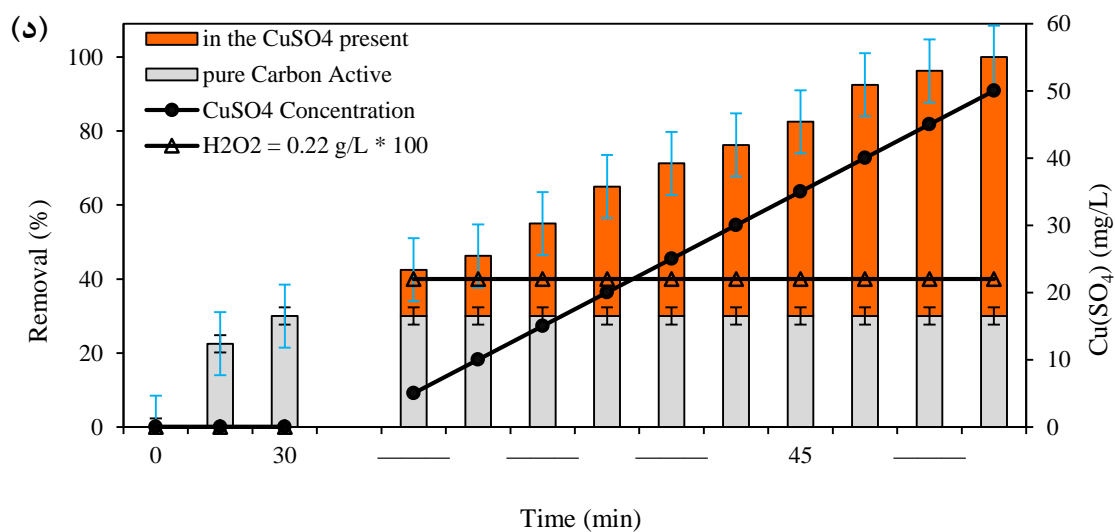
در جدول ۳-۹، مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  حاکی از آن است که جذب آلاینده سیانید توسط کربن فعال به دست آمده از گون خود به خودی است. مقادیر به دست آمده را می توان در دو مرحله تفسیر کرد جایی که با افزایش دما از ۲۸۸ تا ۳۰۸ کلوین مقدار  $\Delta G^\circ$  افزایش یافته است (واکنش I) که این موضوع نشان می دهد جذب در دماهای بالاتر مطلوب تر خواهد بود اما زمانی که دما به ۳۱۸ کلوین می رسد این مقدار کاهش داشته و نشان می دهد که جذب تا دمای خاصی مطلوب است و بعد از آن مقدار  $\Delta G^\circ$  کاهش می یابد (واکنش II). تأثیر افزایش دما را می توان در میزان جذب مشاهده کرد. زمانی که دما به ۳۱۸ کلوین می رسد مقدار جذب سیانید ۴ درصد کاهش می یابد. مقادیر مثبت  $\Delta H^\circ$  ماهیت گرماگیر بودن جذب سیانید در محدوده دمایی ۲۸۸ تا ۳۰۸ کلوین را نشان می دهد. در نتیجه با افزایش دما مقدار جذب افزایش می یابد (واکنش I). در دماهای بالاتر از ۳۰۸ کلوین میزان جذب با افزایش دما کاهش یافته است زیرا این مرحله از واکنش گرماده است (واکنش II). در مرحله اول که واکنش گرماگیر است، با افزایش دما آنتروپی افزایش داشته و ممکن است به دلیل حذف سیانید به صورت HCN است و در مرحله دوم که واکنش گرماده است با افزایش دما، آنتروپی ۰/۰۲۶ KJ/mol کاهش یافته چون تعداد مولکول های سیانید کاهش می یابد.

### ۳-۷- ترکیب فرآیندهای جذب سطحی و اکسیداسیون جهت حذف سیانید

استفاده همزمان از دو روش برای تخریب و حذف سیانید به عنوان روش مؤثر با ساز و کار جدید مورد بررسی قرار گرفته است. روش های تلفیقی می تواند شامل اکسیدکننده، جاذب، بایولوژیک و تبادل یونی باشد. در این بخش فرآیند جذب سطحی همراه با هیپوکلریت سدیم، هیپوکلریت کلسیم، هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید + مس (II) و فنتون مورد بررسی قرار گرفته است. در ابتدا ۱۰۰ mL محلول حاوی ۴۰ mg/L آلاینده سیانید در معرض ۰/۰۱ گرم جاذب کربن فعال در pH=۸ و دمای ۳۵ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس محلول را سانتریفیوژ کرده و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مقدار سیانید باقی مانده اندازه گیری شده است. سپس در مرحله بعد محلول در مجاورت اکسیدکننده قرار داده شد. نتایج فرآیند ترکیبی حذف سیانید در شکل ۳-۱۸ ارائه شده است







شکل ۳-۱۸: تأثیر استفاده همزمان کربن فعال در حضور اکسیدکننده‌های مختلف.

