

Uklanjanje cijanida i tiocijanata iz otpadnih voda

Bochniček, Marko

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:937410>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-04**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILISTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marko Bochniček

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidat Marko Bochniček

Predao je izraden završni rad dana: 11. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

doc. dr. sc. Matija Cvetnić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Kristina Tolić Čop, asistentica, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 14. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marko Bochniček

Uklanjanje cijanida i tiocijanata iz otpadnih voda

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Matija Cvetnić

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Matija Cvetnić

izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica

Zagreb, rujan 2023.

ZAHVALE

Zahvaljujem se svojem mentoru, doc. dr. sc. Matiji Cvetniću, na velikoj pomoći, savjetima, strpljenju i vremenu koji je uložio kako bi ovaj završni rad bio izrađen.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Šimi Ukiću na velikoj pomoći pri pronalasku mentorstva.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima koji su imali bilo kakav direktni ili indirektni utjecaj u izradi ovog završnog rada.

Posebno hvala mojoj majci na neizmjernoj ljubavi i podršci u svakom uglu dosadašnjeg života, čak i uz najteže trenutke te sve buduće utjecaje na čije će djelovanje imati.

SAŽETAK RADA:

Cijanidi i tiocijanati su anorganske tvari koje su dugo poznate i nalaze se u okolišu svakodnevno u manjim koncentracijama. Razvojem i sve većeg djelovanja industrije došlo je do znatnog porasta koncentracije tih tvari. Glavni izvor otpadnih voda koje ih sadrže su industrije prerade metala i kompleksnih spojeva. Cijanidi i tiocijanati su tvari koje su vrlo nestabilne i reaktivne te mogu reagirati s organskim tvarima i tvoriti vrlo toksične spojeve. Zbog tih karakteristika, toksičnost spojeva je dodatno izražena, što također negativno utječe na ljudski, životinjski i biljni svijet. Razvojem kemije, poznavanje ovih tvari je znatno napredovalo zajedno sa poznavanjem njihovih karakteristika, što omogućuje izume novih metoda za njihovo uklanjanje.

Cilj ovog rada je istražiti i opisati neke od metoda koje se koriste u svrhu uklanjanja cijanida i tiocijanata iz otpadnih voda. Cilj je postići razumijevanje ovih metoda i njihovu primjenu kako te tvari ne bi dospjele u kontakt sa živim svijetom i prouzročilo nepovratne negativne posljedice.

Ključne riječi: cijanid, tiocijanat, otpadne vode, metode

THESIS ABSTRACT:

Cyanides and thiocyanates are anorganic substances, which are known for a long time and are daily spread in nature in smaller concentrations. With the development and rise in it's activity of industry, their concentrations have grown in all kinds of compounds of these substances. Main sources of wastewaters that contain them are industries of metal and compley compounds. Cyanides and thiocyanates are very unstable and reactive and can react with organic compounds to create very toxic compounds. Because of these characteristics, their toxycity is enhanced, which can have an negative affect on human, animal and plant life. With the development of chemistry, their understanding significantly advanced together with the understanding of their characteristics, which allowed the development of new methods for their removal.

The goal of this thesis is to explore and describe some of the methods, which are to be used for the extraction of cyanides and thiocyanates from wastewaters. The goal is to develope better understanding and their uses, so the substances wouldn't come in contact with the living world and cause irreversible negative effects.

Key words: cyanide, thiocynate, wastewaters, methods

Sadržaj

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI UVOD | 2 |
| 2.1. Industrijske otpadne vode..... | 2 |
| 2.2. Podjela cijanida i tiocijanata..... | 3 |
| 2.3. Toksičnost cijanida i tiocijanata..... | 4 |
| 2.4. Izvori cijanida i tiocijanata u otpadnim vodama | 5 |
| 2.5. Karakteristične reakcije | 6 |
| 2.6. Detekcija..... | 6 |
| 3. KEMIJSKI PROCESI..... | 9 |
| 3.1. Elektronska adsorpcija..... | 9 |
| 3.2. Fenton metoda | 11 |
| 3.3. Elektrokemijska oksidacija..... | 14 |
| 3.4. Anodna oksidacija sa PbO ₂ elektrodom | 18 |
| 3.5. Fotokemijska oksidacija..... | 20 |
| 4. BIOLOŠKI PROCESI | 22 |
| 4.1. Aktivni mulj..... | 22 |
| 4.2. Mikroorganizam <i>Pseudomonas aeruginosa</i> | 23 |
| 5. FIZIKALNO-KEMIJSKI PROCESI | 26 |
| 5.1. Plinske membrane..... | 26 |
| 5.2. Ionska izmjena..... | 29 |
| 6. ZAKLJUČAK..... | 34 |
| 7. LITERATURA..... | 35 |

1. UVOD

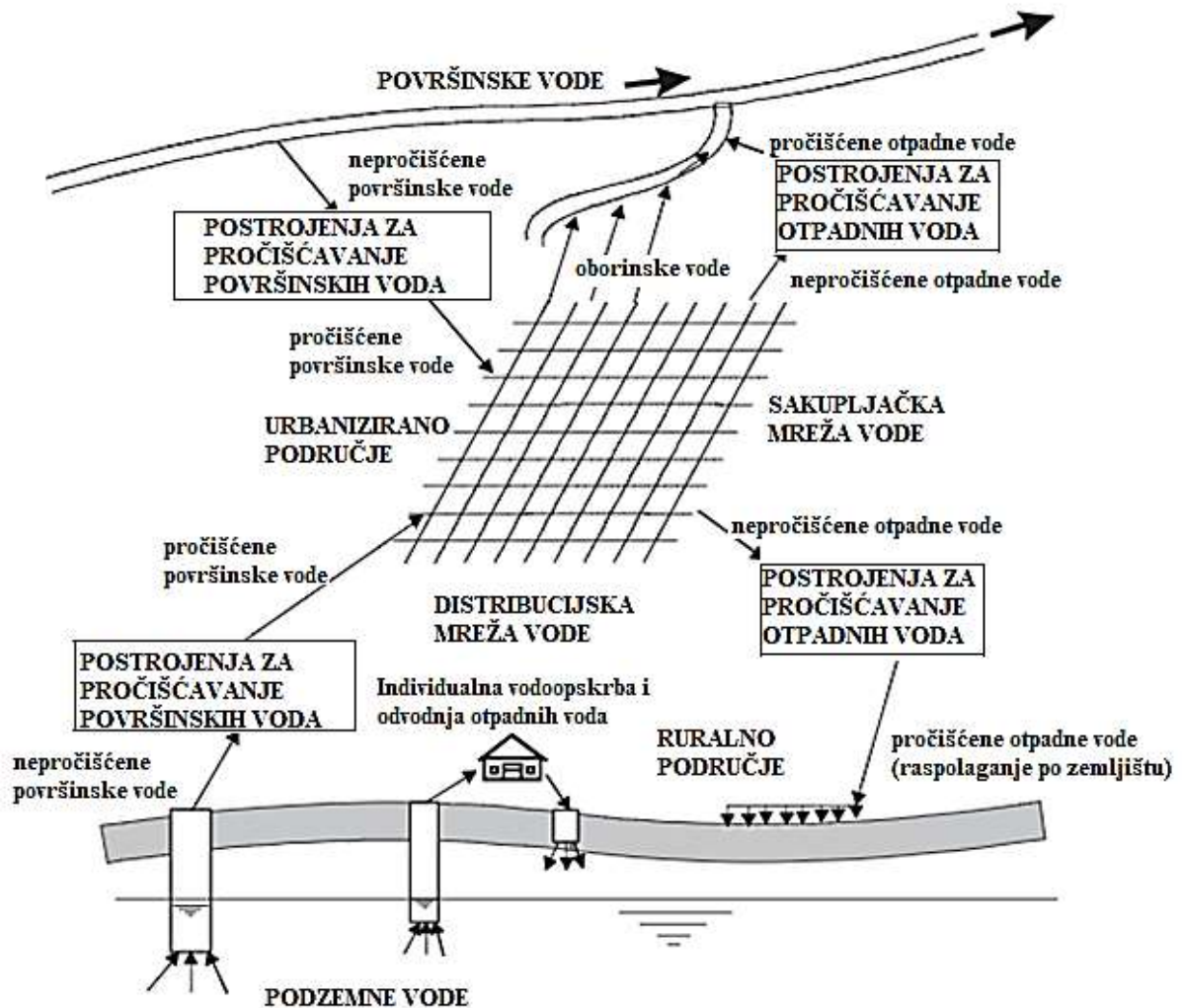
Cijanidi su anorganski spojevi ugljika i dušika, gdje su atomi vezani trostrukom vezom između njih. Ime su dobili po solima koje tvore spojeve karakteristične boje, što potječe od riječi $\kappa\upsilon\alpha\nu\acute{o}\varsigma$ (kyanos), u prijevodu karakteristična plava boja. Tvore linearnu geometriju zbog trostruke veze u spoju. Zbog svoje visoke reaktivnosti tvore koordinacijske spojeve s metalima te nitrile i cijanohidride što ih čini vrlo toksičnima. Vrlo su slabe kiseline te im je $pK_a=9,24$ pri 25°C . U određenim uvjetima mogu prelaziti u tiocijanate koji su ipak manje toksični ali puno nestabilniji. Zbog strukture, javlja se polarnost spoja. Njihovo poznavanje se prvi put spominje još u drugoj polovici osamnaestoga stoljeća. Geološkim istraživanjem ukazano je na mogućnost stvaranja prvih aminokiselina, na primjer adenin, pomoću procesa polimerizacije cijanidnih iona u pretkambrijskom periodu. Cijanidi se koriste i proizvode u metalurškoj industriji gdje se čak 70% koristi za preradu zlata. [1]

Tiocijanati su anorganski spojevi ugljika, dušika i sumpora, u kojem su ugljik i dušik vezani trostrukom vezom što čini linearnu geometriju spoja. Manje su toksični od cijanida, ali zbog nestabilnosti proizvode cijanide u lošijim uvjetima postojanja i imaju lagano svojstvo toksičnosti. Prednost im je što se mogu koristiti za proizvodnju spojeva, koji se koriste u farmaceutskoj industriji za proizvodnju lijekova. [2] Pri sobnoj temperaturi tiocijanatna kiselina je plin. Tiocijanati se najčešće javljaju kao soli natrija i kalija. U reakciji sa željezom tvore kompleks karakteristične crvene boje. Još se nazivaju rodanidima. [3] Tiocijanati mogu tvoriti rezonancijski izomer, *izotiocijanat*. Razlika je u rasporedu elektrona unutar iona i dolazi do stvaranja dvostruke veze između sumpora i ugljika te ugljika i dušika. U reakcijama se onda radikali vežu na dušikov atom umjesto sumporov. Tiocijanati su znatno nestabilniji od cijanida. [4]

2. TEORIJSKI UVOD

2.1. Industrijske otpadne vode

Industrijske otpadne vode u sebi mogu sadržavati mnoge kemikalije, bile to korisne, bile to štetne tvari. Vrlo ih je bitno ispitivati i pročišćavati kako bi se izbjegao štetni utjecaj na biljni i životinjski svijet. Otpadne vode vrlo često nastaju iskorištenjem površinskih voda za potrebe procesa te se površinske vode mogu podijeliti u dva tipa. Tip vode koji se naziva „Na udaljenoj lokaciji“ (engl. *off-site*) je čest za industriju jer otpadne vode se prenose pomoću posebno dizajniranih kanalizacijskih sustava prema postrojenjima i van, a tip vode koji se naziva „Na mjestu izvora“ (engl. *on-site*) se odnosi na korištenje površinskih voda u domaćinstvu jer su vrlo često domaćinstvo i izvor površinske vode povezani. Na slici 1. vidljivo je da se površinske vode koriste za domaćinstvo i industrijsku potrebu procesa. U početku procesa nepročišćene površinske vode se uzorkuju i prenose na procese pročišćenja, ovisno o potrebama. Pročišćenje površinske vode se prenose u potreban proces gdje postaju otpadne vode i kao takve ponovno pročišćavaju ovisno o trenutnim zdravstveno-okolišnim regulacijama i šalju natrag u površinske vode.



Slika 1. Shematski prikaz načina korištenja površinskih voda za industrijske potrebe

Glavni onečišćivači koji se mogu javiti u otpadnim vodama su suspendirane čestice, nutrijenti kao što su fosfor i dušik, metali i anorganske netopljive soli. Mogu se javiti mikroorganizmi kao što su patogeni organizmi i otrovi protiv njih kao pesticidi. Takve tvari mogu djelovati na fizikalno-kemijska svojstva vode. Fizikalne karakteristike koje se mogu izmijeniti su temperatura, boja, miris i mutnoća vode, a od kemijskih ukupne suspendirane čestice, organske tvari, ukupni dušik i fosfor, pH vrijednost, bazičnost te kloride. Prate se pokazatelji kao biokemijska potrošnja kisika (BPK) (engl. *biochemical oxygen demand*) i kemijska potrošnja kisika (KPK) (engl. *Chemical oxygen demand*). [5]

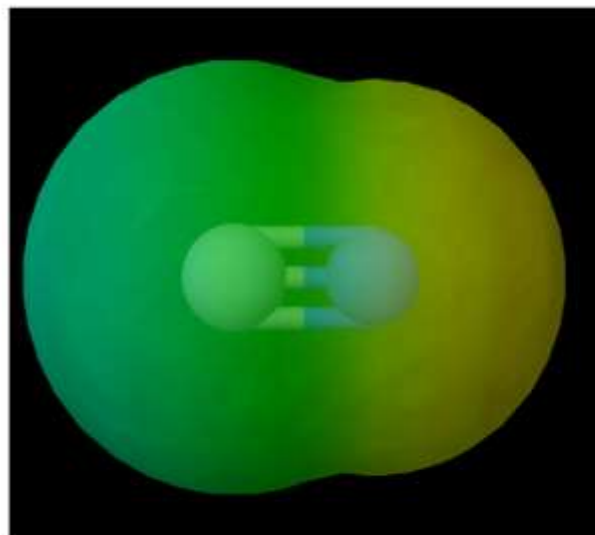
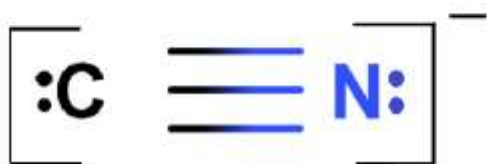
Ovisno o vrsti otpadne vode određenog sektora industrije mogu postojati različite vrste onečišćivača u vodama. Sve vrste su navedene u tablici 1.

Tablica 1. Vrste otpadnih voda, onečišćivača i pokazatelja [6]

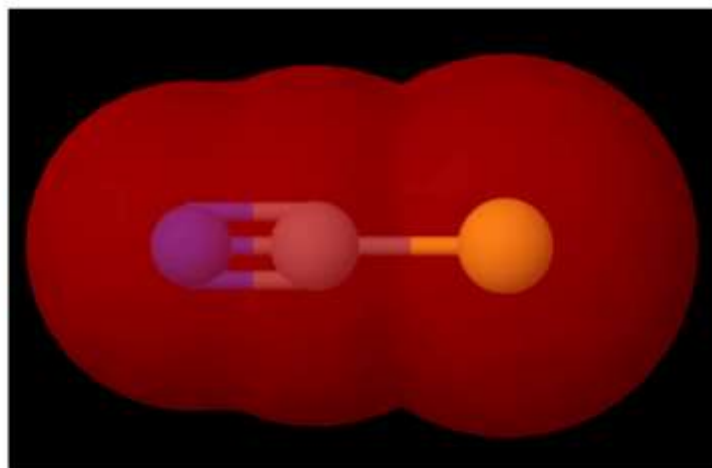
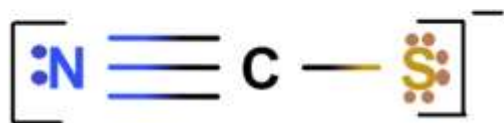
| Sektor | Onečišćivač i pokazatelj |
|--------------------------|---|
| Željezo i čelik | BPK, KPK, ulja, metali, fenoli i cijanidi |
| Tekstil i koža | BPK, suspenzije, sulfati i krom |
| Papir | BPK, KPK, suspenzije, klorne organske tvari |
| Petrokemija i rafinerije | BPK, KPK, mineralna ulja, fenoli i krom |
| Kemija | KPK, organske tvari, teški metali i cijanidi |
| Ne-željezni metali | Fluoridi i suspendirane čestice |
| Mikroelektronika | KPK organske tvari |
| Rudarenje | Suspendirane čestice, metali, kiseline i soli |

2.2. Podjela cijanida i tiocijanata

Cijanidi i tiocijanati nisu jedini oblici ovakvih spojeva. Iz tog razloga potrebno je poznavati njihove oblike u kojima se mogu javljati. Kako su ti spojevi većinom toksični bitno je poznavati neke od karakterističnih oblika, radi olakšanog uklanjanja tvari iz otpadnih voda. Na slikama 2. i 3. su prikazane strukture iona cijanida i tiocijanata sa oblacima elektronegativnosti.



