

## Comparison efficiency of both sonochemical and sonochemical/hydrogen peroxide processes for cyanide removal from aqueous solutions

Reza Shokohi<sup>1</sup>, Amir Hossein Mahvi<sup>2</sup>, Ziaeddin Bonyadi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Health, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Science, Hamedan, Iran

<sup>2</sup>Department of Environmental Health, Faculty of Health, Tehran University of Medical Science, Tehran, Iran

(Received 5 October, 2009 ; Accepted 23 December, 2009)

### Abstract

**Background and purpose:** Cyanide is a species of high toxicity that is found mostly in industrial effluents such as electroplating, metal mining, metallurgy and metal cleaning processes. Entrance of it to existing environment contains a hazardous to health. The purpose of this study was to compare efficiency of both sonochemical and sonochemical / hydrogen peroxide processes for cyanide removal from aqueous solutions.

**Materials and methods:** This study has been used from a productive set of 500w power ultrasound waves in of two frequencies 35 kHz and 130 kHz. Experiments were performed with different initial ratio  $\frac{CN^-}{H_2O_2} (\frac{mg}{mg})$ : 1/1, 1/3 and 1/5 and at initial cyanide concentrations varying from 2.5 to 75 mg/L. in this study, Effects of parameters such as pH; time, initial cyanide concentration, hydrogen peroxide/ cyanide and frequency on removal efficiency of mention processes have been studied.

**Results:** The results of the study showed that the maximum removal efficiency of cyanide had been achieved to 74% by sonochemical process at frequency of 130 kHz, at time of 90 min, at pH of 11, at initial cyanide concentration of 2.5 mg/l and with initial ratio  $\frac{CN^-}{H_2O_2} (\frac{mg}{mg})$  of 1/5. However in similar condition, removal efficiency of cyanide had been achieved to 85% by sonochemical/ hydrogen peroxide process.

**Conclusion:** The results of the study showed that rates of cyanide degradation under different conditions had always been quite low, and also the rate of cyanide degradation was first high but it was later substantially reduced. Results of the study showed that efficiency of sonochemical/hydrogen peroxide process is more than of sonochemical process for cyanide removal from aqueous solutions. Also removal efficiency of cyanide has direct relationship with pH, frequency, hydrogen peroxide and time; however, it has reverse relationship with cyanide concentration for process.

**Key words:** Ultrasound, cyanide, sonochemistry, hydrogen peroxide, OH radical

J Mazand Univ Med Sci 2009; 19(73): 60-67 (Persian).

## مقایسه کارایی فرآیند سونوشیمیایی و فرآیند ترکیبی سونوشیمیایی با پراکسید هیدروژن در حذف سیانید از محیط های آبی

رضا شکوهی<sup>۱</sup> امیرحسین محوی<sup>۲</sup> ضیاءالدین بنیادی<sup>۱</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** سیانید یک ماده بسیار سمی است که بطور معمول در فاضلاب صنایع متعددی از جمله آبکاری، معدن سازی فلزات، فلزکاری و تمیزکاری فلزات وجود دارد. ورود این ماده به محیط زیست مخاطرات بهداشتی زیادی را به همراه دارد. هدف از انجام این تحقیق مقایسه کارایی فرآیند سونوشیمیایی و فرآیند ترکیبی سونوشیمیایی و پراکسید هیدروژن در حذف سیانید از محیط های آبی بود.

**مواد و روش ها:** در این مطالعه تجربی از یک دستگاه مولد امواج فراصوت با توان ۵۰۰ وات در دو فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز استفاده شد. غلظت اولیه سیانید در تمام آزمایشات در دامنه بین ۲/۵ تا ۷۵ میلی گرم بر لیتر بود. در این روش پراکسید هیدروژن با نسبت های ۱ به ۱، ۳ به ۱ و ۵ به ۱ به سیانید اضافه شد و اثر فاکتورهای pH محیط آبی، غلظت اولیه سیانید، مدت زمان فرآیند، نسبت پراکسید هیدروژن به سیانید و فرکانس سیستم اولتراسونیک بر کارایی حذف فرآیندهای مورد نظر مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته ها:** نتایج حاصل از تحقیق نشان داد که حداکثر کارایی حذف سیانید در فرآیند سونوشیمیایی (فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز، زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH=۱۱ و با غلظت ۲/۵ میلی گرم بر لیتر سیانید) به ۷۴ درصد رسید در حالیکه در شرایط مشابه با فرآیند ترکیبی سونوشیمیایی و پراکسید هیدروژن، کارایی حذف به ۸۵ درصد رسیده بود.

