

BORISLAV N. MALINOVIĆ¹, MIOMIR G. PAVLOVIĆ²,
NEBOJŠA GORGI¹

Originalni naučni rad
UDC:628.161.2:547.339

Uticaj hloridnih jona na elektrohemiju oksidaciju cijanida u otpadnim vodama

U radu je prikazan uticaj hloridnih jona na elektrohemiju oksidaciju cijanida iz otpadnih voda. Hloridni joni su dodavani u obliku NaCl ($c=0,017$ mol/L), a elektrohemijska oksidacija je vršena u laboratorijskom elektrohemijskom reaktoru sa elektrodama od čelika i nerđajućeg čelika ($j=10$ mA/cm², $t=90$ min.). Pri navedenim uslovima efikasnost uklanjanja cijanida na čeličnim elektrodama je bila $E_{\eta}=91,5\%$, a sa elektrodama od nerđajućeg čelika $E_{\eta}=99,5\%$.

Ključne riječi: elektrolitička degradacija, otpadne vode, cijanidi, pomoćni elektrolit.

UVOD

Cijanidi su zajedničko ime pod kojim se podrazumijevaju neorganska jedinjenja, tj. cijanidne soli koje sadrže cijanid anjon $[C\equiv N]^-$ i organska jedinjenja (organski cijanidi) koja imaju funkcionalnu grupu $-C\equiv N$. Cijanidi rastvorljivi u vodi se djelom hidrolizuju na vlažnom vazduhu i prelaze u cijanovodoničnu kiselinu koja je jedna od najotrovnijih supstanci [1,2]. Cijanid je veoma reaktivno otrovno jedinjenje, koje u vlažnim i kiselim uslovima gradi smrtonosni cijanovodonični gas (HCN). Letalna doza cijanovodonika (gasa) jeste $3,7-11,1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ vazduha. Letalna doza HCN u čvrstom ili tečnom stanju je 40 mg. Cijanidi, soli cijanovodonične kiseline i sva jedinjenja koja sadrže CN^- jon su daleko manje toksična. Letalna doza KCN je 150–200 mg [2]. Cijanidi se jedine sa hemoglobinom stvarajući kompleks, usljed čega dolazi do paralize centralnog nervnog sistema i gušenja. Zbog široke upotrebe cijanida u elektrici, metalnoj i rudarskoj industriji, metode razaranja cijanida su od velikog značaja. Ukupna količina cijanidnih otpadnih voda koja se ispusti u toku godine je procjenjena na više od 14 miliona kg/godinu [3]. Pošto je cijanid veoma reaktivan, on lako vezuje metale kao jak ligand i formira komplekse različite stabilnosti i toksičnosti [4]. Zbog široke upotrebe cijanida metode njihovog razaranja 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. Najčešće korišćen tretman je alkalna hlorinacija, a u zadnje vrijeme to su degradacija uz vodonik peroksid, ozon, SO_2 /vazduh (INCO proces), fotokatalitička oksidacija, cijanidna biodegradacija, elektrodijaliza, reverzna osmoza i elektrolitički tretman [5-11]. 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 [11].

Elektrohemijski postupak obrade otpadnih voda je tehnika u kojoj otpadne vode tretiramo primjenom električne energije kroz elektrode u elektrohemijskom reaktoru. Elektrohemijska oksidacija cijanida pomoću elektrohemijskog tretmana predstavlja alternativu tradicionalnoj hemijskoj oksidaciji. Za uklanjanje slobodnih cijanida uspješno je korišćeno više različitih elektrodnih materijala (Pt, Ti/Pt, PbO₂, nerđajući čelik) [5,10,12]. Svi oni manifestuju sklonost ka elektrohemijskoj oksidaciji cijanida. Elektrohemijski tretman je zapravo kombinacija mnogih procesa kao što su: elektrodepozicija, anodna oksidacija, elektrokoagulacija i elektroflotacija. Anodnom oksidacijom dolazi do stvaranja jona iz elektroda procesom oksidacije. Elektrokoagulacija je proces u kome dolazi do neutralizacije naelektrisanja elektrohemijskim 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 elektrohemijskom reaktoru. Elektrohemijska tehnologija takođe nudi alternativu korišćenju metalnih soli, polimera i upotrebi polielektrolita u razaranju stabilnih emulzija i suspenzija [13].

Osnovni parametri elektrolitičkog tretmana su: elektrodni materijal, dizajn elektrohemijskog reaktora, gustina struje, pH-vrijednost, provodljivost elektrolita, temperatura. Različite gustine struja mogu biti poželjne u različitim situacijama, te je za izbor svakog elektrodnog materijala za određeni polutant bitan uticaj gustine struje na efekat degradacije polutanta [14]. Pored navedenih parametara, primjećeno je da dodatak pojedinih anjona (u obliku neorganskih soli) dovodi do povećanja efikasnosti elektrolitičke degradacije različitih polutanata (uticaj na provodljivost elektrolita, pojava raznih intermedijera, formiranje flokulanata ili koagulanata i sl.) [15,16]. Mehanizmi djelovanja su različiti za različite soli. Prethodnim istraživanjem utvrđeno je da

Adrese autora: ¹Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, R. Srpska, ²Univerzitet u Beogradu, IHTM-CEH, Beograd, Srbija

Primljeno za publikovanje: 05. 06. 2014.

