

بررسی راهکارهای حذف سیانید از باطله و پساب‌های فرآیند سیانوراسیون

سید محمد سید علیزاده گنجی، استادیار گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی دانشگاه لرستان
اصغر عزیزی، استادیار دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود
محمد حیاتی، استادیار گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی دانشگاه لرستان

چکیده

سیانید در صنایع مختلف معدنی و شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. سیانید یکی از معدود عوامل شیمیایی مورد استفاده در صنعت است که می‌تواند برای انحلال طلا با هزینه کم استفاده شود. از این رو سیانید (سیانید سدیم) به عنوان عامل لیچینگ در بازیابی طلا از کانسنگ آن به کار می‌رود. ولی با وجود کاربرد گسترده آن در استحصال طلا، نقره و فلزات باارزش، بسیار سمی است و حضور یون سیانید، سیانیدهای فلزی و تیوسیانات در پساب‌ها به عنوان یک خطر جدی برای سلامت و حیات موجودات زنده به شمار می‌رود. در نتیجه، استانداردهایی برای تخلیه پساب‌های این صنایع به محیط وضع شده است. به عنوان نمونه، حداکثر غلظت مجاز سیانید برای رهاسازی در محیط زیست، حدود 0.2 میلی‌گرم بر لیتر است. به همین منظور با توجه اهمیت موضوع حدود 30 روش مختلف فیزیکی و شیمیایی برای حذف سیانید از این پساب‌ها مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته است که در این مقاله پرکاربردترین روش‌هایی که بهره‌گیری از آنها موفقیت‌آمیز بوده است، تشریح می‌شود.

واژه‌های کلیدی: بازیابی سیانید، فرآیند سیانوراسیون، طلا

۱- مقدمه

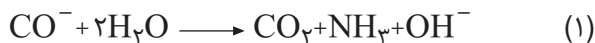
خطری جدی برای سلامتی و حیات موجودات زنده به شمار می‌رود و تماس‌های کوتاه مدت با این یون، عوارضی مانند تنگی نفس، رعشه، اثرات عصبی و در طولانی مدت عوارضی مانند کمبود وزن، اثر بر تیروئید، آسیب‌های عصبی و مرگ را برای انسان در پی خواهد داشت [۳-۴]. بنابراین استانداردهایی برای تخلیه پساب‌های این صنایع به محیط در نظر گرفته شده است که به عنوان نمونه مطابق استاندارد USEPA، حداکثر غلظت مجاز سیانید حدود 0.2 میلی‌گرم بر لیتر است [۵]. گونه‌های عمده سیانید که توسط انسان در صنایع شیمیایی مختلف تولید می‌شود به صورت گاز سیانید هیدروژن و نمک‌های سیانید سدیم یا سیانید پتاسیم است. یون سیانید یک آنیونی است که می‌تواند به صورت کمپلکس (ضعیف، نسبتاً قوی و قوی)، سیانید آزاد و یا به صورت ترکیبات ساده در

سیانید یک ماده شیمیایی است که در صنعت معدنکاری به عنوان عامل لیچینگ در استخراج طلا و نقره از کانه‌های آنها و نیز بازداشت کننده در فلوتاسیون فلزات پایه مانند، مس، سرب و روی به کار می‌رود. همچنین در دیگر صنایع مانند آهن، زغال سنگ، تولید قطعات خودرو، عکاسی، داروسازی، پلاستیک‌سازی، تولید فلزات غیرآهنی و آبرکاری فلزات نیز کاربرد دارد [۱-۲]. این تنوع کاربرد باعث شده است که پساب‌های این صنایع حاوی مقادیر متنوعی از سیانید سدیم، سیانیدهای فلزی و تیوسیانات باشد که از نظر زیست محیطی بسیار حائز اهمیت است و باید غلظت سیانید به حد مجاز رسانده شود تا از اثرات سوء زیست محیطی آن پیشگیری شود. وجود یون سیانید در منابع آبی و پساب‌ها به عنوان

۲- روش های حذف و بازیابی سیانید

با توجه به سمی بودن زیاد یون سیانید و آثار نامطلوب آن در رابطه با حیات انسان، حیات وحش^(۳) و پرندگان و آبیان^(۳)، بررسی روش های حذف و بازیابی سیانید بسیار حائز اهمیت و ضروری می باشد. بالغ بر ۳۰ روش مختلف فیزیکی و شیمیایی برای حذف سیانید از پساب ها در تحقیقات مختلف مورد بررسی قرار گرفته است که برخی از مهم ترین آنها عبارتند از [۱۱]: فرآیندهای اسیدی کردن^(۴)، تعویض یونی^(۵)، ازوناسیون^(۶)، اکسیداسیون الکترولیتی^(۷)، اکسیداسیون شیمیایی^(۸)، تجزیه طبیعی^(۹)، تبخیر^(۱۰)، اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن، جذب بر روی سولفید فرو، اکسیداسیون با دی اکسید گوگرد، جذب بر روی کربن فعال^(۱۱)، الکترولیز، اکسیداسیون تحت فشار، اشعه ماورای بنفش^(۱۲)، تجزیه بیولوژیکی^(۱۳) کلریناسیون بازی^(۱۴)، تشکیل کمپلکس^(۱۵).

