

# مقایسه کارآیی حذف سیانید از فاضلاب صنعتی با فرآیند

## ترسیب شیمیایی و الکتروشیمیایی

زهره خرد پیشه<sup>۱</sup> - حسین موحدیان عطار<sup>۲</sup> - مجید صالحی نجف آبادی<sup>۳</sup>

### چکیده

**زمینه و هدف:** سیانید یک ماده بسیار سمی است که در فاضلاب صنایع متعددی از جمله آبکاری وجود دارد. ورود این ترکیب به محیط زیست مخاطرات بهداشتی زیادی را به همراه دارد. هدف از انجام این تحقیق مقایسه راندمان فرآیند الکتروکوآگولاسیون و فرآیند ترسیب شیمیایی با فروسلفات در حذف سیانور از فاضلاب صنعتی بود.

**روش تحقیق:** این تحقیق به صورت توصیفی در یک سیستم پایلوت انجام شد. در این تحقیق در روش ترسیب شیمیایی با فروسلفات با استفاده از جارتست شرایط بهینه مثل pH و نسبت مولی آهن به سیانید و زمان واکنش در حذف سیانید فاضلاب صنعت آبکاری الکتریکی مورد بررسی قرار گرفت و نیز در روش الکتروشیمیایی تأثیر pH، ولتاژ و زمان عملیات با استفاده از الکترودهای فولاد زنگ نزن و مس به عنوان آند و کاتد مورد بررسی قرار گرفت و راندمان حاصل از دو روش مقایسه گردید.

**یافته ها:** در ترسیب با فروسلفات بهترین شرایط حذف سیانید در pH 6/5 و نسبت مولی 10:1 و زمان عملیات 60 دقیقه بدست آمد که در این شرایط راندمان حذف برابر 93 درصد بود. در روش الکتروشیمیایی بهترین شرایط در ولتاژ 9 ولت و pH برابر 13 و در زمان عملیات 90 دقیقه بدست آمد که میانگین راندمان حذف سیانور با انحراف معیار برابر 2/43 حدود 87 درصد بدست آمد. نتایج آماری، رابطه معناداری را بین راندمان حذف سیانید با شرایط بهینه در هر دو روش نشان داد ( $p<0/5$ ). اما مقایسه دو روش نشان داد که راندمان حذف سیانید در روش ترسیب با فروسلفات بیشتر از روش الکتروشیمیایی است.

**نتیجه گیری:** با توجه به بالا بودن راندمان حذف سیانید و رسیدن به استاندارد دفع پساب به محیط زیست، در روش ترسیب با فروسلفات به نظر می رسد که این روش مفیدتر است.

**کلیدواژه ها:** اکسیداسیون الکتروشیمیایی؛ ترسیب شیمیایی؛ تصفیه فاضلاب؛ سیانید؛ فاضلاب آبکاری

افق دانش؛ فصلنامه‌ی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی گناباد (دوره‌ی 18؛ شماره‌ی 2؛ تابستان 1391)

پذیرش: 1390/08/25

اصلاح نهایی: 1390/03/17

دریافت: 1389/10/22

1- نویسنده‌ی مسؤول؛ کارشناسی ارشد بهداشت محیط، عضو هیأت علمی، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی در ارتقای سلامت خلیج فارس، دانشگاه علوم پزشکی هرمزگان آدرس: بندرعباس - بلوار جمهوری اسلامی - جنب بیمارستان شهید محمدی - بوستان دهم - دانشگاه علوم پزشکی هرمزگان - دانشکده بهداشت پست الکترونیکی: z.kheradpisheh@yahoo.com