Slika 2. Strukturni prikaz cijanidnog iona Lewisovom simbolikom i kuglično štapičastog modela sa oblacima elektronegativnosti [7]



Slika 3. Strukturni prikaz cijanidnog iona Lewisovom simbolikom i kuglično štapićastog modela sa oblakom elektronegativnosti [7]

Kao što je vidljivo u tablici 2. da cijanidi i tiocijanati uglavnom se javljaju u oblicima soli, osim situacija kada se javljaju kao organocijanidi koje tvore nitrile i cijanohidride. Poznavanje svih kemijskih oblika ovih tvari omogućuje njihovo uklanjanje, čak i kad nisu u prikladnom obliku spoja. Pomoću karakterističnih reakcija znatno se olakšava njihovo uklanjanje. [1]

Tablica 2. Podjela cijanida na oblike i vrste [1]

| Pojave cijanida | Vrste cijanida | Primjeri |
|-----------------|--|---|
| U vodama | Slobodni cijanid | HCN, CN^- |
| | Kompleksi metalnih cijanida | Slabi kompleksi: $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, CdCN^- ... |
| | | Jaki kompleksi: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ |
| | Cijanati i tiocijanati | CNO^- , SCN^- |
| Organocijanidi | $\text{R} - \text{C} \equiv \text{N}$, $\text{R} - \text{CN}(\text{OH}) - \text{R}$ | |
| Plinovi | Slobodni cijanid | $\text{HCN}_{(g)}$ |
| | Cijano-halogeni | $\text{CNCl}_{(g)}$, $\text{CNBr}_{(g)}$ |
| Krutine | Jednostavne soli metala i cijanida | $\text{NaCN}_{(s)}$, $\text{KCN}_{(s)}$, $\text{CuCN}_{(s)}$... |
| | Alkalni ili zemnoalkalijski metalni cijanidi | $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6_{(s)}$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6_{(s)}$, $\text{KAg}(\text{CN})_2_{(s)}$... |
| | Drugi metalno metalni cijanidi | $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3_{(s)}$, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2_{(s)}$... |

2.3. Toksičnost cijanida i tiocijanata

Cijanidi spadaju u toksične tvari i imaju znatni utjecaj na zdravlje. Najtoksičniji oblik cijanida je slobodni cijanid te je vrlo bitan način konzumacije, to jest, vrsta kontakta s tvari. Slobodni cijanid može biti kao otopina cijanovodika i cijanidnih soli, a može biti i kao slobodni plin. Prilikom oralne konzumacije manje količine cijanida neće dovesti do velikog efekta trovanja, međutim, inhalacijom pare cijanovodika u manjim koncentracijama može izazvati veće tegobe zdravlja, kao što su kratak dah, paraliza, gubitak svijesti, grčevi te ponekad i smrt gašenjem respiratornog sustava. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (engl. *World Health Organization*, WHO) 1988. godine, donesena je mjera od 4,7 mg cijanida po danu, koja se smatra netoksičnim djelovanjem te da voda ne smije sadržavati više od 0,05 mg L⁻¹. Pokazalo

se da u vodama sa koncentracijama 0,01-0,1 mg L⁻¹ cijanida može imati utjecaja na morski život. [8]

Neki kompleksi metal-cijanida mogu smanjiti njihovu toksičnost. Bakrovi kompleksi cijanida su manje toksični, dok su kompleksi kobalta i željeza netoksični (K₃Fe(CN)₆, K₄Fe(CN)₆, K₃Co(CN)₄), a kompleksi cijanida sa kadmijem su još uvijek znatno toksični. [8]

Tiocijanati nemaju direktan utjecaj na zdravlje živih bića, ali imaju manju razinu toksičnost koja se javlja prilikom raspada tiocijanata u cijanid, s obzirom da je tiocijanat znatno nestabilniji od cijanida, što je vidljivo na slici 3. Postoje slučajevi trovanja tiocijanatom. Glavni simptomi su slični trovanjem cijanidom kao što su gastrointerna, neurološki i kardiovaskularni problemi, tipa delirij, tahikardija, napadaju laktamemijom, acidemijom i arterijsko-venskim problemom prijenosa kisika. [9]

Jedan od načina liječenja trovanja cijanidom se provodi uz pomoć methemoglobina koji se koristi kao katalizator oksidacije željeza u krvi kako bi se vezao za hemoglobin i zamijenio cijanid, koji se vezao umjesto kisika. Uz njega se još koriste lijekovi kao što su natrijev nitrit, amil nitrit i dimetil aminofenol. Drugi način je direktnim vezanjem reagensa kompleksa sa, na primjer, dikobalt edetatom (komercijalni naziv Kelocyanor, *Sèrb*) ili sa hidrokso-kobalaminom (komercijalni naziv Cyanokit, *Sèrb*). Treći način je pretvorbe cijanida u tiocijanat koji je manje toksičan uz dodatak spojeva na bazi sumpora, koji će reagirati sa cijanidom. [10]

S obzirom da je tiocijanat teže liječiti ne preporuča se liječenje cijanida sa sumporom. Dosad nema puno otkrića u liječenju tiocijanata. Najpoznatiji i vjerojatno jedini način je dijalizom krvi. [9]

2.4. Izvori cijanida i tiocijanata u otpadnim vodama

Glavni izvori cijanida i tiocijanata potječu iz metalurške industrije korištenjem ugljena pomoću visokih peći, gdje im se u otpadnim vodama koncentracije kreću od 0,01 mg L⁻¹ do 10 mg L⁻¹. Dovoljno visoka koncentracija koja bi imala toksični utjecaj na žive biće. Međutim, pokazano je da dio tih tvari se može sakupljati u otpadnim vodama, tako da koncentracija može narasti do raspona od 10-30 g L⁻¹. Što daleko odstupa od sigurnosno propisanih mjera od 0,05 mg L⁻¹. Najveći izvor kompleksnih oblika cijanida i tiocijanata je kemijska industrija. Uz metaluršku i kemijsku industriju mogući su izvori iz elektrokemijske i uljne rafinerije. [8]

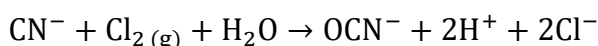
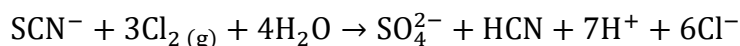
Naravno, cijanidi i tiocijanati mogu nastajati i prirodnim procesima, uglavnom kao nusprodukt tijekom biljnih procesa. Razlika je u tome što nastaju u znatno manjim koncentracijama u procesima. Glavni prirodni proizvođači su cijanobakterije i slični mikroorganizmi. Biljke koje proizvode te tvari u svojim procesima su, na primjer, vaskularne biljke koje imaju proces cijanogeneze, a koriste je kao obranu od patogenih organizama i štetnih djelovanja. Drugi izvori koji još mogu biti su gljive koje sadrže proces cijanogeneze te poneke životinje kao što su člankonošci koje su ga koristile za obranu od predatora proizvodnjom glikozida i benzaldehida. [1]

Cijanidi i tiocijanati mogu nastajati u požarima, zbog kojeg je smanjena prisutnost kisika i gorenjem organske tvari koje sadrže dušik stvaraju cijanide i organo-cijanide, koji na kraju odlaze u atmosferu, čak u tonama po godini. [1]

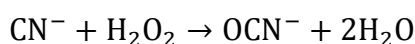
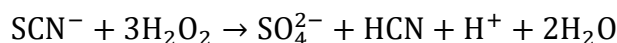
2.5. Karakteristične reakcije

Kako su cijanid i tiocijanat slične strukture, slično će i reagirati. Iz tog razloga reakcije će biti prikazane, tako da reakcija počinje od tiocijanata. Najčešće tvari s kojima mogu reagirati su klor, vodikov peroksid, sumporov dioksid, ozon i Karova kiselina ili peroksimonosumporna kiselina. [11]

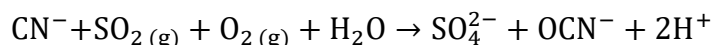
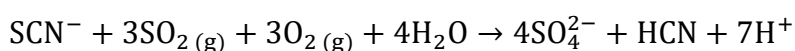
➤ Klor



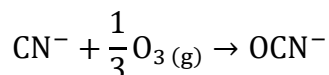
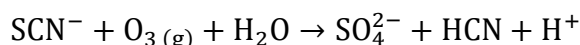
➤ Vodikov peroksid



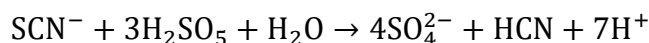
➤ Sumporov dioksid



➤ Ozon



➤ Karova kiselina



Poanta ovih karakterističnih reakcija i njihovog poznavanja je u tome što nisu sve metode uklanjanja za tiocijanate, a nisu ni sve za cijanide. Ipak, pomoću njih je moguće izmjenjivati između cijanida i tiocijanata kako bi bile pogodnije za uklanjanje iz otpadnih voda, ovisno o potrebama. Ta činjenica znatno olakšava sami postupak uklanjanja.

2.6. Detekcija

Razvojem kemije i novijih otkrića unaprijeđene su i metode za dokazivanje određenih reagensa. Većina reakcija tvore tvari sa nekakvom specifičnom karakteristikom. Na taj način se mogu nekim vrstama detekcije otkriti. Neke od takvih metoda bit će navedene u nastavku.

➤ DETEKCIJA GOLIM OKOM

Cijanid i tiocijanat mogu reagirati s raznim tvarima u kojima tvore karakteristične komplekse izraženih boja. Cijanid može reagirati sa organskim molekulama, na primjer, metan, acetonitril, dimetil sulfoksid (DMSO), ali zbog slabe karakteristične boje ne koriste se. Mogu reagirati s metalima (uglavnom željezom), tvoreći plavi kompleks. Cijanid može jako reagirati s kompleksima koji sadrže kobalt, kao što je B₁₂ vitamin. U reakciji će tvoriti kompleks ružičaste boje. Svi kompleksni će imati sve izraženije boje s povećanjem koncentracije cijanida. [12]

Tiocijanati uglavnom tvore komplekse spojeva sa metalima, koje imaju nekakve karakteristične boje. Sa željezom tvore tzv. rodanido komplekse izražene crvene boje, sa kobaltom tvore kompleks izražene modre boje, a sa srebrom talog bijele boje. U reakciji sa sumpornom kiselinom tvore otrovni COS plin, koji gori plavim plamenom. U nekim slučajevima se tiocijanat koristi kao indikator. [13]

➤ KAPILARNA ELEKTROFOREZA

Ovakva vrsta metode je slična spektrofotometriji, koja se mjeri optičkim senzorima apsorpcije koju koriste i spektrofotometri. Cijanid se detektira na način da proizvode kompleks tetracijanonikelat ($\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$) dodavanjem otopine diaminniklovog kompleksa na uzorak cijanida te se onda mjere pri valnoj duljini od 254 nm. Tiocijanati se mjere u obliku rodanido kompleksa te vrlo često se cijanidi prenose u tiocijanate radi lakše detekcije. Tada se mjere pri 200 nm. [12]

➤ FLUOROMETRIJA

Ovakva metoda mjeri emisiju fluorescencije na način da tvori tvore nekakve komplekse koji emitiraju fluorescenciju. Cijanidi sa karbonil grupom aldehida mogu tvoriti cijanohidrin grupu, koja emitira na valnoj duljini od 375 nm. Još jedan način je proizvesti 4-(N,N-dimetilamin)benzamid, kojem derivati emitiraju pri 460 nm ili pak u reakciji te tvori sa 2-hidroksi-1-naftaldehid, koji onda emitiraju pri 495 nm. Drugi način se znatno češće koristi. [12]

➤ POTENCIOMETRIJA

Pomoću ion selektivnih elektroda moguće je detektirati cijanide. Vrlo su praktične jer omogućuju brzu detekciju i ispitivanje. Problem nastaje iz razloga što elektroda reagira na halide, pseudohalid sulfide i metale koji tvore cijanidne komplekse. Može se dodati 3,4-tetrapiridinoporfirazinatkobaltov (II) kompleks koji uklanja halide, pseudohalide i oksalate, radi lakšeg mjerenja na cijanide. Mjeri se razlika potencijala pri promjeni koncentracije cijanida. [12]

➤ AMPEROMETRIJA

Ova metoda omogućuje detekciju cijanida pomoću elektrode zlata koja je prethodno očišćena pomoću paste srebrnih nanočestica. Srebro reagira na cijanide tvoreći kompleks koji elektroda odmah detektira cijanide promjenom koncentracije srebra. Problem je u tome što se elektrode moraju redovito čistiti i rekalibrirati jer će detektirati nepoželjne ionske vrste. Preferiraju se kromatografske separacije prije samoga postupka. Moguće je stabilizirati cijanide pomoću natrijevog hidroksida i ukloniti druge ionske vrste iz otopine prije amperometrije. [12]

➤ PLINSKA KROMATOGRAFIJA

Moguće je izolirati cijanide pomoću dodavanja kiselog medija koji proizvodi cijanidnu kiselinu. Detektor dušika i fosfora će reagirati na cijanidnu kiselinu. Ovakva metoda je vrlo često korištena u forenzici i klinici. Uz cijanide moguće je detektirati razne organske nitrile. Plinska kromatografija omogućuje njihovu detekciju i pri jako malim koncentracijama. Moguće je provoditi detekciju sa detektor prikupljanja elektrona (engl. *Electron capture detector*) koji je znatno osjetljiviji i omogućuje detekciju cijanida unutar organa i krvi. [12]

➤ IONSKA KROMATOLOGRAFIJA

Ionska izmjenjiva kromatografija (engl. *Ion Exchange Chromatography*, IEC) je reverzibilni adsorpcijski proces baziran na različitom afinitetu iona prema stacionarnoj fazi. Koristi se uglavnom za anorganske ione, adicijom hidrofobnog iona suprotnog naboja na ciljani analit, u ovom slučaju, cijanidi i tiocijanati. [14]

Ionska parna kromatografija (engl. *Ion Pair Chromatography*, IPC) je slična IEC, ali radi na principu afiniteta prema vrsti iona analita. Omogućuje veliku fleksibilnost, optimizaciju određene analize, ali je teže izvediva metoda te neprecizna u usporedbi sa IEC. [14]

➤ ATOMSKA ABSORPCIJSKA SPEKTROFOTOMETRIJA

Postoji istraživanje koje je pokazalo reakciju atomske adsorpcijske spektrofotometrije indirektnim ispitivanjem tvoreći kompleks sa ionskim parom cijanidnog i tiourea-bakra (I) kompleksa uz pomoć metil-izobutil-ketonom. Pokazalo se da detekcijom bakra direktno može povezati i linearna ovisnost cijanida u otopini. [15]

➤ KOLORIMETRIJA

Pomoću ovakve metode moguće je detektirati obje tvari. Cijanidi se detektiraju tako da se u otopinu doda 1% kloramin-T u manjoj količini, ostavi da izreagira i pomiješa te nakon 60 sekundi stajanja doda piridin-pirazol i ostavi 30 minuta da se reakcija odvije. Nakon stajanja stvori se plava boja, koja se onda može mjeriti pri 620 nm. Tiocijanati se određuju na malo složeniji postupak. Prvo se regulira pH između 2,5-4 pomoću sumporne kiseline i natrijeve lužine. Nakon regulacije doda se 10% otopina bakrova (II) sulfata i piridin. Na kraju se pomoću kloroforma estrahira tiocijanat i mjeri absorbanca pri 410 nm. [16]

3. KEMIJSKI PROCESI

3.1. Elektronska adsorpcija

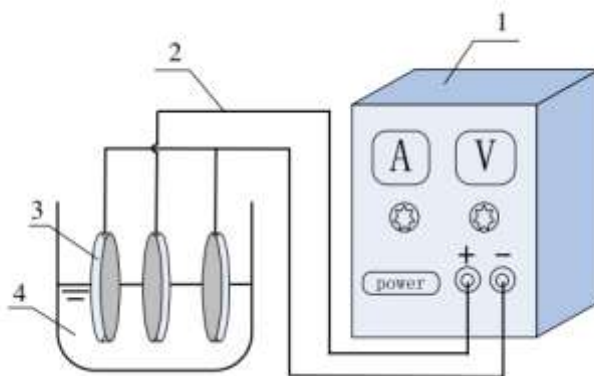
Ovakva metoda je laboratorijski ispitana radi otkrivanja ponašanja ionske migracije cijanida, tiocijanata i teških metala. Metoda se temelji na Brunaer-Emmer-Teller izotermi (BET). [17]

Korištene su elektrode posebno izrađene od ugljena koje pri niskom naponu omogućuju elektronsku mobilnost i adsorpciju. Elektrode su rađene na način da su se pomiješali sitno usitnjeni prah ugljena i direktnim taljenjem ugljena na veličinu čestica od 180-200 μm u omjerima 4:1. Nakon miješanja, smjesa je postavljena u hidraulički pres od 8 MPa kako bi se komprimiralo u brikete od 30 mm promjera i 2 mm debljine. Nakon sušenja na zraku, dodatnom karbonizacijom pri 800°C na vrijeme od 1.5 h u atmosferi čistog dušika isprano je 10% nitratnom kiselinom. Na kraju isprano je destiliranom vodom i ponovno sušeno na zraku. Jodni sorpcijski iznos govori o adsorpcijskoj snazi ugljikovih elektroda. Svojstva elektroda su prikazane u tablici 3.

Tablica 3. Svojstva ugljenih elektroda

| Karakterizacija | Iznos |
|---|--------|
| BET površina ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | 256 |
| Volumen pora ($\text{m}^3 \text{g}^{-1}$) | 0,127 |
| Prosječna veličina pora (nm) | 1,978 |
| Jodni sorpcijski iznos (mg g^{-1}) | 301,72 |
| Kompresijska snaga (MPa) | 0,234 |

Ispitane su otpadne vode ljevaonice zlata, odvojene u dvije otopine. Otpadna voda je imala karakteristiku visokog bakra, željeza i tiocijanata uz cijanid (otopina PY-1 dalje u tekstu). Navedena otopina je istaložena pomoću cinka kako bi se uklonilo željezo (otopina PC-2 dalje u tekstu). Uzeti su uzorci od 50 mL obje otopine za elektronsku adsorpciju. Elektrode ugljena su postavljene pri istoj dubini u razmaku od 1 cm u ispitivanim otopinama. Srednja elektroda je bila spojena na anodu, dok su vanjske bile spojene na katodu. Ispitivanje je provedeno pri 2 V napona, gdje su se povremeno analizirale koncentracije iona. Anoda je redovito isprana destiliranom vodom kako bi pH vrijednost iznosila 7. Zatim je anoda osušena i ponovno korištena. Precipitati su isprani destiliranom vodom da se postigne pH vrijednost 7 i ispitivane u X-zračnoj difrakcijskoj analizi (engl. *X-ray Diffraction Analysis*, XRD). Sve navedeno kod aparature je prikazano na slici 4.



