



حذف سیانید از محلول های آبی با استفاده از رزین نانو ذرات آهن (لیواتیت FO₃₆)

نویسندگان: قاسم کیانی^۱ امیر حسین محوی^۲

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۲. نویسنده مسئول، استادیار گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران

تلفن: ۰۹۱۲۳۲۱۱۸۲۷ Email : ahmahvi@yahoo.com

چکیده

مقدمه: سیانید یکی از آلاینده های محیط زیست است که در پساب صنایع مختلف وجود دارد و موجب آلودگی منابع آب شده که برای انسان و محیط زیست خطرناک می باشد. سیانید را می توان به روش های مختلفی از محیط های آبی حذف کرد، اما غالب این روش ها هزینه بر می باشند. در این مطالعه از رزین تبادل کننده لیواتیت FO₃₆ برای حذف سیانید در سیستم ناپیوسته استفاده شده است.

روش بررسی: حذف سیانید از محلول های آبی با رزین تبادل کننده لیواتیت FO₃₆ در وضعیت های مختلف از جمله اثر میزان ماده جاذب، غلظت سیانید اولیه، زمان تماس و pH در فاز ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. **یافته ها:** در پروسه تبادل کننده ناپیوسته، زمان تعادل بعد از ۹۰ دقیقه تماس حاصل گردید و میزان حداکثر حذف سیانید، در میزان pH ۵ تا ۹ برای غلظت سیانید، ۱ میلی گرم در لیتر، به دست آمد. لیواتیت FO₃₆ قدرت باند شدن بالایی دارد. ثابت تعادل که به ظرفیت تبادل یون بستگی دارد توسط ایزوترم جذب لانگمیر به دست آورده شد.

میزان حداکثر ظرفیت جذب سیانید برای FO₃₆ در pH = ۶/۵ به دست آمد و اثر تبادل کنندگی سیانید بر روی رزین تبادل کننده کاتیونی از معادله واکنش درجه اول پیروی کرد.

نتیجه گیری: با توجه به یافته های این تحقیق، رزین لیواتیت FO₃₆ می تواند به عنوان یک گزینه مناسب با توجه به قابل احیاء بودن آن، جهت کاهش میزان سیانید از محیط های آبی به کار رود.

واژه های کلیدی: سیانید، نانو ذرات آهن (لیواتیت FO₃₆)، تعویض یون، محیط آبی

طلوع بهداشت

فصلنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال دوازدهم

(ویژه نامه بهداشت محیط)

شماره: چهارم - ۱۳۹۲

شماره مسلسل: ۴۲

تاریخ وصول: ۱۳۹۱/۰۴/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۶/۲۷

سیانید یک ماده شیمیایی است که هم بطور طبیعی و هم بطور مصنوعی توسط بشر ساخته می شود واکثر ترکیبات آن سمیت زیادی دارند. از جمله ترکیبات سیانید می توان به سیانید هیدروژن که به شکل گاز است و نیز نمک های سیانید مثل سیانید سدیم و سیانید پتاسیم اشاره کرد. بعضی از باکتریها، قارچها و جلبکها می توانند سیانید را تولید کنند. این عنصر هم در آب و هم در خاک و هوا وجود دارد. سیانید از طریق فرایندهای صنعتی مثل آبکاری، رنگ سازی، صنایع دارویی، حشره کش ها و ظهور فیلم های عکاسی وارد آب می شود و از طریق نوشیدن، استنشاق و غذا خوردن وارد بدن می شود (۱). در غلظت بالا بر روی قلب و مغز تأثیر سوء داشته و در مدت کوتاهی باعث ایجاد کما و سپس مرگ می شود. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) حداکثر میزان مجاز سیانید در آب را ۰/۰۲ PPM تعیین نموده است. سیانور یکی از آلاینده های زیست محیطی است که مهمترین منابع انتشار آن، صنایع آبکاری، صنایع استخراج فلزات، کارخانجات مواد شیمیایی هستند و بنابراین در جریان خروجی فاضلاب صنعتی وجود دارند و وارد محیط زیست می شود (۲، ۳).