**استنتاج:** نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که کارایی فرآیند ترکیبی سونوشیمیایی و پراکسید هیدروژن جهت حذف سیانید از محیط آبی بیشتر از فرآیند سونوشیمیایی می باشد و بازده حذف سیانید توسط این روش با pH، فرکانس، پراکسید هیدروژن و زمان تماس رابطه مستقیم و با غلظت سیانید رابطه عکس دارد.

**واژه های کلیدی:** اولتراسوند، سیانید، سونوشیمی، پراکسید هیدروژن، رادیکال هیدروکسیل

### مقدمه

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 باکتری ها، قارچ ها و جلبک ها می توانند

سیانید یک ماده شیمیایی است که هم بطور طبیعی و هم بطور مصنوعی توسط بشر بوجود می آید و اکثر ترکیبات آن سمیت زیادی دارند. از جمله ترکیبات سیانید

E-mail: bonyad14@yahoo.com

**مؤلف مسئول:** ضیاءالدین بنیادی - همدان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت

۱. گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

۲. گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

تاریخ دریافت: ۸۸/۷/۱۳ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۸۸/۸/۹ تاریخ تصویب: ۸۸/۱۰/۲

در واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء شرکت می‌کند و می‌تواند به عنوان یک اکسیدکننده یا احیاءکننده عمل نماید. واکنش‌های غیرمستقیم به علت عمل اکسیدکنندگی رادیکال‌های آزادی است که از تجزیه پراکسید هیدروژن به وجود می‌آیند. ایجاد این رادیکال‌های آزاد در اثر واکنش پراکسید هیدروژن با ترکیبات معدنی مانند ازن،  $Fe^{2+}$ ، مس، منیزیم و یا در اثر فوتولیز می‌باشد. آب اکسیژنه در فرآیندها و صنایع مختلفی کاربرد دارد که می‌توان به صنایع تصفیه روغن، معادن، ماشین‌ها، صنعت نساجی، تولید نیرو، رزین‌ها و شیمی، پروسه‌های مواد غذایی، کاغذ و کارتن، تولید چوب و الوار اشاره کرد (۵). محوی و همکاران (۲۰۰۶) <sup>۱</sup> کارایی روش اولتراسونیک را جهت کاهش COD فاضلاب مورد ارزیابی قرار دادند که این آزمایش در دو فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز و در زمان تماس‌های ۱۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه انجام گرفت، براساس نتایج بدست آمده از این تحقیق ۲۵ تا ۳۰ درصد از COD در طول تصفیه فاضلاب کاهش یافت (۴). Yazici و همکاران (۲۰۰۶) از روش اولتراسونیک برای حذف سیانید استفاده کردند که موفق شدند در pH ۴ تا ۱۰/۵ و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، ۲۵ درصد از سیانید را از آب آشامیدنی حذف کنند (۶). Kim و همکاران (۲۰۰۷) از پرتوهای اولتراسونیک برای حذف  $TOC^2$  و تری هالومتان‌ها استفاده کردند که طی آن ۳۰ درصد از TOC در مدت ۱۳۰ دقیقه کاهش یافت (۷). Manousaki و همکاران (۲۰۰۴) از روش اولتراسونیک برای حذف سدیم دودسیل بنزن سولفونات استفاده کردند که این بررسی در غلظت‌های ۱۵، ۳۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و در فرکانس ۲۰ و ۸۰ کیلوهرتز و در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد انجام شد و طبق نتایج آن با افزایش دما و فرکانس و کاهش غلظت دودسیل بنزن سولفونات، کارایی حذف بیشتر می‌شد (۸).