تلفن: 09126185023 نمبر: 0761-3336202

2- دکترای بهداشت محیط، عضو هیأت علمی دانشکده بهداشت اصفهان

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

**مقدمه**

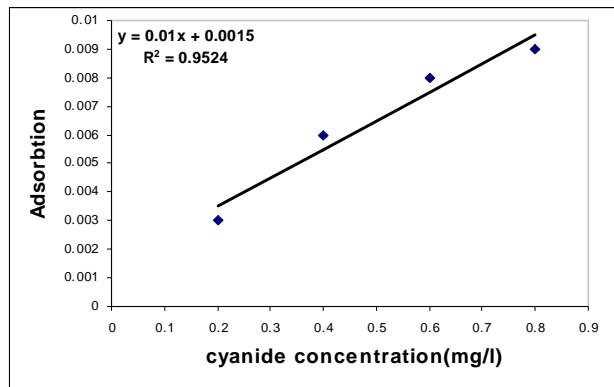
کاتد، یک الکترولیت هادی و یک منبع انرژی است. در کاتد الکترون ها در الکترود به طرف گونه های واکنش دهنده حرکت می کنند در نتیجه یک کاهش در حالت اکسیداسیون ترکیب مورد نظر اتفاق می افتد. در آند الکترون از گونه های فعال به طرف الکترود حرکت می کند. در نتیجه افزایش در حالت اکسیداسیون گونه های فعال رخ می دهد. این تغییرات حالت اکسیداسیون، خواص شیمیایی را تغییر می دهد و باعث تغییر واکنش دهنده ها می گردد. گونه های کاهش یافته یا اکسید شده می توانند روی الکتروودها ذخیره شوند و یا در سطح الکترود جذب شوند و در مایع حل شده و یا به شکل گاز در آیند. اثر عمده این واکنش های شیمیایی روی محلول زائد، جایگزینی یون سیانید با یون کربنات و آمونیوم و یا آزاد شدن گاز دی اکسید کربن و نیتروژن می باشد این واکنش ها تابعی از زمان عملیات، PH محیط، شدت جریان و نوع الکترود مورد استفاده می باشند (8-9). مطالعات زیادی در مورد حذف سیانور با دو روش ذکر شده وجود دارد که البته یا بصورت پایلوت کار شده و یا نوع فاضلابی که مورد تصفیه قرار گرفته متفاوت بوده از جمله: اف- هاین در سال 1986 با استفاده از آند اکسید سرب و کاتد فولادی سیانور را اکسید کرد و حدود 90٪ راندمان حذف بدست آورد (9). پیرکوویکز در سال 1998 فاضلاب حاوی سیانید مس را با الکترود فولادی در pH حدود 10 تا 13 و زمان ماند صفر تا 90 دقیقه و ولتاژ 10-1 v تصفیه کرد (10).

پیرکوویکز و همکارانش در سال 2000 دریافتند که اکسیداسیون مستقیم سیانور حتی در pH بالای 12 امکان پذیر است (11). دامو در سال 1996 و پابلو کانیزارس و همکارانش در سال 2005 و استفان و همکارانش در سال 2008 با استفاده از روش اکسیداسیون الکتروشیمیایی روی حذف سیانور کارکرده و نتایج رضایت بخشی را بدست آورد (12-14)، اما از طرفی روش ترسیب شیمیایی بدلیل حذف همزمان سیانور و فلزات سنگین از پساب صنایع آبکاری، روش مناسبی جهت کاربرد در این صنایع به نظر می رسد. در این روش ترکیبات آهنه سیانور 6 MXFey(CN) به صورت غیر محلول شکل می گیرد (15). دیوید زومبو در سال 1996 و 1993 مطالعاتی به صورت پایلوت جهت تعیین فاکتورهای مؤثر بر روی

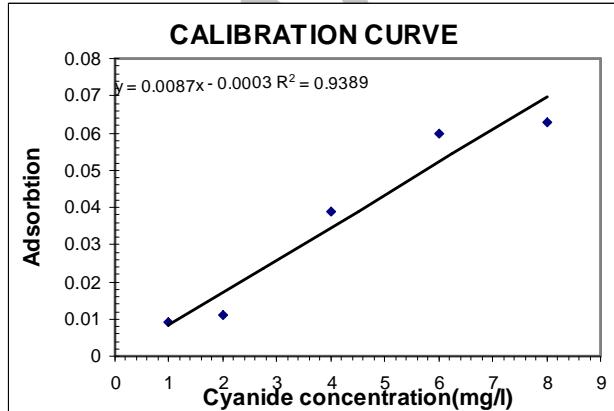
آبکاری الکتریکی از جمله روش های پوشش دهی سطح و به معنای پوشش دادن یک شئی با لایه نازکی از فلز با استفاده از الکتریسیته می باشد. این روش معمولاً در یک وان محلول، حاوی فلزی که بروی قطعه رسوب داده می شود انجام می گردد. این فلز در حالت محلول است و یون نام دارد و از نظر الکتریکی باردار و معمولاً بار مثبت دارد. قطعه ای که آبکاری می شود بار منفی دارد و یونهای مثبت فلزی را جذب می کند (1). در عملیات آبکاری ابتدا سطح فلز آماده شده (تمیز کاری، چربی گیری و...) و سپس مراحل آبکاری، آبکشی، روئین سازی سطح و خشک کردن صورت می گیرد. تمام و یا قسمت اعظم موادی که در آبکاری بکار می رود مانند محلولهای اسیدی، فلزات سمی، حلال ها و سیانیدها می توانند در فاضلاب آبکاری موجود باشند. مواد فوق می توانند در حین آبکشی محصول وارد فاضلاب شوند و یا اینکه در پساب های ایجاد شده از وان های آبکاری موجود باشند (3,2). صنعت آبکاری الکتریکی به دلیل استفاده از محلولهای شیمیایی حاوی سیانور و نوع آلاینده های که وارد آبها می کنند از لحاظ زیست محیطی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. 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 (4). با غلظت های زیاد سیانید علایم بیماری مثل: سرگیجه، سردرد، بیهوشی، تشنج، توقف تنفسی ظاهر می شود و در نتیجه باعث فلوج مرکز تنفسی در مغز می شود (5). میزان حد آستانه مجاز (TLV) برای HCN برابر 5 میلی گرم در متر مکعب و میزان دوز مرگ آور برای 50٪ افراد در معرض آن سیانید موجود در فاضلاب را جهت تخلیه به محیط به صورت زیر بیان کرده است: جهت تخلیه به آبهای سطحی 0/5 میلی گرم در لیتر، جهت تخلیه به چاه جاذب 0/1 میلی گرم در لیتر، جهت استفاده کشاورزی و آبیاری 0/1 میلی گرم در لیتر (7,6). روش های مختلفی برای حذف ترکیبات سیانیدی از فاضلاب وجود دارد که روش الکتروشیمیایی و ترسیب با فروسولفات از جمله آنها است. یک راکتور الکتروشیمیایی شامل یک آند و یک