Prihvaćeno za publikovanje: 13. 08. 2014.

najveći uticaj na efikasnost uklanjanja cijanida od ispitivanih soli ima NaCl [16]. Stoga je u ovom radu vršeno istraživanje efikasnosti uklanjanja cijanida u prisustvu 1 g/l NaCl kao pomoćnog elektrolita sa elektrodnim parovima od čelika i nerđajućeg čelika.

Primjena neorganskih soli kao pomoćnih elektrolita (*supporting electrolyte*), a posebno natrijum hlorida je već razmatrana kod tretmana anodne oksidacije pri čemu razlikujemo direktne (bez prisustva drugih anjona) i indirektno elektroksoxidacione procese (sa prisustvom anjona). Primjenom natrijum hlorida dolazi do stvaranja hloro i hipohlorita (generisan na anodi) koji dalje vrše degradaciju različitih polutanata. Ova tehnika može efikasno oksidisati mnoge neorganske i organske polutante pri različitim koncentracijama hlorida, a obično većim od 3 g/L [17-24]. Po nekim autorima, pri razgradnji različitih organskih polutanata moguće je formiranje hlorovanih organskih jedinjenja kao intermedijera ili gotovih proizvoda, što otežava široku primjenu ove tehnike [20]. Međutim, ako je provodljivost otpadne vode mala, potrebna je veća količina soli da se poveća efikasnost procesa [24-27]. Iz tog razloga, potrebno je izvršiti pravilan izbor i pronaći optimalnu koncentraciju odgovarajućeg pomoćnog elektrolita za određeni polutant. Prema dostupnim izvorima, od istraživanja degradacije cijanida u prisustvu hlorida na elektrodama od čelika i nerđajućeg čelika, dostupno je samo istraživanje Valenijena (Valiuniene) i saradnika [28]. Autori su proučavali upotrebu hloridnih jona u cilju olakšavanja procesa degradacije cijanida. Elektrohemijski tretman je proveden sa 0,1 mol/L rastvorom KCN-a ($\gamma_{CN^-}=2600$ mg/L) uz dodatak KCl ili $CaCl_2$ ($j=20$ mA/cm²). Pri početnoj koncentraciji od 2600 mg/L, za 60 minuta tretmana ostvarena je efikasnost od $\approx 15\%$, uz početno iskorišćenje struje $\eta \approx 35\%$ pa do $\eta \approx 18\%$ nakon 6 sati tretmana i efikasnosti od $\approx 80\%$ (očitano sa slike). U radu se navodi da je uočena pojava formiranja crnog filma na anodi (nije rađena njegova karakterizacija), a autori pretpostavljaju da se radi o polimeru (CN)_{2n}.

EKSPERIMENTALNI DIO

Za eksperimentalna istraživanja korišćen je komercijalno dostupan 95% natrijum cijanid (NaCN), proizvođača Acros Organics, Belgija, 99,5 % natrijum hlorid (NaCl), 99 % natrijum sulfat (Na₂SO₄), 98 % natrijum hidroksid (NaOH) proizvođač Lachner, Češka, 99,8 % natrijum karbonat (Na₂CO₃), proizvođača Kemika, Hrvatska i 99,9 % natrijum nitrat, proizvođača Alkaloid, Makedonija. Sve navedene hemikalije su p.a. čistoće. Za pripremu sintetičke 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 ma-

terijala, tj. od čelika (Č.0147; max. 0.08% C, max. 0.12% Cr, max. 0.45% Mn, max. 0.60% Si) i nerđajućeg čelika (EN 1.4301/AISI 304). Elektrohemijski reaktor je napravljen od polipropilena (visina 95 mm, diameter 71 mm) zapremine 250 cm³ 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 cm², a međusobno rastojanje iznosi 30 mm. Elektrode su povezane na digitalni izvor napajanja (Atten, APS3005SI; 30V, 5A).

Svi eksperimenti su rađeni na početnoj temperaturi uzorka od 25° C i sa zapreminom sintetske otpadne vode od 200 ml. 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 (1:1). Pripremljeni uzorak sintetizovane otpadne vode je prije i poslije tretmana analiziran na sljedeće parametre: ukupno rasvorenne supstance (TDS), pH-vrijednost, specifičnu otpornost elektrolita (ρ) i specifičnu provodljivost (κ) (tabela 1). TDS, R, pH-vrijednost, specifična provodljivost i sadržaj slobodnih cijanida su određene u skladu sa standardnim metodama (Standard Methods for Examination of Water and Wastewater) [29]. pH-vrijednost, TDS i specifična 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 $\gamma_{CN^-}=200$ mg/L. Rezultati elektrohemijske degradacije cijanida izraženi su preko efikasnosti uklanjanja cijanida (E_{CN}), protekle količine naelektrisanja tokom elektrolize (Q), iskorišćenja struje (η) i specifičnog utroška električne energije (W_{sp}). Efikasnost uklanjanja cijanida je izražena u procentima i računato je prema sljedećoj formuli:

$$E_{CN} = (\rho_i - \rho_f) / (\rho_i) \times 100 [\%] \quad (1)$$

gdje su ρ_i i ρ_f početna i krajnja koncentracija cijanida izražena u mg/L.