سیانید را تولید کنند. این عنصر هم در آب و هم در خاک و هوا وجود دارد. سیانید از طریق فرآیندهای صنعتی مثل آبکاری، رنگ‌سازی، صنایع دارویی، حشره‌کش‌ها و ظهور فیلم‌های عکاسی وارد آب می‌شود و از طریق نوشیدن، استنشاق و غذا خوردن وارد بدن می‌شود (۱). در غلظت بالا بر روی قلب و مغز تأثیر سوء داشته و در مدت کوتاهی باعث ایجاد کما و سپس مرگ می‌شود. سیانید می‌تواند در غلظت  $0.05 \text{ mg/l}$  در خون تولید سم کند. معمولاً مرگ در غلظت  $0.03 \text{ mg/l}$  و بالاتر اتفاق می‌افتد. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا حداکثر میزان مجاز سیانید در آب را  $0.2 \text{ ppm}$  تعیین کرده است. غلظت سیانید در آب و فاضلاب را می‌توان با روش‌های رقیق‌سازی، اکسیداسیون بیولوژیکی و شیمیایی، رسوب‌دهی و بازیافت کاهش داد (۳،۲). یکی از روش‌های مورد نظر جهت حذف سیانید که اخیراً مورد توجه قرار گرفته است روش اولتراسونیک است، این روش دارای یک فرکانس صوتی ۱۶ کیلوهرتز بیش از شنوایی انسان است که دامنه آن ۱۶ تا ۲۰ کیلوهرتز می‌باشد. پرتودهی اولتراسونیک در حلال‌های آبی منجر به تشکیل و تخریب حباب‌های گازی (کاویتاسیون) و در نتیجه باعث تولید فشار و دمای بالا (بصورت زودگذر) و در نهایت منجر به تشکیل رادیکال‌های آزاد OH و OOH در آب می‌شود این رادیکال‌ها در آب نفوذ کرده و باعث اکسیداسیون ترکیبات آلی می‌شود، پراکسید هیدروژن از رادیکال‌های آزاد OH و OOH تشکیل می‌شود (۴).  $H_2O_2$  یکی از قویترین اکسیدان‌های شناخته شده است که از کلر، دی‌اکسید کلر و پرمنگنات پتاسیم قویتر است. ساختار مولکولی این ماده از یک پل اکسیژن تشکیل شده که به هریک از این اکسیژن‌ها یک اتم هیدروژن متصل است. در آب اسید ضعیفی است و به یون هیدرو پراکسید تبدیل می‌شود. این ماده می‌تواند با مواد آلی موجود در آب بطور مستقیم یا غیر مستقیم واکنش دهد. پراکسید هیدروژن

1. Chemical Oxygen Demand  
2. Total Organic Carbon

## مواد و روش ها

این تحقیق یک مطالعه تجربی کاربردی بوده و به منظور ارائه یک سیستم علمی، اجرایی جهت حذف سیانید با استفاده از امواج فراصوت در مقیاس آزمایشگاهی و به شکل منقطع انجام گردیده است. به منظور تولید امواج فراصوت از یک حمام اولتراسونیک ساخت شرکت آلمان که قابلیت تولید امواج فراصوت در دو فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز با توان ورودی ۵۰۰ وات را داشت، استفاده گردید. مشخصات دستگاه اولتراسونیک در جدول شماره ۱ ارائه شده است. با توجه به هدف اصلی مطالعه به منظور تعیین شرایط بهینه فرآیند مورد نظر، اثر pH محیط آبی، اثر غلظت اولیه سیانید، اثر مدت زمان فرآیند، اثر نسبت پراکسید هیدروژن به سیانید و اثر فرکانس در حذف سیانید مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات در چند مرحله به شرح زیر انجام گردید. ابتدا محلول استوک سیانید تهیه و سپس نمونه‌ها با غلظت‌های مورد نظر (غلظت سیانید در نمونه‌ها بر اساس بررسی متون در حد پساب‌های صنعتی در نظر گرفته شده است) بین ۲/۵ تا ۷۵ میلی گرم در لیتر تهیه گردید.