با توجه به شکل ۳-۱۸ (الف تا ه)، طی یک فرآیند دو مرحله‌ای ابتدا از کربن فعال به دست آمده از گون و سپس از پنج فرآیند اکسیداسیون استفاده شده است. در ۳۰ دقیقه ابتدایی ۳۰ درصد از سیانید موجود در محلول جذب ۰/۱ گرم کربن فعال شده است. روند حذف سیانید برای هر یک از اکسید کننده‌ها در ادامه تحلیل شده است:

- در ابتدا غلظت هیپوکلریت سدیم به آرامی تغییر داده شده و میزان حذف سیانید نیز به آرامی صورت گرفته است، به طوری که افزایش غلظت هیپوکلریت سدیم از ۰/۰۳ تا ۰/۰۶ g/L در مدت زمان ۱۵ دقیقه فقط ۲۰٪ افزایش نشان داده است. افزایش غلظت هیپوکلریت سدیم با شیب

بیشتر، در مقدار  $0.15 \text{ g/L}$  بیش از ۹۰ درصد سیانید را حذف و برای رساندن غلظت سیانید به مقدار استاندارد زیست محیطی، غلظت هیپوکلریت سدیم تا  $0.35 \text{ g/L}$  باید افزایش یابد. مقدار هیپوکلریت سدیم مصرفی بسیار کم است و افزایش تخریب سیانید در  $\text{pH}=8$  به علت جذب سیانید در مرحله اول است.

- با توجه به واکنش پذیری بسیار بالای هیپوکلریت کلسیم و حساسیت این ماده به  $\text{pH}$  مقدار آن با گرادیان  $0.01 \text{ g/L}$  افزایش داده شده است. با افزایش  $0.08 \text{ g/L}$  هیپوکلریت کلسیم بیش از ۹۰ درصد سیانید موجود در محلول حذف شده است، اما راندمان حذف بی‌نظمی خاصی را در غلظت های اولیه نشان می‌دهد، که می‌تواند به دلیل وجود ناخالصی‌های به‌جامانده از کربن فعال و همچنین فسفریک اسید موجود در ترکیب کربن فعال باشد. در ادامه با افزایش مقدار هیپوکلریت کلسیم، حذف سیانید روند ثابتی را دنبال کرده تا به زیر حد مجاز برسد.

- با توجه به آنچه در فصل دو آمده است، هیدروژن پراکسید به دلیل واکنش پذیری بالا، استفاده ساده و عدم تولید مواد خطرناک، یکی از بهترین اکسیدکننده‌های مورد استفاده برای روش‌های ترکیبی است. اما عدم استفاده از کاتالیزگر می‌تواند سرعت واکنش را کاهش و مقدار هیدروژن پراکسید بیشتری برای حذف کامل سیانید لازم است. افزودن مقدار  $0.43 \text{ g/L}$  هیدروژن پراکسید تا ۵۰٪ حذف سیانید را افزایش داده است. کاهش سیانید به حد مجاز زیست محیطی نیاز به  $1.09 \text{ g/L}$  هیدروژن پراکسید دارد.

- استفاده از هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزگر مس (II) و تغییر مقدار کاتالیزگر می‌تواند سرعت فرآیند حذف سیانید را افزایش دهد. با توجه به شکل ۳-۱۸ (د)، در مقدار هیدروژن پراکسید  $0.22 \text{ g/L}$  به صورت ثابت و مقدار کاتالیزگر از ۵ تا  $50 \text{ mg/L}$  به صورت متغیر راندمان حذف سیانید بررسی شده است. افزایش مقدار کاتالیزگر با شیب ثابت باعث افزایش مقدار حذف سیانید با شیب تقریباً ثابت شده است. همچنین، افزایش مقدار کاتالیزگر مس (II) تا  $50 \text{ mg/L}$  باعث حذف کامل سیانید شده است.

- استفاده همزمان هیدروژن پراکسید همراه با آهن(II) به علت تولید رادیکال آزاد یکی از واکنش- های اکسیداسیون بسیار قوی محسوب می شود. در مقدار هیدروژن پراکسید ۰/۲۲ g/L به صورت ثابت و مقدار کاتالیزگر از ۳۰ تا ۳۰۰ mg/L به صورت متغیر راندمان حذف سیانید بررسی شده است. با افزایش مقدار ۲۷۰ mg/L کاتالیزگر آهن(II) میزان حذف سیانید به استاندارد زیست محیطی رسیده است. با توجه به شکل ۳-۳، با تغییر غلظت کاتالیزگر زمان از ۱۳۰ دقیقه به ۱۵ دقیقه کاهش یافته است. این کاهش زمان را می توان این گونه توضیح داد که همزمان با تغییر مقدار کاتالیزگر، واکنش در pH=۸ (مطلوب فرآیند فنتون) انجام می شود. نکته جالب توجه این است که با افزایش مقدار کاتالیزگر از ۲۷۰ تا ۳۰۰ mg/L، تغییری در راندمان حذف سیانید صورت نگرفته است. نسبت غلظت آهن دوظرفیتی به هیدروژن پراکسید باید مقدار مطلوبی داشته باشد ( $Fe(II)/H_2O_2 = 0.66$ ) و زمانی که این نسبت بیشتر از ۰/۶۶ باشد، ترسیب آهن دوظرفیتی رخ داده و در نتیجه کارایی سیستم کاهش می یابد.



