

مقایسه کارایی فرایندهای UV، O₃ و تلفیق UV/O₃ در تخریب سیانید از پساب مصنوعی

مهسا نیازی^۱، احمد جمشیدی زنجانی^{۲*}، مهدی همائی^۳

- ۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده فنی - مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس تهران.
- ۲- دانشیار دانشکده فنی - مهندسی، گروه معدن و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس تهران.
- ۳- استاد دانشکده کشاورزی، گروه خاکشناسی، دانشگاه تربیت مدرس.

* Email: ajamshidi@modares.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۲۰

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۱۹

چکیده

سیانید از جمله آلاینده‌های بسیار سمی و خطرناکی است که در پساب صنایع معدنی، آبکاری و غیره وجود دارد. در مطالعه حاضر کارایی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل UV، O₃ و تلفیق UV/O₃ به منظور تخریب سیانید از پساب مصنوعی بررسی شده است. تمامی آزمایش‌ها در یک راکتور نیمه پیوسته انجام گرفت. اثر شرایط عملیاتی مانند غلظت اولیه سیانید، زمان واکنش، سینتیک واکنش و pH مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های تخریب سیانید در این مطالعه، در ۴ غلظت مختلف سیانید شامل ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و همچنین دو مقدار pH برابر ۱۰ و ۱۱ انجام شد. مدت زمان واکنش نیز از ۰ تا ۹۰ دقیقه متغیر بود. سایر پارامترهای عملیاتی فرایند در تمامی آزمایش‌ها ثابت نگه داشته شد. نتایج بیانگر آن بود که با استفاده از UV به تنهایی، تخریب سیانید کند است. نتایج نشان داد که راندمان تخریب سیانید توسط فرایند گاز ازن در مقدار pH=۱۱ بیشتر از pH=۱۰ بود. بیشترین راندمان تخریب سیانید در شرایط بهینه فرایند ازن (غلظت اولیه سیانید ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و مدت زمان واکنش ۸۰ دقیقه)، برابر ۶۸ درصد به دست آمد. زمانیکه UV با O₃ تلفیق شد، سرعت تخریب افزایش یافت و تخریب بیش از ۵۰ درصد در مدت زمان ۴۰ دقیقه رخ داد. بیشترین راندمان تخریب سیانید در فرایند UV/O₃، معادل ۱۰۰ درصد، در pH=۱۰، غلظت اولیه سیانید ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان واکنش ۵۰ دقیقه به دست آمد. به طور کلی نتایج نشان داد که تخریب سیانید کل می‌تواند با سینتیک شبه مرتبه اول توصیف شود. در نتیجه، می‌توان بیان داشت فرایند UV/O₃ فرآیندی مؤثر برای تخریب سیانید از پساب است.

کلمات کلیدی: سیانید، اکسیداسیون پیشرفته، پساب، تصفیه، رادیکال هیدروکسیل.

۱- مقدمه

میزان LD50^۱ برای سیانید سدیم برابر ۶/۴ میلی‌گرم در هر کیلوگرم است که نشان می‌دهد سمیت بالایی دارد و برای سلامت انسان‌ها و سایر موجودات زنده خطرناک است. از این‌رو، مدیریت صحیح و ایمن پساب‌های حاوی سیانید برای کارخانجات صنعتی از اهمیت بالایی برخوردار است [3]. از این‌رو، مقررات سخت‌گیرانه‌ای در بیشتر کشورها، غلظت مجاز آن را در آب به ۰/۲-۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر محدود کرده است [4]. اتصال قوی یون‌های سیانید با

سیانید (CN⁻) از طریق فعالیت‌های متعدّد صنعتی همچون استخراج فلزات، آبکاری، تولید مواد شیمیایی، پالایش نفت، صنایع رنگ‌سازی و نساجی و غیره در محیط‌زیست رها می‌شود. بر اساس برآوردهای صورت گرفته، سالانه حدود ۱۴ میلیون کیلوگرم سیانید در محیط زیست انتشار می‌یابد [1]. سمی‌ترین اشکال سیانید، سیانید آزاد (آنیون سیانید و سیانید هیدروژن) هستند [2].

^۱ The median lethal dose (LD50)

(E₀ = 2.8 V) [12]. توان اکسیداسیون بالای این رادیکال‌ها برای تخریب مولکول‌های آلی و غیرآلی به کار می‌رود [13]. این فرایند فاقد محصولات جانبی بوده و به عنوان یک فناوری سازگار با محیط زیست شناخته می‌شود. [14]. در فرایند اکسیداسیون پیشرفته، اشعه UV در ترکیب با عوامل اکسیدکننده‌ای مانند H₂O₂ یا O₃ برای تولید رادیکال‌های اکسند، به ویژه رادیکال هیدروکسیل، مورد استفاده قرار می‌گیرد که به عنوان عاملی برای تخریب آلاینده‌های سمی عمل می‌کند [15].