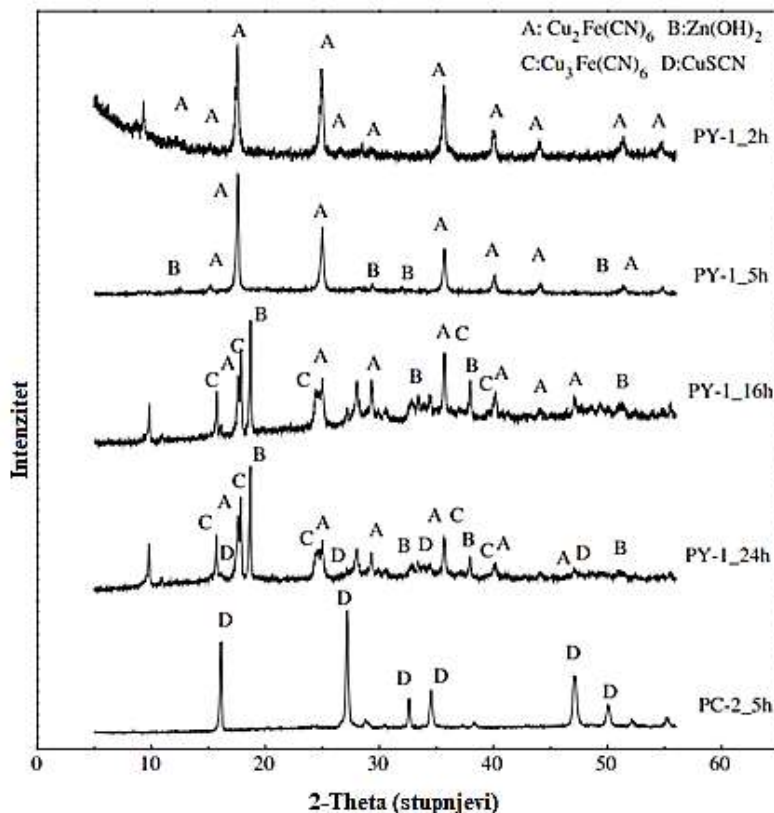
Slika 4. Aparatura za elektronsku adsorpciju (1-stabilizator napona, 2-konektorski kablovi, 3-elektrode, 4-otpadna voda)

Prilikom elektronske adsorpcije na otopini PY-1, na anodi je primijećen talog, ali s vremenom je nestao. Na katodi su primijećeni mjehurići plina, ali nije bilo pojave taloga. Kod anode otopine PC-2 se stvorio bijeli talog, ali se zadržao u usporedbi sa PY-1 otopinom. Kod katode su se stvarali mjehurići plina. Koncentracija iona je praćena cijelo vrijeme odgovarajućom titracijom za svaku ionsku vrstu i prikazano je tablicom 4.

Tablica 4. Koncentracija pojedinih iona u otpadnim vodama

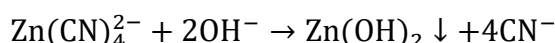
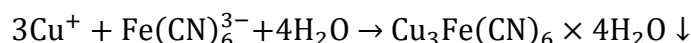
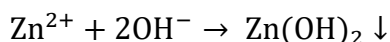
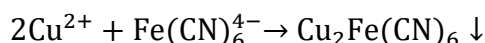
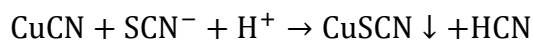
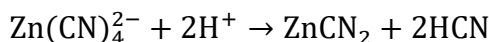
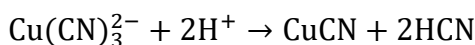
| | Vrijeme (h) | CN ⁻ (mg L ⁻¹) | CN ⁻ (mg L ⁻¹) | Cu (mg L ⁻¹) | Zn (mg L ⁻¹) | Fe (mg L ⁻¹) | SCN ⁻ (mg L ⁻¹) |
|------|-------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--|
| PY-1 | 2 | 4423,40 | 168,16 | 3237,23 | 72,63 | 124,51 | 8897,6 |
| | 5 | 3655,81 | 93,67 | 3001,22 | 25,17 | 78,36 | 8127,7 |
| | 8 | 2810,16 | 72,86 | 2429,44 | 2,00 | 35,20 | 7262,3 |
| | 16 | 1925,48 | 62,45 | 2461,42 | 1,86 | 31,02 | 5991,2 |
| | 24 | 1509,16 | 52,04 | 1299,75 | 1,74 | 28,43 | 4056,5 |
| PC-2 | 1 | 508 | 0,98 | 272 | 682,2 | - | 6430 |
| | 5 | 193 | 0,8 | 44,7 | 545,8 | - | 5524 |
| | 10 | 162 | 0,69 | 41,2 | 473,5 | - | 5480 |
| | 15 | 154 | 0,65 | 40,1 | 461,7 | - | 5370 |

Odmah je vidljivo da je došlo do naglog smanjenja koncentracije svih ionskih vrsta, pogotovo cijanida i teških metala, uz veliki pad u koncentraciji tiocijanata. Uzeti su uzorci taloga sa elektroda kako bi se odredilo o kakvim spojevima se točno radi te su ispitani u XRD analizi. Rezultati su prikazani na slici 5.



Slika 5. XRD analiza taloga na ugljenim elektrodama

U otopini PY-1 došlo je do taloženja iona bakra, željeza i cinka u obliku cijanidnih kompleksa metala te tiocijanat bakra. Njihov talog se povećava s vremenom. PC-2 je pokazala samo taloženje cinkova hidroksida već nakon 5 h te s vremenom se nije znatno mijenjao sastav otopine. Sve glavne reakcije koje su se odvijale na elektrodama:



Dakle, vidljive su znatne razlike koncentracija navedenih iona, što upućuje na to da bi se metoda mogla iskoristiti za pročišćavanje otpadnih voda od cijanida, tiocijanata i teških metala. Preduvjet ove metode je prisustvo željeza kako bi se ioni teških metala mogli taložiti uz cijanid i tiocijanat. Metoda omogućuje regeneraciju navedenih tvari za daljnje industrijske potrebe, uštedu i povećanu sigurnost okoliša.

3.2. Fenton metoda

Fenton metoda je univerzalno poznata i korištena metoda jer su joj reakcije brze i lako kontrolirane. Najčešće se provodi uz Fe^{2+} ion i vodikov peroksid.

Proces Fenton metode na tiocijanatu obuhvaća oksidaciju tiocijanata u cijanovodik, koji se daljnjim postupkom lako ukloni te sprječava biološku nitrifikaciju. Sami eksperiment je ispitan na KSCN spoju, radi određivanja optimalnih uvjeta metode. Ispitale su se snaga uređaja, vrijeme, pH i unos katalizatora te kinetika reakcije. [18.]

Korišten je reaktor mikrovalnog zračenja snage 900 W i 2450 MHz frekvencije i pH metar za praćenje kiselosti otopine. Od reagensa je korišten KSCN (99,5%) i deionizirana voda za pripremu standardnih otopina. Tijekom postupka dolazi do evaporacije vode. Iz tog razloga se dodavala deionizirana voda, kako bi zadržalo isti volumen uzorka. Referentne vrijednosti svih svojstava su snaga zračenja od 900 W, 100 mL standardne otopine KSCN, otopine 1,6 mmol Fe^{2+} i 32 mmol H_2O_2 te 7 min vremena zračenja. Ispitana je oksidacija tvari sa promjenom tih vrijednosti. Promjena koncentracije tiocijanata je ispitana indirektnom jodometrijom.

Oksidacija je prvo ispitana na promjenu snage zračenja. Promjenom radijacijske snage je primijećena velika razlika u oksidaciji. Porastom snage zračenja porasla je oksidacija tiocijanata sa par posto na otprilike 90% pri 900 W snage. Navedena snaga zračenja će se uzeti kao optimalna snaga za oksidaciju.

Iduće ispitivanje je provedeno na vremenu zračenja. Na samom početku zračenja primijećena je oksidacija te s vremenom jako porasla. Nakon 7 min zračenja 91,3% tiocijanata je uklonjeno te je poraslo za par posto, ali iz ekonomskih razloga 7 min radijacije je uzeto kao optimalno vrijeme zračenja.

Ispitivanje je provedeno u kiselom području jer tiocijanati najbolje reagiraju u kiselom mediju kod ovakve metode. pH vrijednost se kretala između 1-5. Padom pH vrijednost primijećen je velik skok u oksidaciji sa vrhuncem u pH vrijednosti 2 te nagli pad kod pH vrijednosti 1. Iz ekonomskih razloga uzeta je pH vrijednost od 3 kao optimalno područje kiselosti.

Iduće je ispitano dodavanje katalizatora sa različitim omjerom smjese $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Rezultati su pokazali promjenu pH vrijednosti otopine na način da pri 1:10 omjerom je pokazalo pH od 2.0, pri 1:20 pH od 3.0 i 1:30 pH od 4.0. Kako je određeno optimalno područje pH od 3, uzet je omjer 1:20 kao optimalni omjer smjese katalizatora i oksidansa.

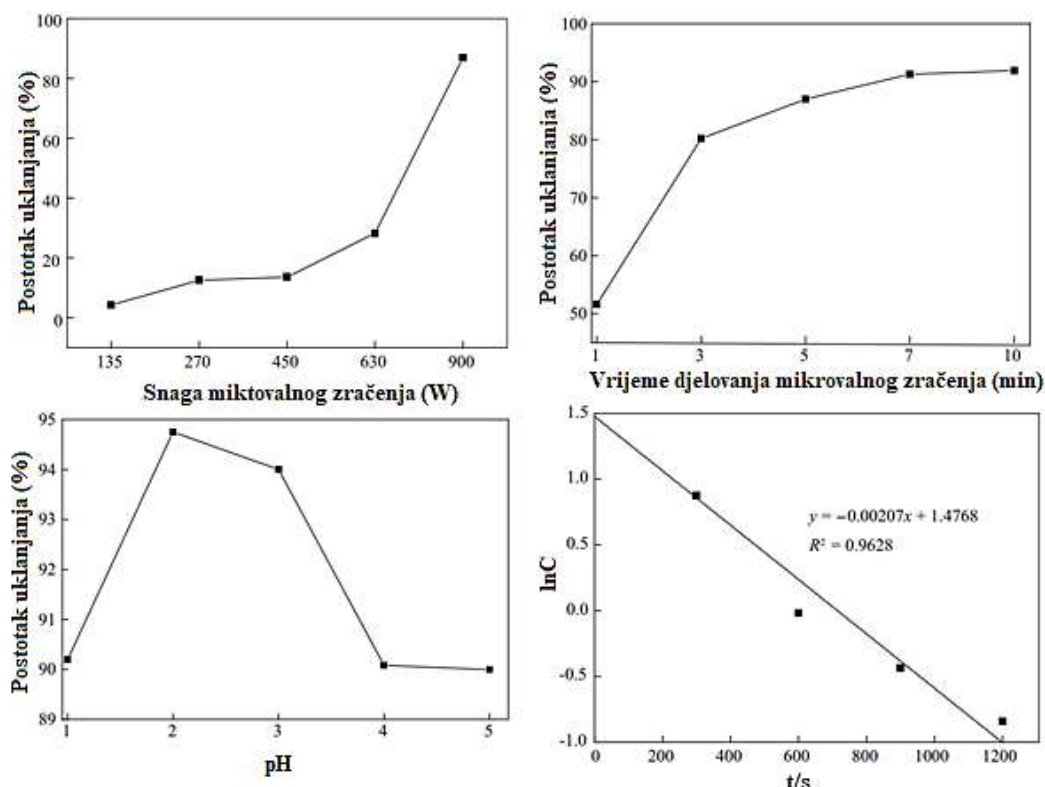
Konačno je ispitana sama kinetika oksidacije. Kinetika oksidacije KSCN je prvog reda te jednadžba pravca, koji opisuje oksidaciju KSCN:

$$\ln C = -0,00207t + 1,4768 \quad R^2 = 0,9628$$

Poluraspad KSCN iznosi 335 s, a konstanta oksidacije $-0,00207 \text{ s}^{-1}$.

Sa svim navedenim optimalnim uvjetima određeno je da uklanjanje tiocijanata ovakvom metodom 94,6%. Ovakva metoda može biti dobra metoda za uklanjanje tiocijanata jer ga oksidira u cijanovodik koji se daljnjim postupkom može lakše ukloniti i spriječiti nitrifikaciju. Svi rezultati su prikazani slikom 6.

Ova metoda je ispitana eksperimentalno u laboratoriju, ali uz odgovarajuće aparature i pilote moguće je izvesti i realni postupak uklanjanja tiocijanata iz otpadnih voda.



Slika 6. Grafički prikazi rezultata ispitivanja Fenton metodom mikrovalnog zračenja na KSCN

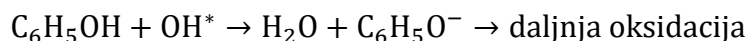
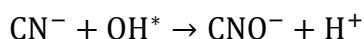
Fenton metoda primijenjena na cijanidu je sličnog postupka, razlika je što ne zahtjeva mikrovalno zračenje. Ispitivanje je provedeno na smjesi cijanida, fenola i kromovog (VI) u laboratoriju, prethodno pripremljenog uzorka. Kemikalije koje su korištene su: KCN, fenol, krom (IV) oksid, željezov (II) sulfat i vodikov peroksid. Za regulaciju pH korišteni su natrijeva lužina i sumporna kiselina. [19]

Koncentracije cijanida su se pratile pomoću kolorimetrijske metode u UV-VIS spektru pri 578 nm, krom (VI) se pratio atomskom plamenom apsorpcijom pri 357 nm i fenol pomoću HPLC uređaja sa UV-VIS detektorom pri 270 nm uz regulaciju sa metanolom i puferom acetata.

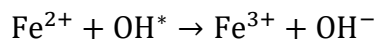
Postupak se provodio u tikvici od 1,5 L, gdje je pripremljena 1 L sintetizirane otpadne vode koja sadrži navedene tvari. Koncentracija cijanida i kroma su iznosili 10 mg L^{-1} te fenola 150 mg L^{-1} . Područje pH vrijednosti je bilo između 3-11, kako bi se odredilo optimalno područje procesa. Regulirano je pomoću 1 M natrijeve lužine i sumporne kiseline. Pripremljen je Fenton reagens koncentracije vodikova peroksida 115 mg L^{-1} i Fe^{2+} iona 140 mg L^{-1} . Nakon 60 min se odredilo optimalno pH te su se onda ispitivale optimalne vrijednosti koncentracija Fenton reagensa za vodikov peroksid ($50\text{-}350 \text{ mg L}^{-1}$) i željezov (II) ion ($100\text{-}180 \text{ mg L}^{-1}$). Svaki proces se odvijao unutar 120 min i miješanju od 100 o/min. Radi izbjegavanja pogreški, postupci su ponovljeni barem dva put.

Rezultati ispitivanja optimalnog pH područja je pri vrijednosti 4 najveći postotak uklanjanja sve tri tvari. Povećanjem pH vrijednosti dolazi do manjeg pada u uklanjanju fenola i kroma, ali znatnom padu uklanjanja cijanida, što nikako nije poželjno. Pri pH vrijednosti 3 je znatno smanjenje uklanjanje sve tri tvari. Razlog je u tome, što se pri tim pH vrijednostima teže tvori hidroksidni radikal (OH^*) koji bi omogućio oksidaciju cijanida i fenola te redukciju kroma.

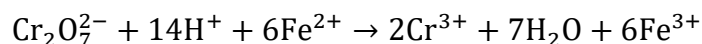
Reakcije:



Iduće ispitivanje se provodilo na povećanju koncentracije Fe^{2+} . Rezultati su pokazali da povećanjem željeza dolazi i do porasta uklanjanja sve tri tvari, ali pri 140 mg L^{-1} uklanjanje fenola počinje linearno padati jer eksces željeza počne reagirati sa radikalom i troši se.

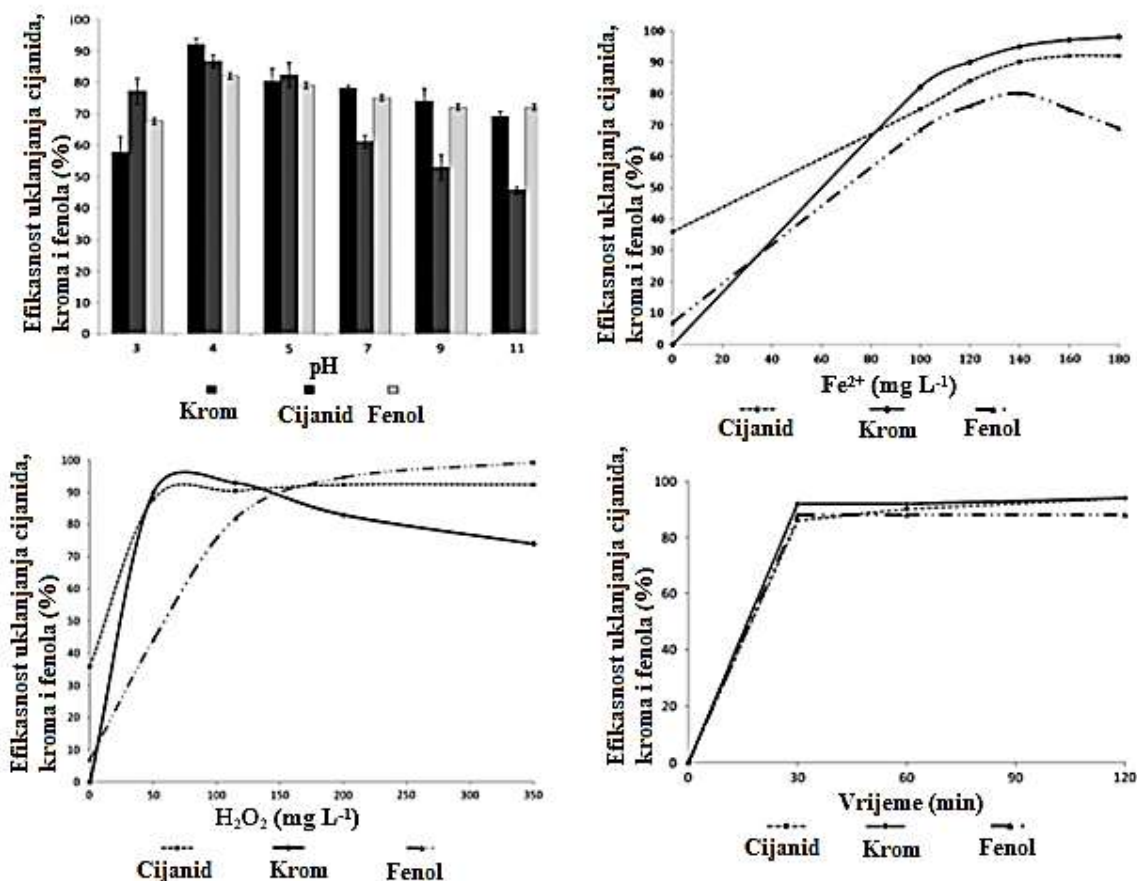


Uzevši u obzir da se pH uglavnom održavao pri 4, krom se javljao u obliku bikromata. Kada koncentracija željeza bude veća od peroksida dolazi do reakcije redukcije na kromov (VI) ion u krom (III) ion, kojeg je lakše ukloniti.