## فصل چهارم

# جمع بندی، نتیجه گیری و پیشنهادها

#### ۴-۱- مقدمه

روزانه ۹۸۰ کیلوگرم سیانید در کارخانه طلای آق دره مصرف می‌شود. مصرف زیاد سیانید و تولید در محل، بازیابی آب آلوده و بازگشت آن به کارخانه از دلایل و انگیزه‌های اصلی حذف سیانید خروجی در این کارخانه است. با توجه به اینکه تاکنون چندین مورد شکستگی دیواره سد باطله و نشت سیانید و نیز عواملی چون جریان باد و سرریز شدن محتویات سدهای باطله در هنگام بارندگی گزارش شده و با توجه به اینکه پتانسیل آلودگی شیمیایی منابع آب‌های زیرزمینی و سطحی نزدیک کارخانه بسیار زیاد است. بررسی روش‌های حذف سیانید از لحاظ فنی و اقتصادی و یافتن بهینه‌ترین روش، امری ضروری است تا بتوان با استفاده از نتایج این تحقیق راهکارهای مناسب جهت تقلیل آلودگی چشمه‌های منطقه و در نتیجه کاهش اثرات ناشی از مسمومیت با این آلاینده خطرناک و سمی را پیشنهاد داد.

#### ۴-۲- نتایج حاصل از اکسیداسیون

تأثیر پارامترهای pH، زمان واکنش، غلظت واکنش دهنده و دما در فرآیند اکسیداسیون سیانید با استفاده از پنج اکسیدکننده هیپوکلریت سدیم، هیپوکلریت کلسیم، هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید + مس (II) و فنتون بررسی شد، که نتیجه حاصل به صورت زیر است:

- اکسیداسیون سیانید در pH های قلیایی مورد بررسی قرار گرفته شده است زیرا سیانید در pH های پایین به صورت گاز سمی HCN تبخیر می‌شود، به جز فنتون که بهترین عملکردش در pH های نزدیک به خنثی به اثبات رسیده است بهترین pH برای هیپوکلریت سدیم، هیپوکلریت کلسیم، هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید + مس (II) و فنتون به ترتیب برابر با ۱۲، ۱۱/۵، ۱۰، ۱۰ و ۸ است.

- زمان تأثیر بسزایی در میزان حذف سیانید دارد بخصوص زمانی که هیدروژن پراکسید در غیاب کاتالیزگر باشد به علت کاهش سرعت حدود ۲۸۰ دقیقه زمان لازم است. درحالی که در هیپوکلریت سدیم و هیپوکلریت کلسیم به ترتیب ۳۰ و ۲۵ دقیقه لازم است که این دو

اکسیدکننده سیانید را به طور کامل از پساب حذف کنند.

- میزان حذف آلاینده سیانید با افزایش غلظت اکسیدکننده‌ها افزایش می‌یابد و مقدار آن در pH های بهینه برای هیپوکلریت سدیم و هیپوکلریت کلسیم بترتیب با ۱/۱۹ و ۰/۸۲ گرم در لیتر اتفاق می‌افتد، که در این حالت کمترین مقدار اکسیدکننده‌ها برای حذف کامل سیانید نیاز است.

- با افزایش دما میزان حذف سیانید در همه اکسیدکننده‌ها افزایش می‌یابد، اما از آنجاکه با افزایش دما حل شدن اغلب گازها در آب گرماده است، با افزایش دما انحلال گازها کاهش می‌یابد. به همین دلیل افزایش دما می‌تواند انحلال گاز سمی سیانید هیدروژن را کاهش و باعث تبخیر این گاز خطرناک شود و همچنین باید این نکته را در نظر گرفت که افزایش دما در زمان‌های نشت و یا شکستگی سدها و مواقع اضطرار قابلیت اجرایی نخواهد داشت و بیشتر در تخریب طبیعی و تدریجی می‌تواند به کاهش مقدار سیانید کمک کند.

- به دست آوردن معادله سینتیک غیرخطی اکسیدکننده‌ها نشان می‌دهد که بیشترین ثابت سینتیک برای حذف سیانید با  $10^{-3} \times 27/47$  در حضور هیپوکلریت سدیم به دست آمده است و کمترین آن مربوط به هیدروژن پراکسید است که با توجه به عدم استفاده از کاتالیزگر این امر قابل پیش‌بینی است. به دست آوردن سینتیک غیرخطی دیفرانسیلی می‌تواند کمک شایانی در به دست آوردن سینتیک در غلظت‌های متفاوت با توجه به زمان مورد نیاز موجود باشد، زیرا با داشتن معادله سینتیک هر یک اکسیدکننده‌ها می‌توان با توجه به مقدار سیانید موجود مقدار دقیق اکسیدکننده لازم را تخمین زد، یا با داشتن غلظت سیانید و اکسیدکننده مرتبه و ثابت واکنش را به دست آورد.

