

## Analiza efikasnosti i brzine reakcije uklanjanja cijanida u zavisnosti od gustine struje na čeličnim elektrodama

*Elektrolitički postupak obrade otpadnih voda je tehnika u kojoj otpadne vode tretiramo primjenom električne energije kroz elektrode u elektrohemijском reaktoru. To je zapravo kombinacija mnogih procesa kao što su anodna oksidacija, elektro-koagulacija, i elektro-flotacija. U radu je prikazan uticaj gustine struje (5, 10, 20 mA/cm<sup>2</sup>) na efikasnost i brzinu reakcije uklanjanja cijanida iz cijanidnih otpadnih voda u elektrohemijском reaktoru sa elektrodama od čelika i nerđajućeg čelika za 60 minuta reakcionog vremena. U radu je dokazan značajan uticaj gustine struje i porasta temperature u toku reakcije u reaktoru na brzinu i efikasnost uklanjanja cijanida.*

**Ključne riječi:** elektrolitička degradacija, otpadne vode, cijanidi

### UVOD

Cijanid je veoma reaktivno otrovno jedinjenje koje u vlažnim i kiselim uslovima gradi smrtonosni cijanovodonični gas (HCN). HCN gas utiče na disajne organe i izaziva "gušenje" ćelija. Pored toga, velika količina cijanida se koristi u metaloprerađivačkoj, elektronskoj industriji i rudarstvu. Pošto je cijanid veoma reaktivan, on lako vezuje metale kao jak ligand i formira komplekse različite stabilnosti i toksičnosti [1]. Ova jedinjenja nanose veliku štetu na ljude i organizme ukoliko dospiju u zemljište i podzemne vode. Otpadne vode koje sadrže cijanide moraju se tretirati veoma oprezno i odgovarajućim metodama. Zbog široke upotrebe cijanida u elektronici, metalnoj i rudarskoj industriji, metode razaranja cijanida iz otpadnih voda su od velikog značaja. Postoji mnogo mogućih načina za tretiranje otpadnih voda koje sadrže cijanide. Neki od njih su više, a neke manje ekološki prihvatljive od ostalih. Do sada najčešće korišćen tretman je alkalna hlorinacija, a u zadnje vrijeme to su degradacija uz vodonik peroksid, ozon, SO<sub>2</sub>/vazduh (INCO proces), fotokatalitička oksidacija, cijanidna biodegradacija i elektrolitički tretman [2-8]. Prilikom izbora odgovarajuće metode za detoksikaciju cijanida mnogi faktori utiču na troškove i vrijeme trajanja procesa. Ti faktori su najčešće potrebni reagensi, oprema i inženjering, operativni troškovi, troškovi licenciranja i početna koncentracija cijanida [8].

Elektrolitički postupak obrade otpadnih voda je tehnika u kojoj otpadne vode tretiramo primjenom

električne energije kroz elektrode u elektrohemijском reaktoru. Degradacija cijanida pomoću elektrohemijskog tretmana predstavlja alternativu tradicionalnoj hemijskoj oksidaciji. Za uklanjanje slobodnih cijanida uspješno je korišćeno više različitih anodnih materijala (Pt, Ti/Pt, PbO<sub>2</sub>, itd.) [2,7,9]. Svi oni manifestuju sklonost ka elektrolitičkoj oksidaciji cijanida. Posebni problemi nastaju kada se radi sa cijanidnim kompleksima kao što su željezo, bakar ili cink, s obzirom na visoku hemijsku stabilnost tih kompleksa. Elektrolitički tretman cijanidnih kompleksa je izvodljiv, ali to se manifestuje sporijom kinetikom u odnosu na tretman slobodnih cijanida [9]. Elektrolitički tretman je zapravo kombinacija mnogih procesa kao što su: anodna oksidacija, elektro-koagulacija, i elektroflotacija. Anodnom oksidacijom dolazi do stvaranja jona iz elektroda procesom oksidacije. Elektrokoagulacija je proces u kome dolazi do neutralizacije naelektrisanja elektrohemijским tretmanom. Elektroflotacija je proces gdje se metalni joni oslobođeni iz elektroda talože u kombinaciji sa hidroksidima zajedno sa česticama polutanta. U procesu elektroflotacije mjehurići gasa (stvara se vodonični gas) se generišu na elektrodama u elektrohemijском reaktoru. Elektrohemijška tehnologija takođe nudi alternativu korišćenju metalnih soli ili polimera i upotrebi polielektrolita u razaranju stabilnih emulzija i suspenzija [10].