### روش تحقیق

نوع مطالعه بصورت توصیفی می‌باشد و جامعه مورد مطالعه، فاضلاب کارگاه آبکاری الکتریکی می‌باشد. 16 نمونه برای الکتروشیمیایی و نصف آن یعنی 8 مورد (یه علت مشکلات زمانی جهت انجام آزمایش فروسولفات و امکان تعداد نمونه کمتر برای روش فروسولفات) انتخاب شد. این آزمایش به مدت سه ماه انجام گرفت. نمونه‌ها از فاضلاب خروجی کارگاه آبکاری الکتریکی جمع آوری شده و توسط ظروف یک لیتری پلاستیکی تیره، در شرایط قلیائی و خنک به آزمایشگاه حمل و مورد آزمایش قرار گرفتند. مقادیر سیانور در نمونه اولیه و پس از فرآیند حذف طی دو مرحله جداسازی کل سیانور توسط روش (اسیدی کردن، تقطیر، جذب در سود) (21) و روش رنگ سنجی (22) اند ازه گیری شد. در این آزمایش نمودار کالیبراسیون توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر به کمک نمونه‌های سنتتیکی در دو غلظت متفاوت رسم شد که در نمودار 1 و 2 نشان داده شده است.



نمودار 1: کالیبراسیون دستگاه اسپکترو فوتومتر با غلظت 0 - 1mg/l



نمودار 2: کالیبراسیون دستگاه اسپکترو فوتومتر با غلظت 0 - 10mg/l

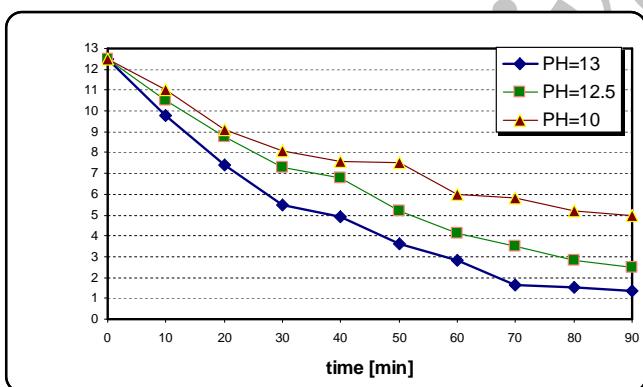
اجرای فرآیند ترسیب سیانور با فروسولفات را انجام داده و نشان داد که تشکیل رسوب سیانید با آهن زمانی اتفاق می‌افتد که pH با استفاده از اسید سولفوریک تا حدود 7 پائین آورده شود. وی همچنین با بررسی نسبت‌های مولی مختلف و pH، بهینه pH این فرآیند را 6/3-7 و نسبت مولی آهن به سیانید را 9:1 بdest آورد (17-18). دامنز در سال 1992 در سه pH برابر 6/5، 7/5، 5/5 و در زمان‌های 60 و 10 و 360 دقیقه و نسبت مولی آهن به سیانید به صورت 5:1 و 10:1 و 20:1 (20) با استفاده از آزمایش جارتست با تعداد 50 دور در دقیقه حدود 99 درصد سیانید را حذف کرد (19). هونگ داک و همکارانش در سال 2009 با استفاده از روش ترسیب با فروسولفات، نیتروژن آمونیومی را از فاضلاب صنایع کک حذف کرد (20).