Tabela 1 - Rezultati analize sintetizovanog rastvora ($\approx 0,01$ M NaOH, $\gamma_{CN^-}=200$ mg/L)

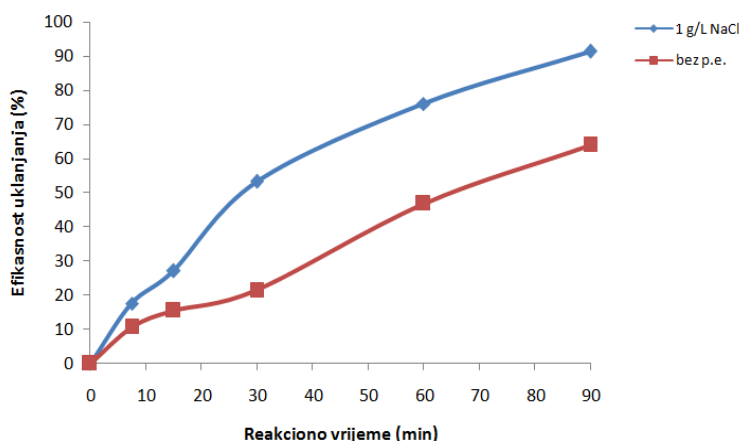
Rastvor	pH	Provodljivost (mS/cm)	ukupno rasvorenne supstance (g/L)	otpornost elektrolita (Ω cm)
bez NaCl	12,25	3,42	2,05	292
sa 1g/L NaCl	12,27	5,92	3,60	169

Iskorišćene struje je osnovna karakteristika svakog elektrohemijškog postupka i predstavlja složenu veličinu koja utiče na stepen konverzije reaktanta, odnosno efikasnost uklanjanja zagađujuće supstance. Pored toga, iskorišćenje struje utiče i na prostorno-vremenski prinos i specifični utrošak energije. Sve ove veličine zajedno utiču na cijenu tretmana. Zbog ovakvog značaja, iskorišćenje struje, kao tehnološki pokazatelj elektrohemijškog tretmana, posebno se izdvaja, a može da zavisi od temperature, gustine struje, rastojanja između elektroda, koncentracije i sastava rastvora, trajanja elektrolize i kratkih spojeva. Trenutno iskorišćenje struje je računato prema sljedećoj jednačini:

$$\eta_l = (V (dc/dt))/(I/nF) \times 100 [\%] \quad (2)$$

gdje su:

V – zapremina rastvora (otpadne vode), dc/dt – promjena koncentracije (uzima se iz eksperimentalne krive, koncentracija vs vrijeme), I – jačina struje, F – Faradejeva konstanta, a n – broj razmijenjenih elektrona.



Slika 1 - Efikasnost uklanjanja CN bez prisustva pomoćnog elektrolita i u prisustvu 1 g/L NaCl pri gustini struje od 10 mA/cm² sa čeličnim elektrodama

Mehanizam po kome se u prisustvu NaCl odvija degradacija cijanida razlikuje se od mehanizma bez prisustva NaCl. Na to upućuje dijagram zavisnosti promjene koncentracije cijanida u funkciji vremena, slika 2a. U ovom slučaju, reakcija slijedi kinetiku reakcije prvog reda u odnosu na CN⁻ jone, za razliku od reakcije bez NaCl, koja predstavlja reakciju nultog reda. Ovu tvrdnju dokazuje i slika 2b, gdje je uočljiva linearna zavisnost vrijednosti ln[CN] u funkciji vremena elektrolize, sa specifičnom brzinom reakcije $k = -0,026 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,992$).

Primjenom čelika i nerđajućeg čelika kao rastvornih anoda dominira proces elektrokoagulacije, tj. stvaranje koagulanata njihovim rastvaranjem na anodi uz izdvajanje O₂, i izdvajanje H₂ na katodi. Na anodi dolazi do izdvajanja Fe²⁺ i Fe³⁺, koji re-

Električna energija utrošena za uklanjanje jedinice zagađujuće materije predstavlja jedan od najvažnijih tehnoloških pokazatelja rada elektrohemijškog reaktora, jer utiče na cjelokupnu cijenu tretmana. Izraz po kojem se računa predstavljen je jednačinom 3.

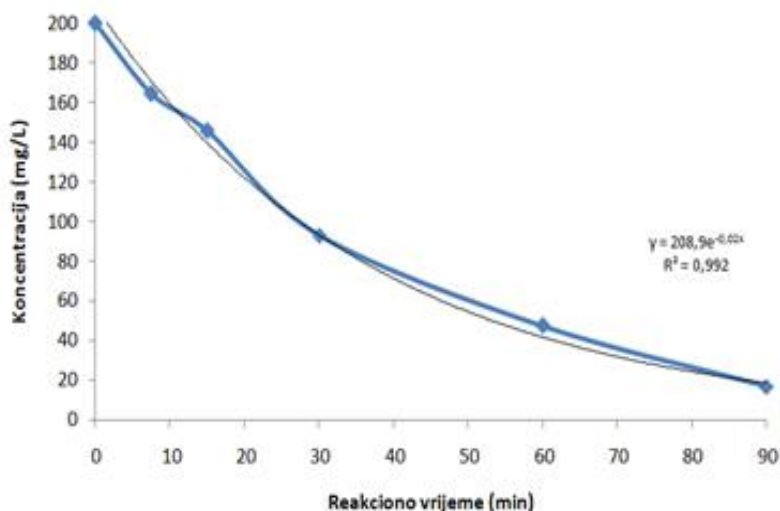
$$W_{sp} = (I E_r dt) / (3600 \cdot 1000 m) \text{ [kWh/kg}_{polutanta}] \quad (3)$$

gdje su: I – jačina struje, E_r – potencijal elektrohemijškog reaktora (ćelije), a m – masa uklonjenog polutanta.

