

بررسی کارایی فرایند تصفیه الکتروشیمیایی در حذف سیانید از فاضلاب صنعتی

زهرا خردپیشه^۱، حسین موحدیان عطاری^۲، مجید صالحی نجف آبادی^۳

نویسنده مسئول: بندرعباس، بلوار جمهوری اسلامی، جنب بیمارستان شهید محمدی، بوستان دهم، دانشکده بهداشت z.kheradpisheh@yahoo.com

پذیرش: ۹۰/۰۴/۲۰

دریافت: ۹۰/۰۱/۲۹

چکیده

زمینه و هدف: سیانید یک ترکیب بسیار سمی است که به طور معمول در فاضلاب صنایع متعددی از جمله آبکاری وجود دارد و ورود این ترکیبات به محیط زیست مخاطرات بهداشتی زیادی را به همراه دارد. هدف از انجام این تحقیق تعیین کارایی فرایند الکتروشیمیایی در حذف سیانور از فاضلاب صنعتی می باشد.

روش بررسی: این تحقیق به صورت تجربی در یک سیستم پایلوت انجام شد. در این تحقیق تاثیر PH ، ولتاژ و زمان عملیات بر روی راندمان حذف سیانید از فاضلاب صنعتی به روش الکتروشیمیایی با استفاده از الکترودهای استیل و مس به ترتیب به عنوان آند و کاتد مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: میانگین درصد حذف سیانور در نمونه هایی با غلظت ۹۱۵ میلی گرم در لیتر حدود ۸۸ درصد با انحراف معیار برابر ۲/۴۳ بود. شرایط بهینه جهت انجام این آزمایش، ولتاژ ۶ ولت، pH بابر ۱۳ و زمان عملیات ۹۰ دقیقه بدست آمد. تحت این شرایط حجم لجن تشکیل شده حدود ۲۰ درصد یک راکتور آزمایشگاهی یک لیتری بود.

نتیجه گیری: بررسی نتایج حاصل وجود رابطه آماری معنی داری بین غلظت سیانید ورودی و کارایی حذف را تایید می نماید $P < 0/05$ و نسبت اکسیداسیون سیانید و سیانات به مصرف یون هیدروکسیل در مطالعات *L.Szpyruowicz* به صورت ۱:۲ را تصدیق می کند، بنابراین بهینه PH با توجه به حذف سیانید و نیاز به محیط قلیایی حدود ۱۲/۵-۱۳/۵ مناسب می باشد.

واژگان کلیدی: سیانید، فاضلاب آبکاری، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، تصفیه فاضلاب

۱- کارشناسی ارشد بهداشت محیط، عضو هیئت علمی مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی در ارتقای سلامت خلیج فارس، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم

پزشکی هرمزگان

۲- دکترای بهداشت محیط، استاد دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان

۳- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، پارس جنوبی، پتروشیمی کاویان

مقدمه

آبکاری الکتریکی از جمله روش‌های پوشش دهی سطح و به معنای پوشش دادن یک شیء با لایه نازکی از فلز با استفاده از الکتریسیته می باشد. این روش معمولاً در یک وان محلول، حاوی فلزی که بروی قطعه رسوب داده می شود، انجام می گردد. این فلز در حالت محلول است و یون نام دارد و از نظر الکتریکی باردار و معمولاً بار مثبت دارد و قطعه ای که آبکاری می شود بار منفی دارد و یون‌های مثبت فلزی را جذب می کند (۱). در عملیات آبکاری ابتدا سطح فلز آماده شده (تمیز کاری، چربی گیری، و...) و سپس مراحل آبکاری، آبکشی، روپین سازی سطح و خشک کردن صورت می گیرد. تمام و یا قسمت اعظم موادی که در آبکاری به کار می رود. مانند محلول‌های اسیدی، فلزات سمی، حلال‌ها و سیانیدها می توانند در فاضلاب آبکاری موجود باشند. مواد فوق می توانند در حین آبکشی محصول وارد فاضلاب شوند و یا این که در پساب‌های ایجاد شده از وان‌های آبکاری موجود باشند (۲ و ۳). صنعت آبکاری الکتریکی به دلیل استفاده از محلول‌های شیمیایی حاوی سیانور و نوع آلاینده‌های که وارد آب‌ها می کنند از لحاظ زیست محیطی اهمیت ویژه ای دارند. وجود سیانید و فلزات سنگین در پساب این صنعت از این جمله اند. سیانیدها گروهی از ترکیبات آلی و معدنی هستند که دارای گروه عاملی CN^- و پیوند سه گانه کربن و نیتروژن می باشند (۴). با غلظت‌های زیاد سیانید علائم بیماری مثل: سرگیجه، سردرد، بیهوشی، تشنج، توقف تنفسی ظاهر می شود و در نتیجه باعث فلج مرکز تنفسی در مغز می شود (۵). میزان TLV برای HCN برابر ۵ میلی گرم در متر مکعب و میزان LD_{50} برابر یک میلی گرم در کیلو گرم وزن انسان می باشد. سازمان حفاظت محیط زیست ایران میزان سیانید موجود در فاضلاب را جهت تخلیه به محیط به صورت زیر بیان کرده است: جهت تخلیه به آب‌های سطحی ۰/۵ میلی گرم در لیتر، جهت تخلیه به چاه جاذب ۰/۱ میلی گرم در لیتر، جهت استفاده کشاورزی و آبیاری ۰/۱ میلی گرم در