- با توجه به تاثیر دما بر ساز و کار فرآیند اکسیداسیون، وجود دو کاتالیزگر مس (II) و آهن (II) می‌تواند دلایل بسیار مهمی برای بررسی انرژی فعال‌سازی باشد. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده

از اکسیداسیون هیدروژن پراکسید به راحتی می توان تأثیر عدم حضور کاتالیزگر را مشاهده کرد. همچنین نتایج حاصل از جذب اتمی پساب و ثابت تفکیک کم بسیاری از عناصر موجود در آن، بررسی انرژی فعال سازی امری ضروری است. وجود کاتالیزگرهای مس و آهن باعث کاهش مقدار انرژی فعال سازی نسبت به زمانی می شود که فقط هیدروژن پراکسید به تنهایی واکنش می دهد. همچنین زمانی که انرژی فعال سازی یک واکنش کاهش می یابد، به معنای افزایش شیب خط در نمودار با افزایش دما است، لذا افزایش دما می تواند کمپلکس های ضعیف موجود در پساب که ثابت تفکیک ( $K_d$ ) پایینی دارند را به راحتی بشکند. در این صورت مکانیزم حذف دچار پیچیدگی خاصی می شود زیرا کمپلکس های شکسته شده می تواند مانع از حذف سیانید و همین باعث افزایش دما و تبخیر سیانید به صورت گاز سمی شود.

- روش های زیادی برای حذف سیانید وجود دارد اما محدودیت برای انتخاب روش باعث شده تا با انتخاب بهینه ترین روش در زمان و هزینه کمتر با بیشترین بازدهی حاصل شود. در میان روش های استفاده شده برای حذف سیانید هیدروژن پراکسید با  $6/2$  میلیون دلار بیشترین مقدار هزینه در طول یک سال برای حذف کامل سیانید را خواهد داشت. هرچند روش های مختلف سالیانه هزینه های زیادی را برای معادن در بردارند اما می توان از آب برگشتی عاری از هرگونه سیانید دوباره در مدار استفاده کرد. طبق محاسبات انجام شده از آنجا که آب مورد استفاده در مدار روزانه  $900$  مترمکعب می باشد استفاده از اکسیدکننده ها در طول سال باعث برگشت آب به میزان  $144$  روز کاری شده و می تواند بیش از  $10$  درصد هزینه اکسیداسیون به کارخانه بازگردانده شود.

#### ۳-۴- نتایج حاصل از جذب سطحی

تأثیر پارامترهای pH، مقدار جاذب، زمان تماس و دما در فرآیند جذب آلاینده سیانید با استفاده از کربن فعال به دست آمده از گون مورد بررسی قرار گرفته است.



- مقدار بهینه pH برای جذب آلاینده سیانید توسط کربن فعال حاصل از گون  $\text{pH}=8$  می‌باشد. برای pH های بالای ۸ به علت ایجاد بار منفی در سطح کربن فعال میزان جذب کاهش داشته می‌یابد.
- با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۱ به ۰/۳ گرم مقدار جذب افزایش یافته و با افزایش مقدار به ۰/۳۵ گرم به علت پرشدن سایت‌های جذب، مقدار جذب کاهش می‌یابد.
- نتایج حاصل از بررسی تعادلی واکنش جذب نشان‌دهنده آن است که فرآیند جذب آلاینده سیانید توسط کربن فعال به دست آمده گون از ایزوترم سیپس تبعیت می‌کند.
- فرآیند جذب آلاینده سیانید توسط کربن فعال از سینتیک شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. زیرا بیشترین ضریب همبستگی  $R^2=0/9940$  را داشته و کمترین تفاوت  $(0/88 \text{ mg/g})$  میان ظرفیت جذب بدست آمده از مدل با ظرفیت جذب آزمایشگاهی مشاهده می‌شود.
- نتایج حاصل از فرآیند ترکیب جذب سطحی و اکسیداسیون در تمام اکسید کننده ها باعث کاهش زمان واکنش شده است. استفاده از هیدروژن پراکسید همراه با کاتالیزگر باعث سرعت بخشی به واکنش شده است به خصوص که اگر مقدار کاتالیزگر تغییر کند هرچند در مورد فنتون و تاثیر کاتالیزگر شرایط خاصی حاکم است و باید نسبت کاتالیزگر به هیدروژن پراکسید در مقدار بهینه استفاده شود. استفاده ترکیبی جاذب کربن فعال و کلریناسون قلیایی باعث کاهش مصرف اکسید کننده شده است.

#### ۴-۴- جمع بندی

با توجه به کارهای انجام شده در سطح آزمایشگاهی، می‌توان نتیجه گرفت در بخش اکسیداسیون استفاده از هیپوکلریت سدیم و هیپوکلریت کلسیم در مواقع اضطراری مانند شکست سد باطله یا زمانی که مقدار سیانید موجود در سد باطله زیاد است به علت واکنش سریع و ارزان بودن می‌تواند بهترین انتخاب ممکن باشد اما جهت تصفیه سیانید در صنایعی که مقدار سیانید کم است، استفاده از هیدروژن

پراکسید به علت عدم تولید مواد سمی می‌تواند استفاده شود. استفاده از کربن فعال در مقیاس صنعتی برای جذب سیانید، هم مشکلات مدار کارخانه را کاهش داده و هم کمک شایانی برای رساندن سیانید به زیر حد مجاز می‌کند.

#### ۴-۵- پیشنهادها

- ۱- اضافه کردن اکسیدکننده قوی به مخزن PPSM و تصفیه کامل باطله و رهاسازی به سد باطله.
- ۲- اصلاح کربن فعال به دست آمده از گون.
- ۳- تولید فیلتر زیستی بر اساس کربن فعال به دست آمده در مسیر پالپ ورودی به PPSM.

