

بررسی کارایی فرایند الکتروفتون در حذف سیانید در حضور مداخله گر اسید هیومیک از محیط های آبی

محمد رضا سمرقندی^۱، امیر شعبانلو^۲، خدیجه شمسی^۲، جمال مهرعلی پور^{۲*}، یوسف پورعشق^۳

۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط و عضو مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران ۳. دانشجوی دکتری

تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۸۱۲۴۵۲۳۴۵۱ فکس: ۰۸۱۱۸۳۸۰۵۰۹ ایمیل: jamalmehralipour@yahoo.com

عضو شورای مرکزی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی همدان

چکیده

زمینه و هدف: سیانید یک ترکیب بسیار خطرناک است که صنایع مختلفی آن را وارد محیط زیست می کنند. در این مطالعه کارایی فرایند الکتروفتون جهت حذف سیانید در حضور اسید هیومیک به عنوان مداخله گر از محیط های آبی مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار: در این مطالعه تجربی، در هر مرحله از آزمایشات، ۱۰۰۰ میلی لیتر از محلول سیانید با غلظت اولیه مشخص وارد راکتور گردید. تاثیر پارامترهای مختلف مانند (۳-۱۰) pH، زمان واکنش (۲۰-۵ دقیقه)، غلظت اولیه سیانید (۱۰۰-۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر)، غلظت هیدروژن پراکساید (۵۰-۵ میلی لیتر در لیتر) و غلظت های مختلف اسید هیومیک (۲۵-۱۰۰ میلی گرم در لیتر) در حذف سیانید مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: یافته ها نشان داد که راندمان فرایند الکتروفتون با افزایش pH، افزایش غلظت اولیه آلاینده و افزایش غلظت اسید هیومیک کاهش و با افزایش ولتاژ جریان، افزایش غلظت هیدروژن پراکساید افزایش می یابد. در بهترین شرایط آزمایش در pH=۳، غلظت اولیه سیانید برابر ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ولتاژ ۳۰ ولت، غلظت ۲۵ میلی لیتر در لیتر هیدروژن پراکساید و غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر اسید هیومیک راندمان فرایند الکتروفتون ۷۲ درصد به دست آمد.

در حالی که در غیاب اسید هیومیک در محیط، در شرایط مشابه، راندمان این فرایند ۹۶ درصد بود.

نتیجه گیری: نتایج کلی نشان داد این فرایند قابلیت بالایی در حذف سیانید داشت. این فرایند تحت تاثیر پارامترهای مورد مطالعه قرار داشته و با تغییر هر یک از این پارامترها در راندمان فرایند تغییر صورت گرفت.

واژه های کلیدی: الکتروفتون، سیانید، اسید هیومیک، محیط های آبی

پذیرش: ۹۲/۸/۱۶

دریافت: ۹۲/۵/۱۷

مقدمه

حضور آلاینده های مختلف در محیط زیست مشکلات متعددی را می تواند برای انسان و سایر موجودات زنده به وجود آورد. از آلاینده هایی که تهدیدکننده سلامت انسان و آسیب به محیط زیست می باشند می توان به ترکیبات سمی و خطرناک اشاره نمود (۱).

سیانید بعنوان یکی از این ترکیبات پس از ورود به محیط زیست می تواند مشکلات بسیاری را به وجود آورد و این مشکلات زمانی تشدید می شود که آلاینده های دیگری نیز در محیط حضور داشته باشند. حضور سیانید در محیط زیست از دو منبع اصلی منشا می گیرد. این منابع شامل منابع طبیعی (تولید

سیانید توسط گیاهان و میکروارگانیسم‌ها) و منابع انسان ساخت (استفاده از سیانید و ترکیبات آن در صنایع مختلف) می‌باشد (۲). هر کدام از منابع مذکور می‌توانند غلظت‌های مختلفی از سیانید را به محیط زیست وارد کنند. سیانید دارای ترکیبات مختلفی است که می‌توان به سیانات، سیانید و نیتریل‌ها اشاره کرد (۳). سیانید و ترکیبات مختلف آن به‌صورت گسترده‌ای در صنایع مختلف کاربرد دارد (۴). از این صنایع می‌توان به صنایع آبکاری، معادن استخراج طلا و نقره، صنایع ساخت طلا و جواهرات، صنایع تولید آفت‌کش‌ها و غیره اشاره کرد. تخمین زده شده است که سالیانه حدود ۱/۴ میلیون تن سیانید با مصرف‌شدن در صنایع، وارد محیط زیست می‌شود (۵). سمیت بالای سیانید برای آنزیم سیتوکروم اکسیداز باعث می‌شود که سیانید به‌عنوان بازدارنده تنفس عمل کند (۶،۷). سیانید در تماس کوتاه مدت، باعث افزایش تعداد دفعات دم و بازدم در دقیقه، افزایش تعداد ضربان قلب و سایر تاثیرات عصبی می‌شود و در تماس طولانی مدت باعث کاهش وزن، تاثیر بر روی تیروئید، تخریب دستگاه عصبی و در نهایت مرگ می‌شود. تماس پوستی با مایع حاوی سیانید باعث ایجاد زخم و جراحت در پوست می‌شود (۸). به‌صورت کلی می‌توان ترکیبات سیانید را به سه گروه اصلی دسته‌بندی کرد: سیانید کل، اسیدهای ضعیف محلول و سیانید آزاد (۹). در بین ترکیبات سیانید بالاترین سمیت را یون سیانید و هیدروژن سیانید به خود اختصاص می‌دهند. همچنین نمک‌های سیانید سدیم، سیانید پتاسیم و سیانید کلسیم نیز دارای سمیت بالایی هستند. این نمک‌ها قابلیت انحلال بالایی در محیط‌های آبی دارند، بنابراین بلافاصله در آب به رادیکال سیانید تجزیه می‌شوند (۸). میزان دوز کشنده سیانید سدیم و سیانید پتاسیم ۳۰۰-۲۰۰ میلی گرم در لیتر است و همچنین دوز کشنده هیدروژن سیانید ۵۰ میلی گرم در لیتر است (۱۰،۱۱).

سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا^۱ رهنمود تخلیه پساب صنایع حاوی سیانید را برای پساب حاوی سیانید کمتر از ۱۰۰۰۰ گالن در روز در حداکثر غلظت سیانید پساب برابر با ۵ میلی گرم در لیتر و برای حجم بالای ۱۰۰۰۰ گالن در روز در حداکثر غلظت سیانید معادل ۱/۹ میلی گرم در لیتر تعیین شده است (۱۲). با توجه به موارد اشاره شده در مورد مضرات حضور سیانید در محیط زیست و خصوصاً محیط‌های آبی، حذف این آلاینده از محیط امری ضروری به نظر می‌رسد. حضور برخی از ترکیبات آلی و غیر آلی باعث تشدید اثرات آلاینده‌هایی می‌شوند که در محیط زیست حضور دارند. یکی از این آلاینده‌ها اسید هیومیک است که به‌صورت طبیعی در محیط‌های آبی وجود دارد. این ماده تمایل زیادی در ایجاد مداخله در فرایندهای مختلف حذف آلاینده‌ها مانند فرایندهای شیمیایی، تعویض یون و فرایندهای اکسیداسیون- احیا دارد (۱۳،۱۴). روش‌های مختلفی جهت حذف و بازیافت سیانید از پساب‌ها مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است که می‌توان به روش‌های تبادل یون (۱۵)، اسمز معکوس (۱۶)، جذب سطحی (۱۷) و غیره اشاره کرد. روش‌های ذکر شده دارای مزایا و معایب خاص خود می‌باشند. از معایب آنها می‌توان به هزینه بالای راه‌اندازی و راهبری، نیاز به نیروی ماهر راهبری، نیاز به مواد شیمیایی مانند جاذب‌ها و تولید حجم بالایی از لجن حاوی آلاینده اشاره کرد که این موارد باعث می‌شود استفاده از روش‌های فوق در بسیاری از موارد مقرون به صرفه نباشد. یکی از روش‌های نوین و پرکاربرد امروزی در زمینه حذف آلاینده‌ها فرایند اکسیداسیون پیشرفته می‌باشند. از این فرایند جهت حذف آلاینده‌های گوناگون مانند آرسنیک (۱۸)، کروم (۱۹،۲۰)، نترات (۲۱) و سایر آلاینده‌ها استفاده شده است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرایندهایی هستند بر پایه استفاده از رادیکال‌های اکسیدکننده

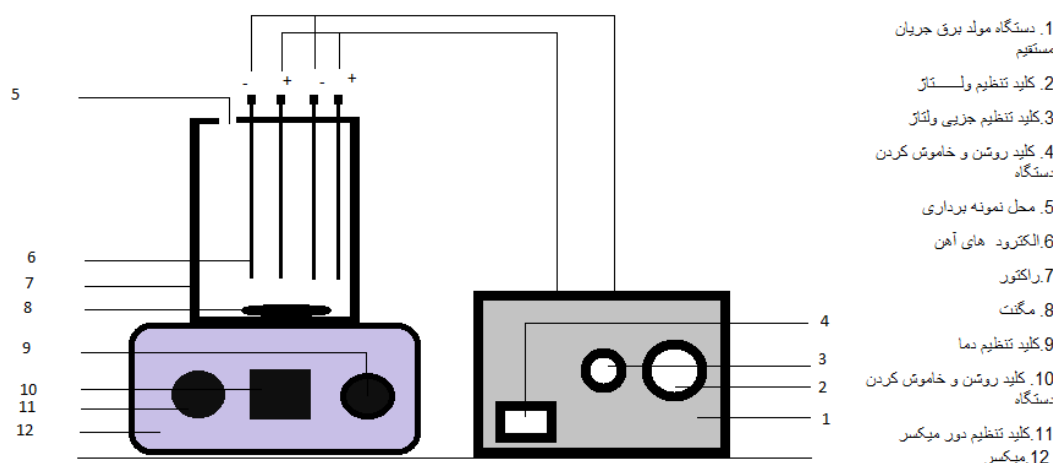
¹ USEPA

روش کار

این مطالعه یک مطالعه بنیادی- کاربردی است که در آزمایشگاه شیمی محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان در یک راکتور ناپیوسته با حجم مفید ۱ لیتر صورت گرفت. مراحل مختلف این مطالعه به صورت زیر می باشد.

ساخت راکتور و تجهیزات

در این مطالعه از یک راکتور مدور به حجم مفید یک لیتر از جنس پلکسی گلاس استفاده شد. الکترودهای مورد استفاده در این پژوهش از جنس آهن، به تعداد چهار الکتروود با ابعاد $150 \times 20 \times 2$ میلی متر و مساحت 30 سانتی متر مربع و به فاصله 2 سانتی متر از هم بوده اند. الکترودها به صورت زوج به مولد جریان الکتروسیسته از نوع DC متصل بودند، به گونه ای که تعداد 2 الکتروود به عنوان کاتد و دو الکتروود نقش آنند را ایفا نمودند. آرایش الکتروود به صورت یک در میان آنند و کاتد می باشد. دستگاه مولد انرژی قابلیت تولید جریان الکتروسیسته در مقادیر استفاده در جریان های 10 ، 20 و 30 ولت را دارا بوده است. شمای ساده از راکتور مورد استفاده در زیر آمده است (شکل ۱).



