

Optimization of cyanide elimination from industrial wastewater in a pilot plant scale; Design and Installation the related pilot plant

Movassaghi, K.

PhD., Dept. of Chemistry, University of Isfahan

Abstract

Cyanide is carried to Surface and ground waters through different sources, which are all anthropogenic and mostly from industrial activities. Wastewaters of different industries such as coke and gold production, metal plating and plastic industry usually discharge cyanide to the surface waters. Cyanide is a powerful toxic compound for human being and aquatic life; it also destroys a considerable amount of aerobic microorganisms, which are the main factors for water treatment in biological systems, and produces many problems in the domestic treatment plants. So, it is necessary to eliminate it from industrial wastewaters, before being discharged into the superficial and underground waters.

In this research, the amount of cyanide in the wastewater of some industries was determined by spectrophotometric method. After designing and installation of a pilot plant for eliminating the toxic material, different kinds of oxidants such as chlorine, chlorine compounds, hydrogen peroxide, etc. were studied and the elimination conditions such as the amount of oxidant, pH, temperature, required time and removal efficiency were studied in the pilot plant scale and the conditions were optimized too. The results of these experiments showed that within 60 minutes, with $\text{pH} \geq 10.5$ and perchlorine concentration of 0.3 g/l at 25 °C, cyanide removal was about 98%.

بهینه‌سازی حذف سیانید از پساب‌های صنعتی در مقیاس

نیمه انبوه، طراحی و ساخت دستگاه پایلوت مربوطه

کریم موثقی*

چکیده

فاضلاب واحدهای کک‌سازی، آبکاری فلزات، استحصال طلا و پلاستیک‌سازی معمولاً سیانید را به درون آب‌های سطحی وارد می‌کنند. سیانید علاوه بر سمیتی که برای انسان و آبزیان دارد، مقادیر قابل توجهی از میکروارگانسیم‌های هوازی مسئول تصفیه فاضلاب در سیستم‌های بیولوژیک را نابود ساخته و تأسیسات تصفیه‌خانه شهری را با مشکلات عدیده‌ای روبرو می‌سازد. لذا حذف آن قبل از تخلیه به درون آب‌های جاری یا زیرزمینی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

در این طرح پس از طراحی و ساخت یک دستگاه پایلوت برای حذف این ماده سمی، مقادیر کمی سیانید در پساب چند واحد صنعتی با استفاده از روش اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری گردید. سپس روش‌های مختلف حذف این ماده سمی از پساب‌ها با استفاده از مواد مختلف نظیر کلر و مشتقات آن، آب اکسیژنه و غیره مورد بررسی قرار گرفته و شرایط حذف از نظر میزان اکسیدان مصرفی، pH، دما، زمان تماس و بازدهی عمل در مقیاس پایلوت بررسی شد و شرایط عمل بهینه‌سازی گردید. نتایج تجربی این تحقیق نشان داد که با مدت زمان حدود ۶۰ دقیقه، pH بزرگتر از ۱۰/۵ و با غلظت پرکلرین حدود ۳/۳ گرم در لیتر در دمای ۲۵°C، سیانید موجود در این پساب‌ها با بازدهی حدود ۹۸٪ حذف می‌گردد.

مقدمه

با افزایش مصرف سیانید در فرایندهای مختلف صنعتی، میزان پراکنده شدن آن در محیط زیست به سرعت رو به افزایش است. سیانید در صنایع مختلف نظیر آبکاری و پرداخت فلزات، کک‌سازی، استحصال طلا، پالایشگاه، فرایند عکاسی، پلاستیک‌سازی و غیره مصرف و یا تولید می‌گردد که به تدریج وارد آب‌های زیرزمینی و در نهایت چرخه محیط زیست می‌گردد [۱]. سیانید به عنوان فلج‌کننده سیستم تنفسی شناخته شده و طی یک متابولیسم عادی از پیش‌سازهای موجود در طبیعت تشکیل می‌شود و خطرناک‌ترین آلوده‌کننده آب محسوب می‌گردد. سیانید برای بشر، آبزیان و میکروارگانسیم‌هایی که مسئول تصفیه فاضلاب هستند