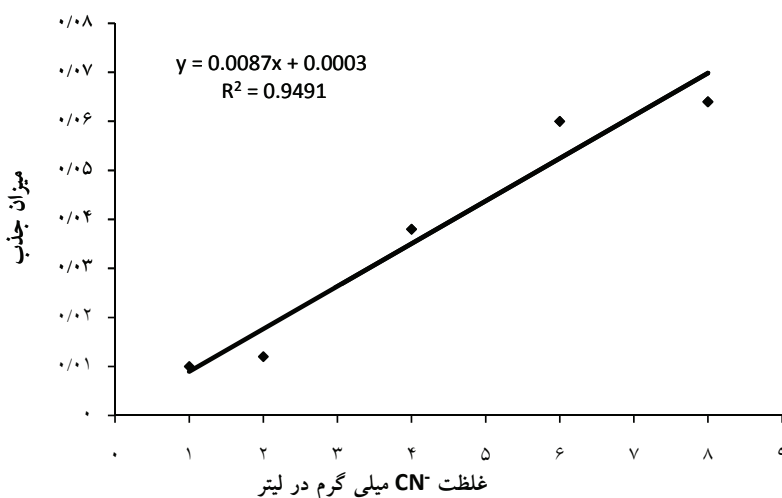
لیتر. (۶ و ۷). غلظت سیانید در آب و فاضلاب را می توان با روش‌های رقیق سازی، اکسیداسیون بیولوژیکی و شیمیایی و رسوب دهی - بازیافت کاهش داد که روش الکتروشیمیایی از جمله آنها است (۸). یک راکتور الکتروشیمیایی شامل یک آند و یک کاتد، یک الکترولیت هادی و یک منبع انرژی است. در کاتد الکترون‌ها در الکتروود به طرف گونه‌های واکنش دهنده حرکت می کنند در نتیجه یک کاهش در حالت اکسیداسیون ترکیب مورد نظر اتفاق می افتد. در آند الکترون از گونه‌های فعال به طرف الکتروود حرکت می کند. در نتیجه یک افزایش در حالت اکسیداسیون گونه‌های فعال رخ می دهد. این تغییرات حالت اکسیداسیون، خواص شیمیایی را تغییر می دهد و باعث تغییر واکنش دهنده‌ها می گردد. گونه‌های کاهش یافته یا اکسید شده می توانند روی الکتروودها ذخیره شوند و یا در سطح الکتروود جذب شوند و یا در مایع حل شده و یا به شکل گاز در آیند. اثر عمده این واکنش‌های شیمیایی روی محلول زاید، جایگزینی یون سیانید با یون کربنات و آمونیوم و یا آزاد شدن گاز دی اکسید کربن و نیتروژن می باشد این واکنش‌ها تابعی از: زمان عملیات، PH محیط، شدت جریان و نوع الکتروود مورد استفاده می باشند (۹ و ۱۰). مطالعات زیادی در مورد حذف سیانید با روش ذکر شده وجود دارد که البته به صورت پایلوت کار شده و یا نوع فاضلابی که مورد تصفیه قرار گرفته متفاوت بوده از جمله: F.Hine در سال ۱۹۸۶ با استفاده از آند PbO_2 و کاتد فولادی سیانور را اکسید کرد و حدود ۹۰٪ راندمان حذف به دست آورد (۱۱).