جدول شماره ۱: مشخصات دستگاه اولتراسونیک مورد استفاده

نوع دستگاه	Elma TI - H - 5
قدرت ورودی	۵۰۰ وات
فرکانس	۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز
ترانسدوسر پیزوالکتریکی	۲ عدد ترانسدوسر پیزوالکتریکی
انرژی وارد شده در واحد سطح	۲/۵ وات بر سانتی متر
حجم راکتور	۳/۷ لیتر

این مطالعه در دو مرحله به شرح زیر صورت گرفته است: مرحله تابش امواج فراصوت (اولتراسونیک): برای این منظور نمونه‌هایی به حجم ۵۰ میلی لیتر تهیه شد و در داخل محفظه دستگاه مولد امواج فراصوت مورد تصفیه قرار گرفت. این قسمت از مطالعه در دامنه تغییرات غلظت سیانید بین ۲/۵ تا ۷۵ میلی گرم در لیتر شامل ۲/۵، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی گرم در لیتر، دامنه تغییرات زمان تماس بین ۱۵ تا ۸۰ دقیقه شامل ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰

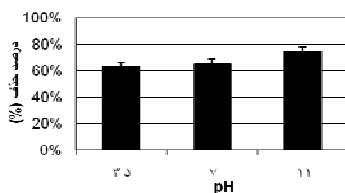
از جمله مزایای این دو فرآیند می‌توان به: ۱- عدم تولید هیچ نوع فرآورده جانبی سرطاناتزا ۲- فقدان مشکلات بو و مزه ۳- عدم نیاز به کاربرد و ذخیره‌سازی مواد شیمیایی خطرناک ۴- نیاز به فضای اندک جهت استقرار واحد اولتراسونیک اشاره کرد (۹،۵). بطور کلی مکانیسم واکنش سیستم اولتراسونیک به شرح زیر می‌باشد:



طی تحقیقات انجام شده، هرچه تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر باشد تجزیه و سرعت اکسیداسیون مواد بیشتر می‌شود با توجه به اینکه تعداد رادیکال‌های  $OH^\bullet$  حاصل از سیستم ترکیبی بیشتر از سیستم مجزای اولتراسونیک است لذا سرعت اکسیداسیون سیستم ترکیبی بیشتر از سیستم مجزای اولتراسونیک خواهد بود و نیز تغییرات pH، تأثیر ناچیزی در انجام این روش دارند و از مطالعه تغییرات pH در انجام این روش صرف نظر شده است (۱۱،۱۰).

همانگونه که پیش از این ذکر گردید سیانید از آلاینده‌های اصلی بسیاری از صنایع از قبیل رنگ، آبکاری، آبکاری الکتریکی، صنایع الکترونیک، داروسازی بوده و یکی از آلاینده‌های مهم می‌باشد (۲،۱). به همین دلیل محققین مختلف به دنبال یافتن روش‌های تصفیه مناسبتری به خصوص از نظر جنبه‌های زیست محیطی جهت حذف این آلاینده از محیط زیست می‌باشند لذا با توجه به نکات فوق‌الذکر و در نظر گرفتن مزایای این سیستم، دستیابی به اطلاعات طراحی و عملیاتی در این خصوص حائز اهمیت است. لذا در این تحقیق به بررسی مقایسه‌کارایی این دو فرآیند پرداخته شد و همچنین تأثیر متغیرهای حائز اهمیت مانند غلظت سیانید ورودی، pH، فرکانس، نسبت پراکسید هیدروژن به سیانید و زمان تماس در حذف سیانید مورد ارزیابی قرار گرفت.

نسبت به تغییرات غلظت سیانید در زمان‌های مختلف با فرآیند سونوشیمیایی نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با کاهش غلظت سیانید کارایی حذف افزایش می‌یابد و رابطه آماری معنی‌داری بین غلظت و کارایی حذف وجود دارد ( $p < 0/05$ ) و نیز با توجه به نتایج بدست آمده از نمودار شماره ۲ مشاهده می‌شود که با افزایش زمان تماس کارایی حذف افزایش می‌یابد که این اختلاف معنی‌دار بود ( $p < 0/05$ ). نمودار شماره ۳ تغییرات کارایی حذف نسبت به تغییرات pH با فرآیند ترکیبی سونوشیمیایی و پراکسید هیدروژن را نشان می‌دهد و همانطوری که پیداست با افزایش pH کارایی حذف نیز افزایش می‌یابد اما اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد ( $p > 0/05$ ). همانطوری که از نمودار شماره ۴ پیداست در فرآیند ترکیبی سونوشیمیایی و پراکسید هیدروژن با افزایش زمان تماس کارایی حذف افزایش می‌یابد و رابطه آماری معنی‌داری بین زمان تماس و کارایی حذف وجود دارد ( $p < 0/05$ ) و نیز با توجه به نتایج بدست آمده از نمودار شماره ۴ مشاهده می‌شود که با کاهش غلظت سیانید کارایی حذف افزایش می‌یابد که نتایج آنالیز آماری نشان داد که این اختلاف معنی‌دار نبود ( $p < 0/05$ ). نتایج نشان داد که با افزایش نسبت پراکسید هیدروژن به سیانید کارایی حذف افزایش می‌یابد در نمودار شماره ۵ می‌توان این تغییرات را مشاهده نمود و نتایج آنالیز آماری نشان داد که این اختلاف معنی‌دار بود ( $p < 0/05$ ). همچنین نتایج نشان داد که با افزایش فرکانس، کارایی حذف سیانید افزایش اما رابطه آماری معنی‌داری بین فرکانس و کارایی حذف وجود نداشت ( $p > 0/05$ ).