به طور کلی حذف سیانید شامل اکسیداسیون یون (CN⁻) و تبدیل آن به یون سیانات (CNO⁻) است. در آب های آشامیدنی، وجود یون سیانید در مقادیر کمتر از یک میلی گرم در لیتر، خطرناک است، در حالی که خطرهای زیست محیطی یون سیانات، هزار مرتبه کمتر از یون سیانید است. همچنین یون سیانات در حضور آب می تواند به سادگی شکسته شده و تبدیل به آمونیاک و گاز دی اکسید کربن مطابق فرمول (۱) شود [۱۲-۱۳].



در این مقاله، برخی از مهم ترین و رایج ترین روش ها که به طور موفقیت آمیز در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفتند بررسی شده است.

محلول های سیانیدی یافت شود. انحلال یا یونیزه شدن^(۱) مولکول یا آنیون سیانید در محلول های آبی، سیانیدهای آزاد را به وجود می آورد. با توجه به میزان pH محلول، سیانید آزاد می تواند در قالب آنیون سیانید (CN⁻) و اسید هیدروسیانیک یا سیانید هیدروژن (HCN) باشد. سیانید هیدروژن یک اسید ضعیف است و عمدتاً در محلول با pH کمتر از ۸/۵ که تبخیر سیانید هیدروژن در آن رخ می دهد، یافت می شود [۶-۷]. کمپلکس های کادمیم، روی، مس، نیکل و نقره به ترتیب با افزایش غلظت سیانید محلول، تشکیل می شوند. میزان pH محلول، غلظت سیانید و یون های فلزی در مقدار تشکیل این کمپلکس ها نقش مهمی دارند. غالباً از لحاظ ثبات شیمیایی، روی و کادمیم به ضعیف ترین کمپلکس، اما آهن، کبالت، طلا و نقره به قویترین نوع کمپلکس شناخته می شوند. جدول (۱) تعدادی از گونه های سیانید که معمولاً در پساب معادن مختلف مشاهده می شود را نشان می دهد. این کمپلکس ها ممکن است در حضور اشعه ماورای بنفش و اسیدهای قوی، تجزیه شده و سیانید آزاد تولید کنند [۸-۹]. همچنین پایداری کمپلکس های مختلف سیانیدی نیز متفاوت است و معیار ناپایداری این کمپلکس ها به "ثابت تعادل" آنها وابسته است. کمپلکس های روی و کادمیم سریع تر از کمپلکس های طلا، نقره، نیکل، کبالت، مس و آهن تفکیک می شوند. ثابت تعادل برای کمپلکس های آهن، جیوه، نیکل و کبالت بسیار پایین است؛ به طوری که با استفاده از روش کلریناسیون تنها به مقدار بسیار ناچیز تجزیه می شوند و برای تجزیه و حذف کامل آنها علاوه بر کلر زنی، به تابش اشعه ماوراء بنفش و استفاده از عوامل اکسید کننده نیاز است [۱۰].

جدول ۱- گونه های مختلف سیانید موجود در پساب های معدنی [۱۱]

ترکیبات	نوع
CN ⁻ , HCN	سیانید آزاد
NaCN, KCN, Ca(CN) _۲ , Hg(CN) _۲	به آسانی محلول
Zn(CN) _۲ , CuCN, Ni(CN) _۲ , AgCN, Cd(CN) _۲	نسبتاً نامحلول
Zn(CN) _۴ ^{۲-} , Cd(CN) _۴ ^{۲-}	کمپلکس های سیانید فلزی ضعیف
Cu(CN) _۳ ⁻ , Cu(CN) _۲ ⁻ , Ni(CN) _۳ ^{۲-} , Ag(CN) _۲ ⁻	کمپلکس های سیانید فلزی نسبتاً قوی
Fe(CN) _۶ ^{۴-} , Fe(CN) _۶ ^{۳-} , Co(CN) _۶ ^{۳-} , Au(CN) _۲ ⁻ , Hg(CN) _۲ ⁻	کمپلکس های سیانید فلزی قوی

1-Dissociation or Ionisation
7-Electrolytic oxidation
12-Ultraviolet photolysis

2-Wildlife
8-Chemical oxidation
13-Biodegradation

3-Aquatic life
9-Natural degradation
14-Alkaline chlorination

4-Acidification
10-Evaporation
15-Complex formation

5-Ion exchange
6-Ozonation
11-Adsorption on activated charcoal

۱-۲- تجزیه طبیعی

سختی تجزیه شده و برای تجزیه شدن به دمای بالا یا اشعه ماورای بنفش (UV) نیاز دارند. سرعت‌های واکنش اکسیداسیون با ازون به وسیله یون‌های فلزی مانند Cu^{2+} افزایش می‌یابد؛ به طوری که وجود ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر از این یون، سرعت اکسیداسیون را به دو برابر می‌رساند [۱۵]. همچنین سرعت تجزیه، با افزایش pH از ۹ تا ۱۱ به ۱۲ تا ۱۳ به اندازه ۵۰ درصد افزایش می‌یابد. بنابراین ترکیبی از pH و افزودن یون مس می‌تواند سرعت تجزیه شدن را تا سه برابر افزایش دهد.

