

## بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون فنتون در حذف سیانید از محیط‌های آبی

سمیه گل‌باز<sup>۱</sup>، احمد جنیدی جعفری<sup>۲</sup>، روشنگ رضایی کلانتری<sup>۳</sup>

نویسنده مسئول: تهران، پل گیشا، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده پزشکی، گروه بهداشت محیط [a.jonidi@modares.ac.ir](mailto:a.jonidi@modares.ac.ir)

پذیرش: ۹۰/۰۷/۲۴

دریافت: ۹۰/۰۴/۲۷

### چکیده

**زمینه و هدف:** سیانید، آلاینده‌ای سمی است که در پساب صنایع مختلف مانند آهن و استیل، استخراج ذغال سنگ، ساخت فلزات غیر آهنی و آبکاری فلزات وجود دارد. با توجه به سمیت بالای این آلاینده، وجود آن در منابع آبی و پساب‌ها، خطر جدی برای سلامتی و حیات موجودات زنده به شمار می‌آید. جهت حفظ سلامتی افراد، کنترل غلظت این آلاینده در حد استاندارد ضروریست. هدف اصلی این مطالعه، بررسی کارایی فرایند فنتون در حذف سیانید از محیط‌های آبی بود.

**روش بررسی:** این تحقیق یک مطالعه تجربی است که در مقیاس آزمایشگاهی و در سیستم بسته انجام شد. در طی انجام فرایند اکسیداسیون فنتون، اثر pH، نسبت مولی  $Fe^{2+}/H_2O_2$ ، زمان تماس و تاثیر غلظت اولیه سیانید بر راندمان حذف این آلاینده از محیط‌های آبی، مورد مطالعه قرار گرفت. در تحلیل داده‌ها از نرم افزار Excel استفاده شد.

**یافته‌ها:** سیانید با غلظت اولیه  $0/4 \text{ mmol/L}$  در شرایط بهینه  $pH=4$ ، نسبت مولی  $Fe^{2+}/H_2O_2 = 0/046$  ( $Fe^{2+} = 0/27 \text{ mmol/L}$ )، بعد از مدت زمان ۱ h، به علت عامل اکسیدکننده رادیکال‌های هیدروکسیل، حدود ۹۲٪ حذف شد و با افزایش زمان واکنش، تغییر محسوسی در راندمان حذف مشاهده نشد. راندمان فرایند فنتون با افزایش غلظت اولیه سیانید از  $0/4 \text{ mmol/L}$  به  $0/6 \text{ mmol/L}$  از ۹۲ به ۶۰٪ کاهش یافت.

**نتیجه‌گیری:** نتایج این مطالعه نشان داد، روش اکسیداسیون فنتون می‌تواند به عنوان گزینه‌ای مناسب به هنگام طراحی و انتخاب روش حذف سیانید جهت دستیابی به استانداردهای زیست محیطی مد نظر قرار گیرد.

**واژگان کلیدی:** اکسیداسیون پیشرفته، پراکسید هیدروژن، فنتون، تصفیه فاضلاب، سیانید

۱- کارشناس ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات درمانی البرز تهران

۲- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- دکترای عمران محیط زیست، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

## مقدمه

کمبود منابع آب و رشد بی وقفه جمعیت از یک طرف و آلودگی آب های سطحی و زیرزمینی توسط تخلیه فاضلاب های سمی از طرف دیگر، ضرورت توجه به تصفیه فاضلاب و بررسی امکان استفاده مجدد از آن را می رساند. در گذشته، انجام عملیات مقدماتی بر روی پساب جهت رفع مشکلات موجود کافی به نظر می رسید، اما پیشرفت سریع صنایع و تنظیم قوانینی سخت از سوی مجامع داخلی و بین المللی، صاحبان صنایع را مجبور به حل مشکلات فاضلاب خود نموده است. یکی از مهم ترین آلاینده های سمی موجود در فاضلاب صنعتی، سیانید است که در فاضلاب صنایعی مانند آبکاری، آبکاری الکتریکی، پردازش فلز، قطعات خودرو، فولاد، عکاسی، داروسازی، زغال سنگ، پلاستیک، تولید برخی مواد شیمیایی مانند آفت کش ها، استخراج طلا و نقره و بسیاری از فرایندهای معدن کاری مانند لیچینگ وجود دارد (۳-۱). با توجه به سمیت بالای سیانید، وجود آن در منابع آبی و پساب ها، خطر جدی برای سلامتی و حیات گیاهان، جانوران و انسان به شمار می آید (۵۴). چنانچه تماس های کوتاه مدت با سیانید، عوارضی مانند تنفس های سریع، رعشه، اثرات عصبی و تماس های طولانی مدت عوارضی مانند کمبود وزن، اثر بر تیروئید (تورم تیروئید)، آسیب های عصبی و مرگ را برای انسان در پی خواهد داشت (۵۱). از اثرات دیگر سیانید می توان به حذف عناصر کمیاب از محیط زیست اشاره نمود (۵). از این رو استانداردهایی جهت تخلیه پساب های این صنایع به محیط ضروریست که براساس استانداردها و راهنماهای WHO، USEPA، بانک جهانی، سازمان های اروپا و ایران غلظتی در محدوده ۰/۵-۰/۰۵ ppm است (۱-۳ و ۶).