نمودار شماره ۱: مقایسه اثر pH در میزان حذف سیانید توسط فرآیند سونوشیمیایی با فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز

دقیقه و pH ۳/۵، ۷ و ۱۱ و در محدوده فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز مورد مطالعه قرار گرفت.

مرحله تابش امواج فراصوت بصورت ترکیب با آب اکسیژنه: برای این منظور نمونه‌هایی به حجم ۵۰ میلی لیتر تهیه شد سپس به نمونه‌ها به نسبت‌های ۱/۱، ۱/۲ و ۱/۳ آب اکسیژنه به سیانید اضافه شد و تابش امواج فراصوت انجام گردید و در داخل محفظه دستگاه مولد امواج فراصوت مورد تصفیه قرار گرفت. این قسمت از مطالعه در دامنه تغییرات غلظت سیانید بین ۲/۵ تا ۷۵ میلی گرم در لیتر شامل ۲/۵، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی گرم در لیتر، دامنه تغییرات زمان تماس بین ۱۵ تا ۸۰ دقیقه شامل ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه و pH ۳/۵، ۷ و ۱۱ و در محدوده فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز مورد مطالعه قرار گرفت. لازم به ذکر است که غلظت‌های ثبت شده براساس تغییرات غلظت سیانید در پساب کارخانه‌های آبکاری و رنگ انتخاب گردید (۲،۱). انتخاب فرکانس اولتراسونیک ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز به دلیل این بوده که سیستم مورد نظر در این دو فرکانس محدود شده است.

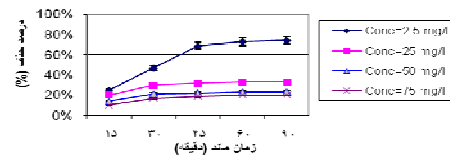
در این تحقیق جهت اندازه‌گیری غلظت سیانید از روش تیتراسیون در کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب (Standard Methods- CN.D- Titrimetric Method) استفاده شد (۱۲) و جهت اندازه‌گیری آب اکسیژنه از کیت مدل هک استفاده شد. تعداد کل نمونه‌ها ۴۸۰ بود. نتایج بدست آمده با استفاده از نرم افزار Excel و SPSS (آزمون آنالیز واریانس یکطرفه و آزمون T مستقل) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

## یافته‌ها

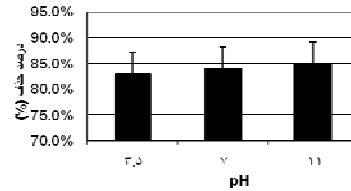
نمودار شماره ۱ تغییرات کارایی حذف نسبت به تغییرات pH با فرآیند سونوشیمیایی را نشان می‌دهد. همانطوری که پیداست با افزایش pH کارایی حذف نیز افزایش می‌یابد اما اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد ( $p > 0/05$ ). در نمودار شماره ۲ تغییرات کارایی حذف