۳-۲- فرآیند گاز دی اکسید گوگرد (SO_2)

در فرآیند "اینکو" (۴)، دی اکسید گوگرد و هوا در حضور کاتالیست محلول یون مس باعث اکسیداسیون یون سیانید (CN^-) به یون سیانات (OCN^-) با سمیت کمتر می‌شوند [۱۶]؛ این فرآیند در حال حاضر در بیش از ۳۰ نقطه در دنیا در حال اجرا است. در این فرآیند، گونه‌های کمپلکس شده و یون آزاد سیانید (CN^-) به جز فروسیانید، اکسید می‌شوند. بعد از تجزیه سیانید، فلزاتی مانند مس، نیکل و روی آزاد می‌شوند و به صورت ترکیبات هیدروکسید فلزی رسوب می‌کنند. سیانیدهای آهن در این فرآیند به شکل رسوب کمپلکس‌های سیانید آهن-مس جدا می‌شوند. مراحل اکسیداسیون فرآیند اینکو، مطابق واکنش شیمیایی (۴) است.

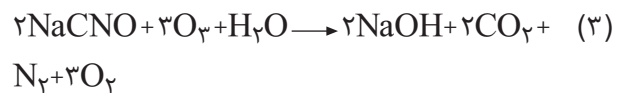


مطابق این واکنش شیمیایی مقدار دی اکسید گوگرد مورد نیاز برای اکسیداسیون ۱ گرم یون سیانید، حدود ۲/۴۶ گرم است اما در عمل، این مقدار بین ۳/۵ تا ۴/۵ گرم می‌باشد. دی اکسید گوگرد مورد نیاز می‌تواند به صورت مایع دی اکسید گوگرد یا به صورت متا بی سولفیت سدیم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) (۵) تهیه شود. حدود ۲ تا ۵ درصد از گاز دی اکسید گوگرد به همراه هوا به داخل محلولی که حاوی حداقل ۵۰ میلی‌گرم یون مس است برای اکسیداسیون یون سیانید تزریق می‌شود. در پایان واکنش، به دلیل ترسیب مس به صورت هیدروکسید، هیچ یون مسی در محلول باقی نمی‌ماند. در این واکنش سطح غلظت یون سیانید (CN^-) در مدت زمان ۱۰ تا ۳۰ دقیقه در pH ۹ تا ۱۰، از چند صد میلی‌گرم بر لیتر به یک

مقداری از تجزیه طبیعی سیانید ممکن است از طریق اکسیداسیون خود به خود (۱) انجام شود. تحقیقات انجام گرفته در کانادا بر روی تجزیه طبیعی سیانید در سدهای باطله (۲) نشان می‌دهد که تجزیه طبیعی باعث کاهش غلظت یون سیانید محلول از ۶۸/۷ به ۰/۰۸ میلی‌گرم در لیتر در طول دوره آپریل تا سپتامبر شده است؛ به طوری که بیشترین مقدار تجزیه ناشی از تفکیک کمپلکس‌های سیانید در اثر تبخیر مولکول سیانید هیدروژن بوده که با اکسیداسیون حدود ۱۱ درصد از یون CN^- به CNO^- تبدیل شده است و در طول ماه‌های زمستان، هیچ‌گونه تجزیه‌ای از سیانید به خاطر عدم تبخیر انجام نگرفته است [۱۴]. تجزیه طبیعی روش ساده‌ای است که می‌تواند غلظت سیانید را به سطوح قابل قبولی برساند اما این موفقیت به مقدار و گونه‌های سیانید به همراه زمان ماند در سد باطله وابسته است. همچنین عواملی مانند غلظت‌های نسبی، دما، pH، هوادهی، نور خورشید، حضور باکتری، اندازه استخر، عمق و تلاطم (۳) می‌تواند در تجزیه طبیعی تاثیرگذار باشند. تبخیر به عنوان یک وسیله برای از بین بردن سیانید در مناطق خشک مانند جنوب آفریقا و غرب آمریکا به کار می‌رود و در این مناطق خشک، شرایطی می‌توان فراهم کرد که باطله‌های سیانیدی با توجه به نرخ بالای تبخیر، بدون هیچ مشکلی به داخل رودخانه و دریاچه تخلیه شوند.

۲-۲- ازوناسیون

این روش برای تصفیه پساب‌های سیانیدی با غلظت کم تا زیاد مناسب است و واکنش‌های اکسیداسیون مطابق روابط (۲) و (۳) انجام می‌گیرد.



سرعت واکنش اکسیداسیون ازون با سیانید سریع است. سرعت تجزیه کمپلکس‌های سیانید با ازون به پایداری کمپلکس‌های فلزی وابسته است. کمپلکس‌های سیانید نیکل، روی و مس به سادگی اکسید می‌شوند، در حالی که سیانیدهای آهن و کبالت به

میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافته و در pH ۱۱ به حدود صفر می‌رسد. برای ثابت نگه داشتن محدوده pH، از آهک استفاده می‌شود که باعث خنثی‌سازی اسید تشکیل شده در واکنش می‌شود. مقدار آهک مورد نیاز برای هر گرم یون سیانید اکسید شده بین ۳ تا ۵ گرم است. در این فرآیند، یون مس با غلظت ۱۰ تا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به عنوان کاتالیزیت به صورت محلول مورد استفاده قرار می‌گیرد. در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد واکنش سریع انجام می‌گیرد و مقدار کمی سیانید به میزان ۰/۲ میلی‌گرم بر لیتر در محلول باقی می‌ماند. در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد واکنش کندتر شده و سیانید باقی مانده در محلول حدود ۲ میلی‌گرم بر لیتر است. در دمای ۶۰ در مدت زمان ۲۰ دقیقه، سیانید باقی مانده در محلول به زیر ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر می‌رسد.