شکل ۱. شمای ساده از راکتور مورد استفاده

قوی مخصوصاً رادیکال هیدروکسیل (۲۲) استوارند. یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرایندهای مختلف فنتون می باشد. فرایند فنتون، فرایندی است که به صورت توام یون آهن دو ظرفیتی و هیدروژن پراکساید جهت تجزیه و حذف آلاینده ها مورد استفاده قرار می گیرد. در فرایند فنتون در حضور هیدروژن پراکساید و یون آهن دو ظرفیتی، رادیکال هیدروکسید جهت انجام اکسیداسیون تولید می شود (۲۳). اگر در فرایند فنتون به جای استفاده از یون آهن دو ظرفیتی از جریان الکتروسیسته و الکترودهای آهن جهت تولید یون دو ظرفیتی آهن استفاده شود این فرایند الکتروفنتون نامیده می شود. این فرایند به دلیل ویژگی هایی مانند هزینه نسبی کمتر، راه اندازی و راهبری ساده، راندمان بالا و غیره مورد توجه محققین قرار دارد (۲۱). هدف از این مطالعه بررسی قابلیت فرایند الکتروفنتون در حذف سیانید از محیط های آبی در حضور اسید هیومیک به عنوان مداخله کننده می باشد.

ساخت محلول های مورد نیاز

تمامی مواد مورد استفاده در این مطالعه از شرکت های مرک و آلد ریج تهیه گردید. محلول

سیانید مورد استفاده در این مطالعه به صورت سنتتیک در آزمایشگاه تهیه شد. از ماده سیانید سدیم با فرمول شیمیایی (NaCN) با درجه خلوص $99/8$

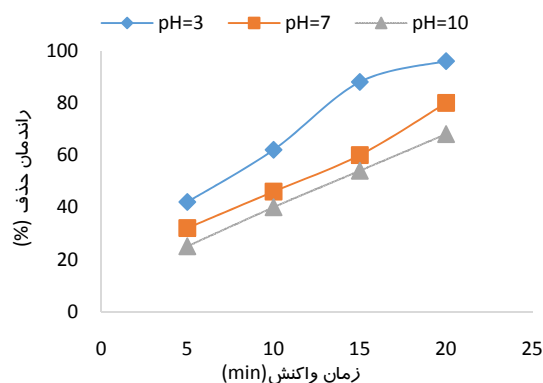
۱۵، ۲۵ و ۵۰ میلی لیتر بر لیتر)، غلظت اولیه سیانید ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر و غلظت اسید هیومیک (۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) بود.

یافته ها

در این مطالعه کارایی فرایند الکتروفتون در حذف سیانید از محیط‌های آبی در حضور اسید هیومیک به‌عنوان مداخله‌گر مورد مطالعه قرار گرفت که در زیر نتایج ارائه شده است.

تعیین تاثیر pH بر حذف سیانید در فرایند الکتروفتون

تاثیر pH در فرایند الکتروفتون بر حذف سیانید در نمودار ۱ آمده است. در این مرحله غلظت اولیه سیانید ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ولتاژ ۲۰ ولت، غلظت هیدروژن پراکسید ۲۵ میلی لیتر در لیتر و pH در محدوده ۳ تا ۱۰ در نظر گرفته شد.



نمودار ۱. تاثیر تغییرات pH در حذف سیانید در فرایند الکتروفتون (غلظت سیانید = ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ولتاژ = ۲۰ ولت و زمان واکنش ۲۰ دقیقه و غلظت هیدروژن پراکسید ۲۵ میلی لیتر در لیتر)

تعیین تاثیر تغییرات ولتاژ بر حذف سیانید در فرایند الکتروفتون

تاثیر تغییرات ولتاژ در فرایند الکتروفتون بر حذف سیانید در نمودار ۲ نشان داده شده است. در این مرحله غلظت اولیه سیانید ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ولتاژ ۱۰، ۲۰، ۳۰ ولت، غلظت هیدروژن پراکسید ۲۵

درصد جهت تهیه محلول مادر (۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر) استفاده شد و سپس محلول‌های مورد نظر از محلول مادر ساخته شد. به‌منظور تنظیم pH محیط واکنش از اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال با استفاده از pH متر دیجیتالی (ساخت شرکت HACH) استفاده شد. همچنین با استفاده از ۱ گرم اسید هیومیک، محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر ساخته شد و محلول‌های مدنظر از محلول مادر تهیه گردید.

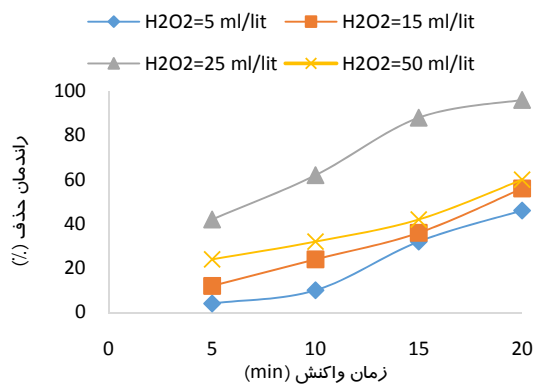
نحوه اندازه گیری سیانید باقی مانده

مقدار اولیه و نهایی غلظت سیانید در فرایند الکتروفتون توسط روش استاندارد ذکر شده در کتاب استانداردمتد اندازه گیری شد (۲۴). نمونه‌برداری از راکتور در فواصل زمانی مشخص صورت گرفت. برای اندازه‌گیری سیانید از روش 4500-CL⁻ ذکر شده در کتاب استانداردمتد استفاده شد. ابتدا ۵۰ سی سی از نمونه با کمک پیپت برداشته شده و توسط دستگاه سانتیفریوژ (ساخت شرکت Sigma)، به مدت ۳ دقیقه و با سرعت ۴۰۰۰ در دقیقه سانتیفریوژ گردید و به داخل ارلن انتقال داده شد. در ادامه ۵۰ سی سی هیدروکسید سدیم به داخل ارلن اضافه گردیده و پس از اضافه‌شدن ۰/۲۵ میلی لیتر معرف شاخص با استفاده از بورت ۱۰ میلی‌لیتری با نیترات نقره تیترا شده و در نهایت میزان تیترانت مصرفی در هنگامی که تغییر رنگ از زرد قناری به صورتی قهوه‌ای صورت گرفت اندازه گیری شد. هر یک از مراحل آزمایش سه با تکرار گردید و در نهایت میانگین داده‌ها گزارش شد.