Daljnje ispitivanje je provedeno na koncentraciju vodikovog peroksida. Povećanjem peroksida došlo je do naglog uklanjanja cijanida, ali pri 150 mg L^{-1} dolazi do pada u uklanjanju kroma (VI). Na cijanid i fenol nema znatnog utjecaja. Razlog je tome što se krom (III) počne ponovno oksidirati u krom (VI) pri prevelikoj koncentraciji peroksida.

Provedeno je još jedno istraživanje u kojem su se ispitali dobiveni optimalni uvjeti pH vrijednosti 4, koncentracija Fe^{2+} 140 mg L^{-1} i H_2O_2 150 mg L^{-1} . Rezultati su pokazali da uklanjanje naglo raste do 30 min te poslije nje se ne mijenja znatno. Sve navedeno je prikazano na slici 7.



Slika 7. Grafički prikazi rezultata Fenton metode na cijanidu

3.3. Elektrokemijska oksidacija

Ovakva metoda je ispitana prvo laboratorijski u cilindričnom staklenom reaktoru volumena od 1 L pod stalnoj jačini struje. Elektrode su postavljene na visini od 2 cm u razmaku od 2,5 cm unutar posude. Korištena je magnetska miješalica sa intenzitetom od 500 okr min^{-1} . Sve je spojeno na istosmjernu struju 20-120 V. U reaktor je dodana 1 L otopine tiocijanata, gdje je pH otopine regulirana pomoću natrijeve lužine i sumporne kiseline od 0,1 M. Koncentracija tiocijanata je ispitana kolorimetrijskom metodom koristeći spektrofotometar te nusprodukti kao što su amonijak, nitriti i nitrati. Uzorci su uzeti u određenim intervalima te filtrirani u 0,45 mm membrane. Korištene su različite elektrode, kako bi se odredila najbolja za ovakvu metodu. Ispitani su različiti uvjeti na otopinu, kako bi se odredili efikasni uvjeti uklanjanja u ovoj metodi, kao što su gustoća naboja, pH, koncentracija tiocijanata te koncentracija elektrolita. [20]

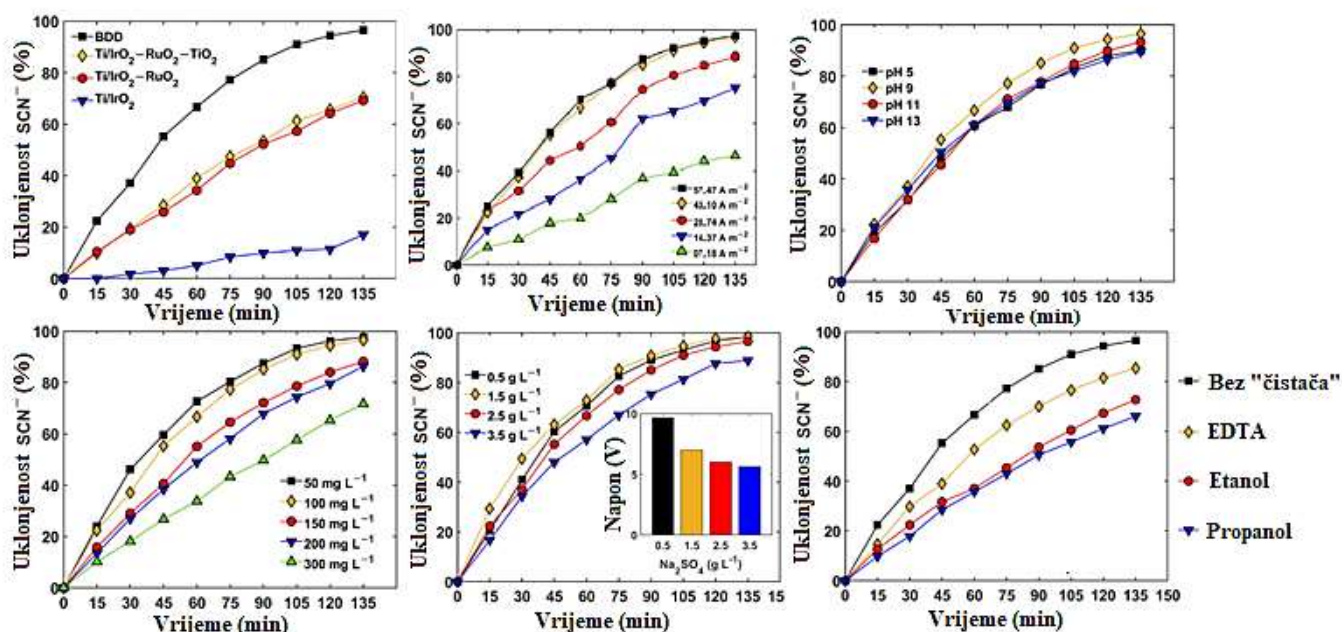
Kao referentni uvjeti uzeti su: gustoća naboja $43,10 \text{ A m}^{-2}$, koncentracija tiocijanata 100 mg L^{-1} , koncentracija elektrolita (natrijev sulfat) $2,5 \text{ g L}^{-1}$, pH vrijednosti 9. Nakon laboratorijskog ispitivanja, optimalni uvjeti su primijenjeni na otpadne vode. Svi ispitani uvjeti su prikazani na slici 8.

Prvo su ispitane različite vrste anode pri navedenim referentnim uvjetima, dok je za sva ispitivanja katoda bila od čelika. Anoda od bora dopirana dijamantom (engl. *Boron Doped diamant*, BDD) se pokazala kao najbolja u uklanjanju tiocijanata iz otopine do čak 96,5% uklanjanja, dok se elektroda Ti/IrO₂ pokazala kao najlošija od samo 17,0% uklanjanja. Razlog tome je što se tvori inertni talog privlačenjem hidroksidnog radikala na svoju površinu Ti/IrO₂ elektrode. Ostale elektrode su Ti/IrO₂, ali sa elektrokatalitičkim slojem RuO₂ ili RuO₂-TiO₂. Za razliku od prošle elektrode bez elektrokatalitičkog sloja pokazale su se bolje sa 69,2% uklanjanja.

Idući uvjet koji je bio ispitan je promjena gustoće naboja. Odmah je vidljivo da porastom gustoće naboja raste efikasnost uklanjanja. Gustoća naboja 43,10-57,47 A m⁻² su se pokazali kao najbolji, ali iz ekonomskih razloga uzeta je vrijednost od 43,10 A m⁻².

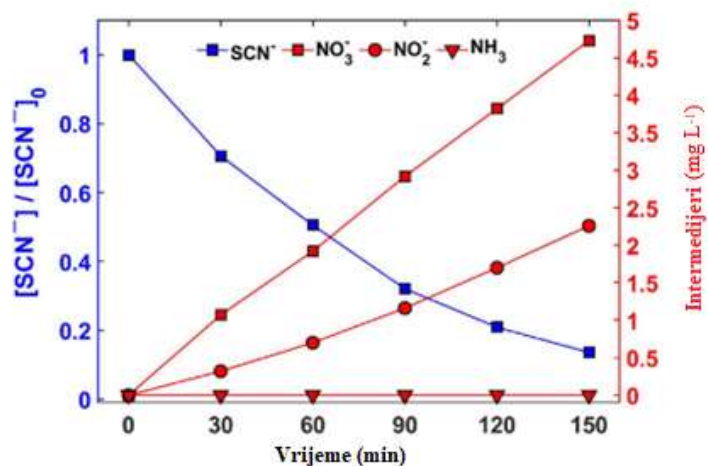
Zatim su ispitani uvjeti pH i koncentracije iona. Promjenom pH nije došlo do velike promjene u uklanjanju, ali se pH vrijednosti 9 pokazao najboljim. Povećanjem koncentracije iona došlo je do znatnog smanjenja u uklanjanju samog iona. To je očekivano jer povećanjem koncentracije iona potrebna je veća energija kako bi se ion uklonio.

Zadnji laboratorijski uvjet koji je ispitan je promjena koncentracije elektrolita i tvari koje uklanjaju slobodne radikale, tako zvani, čistači radikala (engl. *Radical Scavenger*). Povećanjem koncentracije elektrolita natrijeva sulfata nije došlo do znatne promjene u uklanjanju. Tek pri koncentraciji od 3,5 g L⁻¹ se pokazala znatna promjena, ali primijećeno je da je došlo do smanjenja elektrolitskog napona, što omogućuje bolji proces i manje smetnje. Promjenom čistača radikala dolazi do znatnog smanjenja u procesu uklanjanju iona. Iz tog razloga potrebno ih je izbjegavati i uklanjati ako je ikako moguće.



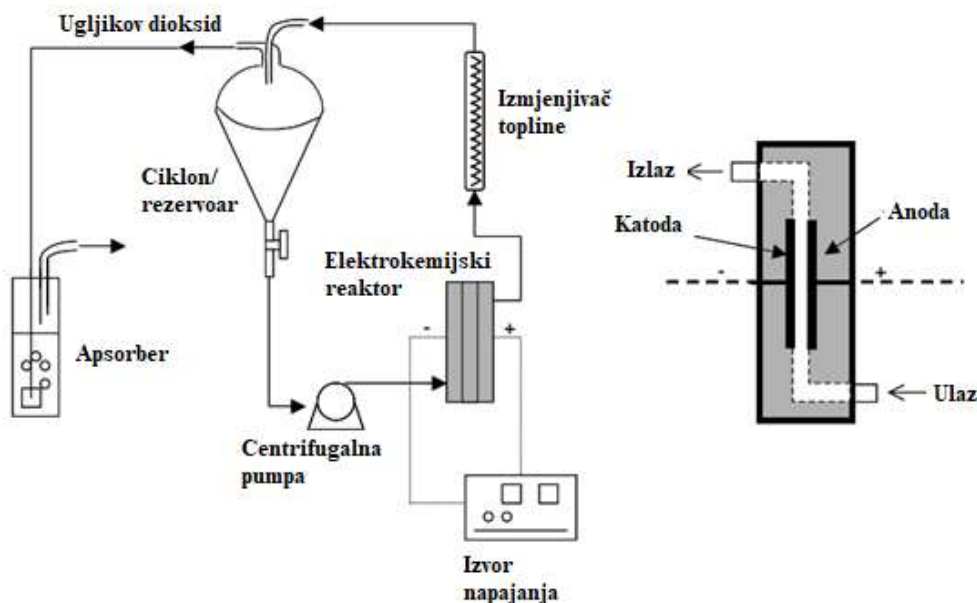
Slika 8. Grafički prikazi rezultata svih ispitivanih uvjeta

Na kraju su u laboratoriju još ispitivani nusprodukti reakcije amonijak, nitriti i nitrati te je vidljivo da njihove koncentracije rastu sa smanjenjem tiocijanata, ali amonijak skoro ni ne nastaje. Prikazano je na slici 9.



Slika 9. Grafički prikaz uklanjanja tiocijanata i nastanka intermedijera reakcije

Elektrokemijska oksidacija za cijanide je malo drugačija na način da se primjenjuju tri različite elektrode, kako bi se odredila kinetika oksidacije. Postupak je proveden sa uzorkom otpadne vode koja sadrži cijanide i posebno pripremljenom aparaturom, kao što je prikazano na slici 10. Ciklon je imao funkciju plinske desorpcije, dok je apsorber imao funkciju apsorpcije plina, koji je nastajao oksidacijom cijanida. U ovom slučaju ugljikov dioksid. Izmjenjivač topline je služio za održavanje temperature smjese, kako se ne bi mijenjala kinetika. Pumpa je služila za prijenos smjese te elektrokemijski reaktor (ćelija) za proces elektro-oksidacije sa različitim anodama, točnije, dimenzionalna stabilna anoda (engl. *Dimensional Stable Anode*, DSA), BDD anoda i standardna Pb/PbO₂. Sve elektrode su istih dimenzija. [21]

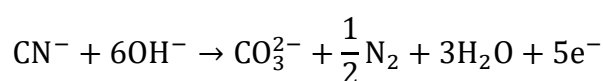


Slika 10. Aparatura za elektrokemijsku oksidaciju cijanida u otpadnim vodama

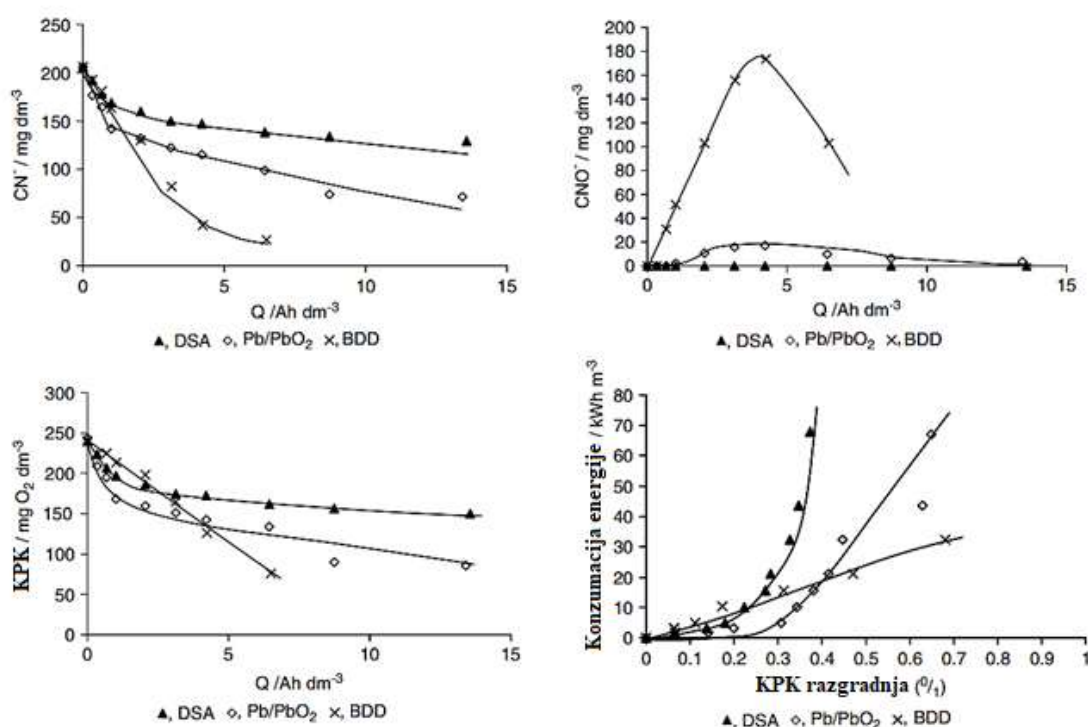
Koncentracija cijanida je praćena pomoću ion selektivne elektrode, a cijanatni ion HPLC uređajem. KPK pokazatelji su također praćeni. Praćene su konduktivnost i pH radi održavanja uvjeta za reakciju te svi oksidansi su ispitani titracijom tiosulfata u prisustvu škroba.

Koncentracija cijanida na početku eksperimenta je 200 mg L^{-1} te su dodani $0,05 \text{ M}$ natrijeva sulfata ili klorida i NaOH radi održavanja pH pri 11. Potencijali elektroda su držane konstantnima. Protok elektrolita je 1250 mL min^{-1} . Radi se o galvanostatskoj elektrolizi.