۴-۴- فرآیند پراکسید هیدروژن

فرآیند عمل آوری^(۱) پراکسید هیدروژن، مشابه فرآیند اینکو است با این تفاوت که مقدار مصرف پراکسید هیدروژن از دی اکسید گوگرد و هوا بیشتر است. در این عمل شیمیایی نیز مس محلول به عنوان کاتالیزیت مورد استفاده قرار می‌گیرد و محصول نهایی این واکنش به صورت یون سیانات (OCN^-)، مطابق (۵) است.

$$CN^- + H_2O_2 \rightarrow OCN^- + H_2O \quad (5)$$

از آنجا که پراکسید هیدروژن مایع در پالپ، زیاد به‌کار می‌رود، در محلول هم برای عمل آوری غلظت‌های پایین سیانید مورد استفاده قرار می‌گیرد. مقدار تئوری مصرف پراکسید هیدروژن در این واکنش برای هر گرم یون اکسید شده سیانید، حدود ۱/۳۱ گرم است. اما در عمل این مقدار به ۲ تا ۸ گرم می‌رسد. pH بین ۹ تا ۹/۵ و غلظت ۱۰ تا ۲۰ درصد یون مس محلول، شرایط مناسب برای انجام این واکنش هستند که برای حذف سیانید و فلزاتی مانند مس، نیکل و روی مورد استفاده قرار می‌گیرد و با تکمیل واکنش فوق، کمپلکس‌های فلزی مس، نیکل و روی با سیانید به شکل ترکیباتی مانند هیدروکسیدهای فلزی، رسوب می‌کنند [۱۲-۱۳].

۵-۲- اسیدی کردن

این فرآیند که در اواخر دهه ۱۹۲۰ توسعه یافت به عنوان فرآیند "میلز-کروز"^(۲) شناخته می‌شود. در این روش، با افزودن اسید سولفوریک در دمای ۲۶ درجه سانتی‌گراد و در فشار ۱۰۰ کیلو

پاسکال، محلول حاوی سیانید اسیدی شده و باعث متعاضد شدن گاز سیانید هیدروژن می‌شود. این گاز تحت شرایط خاصی (محیط ایزوله و فاقد نفوذ) به وسیله هوا کاملاً مکیده شده و وارد یک برج جذب‌کننده می‌شود. سپس در تماس با یک پالپ آهکی قرار می‌گیرد و به $Ca(CN)_2$ تبدیل می‌شود [۱۷]. سیانید بازی به دست آمده، در برگشت به مدار فرآیند لیچینگ، مورد استفاده مجدد قرار می‌گیرد.

فروسیانید یا تیوسیانات با عمل آوری از بین نمی‌روند اما با تشکیل کمپلکس دوگانه با مس یا روی به طور کامل ترسیب می‌شوند. فرآیند مذکور که به "AVR" نیز معروف است و شامل اسیدی کردن^(۳)، تصاعد به وسیله هوا^(۴) و خنثی‌سازی مجدد^(۵) است. این روش در حال حاضر در چندین کارخانه سیانوراسیون طلا و نقره در دنیا به طور موفقیت آمیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۸]. به عنوان نمونه در شرکت معدنکاری "کینروس دلمار"^(۶) در آمریکا، حدود ۹۵ درصد سیانید با این روش بازیابی می‌شود و سیانید برجای مانده در پساب، حدود ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر است که به باطله‌ها تخلیه شده و به طور طبیعی تجزیه می‌شود. در روش AVR به دلیل وجود سیانیدهای کمپلکس شده با فلزات پایه، عملیات قابل توجهی برای تجزیه کمپلکس‌ها و بازیابی سیانید انجام گرفته است. فرآیند AVR تنها برای مایعات کاربرد دارد ولی با تغییر و تبدیل^(۷) در آن، فرآیند مشابه‌ای با عنوان AFR در حضور جامدات پیشنهاد شده است که شامل اسیدی کردن، فیلتراسیون^(۸) و خنثی‌سازی مجدد است [۱۹]. در این روش برای دست‌یابی به ترسیب بهینه برای یون‌های Fe ، Cu و SCN^- به pH پایین‌تری نیاز است که در این شرایط بازیابی سیانید حدود ۸۰ درصد خواهد بود [۱۹]. از دیگر فرآیندهای موجود در این زمینه، "MNR" است، که در آن، سولفید و اسید به محلول اضافه می‌شوند تا به تجزیه کردن کمپلکس و تشکیل یک رسوب سولفید فلزی کمک کنند. افزودن سولفید به اسید مزایایی دارد که عبارتند از [۱۹]:

- ۱- تمام سیانید موجود در کمپلکس‌های سیانید مس، بازیابی می‌شود.
- ۲- سولفید مس به دست آمده می‌تواند مستقیماً فروخته شود یا برای بازیابی مس، ذوب شود.