بود. این در حالست که در شرایط مشابه راندمان تخریب سیانید برای فرکانس ۳۵ کیلوهرتز در pH های ۳/۵ و ۱۱ به ترتیب ۶۱ درصد و ۷۱ درصد بود. لذا در این مرحله مشخص گردید که pH محیط در کارایی فرآیند اولتراسونیک در حذف سیانید مؤثر است. Yazici و همکاران (۲۰۰۶) از روش اولتراسونیک برای حذف سیانید استفاده کردند و نشان دادند که سیانید در pH=۱۰/۵، راندمان حذف بالایی دارد چون در این صورت به یون سیانید تبدیل می‌شود و این یون نیز به آسانی از محیط‌های آبی حذف می‌شود(۶). نمودار شماره ۲ مقایسه اثر غلظت اولیه سیانید در میزان حذف آن توسط فرآیند سونوشیمیایی در فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. همانطوری که پیداست بین ۷۴ تا ۲۰ درصد تخریب سیانید در غلظت‌های ۲/۵ تا ۷۵ میلی‌گرم سیانید در مدت زمان ۹۰ دقیقه حاصل گردیده است. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که سرعت تجزیه سیانید با کاهش غلظت اولیه سیانید، افزایش می‌یابد و بطور معمول سرعت تجزیه سیانید توسط امواج فراصوت کند است. همچنین سرعت تجزیه سیانید در فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز بیشتر از فرکانس ۳۵ کیلوهرتز می‌باشد. نتایج نشان داد که اثر امواج فراصوت در اکسیداسیون سیانید بطور عمده از طریق واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی در طی کاویتاسیون آب انجام می‌شود. این وضعیت نشان می‌دهد که سرعت واکنش‌های مربوط به رادیکال هیدروکسیل (تولید پراکسید هیدروژن و تجزیه سیانید) در فرکانس‌های بالاتر بیشتر است. این اختلاف نرخ تجزیه این دو فرکانس به دلیل راندمان پایین تولید رادیکال هیدروکسیل و امکان خروج کمتر این رادیکال‌ها از داخل حباب‌های کاویتاسیون به داخل محلول، در فرکانس ۳۵ کیلوهرتز مربوط می‌شود(۱۳۸).

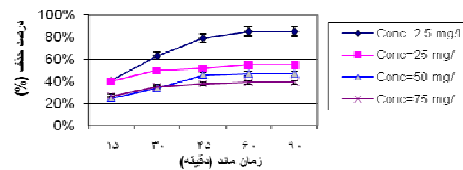
Manousaki و همکاران (۲۰۰۴) از پرتوهای اولتراسونیک برای حذف سدیم دودسیل بنزن سولفات



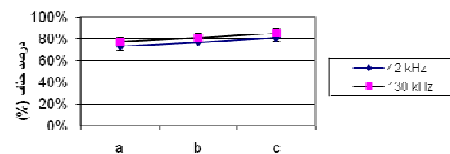
نمودار شماره ۲: مقایسه اثر غلظت اولیه سیانید در میزان حذف آن توسط فرآیند سونوشیمیایی با فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز و زمان‌های مختلف



نمودار شماره ۳: مقایسه اثر pH در میزان حذف سیانید توسط فرآیند ترکیبی سونوشیمیایی و پراکسید هیدروژن با فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز



نمودار شماره ۴: مقایسه اثر غلظت اولیه سیانید در میزان حذف آن توسط فرآیند ترکیبی سونوشیمیایی و پراکسید هیدروژن با فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز و زمان‌های مختلف



نمودار شماره ۵: مقایسه اثر نسبت پراکسید هیدروژن به سیانید در میزان حذف سیانید توسط فرآیند ترکیبی سونوشیمیایی با دو فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز (a=1/1, b=3/1, c=5/1)

## بحث

در مورد اثر امواج فراصوت (فرآیند سونوشیمیایی)، همانطوری که از نمودار شماره ۱ پیداست در شرایط ثابت، بازده تخریب سیانید برای فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز در pH های ۳/۵ و ۱۱ به ترتیب ۶۳ درصد و ۷۴ درصد

۱. هر کدام از علائم a, b و c به عنوان نسبت پراکسید هیدروژن به سیانید تعریف شده است.

استفاده کردند که این آزمایش در غلظت‌های ۱۵، ۳۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و در فرکانس ۲۰ و ۸۰ کیلوهرتز انجام شد که طبق نتایج آن با کاهش غلظت و افزایش فرکانس کارایی حذف بیشتر شد (۸). Yazici و همکاران (۲۰۰۶) از روش اولتراسونیک برای حذف سیانید استفاده کردند و نشان دادند که با افزایش زمان تماس، کارایی حذف نیز افزایش می‌یابد (۶). Hamdaoui و همکاران (۲۰۰۸) از روش سونوشیمیایی برای حذف تراکلوپنل استفاده کردند و نشان دادند که با افزایش غلظت، کارایی حذف کاهش می‌یابد (۱۴). Chowdhury و همکاران (۲۰۰۹) از روش سونوشیمیایی برای حذف ترکیبات آلی استفاده کردند که طی آن با افزایش غلظت، کارایی حذف کاهش یافت (۱۵).