در فرایند الکتروفتون pH، ولتاژ جریان ورودی، غلظت هیدروژن پراکسید، غلظت اولیه سیانید ورودی به محفظه واکنش و غلظت‌های مختلف اسید هیومیک به‌عنوان مداخله‌کننده در مراحل جداگانه مورد بررسی قرار گرفت. pH های مورد مطالعه در این فرایند در محدوده (۳، ۷ و ۱۰) بود، ولتاژ ورودی (۱۰، ۲۰ و ۳۰ ولت)، غلظت هیدروژن پراکسید (۵،

تعیین تاثیر تغییرات غلظت هیدروژن پراکسید بر حذف سیانید در فرایند الکتروفتون

تاثیر تغییرات غلظت هیدروژن پراکسید بر حذف سیانید در فرایند الکتروفتون در نمودار ۴ آمده است. در این مرحله غلظت اولیه سیانید ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ولتاژ ۳۰ ولت در pH برابر ۳ در فرایند الکتروفتون ۵، ۱۵، ۲۵ و ۵۰ میلی لیتر در لیتر در نظر گرفته شد.

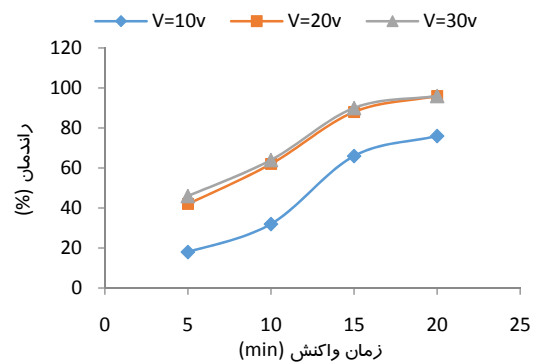


نمودار ۴. تاثیر تغییرات غلظت هیدروژن پراکسید بر راندمان حذف سیانید در فرایند الکتروفتون (زمان واکنش ۲۰ دقیقه، غلظت اولیه سیانید ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۳، ولتاژ ۳۰ ولت و غلظت هیدروژن پراکسید ۵ تا ۵۰ میلی لیتر بر لیتر)

تعیین تاثیر حضور اسید هیومیک در غلظت‌های مختلف بر حذف سیانید در فرایند الکتروفتون

تاثیر حضور اسید هیومیک به عنوان مداخله کننده در فرایند الکتروفتون در حذف سیانید در نمودار شماره ۵ آمده است. در این مرحله غلظت اولیه سیانید ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ولتاژ ۳۰ ولت، غلظت‌های ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر اسید هیومیک بکار برده شد.

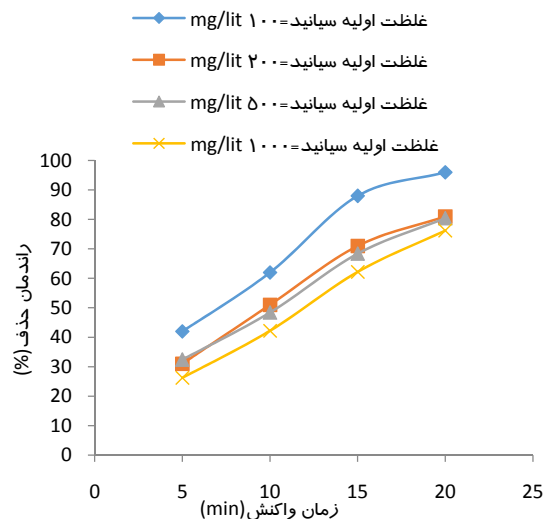
میلی لیتر در لیتر و pH=3 (بهینه) در نظر گرفته شد.



نمودار ۲. تاثیر تغییرات ولتاژ بر راندمان حذف سیانید در فرایند الکتروفتون (زمان واکنش ۲۰ دقیقه، غلظت اولیه سیانید ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۳ و غلظت هیدروژن پراکسید ۲۵ میلی لیتر بر لیتر)

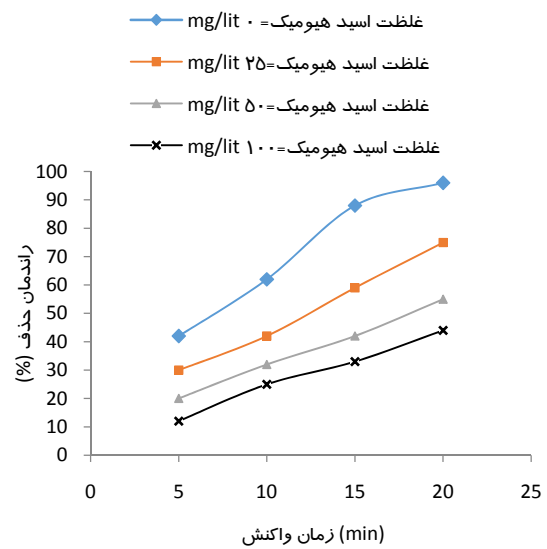
تعیین تاثیر تغییرات غلظت اولیه سیانید بر حذف سیانید در فرایند الکتروفتون

تاثیر تغییرات غلظت اولیه سیانید بر حذف سیانید در فرایند الکتروفتون نمودار ۳ آمده است. در این مرحله غلظت اولیه سیانید ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر، ولتاژ ۳۰ ولت، pH برابر ۳ و غلظت هیدروژن پراکسید ۲۵ میلی لیتر در لیتر در نظر گرفته شد.