- Abraham, K., Buhrke, T., Lampen, A., **2016**. Bioavailability of cyanide after consumption of a single meal of foods containing high levels of cyanogenic glycosides : a crossover study in humans. **Arch. Toxicol.** 90, 559–574.
- Akcil, A., **2003**. Destruction of cyanide in gold mill effluents : biological versus chemical treatments. **Biotechnol. Adv.** 21, 501–511.
- Asif, Z., Chen, Z., **2016**. Environmental management in North American mining sector. **Environ. Sci. Pollut. Res.** 23, 167–179.
- Azamat, J., Khataee, A., **2017**. Molecular dynamics simulations of removal of cyanide from aqueous solution using boron nitride nanotubes. **Comput. Mater. Sci.** 128, 8–14.
- Bahadori, A., Smith, S.T., **2016**. "**Dictionary of Environmental Engineering and Wastewater Treatment**". Springer Cham Heidelberg New York Dordrecht London, pp. 8.
- Ballantyne, B., **2016**. Acute Percutaneous Systemic Toxicity of Cyanides Acute Percutaneous System ; Toxicity of Cyanides. **Cutan. Ocul. Toxicol.** ISSN 3829.
- Barriga-Ordóñez, F. Nava-Alonso, A.U.-S., Centro, **2006**. Cyanide oxidation by ozone in a steady-state flow bubble column. **Miner. Eng.** 19, 117–122.
- Behnamfard, A., Salarirad, M.M., **2009**. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. **J. Hazard. Mater.** 170, 127–133.
- Belykh, M.P., Petrov, S. V, Chikin, A.Y., Adelshin, R. V, Belkova, N.L., **2017**. Cyanide Detoxification by Microbial Consortia of Natural-Industrial Complexes of Gold Heap Leaching. **Appl. Biochem. Microbiol.** 53, 331–337.
- Boadi, N. O., S. K. Twumasi, and J.H.E., **2009**. Impact of Cyanide Utilization in Mining on the Environment. **Int. J. Environ. Res.** 3, 101–108.
- Carson and Mumford, **2002**. "**Hazardous Chemicals Handbook**", Tottenham Court Road, L. (Ed.), Butterworth-Heinemann. London, England, pp. 22.
- Castagna, R., Eiserich, J.P., Budamagunta, M.S., Stipa, P., Cross, C.E., Proietti, E., Voss, J.C., Greci, L., **2008**. Hydroxyl radical from the reaction between hypochlorite and hydrogen peroxide. **Atmos. Environ. J.** 42, 6551–6554.
- Cesar, E. R, R., **2016**. Use of Raman spectroscopy to assess the efficiency of MgAl mixed oxides in removing cyanide from aqueous solutions. **Appl. Surf. Sci.** 364, 428–433.
- Chergui, S., Yeddou, A.R., Chergui, A., Halet, F., Amaouche, H., Nadjemi, B., Ould-driss, A., **2015**. Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of activated alumina. **Toxicol. Environ. Chem.** 2248, 1289–1295.
- Christine, L., Anderson, H., Karoui, H., Kouakou, M., Yacouba, H., **2016**. Biodegradation of free cyanide by bacterial species isolated from cyanide-contaminated artisanal gold mining catchment area in Burkina Faso. **Chemosphere**

157, 71–78.

- Chu, L., Wang, J., Dong, J., Liu, H., Sun, X., **2012**. Chemosphere Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide. **Chemosphere** 86, 409–414.
- Dang, X., Ke, W., Tang, C., **2015**. Increasing leaching rate of gold cyanide of two-stage calcination generated from refractory ore containing arsenopyrite and pyrrhotite. **RARE Met.** 35, 804–810.
- Dehghani, R., Moosavi, G., Takhtfiroozeh, S.M., **2016**. Investigation of the removal of cyanide from aqueous solutions using biomass *Saccharomyces cerevisiae*. **Desalin. Water Treat.** 3994, 1–6.
- Delaney, M., Delaney, M.F., Blodget, C., **2016**. Reliable Determination of Cyanide in Treated Water ( Expanded Summary ) Reliable Determination of Cyanide in Treated Water. **Journal-American Water Work. Assoc.** 10, 87–98.
- Deveci, H., Yaz, E.Y., Alp, I., Uslu, T., **2006**. Removal of cyanide from aqueous solutions by plain and metal-impregnated granular activated carbons. **Int. J. Miner. Process.** 79, 198–208.
- Dheea Al deen Atallah Aljuboury., Pugeswary Palaniandy., Hamidi Abdul Aziz., S.F., **2014**. A Review on the Fenton Process for Wastewater Treatment Article
- Donato, D.B., Nichols, O., Possingham, H., Moore, M., Ricci, P.F., Noller, B.N., **2007**. A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife. **Environ. Int.** 33, 974–984.
- Dwivedi, N., Balomajumder, C., Mondal, P., **2016**. Comparative investigation on the removal of cyanide from aqueous solution using two different bioadsorbents. **Water Resour. Ind.** 15, 28–40.
- El-aila, H.J., Elsouly, K.M., Hartany, K.A., **2016**. Kinetics , equilibrium , and isotherm of the adsorption of cyanide by MDFSD. **Arab. J. Chem.** 9, S198–S203.
- Eletta, O.A.A., Ajayi, O.A., Ogunleye, O.O., Akpan, I.C., **2016**. Adsorption of cyanide from aqueous solution using calcinated eggshells: Equilibrium and optimisation studies, **J. Environmental Chemical Eng.**
- Fedyukevich, V.A., Vorob, N. V, **2016**. Advantages and Disadvantages of Various Kinds of Adsorbents Used in Industrial Extraction of  $[Au(CN)_2]$  Anions from Cyanide Solutions and Pulps. **Russ. J. Appl. Chem.** 89, 577–582.
- Ghosh, D.A.D.R.S., Wong-Chong, G.M., **2006**. "**Cyanide in Water and Soil**". Taylor & Francis Group, LLC.
- Golbaz, S., Jafari, A.J., Kalantari, R.R., **2013**. Desalination and Water Treatment The study of Fenton oxidation process efficiency in the simultaneous removal of phenol , cyanide , and chromium (VI) from synthetic wastewater. **Desalin. Water Treat.** 37–41.
- Gorain, B.K., Kondos, P.D., Lakshmanan, V.I., **2016**. Innovations in Gold and Silver Processing. **Dev. Metall.** Ind. 393–428.
- Guo, B., Peng, Y., Espinosa-gomez, R., **2014**. Cyanide chemistry and its effect on mineral flotation. **Miner. Engi.**