L.Szpyruovicz در سال ۱۹۹۸ فاضلاب حاوی سیانید مس را با الکتروود فولادی در $PH=10-13$ و زمان ماند صفر تا ۹۰ دقیقه و ولتاژ ۷-۱۰ تصفیه کرد (۱۰). L.Szpyruowicz و Hwany (۱۹۸۷) دریافتند که اکسیداسیون مستقیم سیانید حتی در PH بالای ۱۲ امکان پذیر است. (۱۲) Dhano. N. در سال ۱۹۹۶ و Canizares.Pablo و همکارانش در سال ۲۰۰۵ و OsathaPHan K و همکارانش در سال ۲۰۰۸ با استفاده از روش اکسیداسیون الکتروشیمیایی روی حذف سیانید کار کرده

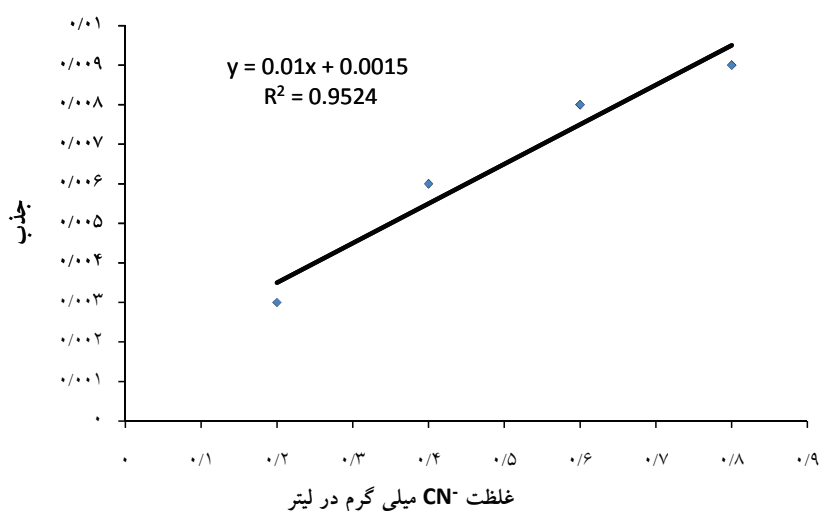
مواد و روش ها

نوع مطالعه به صورت تجربی و جامعه مورد مطالعه، فاضلاب کارگاه آبکاری الکتریکی می باشد. این آزمایش به مدت سه ماه انجام گرفت. نمونه ها بعد از جمع آوری از فاضلاب خروجی از کارگاه آبکاری و حمل توسط ظروف یک لیتری پلاستیکی تیره و در شرایط قلیایی به آزمایشگاه و حفاظت در یخچال مورد آزمایش قرار گرفتند و میانگین مقدار سیانور در دو مرحله جداسازی کل سیانور توسط روش (اسیدی کردن، تقطیر، جذب در سود) و خوانش توسط روش رنگ سنجی قبل و بعد از آزمایش توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مدل CARRY ۵۰ اندازه گیری شد. (۱۸ و ۱۹) از یک دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتویی به منظور اندازه گیری جذب نمونه ها و تعیین غلظت باقی مانده سیانید استفاده شد که نمونه های سیانیدی ابتدا در حضور معرف پیریدین - باربیتوریک اسید به یک کمپلکس رنگی تبدیل شده و نهایتاً جذب در طول موج ۵۷۸ نانومتر اندازه گیری گردید. برای تعیین غلظت سیانید در نمونه ها از روش منحنی استاندارد استفاده شد. به این منظور، ابتدا تغییرات جذب محلول های استاندارد در دامنه ۰ تا ۱ و ۱ تا ۱۰ میلی گرم بر لیتر سیانید، توسط روش پیریدین باربیتوریک اسید اندازه گیری و سپس منحنی کالیبراسیون رسم گردید (۱۸ و ۱۹).