Postupak je proveden prvo u sulfatnom mediju, zatim u kloridnom mediju kako bi se usporedili rezultati i odredio bolji postupak. Rezultati u sulfatnom mediju su prikazani u količini naboja koja je korištena na elektrodama. Rezultati pokazuju nagli pad u koncentraciji cijanida za BDD elektrodu, dok DSA ne pokazuje znatni pad i olovna elektroda između njih. Primijećen je porast cijanata oksidacijom cijanida, ali nakon nekog vremena dolazi do smanjena cijanata jer se oksidira u ugljikov dioksid. KPK pokazatelji opadaju, ali sa BDD je pokazala najveći pad. BDD je ponovno pokazala najveći pad koncentracije cijanida, a DSA najmanji te olovna između njih. Porastom razgradnje KPK vrijednosti dolazi i do sve veće konzumacije energije. BDD elektroda je pokazala najmanju potrošnju, a DSA veliku eksponencijalnog tipa, dok je olovna ponovno između njih. Reakcije su dosta složene, ali može se donijeti sumarna jednažba reakcije:



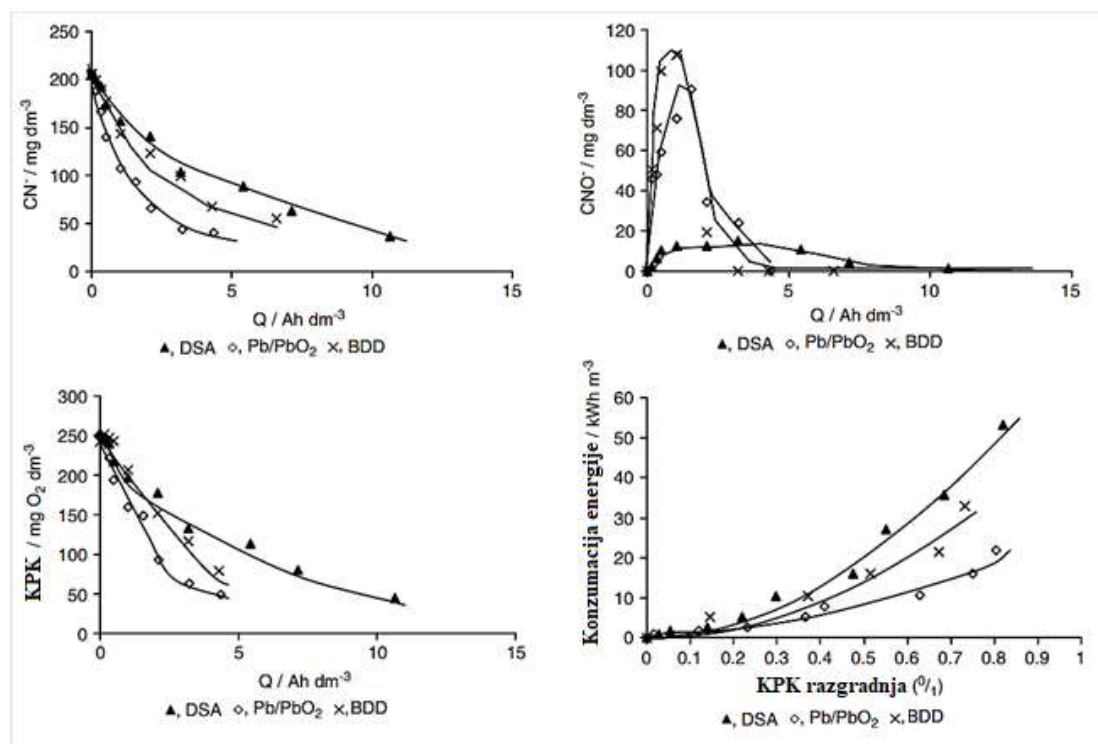
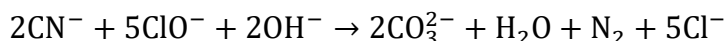
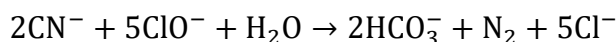
Ovaj postupak je pokazao pad u koncentraciji cijanida, ali ne u znatnoj proizvodnji cijanata, osim kod BDD anode. Razlog tome je adsorpcija cijanida na anodama i nemogućnost daljnje oksidacije. Sve navedeno je prikazano na slici 11.



Slika 11. Grafički prikaz rezultata elektrokemijske oksidacije cijanida u sulfatnom mediju

Isti postupak je proveden u kloridnom mediju pri istim uvjetima, ali uz razliku elektrolitske soli, natrijev klorid. Rezultati su pokazali da se elektrode ponašaju znatno drugačije. DSA elektroda je pokazala znatno bolje uklanjanje cijanida, ali malo povećanu oksidaciju cijanida u cijanat. BDD je pokazala malo slabiji učinak uklanjanja, ali znatno veliku oksidaciju u cijanate. Olovna elektroda je pokazala najbolje uklanjanje cijanida iz smjese, ali pak manju oksidaciju u cijanate, isti razlog kao i kod sulfatnog medija. KPK pokazatelji naglo

opadaju, ali sa olovnom anodom najviše. Konzumacija energije pokazala se znatno manja, na način da je DSA i dalje velika, ali manjeg eksponencijalnog ponašanja, olovna s najmanjom konzumacijom te BDD srednje konzumacije između te dvije elektrode. Oksidacija cijanida u ovom slučaju nije direktna, već dolazi do oksidacije klora u otopini, gdje se tvori hipoklorit koji onda oksidira cijanid u cijanate. Sve navedeno je prikazano na slici 12. Reakcije u otopini su:



Slika 12. Grafički prikazi rezultata elektrokemijske oksidacije cijanida u kloridnom mediju

3.4. Anodna oksidacija sa PbO₂ elektrodom

Cilj ispitivanja je bio odrediti učinak anodne oksidacije na cijanid zajedno sa tiocijanatom. Anoda je bila posebno izvedena elektroda od PbO₂, koja je priređena elektrodepozicijom u lužnatom mediju na manjoj ploči mekog čelika, dok je katoda bila od grafita. Površina elektrode je 41,8 cm², dimenzija 10 cm x 3 cm x 0,8 cm. Radi provjere mogućih olovnih iona u otopini koji mogu nastati reakcijom i ometati uklanjanje, ispitano je pomoću atomske apsorpcijske spektrofotometrije. Rezultati su pokazali da nije bilo prisutnih olovnih iona u otopini. Volumen uzorka je bio 200 mL pri svakom ispitivanju. Kao referentne vrijednosti uvjeta uzete su pH vrijednosti 9,14, temperatura od 25°C, vrijeme razgradnje od 10 h, koncentracija NaCl 1,5 g L⁻¹, gustoće naboja 5,74 mA cm⁻² te napon izvora 5 V. Ispitani su rezultati oksidacije na temelju promjene uvjeta: koncentracija NaCl, gustoće naboja, pH vrijednost i temperatura. Ispitivanje cijanida i tiocijanata na promjene uvjeta su pokazali da dolazi do znatnih promjena.

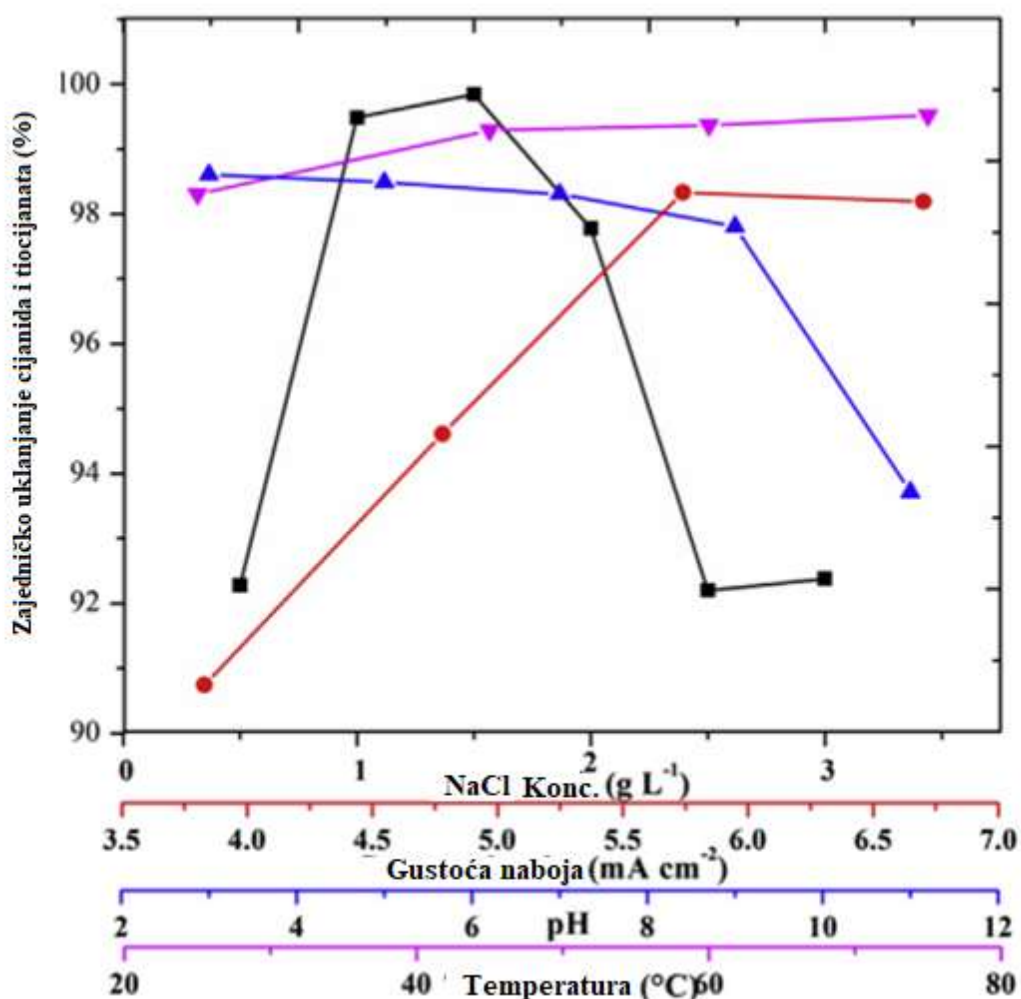
Promjenom koncentracije NaCl pokazalo se da najveći udio oksidacije se javlja pri koncentraciji od 1,5 g L⁻¹. Povećanjem koncentracije raste udio oksidacije, ali prilikom prelaska navedene vrijednosti koncentracije dolazi do naglog pada u udjelu oksidacije. Pokazalo se da je koncentracija od 1,0 g L⁻¹ jednako efikasna te ju se može isto koristiti za oksidaciju. [22]

Ispitivanjem gustoće naboja se isto pokazalo velikom promjenom udjela. Porastom gustoće naboja dolazi do znatnog porasta u udjelu oksidacije, gdje mu je najveći pri $5,74 \text{ mA cm}^{-2}$, a manjim padom udjela oksidacije daljnjim porastom gustoće naboja. Iz ekonomskih razloga, uzeta je navedena vrijednost gustoće.

Promjenom pH vrijednosti se pokazalo da dolazi do nagle promjene u udjelu, to jest, padu vrijednosti udjela oksidacije. Razlog tome je promjena uvjeta oksidacije pri kojem onda nastaju različiti produkti reakcija, koji se teško uklanjaju takvim postupkom.

Porastom temperature nije došlo do značajne promjene u udjelu oksidacije, kao što je bilo u prošlim ispitivanjima, ali postoji manja promjena. Iz ekonomskih razloga jednostavnije je raditi na sobnoj temperaturi.

Dakle, metoda je jako dobra radi uklanjanja cijanida i tiocijanata, kao što je vidljivo iz rezultata dobiveni anodnom oksidacijom. Sve navedeno je prikazano na slici 13.



Slika 13. Grafički prikaz promjene uvjeta na anodnu oksidaciju cijanida i tiocijanata

3.5. Fotokemijska oksidacija

Ovakva metoda je ispitana na temelju fotokemijskih postupaka, zamjenom i korištenjem različitih izvora svjetlosti. Sama metoda je zasnovana na tome koji izvor će dati najbolje rezultate oksidacije cijanida i tiocijanata te ponašanje nastanka intermedijera na uzorcima otpadnih voda. Uz dodatno ispitivanje dodan je fotokatalizator (TiO_2), kako bi se odredilo hoće li imati utjecaja na dodatnu oksidaciju. [23] Svojstva lampi su prikazane u tablici 5.

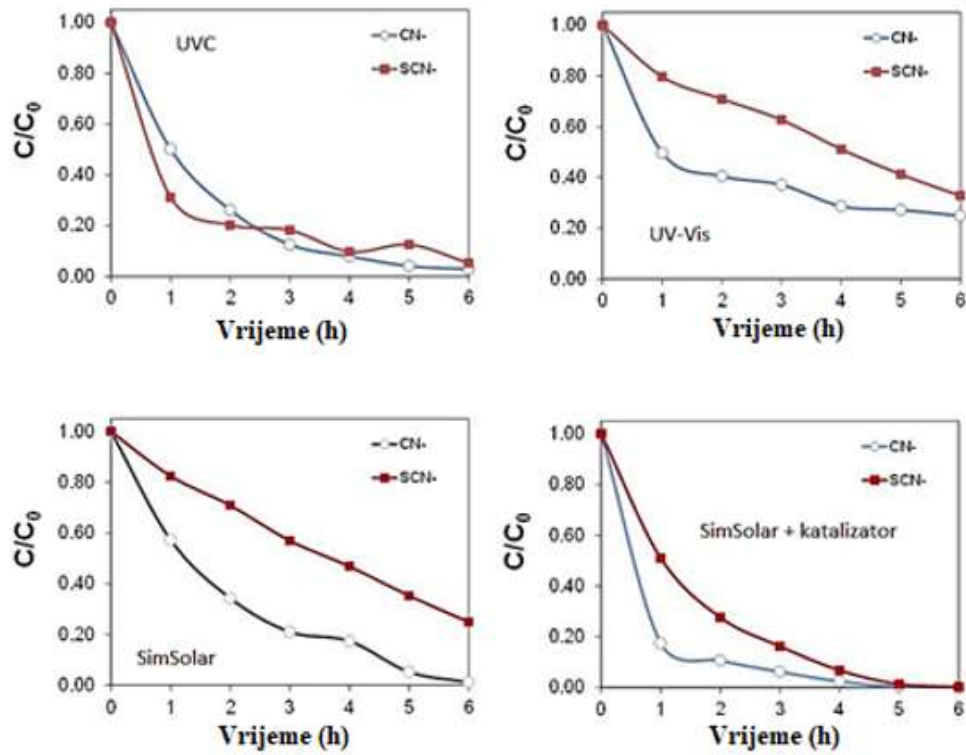
Tablica 5. Svojstva i karakteristike lampi korištene u eksperimentu

| Lampa | Valna duljina (nm) | Snaga zračenja (mW cm^{-2}) | Karakteristike |
|-----------|--------------------|--|--|
| UVC | 254 | 26 | Hg lampa pod niskim tlakom |
| UV-Vis | 200-600 | 52 | Hg lampa pod visokim tlakom |
| Sim-Solar | 200-800 | 190 | Xe lampa, simulirana solarna svjetlost |

Eksperiment se izvodio pri sobnoj temperaturi u kotlastom reaktoru od 500 mL sa posebno pripremljenim uzorcima cijanidima i tiocijanatima različitih koncentracija. Prije početka fotokatalize, suspenzije su miješane u zamračenoj prostoriji barem 20 min. Kisik koji je nastajao reakcijom uklanjao se zračnim protokom kroz reaktor. Uzeti su alikvoti u određenim periodima radi ispitivanja koncentracije tvari te filtrirani u najlonskom filteru i ispitani odgovarajućim metodama. Nastanak amonijaka i cijanidne pare je uklonjen natrijevom lužinom i sumpornom kiselinom. Katalizator je praškastog oblika nanesen na smjesu.

Koncentracija cijanida je određena kolorimetrijskom metodom pri pH 6-8 sa tvarima kloramin-T, izonikotinska kiselina i 1,3-dietil barbiturna kiselina, dajući karakterističnu plavu boju, koja se može mjeriti pri 590-610 nm valne duljine. Sami tiocijanati ne utječu na ispitivanje cijanida, zato nema potrebe da ih se uklanja. Koncentracija tiocijanata i intermedijera je ispitana ionskom izmjeničnom kromatografijom. Za katione je korišten eluens 3,5 mM dušične kiseline, a za anione 3,6 mM natrijev karbonat. Uzorci su bili prethodno filtrirani i uzeti u volumenu od 20 μL .

Eksperiment je ukazao na to da se lampa UVC-a pokazala najbolja za oksidaciju obje tvari, ali se pokazalo na Simsolar lampi da uz dodatak fotokatalizatora dolazi do još uspješnije oksidacije. Sve navedeno je prikazano na slici 14. Po pitanju intermedijera došlo je do njihovog nastanka u velikoj koncentraciji, ali ih je puno lakše ukloniti posebnim metodama primjenjive za njih.