1-Treatment processe
6-Kinross Delamar Mining Company

2-Mills-Crows

3-Acidification
7-Modifications

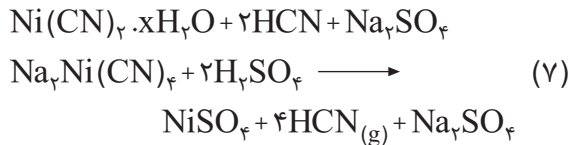
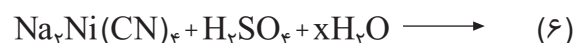
4-Volatilization by aeration
8-Filtration

5-Reneutralization

۳- سولفید مصرفی در این فرآیند بر اساس موازنه استوکیومتری مول مس است.

برای بازیابی سیانید، فرآیند مشابه دیگری با عنوان "SART" توسط شرکت "تک" (۱) توسعه داده شد. روش SART که شامل مراحل سولفیداسیون (۲)، اسیدی کردن، بازیافت و آبگیری (۳) است، مشابه روش‌های قبلی است و تفاوت آن در به‌کارگیری روش فیزیکی برای ترسیب سولفید است [۱۷]. در این روش کمپلکس‌های سیانید مس از کربن موجود در پالپ شسته می‌شوند و در ادامه، ضمن فرآیند آبگیری با استفاده از تیکنرها، محلول از جامد جدا می‌شود. محلول به دست آمده حاوی کمپلکس‌های فلزی است که با NaSH و H_2SO_4 عمل‌آوری (۴) می‌شود تا باعث ترسیب سولفید مس و آزاد شدن گاز HCN شوند. جداسازی سولفید مس به دست آمده، در یک تیکنر انجام شده و با کنسانتره مس ترکیب می‌شود. در ادامه، گاز HCN با آهک عمل‌آوری می‌شود تا منجر به تولید Ca(CN)_2 شود [۱۷]. در شرایط $\text{pH} = 5$ ، می‌توان به جدایش ۹۵ درصد مس و بازیابی ۹۴ درصد سیانید دست یافت. برای بازیافت هر کیلوگرم سیانید، حدود ۱/۷ تا ۲/۴ کیلوگرم اسید سولفوریک لازم است که منجر به یونیزاسیون ترکیبات سیانیدی ضعیف می‌شود.

بنابراین روش "AVR" در پساب‌های دارای سیانید بالا که بازیابی سولفید مس در آن اقتصادی نیست، بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرآیند خنثی‌سازی مجدد پساب (۵) اسیدی، منجر به ترسیب مس، آرسنیک، نیکل و روی موجود در محلول می‌شود. اگر پساب‌های خوراک حاوی غلظت بالایی از فلزات سنگین، کلسیم، سولفات‌ها و تیوسیانات‌ها باشند، این اجزا تمایل به ترسیب در محلول اسیدی دارند. به منظور جلوگیری از گیرکردن این رسوبات، لازم است جدایش جامد از محلول قبل از مرحله هوادهی در ستون انجام شود. در این فرآیند تحت شرایط pH ۳ تا ۳/۵ و مدت زمان ۲ تا ۴ ساعت، غلظت سیانیدکل در محلول به ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر می‌رسد. واکنش‌های شیمیایی که در مرحله اسید کردن و هوادهی مناسب، بر روی پساب به دست آمده از فرآیند سیانوراسیون طلا انجام می‌گیرد به ترتیب به صورت (۶) و (۷) است.



بعد از مرحله اسیدی و هوادهی برای ترسیب کاتیون‌های فلزی، با استفاده از شیرآهک، pH محلول تا ۹/۵ افزایش داده می‌شود. جدایش جامد از مایع منجر به تولید یک پساب بدون بار (۶) می‌شود که با توجه به میزان هوادهی، می‌تواند حاوی یک میلی‌گرم سیانید فلزی (۷) باشد. اسید سولفوریک مورد نیاز برای هر تن محلول پساب، حدود ۰/۹ کیلوگرم است و حدود ۰/۵ کیلوگرم آهک هیدراته به ازای هر تن محلول در مرحله خنثی‌سازی مورد نیاز است.

۲-۶- تشکیل کمپلکس

سیانید با فلزاتی مانند آهن، مس، و روی، تشکیل کمپلکس‌های آنیونی می‌دهد که نسبت به سیانید هیدروژن، سمیت بسیار کمتری دارد. ثبات کمپلکس‌های سیانید فلزی با توجه به نوع فلز فرق می‌کند. کمپلکس‌های سیانید روی و مس نسبتاً ناپایدار بوده و پس از تجزیه شدن به سیانید آزاد تبدیل شده و وارد محیط زیست می‌شوند. در حالی که کمپلکس‌های سیانید فرو و فربیک در بیشتر شرایط محیطی بسیار پایدار هستند، به جز نور اشعه ماورای بنفش که می‌تواند ترکیبات فوق را به صورت فتوشیمیایی تجزیه کند [۲۰].

۲-۷- کلریناسیون

۲-۷-۱- کلریناسیون بازی

در این روش با اضافه کردن مستقیم هیپوکلریت سدیم یا هیدروکسید سدیم به گاز کلر، اکسیداسیون سیانید طبق فرمول‌های جدول (۲) انجام می‌گیرد.