و نتایج رضایت بخشی را به دست آوردند. (۱۵-۱۳). سیانید در بسیاری از صنایع بزرگ از قبیل فولاد سازی، شیمیایی، پتروشیمی، نظامی و غیره تولید و یا مصرف می گردد. تصفیه بیولوژیکی فاضلاب های صنعتی به دلیل تغییرات گسترده در میزان دبی و خصوصیات این فاضلاب ها در مقایسه با فاضلاب های خانگی مشکل تر است. صنعت آبکاری الکتریکی از جمله صنایعی است که دارای فاضلاب حاوی سیانور می باشد. با توجه به بحث سمی بودن ترکیبات سیانید و مخاطرات ورود آن از طریق پساب به محیط زیست و منابع آبی و با توجه به مطالعات ذکر شده، روش الکترو شیمیایی از جمله روش های موثر و کارا در حذف سیانید می باشد مزایای استفاده از تکنیک الکتروشیمیایی در تصفیه فاضلاب شامل سازگاری با محیط زیست، ساخت راکتورهای چند منظوره، بازدهی بالا، ایمن بودن، انتخاب گری، سازگاری با مکانیزه شدن، سادگی طراحی و ساخت و ساخت ارزان تر نسبت به راکتورهای بیولوژیکی متداول است (۱۶ و ۱۷). بنابراین نتایج حاصل از این تحقیق می تواند مورد استفاده صنعت گران در این حرفه و وزارت صنایع و سایر علاقه مندان به محیط زیست قرار گیرد و هدف از انجام این تحقیق تعیین کارایی فرایند الکتروشیمیایی در حذف سیانور از فاضلاب صنعتی می باشد.



شکل ۱: کالیبراسیون دستگاه اسپکتروفتومتر با غلظت ۰-۱ میلی گرم در لیتر سیانید



شکل ۲: کالیبراسیون دستگاه اسپکتروفتومتر با غلظت ۱۰-۱ میلی گرم در لیتر سیانید

ضمناً جهت اطمینان کیفی آزمایش‌ها، صحت و دقت آنها بررسی شد. صحت آن با استفاده از غلظت معینی از نمونه استاندارد ارزیابی گردید و برای بررسی دقت یعنی تکرار پذیری دو نمونه مورد آزمایش قرار گرفت و در صورتی که مقادیر به هم نزدیک بود نتیجه ثبت می شد. بعد از انجام آزمایش‌ها و جمع آوری نتایج با استفاده از نرم افزار SPSS از طریق انجام آنالیز آماری دو طرفه نتایج مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت، نمودارهای مربوطه با استفاده از نرم افزار Excel رسم گردید.

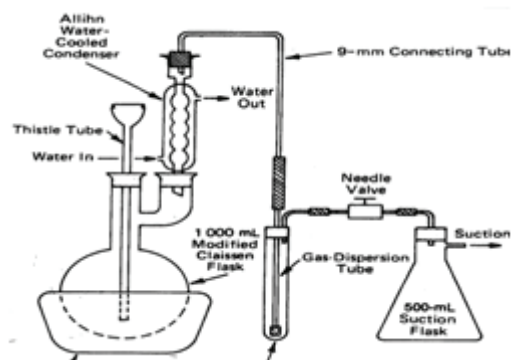
یافته ها

در شکل ۵ تغییرات غلظت سیانور بر حسب mg/L در راکتور الکتروشیمیایی بر حسب زمان در مقادیر مختلف PH نشان داده شده است. نتایج به دست آمده گویای این مطلب است که با افزایش

میانگین درصد حذف سیانید از فاضلاب صنعتی در نمونه‌های فاضلاب حاوی سیانید در این آزمایش توسط یک راکتور الکتروشیمیایی غیر پیوسته با ابعاد تقریبی (۱۲/۵ cm × ۹ cm × ۱۳)، تاثیر PH بهینه ۱۳، ولتاژ ۶ ولت، زمان عملیات ۹۰ دقیقه به دست آمده از مطالعه مراجع مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش ابتدا مقادیر PH، درجه حرارت، سیانور بر حسب میلی گرم در لیتر در نمونه‌ها اندازه گیری شد و سپس PH نمونه‌ها به وسیله سود تا ۱۳ بالا برده شد و داخل راکتور ریخته شد. از الکترودها استیل و مس به ترتیب به عنوان آند و کاتد استفاده گردید و به صورت اتصال یک قطبی در راکتور بسته شد و به مبدل انرژی وصل گردید. ولتاژ بروی ۶ تنظیم و شدت آمپر و درجه حرارت در طی ۹۰ دقیقه ثبت شد.