سیانور در بسیاری از صنایع بزرگ از قبیل فولاد سازی، شیمیایی، پتروشیمی، نظامی تولید و یا مصرف می‌گردد. صنعت آبکاری الکتریکی از جمله صنایعی است که بطور وسیع در ایران کاربرد دارد و دارای فاضلاب حاوی سیانور می‌باشد. تصفیه بیولوژیکی فاضلاب‌های صنعتی به دلیل تغییرات گسترده در میزان دبی و خصوصیات این فاضلاب‌ها در مقایسه با فاضلاب‌های خانگی مشکل‌تر است. با توجه به بحث سمی بودن ترکیبات سیانور و مخاطرات ورود آن از طریق پساب به محیط زیست و منابع آبی و نیز توجه به مطالعات ذکر شده، روش الکتروشیمیایی و ترسیب با فروسولفات از جمله روش‌های مؤثر و کارا در حذف سیانید می‌باشدند. بنابراین نتایج حاصل از این تحقیق می‌تواند مورد استفاده صنعتگران در این حرفه و وزارت صنایع و سایر علاقه مندان به محیط زیست قرار گیرد و هدف از انجام این تحقیق مقایسه راندمان فرآیند الکتروکواگولاسیون و فرآیند ترسیب شیمیایی فروسولفات در حذف سیانور از فاضلاب آبکاری بود که علیرغم موثر شناخته شدن هر دو روش، اما در این صنعت بررسی نشده و نیز راندمان آنها با هم مقایسه نشده که این می‌تواند در کاهش هرینه‌ها بسیار موثر باشد.

**جدول 1: تغییرات راندمان حذف سیانید در فرآیند ترسیب با فروسرخ**  
**سولفات در pH، نسبت مولی و زمان عملیات مختلف**

میانگین	pH			زمان (min)	
	7/5	6/5	5/5		
82/79	83	85	80	10	
84/79	86	88	81	30	5:1
88/96	90	92	85	60	
82/25	89	87	71	120	
83/63	84	85	82	10	Fe/CN <sup>-</sup>
86/71	87	89	84	30	نسبت
89/58	90	93	85	60	10:1 مولی
87/38	89	90	83	120	
86/46	88	87	84	10	
89/71	90	94	85	30	
91/50	95	94	85	60	20:1
91/96	95	95	86	120	

نمودار 3 تغییرات غلظت سیانور بر حسب mg/l در راکتور الکتروشیمیائی بر حسب زمان در مقادیر مختلف pH را نشان می دهد.



**نمودار 3: تغییرات غلظت سیانور بر حسب mg/l در راکتور الکتروشیمیائی بر حسب زمان در مقادیر مختلف pH**

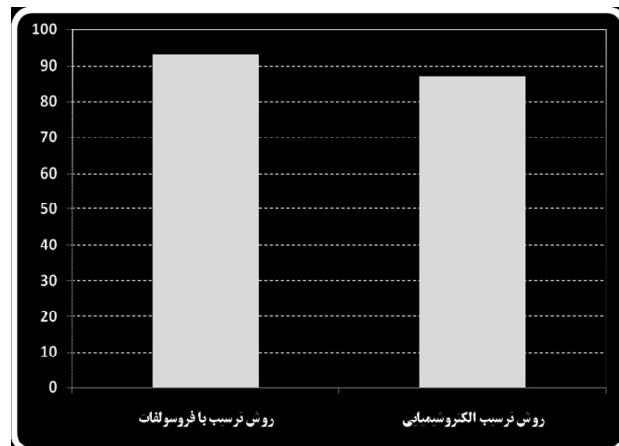
نتایج حاصله وجود رابطه‌ی آماری معنی داری بین غلظت سیانور ورودی و راندمان حذف را تأیید می نماید ( $p < 0.05$ ). در پایان مقایسه ای بین راندمان حذف دو روش ذکر شده صورت گرفت که در نمودار شماره 4 آمده. همانطور که نمودار 4 نشان می دهد بیشترین راندمان حذف مربوط به روش ترسیب با فروسرخ است.