با توجه به اثرات نامطلوب این آلاینده، روش های مختلفی جهت حذف آن به کار می رود که عبارتند از: استفاده از ازتوباکترها و میکروارگانیسم های ترکیبی در سیستم لجن فعال، رقیق سازی، استفاده از غشاء، الکترووینینگ (electro winning) و هیدرولیز/تقطیر، جذب توسط کربن های فعال شده، رزین ها و غشاهای گازی، اسیدی کردن/تبخیر و افزایش فلز، فلوتاسیون و استخراج حلال، کلریناسیون قلیایی، دی اکسید گوگرد، اکسیداسیون توسط آهن شش ظرفیتی (فرات)، استفاده از ازن، فوتوکاتالیست و پراکسید هیدروژن (۲-۹ و ۵). کاربرد برخی

از فرایندهای مذکور جهت حذف سیانید از فاضلاب های صنعتی دارای معایبی هستند. به طور مثال روش اکسیداسیون بیولوژیکی فرایندی انرژی بر و طولانی مدت است که جهت حذف غلظت های بالای سیانید کاربرد ندارد و در مقابل تغییرات ناگهانی غلظت سیانید و نوترینت ها نیز حساس است (۷۱). هم چنین از معایب روش کلریناسیون قلیایی می توان به افزایش آنیون ها و کاتیون های آب، تشکیل ترکیبات کلردار و افزایش هیپوکلریت (ترکیبی سمی)، هزینه های نسبتا بالا و نیاز به کنترل بالای فرایند اشاره نمود (۱، ۳ و ۶). بنابراین، کاربرد برخی فرایندهای حذف این ترکیبات از فاضلاب های صنعتی به دلیل هزینه بالای تصفیه، نیاز به تصفیه اضافی، تشکیل فرآورده های جانبی خطرناک و کارایی پایین، دفع لجن و قابلیت کاربرد برای غلظت های محدودی از آلاینده با محدودیت هایی مواجه اند (۱، ۳ و ۷). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) مانند اکسیداسیون فتوکاتالیست، ازن زنی، اولتراسوند، اکسیداسیون فنتون، اکسیداسیون فتوفنتون، برای تصفیه مواد خطرناک از فاضلاب از سال ۱۹۹۰ به کار گرفته شده اند (۱۰) و در سال های اخیر، به عنوان مرسوم ترین روش های تصفیه فاضلاب های حاوی مواد غیر قابل تجزیه بیولوژیک یا مواد سمی بوده اند. در این میان عامل فنتون ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) به دلیل مزیت هایی از جمله کاربرد ساده، کوتاه بودن زمان واکنش، قدرت بالای اکسیداسیون، ارزان بودن ترکیبات آن ( آهن و پراکسید هیدروژن)، کاهش مصرف انرژی به دلیل خاصیت کاتالیزوری آهن و سادگی کنترل و راهبری آن و به علت توجهات اقتصادی، یکی از موثرترین فرایندها برای حذف آلاینده های آلی از محلول های آبی به شمار می رود (۱۱). عامل فنتون ترکیبی از نمک های آهن دو ظرفیتی و پراکسید هیدروژن است که در pH اسیدی به کار گرفته می شود. اساس فرایند فنتون تجزیه  $H_2O_2$  در محیط اسیدی توسط یون آهن دو ظرفیتی (به عنوان کاتالیست) و تولید رادیکال های هیدروکسیل است (۱۲). یکی از مزیت های عمده فرایند فنتون این است که فرایند مذکور ترکیبی از اکسیداسیون و انعقاد است که منجر به تولید لجن کمتری نسبت به فرایندهای انعقاد و لخته سازی می شود (۱۰). تحقیقات مختلفی در زمینه بررسی کارایی فرایند

نظر سولفات آهن (II) هفت آبه و پراکسید هیدروژن با نسبت مولی  $Fe^{2+}/H_2O_2 = 0.27/0.46$  به محلول اضافه شده و راکتور بر روی همزن مغناطیسی با سرعت  $100\text{ rpm}$  قرار داده شد. pH نمونه پس از اتمام زمان واکنش، با هیدروکسید سدیم به  $11/4 - 11/8$  رسانده و سپس نمونه‌ها جهت سنجش سیانید آماده شدند. به همین ترتیب در فازهای بعدی با استفاده از روش یک پارامتر در زمان (one factor at a time)، تاثیر  $Fe^{2+}$  در غلظت‌های  $H_2O_2$   $0.18/0.63\text{ mmol}$  در غلظت‌های  $10/3 - 1/5$ ، زمان تماس ( $90\text{ min} - 30$ )، تاثیر غلظت اولیه سیانید ( $0.6 - 0.4\text{ mmol}$ )، بر راندمان حذف سیانید بررسی شد. برای سنجش غلظت سیانید باقی مانده، از روش رنگ‌سنجی توسط اسپکتروفتومتر vis-uv مدل (CECIL-model 7100) در طول موج  $578\text{ nm}$  استفاده شد (۱۸). مقادیر جذب به دست آمده، در منحنی کالیبراسیون سیانید قرار داده شد و غلظت سیانید هر نمونه محاسبه گردید. کلیه آزمایشات سنجش سیانید مطابق روش آزمایش CN - E 4500 کتاب استاندارد متد آزمایشات آب و فاضلاب انجام شد (۱۸). لازم به ذکر است که حجم نمونه‌ها برابر با ۴۵ بود و جهت کاهش خطا و بالا رفتن دقت، آزمایشات حداقل ۲ بار تکرار شد و در نهایت از داده‌ها میانگین گرفته شد. جهت تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار Excel استفاده شد.