درواکنش‌های تبدیل یون سیانات به دی‌اکسیدکربن و نیتروژن، هرچه میزان دما و کلر افزایش یابد، سرعت واکنش نیز افزایش می‌یابد. انتخاب یکی از این دو روش هیپوکلریت سدیم یا هیدروکسید سدیم به مسائل اقتصادی و ایمنی و ... بستگی دارد. در این روش سیانیدهای فلزات سنگین، تحت شرایط خاص pH به شکل هیدروکسیدهای نامحلول رسوب می‌کنند. وجود آهن و نیکل در پساب، سبب تشکیل کمپلکس‌های پایدار فروسیانید و نیکلوسیانید می‌شود. فرآیند قلیایی کلریناسیون قادر به اکسایش

1-Teck Corporation
5-Wastewater

2-Sulfidisation
6-Barren effluent

3-Recycle and Thickening
7-Metallo-Cyanide

4-Treated

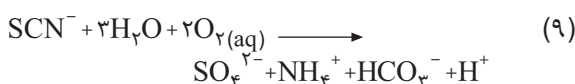
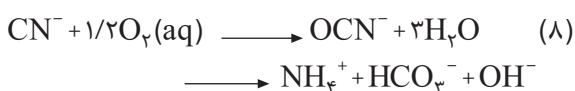
جدول ۲- واکنش‌های کلریناسیون و اکسیداسیون سیانور با هیدروکسید سدیم و هیپوکلریت سدیم [۱۳-۱۲]

واکنش کلریناسیون با هیدروکسید سدیم	مرحله اول	a) $\text{NaCN} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CNCl} + \text{NaCl}$ b) $\text{CNCl} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaCNO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
	مرحله دوم	$2\text{NaCNO} + 4\text{NaOH} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 6\text{NaCl} + 2\text{CO}_2 + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
	واکنش کلی	$2\text{NaCN} + 8\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + 10\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$
واکنش کلریناسیون با هیپوکلریت سدیم	مرحله اول	a) $\text{NaCN} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CNCl} + 2\text{NaOH}$ b) $\text{CNCl} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaCNO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
	مرحله دوم	$2\text{NaCNO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{NaCl} + 2\text{CO}_2 + \text{N}_2 + 2\text{NaOH}$
	واکنش کلی	$2\text{NaCN} + 5\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + 5\text{NaCl} + 2\text{NaOH}$

کمتری دارد. این روش در مقایسه با روش پراکسید هیدروژن، توانایی بسیار بیشتری برای حذف سیانید دارد [۲۳ و ۱۳].

۲-۱۰- فرآیند تجزیه بیولوژیکی سیانید

تعدادی از میکروارگانیسم‌ها (باکتری‌ها و قارچ‌ها) به همراه آنزیم‌هایشان قادرند سیانید و کمپلکس‌های سیانید (مانند کمپلکس‌های سیانید آهن) را به ترکیباتی با سمیت کمتر مانند نیتروژن، اسید فورمیک و فرم آمید^(۱) تجزیه کنند. میکروارگانیسم‌ها برای رشد خود غالباً از ترکیبات سیانیدی به عنوان منابع کربن و نیتروژن استفاده می‌کنند [۲۴-۲۵]. تجزیه سیانید می‌تواند در شرایط هوایی و بی‌هوازی به وسیله میکروارگانیسم‌ها انجام شود [۲۶]. در فرآیند اکسیداسیون هوایی، باکتری‌ها آمونیاک تولید می‌کنند. چهار نوع واکنش آنزیمی^(۲) شامل جانشینی^(۳)، هیدرولیز، اکسیداسیون و احیا به وسیله میکروارگانیسم‌ها انجام می‌شود. آنزیم هیدراتاز^(۴)، سیانید را به فرم آمید تجزیه می‌کند که می‌تواند توسط آنزیم آمیداز بیشتر به آمونیاک و اسید فورمیک هیدرولیز^(۵) شود. وجود شرایط هوایی^(۶) یا غیرهوازی، مواد مغذی (کربن مانند شکر)، نیتروژن، مخمر، میزان pH، اکسیژن و دما می‌توانند مسیر واکنش و سینتیک‌های فرآیند را تحت تاثیر قرار دهند. اکسیداسیون کمپلکس‌های سیانید فلزی و تیوسیانات به وسیله گونه "پسئودوموناس"^(۷) مطابق واکنش‌های (۸) و (۹) است.



این روش برای حذف سیانید از پساب سدهای باطله‌ای که

این سیانیدهای کمپلکس نبوده و تنها در pH بالاتر از ۱۰ و دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد، کلریناسیون مؤثر واقع می‌شود [۲۱].

۲-۷- کلریناسیون اسیدی

این واکنش در شرایط اسیدی و در درجه حرارت بالا انجام می‌گیرد. در این روش با اضافه کردن مقادیر کافی از اسیدهای معدنی مانند اسید نیتریک، اسید سولفوریک، اسید کلریدریک و اسید فسفریک به پساب صنعتی در دمای بالاتر از ۸۰ درجه سانتی‌گراد، سعی می‌شود pH محلول برابر با ۳ تنظیم شود، در ادامه برای انجام واکنش اکسیداسیون، کلر به پساب اضافه می‌شود [۲۱].