فوق‌العاده سمی می‌باشد. مقدار سیانید لازم برای به هلاکت رساندن انسان در حدود ۵/۵ تا ۳/۵ میلی‌گرم به ازاء هر کیلوگرم وزن بدن می‌باشد [۲ و ۳]. آب‌های طبیعی شامل ۰/۷ تا ۲۱ میکروگرم بر لیتر سیانید می‌باشند. حداکثر غلظت سیانید در این آب‌ها می‌تواند ۵ میکروگرم بر لیتر باشد. آب‌های جاری که پذیرنده مقادیر زیادی پساب‌های صنعتی می‌باشند مقدار سیانید در آنها می‌تواند حدود ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر باشد. سیانید در هوا و آب در شرایط معمولی پایداری کمی داشته ولی در آب‌های زیرزمینی، دارای پایداری بیشتری است. مسئله سمیت، آنالیز و کنترل آن از این نظر پیچیده است که سیانیدها فعالیت شیمیایی با درجات مختلفی از خود نشان می‌دهند.

* - بخش شیمی، دانشگاه اصفهان

سمیت ترکیبات سیانید اکثراً به خاطر شکل هیدروژن سیانید ملکولی می‌باشد که موجب تفکیک ترکیبات فلزی سیانید می‌گردد. از آنجایی که ثابت‌های تفکیک کمپلکس‌های فلزی با یکدیگر اختلاف دارند، سمیت ناشی از آنها نیز متفاوت می‌باشد [۲]. سیانید فلزات قلیایی و کمپلکس‌های فلزی روی، کادمیوم و سرب به سادگی تفکیک می‌گردند، در حالی که تفکیک کمپلکس سیانید مس بسیار کمتر از ترکیبات دیگر است. تجزیه سیانید آهن در اثر نور خورشید و ایجاد هیدروژن سیانید خطر آفرین است. این واکنش به مدت زمان اثر، نور، سرعت جریان آب و با کتری‌های تجزیه‌کننده سیانید به طور همزمان بستگی دارد [۴]. به هر حال چنانچه واکنشی در مورد سیانید صورت گیرد و آن را به سیانات تبدیل نماید تا حدود زیادی از اثر سمیت آن کاسته خواهد شد. لیکن واکنش کاهشی تاکنون به طور طبیعی شناخته نشده است [۱ و ۳].

سیانید به دو صورت کلی و آزاد مورد بررسی قرار می‌گیرد. سیانید کلی به مفهوم تمامی سیانیدهای معدنی است که به صورت سیانید هیدروژن، سیانید یونی و یا کمپلکس‌های فلزی بی‌اثر مانند فری سیانید موجود می‌باشند. سیانید آزاد به مفهوم سیانیدی است که به صورت سیانید هیدروژن، سیانید یونی و برخی از سیانیدهای فلزی در حال تعادل با سیانید هیدروژن می‌باشد. البته سیانیدهای قلیایی و برخی سیانیدهای فلزی همانند کادمیوم، نیکل و روی در حین تقطیر با اسید به سادگی تبدیل به سیانید هیدروژن می‌گردند، در حالی که سیانیدهای فلزی دیگر مانند آهن، کبالت، تالیوم، جیوه و نقره مقاومت بسیار بیشتری در برابر تجزیه به یون‌های ساده نشان می‌دهند [۳].

روش‌های متعددی برای تعیین سیانید گزارش شده‌اند [۵، ۶، ۷، ۸ و ۹]. پس از برطرف نمودن عوامل مزاحم در نمونه به کمک روش تقطیر، جهت تعیین و اندازه‌گیری مقدار سیانید سه روش کلی وجود دارد:

۱- روش رنگ سنجی

۲- روش الکتروکود انتخاب‌گر

۳- روش تیتراسیون

وجود سولفید در اکثر روش‌های تجزیه جهت تعیین

سیانید ایجاد مزاحمت می‌کند. به هر حال روش اصلاح شده‌ای برای اندازه‌گیری سیانید تا حد ۰/۲ میلی‌گرم در لیتر در حضور مقادیر سولفید تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر وجود دارد [۱۰ و ۱۱].