روش های مختلفی برای حذف سیانید محلول در پساب های صنعتی وجود دارد که شامل روش های فیزیکی و شیمیایی از جمله کوآگولاسیون، ترسیب شیمیایی، استخراج حلال، الکترولیز، الکتروفیلتراسیون، جداکننده های غشایی و جذب الکترو دیالیز وجود دارد (۴). روش های مختلفی که جهت تصفیه فاضلاب های



حاوی سیانید وجود دارد هر کدام دارای معایب و مزایای هستند. مثلاً "روش های کلریناسیون قلیایی با هیپو کلریت سدیم در غلظت بالای سیانید خطر زیادی از جنبه تولید گاز سمی سیانوزن کلراید دارد. روش های دیگر نیز اکثراً "هزینه راهبری بسیار زیادی داشته یا به مهارت خاصی نیاز دارند (۵).

روش های جذب، شامل جذب و تبادل یون، به طور بالقوه برای محیط های آبی کاربرد دارند یکی از روش های مورد نظر جهت حذف سیانید که اخیراً مورد توجه قرار گرفته است روش تعویض یون است (۶). امروزه رزین های شلاتینگ روند رو به افزایش دارند و ظرفیت های بالای جذب به دلیل پایداری و انتخابی بودن از آن ها در حذف عناصر سنگین استفاده می گردد. نتایج بسیار خوبی برای جذب و جداسازی سیانید با استفاده از کمپلکس های شلاتینگ وجود دارد. این رزین ها ساختار پلیمری دارند و با گروه های عمل کننده که قدرت انتخاب یون ها را دارند کمپلکس تشکیل می دهند این عملکرد ترکیبی از دو علم هیدرومتالورژی و شیمی تجزیه است (۶-۱۰). در تحقیقی که توسط Kurama در ترکیه (۲۰۰۰) با استفاده از رزین آنیونی MP62 برای حذف ترکیبات سیانید انجام گرفت، موفق شدند در $pH = 7/2$ غلظت سیانید را از 530 mg/l به 5 mg/l کاهش دهند (۱۱). Lee Seung - Mok در سال ۲۰۰۸ در کره با استفاده از ferrate(VI) برای حذف سیانید تحقیقاتی را انجام داد و موفق به کسب راندمان ۷۵ درصدی سیانید در $pH = 7$ گردید (۱۲). Rafati در سال ۲۰۱۰ در تحقیقی از رزین نانو ذرات آهن (FO36) برای حذف کروم شش ظرفیتی استفاده کرد که در



اقدام به تعیین R بهینه با توجه به این نکته که هدف رساندن میزان سیانید به مقدار استاندارد 0.02 mg/L می باشد، گردید و بنابراین R به عنوان بهینه انتخاب گردید که میزان سیانید باقی مانده در آن نسبت جاذب به آلاینده حدود استاندارد و کم تر بود. پس از این مرحله و تعیین R بهینه و مشخص نمودن زمان تماس مناسب اقدام به بررسی اثر pH بر روی راندمان حذف گردید، pH های مورد مطالعه عبارت بودند ۵ تا ۹ و با HCL نرمال و NaOH تنظیم گردید و توسط pH سنج Metrohm مدل E520 اندازه گیری شدند. سپس به بررسی تبعیت فرآیند تبادل یون از مدل ایزوترم لانگمویر گردید در این مرحله دمای آزمایشات با استفاده از یک حمام بن ماری بزرگ حدود $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ تنظیم گردید و یک نمونه نیز به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. pH مورد استفاده در بررسی ایزوترم جذب، pH بهینه و زمان تماس نیز همان زمان به دست آمده بهینه در R بهینه بود. برای مشخص نمودن ظرفیت سیانید جذب شده (mg/g) از رابطه $(\text{Co}-\text{Ce}) \times V$ تقسیم بر M برابر است با qe استفاده شد. هم چنین برای تعیین R بهینه از رابطه $(\text{Ca}/\text{Co}) \times 100$ برابر است با R% استفاده گردید.

qe: میلی گرم کروم جذب شده به ازای هر گرم لیواتیت.

Co. mg/g: غلظت اولیه سیانید.

Ce. mg/L: غلظت سیانید در نقطه تعادل.

V. mg/L: حجم محلول حاوی سیانید.

M. L: جرم لیواتیت مورد استفاده.

Ca. g: مقدار جرم لیواتیت مورد استفاده برای جذب سیانید

Co: غلظت اولیه سیانید

$\text{pH} = 6$ و زمان ۶۰ دقیقه میزان کروم از 0.5 میلی گرم در لیتر به 0.05 میلی گرم در لیتر رسید (۱۳). هدف از این مطالعه حذف سیانید با استفاده از رزین تبادل کننده لیواتیت FO36 است که به عنوان جاذبی برای حذف سیانید از محلول های آبی با استفاده از تکنیک ناپیوسته می باشد.