۲-۸- اکسیداسیون با پرمنگنات سدیم

اکسیداسیون به وسیله پرمنگنات سدیم در محلول قلیایی موجب حذف یون سیانید از پساب می‌شود، به طوری که سیانید پس از ۱۰ دقیقه، در pH بالای ۱۰ به طور کامل تجزیه می‌شود. میزان تجزیه سیانید با استفاده از پرمنگنات سدیم، تقریباً مشابه با هیپوکلریت سدیم است. از مهم‌ترین معایب این روش می‌توان به هزینه بالای آن اشاره کرد [۲۲].

۲-۹- اکسیداسیون با هیپوکلریت سدیم و هیپوکلریت کلسیم

این روش فرآیندی ساده است و قابلیت بالایی در حذف سیانید دارد. از مهم‌ترین مزیت‌های این روش سهولت اجرا، قابلیت کاربرد در مقیاس وسیع در صنایع و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده است و با استفاده از مقادیر زیاد هیپوکلریت سدیم و هیپوکلریت کلسیم، امکان حذف کامل سیانید از پساب‌های سیانیدی به راحتی فراهم می‌شود. میزان pH مناسب برای حذف سیانید در این روش، بین ۱۲ تا ۱۳ است. البته این روش قادر به حذف فروسیانید و کمپلکس‌های سیانید با نقره و سایر فلزات سنگین نیست ولی قابلیت اجرای آن در صنعت بیش از سایر روش‌ها است و هزینه

1- Formamide

2-Eymatic reactions

3- Substitution

4- Hydratase enzyme

5-Aerobic

7-Pseudomonas sp

محسوب می‌شود؛ به طوری که عوارض کوتاه مدت (مانند تنگی نفس سریع، رعشه، اثرات عصبی) و طولانی مدت (مانند کمبود وزن، اثر بر تیروئید، آسیب‌های عصبی و مرگ) را در پی خواهد داشت. روش‌های متعددی برای حذف سیانید از پساب‌ها ابداع شده است که مهم‌ترین آن‌ها در این تحقیق آورده شده‌اند. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که از بین این روش‌ها، روشی مطلوب‌تر است که در شرایط آب و هوایی، دما و pH موجود قابلیت اجرای مناسبی داشته باشد و بتوان با استفاده از آن با کمترین هزینه و بالاترین ایمنی غلظت یون سیانید موجود در پساب را به حد مجاز رساند.

غلظت یون سیانید و فلز در آن پایین است، کاربرد بیشتری دارد. فرآیندهای بیولوژیکی معمولاً در کشورهایی با آب و هوای سرد مانند کانادا قابل اجرا نیست و در شرایط خاصی از نظر دما و pH در داخل اتوکلاو می‌تواند استفاده شود.

۳- نتیجه‌گیری

سیانید در صنایع معدنی و شیمیایی بالاخص صنعت فرآوری مواد معدنی و استحصال طلا و نقره از کانسنگ کاربرد گسترده‌ای دارد. از طرفی سیانید یکی از معضلات مهم آلودگی‌های زیست محیطی به دلیل خواص سمی آن برای انسان و موجودات زنده آبرزی

منابع

- [۱] Kumar, G., Basu, D., Hung, Y., Wang, L., Waste treatment in the iron and steel manufacturing industry, Waste treatment in the metal manufacturing, forming, coating, and finishing industries, ۲۰۰۸.
- [۲] Shammas, N., Wang, L., Treatment and management of metal finishing industry wastes, Handbook of industrial and hazardous wastes treatment: CRC: ۳۴۳, ۲۰۰۹.
- [۳] Dash, R., Gaur, A., Balomajumder, C., Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment, Journal of Hazardous Materials, ۲۰۰۹, ۱۶۳(۱): ۱-۱۱.
- [۴] Kaewkannetra, P., Imai, T., Garcia-Garcia, F., Chiu, T., Cyanide removal from cassava mill wastewater using Azotobacter vinelandii TISTR ۱۰۹۴ with mixed microorganisms in activated sludge treatment system. Journal of Hazardous Materials, ۲۰۰۹, ۱۷۲(۱): ۲۲۴-۸.
- [۵] جعفری، ا. ج.، گل‌باز، س.، حذف همزمان سیانید و کروم از محلول‌های آبی با استفاده از فرآیندهای انعقاد و لخته سازی " مجله سلامت، دوره چهارم، شماره چهارم، زمستان ۱۳۹۲، صفحه ۳۱۲ تا ۳۲۰.
- [۶] Randol International Ltd., Water management and treatment for mining and metallurgical operations, Golden, Colorado, ۱۹۸۵, pp. ۲۲۹۴-۲۷۰۰.
- [۷] Flynn, C.M., McGill, S.L., Cyanide chemistry-precious metals processing and waste treatment, US Bureau of mines, NTIS, Publication PB۹۶-۱۱۷۸, ۱۹۹۵.
- [۸] Huiatt, J.L., Kerrigan, J.E., Olson, F.A., Potter, G.L., Cyanide from mineral processing, Proc. Workshop, U.S. Bureau of Mines and Utah Mining and Mineral Resources Research Institute, Salt Lake City, Utah, February ۲-۳, ۱۹۸۲.
- [۹] Scott, J.S., An overview of cyanide treatment methods for gold mill effluents, Presented at Symposium on Cyanide and the Environment, Tucson, Arizona, December ۱-۴, ۱۹۸۴.
- [۱۰] Sharpe, A.G., The Chemistry of Cyanocomplex of the transition metal, ۱st Edn, Academic press, New York, ۲۰۰۲.
- [۱۱] Ritcey, G.M., Tailings management in gold plants, Hydrometallurgy, ۲۰۰۵, ۷۸(۱-۲): ۳-۲۰.
- [۱۲] تیموری، پ.، بررسی روش‌های حذف سیانور از پساب کارخانه طلای موته، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، سال ۱۳۸۳.
- [۱۳] خدادادی، ا.، عبداللهی، م.، تیموری پ و سمیعی ع.، حذف سیانید از آب سد باطله کارخانه فرآوری طلای موته با استفاده از محلول‌های هیپوکلریت کلسیم و هیپوکلریت سدیم، و نشریه دانشکده فنی، جلد ۴۰، شماره ۲، تیرماه ۱۳۸۵، صفحه ۲۲۷-۲۳۵.