Slika 14. Grafički prikazi uklanjanja cijanida i tiocijanata koristeći različite lampe

4. BIOLOŠKI PROCESI

4.1. Aktivni mulj

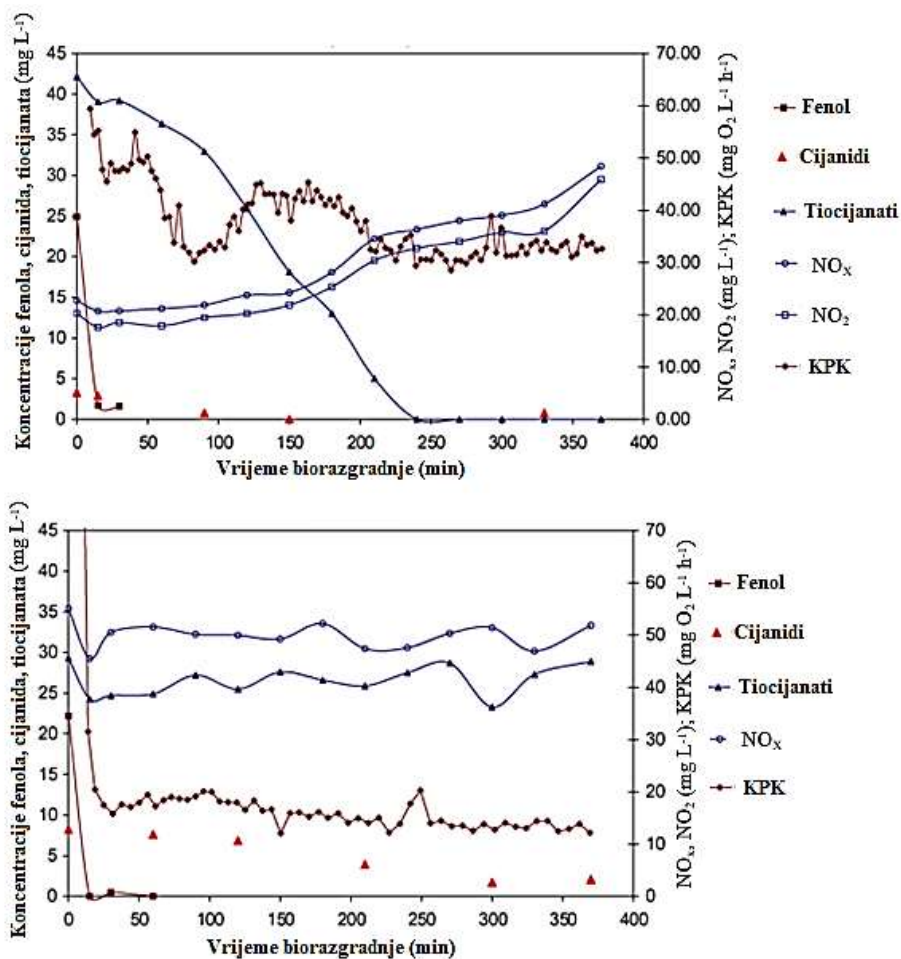
Metoda je bazirana na biološkoj razgradnji tvari pomoću mikroorganizama koji rastu u aerobnim uvjetima. Postupak biorazgradnje se odvijao u dva usporedna kotlasta reaktora veličine od 6 L u periodu od 12 mjeseci kontinuiranog rada. Reaktori nisu bili povezani, ali su imali istu smjesu uzgoja. Uzorci otpadne vode su transportirani iz Port Kembia u Brisban, gdje su ispitane u laboratoriju. Uzorci su stavljeni u hladnjaču pri 4°C, kako bi imali povoljnije uvjete. Mulj pri redovitoj promjeni smjese nije bio izgubljen. Pokušavali su se dobiti što sličniji mogući uvjeti otpadne vode iz navedenog uzorkovanja. Oba reaktora radili su u osam satnim ciklusima; dodavanje pomiješane ne-aerirane smjese (30 min), aerobne reakcije (360 min), ne aerobnog smirujućeg procesa (60 min), promjena smjese (30 min). Pratili su se amonijak, NO₂, NO_x, fenoli, sulfati, tiocijanati i cijanidi. U početku je bio prisutan samo tiocijanat nakon uzgoja organizama, a cijanid je dodan kasnije. [24]

U početku procesa amonijak i NO₂ su praćeni spektrofotometrijom, a NO₃ ionskom kromatografijom. Nakon određenog vremena su praćeni pomoću analize injekcijom protoka (engl. *Flow Injection Analysis*) analize. Fenoli su određeni kolorimetrijom uz dodatak 4-aminoantipirin u prisustvu kalijeva ferocijanida koji tvori antipirin boju. Kloroform se onda koristio kako bi se fenoli ekstrahirali i mjerili spektrofotometrom pri 460 nm. Sulfati su se pratili ionskom kromatografijom. Tiocijanati su se pratili kolorimetrijom pri 495 nm, tako da se pripremao rodanido kompleks crvene boje dodavanjem u izvornu otopinu formaldehid, 25% klorovodična kiselina i 20% željezov klorid te razrijeđeno radi moguće detekcije. Cijanidi su se teže pratili jer su se uglavnom vezali za jake komplekse, zbog toga se prvo dodavala octena kiselina kako bi cijanid prešao u kiselinu. Kako bi hlapila sakupljala bi se pomoću natrijeve lužine i mjerila kolorimetrijom. Pri samom početku procesa nije bilo prisutnih cijanida i tiocijanata, već su se dodali u aktivni mulj kada su uzgojili mikroorganizmi.

U prvom periodu dodavanja došlo je do naglog pada fenola, čak i u većoj koncentraciji te tiocijanati su blago počeli opadati. Primijećeno je da uz prisustvo fenola, tiocijanati padaju istom brzinom. Dakle, fenoli neće imati utjecaj na razgradnju tiocijanata. Kao što je očekivano došlo je do blagog porasta sulfata, koji su nastali djelovanjem mikroorganizama. KPK se u početku pokazao strm, ali nakon uklanjanja fenola se održavala na istoj razini.

U drugom periodu dodavanja KSCN, došlo je do naglog pada tiocijanata i fenola. Slično kao i u prvom periodu. Došlo je do naglog pada otopljenog kisika, gdje su nakon toga KPK pokazatelji postali stabilni i blago padali s vremenom. Sulfati su naglo porasli, što je očekivano razgradnjom tvari. Došlo je do porasta NO_x i NO₂, isto očekivano razgradnjom tvari. Nije bilo prisutnog amonijaka zbog njegove oksidacije, što ujedno objašnjava blagi pad kisika u otopini nakon stabilizacije.

U idućem periodu su se dodali KSCN i KCN, kako bi se vidjela njihova međusobno djelovanje na razgradnju. Pri manjoj koncentraciji tiocijanat se razgradio slično kao i u prošlim periodima te se cijanid isto razgradio. Otopljeni kisik je varirao u cijelom procesu, zbog prisutnih cijanida te su nastali NO_x i NO₂. Pri većoj koncentraciji tiocijanati se uopće nisu razgradili, dok je cijanid imao blagi pad. Dakle, pri većoj koncentraciji cijanid može inhibirati razgradnju tiocijanata. Fenol i otopljeni kisik su naglo pali te se onda KPK stabilizirao nakon oksidacije. NO_x spojevi su se održavali pri određenoj koncentraciji. Sve navedeno je vidljivo na slici 15.



Slika 15. Grafički prikazi koncentracije tvari s vremenom procesa biorazgradnje

Dakle, ovakva metoda može omogućiti razgradnju tih tvari, ali je potrebno pratiti koncentraciju jer cijanidi mogu inhibirati razgradnju tiocijanata, što može izazvati probleme u procesu.

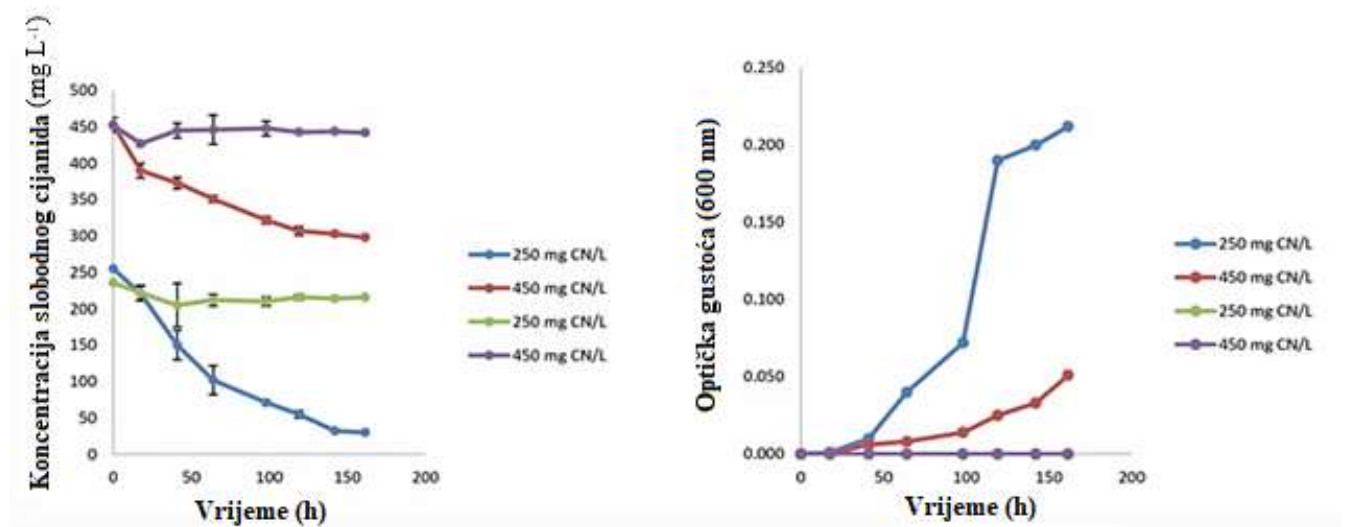
4.2. Mikroorganizam *Pseudomonas aeruginosa*

Metoda je bazirana na biološkom uklanjanju cijanida i tiocijanata pomoću mikroorganizma *Pseudomonas aeruginosa* iz porodice Pseudomonadaceae. Ovakva vrsta ima mogućnost biološkog uklanjanja cijanida i tiocijanata te kompleksa metalnih cijanida, kako se hrani njima. Vrsta je uzorkovana na području Nigerije, onečišćena cijano grupama. Uzorak je razrijeđen više puta sa sterilno čistom otopinom soli i stavljena na nutrijent agara, koji sadrži cijanide 100 mg L⁻¹, pri 30°C na 48 h. Otopina soli koje su sadržane u otopini razrjeđenja nazvanom minimalni medij (dalje u tekstu MM): K₂HPO₄ (4.3 g L⁻¹), KH₂PO₄ (3.4 g L⁻¹), MgCl₂ X 6H₂O (0.6 g L⁻¹) i otpad sirutke (0.4 g L⁻¹). pH vrijednost se održavala u lužnatom području za cijanid oko 10, dok je za tiocijanat na 8,5. Razlog niže pH vrijednosti za tiocijanat je zato što organizam ne može tiocijanat razgraditi u višoj pH vrijednosti.

Organizam je nanesen u MM pomoću cjevica koji sadrži slobodni cijanid KCN oblika koncentracije 250 i 450 mg L⁻¹ te tiocijanat koncentracije 250 mg L⁻¹ u volumenima od 200 mL u odvojenim bioreaktorima. Bioreaktor je zatim inkubiran u orbitalnoj tresilici od 180 o min⁻¹ i 30°C. Cijanidi i tiocijanati su bili u posebnim posudama reaktora na način da je cijanid bio u zabrtvljenim tikvicama kako ne bi hlapio, a tiocijanat u običnim erlenmeyerovim tikvicama. Uzimali su se alikvoti od 2 mL radi određivanja koncentracije cijanida, tiocijanata, amonijaka,

nitrata i sulfata. Slobodni cijanid, amonijak i nitrati su ispitani pomoću spektrofotometra Merck Spectroquant Nova 60, sulfati pomoću turbidimetrije nakon taloženja sa barijem te tiocijanati metodom željeza. Praćena je pH vrijednost pH metrom te rast organizma pomoću UV/VIS spektrofotometra pri valnoj duljini od 600 nm.

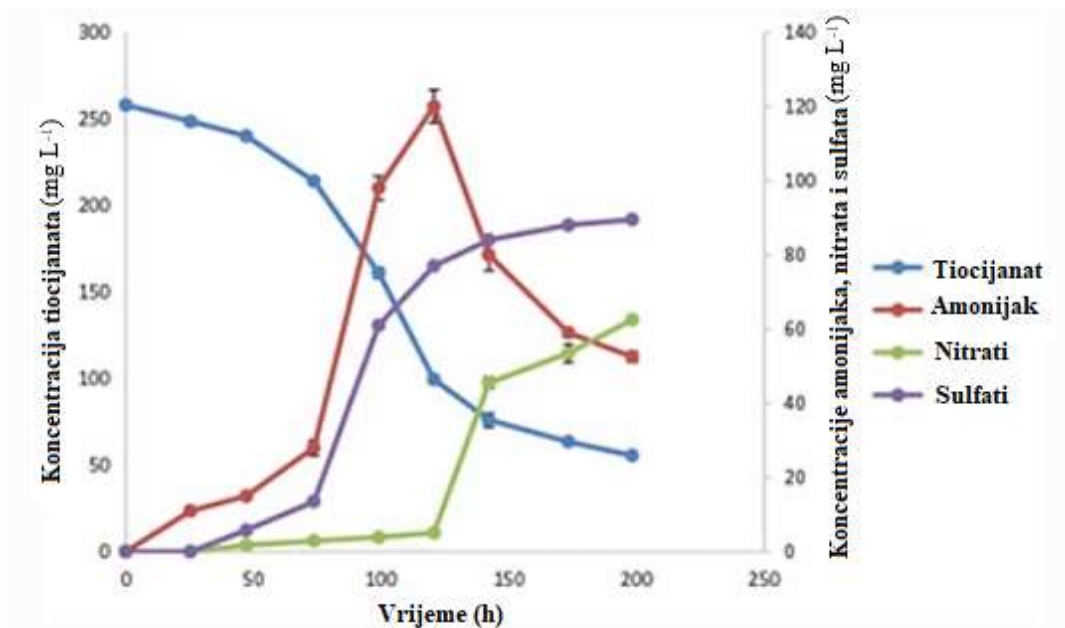
Rezultati pokazuju da dolazi do uklanjanja slobodnog cijanida i naglog porasta broja organizama u vremenu od 160 h. Kod veće koncentracije došlo je do manjeg pada u koncentraciji cijanida te smanjeni broj organizma. Pokazao se problem, da ako se ukloni sirutka, onda neće doći do uklanjanja cijanida jer organizam zahtjeva prisutnost izvora ugljika. Vidljivo je na slici 16. Zelene i ljubičaste linije predstavljaju koncentracije tvari bez prisutne sirutke radi usporedbe.



Slika 16. koncentracija cijanida i optička gustoća proporcionalna broju organizama

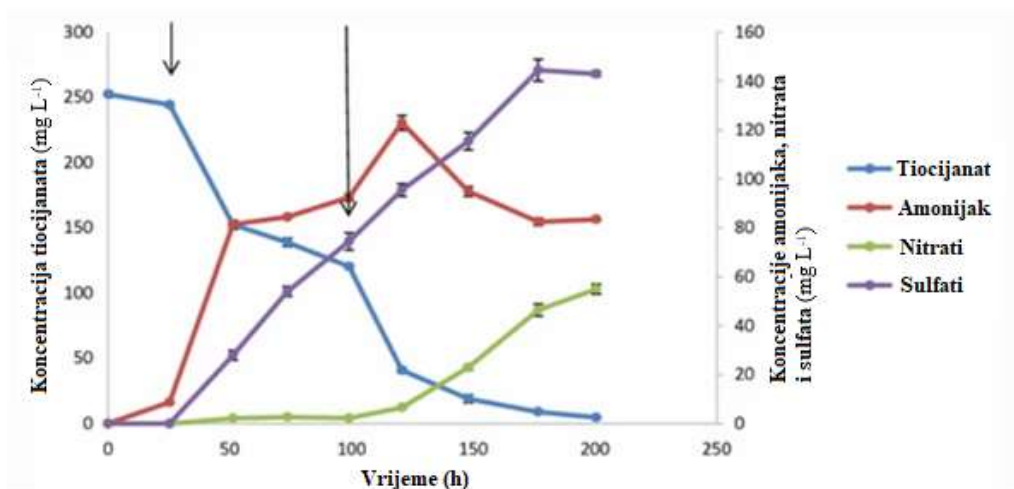
Koncentracija amonijaka je naglo porasla, a nakon postizanja maksimuma počela je opadati. Do pada je došlo zbog djelovanja organizma procesom nitrifikacije. Nitrati se nisu smanjili zbog nemogućnosti organizma na denitrifikaciju.

Ispitivanje tiocijanata, isto je pokazalo nagli pad u koncentraciji tvari te porast amonijaka, koji se nakon nekog vremena razgradio u nitrate. Razlika je u tome što je došlo do naglog stvaranja sulfata, koji se poslije mogu istaložiti i ukloniti. Tiocijanat se nije u potpunosti uklonio, kao što je vidljivo na slici 17.



Slika 17. Grafički prikaz razgradnje tiocijanata u intermedijere djelovanjem organizma

Pokazalo se ujedno da prisustvom slobodnog cijanida može doći do katalize tiocijanata za dodatnu razgradnju pri maksimalnoj količini slobodnog cijanida te brže i potpuno uklanjanje tiocijanata. Vidljivo je na slici 18. Streljice prikazuju maksimalne količine slobodnog cijanida.



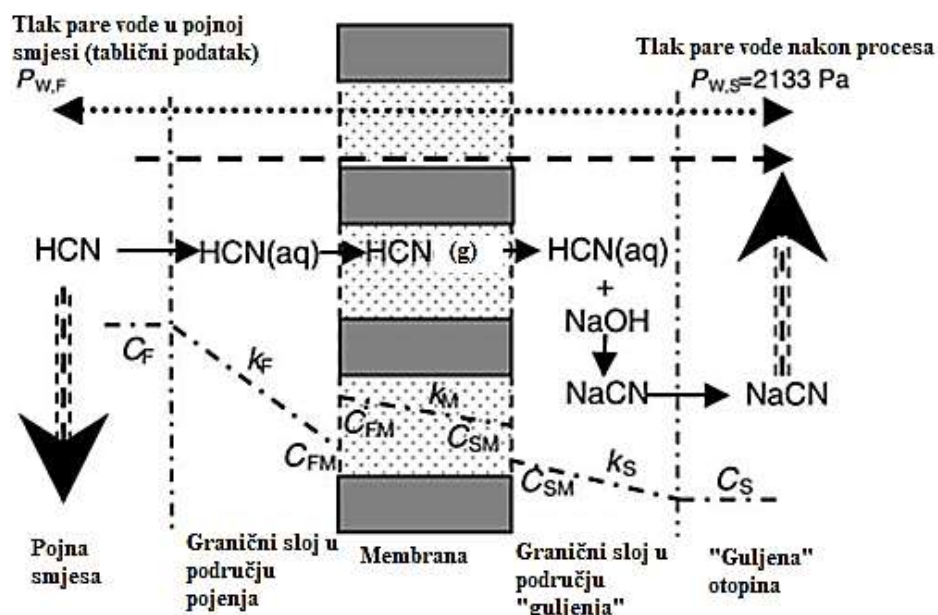
Slika 18. Razgradnja tiocijanata djelovanjem organizma uz maksimalne količine slobodnog cijanida

Ovakva metoda se pokazala dobra, međutim, postoji problem da organizam ne može provesti postupak denitrifikacije nitrata, već bi se morala koristiti druga vrsta ove porodice ili pak dodatni postupak. Drugi problem, općenito teško je raditi scale-up modele ovakvog procesa, pogotovo jer ne bi postojali dovoljno dobri uvjeti za život organizma. [25]

5. FIZIKALNO-KEMIJSKI PROCESI

5.1. Plinske membrane

Metoda se zasniva na osmotskoj destilaciji preko posebno dizajniranih membrana ispunjene zrakom i razlici parcijalnih tlakova koji će se javljati prilikom hlapljenja otopina tvari u procesu separacije. Hlapljenjem otopina javljat će se parcijalni tlak vodene pare koji će bit glavni pokretač cijanovodika iz otopine za prolaz kroz membranu. Cijanovodik zajedno sa vodenom parom se kreće prema membrani i dolazi do pada u koncentraciji zbog međufazne difuzije. Dio cijanida koji se nije uklonio ide kroz membranu, gdje se adsorbira na membrani. Ostaje manji dio cijanida koji se onda uz natrijevu lužinu ukloni metodom „guljenja“ (engl. *Stripping*). Navedeni teorijski proces je prikazan na slici 19.