### یافته‌ها

#### ۱. تاثیر pH به تنهایی بر راندمان حذف سیانید و تاثیر آن

##### در فرایند اکسیداسیون فنتون

آزمایشات تاثیر pH به تنهایی بر حذف سیانید نشان داد که بیشترین و کمترین میزان حذف سیانید به ترتیب در  $pH = 3$  و  $pH = 11$  کمتر از ۱۰٪ بود (شکل ۱). از طرفی معادل  $42\%$  و  $11\%$  کمتر از ۱۰٪ بود (شکل ۱). از طرفی نتایج آزمایشات اولیه برای تعیین pH مناسب جهت فرایند اکسیداسیون فنتون در شکل ۲ نشان داد که بالاترین راندمان حذف سیانید در  $pH = 4$  معادل  $93\%$  بود و در pH های بالا راندمان حذف کاهش یافت. چنانچه در pH های بالاتر از ۱۱ راندمان حذف سیانید بسیار کم شد. با توجه به این که مشخص گردید بالاترین راندمان حذف سیانید در  $pH = 4$  است، از این

فنتون در تصفیه پساب‌های حاوی ترکیبات آلی و سمی انجام گرفته است (۱۳-۱۵ و ۱۱) که نتایج حاصل از آن مطالعات نشان دادند، فرایند اکسیداسیون فنتون علاوه بر حذف مواد آلی (۱۴)، در حذف برخی عناصر سمی (۱۱، ۱۳ و ۱۵) و در برخی موارد به عنوان پیش تصفیه قبل از فرایند بیولوژیک (۱۶) موثر هستند. بنابراین فرایند فنتون به عنوان گزینه‌ای جهت تصفیه فاضلاب‌های سمی به شمار می‌رود. هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون فنتون بر حذف سیانید و تعیین اثر پارامترهای مختلف (pH، نسبت مولی  $Fe^{2+}/H_2O_2$ ، زمان تماس، تاثیر غلظت اولیه سیانید) بر آنست.

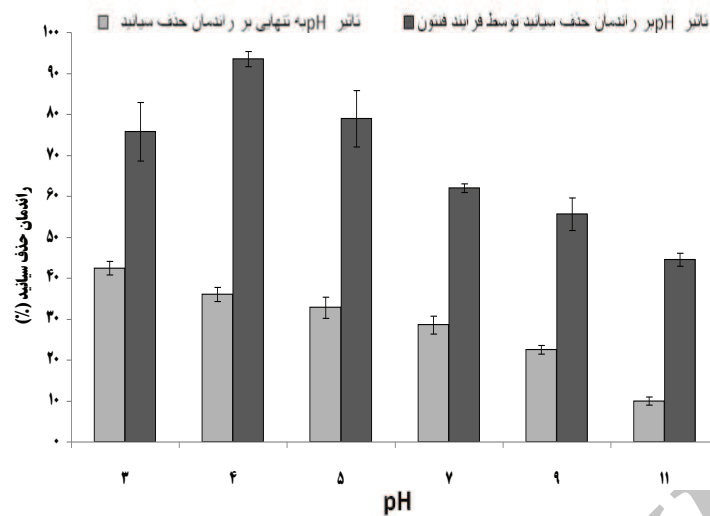
### مواد و روش‌ها

#### مواد

الف. مواد شیمیایی سیانید پتاسیم، پراکسید هیدروژن (۳۰٪)، سولفات آهن ۷ آبه، اسید سولفوریک (۹۸٪) و سود، پیریدین، باربی تیوریک اسید، بافر استات با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت Merck آلمان تهیه شدند.

#### روش کار

این تحقیق یک مطالعه تجربی کاربردی است که به منظور حذف سیانید با استفاده از فرایند فنتون طراحی و در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت سیستم بسته انجام شد. در طی انجام فرایند اکسیداسیون فنتون اثر pH، نسبت مولی  $Fe^{2+}/H_2O_2$ ، زمان تماس، تاثیر غلظت اولیه سیانید، بر راندمان حذف این آلاینده از محیط آبی مورد مطالعه قرار گرفت. سیانید در فاضلاب صنایع مختلف به میزان‌های مختلف (بسته به نوع صنعت) وجود دارد (۱). چنانچه در پساب کارخانجات تولید کک به میزان  $4 - 15\text{ mg/L}$  وجود دارد (۱۷). بنابراین در مطالعه حاضر از غلظت اولیه  $10\text{ mg/L}$  ( $0.4\text{ mmol/L}$ ) استفاده شد. جهت انجام آزمایشات از بشرهای  $1/5\text{ L}$  شیشه‌ای پوشانده شده توسط فویل آلومینیوم استفاده گردید. بدین صورت که حجم  $1\text{ L}$  از فاضلاب سنتتیک حاوی یون سیانید با غلظت  $0.4\text{ mmol}$  از ترکیب سیانید پتاسیم و هیدروکسید سدیم تهیه شد. سپس جهت تعیین pH بهینه، pH محلول به ترتیب توسط اسیدسولفوریک و هیدروکسید سدیم  $1\text{N}$  و  $0.5$  در محدوده بین ۱۱-۳ تنظیم شد. سپس مقادیر مورد



شکل ۱: تأثیر pH به تنهایی بر راندمان حذف سیانید و تأثیر آن در فرایند اکسیداسیون فنتون (%).  
(غلظت اولیه سیانید برابر با  $0.4 \text{ mmol/L}$ ، زمان واکنش  $60 \text{ min}$  و نسبت مولی  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0.046$  و  $\text{Fe}^{2+} = 0.27 \text{ mmol/L}$ )