- [۱۴] Schmidt, J.W., Simovic, L., Shannon, E., Natural Degradation of Cyanides in Gold Milling Effluents, Presented at the Seminar on Cyanide and the Gold Mining Industry, Ottawa, Environment Canada, January ۲۲-۲۳, ۱۹۸۱.
- [۱۵] Rowly, W.J., Otto, F.D., Ozonation of cyanide with emphasis on gold mill waste waters, Can. J. Chem. Eng, ۱۹۸۰, ۵۸ (۵): ۶۴۶-۶۵۳.
- [۱۶] Devuyt, E.A., Ettl, V.A., Borbely, G.J., A new process for the treatment of wastewaters containing cyanide and related species, Trans. Soc. Min. Eng. AIME, ۱۹۸۲a, ۲۷: ۱۸۱۸-۱۸۲۲.
- [۱۷] Barter, J., Lane, G., Mitchell, D., Kelson, R., Dunne, R., Trang, C., Dreisinger, D.B., Cyanide management by SART, In: Courtney Young, T.M.S. (Ed.), Cyanide: social, industrial and economic aspects, Minerals and Metals Society, Warrendale, ۲۰۰۱, pp. ۵۴۹-۵۶۲.
- [۱۸] Botz, M.M., Mudder, T.I., Cyanide recovery for silver leaching operations; application of CCD-AVR circuits, Proc. Randol Gold and Silver Forum, Randol Intl., Golden, Co., ۱۹۹۸, pp. ۲۹۵-۲۹۷.
- [۱۹] Fleming, C.A., Trang, C.V., Review of options for cyanide recovery at gold and silver mines, Proc. Randol Gold and Silver Forum, Randol Intl., Golden, Co., ۱۹۹۸, pp. ۳۱۳-۳۱۸.
- [۲۰] Kuyucak, N., Akcil, A., Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes, Minerals Engineering, ۲۰۱۳, ۵۰-۵۱: ۱۳-۲۹.
- [۲۱] Scott, J. S., An overview of cyanide treatment methods for gold mill effluents, In Proc., Conf., on Cyanide and The Environment, Tucson, Az. Dec, ۱۱-۱۴, ۲۰۰۲, PP.۳۰۰-۳۰۹.
- [۲۲] Herlacher, M.,F., Automated ore treatment of electroplating waste at tinker AFB; HWHM۸۸; Hazardous wastes and hazardous materials, proceedings of the National Conference Held, Lass Vegas, April ۱۹-۲۱, ۲۰۰۰, pp. ۱۰۰-۱۱۳.
- [۲۳] Nusara, Bussarin Kongseri and Roj Khun-Anake, Cyanide removal from laboratory waste water using sodium and calcium hypochlorite, ۲۰۰۰, pp. ۷۰-۷۸.
- [۲۴] Saarela, K., Kuokkanen, T., Alternative disposal methods for wastewater containing cyanide: analytical methods for new electrolysis technology developed for total treatment of wastewater containing gold or silver cyanide, In: Pongracz, E. (Ed.), Proceedings of the Waste Minimization and Resource Use Optimization Conference, University of Oulu, Oulu Finland, June ۱۰, ۲۰۰۴.
- [۲۵] Sabatini, L., Ferrini, C., Micheloni, M., Pianetti, A., Citterio, B., Parlani, C., Bruscolini, F., Isolation of a strain of Aspergillus fumigatus able to grow in minimal medium added with an industrial cyanide waste, World Journal of Microbiology and Biotechnology, ۲۰۱۲, ۲۸ (۱): ۱۶۵-۱۷۳.
- [۲۶] Akcil, A., Destruction of cyanide in gold mill effluents: biological versus chemical treatments, Biotechnology Advances, ۲۰۰۳, ۲۱: ۵۰۱-۵۱۱.

قابل توجه

مقاله‌های منتشر شده در این مجله زمینه حرفه‌ای - کاربردی داشته و روند گزینش مقاله‌ها، مشابه مجله‌های علمی - پژوهشی است و پس از طرح در هیئت تحریریه در صورت تایید، به حداقل سه داور متخصص ارسال شده و با توجه به نظر داوران و تایید نهایی آنان، در مجله به چاپ می‌رسد. علاقمندان می‌توانند مقاله‌های خود را از طریق وب سایت مجله ارسال کنند.