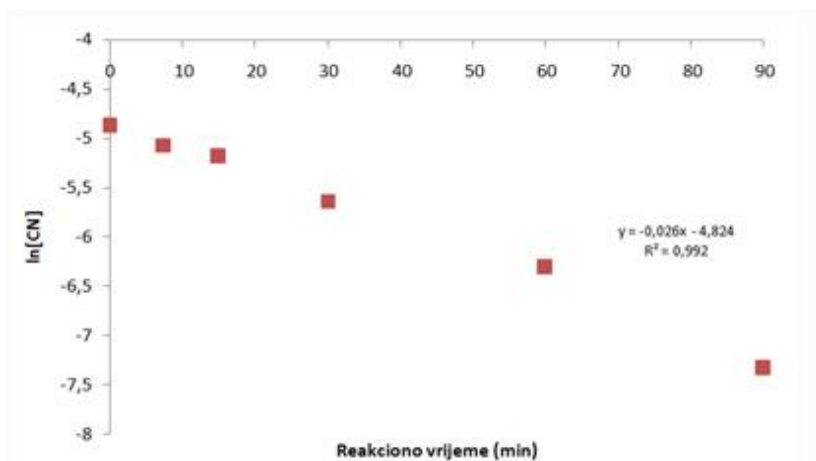
Elektrodni par čelik:čelik (Č:Č)

Cijanidna otpadna voda, sa dodatkom 1 g/L NaCl kao pomoćnog elektrolita (p.e.), podvrgnuta je elektrolizi sa elektrodnim parom Č:Č u trajanju od 90 minuta ($j = 10 \text{ mA/cm}^2$). Dobijeni rezultati su prikazani u poređenju sa elektrolizom bez prisustva pomoćnog elektrolita, slika 1. Zapaža se da prisustvo i male količine NaCl, kao što je ovdje slučaj, utiče na povećanje efikasnosti uklanjanja cijanida za 43%, odnosno sa $E_r = 64\%$ na $E_r = 91,5\%$.

aguju sa hidroksilnim jonima, gradeći voluminozne hidrokside (u neutralnim i kis. uslovima Fe(OH)₂, u baznim uslovima Fe(OH)₃). Prisustvo NaCl obezbjeđuje bolju provodljivost i smanjuje štetan efekat nekih od anjona koji mogu biti prisutni u vodi, kao što su sulfati i bikarbonati. Prisustvo karbonata ili sulfata u vodi mogu dovesti do taloženja Ca²⁺ ili Mg²⁺ jona, u formi izolacionog filma na površini anode, što dovodi do njene pasivizacije. Izolacioni sloj dovodi do naglog povećanja napona na reaktoru i naglog smanjenja iskorišćenja struje. Takođe izaziva i piting koroziju, tj. pospješuje oksidaciju anode, što je posebno izraženo u ovom radu kod nerđajućeg čelika. Natrijum hlorid dovodi do smanjenja potrošnje energije, a elektrohemijški generisan hlor je efikasan za dezinfekciju vode.



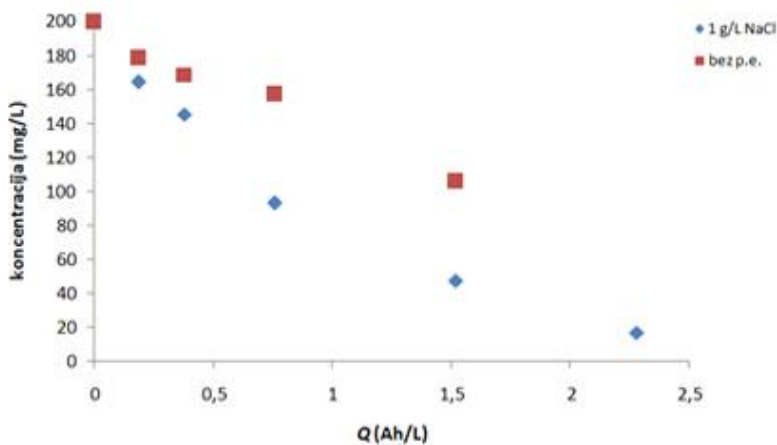
a)



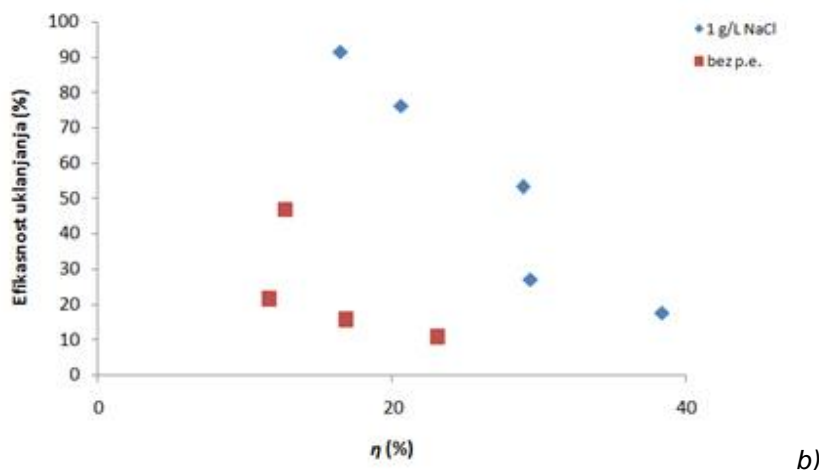
b)