Slika 19. Ilustracija osmotske destilacije cijanovodika

Otpadne vode koje su ispitivane su akrilonitril i benzonitril (koje sadrže druge hlapljive tvari) te kafein i prazikvantel sa prikazanim kemijskim svojstvima i koncentracijom cijanovodika u otopina, u tablici 6. Ispitivanje je provedeno u pilotu kotlastog reaktora od 1000 L te 10 membrana ukupne površine od 180 m².

Tablica 6. Vrsta, koncentracije cijanida i fizikalna svojstva otpadne vode

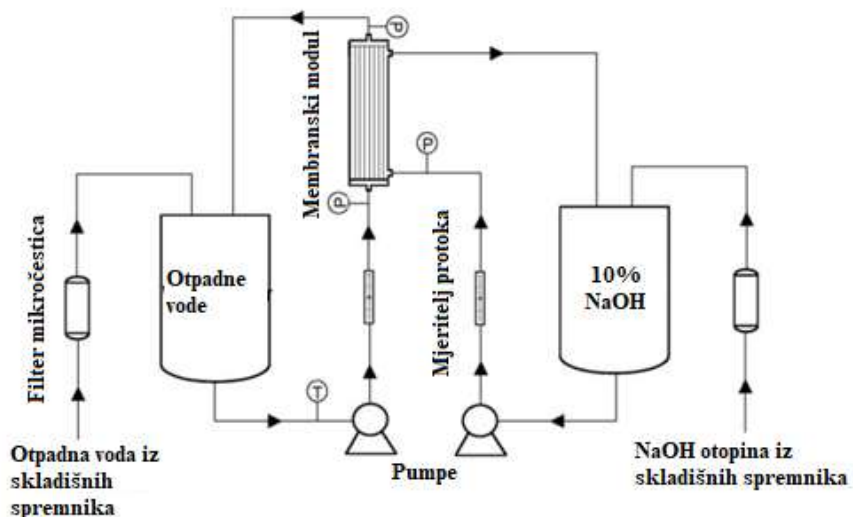
| Otpadna voda | [CN ⁻] (mg L ⁻¹) | [CN ⁻] (mol L ⁻¹) | Boja | pH | Druge hlapljive tvari |
|--------------|---|--|--------------|--------|--|
| Akilonitril | 500-1500 | 0,019-0,058 | Smeđa | 6-7 | CH ₂ =CHCN |
| Benzonitril | 3000-4000 | 0,115-0,154 | Svjetlo žuta | 9,5-10 | C ₆ H ₅ CN, NH ₃ , C ₆ H ₆ |
| Kafein | 500-2000 | 0,019-0,077 | Bezbojan | 2-3 | Nema |
| Prazikvantel | 2000-3500 | 0,077-0,135 | Crvena | 9,5-10 | Nema |

Membrana je najbitniji dio pilota, iz toga razloga bitno je poznavati njena fizikalna svojstva kao što je prikazano u tablici 7. Podijeljena je u dvije grupe, zato što je membrana saržnog tipa i potrebno ju je povremeno čistiti. Dok jedna grupa stoji da se čisti, druga će raditi. Time je dobiven kontinuiran rad pilota. Membrana je izrađena od hidrofobno mikroporoznog materijala polipropena ili politetrafluoroetilena.

Tablica 7. Fizikalna svojstva membrane

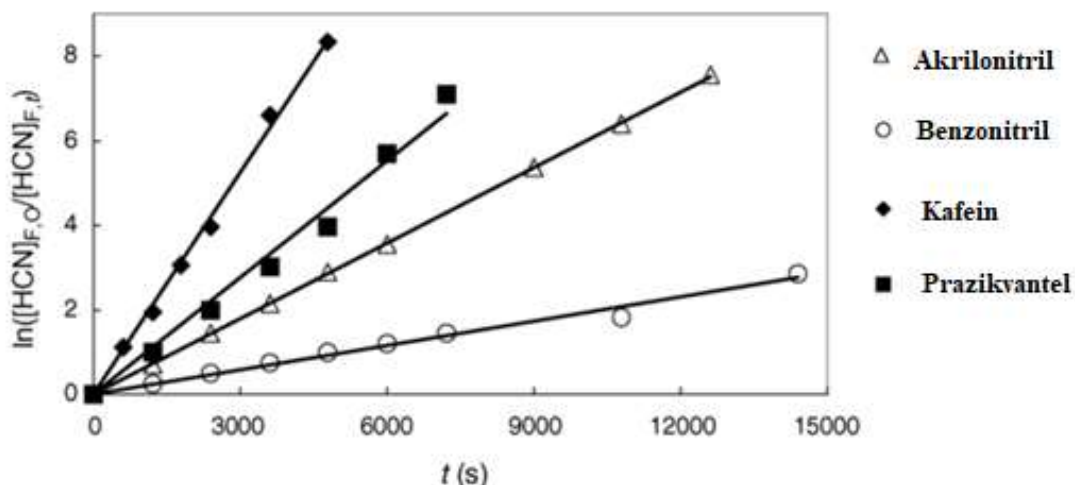
| | |
|---|----------|
| Vanjski promjer (μm) | 450 |
| Debljina zida (μm) | 50-70 |
| Veličina pora (μm) | 0,05-0,2 |
| Poroznost (%) | 30-40 |
| Prodor plina (cm ³ cm ⁻² s ⁻¹ mmHg ⁻¹) | 7,2 |
| Tlak prodora (MPa) | 0,25 |

Postupak se provodio na način da se cijelo vrijeme pumpaju otpadne vode iz spremnika od 1000 L te 10% NaOH iz spremnika od 500 L, protokom od 15 m³ h⁻¹ u reaktor sa membranom. Održavan je laminarni toka Reynoldsovog broja od 100. Tijekom procesa, određuje se koncentracija cijanida u oba područja. Ispituje se tako da se uzima uzorak otopina od 30-50 mL i cijanid titrira nitratom ako je koncentraciju veća od 10 mg L⁻¹, a ako je manja, kolorimetrijskom analizom. Pilot je prikazan na slici 20.



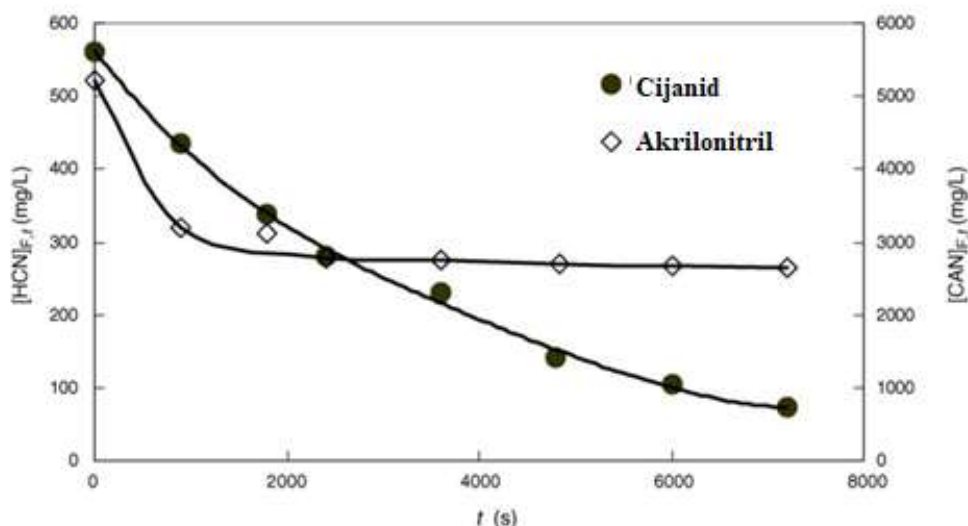
Slika 20. Shematski prikaz scale-up pilota

U laboratoriju su dodatno ispitivani maseni protoci otpadnih voda na membrani sličnih svojstva, ali manjih dimenzija. Rezultati su prikazani na slici 21.



Slika 21. Graf masenih protoka otpadnih voda

Vidljivo je odmah da u kafeinu i prazikvantelu je prolaz prebrz, time neće se dobiti dobra adsorpcija cijanida na membrani s takvim otpadnim vodama. Dalje je još ispitivano na „stripping“ metodu akrilonitril koji je sadržavao cijanid. Rezultat je prikazan na slici 22.



Slika 22. Graf metode „guljenja“ promjenom koncentracije cijanida i akrilonitrila

Vidljivo je da je došlo do naglog smanjenja cijanida prolaskom kroz membranu te reakcijom sa NaOH koji ju je dodatno uklonio. Akrilonitril je pao u koncentraciji, ali ne znatno. Razlog je u tome što akrilonitril ne reagira sa lužinom, ali se adsorbira na membranu jer se njegov tlak pare izjednači s vodom i ostaje na membrani.

Ovakvim ispitivanjem je moguće odrediti empirijske izraze za opis fluksa vode i otpadnih voda, koje će određivati efikasnost procesa i separacije cijanida. Glavni razlog za ovakvu metodu, osim pročišćavanja otpadnih voda, moguće je odvojiti cijanid za ponovnu upotrebu, sprječavanje toksičnih nusproizvoda, smanjenje gubitka energije i kemikalija te je opremu jednostavno kontrolirati. [26]

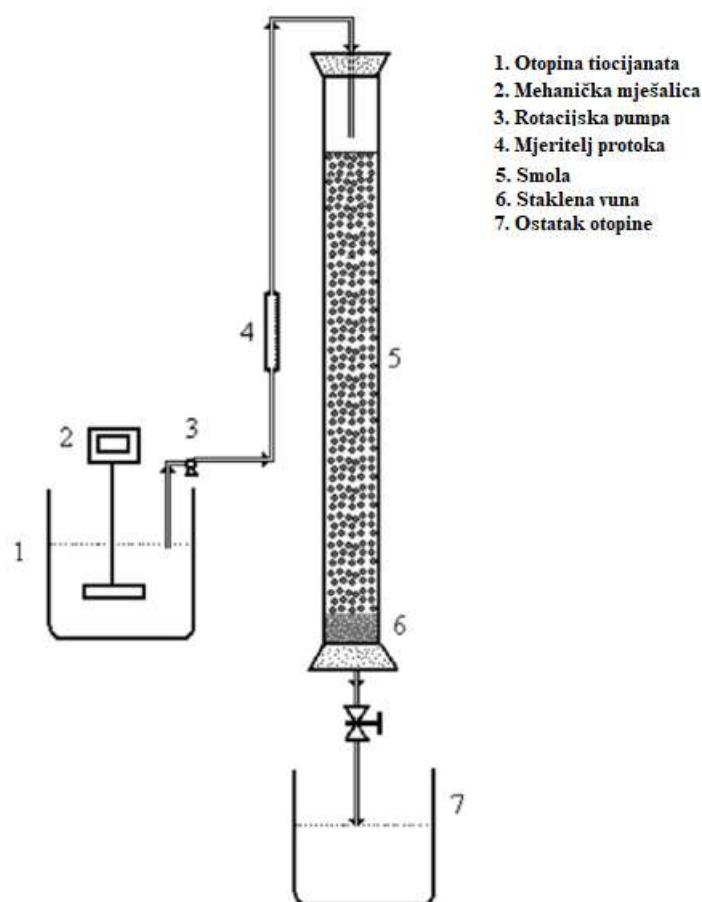
5.2. Ionska izmjena

Ionska izmjena je metoda bazirana na uklanjanju toksičnih tvari iz otpadnih voda izmjenom iona sličnog afiniteta i naboja. U ovom slučaju radi se o zamjeni kloridnog i tiocijanatnog iona, u smoli koja ima mogućnost zamjene, točnije Purolite A-250. Proces se odvija unutar posebne kolone za separaciju te prilikom prolaska otopine tvari dolazi do ionske izmjene, dokle god kapacitet smole nije istrošen. Smola je jako bazična te je izgrađena polistirenskom strukturom sa tercijarnim aminima. Kako bi bila osigurana čistoća smole od organskih tvari, isprana je čistom otopinom metanola te destiliranom vodom. Smola je zatim sušena 6 h i ispitana na veličine pora koje se protežu u rasponu 355-900 μm .

Od kemikalija korištene su NaSCN kao izvor tvari te sumporna kiselina i natrijeva lužina radi održavanja pH. Parametri koji su ispitani na utjecaj procesa adsorpcije su: početna koncentracija NaSCN ($25\text{-}200\text{ mg L}^{-1}$), pH (6-12), količina adsorbensa ($0,25\text{-}3\text{ g L}^{-1}$), veličina čestica (300-900 μm) i temperatura (293-323 K). Tablica 8. prikazuje referentne uvjete procesa. Kinetika adsorpcije se ispitivala tako što se uzimalo 50 mL NaSCN zadane koncentracije i pomiješano sa određenom količinom adsorbensa te miješano 60 min pri 300 o/min i temperaturi od 293 K. Ostatak tvari je filtrirano. Izmjerena je nova koncentracija nakon adsorpcije pomoću UV-VIS spektrofotometra pri 460 nm u rodanido obliku. Radi moguće pojave pogreške adsorpcije tvari na stjenkama spremnika, proveden je postupak i bez adsorbensa. Na kraju je ispitana kinetika adsorpcije na različiti protok tvari ($5\text{-}20\text{ mL min}^{-1}$) i različitim visinama prolaza (2,5-10 cm) kroz kolonu pri referentnim uvjetima. Aparatura za ispitivanje u koloni je prikazana na slici 23.

Tablica 8. Tablični prikaz referentnih uvjeta adsorpcije

| Parametar | Veličina |
|--|----------|
| Početne koncentracije tvari (mg L^{-1}) | 50 |
| pH | 8 |
| Temperatura (K) | 293 |
| Vrijeme kontakta (min) | 60 |
| Količina adsorbensa (g L^{-1}) | 2,00 |
| Veličina čestica (μm) | 355-500 |
| Broj okretaja (okr min^{-1}) | 300 |



Slika 23. Shematski prikaz aparature za ispitivanje kinetike adsorpcije u koloni

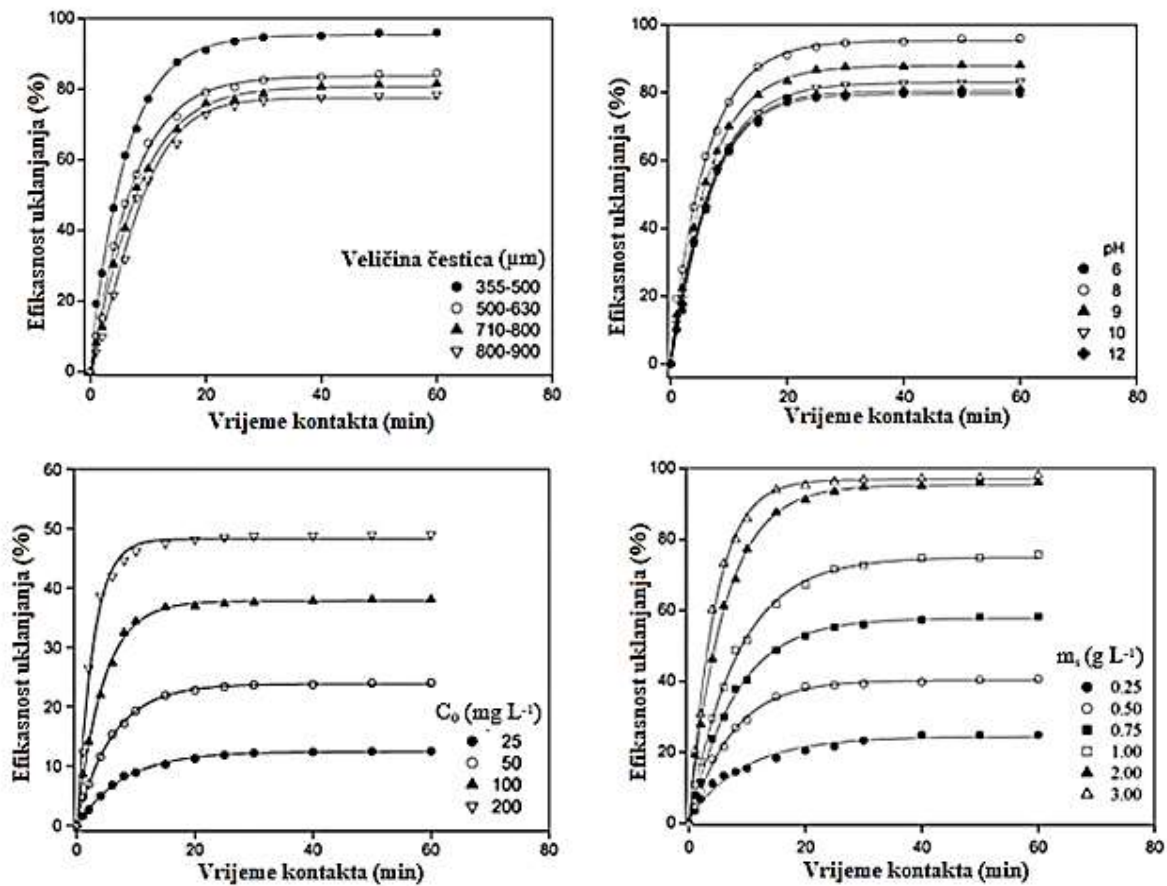
Kako bi se regenerirala smola, kolona je ispirana destiliranom vodom radi uklanjanja ostatka tiocijanata iz kolone koji nije adsorbirao. Kolona je ispirana sa razrijeđenom natrijevom lužinom da se ukloni tiocijanat iz smole i na kraju još dodatno ispere kolona destiliranom vodom. Postotak regeneracije se kretao unutar 78-83%.