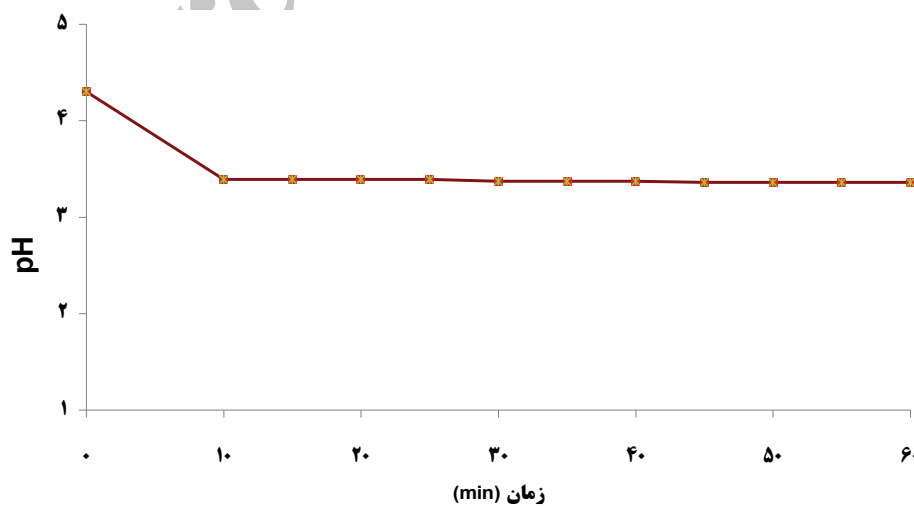
در تمام مراحل استفاده گردید. pH از طرفی تغییرات pH فرایند فنتون در طی زمان‌های مختلف نشان داد که pH در طی  $10 \text{ min}$  اول انجام واکنش فنتون به اندازه یک واحد کاهش می‌یابد.

۲. تأثیر غلظت  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{H}_2\text{O}_2$  بر راندمان حذف سیانید توسط فرایند فنتون

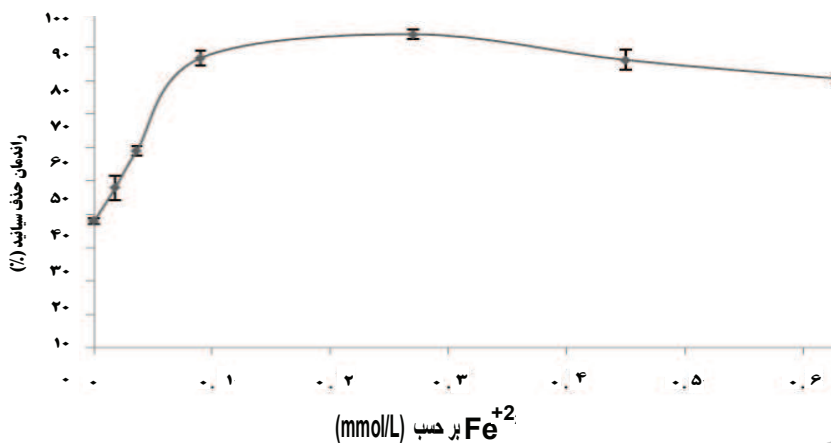
تأثیرات غلظت  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{H}_2\text{O}_2$  بر راندمان حذف سیانید توسط فرایند فنتون در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. همان طور که شکل ۳ نشان می‌دهد، افزایش غلظت یون فرو از  $0.18 \text{ mmol/L}$  به  $0.27 \text{ mmol/L}$  (در غلظت ثابت  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1/5 \text{ mmol/L}$ ) موجب افزایش کارایی حذف سیانید می‌گردد. به طوری که حذف سیانید از  $60\%$  در  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1/5 \text{ mmol/L}$  (نسبت مولی  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.18$ ) به  $90\%$  در  $\text{Fe}^{2+} = 0.27 \text{ mmol/L}$  (نسبت مولی  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0.046$ ) افزایش می‌دهد. به طوری که حذف سیانید از  $48\%$  در  $\text{Fe}^{2+} = 0.18 \text{ mmol/L}$  (نسبت مولی  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0.03$ ) به  $75\%$  در  $\text{Fe}^{2+} = 0.27 \text{ mmol/L}$  (نسبت مولی  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0.046$ ) می‌رسد و با افزایش یون آهن از این مقدار، کارایی حذف سیانید کمی کاهش می‌یابد. شکل ۴ نیز نشان می‌دهد که در غلظت ثابت  $\text{Fe}^{2+} = 0.27 \text{ mmol/L}$  و  $\text{pH} = 4$ ، افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از  $1/5 \text{ mmol/L}$  به  $5/9 \text{ mmol/L}$  موجب افزایش کارایی حذف سیانید می‌گردد. به طوری که حذف سیانید از  $60\%$  در  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1/5 \text{ mmol/L}$  (نسبت مولی  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.18$ ) به  $92\%$  در  $\text{H}_2\text{O}_2 = 5/9 \text{ mmol/L}$  (نسبت مولی  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.46$ ) می‌گردد.

۳. تأثیر غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  بر راندمان حذف سیانید توسط فرایند فنتون

تأثیرات غلظت  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{H}_2\text{O}_2$  بر راندمان حذف سیانید توسط فرایند فنتون در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. همان طور که شکل ۳ نشان می‌دهد، افزایش غلظت یون فرو از  $0.18 \text{ mmol/L}$  به  $0.27 \text{ mmol/L}$  (در غلظت ثابت  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1/5 \text{ mmol/L}$ ) موجب افزایش کارایی حذف سیانید می‌گردد. به طوری که حذف سیانید از  $60\%$  در  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1/5 \text{ mmol/L}$  (نسبت مولی  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.18$ ) به  $90\%$  در  $\text{Fe}^{2+} = 0.27 \text{ mmol/L}$  (نسبت مولی  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0.046$ ) می‌رسد و با افزایش یون آهن از این مقدار، کارایی حذف سیانید کمی کاهش می‌یابد. شکل ۴ نیز نشان می‌دهد که در غلظت ثابت  $\text{Fe}^{2+} = 0.27 \text{ mmol/L}$  و  $\text{pH} = 4$ ، افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از  $1/5 \text{ mmol/L}$  به  $5/9 \text{ mmol/L}$  موجب افزایش کارایی حذف سیانید می‌گردد. به طوری که حذف سیانید از  $60\%$  در  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1/5 \text{ mmol/L}$  (نسبت مولی  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.18$ ) به  $92\%$  در  $\text{H}_2\text{O}_2 = 5/9 \text{ mmol/L}$  (نسبت مولی  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.46$ ) می‌گردد.