Slika 2 - a) Promjena koncentracije CN u prisustvu 1 g/L NaCl pri gustini struje od 10 mA/cm^2 sa čeličnim elektrodama, b) Dijagram zavisnosti $\ln[\text{CN}]$ od vremena (konstanta brzine reakcije) u prisustvu 1 g/L NaCl pri 10 mA/cm^2 sa čeličnim elektrodama

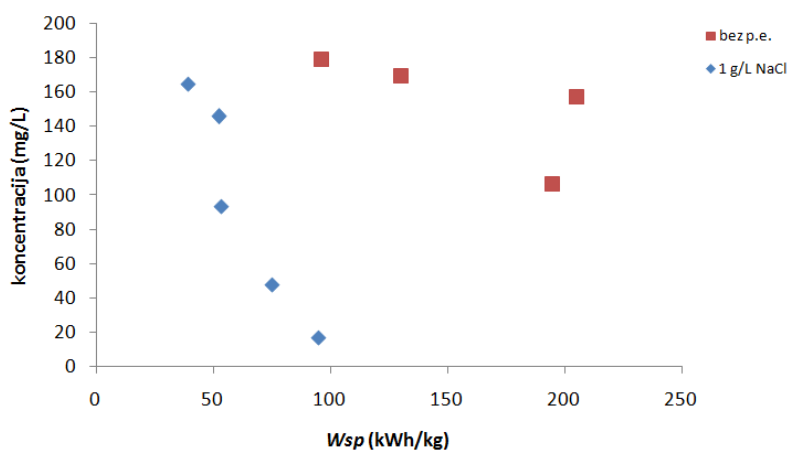
Za 90%-tnu efikasnost u prisustvu 1 g/L NaCl za elektrodni par Č:Č, slika 1 dovoljna je količina naelektrisanja od 2,2 Ah/L, slika 3a. Prosječno iskorišćenje struje bez hloridnih jona je bilo 15,7%, a u prisustvu 1 g/L, prosječno iskorišćenje je 26,8%, slika 3b. Povećanje iskorišćenja struje ima za posljedicu smanjenje potrošnje električne energije i ona je različita u zavisnosti od stepena efikasnosti. Za ostvarenu efikasnost $E_u=91,5\%$, utrošak energije je bio $W_{sp}=95 \text{ kWh/kg}$, slika 4.



Sl. 3 a)



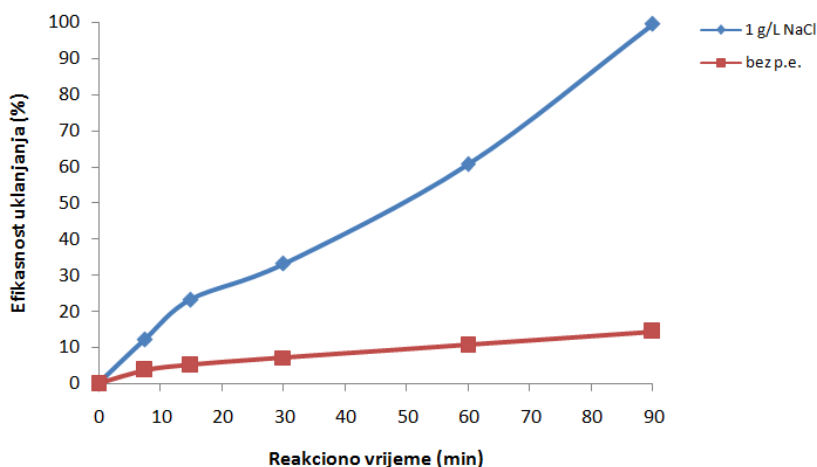
Slika 3 - a) Zavisnost koncentracije CN od utrošene količine naelektrisanja u prisustvu 1 g/L NaCl pri 10 mA/cm² sa čeličnim elektrodama, b) Zavisnost iskorišćenja struje (η) od efikasnosti uklanjanja CN u prisustvu 1 g/L NaCl sa čeličnim elektrodama