شکل ۴: راکتور الکتروشیمیایی در حال حذف سیانید از پساب آبکاری



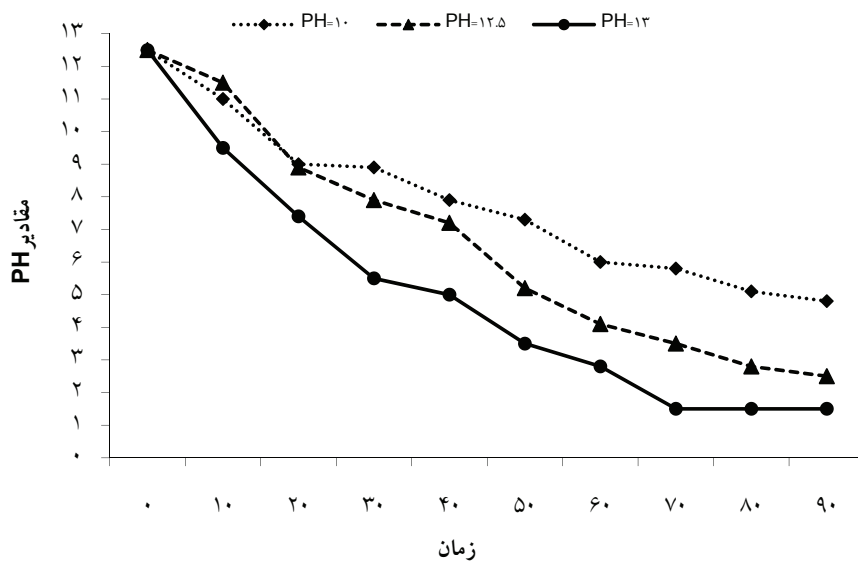
شکل ۳: دستگاه تقطیر جهت جداسازی سیانیدکل

درصد حذف سیانور نمونه ها توسط این روش در شرایط بهینه ۸۷ درصد با انحراف معیار $2/43 \text{ mg/L}$ به دست آمد.

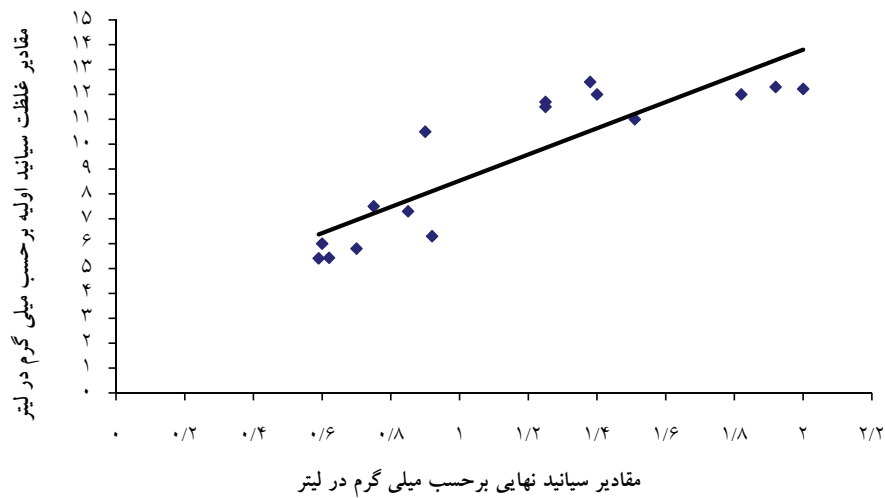
بحث

بررسی نتایج حاصل وجود رابطه آماری معنی دار بین غلظت سیانید ورودی و کارایی حذف را تایید می نماید ($P < 0/05$) براساس اهداف اختصاصی پروژه ۱۶ نمونه با غلظت های متفاوت در طی زمان ۹۰ دقیقه، $\text{pH}=13$ ، ولتاژ ۹ ولت مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج به دست آمده در شکل های ۳-۴ ارایه گردیده است. همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است. در دقایق اولیه آزمایش فاضلاب شروع به سه فاز شدن کرد، یک لایه زرد رنگ متمایل به آبی در سطح به میزان $1/3$ حجم راکتور بعد از پایان ۹۰ دقیقه تشکیل می شد و یک لایه آبی رنگ حاوی رسوب فلزات سنگین داخل فاضلاب در کف راکتور شکل می گرفت و فاضلاب شفاف در وسط راکتور تشکیل می شد که احتمالاً مربوط به متصاعد شدن گاز CO_2 و N_2 بود. در طی آزمایشات و زمان عملیات میزان pH درجه حرارت کنترل شد و درجه حرارت تقریباً در طی واکنش ثابت بود اما میزان pH در طی واکنش کاهش پیدا می کرد.