فرآیند ترکیبی امواج فراصوت و پراکسید هیدروژن به منظور اضافه کردن اثرات پراکسید هیدروژن بر اثرات سونوشیمیایی جهت افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و بالا بردن بازده تخریب مواد آلی توسعه پیدا کرده است. در این مطالعه با توجه به بازده پایین تا متوسط فرآیند اولتراسونیک، کاربرد توأم امواج فراصوت با پراکسید هیدروژن انجام شد. نتایج بررسی بیانگر نرخ تجزیه بالاتری برای سیانید بود. همانطوری که از نمودار شماره ۳ پیداست در شرایط ثابت راندمان تخریب سیانید برای فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز در pH های ۳/۵ و ۱۱ به ترتیب ۸۳ درصد و ۸۵ درصد می‌باشد. این در حالیست که در شرایط مشابه بازده تخریب سیانید برای فرکانس ۳۵ کیلوهرتز در pH های ۳/۵ و ۱۱ به ترتیب ۷۶ درصد و ۸۱ درصد بود. لذا در این مرحله مشخص گردید که pH محیط در کارایی فرآیند ترکیبی سونوشیمیایی و پراکسید هیدروژن در حذف سیانید مؤثر می‌باشد. نمودار شماره ۴ مقایسه اثر غلظت اولیه سیانید در میزان حذف آن توسط فرآیند ترکیبی اولتراسونیک و پراکسید هیدروژن در فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. همانطوری که از نمودار شماره ۴ (برای فرکانس ۱۳۰

کیلوهرتز) پیداست، ملاحظه می‌گردد که برای غلظت‌های ۲/۵، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی‌گرم در لیتر در مدت ۹۰ دقیقه بازده حذف برابر ۸۵ درصد، ۵۵ درصد، ۴۷ درصد و ۳۹ درصد بود و این در حالی است که برای همان شرایط بازده حذف توسط تابش امواج فراصوت تنها (با فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز) برابر ۷۴ درصد، ۳۳ درصد، ۲۳ درصد و ۲۰ درصد بود. بنابراین ملاحظه می‌شود که بازده فرآیند ترکیبی سونوشیمیایی و پراکسید هیدروژن خیلی بیشتر از بازده فرآیند سونوشیمیایی بوده و اختلاف معنی‌داری بین آنها وجود دارد ( $p < 0.05$ ). با توجه به نمودار شماره ۵ مشخص شد که با افزایش نسبت پراکسید هیدروژن به سیانید کارایی حذف بیشتر شد ( $p < 0.05$ ). بیشترین میزان حذف در فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز در نسبت ۵ به ۱ پراکسید هیدروژن به سیانید، ۸۵ درصد بدست آمده است. ضمناً در فرکانس ۳۵ کیلوهرتز نیز بیشترین میزان حذف با همین نسبت (یعنی ۵ به ۱ پراکسید هیدروژن به سیانید)، ۸۳ درصد بدست آمده است. مهمترین دلیل این پدیده را می‌توان اینگونه بیان کرد که اولاً با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن، احتمال برخورد بین مولکول‌های این ماده و مولکول‌های سیانید بیشتر شده و کارایی حذف نیز بیشتر می‌شود. علاوه بر این با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن، امکان برخورد امواج فراصوت به مولکول‌های پراکسید هیدروژن بیشتر شده و در نتیجه آن رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید می‌شود که این رادیکال‌ها صرف اکسیداسیون مولکول‌های سیانید شده و در نتیجه از غلظت سیانید کاسته می‌شود. Iordache و همکاران (۲۰۰۳) از روش اولتراسونیک در حضور آب اکسیژنه برای حذف سیانید استفاده کردند و موفق شدند که بعد از مدت ۷۵ دقیقه با نسبت ۴/۱ (پراکسید هیدروژن/سیانید)، ۷۰ درصد سیانید را حذف کنند (۱۶). Sarala و همکاران در سال ۲۰۰۴ استفاده از پراکسید هیدروژن جهت تجزیه سیانید را مورد بررسی قرار دادند و موفق شدند سیانید را به میزان ۸۰ درصد در محلول حاوی

افزایش یافت (۱۸).