روش بررسی

در این مطالعه از رزین لیواتیت FO36 استفاده شد (۱۴) و تغییر pH، زمان ماند و ایزوترم جذب بر میزان حذف سیانید مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه محلول سیانید طبق کتاب استاندارد متد (۱۵) از نمک کاملاً محلول سیانید سدیم به صورت روزانه و با استفاده از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده گردید محلول های سیانید تهیه شده در غلظت های مشخص در ظروف یک لیتری تهیه شد و سپس مقدار مشخص از جاذب با توجه به نسبت جاذب به آلاینده (R) در محیط ناپیوسته (Batch) بررسی گردید. غلظت سیانید مورد بررسی 0.5 mg/L و میزان نانوذره 0.125 ، 0.5 ، 1 ، 2 ، 3 و 4 گرم بررسی گردید. بدین ترتیب، R های مورد مطالعه عبارتند از 250 ، 500 ، 1000 ، 2000 ، 3000 ، 4000 . سپس با استفاده از دستگاه شیکر اختلاط در نمونه های حاوی جاذب و محلول سیانید انجام شد و سرعت همزن 398 دور در دقیقه تنظیم گردید. هم چنین pH اولیه کلیه محلول های تهیه شده حدود ۷ تنظیم شد و پس از تنظیم و شروع اختلاط اقدام به نمونه برداری در طی زمان های 10 ، 15 ، 30 ، 60 و 90 و 120 دقیقه شد و نمونه ها بلافاصله از لحاظ میزان یون سیانید باقی مانده با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتر Hach-longDR-5000 مورد سنجش قرار گرفتند. پس از این مرحله

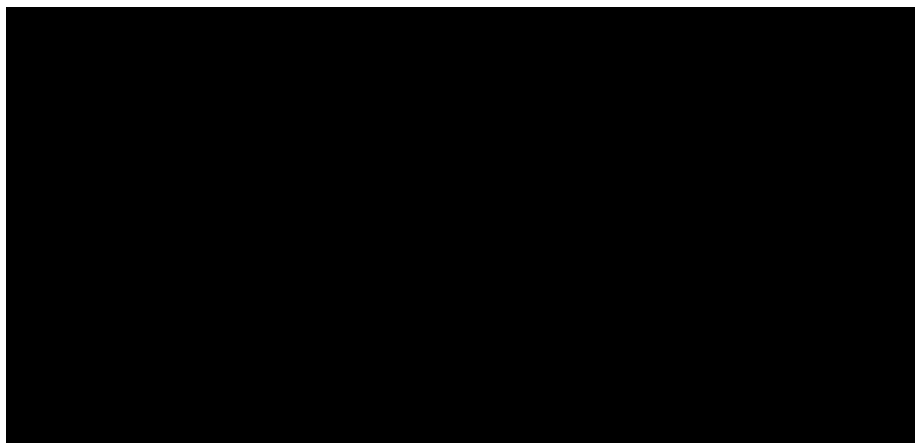


یافته ها

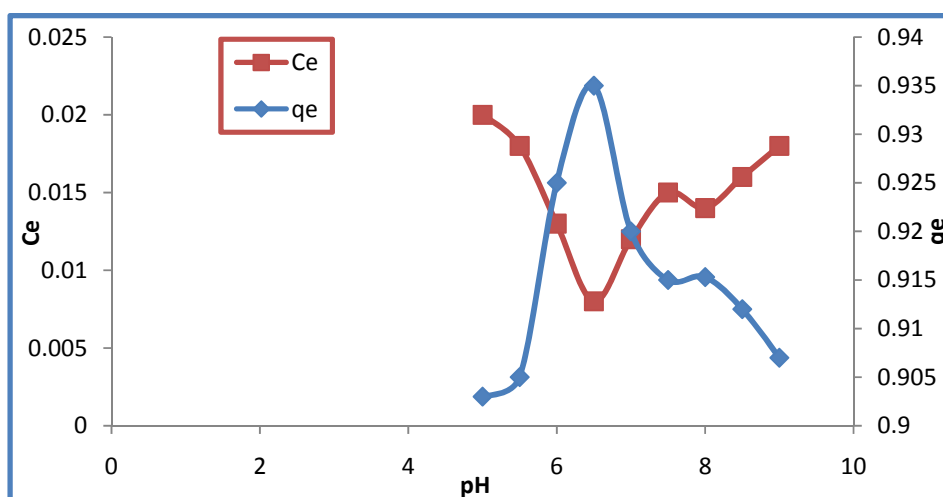
در آب آشامیدنی در نسبت بهینه جاذب به آلاینده حدود $R=2000$ می‌رسیم و این بدان معنا است که برای رسیدن به استاندارد سیانید در آب آشامیدنی نیاز است حدود ۲۰۰۰ برابر از لیواتیت به آب افزوده و در تماس با آن قرار بگیرد.