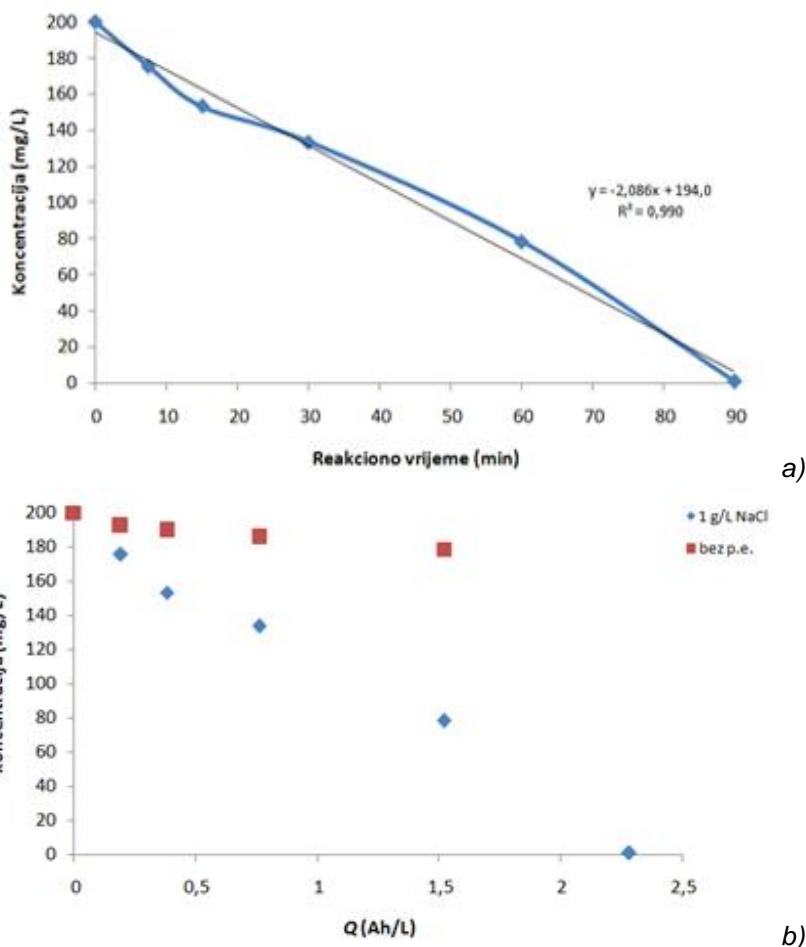
Slika 4 - Zavisnost specifičnog utroška električne energije od smanjenja koncentracije CN u prisustvu 1 g/L NaCl sa čeličnim elektrodama

Elektrodni par nerđajući čelik : nerđajući čelik (NČ:NČ)

Slika 5. prikazuje uporedne rezultate efikasnosti uklanjanja cijanida, u prisustvu 1 g/L NaCl i bez njega, za elektrodni par NČ:NČ. Prisustvo pomoćnog elektrolita je za 90 minuta tretmana povećalo efikasnost za skoro sedam puta, tj. sa $E_r=14,5\%$ na $E_r=99,5\%$.



Slika 5 - Efikasnost uklanjanja CN bez prisustva pomoćnog elektrolita i u prisustvu 1 g/L NaCl pri gustini struje od 10 mA/cm² sa elektrodama od nerđajućeg čelika

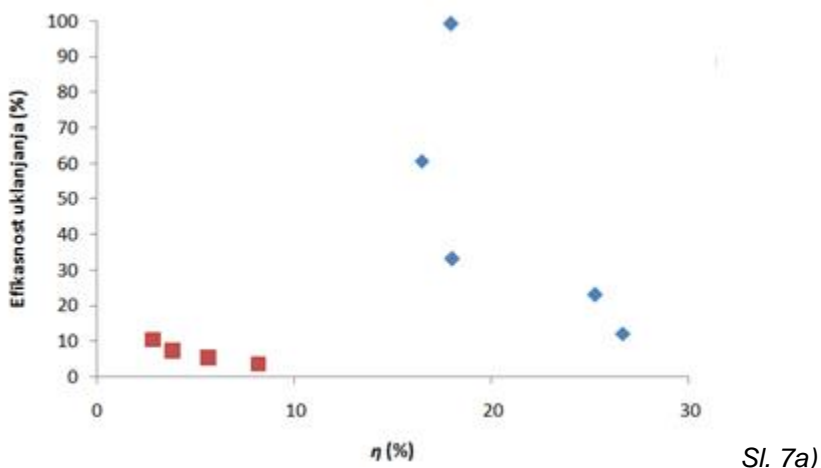


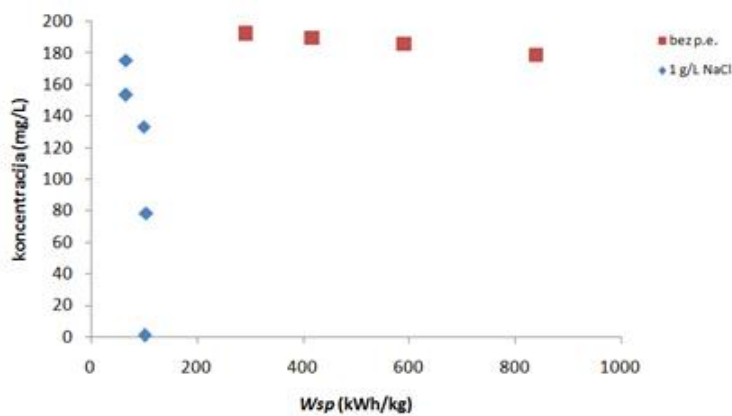
Slika 6 - a) Promjena koncentracije CN^- u prisustvu 1 g/L NaCl i pri gustini struje od 10 mA/cm^2 sa elektrodama od nerđajućeg čelika, b) Zavisnost koncentracije CN^- od utrošene količine naelektrisanja tokom elektrolize u prisustvu 1 g/L NaCl sa elektrodama od nerđajućeg čelika

Za razliku od elektrodnog para Č:Č, ovdje nije došlo do promjene u mehanizmu reakcije. Reakcija i dalje slijedi kinetiku reakcije nultog reda po CN^- (slika 6a), sa specifičnom brzinom reakcije $k = 2,086 \text{ mg/Lmin}$ ($R^2 = 0,99$). Skoro potpuno uklanjanje cijanida ($E_r = 99,5\%$), u prisustvu 1 g/L NaCl, za elektrodni par NČ:NČ, ostvareno je količinom naelektrisanja od 2,28 Ah/L. Prosječno ostvareno

iskorišćenje struje bez hloridnih jona je bilo 5,17%, a u prisustvu 1 g/L, trenutno iskorišćenje struje pri efikasnosti od 99,5% je 17,98% (slika 7a).