- Gupta, P., Ahammad, S.Z., Sreekrishnan, T.R., **2016**. Improving the cyanide toxicity tolerance of anaerobic reactor: Microbial interactions and toxin reduction. **J. Hazard. Mater.** 315, 52–60.
- Hille, R.P. Van, Dawson, E., Edward, C., Harrison, S.T.L., **2015**. Effect of thiocyanate on BIOX  $\bar{O}$  organisms: Inhibition and adaptation. **Miner. Eng.** 75, 110–115.
- Holmqvist, M., Holmqvist, M., **2014**. Seepage, Solute transport and Strain-stress Analysis of Ashele Tailings Dams. Tek. naturvetenskaplig Fak. **UTH-enheten** 20–62.
- Huertas, M.J., Sáez, L.P., Roldán, M.D., Luque-almagro, V.M., Martínez-luque, M., Blasco, R., **2010**. Alkaline cyanide degradation by *Pseudomonas pseudoalcaligenes* CECT5344 in a batch reactor. Influence of pH. **J. Hazard. Mater. J.** 179, 72–78.
- Ibarz, R., Garvín, A., Ibarz, A., **2017**. Kinetic and thermodynamic study of the photochemical degradation of patulin. **Food Res. Int.**
- Ijadpanah-saravi, H., Dehestaniathar, S., Khodadadi-, A., Zolfaghari, M., Saeezadeh, S., **2015**. Photocatalytic decomposition of cyanide in pure water by biphasic titanium dioxide nanoparticles. *Desalin. Water Treat.* 3994, 1–8.
- Jaszczak, E., Polkowska, A., Narkowicz, S., Namienik, J., **2017**. Cyanides in the environment analysis problems and challenges. **Environ. Sci. Pollut. Res.** 11, 1–20.
- John O. Marsden and C. Iain House, **2009**. **The Chemistry of Gold Extraction**. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. All, Colorado, USA, pp. **297**.
- Johnson, C.A., **2015**. The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective. **Appl. Geochemistry** 57, 194–205.
- Joo, S.H., Hong, S., Kim, N.J., **2016**. Comparative study on Korean and international chemical control regulations of the physical hazards of sodium cyanide and hydrogen cyanide. **J. Loss Prev. Process Ind.** 44, 143–149.
- Kepa, U., Stanczyk-mazanek, E., Stepniak, L., **2008**. The use of the advanced oxidation process in the ozone + hydrogen peroxide system for the removal of cyanide from water. **Desalination** 223, 187–193.
- Khamar, Z., Makhdoumi-kakhki, A., Gharai, M.H.M., **2015**. International Biodeterioration & Biodegradation Remediation of cyanide from the gold mine tailing pond by a novel bacterial co-culture. **Biodegradation** 99, 123–128.
- Khodadadi.A. P. Teimoury. M. Abdolahi. A. Samiee, **2008**. Detoxification of Cyanide in a Gold Processing Plant Tailings Water Using Calcium and Sodium Hypochlorite. **Mine Water Env.** 52–55.
- Kimani, N.G., **2010**. "Environmental Pollution and Impacts on Public Health" :, United Nations Environment Programme, pp. **78**.
- Kitis, M., Karakaya, E., Yigit, N.O., Civelekoglu, G., Akcil, A., **2005**. Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide. **Water Res.** 39, 1652–1662.
- Kuyucak, N., Akcil, A., **2013**. Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes. **Miner. Eng.** 50–51, 13–29.
- Lenore S. Clesceri., Arnold E. Greenberg., A.D.E., **1999**. "Standard Methods for the