روش‌های مختلف شیمیایی جهت کاهش و یا حذف سیانید از پساب‌های صنعتی پیشنهاد شده است که متداول‌ترین آنها اکسیداسیون سیانید در محیط قلیایی با استفاده از گاز کلر و یا ترکیبات کلر نظیر هیپوکلریت سدیم و یا کلسیم (پرکلرین)، پروکسید هیدروژن، اوزن و پرمنگنات پتاسیم می‌باشد. حذف بیولوژیک [۱۲] و فتوکاتالیتیک [۴] نیز گزارش شده است. در این روش‌ها سعی بر آن است که سیانید را به موادی با سمیت کمتر نظیر سیانات و یا مواد غیر سمی دیگر مانند گازهای دی‌اکسید کربن، آمونیاک، ازت و بخار آب تبدیل کنند [۱۳، ۱۴، ۱۵ و ۱۶].

مواد و روش‌ها

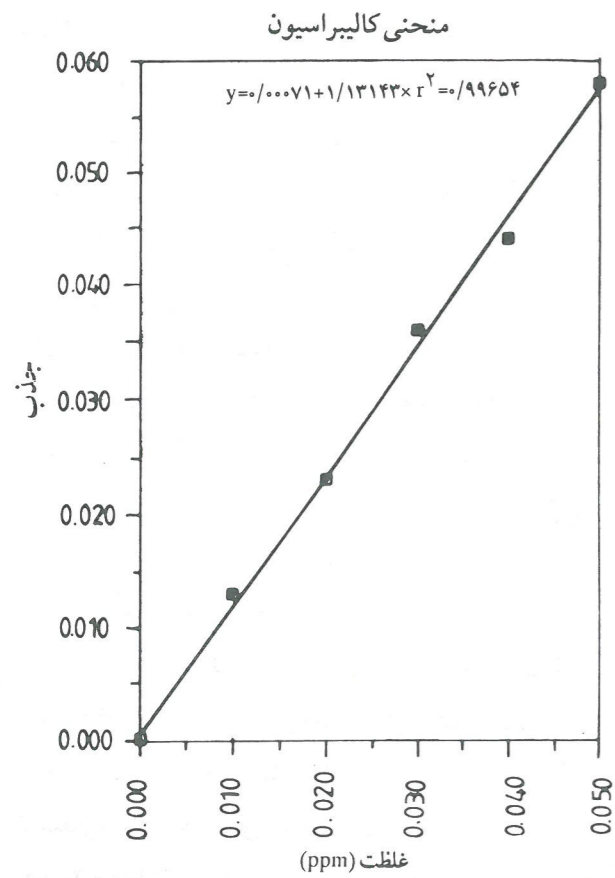
۱- مشخصات فنی دستگاه پایلوت

دستگاه پایلوت مورد استفاده برای انجام این طرح طوری طراحی شده است که می‌توان آن را در یک محدوده وسیع از نظر شرایط عملی آزمایشگاهی نظیر pH، غلظت، دما و غیره به کار گرفت. این دستگاه از قسمت‌های زیر ساخته شده است (شکل ۱):

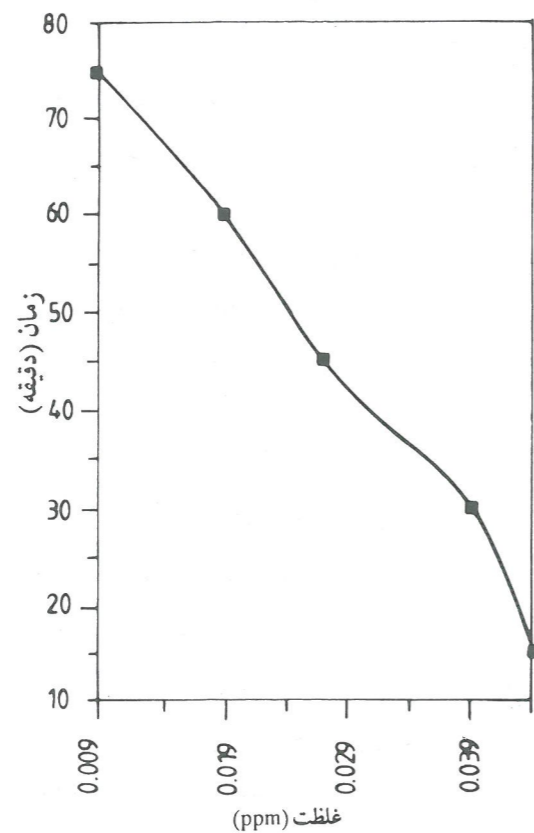
- تانک ۱۱۰ لیتری تهیه شده با ورق PVC مقاوم شده، با اتصالات استیل ۳۱۶ و المنت‌های دو جداره استیل، مجهز به شیرآلات نمونه‌گیری ورودی و خروجی.
- سه عدد مخزن جانبی، هر کدام به حجم ۲۵ لیتر جهت ذخیره و ورود مواد اولیه.