اثر pH در متوسط میزان جذب یون سیانید در شکل ۲ نشان داده است، به طور معمول افزایش تبادل کنندگی در pH ۵ تا ۶/۵ و ماکزیمم اثر تبادل کنندگی برای رزین مورد مطالعه در $pH=6/5$ به دست آمد.

نتایج آزمایشات انجام شده به صورت نمودار و جداول در این بخش ارایه شده است. نتیجه تعیین R بهینه (میزان جاذب/ جذب شونده) در آزمایشات انجام شده با غلظت ۰/۵ میلی گرم در لیتر از محلول سیانید و با مقادیر مختلف از رزین لیواتیت Fo36 در $pH=7$ با توجه به شکل ۱ نشان می‌دهد که حداقل میزان جذب سیانید در ۱۵ دقیقه ابتدای انجام واکنش می‌باشد و پس از آن میزان جذب افزایش چشمگیری را نشان می‌دهد به طوری که در زمان حدود ۹۰ دقیقه تقریباً به استاندارد $0/02 \text{ mg/L}$ سیانید



شکل ۱: بررسی $R=2000$



شکل ۲: بررسی اثر pH بر روی تبادل کنندگی سیانید توسط لیواتیت FO36

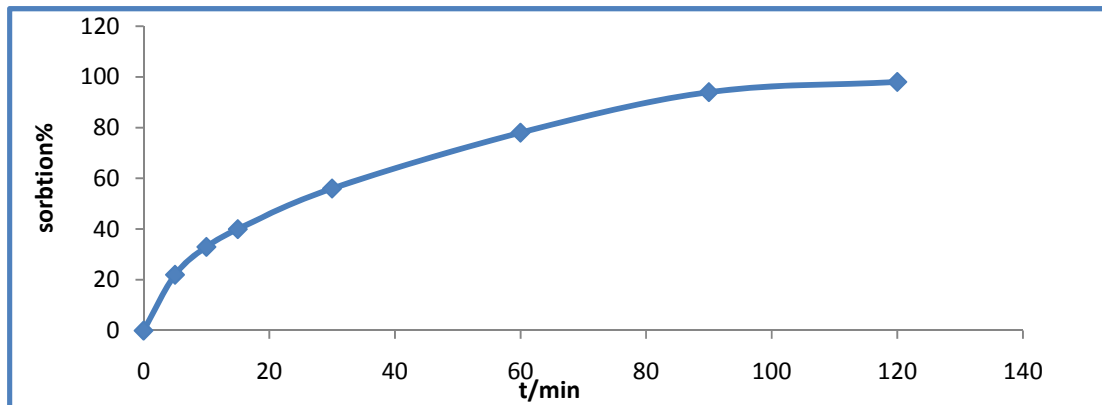


g از رزین بدست آمده است در بررسی ایزوترم جذب که در شکل ۶ مشخص است پارامترهای ایزوترم لانگمویر بدست می آید و هم چنین معادله واکنش تبادل کنندگی سیانید بر روی لیواتیت FO36 از معادله درجه اول (۱۶) زیر پیروی می کند:

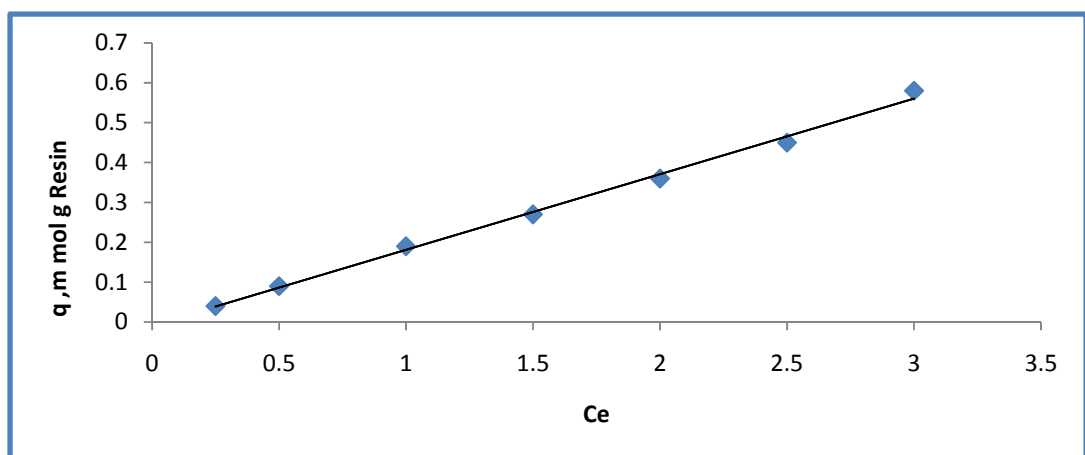
رابطه ۱:

q و q_e میزان سیانید جذب شده (mg/g) در زمان t (دقیقه) و در زمان تعادل.
 K_{ad} مقدار ثابتی از تبادل کننده.

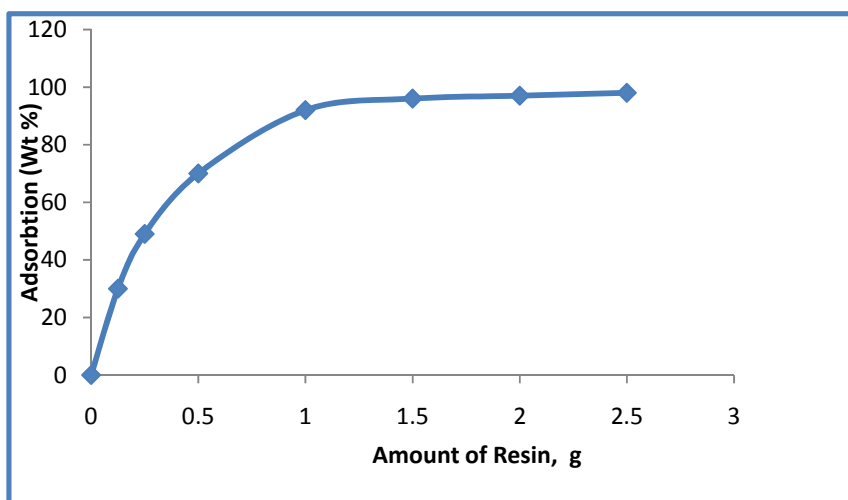
منحنی بین زمان و میزان سیانید جذب شده در شکل ۳ نشان داده شده است و همانطور که مشاهده می شود حداکثر مقدار جذب در زمان ۹۰ دقیقه به دست آمد. ایزوترم جذب سیانید بر روی لیواتیت FO36 با عملکرد غلظت اولیه فلز در شکل ۴ نشان داده شده است. شکل ۵ نتایج بررسی اثر میزان رزین بر روی تبادل کنندگی سیانید با استفاده از لیواتیت FO36 در $R=2000$ و میزان حذف سیانید با استفاده از میزان لیواتیت FO36 در محلول با $pH=6/5$ را نشان می دهد که میزان متفاوت رزین از ۰ تا ۳ گرم در نظر گرفته شده و ماکزیمم حذف یون در $0/5 \text{ mg/l}$ از سیانید در حداقل