در کل نتایج نشان داد که میزان تجزیه سیانید تحت شرایط مختلف به آرامی، در زمان‌های ابتدایی سرعت و سپس به کندی صورت می‌گیرد. ضمناً راندمان حذف سیانید توسط هر دو فرآیند با pH، فرکانس و زمان تماس رابطه مستقیم و با غلظت سیانید رابطه عکس دارد.

۱۰۰ میلی‌گرم برلیتر سیانید پس از ۴ ساعت تماس و افزودن ۳۰۰ میلی‌گرم برلیتر هیدروژن پراکسید، کنند و با افزایش زمان تماس به ۲۴ ساعت موفق به حذف ۹۰ درصدی سیانید شدند (۱۷). Kidak و همکاران در سال ۲۰۰۹ از روش اولتراسونیک برای حذف فنل استفاده کردند که طی آن با افزایش زمان تماس کارایی حذف

## References

- Eula Barbara B.M, Charles H. Patty's Toxicology. 3rd td, USA: John Wiley & Sons; 2001. P 1373-1389.
- Patterson J.W. Industrial Wastewater Treatment Technology. ANN.Arbor: Science Publishrs Inc, 1975.
- Yong C.A. Cyanide remediation; current and past technologies. 10 th Annual conference on hazardous waste research, 2001.
- Nasseri S, Vaezi F, H.Mahvi A, Nabizadeh R, Haddadi S. Determination of the ultrasonic effectiveness in advanced wastewater treatment. Iran J Environ Health Sci Eng 2006; 3(2): 109-116.
- Henry C. Sonochemical Degradation of Pollutants. 1 ed. California Institute: Technology, 2003.
- Yazıcı E.Y, Deveci H, Alp I, Uslu T. Generation of hydrogen peroxide and removal of cyanide from solutions using ultrasonic waves. Desalination J 2007; 216(1-3,5): 209-221.
- Kim I, Hong S, Hwang I, Kwon D, Kwon J, Huang G. TOC and THMFP reduction by ultrasonic irradiation in wastewater effluent. Desalination J 2007; 202(1-3,5): 9-15.
- Manousaki E, Psillakis E, Kalogerakis N, Mantzavinos D. Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation. Water Res J 2004; 38(17): 3751-3759.
- Mirhendi S.H. Wastewater microbiology. Tehran: Tehran University Medical Publishers 2007. P 58.
- Wu C, Dongbin Wei X, Fan J, Wang L. Photosonochemical Degradation of Phenolin Water. Water Res J 2001; 35(16): 3927-3933.
- Naffrechoux E, Combet E, Fanget B, Petrier C. Reduction of chloroform formation potential of humic acid by sonolysis and ultraviolet irradiation. Water Res J 2003; 37(8): 1948-1952.
- American Public Health Association, AWWWA, WEF. Standard methods for the examination of water & wastewater. 2<sup>th</sup> Ed. Washington: Boston, 1998.
- Lesko T.M. Chemical Effects of Acoustic Cavitation. Ph.D.Thesis, California Institute of Tecnology, Pasadena, California. 2004.
- Hamdaoui O, Naffrechoux E. Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media" Ultrasonics Sonochemistry, 2008; 15(6): 981-987.
- Chowdhury P, Viraraghavan T. Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes-A review. Sci Total Environ 2009; 407(8): 2474-2492.
- Iordache Nechita M.T, Aelenei N, Rosca I, Apostolescu G, Peptanariu M. Sonochemical Enhancement of Cyanide Ion Degradation



- from Wastewater in the Presence of Hydrogen Peroxide. Pol J Environ Studi 2003; 12(6): 735-737.
17. Sarala M, Pandit M, Tyagi D.K, Kapoor J.C. Oxidation Of Cyanide In Aqueous Solution By Chemical and Photochemical Processes. J Hazard Ma Teri 2004; 116(1-2): 49-56.
18. Kidak R, Ince N.H. Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: A review of current research. Ultrasonics Sonochem 2009; 13(3): 195-199.

Archive of SID