نمونه های فاضلاب حاوی سیانید در این آزمایش توسط سیستم جارت است با فرآیند ترسیب با فروسرخ تحت شرایط pH برابر با: 5/5, 6/5, 7/5 و زمان عملیات برابر با: 10, 30, 60, 120 دقیقه و مقادیر نسبت مولی Fe/CN<sup>-</sup> برابر 1, 5:1, 10:1, 20:1 مورد تصفیه قرار گرفت و نتایج حاصله ثبت گردید. سپس با استفاده از راکتور الکتروشیمیائی غیر پیوسته با ابعاد تقریبی (cm5/12×cm9×cm13)، تأثیر pH بهینه 13، ولتاژ 6 ولت، زمان عملیات 90 دقیقه بدست آمده از مطالعات مراجع گذشته بروی میانگین راندمان حذف سیانور از فاضلاب صنعتی مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش ابتدا مقادیر pH، درجه حرارت، سیانور بر حسب میلیگرم در لیتر در نمونه ها اندازه گیری شد و سپس pH نمونه ها بوسیله سود تا 13 بالا برده شدو داخل راکتور ریخته شد. از الکترودها فولاد زنگ نزن و مس بترتیب به عنوان آند و کاتد استفاده شد و به صورت اتصال یک قطبی در راکتور بسته شد و به مبدل انرژی وصل شد. ولتاژ بروی 6 تنظیم و شدت آمپر و درجه حرارت در طی 90 دقیقه ثبت شد. ضمناً جهت اطمینان کیفی آزمایش ها، صحت و دقت آنها بررسی شد. صحت آن با استفاده از غلظت معینی از نمونه استاندارد ارزیابی شد 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 آزمایش ها و جمع آوری نتایج با استفاده از نرم افزار SPSS نتایج مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت، و نمودارهای مربوطه با استفاده از نرم افزار Excel رسم گردید.

### یافته ها

تغییرات راندمان حذف سیانید در فرآیند ترسیب با فروسرخ در pH، نسبت مولی و زمان عملیات مختلف نتایج بدست آمده در جدول 1 نشان دهنده است. بین pH، نسبت مولی و زمان با راندمان حذف رابطه آماری معنی داری وجود داشت ( $p < 0.05$ ). بیشترین راندمان حذف مربوط به نسبت مولی 10:1 با زمان ماند 60 دقیقه و pH برابر 6/5 می باشد که در این شرایط راندمان حذف ترکیبات سیانید 93 درصد است.

برابر 5: با افزایش زمان از 10 دقیقه به 60 دقیقه راندمان حذف سیانید افزایش پیدا می کند که این می تواند ناشی از زمان لازم جهت تشکیل نوع ذرات رسوبی از نوع کلوئیدی و یا بلوری باشد. سال هاست دانشمندان تشکیل رسوب را مطالعه می کنند اما مکانیسم این فرآیند تا کنون بطور کامل درک نشده است. واضح است که اندازه ذرات تحت تأثیر متغیرهای تجربی مانند حلالیت رسوب، دما، غلظت واکنش دهنده و سرعتی که واکنش دهنده ها مخلوط می شوند، قرار می گیرد. به فرض اینکه اندازه ذرات تنها به یک خاصیت سیستم که فوق اشباع نسبی نامیده می شود، وابسته است، حداقل می توان بطور کیفی اثر اساسی این متغیرها را شرح داد:  $Q-S/S = Q-S/CN$  فوق اشباع نسبی، در این معادله  $Q$  غلظت ماده حل شده در هر لحظه و  $S$  حلالیت تعادلی آن است. واکنش های رسوبی عموماً آهسته هستند. بنابراین، حتی هنگامی که یک واکنشگر رسوب دهنده قطره قطره به محلول آنالیت اضافه می شود، احتمال تشکیل بعضی از فوق اشباع ها وجود دارد. شواهد تجربی نشان می دهد که در طی زمان ورود واکنشگر به محلول، اندازه ذرات یک رسوب با متوسط فوق اشباع نسبی به طور معکوس تغییر می کند. بنابراین، هنگامی که  $Q-S/CN > Q-S/S$  بزرگ است رسوب تمایل دارد که کلویید باشد و وقتی که  $Q-S/S > Q-S/CN$  باشد، احتمال تشکیل جامد بلورین بیشتر است و نیز با توجه به اینکه رسوب بلورین تمایل بیشتری به ته نشین شدن دارد، می توان اینطور تصور کرد که افزایش زمان تا حدی در تشکیل نوع بهتری از رسوب کمک کرده و راندمان حذف را افزایش می دهد اما مشاهده شد که در نسبت مولی  $Fe/CN = 10:1$  با افزایش زمان از 60 به 120 دقیقه راندمان حذف سیانور کاهش پیدا کرد، بنابراین این طور بنظر می رسد که زمان زیاد بهم خوردن محلول در دستگاه جارت است می تواند باعث حل شدن مجدد آن دسته از رسوباتی شود که عملیات انعقادسازی به خوبی صورت نگرفته است. اما در نسبت مولی  $10:1$  این رسوبات بدليل استحکام بیشتر کلوئید ناشی از افزایش غلظت الکترولیت محلول کاهش راندمان حذف سیانور قابل ملاحظه نبوده و در نسبت مولی  $20:1$  این افزایش راندمان حذف ثابت می شود، یعنی با افزایش زمان تأثیری در راندمان حذف مشاهده نمی شود. نتایج حاصله گویای این مطلب است که در نسبت مولی زیاد با افزایش زمان از 60 دقیقه تغییری در راندمان راندمان حذف