شکل ۲: تغییرات pH فرایند فنتون در طی زمان‌های مختلف



شکل ۳: راندمان حذف سیانید در مقادیر مختلف یون فرو (%) (غلظت اولیه سیانید برابر با ۰/۴ mmol/L، زمان واکنش ۶۰ min، pH = ۴، H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = ۵/۹ mmol/L)

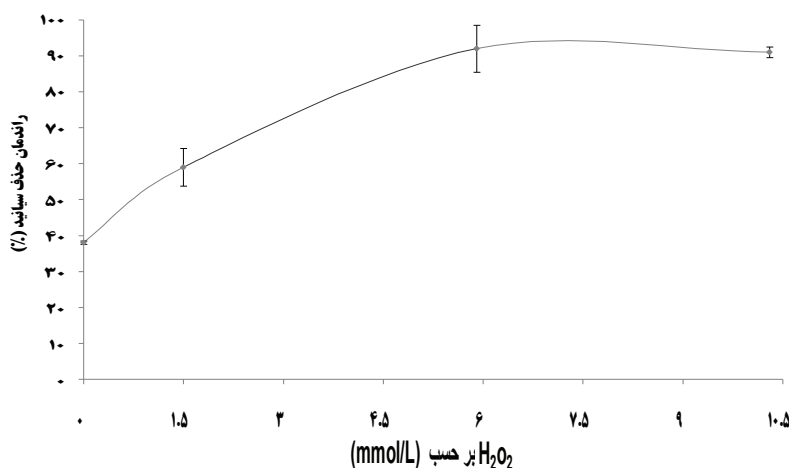
### بحث

فرایند فنتون به عوامل زیادی همچون pH، غلظت آهن، نوع آهن (نمک‌های فرو یا فریک، پودر آهن)، غلظت پراکسید هیدروژن، نسبت پراکسید هیدروژن به یون آهن و زمان واکنش بستگی دارد (۱۹). بنابراین ضروریست، شرایط بهینه این فرایند از طریق انجام آزمایشات به دست آید. آزمایشات تاثیر pH به تنهایی بر حذف سیانید نشان داد که بیشترین و کمترین حذف سیانید به ترتیب حدود ۴۲ و ۱۰٪ در pH های برابر با ۳ و ۱۱ بود. سیانید پتاسیم در محیط‌های اسیدی و قلیایی به ترتیب به فرم سیانید هیدروژن و یون سیانید تبدیل

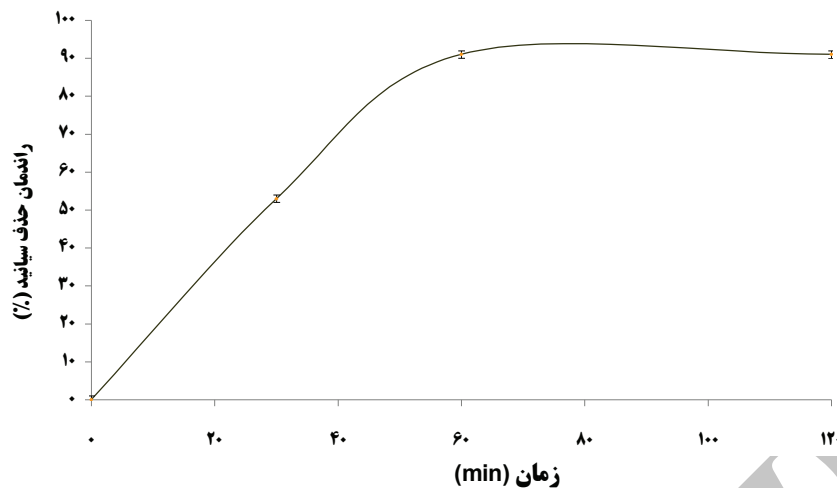
Fe<sup>2+</sup> به بیشتر از ۹۰٪ در H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = ۵/۹ mmol/L (نسبت مولی Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = ۰/۰۴۶) می‌رسد. هم‌چنین با افزایش این مقدار، کارایی حذف سیانید کاهش قابل ملاحظه‌ای نمی‌یابد.

۳. تاثیر زمان و غلظت اولیه سیانید بر راندمان حذف سیانید توسط فرایند فنتون

شکل‌های ۵ و ۶، تاثیر زمان و غلظت اولیه آلاینده بر راندمان حذف سیانید توسط فرایند فنتون در شرایط بهینه حاصل از مراحل قبل را نشان می‌دهد. در زمان ۶۰ min و غلظت اولیه سیانید برابر با ۰/۴ mmol/L، بهترین راندمان حذف معادل ۹۲٪ مشاهده شد.