Slika 7b jasno prikazuje odnos utroška električne energije u prisustvu i u odsustvu hlorida. Za skoro potpuno uklanjanje cijanida ($E_r = 99,5\%$) bilo je potrebno 100,25 kWh/kg cijanida.





Slika 7 - a) Zavisnost iskorišćenja struje (η) od efikasnosti uklanjanja CN^- u prisustvu 1 g/L NaCl sa elektrodama od nerđajućeg čelika, b) Zavisnost specifičnog utroška električne energije od smanjenja koncentracije CN^- u prisustvu 1 g/L NaCl sa čeličnim elektrodama

Prilikom degradacije cijanida, u prisustvu hloridnih jona, došlo je do formiranja filma (taloga) na anodi od nerđajućeg čelika. Formirani film izaziva anodnu pasivizaciju, te je primjetan pad brzine reakcije nakon određenog vremena. Pri miješanju i porastu debljine filma na anodi tokom vremena elektrolize, gube se atezivna svojstva opne, što rezultuje u povećanju brzine reakcije degradacije CN^- , slika 6a.

ZAKLJUČAK

Elektrohemijska oksidacija tretman predstavlja alternativu tradicionalnoj hemijskoj oksidaciji cijanidnih otpadnih voda i jedan je od vodećih postojećih tretmana obrade cijanida. Prilog tome govori da proces zahtijeva jednostavnu opremu, a ujedno je veoma lako vođenje procesa. Od hemikalija, ovaj proces koristi jedino NaCl (jeftin i lako dostupan), tako da nema problema sa neutralizacijom viška hemikalija. Jedan od nedostataka je da su elektrode zbog procesa oksidacije rastvorne i moraju se redovno mijenjati.

Na elektrohemijsku degradaciju cijanidnih otpadnih voda najveći uticaj imaju hloridni anjoni dodati u obliku natrijum hlorida. Sa povećanjem koncentracije, povećava se i efikasnost procesa. Međutim, primjena većih koncentracija zahtjeva i veću količinu soli, a ovim radom je pokazano da i manje koncentracije kao što su 1 g/L NaCl mogu značajno povećati efikasnost degradacije cijanida, odnosno ostvariti potpunu degradaciju pri korišćenju elektroda od nerđajućeg čelika u trajanju od 90 minuta pri umjerenim gustinama struje (10 mA/cm²). Primjenom manjih koncentracija hlorida smanjuje se i mogućnost formiranja hlorovanih organskih jedinjenja.

Natrijum hlorid se obično dodaje kada se želi povećati provodljivost rastvora, u ovom slučaju otpadne vode. Osim što dovodi do povećanja provodljivosti, tj. dovodi do smanjenja potrošnje energije, natrijum-hlorid smanjuje i štetan efekat nekih anjona koji mogu biti prisutni u vodi, kao što su

sulfati i bikarbonati. Prisustvo karbonata, bikarbonata ili sulfata u vodi mogu dovesti do taloženja Ca^{2+} ili Mg^{2+} jona u formi izolacionog filma na površini anode i do pasivizacije elektroda. Izolacioni sloj dovodi do naglog povećanja napona između elektroda i naglog smanjenja iskorišćenja struje. Iz tih razloga se dodatno preporučuje dodavanje natrijum hlorida da bi se osigurao normalan rad pri prečišćavanju vode elektrokoagulacijom.

Zahvalnica

Rad je, između ostalog, finansijski podržan i od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, pod istraživačkim brojem projekta br. 172046.

LITERATURA

- [1] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed. Boca Raton, FL, CRC Press. 2006.
- [2] S. Budavari, *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, 13th ed. Merck Publishing., 2001.
- [3] S. Ebbs (2004) "Biological degradation of cyanide compounds", *Current opinion in Biotechnology*, Vol. 15, pp 1-6.
- [4] J. S. Avalos, M. G. Richmond, O. Nagappan, D. A. Kunz (1990) "Degradation of the Metal-Cyano Complex Tetracyanonickelate (II) by Cyanide-Utilizing Bacterial Isolates", *Applied and Environmental Microbiology*, pp. 3664-3670.
- [5] G. Chen (2004) "Electrochemical technologies in wastewater treatment", *Separation and Purification technology*, no. 38, pp 11-41.
- [6] R.R. Dash, C. Balomajumder, A. Kumar, "An Overview of Removal Methods of Cyanide from Industrial Wastewater", *7th International Congress on Civil Engineering*, 2005.
- [7] 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.