زمان غلظت سیانید در راکتور الکتروشیمیایی کمتر می شود تا این که در زمان ۹۰-۸۰ دقیقه تقریباً نمودار به صورت خط راست در می آید. pH مناسب ۱۳ به دست آمد. شکل ۶ تغییرات غلظت سیانور در ورودی و خروجی از راکتور الکتروشیمیایی در $\text{pH}=13$ ، ولتاژ ۶ ولت، و زمان ماند ۹۰ دقیقه در نمونه های مختلف بر حسب mg/L را نشان می دهد و وجود رابطه آماری معنی دار بین غلظت سیانید ورودی و کارایی حذف را تایید می نماید. ($P < 0/05$) در دقایق اولیه آزمایش فاضلاب شروع به سه فاز شدن کرد، یک لایه زرد رنگ متمایل به آبی در سطح به میزان یک سوم حجم راکتور بعد از پایان ۹۰ دقیقه تشکیل می شد، و یک لایه آبی رنگ حاوی رسوب فلزات سنگین داخل فاضلاب در کف راکتور شکل می گرفت و فاضلاب شفاف در وسط راکتور تشکیل می شد که مربوط به متصاعد شدن گاز CO_2 و N_2 بود. در طی آزمایشات و زمان عملیات، میزان pH ، درجه حرارت کنترل شد و درجه حرارت تقریباً در طی واکنش ثابت بود اما میزان pH در طی واکنش کاهش پیدا می کرد. نتایج حاصل موردآزمون آنالیز واریانس یک طرفه قرار گرفت و میانگین



شکل ۵: تغییرات غلظت سیانور بر حسب (mg/L) در راکتور الکتروشیمیایی بر حسب زمان در مقادیر مختلف pH



شکل ۶: تغییرات غلظت سیانور بر حسب mg/L بر حسب زمان درمقادیر مختلف pH

مطالعات گذشته (F.Hine و L.Szpyruowicz و Hwany و Dhano. N و OsathaPHan K و Canizares.Pablo) در مورد فرایند الکتروشیمیایی جهت فاضلاب آبکاری استفاده کرد و تغییرات زیادی مشاهده نشد.

تشکر و قدرانی

با تشکر فراوان از مسئول کارگاه آبکاری الکتریکی و سایر دوستانی که همکاری زیادی در انجام این تحقیق داشته اند.

که این می تواند به دلیل مصرف یون هیدروکسیل باشد. در قیاس سه $\text{pH} = 10, 12/13, 5$ ، کمترین غلظت سیانور مربوط به $\text{pH} = 13$ می باشد که هر چه یون هیدروکسیل بیشتر باشد، کاهش سیانید بیشتر صورت می گیرد که این موضوع نسبت اکسیداسیون سیانید و سیانات به مصرف یون هیدروکسیل در مطالعات L.Szpyruowicz به صورت ۱:۲ را تصدیق می کند، البته افزودن pH تا یک اندازه ای با افزایش سود به صورت صعودی افزایش پیدا می کند ولی از حدود $\text{pH} = 13$ به بالا مقدار مصرف سود جهت بالا بردن pH به طور چشمگیری افزایش پیدا می کند بنابراین pH با توجه به حذف سیانید و نیاز به محیط قلیایی حدود $12/5 - 13/5$ در نظر گرفته می شود.

نتیجه گیری

نتایج به دست آمده و ارایه شده در شکل ۵ گویای این مطلب است که رابطه معنی داری بین زمان و کاهش غلظت سیانید در راکتور الکتروشیمیایی وجود دارد. ($P < 0/05$) و با افزایش زمان غلظت سیانید در راکتور الکتروشیمیایی کمتر می شود تا این که در زمان ۹۰-۸۰ دقیقه تقریباً نمودار به صورت خط راست در می آید که این نتایج نشان می دهد می توان از شرایط بهینه به دست آمده بروی فاضلاب سنتزی توسط