شکل ۴: راندمان حذف سیانید در مقادیر مختلف پراکسید هیدروژن (%) (غلظت اولیه سیانید برابر با ۰/۴ mmol/L، زمان واکنش ۶۰ min، pH = ۴، Fe<sup>2+</sup> = ۰/۲۷ mmol/L)

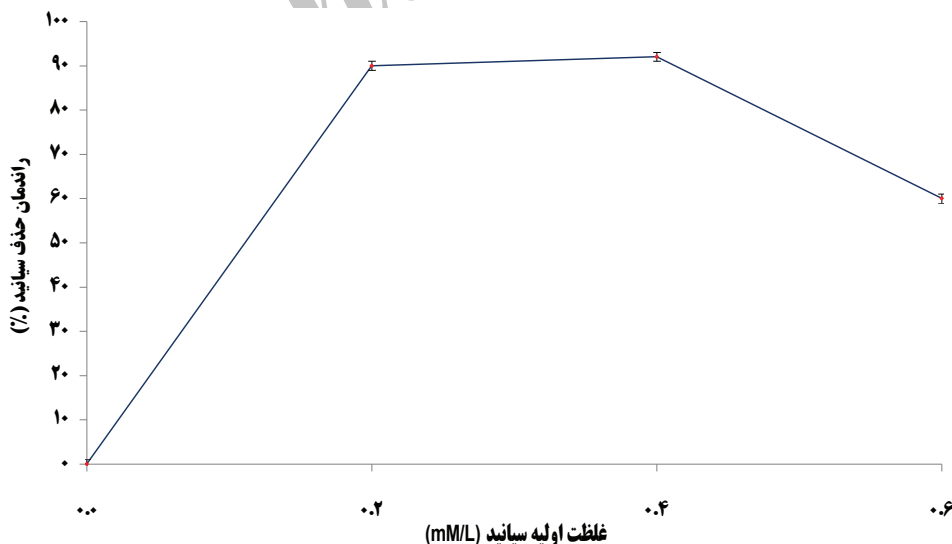


شکل ۵: راندمان حذف سیانید بر حسب زمان واکنش در فرایند فنتون (%)

(غلظت اولیه سیانید برابر با ۰/۴ mmol، pH = ۴، نسبت مولی  $Fe^{2+}/H_2O_2 = ۰/۰۴۶$ ،  $Fe^{2+} = ۰/۲۷$  mmol/L)

حذف سیانید در pH = ۴ حدود ۹۰٪ و در pH های بالاتر از ۷، کمتر از ۶۰٪ بود. از طرفی pH محلول در ۱۰ min اول شروع واکنش به علت تشکیل اسید (حضور  $H^+$ ) (۱۱ و ۱۴)، از pH برابر با ۴ به ۳ کاهش یافت (شکل ۲). نتایج مطالعاتی که محققان بر راندمان حذف سیانید (۱۳)، تجزیه پذیری شیرابه زباله (۱۱) و همچنین فاضلاب‌های صنعتی خطرناک (۱۵) با استفاده از عامل فنتون انجام دادند، نیز به ترتیب pH های ۳/۵ و ۴ را به عنوان pH بهینه انتخاب نمودند. فرایند فنتون در

می‌شوند (۲۰ و ۲۱). با توجه به این که سیانید پتاسیم در دسته اسیدهای قوی قابل تفکیک (Strong Acid dissociable) قرار می‌گیرد (۲۱)، در pH های پایین تنها در حد متوسطی تحت تاثیر قرار خواهد گرفت که مطابق با نتایج این مطالعه است. فرایند اکسیداسیون فنتون به شدت تحت تاثیر pH است (۲۲)، به طوری که آزمایشات تاثیر pH بر راندمان حذف سیانید توسط فرایند فنتون، در این مطالعه نشان داد که بهترین راندمان



شکل ۶: راندمان حذف سیانید در مقادیر مختلفی از غلظت اولیه سیانید (mmol)

(در شرایط pH = ۴، زمان واکنش ۶۰ min، نسبت مولی  $Fe^{2+}/H_2O_2 = ۰/۰۴۶$ ،  $Fe^{2+} = ۰/۲۷$  mmol/L)

تا ۰/۰۴ و ۰/۱۲-۰/۴۶ (۱۶)، ۰/۴ (۲۵)، ۰/۰۷۷ (۱۵)، ۰/۱ (۱۳) و ۰/۰۴ تا ۰/۱ (۱۱) بود که تفاوت در نسبت‌ها به علت غلظت‌های مختلف و نوع آلاینده‌هاست. در هر حال بهترین راندمان حذف در نسبت مولی  $1 < \text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$  است.

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که افزایش زمان تا ۶۰ min، باعث حذف بیش از ۹۰٪ از سیانید می‌شود و بعد از آن تغییر محسوسی در راندمان حذف نخواهد داشت که با نتایج تحقیق Lipczynska و همکارانش در سال ۲۰۰۸ مطابقت داشت (۱۳). در تحقیقات دیگر با توجه به نوع آلاینده و میزان یون فرو مصرفی، مدت زمان‌های مختلفی را به عنوان زمان بهینه انتخاب نموده‌اند. به طوری که Kavitha در مطالعه خود نشان داد که در غلظت یون فرو حدود ۰/۲ mmol و کمتر از آن (میزان تقریبی تحقیق حاضر) زمان مورد نیاز برای حذف فنل توسط فرایند فنتون بیش از ۶۰ min بوده است (۱۴).

هم‌چنین نتایج نشان داد، غلظت اولیه سیانید تاثیر مستقیم در انتخاب دوز مناسب  $\text{H}_2\text{O}_2$  و یون فرو دارد. به طوری که راندمان فرایند فنتون با افزایش غلظت اولیه سیانید از ۰/۴ به ۰/۶ mM از ۹۲ به ۶۰٪ کاهش می‌یافت که نشانگر اهمیت نسبت  $\text{CN}^- : \text{H}_2\text{O}_2$  است. هم‌چنین مقدار اولیه سیانید در شرایط نسبت مولی  $15:1 (\text{H}_2\text{O}_2 : \text{CN}^-)$  و غلظت mmol/L ۰/۲۷ کاتالیزور ( $\text{Fe}^{2+}$ )، پس از ۶۰ min به کمتر از ۱ mg/L کاهش یافت. تحقیق Masahafi نیز نشان داد که مقدار اولیه سیانید در شرایط نسبت مولی  $9:1 (\text{H}_2\text{O}_2 : \text{CN}^-)$  و غلظت mmol/L ۲۰ کاتالیزور، پس از ۳۰ min به کمتر از ۵ mg/L کاهش می‌یابد (۲۶).