نمودار ۳. تاثیر تغییرات غلظت اولیه سیانید بر راندمان حذف سیانید در فرایند الکتروفتون (زمان واکنش ۲۰ دقیقه، غلظت اولیه سیانید ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۳، ولتاژ ۳۰ ولت و غلظت هیدروژن پراکسید ۲۵ میلی لیتر بر لیتر)

که آهن دوزفریتی در pH اسیدی به صورت $[Fe_2O_3.H_2O]$ کلوئیدی در می آید. بالابودن pH باعث تشکیل هیدرات آهن و تولید گونه های فریک می شود که خود باعث تجزیه سریع H_2O_2 به اکسیژن و آب شده. در نتیجه رادیکال هیدروکسیل ایجاد نمی گردد. اما در بخش اسیدی بخش محلول یون فرو بیشتر است. ضمن آنکه در این حالت قدرت اکسید کنندگی رادیکال هیدروکسیل افزایش می یابد (۲۶). طی مطالعات مشابه صورت گرفته بر روی آلاینده های دیگر، نتایج نشان داده است که در تمامی کارهای صورت گرفته راندمان حذف آلاینده به شدت به pH محیط بستگی دارد و در pH های اسیدی راندمان حذف بالاتر است. در مطالعه ای که توسط ژوا^۱ و همکاران، و پانیزا^۲ و همکاران صورت گرفته است، راندمان آلاینده های مورد مطالعه در pH اسیدی راندمان بالاتری نسبت به سایر pH ها داشته است (۲۵،۲۷). از دیگر پارامترهای تاثیرگذار در فرایندهای الکتروشیمیایی، جریان ورودی است. نتایج این مطالعه نشان داد که ولتاژ جریان در کارایی تصفیه، تاثیر زیادی دارد. همان طور که انتظار می رفت، مشاهده شد که در یک زمان واکنش معین، با افزایش ولتاژ برق اعمال شده در فرآیند، راندمان حذف نیز به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یافت. در مطالعه حاضر بالاترین اختلاف پتانسیل معادل ۳۰ ولت توانست در pH برابر ۳ در فرایند الکتروفتون، ۹۶ درصد حذف سیانید را در مدت زمان ۲۰ دقیقه حاصل نماید، و از طرفی پایین ترین راندمان حذف سیانید در شرایطی حاصل شد که اختلاف پتانسیل الکتریکی در کمترین مقدار خود یعنی ۱۰ ولت قرار داشت که در این ولتاژ در مدت زمان ۲۰ دقیقه و در pH برابر ۳ حدود ۷۶ درصد سیانید اولیه حذف شد. این امر بیانگر این است که در شرایط ولتاژ بالا، مقدار آهن اکسید شده افزایش یافته و همچنین با افزایش



نمودار ۵. تاثیر حضور اسید هیومیک بر راندمان حذف سیانید در فرایند الکتروفتون (زمان واکنش ۲۰ دقیقه، غلظت اولیه سیانید ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۳، ولتاژ ۳۰ ولت و غلظت هیدروژن پراکساید ۲۵ میلی لیتر بر لیتر)

بحث

pH محیط یکی از پارامترهای مهم و تاثیرگذار در واکنش های شیمیایی است (۲۵). نتایج تحقیقات صورت گرفته در این زمینه نشان می دهد که تاثیر pH اولیه محیط بسته به نوع فرایند مورد استفاده و نوع آلاینده بسیار متفاوت است. در این مطالعه تاثیر تغییرات pH محیط در دامنه ۱۰-۳ در فرایند الکتروفتون مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در نمودار ۱ نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که تغییرات pH محیط در حذف سیانید در این فرایند تاثیرگذار است. به طوری که بالاترین درصد حذف سیانید در شرایط pH اسیدی (pH=۳) مشاهده شده است که ۹۶ درصد است و با تغییر مقدار pH اولیه محیط از مقدار بهینه حذف سیانید کاسته شده است و در pH برابر ۷ و ۱۰ به ترتیب به ۸۰ و ۶۸ درصد رسیده است. نتایج این مطالعه بیانگر آن است که pH محیط واکنش، تاثیر بسیار زیادی در تولید رادیکال هیدروکسید به عنوان عامل اکسیدکننده و در نتیجه سرعت واکنش و تجزیه سیانید دارد. دلیل عمده را می توان چنین بیان کرد

¹ Zou

² Panizza

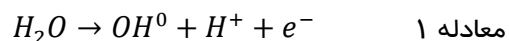
ولتاژ در فرایند الکتروشیمیایی میزان رادیکال هیدروکسید بیشتری از تجزیه هیدروژن پراکسید تولید می‌شود. بنابراین با افزایش تولید یون آهن و رادیکال هیدروکسید کارایی حذف افزایش می‌یابد (۲۵،۲۸). از طرفی با کاهش میزان جریان الکتریسیته (اختلاف پتانسیل) زمان مورد نیاز برای دستیابی به راندمان‌های حذف مشابه بایستی افزایش یابد، که این امر در مطالعه حاضر نیز مشاهده شد. از طرفی با کاهش میزان اختلاف پتانسیل، زمان مورد نیاز برای دستیابی به راندمان‌های حذف مشابه بایستی افزایش یابد که این امر در مطالعه حاضر نیز مشاهده شد. این رفتار که راندمان تصفیه تا حدود زیادی تحت تاثیر بارگذاری جریان الکتریسیته است توسط برخی محققین به اثبات رسیده است. پانیزا و همکاران در مطالعه‌ای که به بررسی حذف رنگ‌های سنتتیک با فرآیند الکتروفتون می‌پردازد، مشاهده نمودند که با افزایش شدت جریان، راندمان حذف COD افزایش می‌یابد (۲۹). غلظت اولیه آلاینده در هر مطالعه‌ای از عوامل تاثیرگذار بر فرایند الکتروشیمیایی می‌باشد. در این مطالعه جهت بررسی تغییرات حاصل از تغییر غلظت ورودی سیانید، غلظت‌های مختلف ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر از سیانید وارد راکتور گردید. نتایج مربوط به این قسمت در نمودار ۳ آمده است. نتایج حاکی از این می‌باشد که با افزایش غلظت اولیه سیانید راندمان حذف این آلاینده کاهش پیدا می‌کند، به نحوی که در غلظت اولیه برابر ۱۰۰ میلی گرم در لیتر در ولتاژ ۳۰ و pH برابر ۳ راندمان حذف ۹۶ درصد می‌باشد و در غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر این راندمان به ۷۲/۶ درصد می‌رسد. این وضعیت را می‌توان به دلایل مختلف نسبت داد. از جمله این که با افزایش مقدار آلاینده، مصرف رادیکال هیدروکسیل در تولید مواد حد واسط افزایش پیدا می‌کند (۳۰). طی مطالعاتی که توسط ژوا و همکاران صورت گرفت، حذف رنگ متیل رد توسط فرایند الکتروفتون مورد

مطالعه و بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل نشان داد که با افزایش غلظت اولیه رنگ راندمان کاهش پیدا می‌کرد به طوری که در غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم در لیتر در مدت زمان ۲۰ دقیقه راندمان حذف ۱۰۰ درصد است و با افزایش غلظت اولیه رنگ راندمان کاهش پیدا می‌کند و در غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر راندمان به ۷۹/۸ می‌رسد (۲۷). همچنین طی مطالعه‌ای که بریلاس^۱ و همکاران در حذف 2-4-D^۲ انجام دادند، افزایش غلظت این آلاینده باعث کاهش راندمان حذف COD گردید (۳۱). از مهمترین پارامترهای تاثیرگذار بر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، رادیکال‌های اکسید کننده است (۲۹). فرایندهای تصفیه متداول تاثیر کمی در تخریب مواد سمی، مواد دیر تجزیه پذیر، آفت‌کش‌ها و غیره دارند. در چندین دهه گذشته روش‌های مختلف شیمیایی، فتوشیمیایی و الکتروشیمیایی به وجود آمده‌اند که تحت عنوان روش‌های اکسیداسیون پیشرفته نامیده می‌شوند که باعث حل این مشکل شده‌اند. این فرایندها بر پایه استفاده از اکسیدکننده‌های قوی مانند رادیکال هیدروکسید (OH^۰) استوار هستند. رادیکال هیدروکسید یکی از قوی‌ترین اکسیدکننده‌ها می‌باشد که عدد اکسایش آن ۲/۷۸ ولت می‌باشد. این رادیکال در فرایندهای AOP_s باعث تخریب غیرانتخابی آلاینده‌هایی می‌شود که روش‌های متداول تصفیه قادر به حذف آنها نمی‌باشند. این رادیکال به سرعت با آلاینده‌ها واکنش می‌دهد و آنها را به عوامل بی خطر یا کم‌خطر مانند دی اکسید کربن، آب و مواد معدنی تبدیل می‌کند (۳۲). در فرایند الکتروشیمیایی رادیکال هیدروکسید به دو صورت تولید می‌شود. در روش اول که به روش مستقیم معروف است از طریق واکنش‌هایی که در سطح آند رخ می‌دهد رادیکال هیدروکسید تولید می‌شود. در این روش،

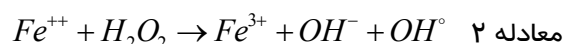
¹ Enric Brillas

² 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid

رادیکال‌ها از طریق واکنش‌های اکسیداسیون آب شکل می‌گیرند (معادله ۱).



در روش دوم که به روش غیرمستقیم معروف است از ریجنت فنتون و هیدروژن پراکساید برای تولید رادیکال هیدروکسید استفاده می‌شود. در این روش، از یون آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) و هیدروژن پراکساید جهت تولید رادیکال هیدروکسید استفاده می‌شود (معادله ۲).



همان‌طور که اشاره شد رادیکال هیدروکسید علاوه بر اکسید کردن مواد مقاوم باعث تسریع در واکنش الکتروفنتون می‌شود (۳۲). در مطالعه صورت گرفته تاثیر تغییر میزان غلظت ورودی هیدروژن پراکساید مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار ۴ آورده شده است. طبق نتایج به دست آمده بالاترین میزان راندمان حذف سیانید در $pH=3$ ، ولتاژ ۳۰ ولت و غلظت اولیه سیانید ۱۰۰ میلی گرم در لیتر در مدت زمان ۲۰ دقیقه در غلظت ۲۵ میلی لیتر بر لیتر هیدروژن پراکساید به دست آمده است که ۹۶ درصد راندمان حذف را نشان می‌دهد. همچنین پایین‌ترین راندمان حذف مربوط به غلظت ۵ میلی‌لیتر بر لیتر می‌باشد که در شرایط مشابه فوق حدود ۴۶ درصد راندمان حذف داشته است. با افزایش غلظت هیدروژن پراکساید به ۵۰ میلی‌لیتر در لیتر راندمان مجدداً کاهش یافته است. در این حالت غلظت بالای ماده اکسیدکننده منجر به تولید بیشتر رادیکال پراکسید می‌شود که می‌تواند به عنوان رادیکال اسکاوتجر عمل نموده و منجر به حذف رادیکال هیدروکسیل شوند. نتایج به دست آمده با نتایج مطالعه ملکوتیان و همکاران همخوانی دارد. در مطالعه مذکور کارایی فرایند فنتون در حذف فنل مورد بررسی قرار گرفته است که در این مطالعه نیز با افزایش غلظت هیدروژن پراکساید ابتدا راندمان حذف افزایش و سپس کاهش یافته است (۳۳).

همان‌گونه که نتایج در نمودار ۵ نشان می‌دهد حضور مداخله‌کننده اسید هیومیک بر راندمان حذف سیانید تاثیرگذار بوده است. به گونه‌ای که در غیاب اسید هیومیک راندمان حذف سیانید در شرایط بهینه فرایند الکتروفنتون ۹۶ درصد است ولی با ورود غلظت‌های مختلف اسید هیومیک (۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) راندمان حذف سیانید کاهش می‌یابد، به طوری که در حضور ۱۰۰ میلی گرم در لیتر اسید هیومیک در محیط، راندمان حذف سیانید به ۴۴ درصد می‌رسد. نتایج به دست آمده با نتایج مطالعات لپیزینسکا^۱ و همکاران همخوانی دارد. طی مطالعه این پژوهشگر تاثیر اسید هیومیک بر راندمان تصفیه برخی آلاینده‌های فاضلاب صنعتی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد در حضور اسید هیومیک راندمان حذف آلاینده‌هایی مانند فنل، بنزن، تولوئن و... به صورت چشمگیری تحت تاثیر قرار می‌گیرند (۱۳). همچنین در مطالعه‌ای که توسط گوان^۲ و همکاران صورت گرفت، تاثیر اسید هیومیک بر حذف فنل و کلروفنل‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد اسید هیومیک بر راندمان حذف این آلاینده‌ها تاثیرگذار است. از آنجایی که مواد مداخله‌گر از جمله اسید هیومیک تمایل زیادی به شرکت در واکنش‌های اکسیداسیون و احیا دارند و در نقش رباینده رادیکال هیدروکسید ظاهر می‌شوند، توانایی مصرف عوامل اکسیدکننده مانند رادیکال هیدروکسید و سایر اکسیدکننده‌ها را دارند. بنابراین کاهش راندمان حذف سیانید در حضور مداخله‌گر اسید هیومیک بدین ترتیب قابل توجیه می‌باشد (۱۳، ۱۴).

نتیجه گیری

نتایج این پژوهش بیانگر این است که کارایی فرایند در حذف سیانید به عوامل محیطی و پارامترهای

¹ Lipczynska

² Guan

ماده در غلظت‌های ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر راندمان به ترتیب به ۷۵، ۵۵ و ۴۴ درصد رسیده است.

تشکر و قدردانی

پژوهش اخیر با استفاده از منابع مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان (شماره طرح ۹۱۱۱۲۴۴۴۰۵۷) به انجام رسیده است که نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت کمال تشکر را دارند.

بهره‌برداری از جمله pH، شدت ولتاژ جریان، زمان تماس، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت اولیه سیانید و حضور عوامل مداخله‌گر بستگی دارد. در بهترین شرایط بهره‌برداری، pH ۳، شدت ولتاژ ۳۰ ولت، ۲۵ میلی لیتر در لیتر ماده اکسید کننده و زمان تماس ۲۰ دقیقه و غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، راندمان حذف سیانید به ۹۶ درصد (۴ میلی گرم در لیتر) رسیده است. حضور اسید هیومیک در محیط واکنش باعث کاهش راندمان این فرایند در حذف سیانید شده است، به طوری که با حضور این

References

- 1- Lacasa E, nizares PC, Sáez C, Fernández, Rodrigo MA. Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal* 2011;171:1012-7.
- 2- Kiran VR, Chandrajit B. Simultaneous Adsorptive Removal of Cyanide and Phenol from Industrial Wastewater: Optimization of Process Parameters *Research Journal of Chemical Sciences*. 2011;1(4): 30-9.
- 3- Donato DB, Nichols O, Possingham H, Moore M, Ricci PF, Noller BN. A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife. *Environment International*. 2007;33(7):974-84.
- 4- Patil YB, Paknikar KM. Development of a process for biotransformation of metal cyanides from waste waters. *Process Biochemistry*. 2000;35(10):1139-51.
- 5- Hilson G, Monhemius AJ. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? *Journal of Cleaner Production*. 2006;14(12-13):1158-67.
- 6- Handy R. Intermittent exposure to aquatic pollutants: assessment, toxicity and sublethal responses in fish and invertebrates. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology*. 1994;107(2):171-84.
- 7- Manar R, Bonnard M, Rast C, Veber A-M, Vasseur P. Ecotoxicity of cyanide complexes in industrially contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;197(0):369-77.
- 8- Dai X, Simons A, Breuer P. A review of copper cyanide recovery technologies for the cyanidation of copper containing gold ores. *Minerals Engineering*. 2012;25(1):1-13.
- 9- Dash RR, Gaur A, Balomajumder C. Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(1):1-11.
- 10- Soto H, Nava F, Leal J, Jara J. Regeneration of cyanide by ozone oxidation of thiocyanate in cyanidation tailings. *Minerals Engineering*. 1995;8(3):273-81.
- 11- Kepa U, Stanczyk-Mazanek E, Stepniak L. The use of the advanced oxidation process in the ozone and hydrogen peroxide system for the removal of cyanide from water. *Desalination*. 2008;223(1-3):187-93.
- 12- Aitimbetov T, White DM, Seth I. Biological gold recovery from gold-cyanide solutions. *International Journal of Mineral Processing*. 2005;76(1-2):33-42.
- 13- Lipczynska-Kochany E, Kochany J. Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH. *Chemosphere*. 2008;73(5):745-50.
- 14- He D, Guan X, Jun M. Influence of humic acids of different origins on oxidation of phenol and chlorophenols by permanganate. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;182:681-8.
- 15- Kwak IS, Bae MA, Won SW, Mao J, Sneha K, Park J, et al. Sequential process of sorption and incineration for recovery of gold from cyanide solutions: Comparison of ion exchange resin, activated carbon and biosorbent. *Chemical Engineering Journal*. 2010;165(2):440-6.

- 16- Goel M, Agrawal V, Kulkarni AK, Cramer SM, Gill WN. Stability and transport characteristics of reverse osmosis membranes using cyanide rinse waters. *Journal of Membrane Science*. 1998;141(2):245-54.
- 17- Gupta N, Balomajumder C, Agarwal VK. Adsorption of cyanide ion on pressmud surface: A modeling approach. *Chemical Engineering Journal*. 2012; (1)191:56-548.
- 18- Correia A, Galesio M, Santos H, Rial-Otero R, Lodeiro C, Oehmen A, et al. Can sample treatments based on advanced oxidation processes assisted by high-intensity focused ultrasound be used for toxic arsenic determination in human urine by flow-injection hydride-generation atomic absorption spectrometry? *Talanta*. 2007;72 (3):968-75.
- 19- Albadarin AB, Mangwandi C, Al-Muhtaseb AaH, Walker GM, Allen SJ, Ahmad MNM. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*. 2012;179 (0):193-202.
- 20- Rodman DL, Carrington NA, Xue Z-L. Conversion of chromium(III) propionate to chromium(VI) by the Advanced Oxidation Process: Pretreatment of a biomimetic complex for metal analysis. *Talanta*. 2006; 70 (3):75-668.
- 21- Virkutyte J, Jegatheesan V. Electro-Fenton, hydrogenotrophic and Fe²⁺ ions mediated TOC and nitrate removal from aquaculture system: Different experimental strategies. *Bioresource Technology*. 2009;100(7):2189-97.
- 22- Kurniawan TA, Lo W-h, Chan G. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. *Chemical Engineering Journal*. 2006;125(1):35-57.
- 23- Ting W, Chun L, Huang Y. The reactor design and comparison of Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for mineralization of benzene sulfonic acid (BSA). *Journal of Hazardous Materials* 2008;156:421-7.
- 24- Jenkins SH. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*: Joint Editorial Board: A. E. Greenberg, J. J. Connors and D. Jenkins. 15th Edition, 1980. American Public Health Association, Washington, DC.
- 25- Panizza M, Cerisola G. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. *water research* 2009;43:339-44.
- 26- Seid Mohammadi A, Movahedian, H. p-Chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic/fenton technology. *Journal of Water and Wastewater*. 2011, 4, 43-49 [In Persian].
- 27- Zhou M, Q-Yu L, Lei G. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Separation and Purification Technology*. 2007; 57:380-7.
- 28- Yavuz Y. EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater. *Separation and purification technology*. 2007;53(1):135-40.
- 29- Panizza M, Cerisola G. Electrochemical generation of H₂O₂ in low ionic strength media on gas diffusion cathode fed with air. *Electrochimica Acta*. 2008;54:876-8.
- 30- Abdelwahab O, Amin N, El-Ashtoukhy E. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of hazardous materials*. 2009;163(2):711-6.
- 31- Wang W, Ye Q-F, Ding W, Han A-L, Wang H-Y, Lu L, et al. Influence of soil factors on the dissipation of a new pyrimidinyloxybenzoic herbicide ZJ0273. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2010;58(5):3062-7.
- 32- Erick B, Yung-Tse H, Ruth Yu-Li Y, Suleiman M. Electrocoagulation in Wastewater Treatment. *Water Research*. 2011;3:495-525.
- 33- Malakootian M, Asadi M. Efficiency of Fenton oxidation Process in Removal of Phenol in Aqueous Solution. *Water and wastewater*. 2011;22(79) [In Persian].

Performance of Electrofenton Process to Remove Cyanide from Aquatic Environments in Presence of Interfering Humic Acids

Samarghandi MR¹, Shabanloo A², Shamsi K², Mehralipour J^{2*}, Poureshgh Y³

1. Department of Environmental Health Engineering and Research Center for Health Sciences, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, I.R.IRAN

2. MSc Student of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, I.R.IRAN

3. PhD Student of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, I.R.IRAN

* *Corresponding author.* Tel: +988124523451 Fax: +98811880509 E-mail: jamalmehralipour@yahoo.com

Received: 7 Aug 2013

Accepted: 6 Nov 2013

ABSTRACT

Background & Objectives: Cyanide is a very hazardous compound that enters into the environment by different industries. In this study performance of Electrofenton process (EFP) for elimination of cyanide from aquatic environment in presence of humic Acid as an interfering compound was evaluated.

Methods: In this experimental study, at every step of experiment, 1000 mL of cyanide solution with known concentrations was added to a reactor. The effects of selected parameters such as pH (3-10), reaction time (5-20 min) cyanide concentrations (100–1000 mg/l), voltage (10-30V), hydrogen peroxide concentrations (5-50 ml/lit), and humic acid levels (25-100 mg/L) on cyanide removal were investigated.

Results: The results showed that efficiency of EFT process decreased with increasing pH, concentrations of cyanide and humic acid and increased with increasing voltage and hydrogen peroxide levels. The efficiency of 72% was achieved for EFP process in optimum conditions of pH = 3, initial concentration of cyanide = 100 mg/lit, hydrogen peroxide level = 25 ml/lit, voltage = 30V, and humic acid concentration = 25 mg/lit. In the same conditions, however, EFP efficiency was 96% in the absence of humic acid

Conclusion: The overall results show that this process has high ability on removal of cyanide. This process was influenced by the parameters studied and the removal efficiency was varied with variation of each parameter.

Keywords: Electrofenton; Cyanide; Humic Acid; Removal; Aqueous Environment