Povećanjem veličine čestica došlo je do znatnog pada u uklanjanju tvari, što upućuje na to da čestice postaju prekrupne kako bi se adsorbirale u pore adsorbensa.

Povećanjem pH vrijednosti sa 6 na 8 došlo je do naglog povećanja separacije tvari, ali već povećanjem vrijednosti do 9 dolazi do slabijeg pada te daljnjim povećanjem do naglog pada u separaciji. Dakle, u procesu je potrebno održavati pH vrijednost oko 8, kako bi separacija bila što uspješnija.

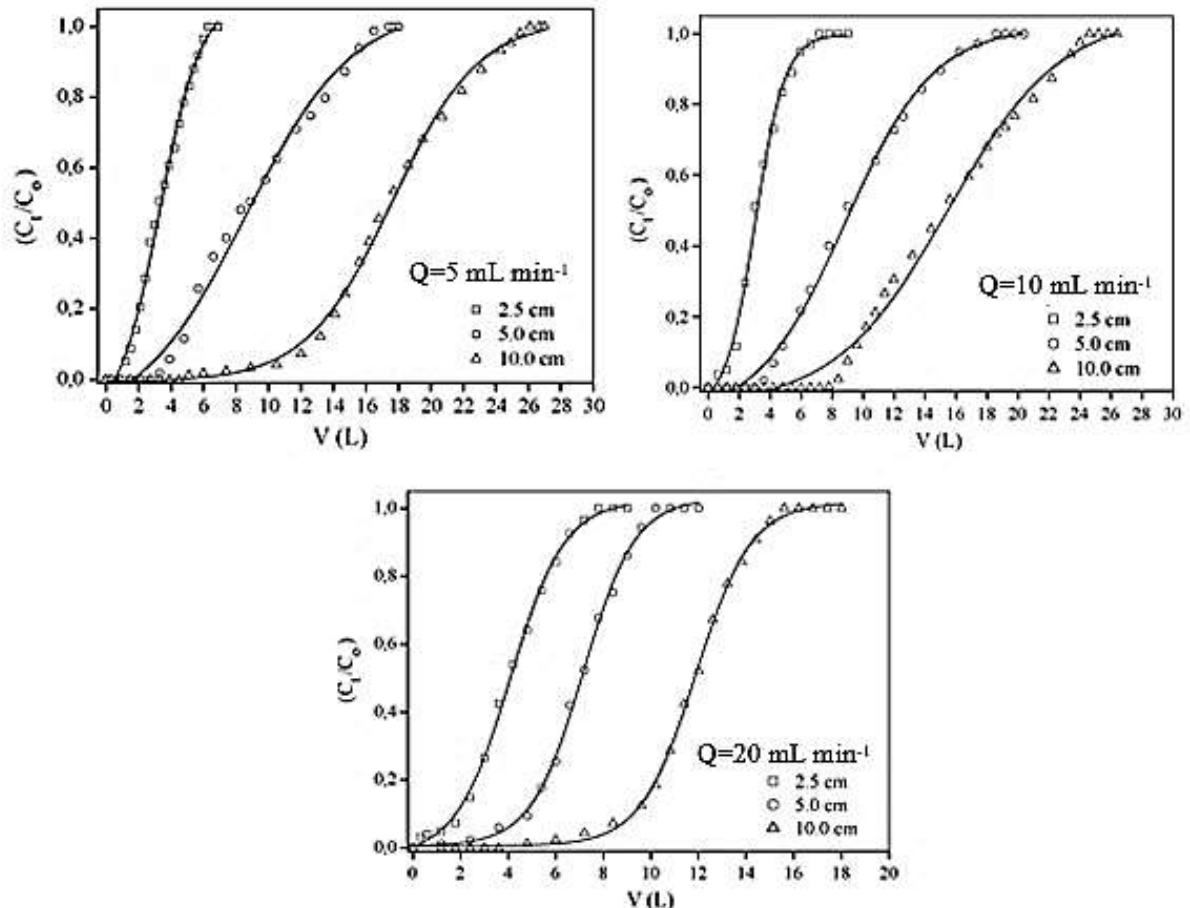
Rezultati su pokazali da povećanjem početne koncentracije NaSCN, označeno sa C_0 , naglo je porasla količina adsorbirane tvari unutar smole. Što je očekivano jer je tada veći difuzijski koeficijent koji omogućuje da se tvar lakše adsorbira u pore adsorbensa.

Povećanjem količine adsorbensa došlo je do naglog povećanja u količini adsorbirane tvari. Označeno je sa m_s . Očekivano jer se povećava specifična površina adsorpcije i time se više tvari može adsorbirati. Povećanjem do $2,00 \text{ g L}^{-1}$ adsorbensa naglo raste, ali povećanjem na 3 g L^{-1} nema znatan utjecaj na separaciju. Svi navedeni parametri su prikazani na slici 24.



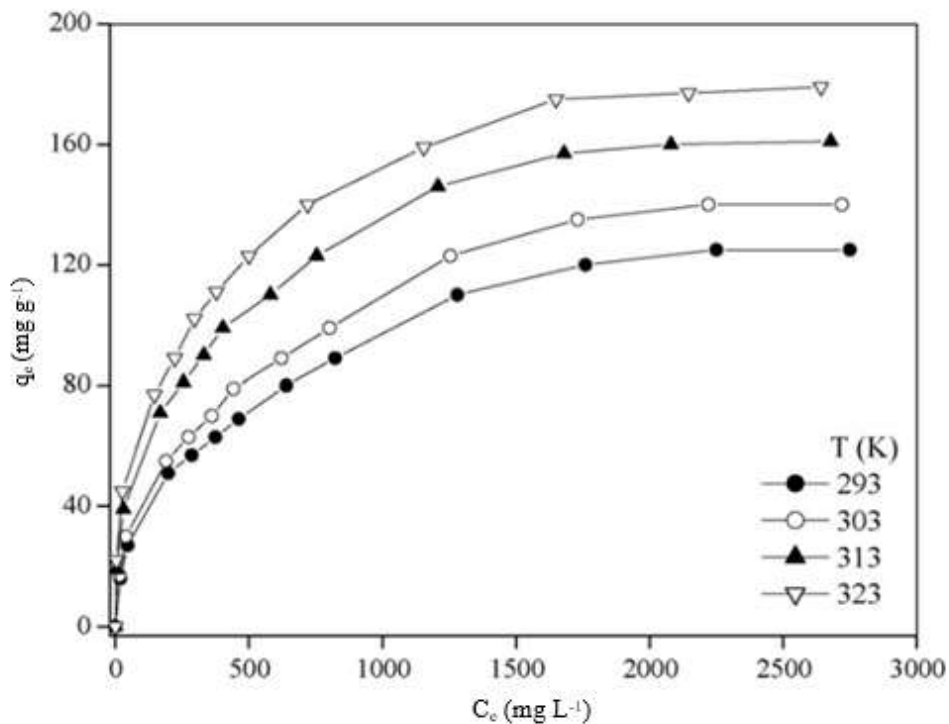
Slika 24. Grafički prikazi rezultata ispitanih parametra pri referentnim uvjetima

Ispitivanje kinetike adsorpcije tvari unutar kolone je pokazala da povećanjem pri svim protocima dolazi do znatnog povećanja količine otopine. Povećanjem protoka sa 5 na 10 mL min⁻¹ nije došlo do znatne promjene u količine otopine koje se može separirati, ali pak već pri 20 mL min⁻¹ se skoro prepolovila ta ista količina otopine. Dakle, povećanjem kolonske visine ima znatan utjecaj na količine separirane otopine jer je vremenski dovoljno dug kontakt tvari sa adsorbensom, ali prevelikim povećanjem protoka dolazi do smanjenja separacije jer onda tvar nije dovoljno dugo u kontaktu sa adsorbensom. Sve navedeno je prikazano na slici 25.



Slika 25. Grafički prikazi rezultata ispitivanja separacije na različite protoke i visinu kolone

Na kraju je još ispitana kinetika adsorpcije na promjenu temperature. Rezultati su pokazali da povećanjem temperature raste količina adsorbirane tvari. To je neočekivano jer je poznato da su adsorpcije egzotermnog karaktera, to jest, opadaju sa povećanjem temperature. Ako se pretpostavi da je difuzijski prijenos glavni nositelj kinetike, ima smisla da je proces endotermnog karaktera. Razlog tome je da zagrijavanjem adsorbensa dolazi do velikog proširenja pora unutar njega, što omogućuje povećanje difuzijskog koeficijenta u smislu prodiranja tiocijanata unutar adsorbensa. Proces je proveden pri referentnim uvjetima, jedina razlika je što se odvijao 24 h. Rezultati su prikazani na slici 26.



Slika 26. Grafički prikaz rezultata promjene temperature na kinetiku adsorpcije

Ova metoda je ispitana u laboratoriju pri manjoj skali, ali bilo bi moguće napraviti scale-up model ovog postupka te kombinirati u industriji za separaciju tiocijanata iz otpadnih voda. [27]

Cijanid je također ispitan na potpuno isti postupak, sa istim kemikalijama (osim izvora cijanida NaCN) i aparaturom. Pokazalo se da je pokus dao skoro iste rezultate kao za tiocijanat, ali je razlika u tome što cijanid preferira lužnato područje, točnije najbolje uklanjanje je pri pH vrijednosti 13. [28]

6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada je bio istražiti i opisati neke od metoda koje se koriste u svrhu uklanjanja cijanida i tiocijanata u otpadnim vodama. Zbog većeg udjela takvih metoda, bile su podijeljene u tri glavne skupine; kemijske, biološke i fizikalno-kemijske procese.

Kemijski procesi su velikim dijelom bili bazirani na elektrokemijskoj oksidaciji tih tvari. Elektronska adsorpcija je pokazala dobre rezultate za obje tvari, ali preduvjet je bio da se u njoj mora nalaziti željezo, inače bi proces bio jako inhibiran ili se uopće ne bi provodio za cijanide i tiocijanate. Fenton metoda je pokazala odlične rezultate uklanjanja obje tvari uz optimalne uvjete, ali kod tiocijanata se pokazalo da zahtijevaju prisustvo katalitičkog djelovanja mikrovalnog zračenja, što pridonosi većim troškovima. Elektrokemijska oksidacija tvari je pokazala dobre rezultate pri optimalnim uvjetima, ali kod cijanida je velika ovisnost o mediju u kojem se nalazi. Medij će utjecati na vrstu elektrode koja će se koristiti u procesu, iako u kloridu pokazuje bolje rezultate. Anodna oksidacija sa PbO_2 elektrodom je pokazala dobre rezultate u optimalnim uvjetima rada te se mogu u isto vrijeme istim procesom uklanjati obje tvari bez većih problema. Fotokemijska oksidacija je pokazala da će svaka lampa imati drugačiji utjecaj na proces uklanjanja kod cijanida, dok se kod tiocijanata pokazalo da nema znatnog utjecaja u uklanjanju. Sve navedene metode, uz uvjet prethodnog ispitivanja, bi mogle dati jako dobre rezultate kada bi se izradila scale-up verzija ovih metoda.

Biološki procesi aktivnim muljem i specifičnim organizmom *Pseudomonas aeruginosa* su pokazali slične rezultate. Kod aktivnog mulja je vidljivo da dolazi do uklanjanja cijanida i tiocijanata, ali problem se javlja kada su zajedno u smjesi te ako je cijanid visoke koncentracije može uzrokovati inhibiciju oksidacije tiocijanata. Potrebno je uzeti u obzir i količini nitrifikacije koja se događa u procesima. Pomoću organizma pokazalo se da dolazi do velikog uklanjanja cijanida i tiocijanata, ali je potrebno uzeti u obzir da cijanid u ovom slučaju čak može katalizirati proces oksidacije tiocijanata. Problem ovakvih procesa je dizajn scale-up verzije jer je teško proizvesti idealne uvjete za rast organizama. Aktivni mulj već ima scale-up, pritom ga je logično češće i lakše koristiti.

Fizikalno-kemijski procesi plinskom membranom i ionskom izmjenom su pokazali dobre rezultate. Problem plinske membrane što je dizajnirana samo za uklanjanje cijanida. Iako već ima scale-up verziju i pilot, nije primjenjiva na tiocijanate jer nisu poznata ispitivanja na njima. Uz to, mora se redovito čistiti membrana, zbog začepjenja uslijed prolaska tvari. Ionska izmjena je pokazala da za obje tvari daje odlične rezultate. Praktična je i jednostavna te bi se mogla izraditi scale-up verzija ove metode. Prednost joj je što bi zauzimala manji prostor i vjerojatno imala manje investicijske troškove, zbog regeneracije smole.

7. LITERATURA

- [1] D. A. Dzombak, R. S. Ghosh, G. M. Wong-Chong, Cyanide in Water and Soil, Chemistry, Risk and Management, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006, str. 2., 16., 25-38.
- [2] URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Thiocyanate> (pristup 27.12.2022.)
- [3] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, II. Dio, Kemijski elementi, njihove elementarne tvari i spojevi, IX. Izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 775.
- [4] URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/62481> (Pristup 27.12.2022.)
- [5] M. v. Sperling, Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal Vol. 1, IWA Publ., London, 2007., str. 1-10.
- [6] Q. Yi, Point Sources of Pollution: Local Effects and it's Control Vol. 2., Eolss Publ. Oxford, 2009., str. 191.
- [7] URL: <https://molview.org/> (pristup 29.12.2022.)
- [8] S. R. Wild, T. Rudd, A. Neller, Fate and effects of cyanide during wastewater treatment processes, *Sci. Total Environ* 156 (1994) 93-107
- [9] C. J. Watson, D. L. Overbeek, G. Allegri-Machado, M. D. Kellogg, A. Patterson, J. B. McAlvin, M. M. Burns, Thyocyanate toxicity: a teaching case, *Clin. Toxicol.* 60 (2022.) 876-881
- [10] T. F. Cummings, The treatment of cyanide poisoning, *Occup. Med.* 54 (2004) 82-85
- [11] M. M. Boltz, D. Dimitriadis. T. Polglase, W. Phillips, R. Jenny, Processes for the regeneration of cyanide from thiocyanate 18 (2001) 126-132
- [12] J. Ma, P. K. Dasgupta, Recent development sin cyanide detection: A review, *Anal. Chim. Acta* 673 (2010) 117-125
- [13] A. Prkić, Vježbe iz Analitičke kemije (interna recenzirana skripta), Split, 2014., str. 24-25, 56-57.
- [14] E. O. Otu, J. J. Byerley, C. W. Robinson, Ion Chromatography of Cyanide and Metal cynide Complexes: A Review, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 63 (1996) 81-90
- [15] X. Bo-Xing, X. Tong-Ming, F. Yu-Zhi, Indirect Determination of Cyanide Ion in Water by Atomic Absorption Spectrophotometry, *Anal. Chem.* 32 (1983) 373-377
- [16] J. M. Kruse, M. G. Mellon, Colorimetric Determination of Cyanide and Thiocyanate, *Anal. Chem.* 25 (1953) 446-450
- [17] Y. Song, S. Lei, J. Zhou, Y. Tian, Removal of Heavy Metals and Cyanide from Gold Mine Waste-Water by Adsorption and Electric Adsorption, *J. Chem. Technol. Biotechol* 91 (2015) 2539-2544
- [18] B. Xi, Q. Shi, Removement of Thyocyanate from Industrial Wastewater by Microwave-Fenton Oxidation Method, *J. Environ. Sci.* 25 (2013) 5201-5204
- [19] S. Golbaz, A. J. Jafari, R. R. Kalantari, The study of Fenton oxidation process efficiency in the simultaneous removal of phenol, cyanide, and chromium (VI) from synthetic wastewater, *Desalin. Water. Treat.* 51 (2013), 5761-5767

- [20] A. Turan, R. Keyikoglu, M. Kobya, A. Khataee, Degradation of Thiocyanate by Electrochemical Oxidation Process in Coke Oven Wastewater: Role of Operative parameters and Mechanistic Study, *Chemosphere* 255 (2020)
- [21] P. Canizares, M. Diaz, J. A. Dominguez, J. Lobato, M. A. Rodriguez, Electrochemical Treatment of Diluted Cyanide Aqueous Wastes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 565-573
- [22] I. M. Sasidharan Pillai, A. K. Gupta, Anodic Oxidation of Coke Oven Wastewater: Multiparameter Optimization for Simultaneous Removal of Cyanide, KPC and Phenol, *J. Environ. Manage.* 176 (2016) 45-63
- [23] J. J. V. Mediavilla, B. F. Perez, M. C. Fernandez de Cordoba, J. A. Espina, C. O. Ania, Photochemical Degradation of Cyanides and Thiocyanates from an Industrial Wastewater, *Molecul. 24* (2019) 1373
- [24] C. Staib, P. Lant, Thiocyanate Degradation During Activated Sludge Treatment of Coke-Ovens Wastewater, *Biochem. Eng. J.* 34 (2007) 122-130
- [25] L. Mekuto, S. K. O. Ntwampe, M. Kena, M. T. Goleta, O. S. Amodu, Free Cyanide and Thiocyanate Biodegradation by *Pseudomonas aeruginosa* STK 03 Capable of Heterotrophic Nitrification Under Alkaline Conditions, *3. Biotech.* 6 (2016)
- [26] B. Han, Z. Shen, S. R. Wickramasinghe, Cyanide removal from Industrial Wastewaters using Gas Membranes, *J. Membr. Sci.* 257 (2005) 171-181
- [27] N. Dizge, E. Demirbas, M. Kobya, Removal of thiocyanate from aqueous solutions by ion exchange, *J. Hazard. Mat.* 166 (2009) 1367-1376
- [28] H. Simsek, M. Kobya, E. Khan, A. N. Bezbaruah, Removal of aqueous cyanide with strongly basic ion-exchange resin, *Environ. Technol.* 36 (2015) 1612-1622