نمودار 4: مقایسه راندمان حذف سیانور به دو روش ترسیب با فروسولفات و الکتروشمیایی

## بحث

هدف این تحقیق مقایسه راندمان فرآیند الکتروکواگولاسیون و فرآیند ترسیب شیمیایی با فروسولفات در حذف سیانور از فاضلاب صنعتی بود. به طور کلی نتایج نشان داد که در روش حذف سیانور با فروسولفات، با مقایسه نسبت مولی  $Fe/CN = 10:1$  با افزایش مقدار مصرفی آهن نسبت به یون سیانور راندمان حذف افزایش پیدا کرده و این افزایش تا نسبت 20:1 وجود داشت. این امر نشان دهنده این مطلب است که با افزایش مقدار فروسولفات مصرفی، فلوک های نسبتاً پایداری بوجود می آیند، اما در این مطالعه با افزایش مقدار مصرفی فروسولفات از 20:1 تا حدود 40:1، نه تنها راندمان حذف افزایش پیدا نمی کرد بلکه به طور قابل ملاحظه ای کاهش پیدا می کرد و فلوک های تشکیل شده نیز پایداری کمتری داشتند. توجیه علمی این پدیده می تواند به علت واختی کلوئید ها باشد. واختی شده به حالت پاشیده اولیه خود برگردد. هنگامی که یک کلویید لخته شده شسته می شود که طی آن یک کلویید اولیه هستند، دوباره برقرار می شوند و ذرات، خود را از جم لخته شده جدا می کنند. محلولهای شستشو در اثر عبور ذرات تازه پاشیده شده از صافی کدر می شوند. در نسبت مولی  $Fe/CN = 10:1$

جهت حذف سیانید برای فاضلاب صنایع آبکاری الکتریکی نیز می‌توان استفاده کرد (19). و نیز نتایج مشابهی با پیرکووبیکر و وانی در سال 1987 و دامو در سال 1996 و پابلو کانیزارس و همکارانش در سال 2005 و استفان و همکارانش در سال 2008 (12-14) در حذف سیانید از فاضلاب صنعتی با روش اکسیداسیون الکتروشیمیایی بدست آمد و تغییرات زیادی مشاهده نشد که در قسمت نتایج آمده است.

### نتیجه گیری

نتایج بدست آمده گویای این مطلب است که راندمان حذف سیانید در روش ترسیب با سولفات فرو بالاتر بوده و میتوان برای رسیدن به استانداردهای تخلیه پساب به محیط زیست و نیز برای کاهش اثرات مضر آن بر سلامت انسان و سایر موجودات از این روش بعنوان روش تصفیه مناسب در این صنعت استفاده نمود و از طرفی در این روش به دلایلی همچون عدم تولید گاز سمی سیانوژن کلرايد که در روش کلریناسیون قلیائی تولید می‌شود، عدم تولید سیانات که در اکثر روش‌های شیمیائی تولید می‌گردد و نیز حذف همزمان سیانور و فلزات سنگین از پساب صنایع آبکاری، روش مناسبی جهت کاربرد در این صنایع به نظر می‌رسد و اما جهت مقایسه بهتر دو فرآیند پیشنهاد می‌گردد شرایط مختلف از لحاظ هزینه بررسی گردد، اما چون هدف این طرح تنها مقایسه راندمان حذف دو روش بوده است می‌توان گفت که در قیاس با یکدیگر روش ترسیب با فرو سولفات راندمان حذف بیشتری را شامل می‌شود.