- [8] I.A. Ibrahim, A.A. Ismail, R.M. Mohamed (2003) "Degradation of free cyanide by photocatalytic oxidation", *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, Vol.3, No.3, pp. 281-290.
- [9] F. Nava, A. Uribe, R. Pérez (2003) "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.
- [10] G. Moussavi, F. Majidi, M. Farzadkia, "Removal of Cyanide from Wastewater using the electrocoagulation Process", *12th International Conference on Environmental Science and Technology*, Rodos, Grčka, 8-10. septembar 2011.
- [11] J.B. Mosher, L. Figueroa (1996) "Biological oxidation of cyanide: A viable treatment option for the minerals processing industry", *Mineral Engineering*, vol. 9, no. 5, pp.573-581.
- [12] L. Szpyrkowicz, S.N. Kaul, E. Molga, M. De Faveri (2000) " 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.
- [13] B. Malinović, J. Mandić, M. G. Pavlović, M. Tomić (2013) "Smanjenje HPK-vrijednosti otpadnih voda anodnom oksidacijom u industriji poludisperzija i disperzija", *Zaštita materijala*, vol. 53, no. 1, pp 31-36.
- [14] B. Malinović, M. G. Pavlović, N. Gorgi, "Uticao gus-tine struje na elektrolitičku degradaciju cijanidnih otpadnih voda", *Yucorr XV*, Tara, Srbija, 17-20. 9. 2013.
- [15] B. Malinovic, M. G. Pavlovic, D. Bodroza, P. Sailovic, M. Jazic, "Electrochemical degradation of Reactive Violet 5 dye in textile wastewater", *The Sustainability of Pharmaceutical, Medical and Ecological Education and Research - SPHAMEER - 2013*, Constanta, Romania, 20-23 June, 2013.
- [16] B. Malinović, M. G. Pavlović, "Uticao različitih anjona i njihove koncentracije na elektrolitičku degradaciju cijanidnih otpadnih voda", *Yucorr XV*, Tara, Srbija, 17-20.9.2013. god.
- [17] N.S. Abuzaid, Z. Al-Hamouz, A.A. Bukhari, M.H. Essa (1999) "Electrochemical treatment of nitrite using stainless steel electrodes", *Water Air Soil Pollut.* no. 109, pp. 429–442.
- [18] L. Szpyrkowicz, J. Naumczyk, F. Zilio-Grandi (1994) "Application of electrochemical processes for tannery wastewater treatment", *Toxicol. Environ. Chem.*, no. 44, pp. 189–202.
- [19] S.J. Allen, K.Y.H. Khader, M. Bino (1995) "Electro-oxidation of dyestuffs in waste waters", *J. Chem. Tech. Biotechnol.* no. 62, pp. 111–117.
- [20] J. Naumczyk, L. Szpyrkowicz, F.Z. Grandi (1996) "Electrochemical treatment of textile wastewater", *Water Sci. Technol.* vol. 11, no. 34, pp. 17–24.
- [21] J. Naumczyk, L. Szpyrkowicz, M.D.D. Faveri, F. Zilio-Grandi, "Electrochemical treatment of tannery wastewater containing high strength pollutants", *Trans. IChemE B* no. 74, pp. 59–68, 1996.
- [22] A.G. Vlyssides, C.J. Israilides (1997) "Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system", *Environ. Pollut.* vol. 1–2, no. 97, pp. 147–152.
- [23] A.G. Vlyssides, C.J. Israilides, M. Loizidou, G. Karvouni, V. Mourafeti (1997) "Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses", *Water Sci. Technol.* vol. 2–3, no. 36, pp. 271–278.
- [24] S.H. Lin, C.L. Wu (1997) "Electrochemical nitrite and ammonia oxidation in sea water", *J. Environ. Sci. Health A* no. 32, pp. 2125–2138.
- [25] L.C. Chiang, J.E. Chang, T.C. Wen (1995) "Electrochemical oxidation process for the treatment of coke-plant wastewater", *J. Environ. Sci. Health A* no. 30, pp. 753–771.
- [26] L.C. Chiang, J.E. Chang, T.C. Wen (1995) "Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate", *Water Res.* no. 29, pp. 671–678.
- [27] A.G. Vlyssides, C.J. Israilides (1998) "Electrochemical oxidation of a textile dye and finishing wastewater using a Pt/Ti electrode", *J. Environ. Sci. Health A*, no. 33, pp. 847–862.
- [28] A. Valiuniene, G. Baltrunasa, V. Kersulyte, Z. Margarina, G. Valincius (2013) "The degradation of cyanide by anodic electrooxidation using different anode materials", *Process Safety and Environmental Protection*, no. 91, pp. 269–274.
- [29] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, EPA, *American public health association*, New York, 1999.

ABSTRACT

EFFECT OF SUPPORTING ELECTROLYTE ON ELECTROLYTIC DEGRADATION OF CYANIDE WASTEWATER

The paper describes the influence of chloride ions on the electrochemical oxidation of cyanide from wastewater. Chloride ions are added in the form of NaCl ($c=0.017$ mol/L), and electrochemical oxidation is carried out in a laboratory electrochemical reactor with electrodes made of steel and stainless steel ($j=10$ mA/cm², $t=90$ min). In these conditions the removal efficiency of cyanide on steel electrodes was $E_u = 91.5\%$, and with electrodes made of stainless steel $E_u = 99.5\%$.

Keywords: electrolytic degradation, waste water, cyanides, supporting electrolyte.

Scientific paper

Received for Publication: 05. 06. 2014.

Accepted for Publication: 13. 08. 2014.