

تعیین کارایی فناوری سونوشیمیایی در تجزیه سیانید از محیط‌های آبی در حضور پراکسید هیدروژن

رضا شکوهی^۱ امیرحسین محوی^۲ ضیاءالدین بنیادی^۳ محمدرضا سمرقندی^۱ عباس صادقی^۴ مهرداد کریمی^۵

(دریافت ۸۸/۱۰/۲۴ پذیرش ۸۹/۸/۱۵)

چکیده

سیانید یک ماده بسیار سمی است که به طور معمول در فاضلاب صنایع متعددی از جمله آبکاری، معدن کاری، فلزکاری و تمیزکاری فلزات وجود دارد. ورود این ماده به محیط زیست مخاطرات بهداشتی زیادی را به همراه دارد. هدف از انجام این تحقیق تعیین کارایی فناوری سونوشیمیایی در تجزیه سیانید از محیط‌های آبی در حضور پراکسید هیدروژن بود. در این مطالعه از یک دستگاه مولد امواج فراصوت با توان ۵۰۰ وات در دو فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز استفاده شد. در این تحقیق، آزمایش‌ها با نسبت‌های (به ۱، ۳ به ۱ و ۵ به ۱) پراکسید هیدروژن به سیانید و در غلظت اولیه سیانید در دامنه بین ۲/۵ تا ۷۵ میلی گرم در لیتر انجام شد. همچنین اثر فاکتورهای pH محیط آبی، غلظت اولیه سیانید، مدت زمان فرایند، پراکسید هیدروژن و فرکانس سیستم اولتراسونیک بر کارایی حذف مورد بررسی قرار گرفت. بیشینه کارایی حذف سیانید در این مطالعه در فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز، زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH معادل ۱۱، غلظت ۲/۵ میلی گرم در لیتر سیانید و با نسبت ۵ به ۱ پراکسید هیدروژن به سیانید، ۸۵ درصد به دست آمد. نتایج نشان داد که تجزیه سیانید تحت شرایط مختلف به آرامی انجام می‌شود. تجزیه سیانید در زمان‌های ابتدایی به سرعت و سپس به کندی صورت گرفت. ضمناً راندمان حذف سیانید توسط این روش با pH، فرکانس، غلظت پراکسید هیدروژن و زمان ماند رابطه مستقیم و با غلظت سیانید رابطه عکس داشت.

واژه‌های کلیدی: اولتراسوند، سیانید، سونوشیمی، پراکسید هیدروژن، رادیکال هیدروکسیل

The Use of Sonochemical Technology for Cyanide Removal from Aqueous Solutions in the Presence of Hydrogen Peroxide

Reza Shokoochi¹ AmirHossein Mahvi² Ziyaodin Bonyadi³
Mohammad Reza Samarghandi⁴ Mehrdad Karimi⁵

(Received Jan. 14, 2010 Accepted Nov. 6, 2010)

Abstract

Cyanide is a highly toxic species that found mostly in industrial effluents such as electroplating, metal mining, metallurgy and metal cleaning processes. Discharge of it into the environment causes very health impact. Purpose of this study was, determination of sonochemical technology for cyanide removal from aqueous solutions in the presence of hydrogen peroxide. In this study, a productive set of 500w power ultrasonic waves with two frequencies 35 kHz and 130 kHz were used. Experiments were performed using different initial ratio CN⁻/H₂O₂ 1/1, 1/3 and 1/5 and at initial cyanide concentrations varying from 2.5 to 75 mg/L. The effects of parameters such as pH, time and initial cyanide concentration on the sonochemical degradation have been studied. The results of the study showed that the maximum efficiency of cyanide was achieved 85% by sonochemical technology at frequency of 130 kHz, during of 90 min, at pH of 11, at initial cyanide concentration of 2.5 mg/l and with initial ratio of CN⁻/H₂O₂ 1/5. It was also found the rates of cyanide degradation under different conditions were quite low, and also the rate of cyanide degradation was high at first but later substantially reduced. The efficiency of cyanide removal had direct relationship with pH, frequency, hydrogen peroxide concentration and time, and it had reverse relationship with cyanide concentration.

Keywords: Ultrasound, Cyanide, Sonochemistry, Hydrogen Peroxide, OH Radical.

1. Assist. Prof., Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan
2. Assist. Prof., Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran
3. M.Sc. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan (Corresponding Author) 09359378235 bonyad14@yahoo.com
4. Assist. Prof., Faculty of Public Health, Mashad University of Medical Sciences, Mashad
5. M.Sc. of Biostatistics, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan

- ۱- استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان
- ۲- استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران
- ۳- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان (نویسنده مسئول) ۰۹۳۵۹۳۷۸۲۳۵ bonyad14@yahoo.com
- ۴- استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد
- ۵- کارشناس ارشد آمار زیستی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان

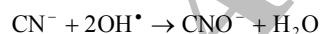
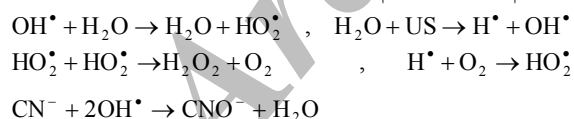
سیانید یک ماده شیمیایی است که هم به طور طبیعی و هم به طور مصنوعی توسط بشر ساخته می‌شود و اکثر ترکیبات آن، سمیت زیادی دارند. از جمله ترکیبات سیانید می‌توان به سیانید هیدروژن که به شکل گاز است و نیز نمکهای سیانید مثل سیانید سدیم و سیانید پتاسیم اشاره کرد. بعضی از باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها می‌توانند سیانید تولید کنند. این عنصر در آب، خاک و هوا وجود دارد. سیانید از طریق فرایندهای صنعتی مانند آبکاری، رنگ‌سازی، صنایع دارویی، حشره کشها و ظهور فیلم‌های عکاسی وارد آب می‌شود و از طریق نوشیدن، استنشاق و غذا خوردن وارد بدن می‌گردد [۱]. سیانید 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 ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر در خون تولید مسمومیت کند. معمولاً مرگ در غلظت ۰/۳ میلی‌گرم در لیتر و بالاتر اتفاق می‌افتد. سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا حداکثر میزان مجاز سیانید در آب را ۰/۲ ppm تعیین کرده است. غلظت سیانید در آب و فاضلاب را می‌توان با روشهای رقیق‌سازی، اکسیداسیون بیولوژیکی، شیمیایی و بازیافت کاهش داد [۲ و ۳].

یکی از روشهای مورد نظر برای حذف سیانید که اخیراً مورد توجه قرار گرفته است، روش اولتراسونیک است. این روش دارای فرکانس صوتی ۱۶ کیلوهرتز بیش از شنوایی انسان است و دامنه آن ۱۶ تا ۱۰۰۰ کیلوهرتز است. پرتو دهی اولتراسونیک در حلالهای آبی منجر به تشکیل و تخریب حبابهای گازی (کاویتاسیون) و در نتیجه تولید فشار و دمای بالا به صورت زود گذر می‌شود که این امر منجر به تشکیل رادیکال‌های آزاد OH[•] و OOH[•] در آب می‌گردد. این رادیکال‌ها در آب نفوذ کرده و باعث اکسیداسیون ترکیبات آلی می‌شوند. پراکسید هیدروژن از رادیکال‌های آزاد OH[•] و OOH[•] تشکیل می‌شود [۴].

یکی از روشهایی که در این تحقیق استفاده شد، کاربرد پراکسید هیدروژن بود. این ماده یکی از قوی‌ترین اکسیدان‌های شناخته شده است که از کلر، دی اکسید 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 هیدروپراکسید تبدیل می‌شود. این ماده می‌تواند با مواد آلی موجود در آب به طور مستقیم یا غیر مستقیم واکنش دهد. پراکسید هیدروژن در واکنش‌های اکسیداسیون و احیا شرکت می‌کند و می‌تواند به عنوان یک اکسیدکننده یا احیا کننده عمل نماید. واکنش‌های غیر مستقیم 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، Fe²⁺، مس، منیزیم و یا در اثر فوتولیز است. آب اکسیژنه در فرایندها و صنایع مختلفی از جمله صنایع تصفیه روغن، معادن، ماشین‌ها، صنعت نساجی، تولید نیرو، رزین‌ها و شیمی، پروسه‌های مواد غذایی، کاغذ و کارتن تولید چوب و الوار کاربرد دارد [۵].

محو و همکاران در سال ۲۰۰۶ کارایی روش اولتراسونیک در کاهش COD فاضلاب را 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 به دست آمده از این تحقیق ۲۵ تا ۳۰ درصد COD در طول تصفیه فاضلاب کاهش یافت [۴]. یازیکی و همکاران^۲ در سال ۲۰۰۶ از روش اولتراسونیک برای حذف سیانید استفاده کردند و موفق شدند در pH=۴-۱۰/۵ و دمای ۲۵ درجه سلسیوس، ۲۵ درصد از سیانید را از آب آشامیدنی حذف نمایند [۶]. کیم و همکاران^۳ در سال ۲۰۰۷ از پرتوهای اولتراسونیک برای حذف TOC و تری هالومتان‌ها استفاده کردند که طی آن ۳۰ درصد از TOC در مدت ۱۳۰ دقیقه کاهش یافت [۷]. مانوساکی و همکاران^۴ در سال ۲۰۰۴ از روش اولتراسونیک برای حذف سدیم دودسیل بنزن سولفانات استفاده نمودند که این آزمایش در غلظتهای ۱۵، ۳۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، در فرکانس ۲۰ و ۸۰ کیلوهرتز و در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس انجام شد. طبق نتایج، با افزایش دما و فرکانس و کاهش غلظت دودسیل بنزن سولفانات، کارایی حذف بیشتر شد [۸]. از جمله مزایای روش اولتراسونیک می‌توان به عدم تولید هیچ نوع فرآورده جانبی جهش‌زا/سرطانزا، فقدان مشکلات بو و مزه، عدم نیاز به کاربرد و ذخیره‌سازی مواد شیمیایی خطرناک و نیاز به فضای اندک برای استقرار واحدها اشاره کرد [۹]. به‌طور کلی مکانیسم واکنش سیستم اولتراسونیک به صورت زیر است:



سیانید از آلاینده‌های اصلی بسیاری از صنایع از قبیل رنگ، آبکاری، آبکاری الکتریکی، صنایع الکترونیک و داروسازی بوده و جزو آلاینده‌های متقدم است که در غلظتهای ۲۵ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر مشاهده می‌شود [۱۰ و ۱۱]. به‌همین دلیل محققان مختلف به دنبال یافتن روشهای تصفیه مناسب‌تری به خصوص از نظر

² Yazici et al.

³ Kim et al.

⁴ Manousaki et al.

¹ US Environmental Protect Agency (USEPA)

۱ و ۲]. در این تحقیق فرکانس اولتراسونیک ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز انتخاب شد زیرا سیستم مورد نظر در این دو فرکانس محدود شده است.

در این تحقیق به منظور اندازه‌گیری غلظت سیانید از روش تیتراسیون در کتاب روشهای استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب استفاده شد [۱۰]. به منظور اندازه‌گیری پراکسید هیدروژن از کیت مدل هج^۲ استفاده شد. نتایج به دست آمده با استفاده از نرم افزارهای Excel و SPSS از طریق آزمون آنالیز واریانس یکطرفه و آزمون T مستقل مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. شکل ۱ نمای پایلوت اولتراسونیک را نشان می‌دهد.

جدول ۱- مشخصات دستگاه اولتراسونیک در این تحقیق	
نوع دستگاه	Elma TI-H-5
قدرت ورودی	۵۰۰ W
فرکانس	۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز
ترانسدیوسر پیزوالکتریکی	۲ عدد ترانسدیوسر پیزوالکتریکی
انرژی وارد شده در واحد سطح	۲/۵ W/cm
حجم راکتور	۳/۷ Liter



شکل ۱- نمای پایلوت اولتراسونیک

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر تغییرات غلظت ورودی سیانید به سیستم اولتراسونیک بر کارایی حذف آن
با توجه با نتایج به دست آمده از شکل ۲ مشخص گردید که بیشترین میزان حذف در فرکانس ۳۵ کیلوهرتز در غلظت ۲/۵ میلی‌گرم در لیتر، ۸۱ درصد و در فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز در غلظت ۲/۵ میلی‌گرم در لیتر، ۸۵ درصد به دست آمده. کمترین میزان حذف در فرکانس ۳۵ کیلوهرتز در غلظت ۲/۵ میلی‌گرم در لیتر، ۳۷ درصد و در فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز در غلظت ۲/۵ میلی‌گرم در لیتر، ۳۹ درصد به دست آمد. نتایج این بررسی نشان داد که در زمان ثابت ۹۰ دقیقه و pH ثابت ۱۱، کارایی حذف با افزایش غلظت سیانید کاهش می‌یابد. به طور معمول سرعت تجزیه سیانید توسط امواج فراصوت

² Hach

جنبه‌های زیست محیطی برای حذف این آلاینده از محیط زیست هستند. با توجه به نکات مذکور و در نظر گرفتن مزایای سیستم اولتراسونیک، دستیابی به اطلاعات طراحی و عملیاتی در این خصوص حائز اهمیت است. در این تحقیق به بررسی کارایی سیستم اولتراسونیک پرداخته شد. همچنین تأثیر متغیرهای حائز اهمیت مانند غلظت سیانید ورودی، pH و زمان ماند در حذف سیانید مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- مواد و روشها

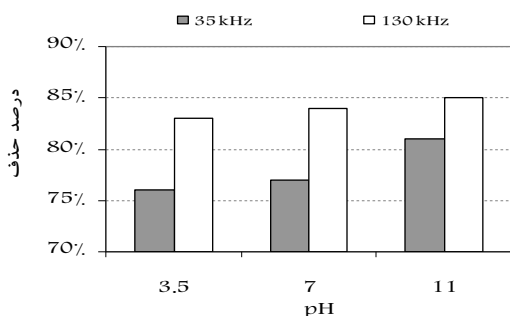
این تحقیق یک مطالعه تجربی کاربردی بوده و به منظور ارائه یک سیستم علمی- اجرایی برای حذف سیانید با استفاده از امواج فراصوت در مقیاس آزمایشگاهی و به شکل منقطع انجام گردید. به منظور تولید امواج فراصوت از یک حمام اولتراسونیک ساخت شرکت الما^۱ که قابلیت تولید امواج فراصوت در دو فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز با توان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

۲-۱- مرحله تابش امواج فراصوت به صورت ترکیب با پراکسید هیدروژن

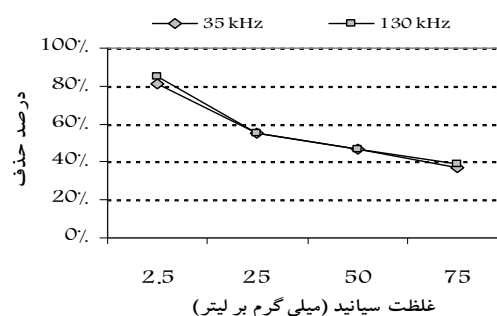
به این منظور نمونه‌هایی به حجم ۵۰ میلی‌لیتر تهیه شد. سپس به نمونه‌ها به نسبت‌های ۱ به ۱، ۳ به ۱ و ۵ به ۱ پراکسید هیدروژن به سیانید اضافه شد و تابش امواج فراصوت انجام گردید. در داخل محفظه دستگاه مولد امواج فراصوت مورد تصفیه قرار گرفت. در این پژوهش دامنه تغییرات غلظت سیانید بین ۲/۵ تا ۷۵ میلی‌گرم در لیتر شامل ۲/۵، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی‌گرم در لیتر، دامنه تغییرات زمان تماس بین ۱۵ تا ۸۰ دقیقه شامل ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه، pH در مقادیر ۳/۵، ۷ و ۱۱ و فرکانس در محدوده ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز مورد مطالعه قرار گرفت.

لازم به ذکر است که غلظت‌های ثبت شده بر اساس تغییرات غلظت سیانید در پساب کارخانه‌های آبکاری و رنگ انتخاب گردید

¹ Elma



شکل ۳- مقایسه اثر pH در میزان حذف سیانید توسط فرایند ترکیبی سونوشیمیایی و پراکسید هیدروژن با دو فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز



شکل ۲- مقایسه اثر غلظت اولیه سیانید در میزان حذف آن توسط فرایند ترکیبی سونوشیمیایی و پراکسید هیدروژن با دو فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز

۲-۳- تأثیر تغییرات pH بر کارایی حذف سیانید همانطوری که در شکل ۳ نشان داده شده است، بیشترین کارایی حذف سیانید در pH برابر ۱۱ است به طوری که در فرکانس های ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز به ترتیب ۸۱ و ۸۵ درصد از غلظت سیانید کاسته شد. کمترین میزان حذف مربوط به pH برابر ۳/۵ بود که در این pH و در فرکانس های ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز مقدار حذف به ترتیب ۷۶ و ۸۳ درصد به دست آمد. این امر می تواند به دو دلیل باشد: اولاً هر چه pH بالاتر باشد سیانید بیشتر به شکل CNO^- در می آید و امکان رسوب آن بیشتر است اما در pH اسیدی، سیانید بیشتر به صورت محلول خواهد بود. علاوه بر این در pH های بالاتر، تولید رادیکال های هیدروکسیل بیشتر و در نتیجه حذف سیانید توسط این عامل اکسیدان نیز بیشتر صورت می گیرد. یازیکی و همکاران در سال ۲۰۰۶ نشان دادند که سیانید در pH برابر با ۵/۱۰ راندمان حذف بالایی دارد [۶]. یورداک و همکاران^۳ نیز در سال ۲۰۰۳ مطالعه مشابهی را انجام دادند [۱۵].

۳-۳- تأثیر تغییرات زمان تماس بر کارایی حذف سیانید نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس و ثابت ماندن سایر شرایط، کارایی حذف افزایش می یابد به طوری که بیشترین میزان حذف در زمان ۹۰ دقیقه با فرکانس ۳۵ کیلوهرتز، ۸۱ درصد و با فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز، ۸۵ درصد به دست آمد. همان طوری که از شکل ۴ پیداست با افزایش زمان تماس، کارایی حذف سیانید نیز بیشتر می شود. مهم ترین دلیل این پدیده را می توان اینگونه بیان کرد که با گذشت زمان، رادیکال های آزاد هیدروکسیل بیشتری تولید می شود که این رادیکال ها، صرف اکسیداسیون مولکول های سیانید شده و در نتیجه از غلظت سیانید کاسته می شود. همچنین نتایج نشان داد که سرعت حذف در زمان های ابتدایی زیاد است و سپس

کند است. علت این پدیده را می توان اینگونه بیان کرد که چون در تمامی نمونه ها مقدار پراکسید هیدروژن یکسان است، در نتیجه مقدار رادیکال های تولید شده نیز در همه نمونه ها یکسان خواهد بود. بنابراین افزایش غلظت سیانید با توجه به ثابت بودن مقدار رادیکال های OH^\bullet تولیدی باعث کاهش کارایی حذف خواهد شد. دلیل دوم برای توجه این پدیده این است که با افزایش غلظت سیانید، مقدار امواج صوتی نیز به همان نسبت افزایش می یابد، بنابراین در مقایسه با غلظت های کمتر سیانید، امواج صوتی کمتری در محلول امکان تخریب این مولکول را پیدا خواهند کرد زیرا مقدار امواج صوتی تولید شده در غلظت های مختلف ثابت است و در نتیجه امواج صوتی به سطح کلیه ذرات نمی رسد که این عامل موجب کاهش اکسیداسیون آنها و در نتیجه کاهش مقدارشان خواهد شد.

نتایج نشان داد که اثر امواج فراصوت در اکسیداسیون سیانید، به طور عمده از طریق واکنش با رادیکال های هیدروکسیل (تولید پراکسید هیدروژن و تجزیه سیانید) در فرکانس های بالاتر، بیشتر است. این اختلاف نرخ تجزیه بین این دو فرکانس به دلیل راندمان پایین تولید رادیکال هیدروکسیل و امکان خروج کمتر این رادیکال ها از داخل حباب های کایتاسیون به داخل محلول در فرکانس ۳۵ کیلوهرتز است. این امر باعث می شود سرعت تجزیه سیانید در فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز تا اندازه ای بیشتر از ۳۵ کیلوهرتز گردد [۱۱، ۱۲ و ۱۳]. وو و همکاران^۱ از سیستم اولتراسونیک برای حذف فنل و TOC استفاده کرده و نشان دادند که افزایش غلظت این دو ماده، کارایی حذف را کاهش می دهد [۱۳]. نافرچاکس و همکاران^۲ از سیستم اولتراسونیک برای حذف کلروفرم استفاده کرده اند که طی آن با افزایش غلظت این ماده کارایی حذف کاهش یافته است [۱۴].

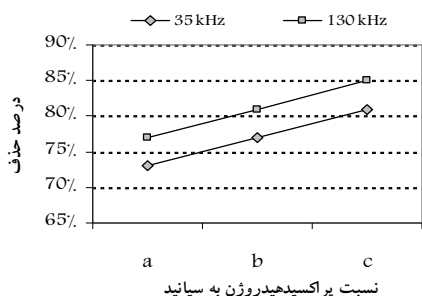
¹ Wu et al.

² Naffrechoux et al.

³ Iordache et al.

پراکسید هیدروژن استفاده نموده و موفق شدند پس از ۴ ساعت زمان ماند و افزودن ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر پراکسید هیدروژن، سیانید را به میزان ۸۰ درصد در محلول حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر سیانید کاهش دهند و با افزایش زمان تماس به ۲۴ ساعت موفق به حذف ۹۰ درصدی سیانید شدند [۱۷].

۳-۵- مقایسه کارایی فرکانس های ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز
نتایج نشان داد که در شرایط ثابت، فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز تا اندازه‌ای کارایی بیشتری نسبت به فرکانس ۳۵ کیلوهرتز دارد، به طوری که در فرکانس های ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز به ترتیب ۸۱ و ۸۵ درصد از غلظت سیانید کاسته شد. دلیل این امر را می‌توان اینگونه بیان کرد که اولاً میزان دمای تولیدی در فرکانس ۱۳۰ و در زمان ۹۰ دقیقه حدود ۲۵ درجه سلسیوس بود، در حالی که در فرکانس ۳۵ کیلوهرتز دما به ۲۳ درجه سلسیوس رسید که این اختلاف دمایی می‌تواند سرعت فرایند را افزایش یا کاهش دهد. ثانیاً با توجه به جدول ۲ مشخص می‌شود که میزان پراکسید هیدروژن تولیدی در فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز حدود ۲/۵ برابر بیشتر از فرکانس ۳۵ کیلوهرتز است. افزایش این دو پارامتر (دما و پراکسید هیدروژن) سرعت واکنش را افزایش داده و در نتیجه کارایی حذف را افزایش می‌دهد. مانوساکی و همکاران در سال ۲۰۰۴ از پرتوهای اولتراسونیک برای حذف سدیم دوسیل بنزن سولفانات استفاده کردند که این آزمایش در غلظت های ۱۵، ۳۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و در فرکانس ۲۰ و ۸۰ کیلوهرتز انجام شد و طبق نتایج، با افزایش فرکانس کارایی حذف بیشتر شد [۸]. محوی و همکاران از روش فتوسونیک (اولتراسونیک و فراینفش) برای حذف فنل استفاده کردند که این تحقیق در دو فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز انجام شد و طبق نتایج به دست آمده از آن، فرکانس ۱۳۰ کیلوهرتز کارایی بالایی نسبت به فرکانس ۳۵ کیلوهرتز داشت [۱۸].



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

کاهش می‌یابد. علت را می‌توان این طور بیان کرد که در لحظات اولیه، غلظت سیانید بالاست و امکان برخورد بیشتری بین مولکول های سیانید و رادیکال های آزاد هیدروکسیل وجود دارد و در نتیجه مقادیر بیشتری از سیانید حذف می‌شود. بعد از آن با گذشت زمان از غلظت سیانید کاسته شده و رادیکال های آزاد هیدروکسیل موجود در پایلوت، صرف اکسیداسیون متابولیت های سیانید می‌گردد و این امر سبب می‌شود تا میزان حذف با سرعت کمتری انجام گیرد لذا در این مرحله تأیید می‌گردد که زمان تماس در کارایی فرایند سونوشیمیایی در حذف سیانید مؤثر است. یورداک و همکاران در سال ۲۰۰۳ از روش اولتراسونیک برای حذف سیانید استفاده کردند که طی آن با افزایش زمان تماس، کارایی حذف سیانید بیشتر شد [۱۵]. هیووا و همکاران^۱ در سال ۲۰۰۱ از روش اولتراسونیک برای حذف کربوفوران استفاده کردند که طی آن با گذشت زمان کارایی حذف افزایش یافت [۱۶].



شکل ۴- مقایسه اثر زمان تماس در میزان حذف سیانید توسط فرایند ترکیبی سونوشیمیایی و پراکسید هیدروژن با دو فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز

۳-۴- تأثیر تغییرات پراکسید هیدروژن بر کارایی حذف
شکل ۵ نشان می‌دهد که در صورت ثابت ماندن سایر شرایط با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن، میزان حذف افزایش می‌یابد به طوری که در فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز، میزان حذف به ترتیب ۸۱ و ۸۵ درصد بود. بیشترین میزان حذف در نسبت ۵ به ۱ پراکسید هیدروژن به سیانید به دست آمد. علت را می‌توان این طور توصیف کرد که هرچه غلظت پراکسید هیدروژن افزایش یابد، احتمال برخورد بین این ماده و سیانید بیشتر شده و کارایی حذف نیز بیشتر می‌شود. یورداک و همکاران در سال ۲۰۰۳ از روش اولتراسونیک در حضور پراکسید هیدروژن برای حذف سیانید استفاده کردند و موفق شدند که بعد از مدت ۷۵ دقیقه با نسبت ۱ به ۳ پراکسید هیدروژن به سیانید، ۷۰ درصد سیانید را حذف کنند [۱۵]. سارلا و همکاران^۲ در سال ۲۰۰۴ به منظور تجزیه سیانید از

¹ Hua et al.

² Sarala et al.

جدول ۲- میزان پراکسید هیدروژن تولیدی بر حسب میلی گرم در لیتر

فرکانس (کیلوهرتز)		زمان تماس (دقیقه)
۱۳۰	۳۵	
۱/۲۵	۰/۵	۱۵
۲/۵	۱	۳۰
۴	۱/۵	۴۵
۵	۲	۶۰
۷/۵	۳	۹۰

آرامی انجام شد. تجزیه سیانید در زمان های ابتدایی به سرعت و سپس به کندی صورت گرفت. ضمناً راندمان حذف سیانید توسط فرایند مورد نظر با pH، غلظت پراکسید هیدروژن، فرکانس و زمان تماس رابطه مستقیم و با غلظت سیانید رابطه عکس داشت. همچنین نتایج نشان داد که اختلاف کارایی بین دو فرکانس سیستم، مربوط به زمان های ابتدایی است و کارایی این دو فرکانس در زمان تماس های طولانی به یک حد تعادلی می رسد. با توجه به کارایی پایین این روش در غلظتهای بالای سیانید و مصرف بالای انرژی، پیشنهاد می شود از این روش در سیستم های صنعتی در مقیاس های کوچک و با تولید کم سیانید استفاده شود.

۴- نتیجه گیری

نتایج نشان داد که میزان تجزیه سیانید تحت شرایط مختلف به

۵- مراجع

- 1- Eula, B.M., Barbara, C., and Charles, H. (2001). *Patty's toxicology*, 3rd Ed., John Wiley and Sons Pub., New York.
- 2- Patterson, J.W. (1975). *Industrial wastewater treatment technology*, ANN. Arbor Science Pub., Boston.
- 3- Yong, C.A. (2001). "Cyanide remediation; Current and past technologies." *10th Annual Conference on Hazardous Waste Research*, Department of Metallurgical Eng., New York.
- 4- Mahvi, A.H., Nasser, S., Vaezi, F., Nabizadeh, R., and Haddadi, S. (2006). "Determination of the ultrasonic effectiveness in advanced wastewater treatment." *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 2(3), 109-116. (In Persian)
- 5- Henry, C. (2003). *Sonochemical degradation of Pollutants*, California Institute of Technology, Pasadena, California.
- 6- Yazici, E.Y., Deveci, H., Alp, I., and Uslu, T. (2007). "Generation of hydrogen peroxide and removal of cyanide from solutions using ultrasonic waves." *J. of Desalination*, 216, 209-221
- 7- Kim, I., Hong, S., Hwang, I., Kwon, D., Kwon, J., and Huan, G. (2007). "TOC and THMFP reduction by ultrasonic irradiation in wastewater effluent." *J. of Desalination* 202 (1-3), 9-15.
- 8- Manousaki, E., Psillakis, E., Kalogerakis, N., and Mantzavinos, D. (2004). "Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation." *J. of Water Research*, 38 (17), 3751-3759.
- 9- Mirhendi, S. H., and Nikaeen, M. (2007). *Wastewater microbiology*, Tehran University of Medical Sciences Pub., Tehran.
- 10- APHA, AWWA, WEF. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 18th Ed., APHA, Washington DC.
- 11- Lesko, T.M. (2004). "Chemical effects of acoustic cavitation." Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, California.
- 12- Mason, T. J., Newman, A.P., and Phull, S. S. (1994). "Sonochemistry in water treatment." Division of Chemistry, Coventry University, Coventry CV1 5FB.
- 13- Wu, C., Dongbin Wei, X., Fan, J., and Wang, L. (2001). "Photosonochemical degradation of phenol in water." *J. of Water Research*, 35 (16), 3927-3933.
- 14- Naffrechoux, E., Combet, E., Fanget, B., and Petrier, C. (2003). "Reduction of chloroform formation potential of humic acid by sonolysis and ultraviolet irradiation." *J. of Water Research*, 37, 1948-1952
- 15- Iordache Nechita, M.T., Aelenei, N., Rosca, I., Apostolescu, G., and Peptanariu, M. (2003). "Sonochemical enhancement of cyanide ion degradation from wastewater in the presence of hydrogen peroxide." *Polish J. of Environmental Studies*, 12 (6), 735-737.
- 16- Hua, I., and Pefalzer, U. (2001). "Ultrasonic irradiation of carbofuran." *Polish J. of Environmental Studies*, 35(6), 1445-1452.
- 17- Sarala, M. (2004). "Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical processes." *J. of Hazardous Materials*, 116 (1-2), 49-56.
- 18- Maleki, A., Mahvi, A. H., Vaezi, F., and Nabizadeh, R. (2005). "Ultrasonic degradation of phenol and determination of the oxidation by-products toxicity." *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.*, 2(3), 201-206. (In Persian)