Osnovni parametri elektrolitičkog tretmana su: elektrodni materijal, dizajn elektrohemijskog reaktora, gustina struje, pH-vrijednost, provodljivost elektrolita, temperatura. Gustina struje je struja isporučena elektrodi podjeljenoj na aktivne oblasti površine elektrode. Uključuje elektrohemijško doziranje metala i elektrohemijšku proizvodnju gasa. Različite gustine struja mogu biti poželjne u različitim situacijama, te je za izbor svakog elektrodnog materijala za određeni polutant bitan uticaj gustine struje na

Adrese autora: <sup>1</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, Republika Srpska, <sup>2</sup>Univerzitet u Beogradu, IHTM, Njegoševa 12, Beograd, Srbija

Primljeno za publikovanje: 02. 07. 2013.

Prihvaćeno za publikovanje: 15. 09. 2013.

efekat degradacije polutanta. U ovom radu je ispitan uticaj gustine struje na degradaciju cijanida iz otpadnih voda koristeći čelik i nehrđajući čelik kao elektrodni materijal.

## MATERIJAL I METODE

Za eksperimentalna istraživanja korišćen je komercijalno dostupan 95% natrijum cijanid (NaCN), proizvođača Acros Organics, Belgija. Za pripremu sintetske cijanidne otpadne vode određene koncentracije korišćen je 0,01 M rastvor natrijum hidroksida (NaOH), a kao elektrodni materijal korišćena su dva elektrodna para (anoda i katoda) od istog materijala, tj. od čelika (C.0147; max. 0.08% C, max. 0.12% Cr, max. 0.45% Mn, max. 0.60% Si) i nehrđajućeg čelika (EN 1.4301/AISI 304). Elektrohemijski reaktor je napravljen od polipropilena (visina 95 mm, diameter 71 mm) zapremine 250 cm<sup>3</sup> sa mogućnosti konstantnog mješanja (500 o/min) u koji su postavljene dvije elektrode istih dimenzija. Obje elektrode su napravljene od metalnog lima dimenzija 80 mm x 30 mm x 1 mm. Ukupna korisna površina elektrode je 30,4 cm<sup>2</sup>, a međusobno rastojanje iznosi 30 mm. Elektrode su povezane na digitalni izvor napajanja (Atten, APS3005SI; 30V, 5A) sa potenciostatskim ili galvanostatskim operativnim opcijama.

Svi eksperimenti su rađeni na početnoj temperaturi uzorka od 25° C i sa zapreminom sintetske otpadne vode od 200 ml. Pred svaki tretman gustina struje je podešavana na željenu vrijednost. Prije svakog tretmana elektrode su mehanički očišćene te prane sa deterdžentom i acetonom radi uklanjanja površinskih masnoća, a nečistoće sa elektrodnih površina su uklonjene uranjanjem (5 min.) u razblaženi rastvor HCl. Pripremljeni uzorak (UZ) sintetizovane otpadne vode je prije i poslije tretmana analiziran na sljedeće parametre: ukupno rasvorenne supstance (TDS), pH-vrijednost, otpornost elektrolita (R) i provodljivost. TDS, R, pH-vrijednost, provodljivost i sadržaj slobodnih cijanida su određene u skladu sa standardnim metodama (Standard Methods for Examination of Water and Wastewater) [11]. pH-vrijednost, TDS i provodljivost je određena na multimetru (Consort C861).

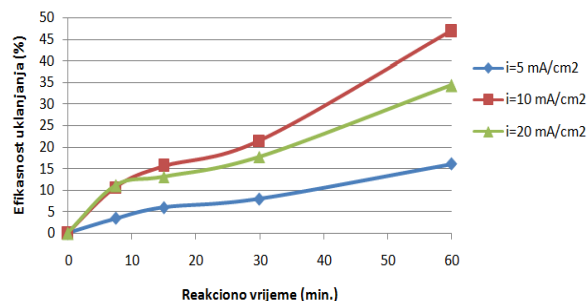
## REZULTATI I DISKUSIJA

Za eksperimentalna istraživanja elektrohemijske degradacije cijanida korišćen je 0,01 M rastvor NaOH sa sadržajem cijanida početne masene koncentracije  $\rho_{CN^-} = 200$  mg/L. Rezultati elektrohemijske degradacije izraženi su preko masene koncentracije (mg/L) i preko efikasnosti uklanjanja cijanida  $E_U$  izraženim u procentima i računatim prema sljedećoj formuli:

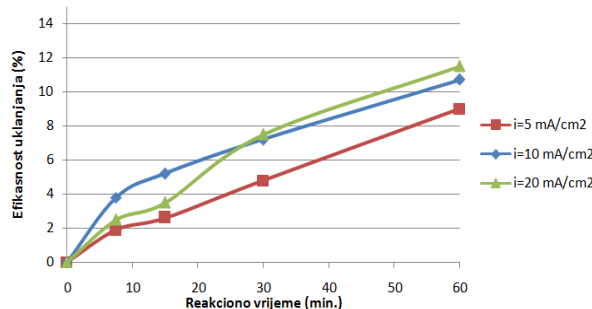
$$E_{ij} = \frac{\rho_i - \rho_f}{\rho_i} \cdot 100 [\%]$$

gdje su:  $\rho_i$  i  $\rho_f$  početna i krajnja koncentracija cijanida izražena u mg/L.

Efikasnost uklanjanja cijanida ( $E_U$ ) je istraživana u zavisnosti od gustine struje u funkciji vremena elektrolize (reakciono vrijeme) i elektrodnog materijala, a da bi se odredili optimalni operativni uslovi uklanjanja cijanida. Na slici 1 je prikazana efikasnost uklanjanja cijanida u zavisnosti od gustina struje i to pri 5, 10 i 20 mA/cm<sup>2</sup> za čelični elektrodni par. Sa grafika uočavamo da se najveća efikasnost od 46,9 % postignuta pri gustini struje od 10 mA/cm<sup>2</sup>, a najmanja efikasnost od 16,1 % pri gustini struje od 5 mA/cm<sup>2</sup> za vrijeme reakcije od 60 minuta. Takođe uočavamo da veće gustine struje, kao što je 20 mA/cm<sup>2</sup> za čelični elektrodni par ne utiče na povećanje efikasnosti jer je na toj gustini struje postignuta maksimalna efikasnost od 34,3 %. Na slici 2 je prikazana efikasnost uklanjanja cijanida u zavisnosti od pomenutih gustina struja za elektrodni par od nehrđajućeg čelika. Uočavamo da se najveća efikasnost od 11,5 % postignuta pri gustini struje od 20 mA/cm<sup>2</sup>, a najmanja efikasnost od 9 % pri gustini struje od 5 mA/cm<sup>2</sup> za vrijeme reakcije od 60 minuta. Primjetimo da veće gustine struje povećavaju efikasnost ali ne u očekivanoj razmjeri jer je maksimalna efikasnost pri 10 mA/cm<sup>2</sup> iznosila 10,7 %.



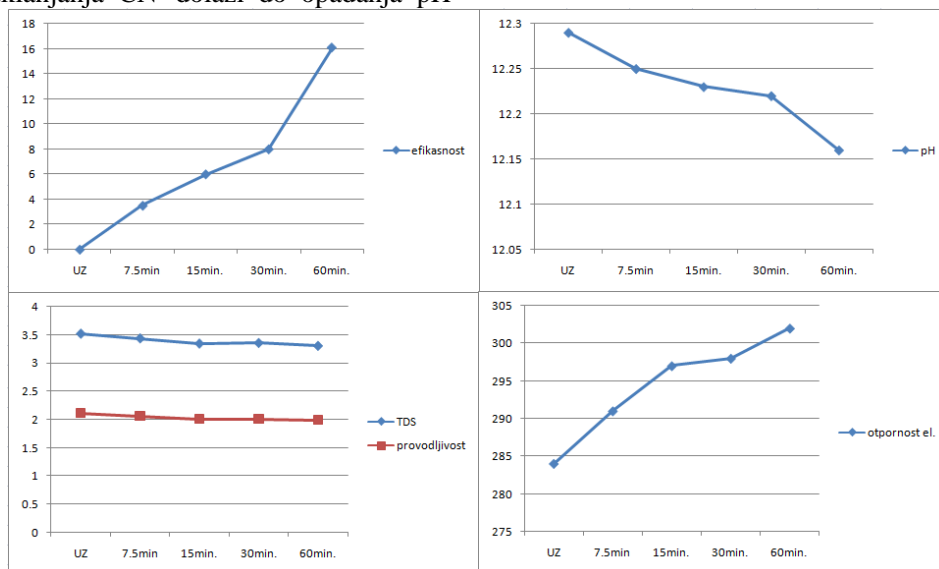
Slika 1 - Efikasnost uklanjanja CN u zavisnosti od gustine struje u elektrohemijskom reaktoru sa čeličnim elektrodama