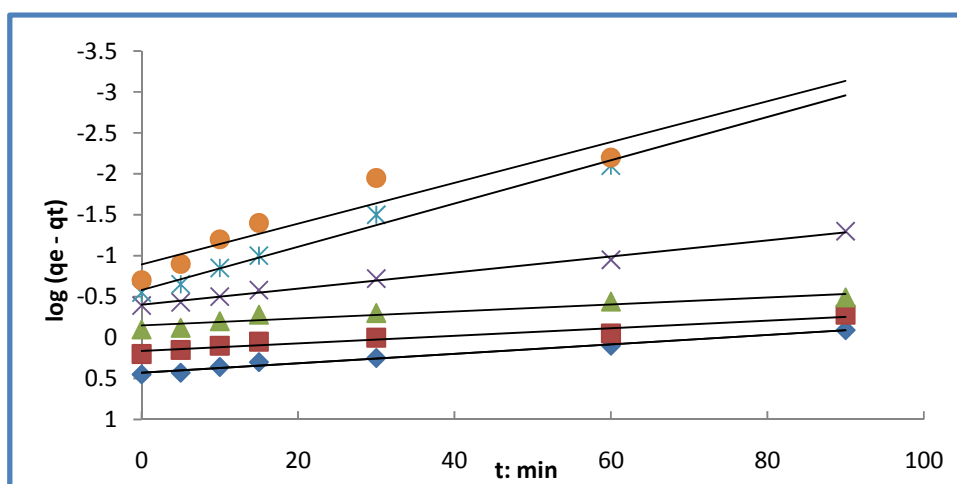
شکل ۳: اثر زمان تماس بر روی تبادل کنندگی سیانید توسط لیواتیت FO36



شکل ۴: ایزوترم جذب سیانید بر روی لیواتیت FO36 با عملکرد غلظت اولیه فلز



شکل ۵: اثر میزان رزین بر روی تبادل کنندگی سیانید با استفاده از لیواتیت FO36 در $R=2000$



شکل ۶: معادله واکنش درجه اول برای جذب سیانید بر روی لیواتیت FO36 در pH خنثی و 25°C

بحث و نتیجه گیری

راهبری سیستم خواهد شد. بر اساس مطالعه رفتی در رابطه با جذب کرومات توسط رزین نانو ذرات آهن (FO36) مشاهده گردید که در $\text{pH}=6$ میزان حذف کروم در $R=1000$ به 0.05 میلی گرم در لیتر رسید که بسیار کمتر از مقدار بدست آمده در این مطالعه می باشد (۱۲). تحقیقی که Kurama بر روی حذف سیانید با استفاده از نانو ذرات در ستون انجام دادند نتایج نشان داد که در شرایط ثابت مقدار 3 g رزین، غلظت سیانید به 5 mg/l رسید و

بر اساس شکل های یاد شده و در R بهینه به دست آمده 2000 (شکل ۱) زمان بهینه برای رسیدن به استاندارد حدود 90 دقیقه می باشد، هر چند که دیده می شود با افزایش زمان مقدار باقی مانده سیانید در آب آشامیدنی به مقادیر جزئی تر می رسد ولی باید توجه داشت که افزایش زمان به بیش تر از حدود 90 دقیقه (اولین نقطه ای که به استاندارد رسیدیم) موجب افزایش هزینه های ایجاد تأسیسات و



می باشد، هرچند که توصیه می شود یک مطالعه در مقیاس راهنما نیز در این زمینه انجام شود و برآورد هزینه تصفیه یک متر مکعب آب آلوده به سیانید از لحاظ فنی و اقتصادی تهیه و سپس در مورد استفاده از این جاذب تصمیم گیری شود.

تقدیر و تشکر

این مقاله نتیجه طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران به شماره قرارداد ۱۳۲/۱۷۱۳ مورخ ۷ / ۹ / ۱۳۹۰ می باشد. از کارشناسان محترم مرکز پژوهشیار و کارشناسان آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران به خاطر کمک و راهنمایی در انجام این تحقیق کمال تشکر و قدردانی را دارم.

بهترین pH بدست آمده ۷/۲ می باشد و با افزایش pH کارایی حذف کاهش می یابد که مشابه نتایج به دست آمده در این مطالعه می باشد (۱۰). در این تحقیق pH محلول نیز نقش مهمی را در واکنش بازی کرده و با کاهش pH (pH= ۶/۵) کارایی حذف افزایش می یابد. دلیل افزایش کارایی حذف در pH های از حد متوسط به پائین آن است که در pH متوسط به پایین سطح نانو ذرات دارای بار مثبت شده و باعث جذب بیشتر یون سیانید شده، که در نتیجه جذب بیشتر سیانید کارایی حذف افزایش می یابد. با توجه به نتایج به دست آمده در این مطالعه تصفیه آب آلوده به سیانید توسط لیواتیت می تواند یک گزینه مناسب باشد چراکه جاذب مورد نظر دارای ظرفیت بالای جذب، پایدار و دارای عملکرد انتخابی بوده و همچنین دارای قابلیت احیاء و استفاده مجدد