- Examination of Water and Wastewater".** American Public Health Association, pp.1045.
- Lotfi Monser, N. ^ A., **2002**. Modified activated carbon for the removal of copper , zinc , chromium and cyanide from wastewater. **Sep. Purif. Technol.** 26, 137–146.
- Ludmila Martínkov, M.C., **2016**. The integration of cyanide hydratase and tyrosinase catalysts enables effective degradation of cyanide and phenol in coking wastewaters. **Water Res.** 102, 90–95.
- Madani, S.H., Hu, C., Silvestre-albero, A., Biggs, M.J., Rodríguez-reinoso, F., Pendleton, P., **2016**. Pore size distributions derived from adsorption isotherms , immersion calorimetry , and isosteric heats : A comparative study. **Carbon N. Y.** 96, 1106–1113.
- Manahan, S.E., **2010**. "**Environment Chemistry**". Taylor and Francis Group, LLC, London, England.
- Marcello M. Veiga., Gustavo Angeloci., Wilmer. Niquen., J.S., **2015**. Reducing mercury pollution by training Peruvian artisanal gold miners. **J. Clean. Prod.** 94, 268–277.
- Mekuto, L., Ntwampe, S.K.O., Akcil, A., **2016**. Science of the Total Environment An integrated biological approach for treatment of cyanidation wastewater. **Sci. Total Environ.** 571, 711–720.
- Mike D. Adams et al, **2016**. "**Advances in Gold ore processing**". The Boulevard, Langford Lane, Kidlington Oxford, pp.15.
- Mudder, T.I., Botz, M.M., Engineering, E.C., Lane, G., **2004**. Cyanide and society : a critical review. **Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot.** 4, 62–74.
- Mudliar, R., Umare, S.S., Ramteke, D.S., Wate, S.R., **2009**. Energy efficient-Advanced oxidation process for treatment of cyanide containing automobile industry wastewater. **J. Hazard. Mater.** 164, 1474–1479.
- Noorimotlagh, Z., Cheshmeh, R.D., Khataee, A.R., Shahriyar, S., Nourmoradi, H., **2014**. Adsorption of a textile dye in aqueous phase using mesoporous activated carbon prepared from Iranian milk vetch. **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.** 45, 1783–1791.
- Nriagu, J., Health, P., Arbor, A., **2011**. Environmental Pollution and Human Health in Ancient Times. **Sch. Public Heal. Univ. Michigan** 1–8.
- Nuna, T., Lima, I., Peixoto, G.C., Ernesto, H., Martin, D., Henrique, J., Bonfatti, J.M., Alberto, L., Teixeira, C., **2017**. Improvements in gold ore cyanidation by pre-oxidation with hydrogen peroxide. **Miner. Eng.** 108, 67–70.
- Ordiales. Ferna Ndez, L.F. VERDEJA, J.S., **2015**. Potassium Permanganate as an Alternative for Gold Mining Wastewater Treatment. **Miner. Met. Mater. Soc.**
- Ouellete.Roben J, R.. D.J., **2014**. "**Organic Chemistry : Structure , Mechanism , and Synthesis**". British Library Cataloguing, San Diego.
- Peter Atkins and Julio de Paula, **2009**. "**Elements of Physical Chemistry**", Company. ed. Oxford University Press, New York.
- Pueyo, N., Miguel, N., Mosteo, R., Ovelleiro, J.L., María, P., Pueyo, N., Miguel, N., Mosteo, R., Ovelleiro, L., **2016**. Synergistic effect of the presence of suspended and dissolved matter on the removal of cyanide from coking wastewater by TiO<sub>2</sub>

- photocatalysis. **J. Environ. Sci. Heal.** 4529.
- Pueyo, N., Miguel, N., Ovelleiro, J.L., Ormad, M.P., **2016**. Limitations of the removal of cyanide from coking wastewater by ozonation and by the hydrogen peroxide/ozone process. **Water Sci. Technol.** 74, 482–490.
- Ramesh C. Gupta, **2015**. "**Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents**". The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK, pp.685.
- Raphulu, M.C., Scurrall, M.S., **2015**. "**Cyanide leaching of gold catalysts**". CATCOM 67, 87–89.
- Rivera, L.J., Hlander, A.T.F., **2007**. Comparison of Different Gold Recovery Methods with Regard to Pollution Control and Efficiency. **Clean, Soil, Air, Water** 35, 52–61.
- Roshan, R., Gaur, A., Balomajumder, C., **2009**. Cyanide in industrial wastewaters and its removal. **J. Hazard. Mater.** 163, 1–11.
- Sami, T., M., **2016**. "**Catalytic Chemistry and Engineering**", vol.1, Amy Clark. ed. Elsevier.532.
- Sarla, M., Pandit, M., Tyagi, D.K., Kapoor, J.C., **2004**. Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process. **J. Hazard. Mater.** 116, 49–56.
- Sasidharan Pillai, I.M., Gupta, A.K., **2016**. Anodic oxidation of coke oven wastewater: Multiparameter optimization for simultaneous removal of cyanide, COD and phenol. **J. Environ. Manage.** 176, 45–53.
- Shen, J., Zhao, H., Cao, H., Zhang, Y., Chen, Y., **2014**. Removal of total cyanide in coking wastewater during a coagulation process : Significance of organic polymers. **J. Environ. Sci.** 26, 231–239.
- Sinbuathong, N., Kongseri, B., Plungklang, P., **2000**. Cyanide Removal from Laboratory Wastewater Using Sodium Hypochlorite and Calcium Hypochlorite. **Water Qual.** 78, 74–78.
- Singh, N., Balomajumder, C., **2017**. Biosorption of Phenol and Cyanide from Synthetic/Simulated Wastewater by Sugarcane Bagasse? Equilibrium Isotherm and Kinetic Analyses. **Water Conserv. Sci. Eng.** 2, 1–14.
- Singh, N., Balomajumder, C., **2016**. Simultaneous removal of phenol and cyanide from aqueous solution by adsorption onto surface modified activated carbon prepared from coconut shell. **J. Water Process Eng.** 9, 233–245.
- Teixeira, C., Paul, J., Andia, M., Yokoyama, L., Valéria, F., Marquez, C., **2013**. Oxidation of cyanide in effluents by Caro's Acid. **Minerals Engineering** 45, 81–87.
- Tian, S., Li, Y., Zeng, H., Guan, W., Wang, Y., Zhao, X., **2016**. Cyanide oxidation by singlet oxygen generated via reaction between H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from cathodic reduction and OCl<sup>-</sup> from anodic oxidation. **J. Colloid Interface Sci.** 482, 205–211.
- Uppal, H., Tripathy, S.S., Chawla, S., Sharma, B., Dalai, M.K., Singh, S.P., Singh, S., Singh, N., **2016**. Study of cyanide removal from contaminated water using zinc peroxide nanomaterial. **JES** 1–10.
- Wadnerkar, D., Tade, M.O., Pareek, V.K., Utikar, R.P., **2015**. Modeling and optimization of Carbon in leach (CIL) circuit for gold recovery. **Miner. Eng.** 83, 136–148.
- Wu, Q., You, R., Clark, M., Yu, Y., **2014**. Pb(II) removal from aqueous solution by a