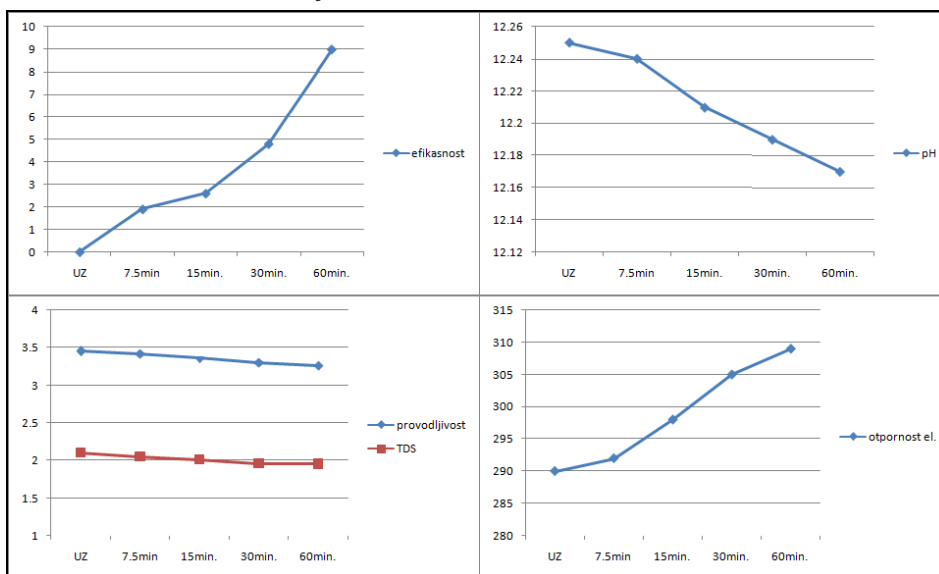
Slika 2 - Efikasnost uklanjanja CN u zavisnosti od gustine struje u elektrohemijskom reaktoru sa elektrodama od nehrđajućeg čelika

Grafički prikaz analiza uzorka (UZ) sintetizovane otpadne vode prije i poslije tretmana je prikazan na slikama 3 i 4. Na graficima vidimo da pri povećanju efikasnosti uklanjanja CN<sup>-</sup> dolazi do opadanja pH-

vrijednosti, ukupno rastvorenih supstanci i provodljivosti, a povećanja otpornosti elektrolita za oba elektrodna para.



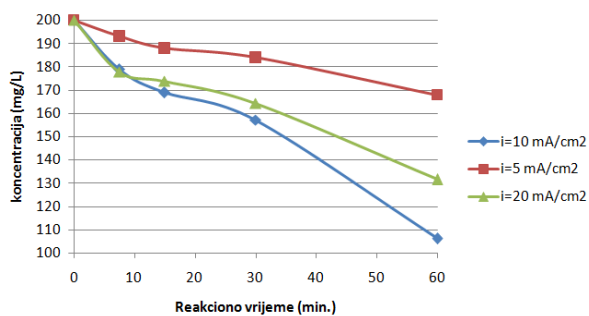
Slika 3 - Grafički prikaz analiza otpadne vode prije (UZ) i poslije tretmana (nakon 7,5, 15, 30 i 60 minuta) u elektrohemijском reaktoru sa čeličnim elektrodama



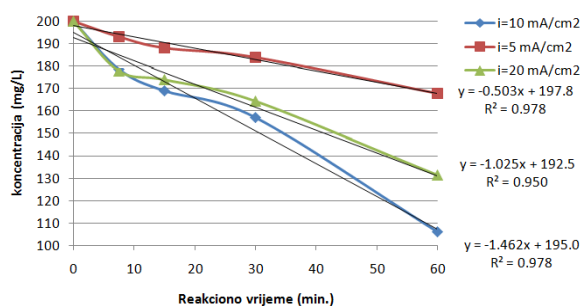
Slika 4 - Grafički prikaz analiza otpadne vode prije (UZ) i poslije tretmana (nakon 7,5, 15, 30 i 60 minuta) u elektrohemijском reaktoru sa sa elektrodama od nerđajućeg čelika