References

- 1- Katri S ,Toivo K. Alternative disposal methods for wastewater containing cyanide analytical studies on new electrolysis 10th technology developed for to treatment of waste water containing gold or silver cyanide. Finland:Oulu University Press; 2004: 107-21.
- 2- Anna F. Public health goal for cyanide in drinking water .EPA. December .1997: 2-3
- 3- Fredy H. Removal of cyanide from liquid wastes by modified clinoptilolite. International Journal of Environment and Pollution. 2004; 22:732 –9
- 4- Cortina JL, Miralles N, Aguilar M, et al. Distribution studies of Zn (II), Cu (II) and Cd (II) with Levextrel resins containing di (2, 4, 4-trimethylpentyl) phosphonic acid (Lewatit TP807'84). Hydrometallurgy 1996; 40(1-2):195-206.
- 5- Arikado T. anodic oxidation of potassium cyanide on the graphite electrode. Electrochimica 1976; 21: 1021-27
- 6- Zhang C, Li X, Pang J. Synthesis and adsorption properties of magnetic resin microbeads with amine and mercaptan as chelating groups . Journal of Applied Polymer Science 2001; 82(7):1587-92.



- 7- Cumbal L, Greenleaf J, Leun D, Et al. Polymer supported in organic nanoparticles : characterization and environmental applications. *Reactive and Functional Polymers* 2003; 54(1-3):167-80.
- 8- Reddy KH, Reddy AR. Removal of heavy metal ions using the chelating polymers derived by the condensation of poly (3-hydroxy-4-acetylphenyl methacrylate) with different diamines. *Journal of Applied Polymer Science* 2003; 88(2):414-21.
- 9- Jeon C, Holl WH. Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal. *Water Research* 2003; 37 (19):4770-80.
- 10- Liosa MA, Pacheco DA, Flores VC, et al. Preparation of porous chelating resin containing linear polymer ligand and the adsorption characteristics for harmful metal ions. *Reactive and Functional Polymers* 2002;53 (2-3):91-101.
- 11- Haldun K, Tuba A. Removal of zinc cyanide from a leach solution by an anionic ion-exchange resin. *Desalination* 2000;129: 1-5.
- 12- Lee SM .Application of ferrate (VI) in the treatment of industrial wastes containing metal-complexed cyanides .Department of Environmental Engineering ,Kwandong University, Korea December 2008
- 13- Rafati L, Mahvi AH. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using Lewatit FO36 nano ion exchange resin. *Int. J. Environ. Sci.* 2010;7(1):144-56
- 14- Lanxess Co. Lewatit Catalog, Removing traces, Bayer, 1998.
- 15- Andrew D. Standard Method For Examination Of Water &Wastewater .21 ed American public health association; 2005:50
- 16-Marug NJ, Rafael VJ. Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008;85:48-60.



Removing Cyanide from Aqueous Solutions using Iron Nano Particle Resin(Lewatit FO36)

Kiani M(MS.c)¹, Mahvi MT(Ph.D)²

1. MSc. Student in Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2. Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Abstract

Introduction: Cyanide, an environmental pollutant which is found in many different industrial effluents, causes water resources pollution being hazardous to human and environment. Cyanide can be removed from aqueous solutions by different methods but most of them are very expensive. In this study, Lewatit FO36 exchange resin was used to remove Cyanide in a batch system.

Methods: Removing the cyanide from the aqueous solutions with the Lewatit FO36 exchange resin was studied via considering the effects of absorbent dose, initial cyanide concentration, contact time and pH in batch phase.

Results: The Batch ion-exchange process reached equilibrium in about 90 minutes of contact. The ion-exchange process, which is pH dependent showed maximum removal of CN in the pH range 5.0-9.0 for an initial CN concentration of 1 mg L⁻¹. Lewatit FO 36 showed high bonding constant. Equilibrium constant which depends on the ion-exchange capacity was calculated using Langmuir adsorption isotherm. It was observed that the maximum ion-exchange capacity for Lewatit FO36 was achieved at optimum pH value of 6.5. The ion exchange of CN on this cation-exchange resin followed first-order reversible kinetics.

Conclusion: According to the results, for its regeneration characteristic, Liwatit FO36 resin can be used as a convenient option to reduce the level of CN from the aqueous solutions.

Keywords: Cyanide, Iron Nano Particle(LewatitFO36), Ion exchange, Aqueous solutions