- low-cost adsorbent dry desulfurization slag. **Appl. Surf. Sci.**
- Xu, X., Gao, B., Jin, B., Yue, Q., **2016**. Removal of anionic pollutants from liquids by biomass materials : A review. **J. Mol. Liq.** 215, 565–595.
- Yazici, E.Y., Deveci, H., Alp, I., **2009**. Treatment of cyanide effluents by oxidation and adsorption in batch and column studies. **J. Hazard. Mater.** 166, 1362–1366.
- Yedo Reda, A., Chergui, S., Chergui, A., Halet, F., Hamza, A., Nadjemi, B., Ould-driss, A., Belkouch, J., **2011**. Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of copper-impregnated activated carbon. **Miner. Eng.** 24, 788–793.
- Yu, X., Gu, J., **2010**. Effect of temperature on removal of iron cyanides from solution by maize plants. **Env. Sci Pollut Res** 17, 106–114.
- Yu, X., Xu, R., Wei, C., Wu, H., **2016**. Removal of cyanide compounds from coking wastewater by ferrous sulfate: Improvement of biodegradability. **J. Hazard. Mater.** 302, 468–474.
- Zhang, Q., Maddukuri, N., Gong, M., **2015**. A direct and rapid method to determine cyanide in urine by capillary electrophoresis. **J. Chromatogr. A** 1414, 158–162.
- Zheng, Y., Li, Z., Wang, X., Gao, X., Gao, C., **2015**. The treatment of cyanide from gold mine effluent by a novel five-compartment electro dialysis. **Electrochim. Acta** 169, 150–158.



## Abstract

In this research, Aq-Darreh gold mine wastewater treatment to decrease of cyanide of PPSM output was considered. So, cyanide removal was investigated by three approaches consist of advance oxidation, adsorption and the combination of them. NaClO, Ca(ClO)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Cu(II) oxidants were used for this performance. Firstly, the effect of major parameters consist of pH, temperature, oxidant dosage and reaction time on cyanide degradation was studied. The optimal pH for oxidants was obtained as 12, 11, 10, 8 and 10, respectively. Nonlinear kinetic modeling and process activation energy was calculated for all five oxidants, which highest and lowest values of kinetic rate was obtained for Fenton: 0.01692 and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 0.0000918, respectively. Also, highest and lowest values of activation energy as obtained for NaClO: 94.96 and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Cu(II): 8356 KJ/mol, respectively. According to technical-economical study of advance oxidation process, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (6.2 m\$/year) and Ca(ClO)<sub>2</sub> (1.4 m\$/year) have highest and lowest cost of treatment. Secondly, Milk vetch chemically activated to preparation of carbon active as adsorbent was used for removal of cyanide. The characterization of physicochemical and surface morphological properties of activated carbon was studied by SEM, XRD, XRF and IR analysis. So, the effect of major parameters consist of pH, temperature, adsorbent dosage and reaction time on cyanide adsorption was studied and the optimal condition as: pH=8, reaction time=75 min, adsorbent dosage=0.3 g and temperature=35 °C. Also, the adsorption of cyanide follow the Sips isotherms and pseudo first order kinetic models. Finally, cyanide removal was considered by combination of adsorption and advance oxidation processes, respectively, which this affaire lead to decreasing the cyanide treatment time and oxidants dosage consumption.

**Keywords:** Cyanide, Advance oxidation process, Adsorption, Nonlinear Kinetic Modeling.



**Shahrood University of Technology**

Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics Engineering

M.Sc. Thesis in Mineral Processing Engineering

**Paste Production and Strong Mechanism (PPSM)  
Cyanide Removal before Entering to Aq-Darreh Tailing Dam**

**By: Mohammad-Saleh Kamrani**

Supervisor

**Dr. Kumars Seifpanahi-Shabani**

Adviser

**Eng. Amin Seyed-Hakimi**

January 2018