U radu je na osnovu promjene koncentracije u funkciji vremena prikazan trend rasta brzine reakcije. Određena odstupanja se javljaju i to pri uočenoj promjeni temperature rastvora koji se javljaju toku elektrolize (šaržni rektor sa mješanjem) i to na većim gustinama struje zbog konverzije električne u toplotnu energiju ( $\Delta t = 7,7^{\circ}\text{C}$  pri  $10 \text{ mA/cm}^2$ ). Za opis kinetike i izvođenje jednačine brzine reakcije za ove sisteme, kao pouzdanije, možemo uzeti u razmatranje

podatke pri najnižim gustinama struje ( $5 \text{ mA/cm}^2$ ) jer pri tim uslovima temperatura elektrolita je bila prilično postojana (maks.  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ) za dato vrijeme. Na slici 6 za elektrohemijски reaktor sa čeličnim elektrodama uočavamo da je porast za manje gustine struje linearniji ( $R^2 = 0,978$ ) u odnosu na gustinu struje od  $20 \text{ mA/cm}^2$  ( $R^2 = 0,95$ ), te da je najveća specifična brzina reakcije  $k = -1,462 \text{ mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$  za ovaj sistem pri  $J = 10 \text{ mA/cm}^2$  što potvrđuje i najveću efikasnost pri ovoj gustini struje.

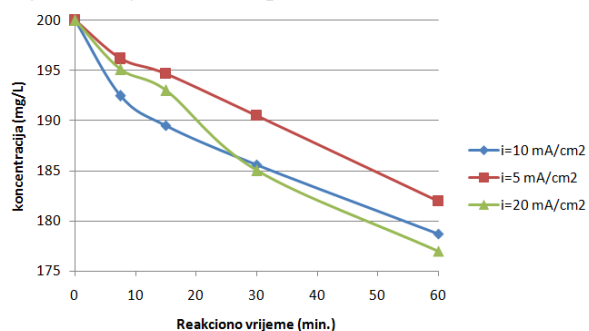


Slika 5 - Promjena koncentracije CN u zavisnosti od gustine struje u elektrohemijском reaktoru sa čeličnim elektrodama



Slika 6 - Trend rasta brzine reakcije u zavisnosti od gustine struje u elektrohemijском reaktoru sa čeličnim elektrodama

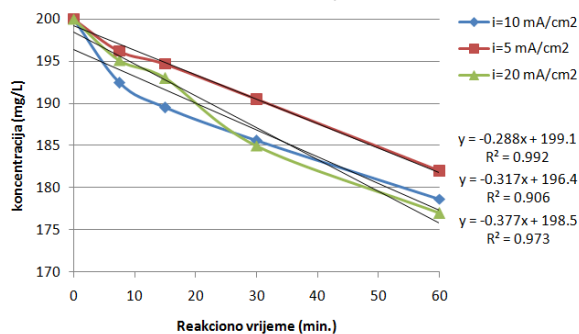
Na slici 8 za elektrohemijски reaktor sa elektrodama od nerđajućeg čelika uočavamo da je porast brzine reakcije za gustinu struje od 5 mA/cm<sup>2</sup> skoro u potpunosti linearan ( $R^2=0,992$ ) u odnosu na gustinu struje od 20 mA/cm<sup>2</sup> ( $R^2=0,973$ ), a najveće odstupanje pokazuje pri 10 mA/cm<sup>2</sup> ( $R^2=0,906$ ) gdje je zabilježena i značajna promjena temperature elektrolita ( $\Delta t=8,4^\circ\text{C}$ ). Najveća specifična brzina reakcije  $k=-0,377 \text{ mgL}^{-1} \text{ min.}^{-1}$  za ovaj sistem je pri  $J=20 \text{ mA/cm}^2$  što potvrđuje i najveću efikasnost pri ovoj gustini struje za ovaj elektrodni par.



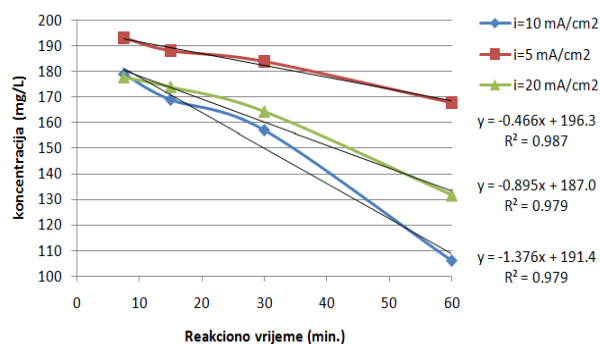
Slika 7 - Promjena koncentracije CN u zavisnosti od gustine struje u elektrohemijском reaktoru sa elektrodama od nerđajućeg čelika