### تشکر و قدردانی

نویسنده‌گان مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی اصفهان به دلیل حمایت مالی از انجام طرح، مسئول کارگاه آبکاری الکتریکی به خاطر همکاری ایشان در انجام طرح و نیز همکارانی که در انجام این تحقیق ما را یاری نموده اند را اعلام می‌دارند.

### References:

1. Saarela K, Kuokkanen T. Alternative disposal methods for wastewater containing cyanide Analytical studies on new electrolysis technology

سیانور صورت نمی‌گیرد اما در نسبت مولی پایین با افزایش زمان از 60 دقیقه کاهش در راندمان حذف صورت می‌گیرد. در فرآیند تصفیه فاضلاب با روش الکتروشیمیایی نتایج بدست آمده نشان داد که رابطه آماری معنی داری بین pH و راندمان حذف وجود دارد ( $p < 0.05$ ). همانطور که از نمودار 3 مشاهده می‌شود در قیاس سه ( $\text{PH} = 12.10 / 13.5$ ), کمترین غلظت سیانور مربوط به  $\text{PH} = 13$  می‌باشد. که هر چه یون هیدروکسیل بیشتر باشد، کاهش سیانید بیشتر صورت می‌گیرد، البته افزودن PH تا یک اندازه ای با افزایش سود بصورت صعودی افزایش پیدا می‌کند ولی از حدود  $\text{PH} = 13$  به بالا مقدار مصرف سود جهت بالا بردن PH بطور چشمگیری افزایش پیدا می‌کند بنابر این PH با توجه به حذف سیانور و نیاز به محیط قلیائی حدود 12/5-13/5 در نظر گرفته می‌شود. 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 90 دقیقه تشکیل می‌شد، و یک لایه آبی رنگ حاوی رسوب فلزات سنگین داخل فاضلاب در کف راکتور شکل می‌گرفت و فاضلاب شفاف در وسط راکتور تشکیل می‌شد که مربوط به متصل شدن گاز  $\text{N}_2$  و  $\text{CO}_2$  می‌شد. 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 می‌کرد. نتایج حاصله نشان داد که میانگین راندمان حذف سیانور نمونه‌ها توسط این روش در شرایط بهینه 87 درصد با انحراف معیار 2/43 می‌باشد و نیز نتایج بدست آمده گویای این مطلب است که با افزایش زمان غلظت سیانور در راکتور الکتروشیمیایی کمتر می‌شود تا اینکه در زمان 90-80 دقیقه تقریباً نمودار بصورت خط راست در می‌آید. در مقایسه این مطالعه با مطالعات قبلی در زمینه ترسیب سیانید با فرو سولفات مثل مطالعات دیوید زومبو در سال 1996 و 1993 (17-18) و دامنیز در سال 1992 و هونگ داک و همکارانش در سال 2009 می‌توان این نتیجه را گرفت که از شرایط بهینه بدست آمده مطالعات قبلی

developed for 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> 1996; 16(4): 257-261.

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: US Environment Protection Agency; 1997.
3. Faghihian H. Removal of cyanide from liquid wastes by modified Clinoptilolite. *Int J Envir Pollut* 2004; 22(6): 732-739.
4. Ghorbannejad G. Electroplating. *J Electrop Indust* 2003; 30: 7-8. [In Persian]
5. Besharat A. Metal electroplating engineering. 2<sup>nd</sup> ed. Tehran: Tarrah Publication; 2009. [In Persian]
6. Naeimi A. Electroplating. *J Electrop Indust* 2003; 29: 7-8. [In Persian]
7. Marsden J, House I. The chemistry of gold extraction. 2<sup>nd</sup> 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 electrod. *Electroch Acta* 1976; 21(11): 1021-1027.
9. Hine F, Yasuda M, Iida, T, Ogata Y. On the oxidation of cyanide solution with lead dioxide coated anode. *Electroch Acta*. 1986; 31(11): 1389-1395.
10. Szpyrkowicz L, Zilio-Grandi F, Kaul SN, Rigoni Stern S. Eelectrochemical treatment of copper cyanide waste water using stainless steel electrodes. *Water Sci Techno* 1998; 38(6): 261-268.
11. Szpyrkowicz L, Kaul SN, Molga E, DeFaveri M. Comparison of the performance of a reactor equippedwith a Ti/Pt and SS anode for simultaneous cyanide removal and copper recovery. *Electroch Acta* 2000; 46: 381-387.
12. Dhamo N. Electrochemical oxidation of cyanide in the hydrocyclone cell. *Waste management*.
13. Canizares P, Daz M, Domnguez JA, Lobato J, Rodrigo MA. Electrochemical treatment of diluted cyanide aqueous wastes. *J Chem Technol Biotechnol* 2005; 80(5): 565-573.
14. Osathaphan K, Chucherwatanasak B, Rachdawong P, Sharma VK. Effect of ethylenediaminetetraacetate on the oxidation of cyanide in an electrochemical process. *J Envir Sci Health (Part A: Toxic/Hazard Subs Envir Engin)* 2008; 43(3): 295-299.
15. Adams MD. The removal of cyanide from aqueous solution by the use of ferrous Sulphate. *J South Afr Instit Min Metal* 1992; 92(1): 17-25.
16. Hohman SC, Merkel C. Iron salt percpitation of cyanide. A workshop on cyanide; 1985.
17. Dzombak AD. Removal of cyanide from spent potting leachate by iron cyanide precipitation. C. M. University. Civil and environmental engineering. The 69<sup>th</sup> annual conference; 1996.
18. Dzombak D, Ali MA, Dobbs CL. Evaluation of subsurface fat transport of chemical species in spent potting leachate; 1993. Division Report No. 08-93-350
19. Damns. AMD. The removal of cyanide from aqueous solution by the Use of Ferrous sulphate. *J South Afr Instit Min Metalur* 1992; 92(1): 17-25.
20. Hong-Duck Ryu, Young Ok Cho. Effect of ferrous Ion coagulation on biological ammonium nitrogen removal in treating coke wastewater. *Envir Engine Sci* 2009; 26(12): 1739-1746.
21. Ndrew D. Standard method for examination of water & wastewater. 21<sup>st</sup> ed. Ame Pub Health Asso; 2005.
22. Marry D, Bryce I. Sphectrophotometric method for determination of total cyanid in wastewater Samples. *Analys*; 1988; 113(8): 1273.

## **Comparision of Removal Efficiency of Cyanide by Chemical and Electrochemical Precipitation Process from Industrial Wastewater**

**Zohre Kheradpisheh<sup>1</sup>, Hossein Movahedian Attar<sup>2</sup> and Majid Salehii<sup>3</sup>**

### **Abstract**

**Background and Aim:** Cyanide is a highly toxic compound which is found normally in the wastewater of numerous industries, such as Electroplating. The release of this compound into the environment has a lot of health hazards. The Purpose of this study was to compare the electrochemical oxidation efficiency with chemical precipitation method for cyanide removal from industrial wastewater.

**Materials and Methods:** This study was conducted experimentally in a pilot system. In this study, the optimum conditions such as pH , Fe/CN<sup>-</sup> and reaction time were investigated in the Ferrous Sulfate precipitation method for cyanide removal from wastewater of electroplating industries by the use of jar test. It also investigated the effect of pH, voltage and operation time for total cyanide removal by electrochemical oxidation method by applying a stainless steel as an anode and copper as a cathode. And finally, the efficiency of two methods was compared.

**Results:** In the Ferrous Sulfate Precipitation method, the optimal conditions were obtained for the removal of cyanide at (pH 6/5, and 10:1 Molar Ratio and Operation Time 60 minutes). In these conditions, the removal efficiency was 93 percent. In the electrochemical method, the optimal conditions were obtained at the voltage of 9V and pH=13 and the operation time of 90 minutes in which the average percentage removal of cyanide was about 88 with SD=2.43. The results statistically confirmed the significant relationship between cyanide removal efficiency and optimal conditions in both methods ( $p < 0.05$ ). But comparison of the two methods showed that the cyanide removal efficiency in the electrochemical method was as much as the chemical precipitation method.

**Conclusion:** Due to the high cyanide removal efficiency and achieving the standards for effluent disposal to the environment, it seems that ferrous Sulfate precipitation method is more useful.

**Keywords:** chemical precipitation wastewater treatment, cyanide, electroplating wastewater, electrochemical oxidation

**Received:** 12 January 2011

**Revised:** 7 June 2011

**Accepted:** 16 November 2011

*Ofogh-e-Danesh. GMUHS Journal. 2012; Vol. 18, No.3*

**1-Corresponding Author:** MSc. in Environmental Health, Department of Environmental Health, School of Health, University of Hormozgan, Bandar Abbas, Iran

**Tel:** +98 09126185023    **Fax:** +98 761 3336202    **E-mail:** z.kheradpisheh@yahoo.com

2- PhD in Environmental Health, Department of Environmental Health, School of Health, University of Isfahan

3- MSc., in Applied Chemistry, Kavian Petrochemical Complex