- سه عدد پمپ برای تغذیه مواد اولیه از مخازن جانبی به تانک اصلی، که به منظور حفاظت در برابر خوردگی و تأثیرات مواد شیمیایی، شافت آنها از نوع استیل ۳۱۶ ساخته شده است.
- یک عدد پمپ به منظور گردش محلول داخل تانک اصلی که در واقع نقش همزن برای محلول داخل مخزن را انجام می‌دهد. شافت این پمپ نیز از نوع استیل ۳۱۶ پیش‌بینی شده است.

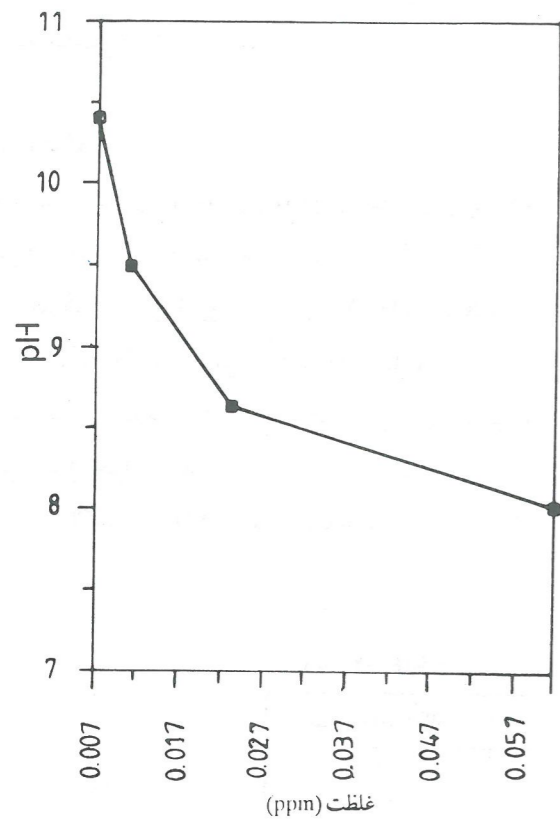
- گرمکن دو جداره از جنس استیل ۳۱۶ با دو المنت، هر



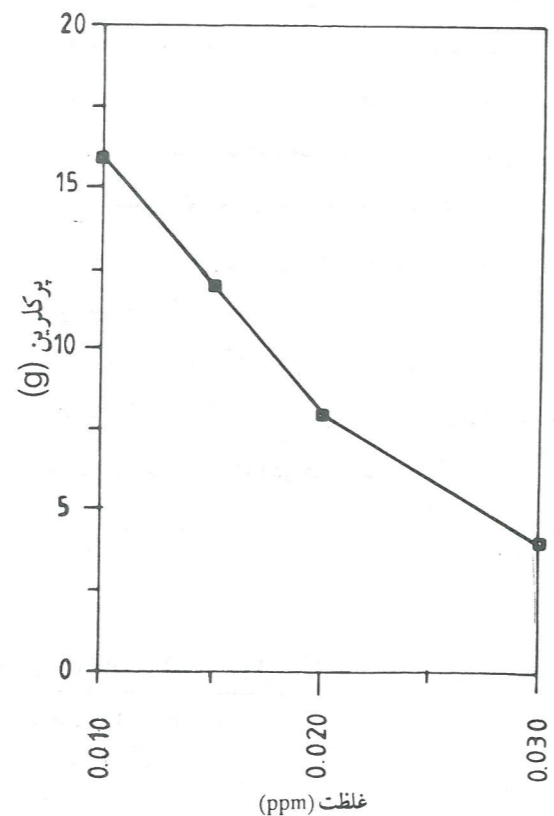
شکل ۲



شکل ۳



شکل ۴



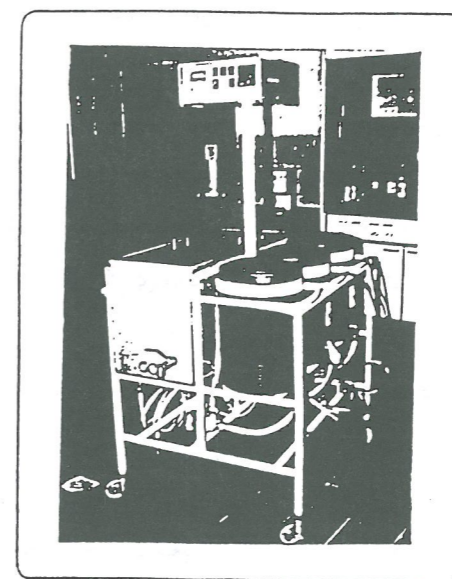
شکل ۵

حجم رساندیم تا از پیشرفت واکنش جلوگیری شود. سپس جذب محلول قرمز حاصل را در طول موج ۵۲۰ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر Shimadzu اندازه گیری نمودیم. نتایج به دست آمده در جدول ۱ درج شده است. با استفاده از این داده‌ها می‌توان منحنی استاندارد جذب نسبت به غلظت را رسم نمود (شکل ۲).

سپس ۳۰ نمونه از پساب دو واحد صنعتی در حومه اصفهان را با دقت کافی برداشت کرده و با افزایش محلول سود غلیظ، pH آنها تا حدود ۱۲ قلبایی گردیده و در بطری‌های در بسته نگهداری و به آزمایشگاه منتقل گردیدند. پس از برطرف نمودن گونه‌های مزاحم در نمونه‌ها با کمک روش تقطیر و با توجه به محدوده غلظت‌ها و شرایط موجود، برای غلظت‌های کمتر از ۱ mg/L با استفاده از روش رنگ سنجی و برای غلظت‌های بیشتر از ۱ mg/L به وسیله تیتراسیون با محلول نترات نقره ۰/۱۹۲ مولار در حضور ۰/۵ میلی لیتر محلول شناساگر رودانین (۰/۲ گرم رودانین در ۱۰۰ میلی لیتر استون) تیترا شده تا رنگ محلول از زرد قناری به صورتی تبدیل شود. در نهایت با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر Hach مدل DR۲۰۱۰ غلظت سیانید در نمونه‌ها تعیین گردید.

جدول ۱- تغییرات جذب نسبت به غلظت برای رسم منحنی استاندارد

غلظت سیانید ppm	۰	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۵
جذب	۰	۰/۰۱۳	۰/۰۲۳	۰/۰۳۶	۰/۰۴۴	۰/۰۵۸



شکل ۱- تصویر دستگاه پایلوت

کدام ۲۰۰۰ وات.
● ترموستات دیجیتالی با ترموکوپل استیل ۳۱۶ اتوماتیک با سنسور مخصوص.

● تابلو برق برای فرمان‌های الکتریکی.
● شیر و لوله مخصوص برای وارد کردن گاز کلر.

ضمناً در طراحی و ساخت این دستگاه که تماماً در داخل کشور انجام گرفته تمهیداتی به عمل آمده که می‌توان آن را نه تنها برای انجام این طرح، بلکه برای استفاده در حذف یا کاهش بسیاری از مواد سمی و نامطلوب دیگر، نظیر فلزات سنگین موجود در آب و پساب‌ها به کار گرفت.

۲- اندازه گیری مقدار سیانید در نمونه‌ها

در ابتدا برای رسم منحنی استاندارد، محلول‌هایی از سیانید پتاسیم با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر تهیه و ۱۰ میلی لیتر از هر کدام را در یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری وارد نمودیم. سپس ۰/۵ گرم کربنات سدیم و به دنبال آن ۵ میلی لیتر از محلول اسید پیکریک ۱٪ وزنی را به هر یک از بالن‌ها اضافه نمودیم. محلول حاصل را به مدت ۱۰ دقیقه درون حمام بخار در دمای ۶۰-۵۰°C قرار داده، سپس آنها را از حمام بخار خارج کرده با سرعت با آب مقطر به

۳- حذف سیانید در نمونه‌ها و بهینه‌سازی شرایط حذف با توجه به حجم پساب و دیگر شرایط عملی موجود، استفاده از پرکلرین در محیط قلیایی و یا آب اکسیژنه^۱ مناسب‌ترین روش برای حذف این ماده سمی تشخیص داده شد و تأثیر سه عامل زمان، pH و مقدار اکسیدان مصرفی به طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفت.

الف- اثر زمان در دمای محیط (۲۵C)

برای بررسی اثر زمان، شرایط به کار رفته عبارتند از:

۲ppm = غلظت سیانید لیتر = ۴۰ = حجم محلول
pH=۱۰ گرم = ۸ = مقدار پرکلرین مصرفی

نتایج حاصل در شکل ۳ نشان داده شده است.

ب- اثر pH در دمای محیط (۲۵C)

۲ppm = غلظت سیانید لیتر = ۴۰ = حجم محلول
دقیقه = ۶۰ = زمان گرم = ۸ = مقدار پرکلرین مصرفی

نتایج حاصل در شکل ۴ نشان داده شده است.

ج- اثر مقدار پرکلرین در دمای محیط (۲۵C)

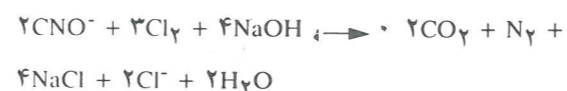
۲ppm = غلظت سیانید لیتر = ۴۰ = حجم محلول
دقیقه = ۶۰ = زمان pH=۱۰

نتایج حاصل در شکل ۵ نشان داده شده است.

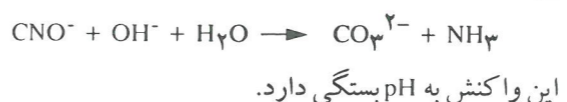
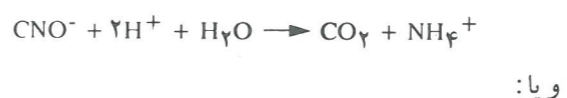
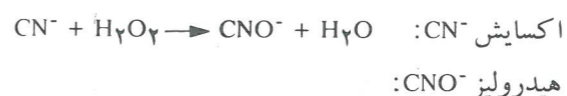
نتایج و بحث

غلظت سیانید در نمونه‌های جمع‌آوری شده از دو ایستگاه مورد نظر در جدول ۲ خلاصه شده است.

با به کارگیری کلریناسیون قلیایی (pH > ۱۰)، سیانید در ابتدا به سیانات که خاصیت سمی کمتری دارد تبدیل شده که با کلریناسیون بیشتر سیانات به دی‌اکسید کربن و نیتروژن‌گازی به طور کامل تبدیل خواهد شد.



پراکسید هیدروژن نیز یک معرف مناسب جهت تخریب سیانیدها بوده و بدون تشکیل واسطه‌های سمی آنها را اکسید می‌نماید.



در صورت مصرف پراکسید هیدروژن اضافی، به سرعت تجزیه خواهد گردید.



با توجه به شرایط موجود در پساب واحدهای صنعتی مورد نظر، انتخاب هیپوکلریت کلسیم (پرکلرین) در محیط قلیایی بر سایر مواد اکسیدان ترجیح داده شد. زیرا با در نظر گرفتن حجم پساب و پایین بودن قیمت این ماده نسبت به دیگر مواد مشابه، هزینه عملیات در این حالت به صورت چشمگیری کمتر بود. از امتیازات دیگر به کارگیری این ماده این است که علاوه بر دسترس بودن، خود نقش ضد عفونی‌کنندگی را نیز دارد. ضمناً با توجه به حجم زیاد پساب و عدم امکان تغییر دما در شرایط کار، کلیه آزمایش‌ها در همان دمای محیط (۲۵C) مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

با توجه به شکل ۳ مشاهده می‌شود که قسمت عمده سیانید محلول (حالت الف) در طول یک ساعت اولیه حذف گردیده است. در مورد اثر pH در همان شرایط "حالت الف" در pH

1- Kastone Process

جدول ۲ - غلظت سیانید در نمونه‌های جمع‌آوری شده از دو ایستگاه

شماره ایستگاه	غلظت سیانید (ppm)
۱	۱/۲ ± ۰/۳
۲	۲/۵ ± ۰/۴

۱۰/۵ و بیشتر، شکل ۴ نشان می‌دهد که غلظت سیانید باقیمانده به شدت کاهش یافته و عملاً ناچیز می‌گردد. در رابطه با مقدار پرکلرین مصرفی (شکل ۵) مشاهده می‌شود که با مصرف حدود ۱۷ گرم از ماده اکسیدان مذکور در شرایط یکسان "حالت الف"، غلظت سیانید باقیمانده به کمتر از ۰/۱ ppm تقلیل یافته است. با بررسی نتایج تجربی حاصل از شکل‌های فوق، با مدت زمان حدود ۶۰ دقیقه، pH > ۱۰/۵ و با غلظت پرکلرین حدود ۰/۳ گرم در لیتر در دمای محیط (۲۵C)، سیانید موجود در این پساب‌ها با بازدهی بالا (میانگین ۹۸٪) حذف گردید. ضمناً به لحاظ کاهش

منابع و مراجع

- 1- American Public Health Association (APHA). (1992). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 18th Ed., pp. 4.18-4.31.
- 2- Schmidt., Simovic., Sahnnon. (1981). "Developtment Studies for Suitable Technologies for the Removal of Cyanide and Heavy Metals from Gold Milling Effluents", Puper Preseated at the 36th Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, IN, May.
- 3- Nemerow, N.L., Dasgupta, A., and Van Nostrand, R. (1991). "Industrial and Hazardous Waste Treatment", NY, pp. 291-662.
- 4- Augugliaro, V., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, L. (1998). "Analytical Assessment of Orete ewes water and Photocatalytic Degredation Tests of Dissolved Organic Pollutants", Anmali di chimica, 88, pp. 438-494.
- 5- Hargis, G., Boltz, D. F., & Howell, J.A. (1978). "Colorimetric Determination of Nonmetals", John Wiley & Sons, Inc. NY, 8, pp. 66-82.
- 6- Singh, HB., Wasi, N., Mehra, Mc. (1986). "Detection and Determination of Cyanide", Int. J. of Environ. Anal. chem. 26, pp. 115-136.
- 7- Ohno, T. (1989). "Spectrophotometric Determination of Total Cyanide in Surface Waters Following Ultraviolet Induced Photodecomposition", Analyst, 114, pp. 857-858.
- 8- Chattaraj, S., Das, A.K. (1991). "Indirect Determination of Free Cyanide in Industrial Waste Effluent by Atomic Absorption Spectrometry", Analyst, 116, pp. 739-741.
- 9- Zhu, Z., Fang, Z. (1987). "Spectrophotometric Determination of Total Cyanide in Wastewater in a Flow - Injection System with Gas Diffusion Separation and Seconcentration", Anal. Chem. Acta, 198, pp. 25-36.
- 10- Drikas, M., and Routley, B.I. (1988). "Spectrophotometric Method for The Determination of Total Cyanide in Wastewaters samples", Analyst, 113, p-1273- 1276.
- 11- Milosavljevic, E.B., Solujic, L., Hendrix, J.L. (1995). "Rapid Distillationless Free Cyanide Determination by a Flow Injection Ligand Exchange Method", Environ. Sci. & Technol., 29, pp. 426-430.
- 12- Shivarman, N., and Parhad, N. M. (1991). "Biological Treatment of Cyanide Wastewaters", Biological Process, 3, pp. 39-45.
- 13- Yannopoulos, J. C. (1991). "The Extractive Metallurgy of Gold", Van Nostrand Reinhold, N.Y. pp. 248-256.
- 14- Patterson, J. W. (1985). "Industrial Wastewater Treatment Technology", 2nd Ed. pp. 115-134.
- 15- Movassaghi, K., (1998). "Conference on Quality and Quantity of Mediterranean Water Resources", Chia Laguna (Sardinia), ITALY., Proceedings Book, Oct. 11-18, WTM-P1.
- 16- Movassaghi, K., and Jafarzadegan, K. (1999). 10th MESAEP Symposium, Alicante, SPAIN., Proceedings Book, Oct. 2th to 6th, 240 VI 35.

بسیار زیاد غلظت سیانید در طول یک ساعت اولیه، زمان مورد نیاز برای انجام تمام آزمایش‌ها همان ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شده است.

قدردانی

بدینوسیله از حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه اصفهان که تسهیلات لازم جهت انجام این طرح پژوهشی را در اختیار اینجانب قرار داده‌اند سپاسگزاری می‌نمایم.