Zanimljivo je pogledati trend rasta brzine reakcije za pomenuta dva sistema ne uključujući početnu koncentraciju uzorka, tj. počev od prve tačke monito-

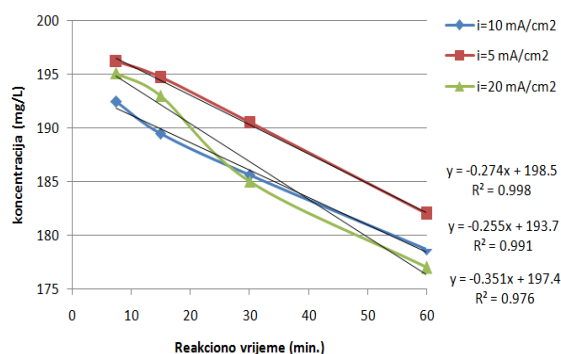
ringa, odnosno na 7,5 minuta od početka elektrolize (slika 9 i 10). Uočavamo značajno linearnije trendove rasta ( $R^2>0,976$ ) za oba sistema pri različitim gustinama struje, s tim da je opet pri najmanjim gustinama struje taj trend skoro u potpunosti linearan ( $R^2=0,987$  i  $R^2=0,998$ ). Objašnjenje za to leži u mnogo većoj aktivnosti elektroda na samom početku tretmana te je u tim trenucima i brzina reakcije veća.



Slika 8 - Trend rasta brzine reakcije u zavisnosti od gustine struje u elektrohemijском reaktoru sa elektrodama od nerđajućeg čelika



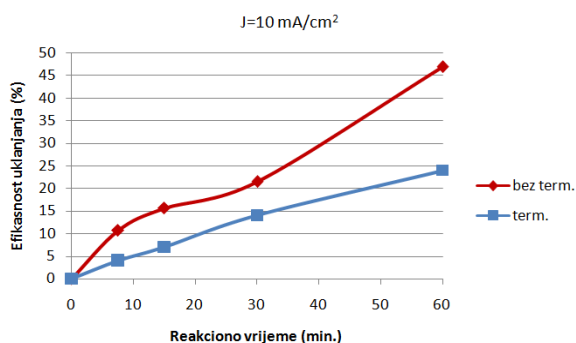
Slika 9 - Trend rasta brzine reakcije bez početne koncentracije u zavisnosti od gustine struje u elektrohemijском reaktoru sa čeličnim elektrodama



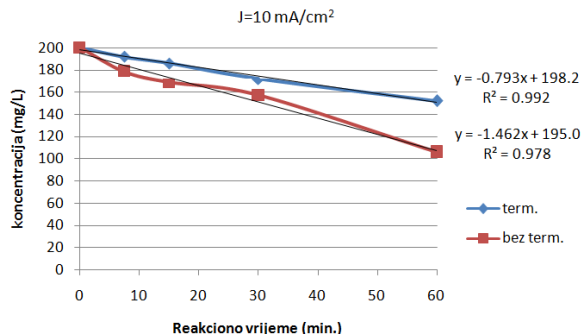
Slika 10 - Trend rasta brzine reakcije bez početne koncentracije u zavisnosti od gustine struje u elektrohemijском reaktoru sa elektrodama od nerđajućeg čelika

Da bismo mogli donijeti zaključak o kinetici, tj. brzini reakcije degradacije cijanida, bilo je potrebno

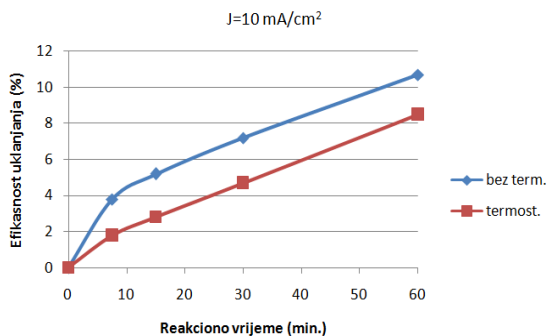
izvesti identične eksperimente ali pri konstantnoj temperaturi rastvora u zavisnosti od racionog vremena. Stoga su ponovljeni eksperimenti ali uz termostatiranje (term.) za elektrohemijski reaktor sa čeličnim i reaktor sa elektrodama od nerđajućeg čelika pri gustini struje od  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Na slici 11 i 12 su uporedo prikazani rezultati efikasnosti uklanjanja u vremenskoj zavisnosti za netermostatiran ( $\Delta t=7,7^\circ\text{C}$ ) i termostatiran uzorak ( $t=25^\circ\text{C}$ ) u elektrohemijskom reaktoru sa čeličnim elektrodama gdje uočavamo skoro duplo manju efikasnost uklanjanja za termostatiran uzorak, ali i linearan rast brzine reakcije sa koeficijentom korelacije  $R^2=0,992$ .