منابع

1. Saarela K, Kuokkanen T. Alternative disposal methods for wastewater containing cyanide Analytical studies on new electrolysis technology developed for to treatment of waste water containing gold or silver cyanide. Finland: University of Oulu; 2004 [cited 2010 Oct 9]. Available from: <http://www.irazoo.com/PopularSites/Cyanide-Disposal.aspx>
2. Pesticide and Environmental Toxicology Section Office of Environmental Health Hazard Assessment California Environmental Protection Agency. Public health goal for cyanide in drinking water. California: United State Environment Protection Agency; 1997.
3. Faghihian H. Removal of cyanide from liquid wastes by modified Clinoptilolite. *International Journal of Environment and Pollution*. 2004;22(6):732-39.
4. Ghorbannejad G. Electroplating. *Journal of Electroplating Industry*. 2003;30:7-8 (in Persian).
5. Besharat A. *Metal Electroplating Engineering*. 2nd ed. Tehran: Tarrah Publication; (in Persian).
6. Naeimi A. Electroplating. *Journal of Electroplating Industry*. 2003;29:7-8 (in Persian).
7. Marsden J, House I. *The Chemistry of Gold Extraction*. 2nd ed. New York: Society for Mining Metallurgy & Exploration; 2005.
8. Arikado T, Iwakura C, Yoneyama H, Tamura H. Anodic oxidation of potassium cyanide on the graphite electrode. *Electrochimica Acta*. 1976;21(11):1021-27.
9. Hine F, Yasuda M, Iida, T, Ogata Y. On the oxidation of cyanide solution with lead dioxide coated anode. *Electrochimica Acta*. 1986;31(11):1389-95.
10. Szpyrkowicz L, Zilio-Grandi F, Kaul SN, Rigoni-Stern S. Electrochemical treatment of copper cyanide waste water using stainless steel electrodes. *Water Science and Technology*. 1998;38(6):261-8.
11. Szpyrkowicz L, Kaul SN, Molga E, DeFaveri M. Comparison of the performance of a reactor equipped with a Ti/Pt and SS anode for simultaneous cyanide removal and copper recovery. *Electrochimica Acta*. 2000;46:381-87.
12. Dhano N. Electrochemical oxidation of cyanide in the hydrocyclone cell. *Waste management*. 1996;16(4):257-61.
13. Canizares P, Díaz M, Domínguez JA, Lobato J, Rodrigo MA. Electrochemical treatment of diluted cyanide aqueous wastes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2005;80(5):565-73.
14. Osathaphan K, Chucherdwatanasak B, Rachdawong P, Sharma VK. Effect of ethylenediaminetetraacetate on the oxidation of cyanide in an electrochemical process. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 2008;43(3):295-9.
15. Adams MD. The removal of cyanide from aqueous solution by the use of ferrous Sulphate. *Journal of the south African Institute of Mining and Metallurgy*. 1992;92(1):17-25 .

Survey of Efficiency of Electrochemical Treatment in Cyanid Removal from Industrial Wastewaters

***Kheradpisheh Z.¹, Movahedian Atar H.², Salehii M.³**

¹Department of Environmental Health, Persian Gulf Research Center for Health Promotion, School of Health, Hormozgan University of Medical Sciences, Hormozgan, Iran

²Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

³Sout Pars Gas Complex Company, Kavian Petrochemical Corporation, Bushehr, Iran

Received; 18 April 2011 Accepted; 11 July 2011

ABSTRACT

Background and Objectives: Cyanide is a highly toxic compound which is Normally found in numerous industries, such as electroplating wastewater. Release of this compounds in to the Enviroment has a lot health hazards. The Purpose of this study is to Determine the efficiency of electrochemical oxidation method for Cyanide removal from industrial wastewaters

Materials and Methods: This study conducted in a pilot system experimentally .In this study the effect of pH, voltage and operation time on total cyanide removal from industrial wastewaters by Electrochemical Oxidation was investigated by applying a Stainless Steel as a Anode and copper as a cathode .

Results: The average percentage removal of cyanide was about 88 with SD=2.43. The optimal condition obtained at voltage of 9V and pH=13 and The operation time of 90 minutes. The volume of sludge which formed in this condition was about 20 percent of a one liter pilot reactor.

Conclusion: the results statistically confirmed the significant relationship between input and cyanide concentration removal efficiency ($p < 0.05$), and confirmed The this confirmed The relation between cyanide & cyanat oxidation and hydroxyl ions consumption 1:2. (L.Szpyruowicz). therefore the best pH is 12.5-13.5 by Considering the need of alkaline environment to remove cyanide.

Keywords: cyanides, electroplating wastewater ,electrochemical oxidation , wastewater treatment

*Corresponding Author: z.kheradpisheh@yahoo.com

Tel: +98 9126185023, Fax: