

حذف همزمان سیانید و کروم (VI) از محلول‌های آبی با استفاده از فرآیندهای انعقاد و لخته سازی

احمد جنیدی جعفری^۱، سمیه گل‌باز^{۲*}، روشنگر رضائی کلاتری^۳

۱. دکتری بهداشت محیط، دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران ۲. دانش آموخته مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران ۳. دکتری مهندسی محیط زیست، دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۰۲۱۱۶۸۲۷ فکس: ۰۲۱۸۲۸۸۳۸۲۵ ایمیل: golbазs@gmail.com

چکیده

زمینه و هدف: سیانید و کروم در فاضلاب صنایع مختلفی مانند آهن و استیل، استخراج ذغال‌سنگ و آبکاری فلزات وجود دارند، سمیت بالا و اثرات سوء آن‌ها بر سلامتی موجودات زنده، دلیلی بر ضرورت کنترل غلظت این آلاینده‌ها در طبیعت است. هدف اصلی این مطالعه، حذف همزمان سیانید و کروم از محلول‌های آبی با استفاده از فرآیندهای انعقاد و لخته‌سازی بود.

روش کار: این تحقیق یک مطالعه تجربی می‌باشد که در مقیاس آزمایشگاهی به وسیله دستگاه جارتست انجام شد. در طی انجام فرآیند ترسیب، اثر pH، غلظت منعقدکننده کلریدفریک و زمان ته‌نشینی بر راندمان حذف این آلاینده‌ها از محیط‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفت. سنجش غلظت سیانید و کروم به ترتیب توسط روش‌های رنگ‌سنجی و جذب اتمی شعله‌ای انجام گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که سیانید و کروم با غلظت‌های اولیه ۱۰ mg/L در شرایط بهینه pH=۷، $\text{FeCl}_3=0.7 \text{ g/L}$ بعد از مدت‌زمان ته‌نشینی ۶۰ دقیقه به ترتیب راندمان حذفی معادل ۳۸٪ و ۹۳٪ خواهند داشت. بعلاوه، با افزایش زمان ته‌نشینی به بالاتر از ۶۰ دقیقه، تغییر محسوسی در روند افزایش راندمان‌های حذف مشاهده نشد.

نتیجه‌گیری: اگرچه روش رسوب‌دهی شیمیایی یکی از گزینه‌های مناسب برای حذف کروم بود، اما در حذف سیانید به خوبی عمل نمی‌نمود. بنابراین با توجه به محدودیت‌های دفع پساب حاوی این آلاینده‌ها، بهتر است این روش بصورت تلفیقی به‌همراه فرآیندهای دیگر مانند فنتون استفاده شود تا کارایی فرآیند افزایش یابد.

واژه‌های کلیدی: ترسیب شیمیایی، آلودگی آب، فاضلاب صنعتی

پذیرش: ۹۲/۷/۱۷

دریافت: ۹۲/۲/۴

مقدمه

سیانید و کروم مواد شیمیایی هستند که بطور همزمان در فاضلاب صنایع مختلفی همانند صنایع آهن و استیل، ذغال سنگ، تولید قطعات خودرو، عکاسی، دارو سازی، پلاستیک سازی، تولید فلزات غیر آهنی و آبکاری فلزی وجود دارند (۲،۱) و اکثر

ترکیبات آن‌ها سمی است. بنابراین، وجود آن‌ها در منابع آبی و پساب‌ها به عنوان خطری جدی برای سلامتی و حیات موجودات زنده به‌شمار می‌آید. چنانچه تماس‌های کوتاه‌مدت با سیانید، عوارضی مانند تنفس‌های سریع، رعشه، اثرات عصبی و تماس‌های طولانی مدت عوارضی مانند کمبود وزن،

اثر بر تیروئید، آسیب‌های عصبی و مرگ را برای انسان در پی خواهد داشت (۴،۳). از طرفی، مشکلات ناشی از کروم در محیط زیست عمدتاً به کروم ۶ ظرفیتی مربوط می‌گردد که در تماس‌های مکرر با آن عوارض خونی به خصوص کاهش گلبول‌های قرمز، صدمات ژنتیکی مانند آسیب به DNA، سرطان ریه، سرطان دستگاه گوارش، سوراخ و زخم‌های بینی نیز گزارش شده است (۵). در نتیجه، استانداردهایی جهت تخلیه پساب‌های این صنایع به محیط وضع شده است که حداکثر غلظت مجاز سیانید و کروم شش ظرفیتی جهت تخلیه به محیط زیست بر طبق استانداردها و راهنماهای USEPA، به ترتیب برابر با $۰/۲ (۷/۶)$ و کمتر از $۰/۵ \text{ mg/L}$ (۸) می‌باشد.

به‌منظور برآورده‌سازی این استانداردها، از روش‌های مختلفی برای تصفیه هر یک از این آلاینده‌ها استفاده می‌شود که روش‌های حذف سیانید شامل روش‌های جذب سطحی، تشکیل کمپلکس (افزودن فلز)، اکسیداسیون (۷، ۹-۱۰) و روش‌های بیولوژیکی (استفاده از ازتوباکترها) می‌شوند (۴،۱۱). از روش‌های حذف کروم نیز می‌توان به روش‌های جذب سطحی، اسمز معکوس، الکترودیالیز (۱۲)، الکتروکواگولاسیون (۱۳) و تجزیه بیولوژیکی (جذب توسط قارچ‌ها، جلبک‌ها) (۱۴) اشاره نمود. کاربرد برخی از فرایندهای متداول حذف این ترکیبات از فاضلاب‌های صنعتی به دلیل هزینه بالای تصفیه، نیاز به تصفیه اضافی، تشکیل فراورده‌های جانبی خطرناک و کارایی پایین، قابلیت کاربرد برای غلظت‌های محدودی از آلاینده با محدودیت‌هایی مواجه می‌باشند (۳، ۸، ۱۷-۱۵). از طرفی، علی‌رغم پیشرفت و توسعه روش‌های تصفیه فاضلاب، برخی از این روش‌ها در عمل جهت حل مشکل کاربردی نیستند. چرا که روش‌های قابل استفاده جهت تصفیه بایستی مقرون به صرفه باشند و بهتر است جهت کاهش هزینه‌ها، حذف آلاینده به فرم محصولات

قابل بازیافت باشد و قابلیت استفاده مجدد را داشته باشند. بدین منظور روش‌های فیزیکوشیمیایی مانند افزودن برخی از کاتیون‌های فلزی می‌توانند به عنوان گزینه‌ای جهت حذف مواد سمی مطرح باشند. برای مثال، افزودن روی به محلول سیانید طلا (طبق فرآیند مریل کرو جهت بازیابی طلا) به ترسیب یا جداسازی سیانید می‌انجامد که به این روش «سمانتاسیون» گویند (۱۸). همچنین مطالعات دیگر نشان داد سیانید توسط منعقدکننده‌های سولفات فرو و ترکیب سولفات فرو و هیپوکلریت قابل حذف می‌باشد (۲۰، ۱۹). هونگ داک و همکارانش (۲۰۰۹) نیز نیتروژن آمونیومی را از فاضلاب صنایع کک‌سازی با استفاده از روش ترسیب با فروسولفات حذف کردند (۲۱). همچنین، مطالعات دیگر نشان دادند روش ترسیب می‌تواند در تصفیه برخی از فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین نیز مورد استفاده قرار گیرد (۲۴-۲۲). به‌طوریکه مطالعه ترابیان و همکاران نشان داد که فاضلاب صنایع تولید ورق قلع‌اندود و گالوانیزه حاوی فلزات سنگین کروم، آهن و قلع می‌باشد و روش انعقاد، لخته‌سازی و ترسیب شیمیایی با ماده احیاکننده بی‌سولفیت سدیم، مواد کمک منعقدکننده کلرور فریک و آهک روش مناسبی جهت تصفیه این گونه فاضلاب‌ها می‌باشد (۲۵). بنابراین در کاربرد روش رسوب‌دهی شیمیایی جهت حذف مواد سمی، امکان تبدیل مواد محلول به واسطه یک واکنش شیمیایی به رسوبات نامحلول و قابل جداسازی وجود دارد. از آنجائیکه در این روش امکان جداسازی رسوبات یا ذرات نامحلول از جریان وجود دارد، اهمیت این فرآیند در تصفیه آب و فاضلاب امری روشن است و انجام تحقیقات در زمینه شناسایی مواد منعقدکننده مناسب و تعیین کارایی آن‌ها در حذف آلاینده‌های سمی ضروری است. هدف از این مطالعه بررسی میزان حذف همزمان سیانید و کروم از محلول‌های آبی با استفاده از فرآیند انعقاد و لخته‌سازی و تعیین اثر پارامترهای

مختلف (میزان pH، غلظت منعقدکننده کلریدفریک و زمان ته نشینی) بر کارایی این روش بود که در مطالعات دیگر به آن پرداخته نشده است.

روش کار

مواد

مواد شیمیایی سیانید پتاسیم (KCN)، اکسیدکروم (CrO₃)، کلریدفریک (FeCl₃)، اسید سولفوریک (۹۸٪) و سود، پیریدین، باریتیوریک اسید، بافر استات با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. محلول استوک هر یک از آلاینده‌ها (غلظت ۱۰۰۰ mg/L) با استفاده از آب مقطر تهیه شد و داخل بطری‌های پیرکس تیره رنگ در یخچال (۴ درجه سانتی گراد) نگهداری شد.

روش‌ها

این تحقیق یک مطالعه تجربی کاربردی می‌باشد که به منظور حذف همزمان سیانید و کروم با استفاده از فرایند انعقاد و لخته‌سازی طراحی و در مقیاس آزمایشگاهی به وسیله دستگاه جارتست انجام شد. با توجه به اهمیت pH در راندمان حذف سیانید و کروم، در این مرحله محلول‌های حاوی این آلاینده‌ها هر کدام با غلظت ۱۰ mg/L از محلول ذخیره تهیه و pH محلول با استفاده از اسید سولفوریک و سود یک نرمال، در مقادیر مختلف (۱۱-۸) تنظیم گردید. به منظور تعیین دز اثر ضروری منعقدکننده از آزمایشات اولیه (pre-test) استفاده شد و محدوده غلظتی مناسب تعیین گردید. کلرید فریک به میزان ۰/۷g/L به هر بشر اضافه گردید. بعد از انجام آزمایش جار (۶۰ ثانیه با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه، ۲۰ دقیقه با سرعت ۳۰ دور در دقیقه و ۶۰ دقیقه زمان ته‌نشینی) از هر یک از بشرها نمونه برداشته شد. بعد از آماده‌سازی نمونه‌ها، میزان باقیمانده سیانید با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر و میزان کل کروم باقیمانده با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای خوانده شد.

در فاز بعدی با استفاده از روش یک پارامتر در زمان، میزان بهینه منعقدکننده کلریدفریک با استفاده از مقادیر مشخص غلظت سیانید و کروم تعیین گردید. بدین ترتیب بعد از تنظیم pH بهینه، به بشرهای حاوی غلظت ۱۰ mg/L از هر یک از آلاینده‌ها، غلظت‌های مختلف کلریدفریک (در محدوده ۰/۸-۱/۴ g/L) افزوده شد و یکی از بشرها نیز به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. بعد از انجام آزمایش جارتست طبق مرحله قبل، میزان باقیمانده آلاینده‌ها سنجش شد و بهترین میزان منعقدکننده تعیین گردید.

به منظور بررسی تاثیر زمان ته‌نشینی بر راندمان حذف، بشرهای حاوی غلظت ۱۰ mg/L از هر یک از آلاینده‌ها، در شرایط بهینه حاصل از مراحل قبل قرار گرفتند و نمونه‌برداری در زمان‌های ته نشینی ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه انجام شد.

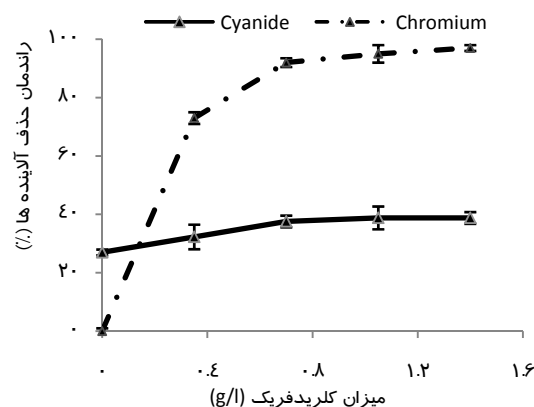
برای سنجش غلظت سیانید، از روش رنگ‌سنجی توسط اسپکتروفتومتر CECIL مدل ۷۱۰۰، در طول موج ۵۷۸ نانومتر استفاده شد (۲۶). مقادیر جذب بدست آمده، در منحنی کالیبراسیون سیانید قرار داده شد و غلظت سیانید هر نمونه محاسبه گردید. همچنین برای سنجش غلظت کل کروم، از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای مدل A ANALYST 200 (با طول موج ۳۵۷ نانومتر و جریان سوخت و استیلن به ترتیب برابر با ۱۰ و ۳/۳ (L/min)) استفاده شد. آزمایشات سنجش سیانید و کروم به ترتیب مطابق روش آزمایش CN - E - ۴۵۰۰ و B-۳۱۱۱ کتاب روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب انجام گرفت (۲۶). حجم نمونه‌ها برابر با ۳۵ بود و جهت کاهش خطا و بالا رفتن دقت، آزمایشات حداقل ۲ بار تکرار شد و در نهایت از داده‌ها میانگین گرفته شد. بررسی میانگین‌ها و انحراف معیارها با استفاده از نرم افزار Excel انجام شد.

یافته ها

تعیین pH بهینه در حذف همزمان آلاینده‌های

سیانید و کروم

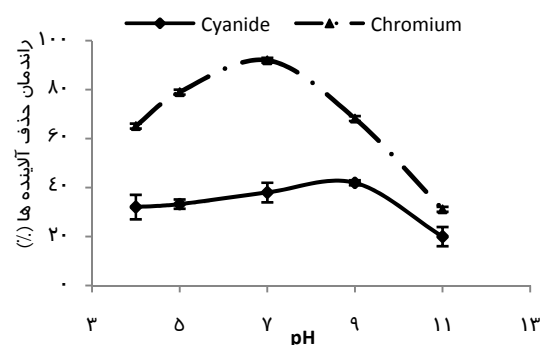
نتایج آزمایشات برای تعیین pH مناسب جهت حذف همزمان آلاینده‌های سیانید و کروم توسط فرآیند ترسیب شیمیایی در شکل ۱ نشان داد که بالاترین راندمان حذف همزمان آلاینده‌ها در pH=۷ به ترتیب برای سیانید و کروم معادل ۳۸٪ و ۹۲٪ بود. اما با افزایش میزان pH به بالاتر از ۷، میزان حذف آلاینده‌های سیانید و کروم به ترتیب افزایش و کاهش می‌یافت. بطوریکه با تغییر pH از ۷ به ۹، راندمان حذف سیانید از ۳۸٪ به ۴۱٪ افزایش و در مورد کروم از ۹۲٪ به ۶۸٪ کاهش یافت. بنابراین به منظور رسیدن به راندمان بالا در حذف هر دو آلاینده، از pH برابر با ۷ در تمام مراحل حذف این آلاینده استفاده گردید.



شکل ۲. راندمان حذف همزمان آلاینده‌های سیانید و کروم در مقادیر مختلف کلریدفریک (غلظت‌های اولیه کروم و سیانید برابر با ۱۰ mg/L، pH=۷ و زمان ته نشینی ۶۰ دقیقه)

تعیین تاثیر زمان‌های مختلف بر راندمان حذف همزمان آلاینده‌های سیانید و کروم

شکل ۳، تاثیر زمان ته نشینی بر راندمان حذف همزمان آلاینده‌های سیانید و کروم توسط فرآیند ترسیب در شرایط بهینه حاصل از مراحل قبل را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، پارامتر زمان ته نشینی در عملکرد فرایند ترسیب شیمیایی موثر بوده و بر میزان تصفیه این آلاینده‌ها تاثیر مستقیم داشت؛ بطوریکه در طی مدت زمان ته نشینی ۳۰ دقیقه، میزان حذف کروم به بالاترین میزان حدود ۹۲٪ درصد رسید، سپس تا مدت زمان ته نشینی ۱۲۰ دقیقه، تغییر محسوسی در میزان حذف آن ملاحظه نگردید و شیب نمودار تقریباً ثابت بود. اما در مورد سیانید مشاهده می‌شود که بعد از گذشت ۳۰ دقیقه از زمان ته نشینی، تنها حدود ۲۳٪ آن حذف می‌شود. با افزایش این مدت تا ۶۰ دقیقه، میزان حذف تا حدود ۳۸٪ افزایش یافت. سپس تغییر محسوسی در میزان حذف آن ملاحظه نگردید.



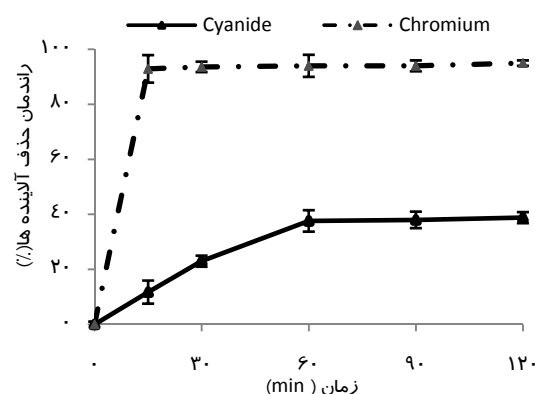
شکل ۱. راندمان حذف همزمان آلاینده‌های سیانید و کروم بر حسب میزان pH (غلظت‌های اولیه کروم و سیانید برابر با ۱۰ mg/L و FeCl₃=۰.۷g/L و زمان ته نشینی ۶۰ دقیقه)

تعیین میزان بهینه کلرید فریک در حذف همزمان آلاینده‌های سیانید و کروم

در این مرحله از آزمایشات، تاثیر میزان کلریدفریک بر راندمان حذف آلاینده‌های سیانید و کروم در pH معادل ۷ تعیین شد. همانطور که شکل ۲ نشان می‌دهد، ابتدا با افزایش مقدار کلریدفریک از غلظت ۰/۳۵ به ۰/۷ گرم بر لیتر میزان حذف سیانید و کروم افزایش می‌یابد. اما با افزایش میزان ماده

حذف استفاده گردید. البته بایستی توجه نمود که انتخاب pH در محدوده خنثی این مزیت را دارد که علاوه بر دستیابی به راندمان بالای حذف هر دو آلاینده، احتمال تشکیل سیانید هیدروژن در pHهای بسیار اسیدی به حداقل می‌رسد. بدین ترتیب، زمانی که سیانید پتاسیم در محیط‌های با $pH \geq 7$ قرار می‌گیرد به سمت تشکیل یون سیانید پیش می‌رود که تمایل به آب پوشی در محلول آبی دارد. بنابراین به میزان کمتری تحت تاثیر pH قرار می‌گیرد (۳۱،۳۰). از مزایای دیگر انتخاب این pH، می‌توان به جلوگیری از تشکیل احتمالی ترکیبات حدواسط کلرید سیانوژن در pHهای بسیار قلیایی اشاره نمود. البته این ترکیبات بیشتر در روش کلریناسیون قلیایی تحت شرایط خاص رخ می‌دهد (۳۲،۳۰).

شکل ۲ نشان داد که کلریدفریک به میزان 0.7 g/L بازده حذفی معادل ۹۲٪ برای آلاینده کروم داشت. سانگ و همکاران نیز از کلریدفریک به میزان 0.8 گرم بر لیتر در تصفیه فاضلاب صنایع دباغی حاوی $12/5$ میلی‌گرم بر لیتر کروم در $pH=7/5$ استفاده نمودند (۲۸). کروم بر خلاف سایر فلزات خطرناک به صورت آنیون نیز یافت می‌شود که در واکنش آنیون‌های کروم با کلریدفریک، رسوب کرومات آهن ($\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3$) و یا دی‌کرومات آهن ($\text{Fe}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$) تشکیل می‌شود. از آنجایی که اکسیدکروم در pH خنثی به صورت کرومات وجود دارد، احتمال تشکیل رسوب کرومات آهن بیش از دی‌کرومات آهن است (۳۲). از طرفی کرومات‌ها در pH قلیایی و دی‌کرومات‌ها در pH اسیدی می‌توانند با یون کلرید (Cl^-) نیز وارد واکنش شوند و تشکیل کروم سه ظرفیتی دهند و سبب افزایش راندمان حذف کروم شوند (واکنش‌های ۱ و ۲).

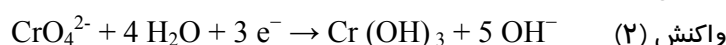
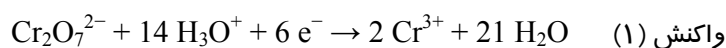


شکل ۳. تاثیر زمان بر راندمان حذف همزمان آلاینده‌های سیانید و کروم (غلظت‌های اولیه کروم و سیانید برابر با 10 mg/L ، $pH=7$ و $\text{FeCl}_3=0.7 \text{ g/L}$)

بحث

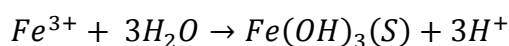
فرآیند ترسیب به عوامل زیادی همچون pH، نوع و غلظت مواد منعقدکننده (میزان کلریدفریک)، زمان ته نشینی و به نوع و غلظت آلاینده بستگی دارد (۲۷). بنابراین ضروری است، شرایط بهینه این فرآیند از طریق انجام آزمایشات بدست آید.

شکل ۱ نشان داد که میزان حذف سیانید و کروم توسط کلریدفریک در $pH=7$ به ترتیب معادل ۳۸٪ و ۹۲٪ بود. مطالعات انجام شده در حذف هر یک از آلاینده‌های سیانید و کروم نشان دادند که خصوصیات فاضلاب ورودی و مواد شیمیایی موجود در فاضلاب و همچنین عواملی مانند میزان pH و مواد منعقدکننده عوامل مهمی بر روی بهره‌برداری سیستم هستند (۲۰،۲۸) و نشان دادند که تشکیل رسوب سیانید توسط فرسولفات آهن در $pH=6/5$ (۲۰) و رسوب کروم شش ظرفیتی توسط کلریدفریک از فاضلاب صنایع دباغی در $pH=7/5$ بود (۲۸). گزارش بامچوار و همکارانش نیز نشان داد که pH بهینه در حذف COD ناشی از شیرابه زباله توسط کلریدفریک در محدوده ۶ الی ۷ بود (۲۹). در مطالعه حاضر نیز به منظور رسیدن به راندمان بالای حذف هر دو آلاینده از pH برابر با ۷ در تمام مراحل



منفی می‌باشد. در نتیجه، جذب آن دو آسانتر می‌شود که این مکانیسم در روند خنثی‌سازی بار و هم‌ترسیمی موثر می‌باشد. البته هنگامی که کلرید فریک هیدرولیز می‌شود با تشکیل $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ ، پروتون (H^+) تولید می‌شود که pH محیط بایستی تنظیم شود تا از کاهش بیش از حد آن و همچنین امکان تشکیل گاز سیانید هیدروژن (بسیار سمی) جلوگیری نمود. مطالعه پلاتس و همکاران نیز مکانیسم حذف آنیون تنگستن را جذب سطحی یون‌های تنگستن بر روی هیدروکسید آهن نشان داد (۳۴).

واکنش (۵)

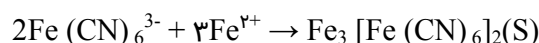


با این حال بر خلاف مکانیسم‌های احتمالی فوق در حذف سیانید، دلایل دیگری برای راندمان حذف نسبتاً کم این آلاینده وجود دارد. به‌طوری‌که تشکیل کمپلکس‌های فلزی سیانید می‌تواند حلالیت یون‌های فریک را افزایش دهد و به ایجاد اختلال در فرآیند ترسیب موجب کاهش راندمان حذف این آلاینده شود. از طرفی با توجه به اینکه آزمایش‌های این پژوهش در شرایط کدروت کم قرار داشتند، عمل انعقاد با مشکل مواجه می‌شود. بدین ترتیب، عدم وجود کلوئیدها و در نتیجه عدم وجود سایت‌هایی که به عنوان هسته‌های اولیه در ایجاد لخته عمل نمایند می‌تواند دلیلی بر شکل‌گیری ضعیف لخته‌های بزرگ و عدم ته‌نشینی آن‌ها در مدت ۶۰ دقیقه زمان ته‌نشینی باشد که راندمان حذف را محدود می‌نماید.

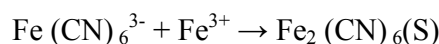
همچنین نتایج نشان دادند زمان مورد نیاز جهت حذف آلاینده سیانید نسبت به کروم بیشتر می‌باشد. به‌طوری‌که که زمان بهینه جهت حذف سیانید از محلول‌های آبی ۶۰ دقیقه و جهت حذف کروم ۱۵ دقیقه بود. علاوه بر دلایل مذکور فوق که می‌توانند منجر به کندشدن فرایند حذف سیانید شوند؛ بایستی توجه نمود زمان مورد نیاز جهت انجام فرایند ترسیب بطور مستقیم بستگی به نوع و غلظت آلاینده، غلظت مواد منعقدکننده و شرایط آزمایش

همچنین نتایج در مورد سیانید (شکل ۲) نشان داد که کلریدفریک به میزان 0.7 g/L بازده حذفی معادل ۳۸٪ برای این آلاینده داشت. به نظر می‌رسد با افزودن کاتیون‌های فلزی (یون فریک)، سیانید با تشکیل کمپلکس‌های سیانید-فلز (یا ترسیب) غیر فعال می‌شود. همانطوریکه افزودن روی به محلول سیانید طلا می‌تواند باعث ترسیب یا جداسازی سیانید (طبق روش سمانتاسیون) شود. سمانتاسیون طلا و سایر فلزات در محلول‌های سیانیدی با آلومینیوم، مس و آهن نیز قابل انجام است (۱۸). مطالعه دیگری در سال ۱۹۹۰ نشان داد که افزودن مقداری فرو یا فریک (کاتیونهای Fe^{+2} و Fe^{+3}) به محلول‌های سیانیدی با تشکیل کمپلکس‌های اسیدی قوی $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ، $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ می‌توانند باعث حذف سیانید شوند. بنابراین با افزودن یون‌های آهن سه ظرفیتی به محلول، کمپلکس‌های آنیونی فری هگزا سیانید تشکیل می‌شوند که بسیار پایدار هستند و سمیت بسیار کمتری نیز دارند و توسط کاتیون فرو و فریک (واکنش ۳ و ۴) رسوب می‌کنند. همچنین با تنظیم pH نیز می‌توان از انحلال و از بین رفتن برخی فرم‌های تشکیل شده جلوگیری نمود (۱۸).

واکنش (۳)



واکنش (۴)



از طرف دیگر به نظر می‌رسد بخشی از سیانید بتواند توسط مکانیسم جذب سطحی الکتروستاتیکی در رسوب $\text{Fe}(\text{OH})_3$ جذب شده و در ته ظرف ته نشین شود (واکنش ۵). بدین ترتیب که محصول نهایی تشکیل شده از هیدرولیز کلریدفریک، هیدروکسیدفریک می‌باشد که تشکیل لخته‌های ژلاتینی بی‌شکل می‌دهد. این لخته‌ها بصورت دانه‌های متخلخل با مساحت سطحی بزرگ می‌باشند که در pH کمتر از ۸/۵، دارای بار مثبت هستند (۳۳). درحالی‌که گونه غالب سیانید در محلول دارای بار

تغییر درجه اکسیداسیون کروم شش ظرفیتی به سه ظرفیتی و تشکیل رسوباتی از کروم با سمیت کمتر، پیشنهاد می‌شود این روش به صورت تلفیقی با فرآیندهای دیگر مانند فنتون برای حذف این آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند که از حمایت‌های مالی و معنوی دانشگاه علوم پزشکی تهران برای انجام این تحقیق (پایان‌نامه با کد ۸۶۹-p) تشکر و قدردانی نمایند.

دارد. به‌طوری‌که مطالعه موحدیان و همکارانش نیز نشان داد در فرایند ترسیب شیمیایی سیانید توسط سولفات فرو به ۶۰ دقیقه زمان نیاز می‌باشد (۲۰).

نتیجه گیری

به طور کلی نتایج آزمایشات حذف همزمان سیانید و کروم توسط فرآیند ترسیب نشان داد که این آلاینده‌ها (در شرایط بهینه برابر با غلظت اولیه سیانید و کروم برابر با ۱۰ mg/L، pH=۷، $\text{FeCl}_3 = 0.7 \text{ g/L}$ و زمان ته نشینی ۶۰ دقیقه) به ترتیب راندمان حذفی معادل ۳۸٪ و ۹۳٪ خواهند داشت. بنابراین به علت محدود بودن توانایی روش رسوبدهی شیمیایی برای حذف تمامی سیانید تا حد استانداردهای زیست محیطی و همچنین به منظور

References

- 1- Kumar G, Basu D, Hung Y, Wang L. Waste Treatment in the Iron and Steel Manufacturing Industry. Waste Treatment in the Metal Manufacturing, Forming, Coating, and Finishing Industries. 2008: 37.
- 2- Shammas N, Wang L. Treatment and Management of Metal Finishing Industry Wastes. Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment: CRC; 2009: 343.
- 3- Dash R, Gaur A, Balomajumder C. Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment. Journal of Hazardous Materials. 2009;163(1):1-11.
- 4- Kaewkannetra P, Imai T, Garcia-Garcia F, Chiu T. 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.
- 5- Baral A, Engelken RD. Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA. Environmental Science & Policy. 2002;5(2):121-33.
- 6- Sharma V, Yngard R, Cabelli D, 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.
- 7- Mudliar R, Umare S, Ramteke D, Wate S. Energy efficient-Advanced oxidation process for treatment of cyanide containing automobile industry wastewater. Journal of Hazardous Materials. 2009;164(2-3):1474-9.
- 8- Baral S, Das S, Rath P. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. Biochemical Engineering Journal. 2006;31(3):216-22.
- 9- Yngard R, Damrongsiri S, Osathaphan K, Sharma V. Ferrate (VI) oxidation of zinc-cyanide complex. Chemosphere. 2007;69(5):729-35.
- 10- 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):1031-6.
- 11- 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.
- 12- Suksabye P, Thiravetyan P, Nakbanpote W, Chayabutra S. Chromium removal from electroplating wastewater by coir pith. Journal of Hazardous Materials. 2007;141(3):637-44.

- 13- Golder A, Samanta A, Ray S. Removal of trivalent chromium by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*. 2007;53(1):33-41.
- 14- Park D, Lim S, Yun Y, Park J. Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction. *Chemosphere*. 2007;70(2):298-305.
- 15- Han B, Shen Z, Wickramasinghe S. Cyanide removal from industrial wastewaters using gas membranes. *Journal of Membrane Science*. 2005;257(1-2):171-81.
- 16- 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.
- 17- Nataraj S, Hosamani K, Aminabhavi T. Potential application of an electrodialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal. *Desalination*. 2007;217(1):181-90.
- 18- Gönen N, Kabasakal O, Özdil G. Recovery of cyanide in gold leach waste solution by volatilization and absorption. *Journal of Hazardous Materials*. 2004;113(1-3):231-6.
- 19- Prasad B, Singh G. Removal of Cyanide From Coke- Plant Wastewater. *Indian J Environmental protection*. 1991;11(2):112-4.
- 20- Movahedian Attar H, Salehi M. Comparison of Removal Efficiency of Cyanide by Chemical and Electrochemical Precipitation Process from Industrial Wastewater. *The Horizon of Medical Sciences*. 2012;18(2):71-7.
- 21- Ryu H-D, Cho Y-O, Lee S-I. Effect of ferrous Ion coagulation on biological ammonium nitrogen removal in treating coke wastewater. *Environmental Engineering Science*. 2009;26(12):1739-46.
- 22- Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. 2011;92(3):407-18.
- 23- Esmaeili A, Mesdaghinia A, Vazirinejad R. Chromium (III) Removal and Recovery from Tannery Wastewater by Precipitation Process. *American Journal of Applied Sciences*. 2005;2(10):1471-3.
- 24- Chaudhary A, Goswami N, Grimes S. Electrolytic removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2003;78(8):877-83.
- 25- Torabian A, Hasani A, Oshak L. The study of wastewater treatment Methods of galvanized sheets manufacturer. *Environmental Science and Technology*. 2005;7(3):2-11.
- 26- APHA, AWWA, WEF: In Standard methods for the examination of water and wastewater. Volume1. 21st edition. Edited by Eaton AD, Clesceri LS, Rice EW, Greenberg AE. Washington, DC: American Public Health Association; 2005;370 - 621.
- 27- JonidiJafari A, Golbaz S, RezaeiKalantary R. Treatment of hexavalent chromium by using a combined Fenton and chemical precipitation process. *Water Reuse and Desalination*. 2013;3(4):373-80.
- 28- Song Z, Williams C, Edyvean R. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. *Desalination*. 2004;164(3):249-59.
- 29- Boumechhour F, Rabah K, Lamine C, Said BM. Treatment of landfill leachate using Fenton process and coagulation/flocculation. *Water and Environment Journal*. 2012;27(1):114-9.
- 30- Young C, Jordan T. Cyanide remediation: current and past technologies. *Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research*. 1996:104-29.
- 31- Golbaz S, JonidiJafari A, RezaeiKalantary R. The Study of Fenton Performance in Removal of Cyanide from Aqueous Solution. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012;5(4) :287-296.
- 32- JonidiJafari A, RezaeiKalantary R, Golbaz S. The study of combined Fenton oxidation and precipitation process performance in simultaneous removal of Cyanide, Phenol and Chromium (VI) from synthetic Wastewater. *Tehran: Tehran University of medical sciences*. 2010: 21-109.
- 33- Mesdaghinia A, Rafiee M, Mahvi FVA. Evaluation of ferric chloride and alum efficiencies in enhanced coagulation for TOC removal and related residual metal concentrations. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2005; 2(3):189-94.
- 34- Plattes M, Bertrand A, Schmitt B, Sinner J, Verstraeten F, Welfring J. Removal of tungsten oxyanions from industrial wastewater by precipitation, coagulation and flocculation processes. *Journal of hazardous materials*. 2007;148(3):613-5.

Concurrent Removal of Cyanide and Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Coagulation and Flocculation Processes

Jonidi Jafari A¹, Golbaz S^{2*}, Rezaei Kalantary R³

1. Associate professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2. MSc in Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

3. Associate professor, Department of Environmental Health, Faculty of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

* *Corresponding author*. Tel: +989102116827 Fax: +982182883825 E-mail: golbazs@gmail.com

Received: 23 Apr 2013 Accepted: 8 Oct 2013

ABSTRACT

Background & Objectives: Cyanide and chromium present in the wastewater of various industries such as iron and steel, coal mining, and metal plating. High toxicity and their adverse effects on health of living organisms are the reasons for necessity of controlling the levels of these pollutants in the nature. The objective of this study was concurrent removal of cyanide and chromium from aqueous solution through coagulation and flocculation processes.

Methods: This pilot-scale experimental study was carried out using a conventional Jar-test apparatus. During the precipitation process, the effect of pH, concentration of ferric chloride and settling time on the removal of pollutants from aqueous solutions were studied. Cyanide and chromium concentrations were determined respectively by colorimetry and flame atomic absorption spectroscopy methods.

Results: The results showed that respective removal efficiencies for cyanide and chromium are 38 and 93% at the optimum conditions of pH=7, FeCl₃ concentration of 10 mg/l, and settling time of >60 minutes. Moreover, no significant changes were observed in removal efficiencies when settling time increased to more than 60 minutes.

Conclusion: Although, chemical precipitation method was an appropriate option for chromium removal, however, it did not work well in removing cyanide. Thus, considering limitations on effluent discharge for these pollutants, it is recommended to apply this method in conjunction with other processes such as Fenton in order to enhance the process efficiency.

Keywords: Chemical Precipitation; Water Pollution; Industrial Wastewater