Slika 11 - Efikasnost uklanjanja CN pri  $10 \text{ mA/cm}^2$  sa i bez termostatiranja u elektrohemijskom reaktoru sa čeličnim elektrodama

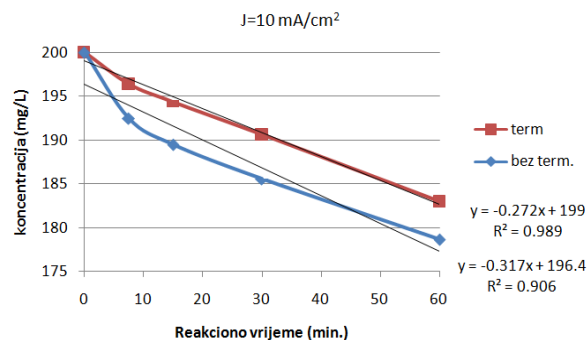


Slika 12 - Trend rasta brzine reakcije pri  $10 \text{ mA/cm}^2$  sa i bez termostatiranja u elektrohemijskom reaktoru sa čeličnim elektrodama



Slika 13 - Efikasnost uklanjanja CN pri  $10 \text{ mA/cm}^2$  sa i bez termostatiranja u elektrohemijskom reaktoru sa elektrodama od nerđajućeg čelika

Slike 13 i 14 prikazuju rezultate efikasnosti uklanjanja u vremenskoj zavisnosti za netermostatiran ( $\Delta t=8,4^\circ\text{C}$ ) i termostatiran uzorak ( $t=25^\circ\text{C}$ ) u elektrohemijskom reaktoru sa elektrodama od nerđajućeg čelika gdje uočavamo manju efikasnost uklanjanja za termostatiran uzorak, ali i prilično linearan rast brzine reakcije sa koeficijentom korelacije  $R^2=0,989$ .



Slika 14 - Trend rasta brzine reakcije pri  $10 \text{ mA/cm}^2$  sa i bez termostatiranja u elektrohemijskom reaktoru sa elektrodama od nerđajućeg čelika

## ZAKLJUČAK

Elektrolitički tretman definitivno predstavlja alternativu tradicionalnoj hemijskoj oksidaciji cijanidnih otpadnih voda. Prilog tome govori da proces zahtijeva jednostavnu opremu, a ujedno je veoma lako vođenje procesa. Ovaj proces izbjegava korišćenje hemikalija, tako da nema problema sa neutralizacijom viška hemikalija. Jedan od nedostataka je da su "žrtvene elektrode" rastvorne u otpadnoj vodi kao rezultat oksidacije i moraju se redovno mjenjati. Pored toga na katodi se može formirati nepropusan sloj oksida što bi dovelo do smanjenja efikasnosti postupka.

Gustina struje koja se primjenjuje tokom procesa direktno utiče na količinu jona  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  koja će se rastvoriti sa odgovarajućih elektroda. Gustina struje direktno utiče i na veličinu uređaja za elektrolitički tretman. Primjena velikih gustina struje smanjuje dimenzije uređaja. Međutim velike gustine struje povećavaju gubitke električne energije, jer se veći dio prevodi u toplotnu energiju, što za posljedicu ima zagrijavanje vode koja se prečišćava. Najveći nedostatak koji se javlja pri primjeni velikih gustina struje odnosi se na smanjenje efikasnosti postupka.

Za obrađene elektrolitičke sisteme preporučuje se gustina struje od  $10 \text{ mA/cm}^2$  za elektrohemijski reaktor sa čeličnim elektrodama pri čemu je najveća specifična brzina reakcije  $k=-1,462 \text{ mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$ , odnosno takođe  $10 \text{ mA/cm}^2$  za elektrohemijski reaktor sa elektrodama od nerđajućeg čelika pri čemu je specifična brzina reakcije  $k=-0,317 \text{ mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$ . Termostatiranjem rastvora dokazana je pretpostavka značajnog uticaja povećanja temperature usljed pretvaranja elek-

trične u toplotnu energiju na efikasnost i brzinu reakcije degradacije cijanida gdje su pri navedenim vrijednostima gustine struje ostvarene sljedeće vrijednosti specifične brzine reakcije, tj.  $k = -0,793 \text{ mgL}^{-1}\text{min.}^{-1}$  za elektrohemijski reaktor sa čeličnim elektrodama i  $k = -0,272 \text{ mgL}^{-1}\text{min.}^{-1}$  za elektrohemijski reaktor sa elektrodama od nerđajućeg čelika. Optimizacija svih parametara i usklađenost gustine struje sa uslovima pod kojim se odvija proces prečišćavanja vode omogućava visoko iskorišćenje struje.

#### Zahvalnica

Rad je podržan od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru istraživačkog projekta ON 172046.

#### LITERATURA

- [1] J. S. Avalos, M. G. Richmond, O. Nagappan, D. A. Kunz, "Degradation of the Metal-Cyano Complex Tetracyanickelate (II) by Cyanide-Utilizing Bacterial Isolates", *Applied and Environmental Microbiology*, pp. 3664-3670, 1990.
- [2] G. Chen, "Electrochemical technologies in wastewater treatment", *Separation and Purification technology*, no. 38, pp 11-41, 2004.
- [3] R.R. Dash, C. Balomajumder, A. Kumar, "An Overview of Removal Methods of Cyanide from Industrial Wastewater", *7th International Congress on Civil Engineering*, 2005.
- [4] K. Saarela, T. Kuokkanen, "Alternative disposal methods for wastewater containing cyanide: Analytical studies on new electrolysis technology developed for total treatment of waste water containing gold or silver cyanide", *Waste Minimization and Resources Use Optimization Conference*, Univerzitet Oulu, Finska, 10. jun 2004.
- [5] I.A. Ibrahim, A.A. Ismail, R.M. Mohamed, "Degradation of free cyanide by photocatalytic oxidation", *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, Vol.3, No.3, pp. 281-290, 2003.
- [6] F. Nava, A. Uribe, R. Pérez, "Use of ozone in the treatment of cyanide containing effluents", *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, Vol.3, No.3, pp. 316-323, 2003.
- [7] G. Moussavi, F. Majidi, M. Farzadkia, "Removal of Cyanide from Wastewater using the electro-coagulation Process", *12th International Conference on Environmental Science and Technology*, Rodos, Grčka, 8-10. septembar 2011.
- [8] J. B. Mosher, L. Figueroa, "Biological oxidation of cyanide: A viable treatment option for the minerals processing industry", *Mineral Engineering*, vol. 9, no. 5, pp.573-581, 1996.
- [9] L. Szpyrkowicz, S.N. Kaul, E. Molga, M. DeFaveri, "Comparison of the performance of a reactor equipped with a TiPt and SS anode for simultaneous cyanide removal and copper recovery", *Electrochimica Acta*, vol. 46, pp. 381-387, 2000.
- [10] B. Malinović, J. Mandić, M. G. Pavlović, M. Tomić, "Smanjenje HPK-vrijednosti otpadnih voda anodnom oksidacijom u industriji poludisperzija i disperzija", *Zaštita materijala*, vol. LIV, no. 1, pp 31-36, 2013.
- [11] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, EPA, *American public health association*, New York, 1999.

#### ABSTRACT

#### ANALYSIS OF EFFICIENCY AND REACTION RATE DEGRADATION OF CYANIDE UNDER THE INFLUENCE OF CURRENT DENSITY ON STEEL ELECTRODES

*Electrolytic treatment of wastewater is a technique in which wastewater is treated by applying electric current through electrodes in the electrochemical reactor. This is actually a combination of many processes such as anodic oxidation, electro-coagulation and electro-flotation. The paper presents the influence of current density (5, 10, 20 mA/cm<sup>2</sup>) on the efficiency and reaction rate degradation of cyanide from cyanide wastewater in an electrochemical reactor with electrodes made of steel and stainless steel for 60 minutes of reaction time. This paper presents of a significant effect of current density and an increase in temperature during the reaction in the reactor at the reaction rate and efficiency of the removal of cyanide.*

**Key words:** electrolytic degradation, waste water, cyanides

Scientific paper

Received for Publication: 02. 07. 2013.

Accepted for Publication: 15. 09. 2013.