### نتیجه‌گیری

به طور کلی نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که سیانید با غلظت اولیه mmol/L ۰/۴ در شرایط بهینه pH=۴، mmol/L ۰/۲۷  $\text{Fe}^{2+}$ ، mmol/L ۵/۹  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0/046 \text{ Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$  و بعد از مدت زمان ۶۰ min، حدود ۹۲٪ حذف خواهد شد که ناشی از عامل اکسیدکننده رادیکال‌های هیدروکسیل است. از طرفی راندمان فرایند فنتون با افزایش غلظت اولیه سیانید از ۰/۴ mmol به ۰/۶ از ۹۲ به ۶۰٪ کاهش می‌یافت که نشانگر اهمیت

pH اسیدی (۳ و ۴)، به دلیل حلالیت کامل یون  $\text{Fe}^{2+}$  به خوبی انجام می‌گیرد (۱۲). اما راندمان حذف توسط این فرایند در pH های بالاتر از آن، به علت حلالیت کم و ناپایداری یون‌های فرو و کاهش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (۲۲) و در pH های کمتر از ۳ نیز به دلیل واکنش آرام یون  $\text{Fe}^{2+}$  تشکیل شده با  $\text{H}_2\text{O}_2$  و بیشتر بودن اثر تهاجمی  $\text{H}^+$  بر  $\text{OH}^0$  نسبت به  $\text{OH}^0$  کاهش می‌یابد (۲۳ و ۲۴).

همان طور که در شکل‌های ۳ و ۴ مشاهده می‌شود، بهترین راندمان حذف سیانید در نسبت مولی  $0/046 \text{ Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 =$  به علت کاهش هزینه مواد شیمیایی مصرفی و مقدار لجن تولیدی انتخاب شد. حضور  $\text{Fe}^{2+}$  در کنار  $\text{H}_2\text{O}_2$  به علت افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل باعث کاهش سریع غلظت سیانید می‌شود (معادله ۱).



اما افزایش نسبت مولی  $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$  به بیش از ۰/۰۴۶ (در اثر افزایش آهن)، باعث کاهش حذف سیانید خواهد شد. حضور بیش از حد یون‌های فرو با مصرف رادیکال‌های هیدروکسیل، آنها را مطابق واکنش زیر از محیط خارج می‌سازد (۲۲):



طبق مطالعه Neyens بایستی نسبت  $1 < \text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$  باشد که مهار رادیکال‌های هیدروکسیل به حداقل برسد و غلظت ورودی یون فرو نیز بایستی در سطح کاتالیزوری (۰/۵mmol و کمتر) باشد (۱۲). چنانچه در این تحقیق نیز مشاهده می‌شود، غلظت یون فرو برابر با ۰/۲۷ mmol بود.

از طرفی نتایج نشان دادند که افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از mmol/L ۵/۹ به ۱۰/۳ یا کاهش نسبت مولی  $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$  به کمتر از ۰/۰۴۶ به علت تولید رادیکال‌های هیدروپراکسیل در غلظت‌های بالای  $\text{H}_2\text{O}_2$  تاثیر قابل توجهی بر راندمان حذف سیانید نخواهد داشت (۲۳).



در اکثر تحقیقات نسبت مولی  $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$  برابر با محدوده

## منابع

1. Dash RR, Gaur A, Balomajumder C. Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(1):1-11.
2. Mudliar R, Umare SS, Ramteke DS, Wate SR. Energy efficient-Advanced oxidation process for treatment of cyanide containing automobile industry wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164(2-3):1474-79.
3. Sharma VK, Yngard RA, Cabelli DE, Clayton Baum J. Ferrate (VI) and ferrate (V) oxidation of cyanide, thiocyanate, and copper (I) cyanide. *Radiation Physics and Chemistry*. 2008;77(6):761-7.
4. Sirianuntapiboon S, Chairattanawan K, Rarunroeng M. Biological removal of cyanide compounds from electroplating wastewater (EPWW) by sequencing batch reactor (SBR) system. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;154(1-3):526-34.
5. Kaewkannetra P, Imai T, Garcia-Garcia FJ, Chiu TY. Cyanide removal from cassava mill wastewater using *Azotobacter vinelandii* TISTR 1094 with mixed microorganisms in activated sludge treatment system. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;172(1):224-8.
6. Han B, Shen Z, Wickramasinghe SR. Cyanide removal from industrial wastewaters using gas membranes. *Journal of Membrane Science*. 2005;257(1-2):171-81.
7. Shen Z, Han B, Wickramasinghe S. Cyanide removal from industrial praziquantel wastewater using integrated coagulation-gas-filled membrane absorption. *Desalination*. 2006;195(1-3):40-50.
8. Yngard R, Damrongsiri S, Osathaphan K, Sharma VK. Ferrate (VI) oxidation of zinc-cyanide complex. *Chemosphere*. 2007;69(5):729-35.
9. Osathaphan K, Chucherdwatanasak B, Rachdawong P, Sharma V. Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous titanium dioxide suspensions: Effect of ethylenediaminetetraacetate. *Solar Energy*. 2008;82(11):1031-36.
10. Meri S, Seluk H, Belgiorno V. Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by

نسبت  $\text{H}_2\text{O}_2$ :CN و تاثیر مستقیم غلظت اولیه سیانید بر انتخاب دز مناسب  $\text{H}_2\text{O}_2$  و یون فرو است. با توجه به نتایج حاصل از این مطالعه و نتایج مطالعات انجام شده توسط دیگران می توان اظهار نمود که روش اکسیداسیون فنتون روش مناسبی جهت حذف سیانید است. بنابراین با در نظر گرفتن ملاحظات اقتصادی و شرایط فنی و تکنولوژی های محلی می توان این روش را به عنوان گزینه ای مناسب به هنگام طراحی و انتخاب روش حذف سیانید جهت دستیابی به استانداردهای زیست محیطی مدنظر قرار داد.

## تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل از پایان نامه با کد ۹۶۸/ب و با عنوان "بررسی کارایی فرایند تلفیقی اکسیداسیون فنتون و ترسیب در حذف همزمان سیانید، فنل و کروم (IV) از فاضلاب سنتتیک" مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط در دانشگاه علوم پزشکی تهران است. نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند که از آقای مهندس علی اسرافیلی مسئول محترم آزمایشگاه شیمی و تجزیه دستگاهی دانشکده بهداشت به خاطر همکاری در مراحل مختلف تحقیق و حمایت های مالی و معنوی دانشگاه علوم پزشکی تهران برای انجام این تحقیق تشکر و قدردانی نمایند.



- Fenton's oxidation, ozone and coagulation-flocculation processes. *Water Research*. 2005;39(6):1147-53.
11. Farrokhi M, Kouti M, Mousavi GR, Takdastan A. The study on Biodegradability Enhancement of landfill leachate by Fenton oxidation. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;2(2):114-23.
  12. Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. 2003;98(1-3):33-50.
  13. Lipczynska-Kochany E, Kochany J. Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH. *Chemosphere*. 2008;73(5):745-50.
  14. Kavitha V, Palanivelu K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*. 2004;55(9):1235-43.
  15. Shayegan J, Nodel T, Shams Natri N, editors. Using Fenton in hazardous industrial wastewater treatment. *Proceedings of the 4th Conference of Industries and Mines R&D Centers*; 2003; Tehran, Iran.
  16. Chen S, Sun D, Chung J. Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;144(1-2):577-84.
  17. Papadimitriou CA, Samaras P, Sakellaropoulos GP. Comparative study of phenol and cyanide containing wastewater in CSTR and SBR activated sludge reactors. *Bioresourcetechnology*. 2009;100(1):31-7.
  18. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st ed. Washington DC: American Public Health Association (APHA); 2005.
  19. Kušić H, Koprivanac N, Božić AL, Selanec I. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;136(3):632-44.
  20. Logsdon MJ, Hagelstein K, Mudder T. The management of cyanide in gold extraction. Pennsylvania: International Council on Metals and the Environment; 1999.
  21. Young CA, Jordan TS. Cyanide remediation: current and past technologies. *Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research*; 1995; Manhattan, United State.
  22. Rodrigues C, Madeira L, Boaventura R. Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164(2-3):987-94.
  23. Barbusiński K, Majewski J. Discoloration of Azo Dye Acid Red 18 by Fenton reagent in the presence of iron powder. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2003;12(2):151-5.
  24. Jozwiak WK, Mitros M, Kaluzna-Czaplinska J, Tosik R. Oxidative decomposition of Acid Brown 159 Dye in aqueous solution by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> and ozone with GC/MS analysis. *Dyes and Pigments*. 2007;74(1):9-16.
  25. Yoo KW, Seo H. Chemical oxidation of Cu- and CN- Contained Wastewater. *Clean Technolgy*. 1999;5(1):20-9.
  26. Masahafi Z, Akbari M, Khoei M, et al. Cyanide oxidation in heat processing units effluent using hydrogen peroxide and catalyst. *Journal of Amirkabir*. 2006;65:79-82.

## The Study of Fenton Performance in Removal of Cyanide from Aqueous Solution

Somayeh Golbaz<sup>1</sup>, \*Ahmad Jonidi Jafari<sup>2</sup>, Roshanak Rezaei Kalantari<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Health, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Alborz, Iran

<sup>2</sup>Department of Environmental health Engineering, School of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran. Iran

<sup>3</sup>Department of Environmental Health, Faculty of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Received; 18 July 2011 Accepted; 16 October 2011

### ABSTRACT

**Background and Objectives:** Cyanide is a toxic pollutant existing in the various industrial effluents such as iron and steel, coal mining, non-ferrous metals manufacturing and metal plating. Its presence in water resources and wastewater, as serious hazardous substances leads to undesirable effects on both the environment and human. Thus, its concentration control is essential for human health. The main goal of this study was to evaluate Fenton process efficiency in cyanide removal from aqueous solution.

**Materials and Methods:** This is an experimental study Conducted at Lab scale in a batch system. We investigated effect of different variables including; pH, mole ratio of  $Fe^{2+}/H_2O_2$ , contact time, and initial concentration of cyanide. Data were analyzed using Excel software.

**Results:** We found that cyanide with initial concentrations of 0.4 mM/L was reduced by 92 %. This removal result was related to oxidizing agent of hydroxyl radicals under optimum conditions including; pH = 4, molar ratio  $Fe^{2+}/H_2O_2 = 0.046$  ( $Fe^{2+} = 0.27$  mM/L) after 60 min reaction time. An increase in reaction time was not improved cyanide removal efficiency. Moreover, the Fenton process efficiency in cyanide removal decreased from 92 to 60 %, by increasing the initial cyanide concentration from 0.4 to 0.6 mM/L.

**Conclusion:** It can be concluded that Fenton oxidation Process can be considered as a suitable alternative for cyanide removal to achieve environmental standards.

**Keywords:** Advanced oxidation, Hydrogen peroxide, Fenton, Wastewater treatment, Cyanide

---

\*Corresponding Author: [a.jonidi@modares.ac.ir](mailto:a.jonidi@modares.ac.ir)

Tel: +98 21 883563 Fax: +98 21 82883825