برنا^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۴ فرآیندهای منفرد و تلفیقی اکسیداسیون پیشرفته را برای تخریب سیانید در پساب تولید جواهرات مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که تخریب سیانید کل می‌تواند با سینتیک شبه اول مرتبه توصیف شود. بهترین pH به عنوان pH بهینه برای حذف سیانید، در دمای اتاق و غلظت سیانید ۷۰۰ میلی گرم بر لیتر، برابر با ۱۰ بود. در این شرایط، با استفاده از روش تلفیقی دوگانه (UV/O₃) و به مدت ۱۸۰ دقیقه، میزان حذف سیانید به مقدار ۹۸ درصد رسید [16]. چایا^۲ و همکاران در سال ۲۰۲۰ فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر ازن در pH=۱۰ برای تصفیه پساب را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آن مطالعه نشان داد اگرچه فرآیندهای مبتنی بر ازن (AOPs)، از جمله O₃/H₂O₂, UV/O₃ و O₃/Fe⁺² در حذف سموم از پساب‌های صنعتی مؤثر هستند؛ اما فرآیند O₃/Fe⁺² با مصرف انرژی ۲۱،۳ کیلووات بر ساعت و بازده حذف ۴۲ درصد پساب سیانید، به عنوان روشی هزینه‌بر و کارآمدتر نسبت به O₃ و UV/O₃ معرفی شد [17]. مودلیارا^۳ و همکاران در سال ۲۰۰۹ تخریب سیانید در پساب صنعت خودروسازی را با استفاده از فرآیند AOPs مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج آزمایشی نشان داد که با استفاده از ترکیب H₂O₂ و O₃ با غلظت بهینه، نرخ تخریب سیانید افزایش می‌یابد. بارگذاری بهینه از ۱۱۶،۸×۱۰^۳ میلی گرم بر لیتر H₂O₂ و ۵،۰ میلی گرم بر لیتر

یون‌های فلزی موجب تبدیل آن به عاملی مطمئن در کارخانجات فرآوری به منظور استخراج طلا و نقره و همچنین استفاده در صنایع آبکاری شده است [5]. از سویی نیز افزایش قیمت فلزات گرانبها منجر به گسترش فعالیت‌های معدنکاری و مصرف سیانید در کشورهای در حال توسعه شده است [5]. به طوریکه حدود ۱۸ درصد از تولید جهانی سیانید صرف استخراج طلا می‌شود [6]. با این وجود، این فرایند موجب تولید حجم بالای پساب حاوی سیانید شده و وجود آن در محیط، آثار منفی بر سلامت انسان و محیط زیست خواهد داشت [7]. با توجه به سمیت بالای سیانید، لازم است قبل از تخلیه، آن را از پساب حذف نمود. در این زمینه، مطالعات فراوانی با بهره‌گیری از فرآیندهای متنوع بیولوژیکی، فیزیکی و شیمیایی انجام شده است [8]. فرآیندهای شیمیایی مانند کلرزنی قلیایی و فرآیندهای جذب یا تبادل یونی در تخریب سیانید با محدودیت‌هایی همچون سینتیک کند، تولید لجن، تشکیل محصولات جانبی سمی و ناکارآمدی همراه هستند. به همین دلیل، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به عنوان جایگزین موثری برای تخریب کامل سیانید مورد پیشنهاد قرار می‌گیرند. مطالعات اندکی در زمینه کاربرد فرآیندهای AOPs برای تخریب سیانید از پساب صنعت معدنکاری وجود دارد. فرآیندهای AOPs که از رادیکال‌های هیدروکسیل به عنوان عامل اکسیدکننده قوی بهره می‌برند، از دهه ۱۹۸۰ برای تصفیه آلاینده‌های مقاوم از آب و پساب معرفی شده‌اند [9]. این فرآیندها با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، آلاینده‌ها را به طور مؤثرتری نسبت به فرآیندهای شیمیایی مرسوم تخریب می‌کنند. انواع فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل UV/کاتالیزور، UV/H₂O₂، UV/O₃، فنتون و مشتقات آن و فرآیندهای فوتوکاتالیستی هستند [10]. فرآیند AOPs با استفاده از تابش پرتو فرابنفش (UV) و گاز ازن (O₃) یک فناوری بسیار قابل اعتماد برای تصفیه ترکیبات آلی است [11]. در این فناوری، رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌شود که این رادیکال‌ها عامل اکسیداسیون قوی هستند

¹ Berna
² Chhaya
³ Mudliar

UV و برابر با ۲۵۴ نانومتر بود [18]. توان لامپ UV برابر ۸ وات انتخاب شد. شایان ذکر است؛ استفاده از pH اسیدی برای تخریب سیانید مناسب نیست؛ زیرا باعث تولید گاز سمی هیدروژن سیانید (HCN) می‌شود. در pH اسیدی واکنش‌های جانبی نامطلوب نیز شایع تر هستند. بنابراین در مطالعه حاضر از محدوده pH قلیایی استفاده شد. در تحقیق حاضر، مقادیر pH ۱۰ و ۱۱ مطابق با مطالعات پیشین که نتایج خوبی با استفاده از این مقادیر pH به دست آوردند؛ انتخاب شدند افزایش pH می‌تواند فرآیندهای اکسایشی را بهبود بخشد و اکسیداسیون مواد آلی و زیستی را تسهیل کند. همچنین، محیط قلیایی (با pH بالا) می‌تواند تأثیر بر خواص شیمیایی و فیزیکی سیانید داشته باشد. با مقایسه pH 10 و ۱۱ با مطالعات قبلی، تأثیر pH بر حذف سیانید در شرایط مختلف قابل بررسی است و تفاوت‌های این تأثیر را می‌توان مشخص نمود. برای تنظیم مقدار pH، NaOH به محلول اضافه شد. در این مطالعه، تحلیل سینتیک فرآیندهای منفرد و تلفیقی اکسیداسیون پیشرفته روی سیانید صورت گرفت. تأثیر متغیرهای مختلف مانند غلظت سیانید، مقدار pH و زمان واکنش بر عملکرد فرآیندهای UV، O₃ و UV/O₃ در تخریب سیانید مورد بررسی قرار گرفت. تمامی آزمایش‌ها به صورت تکرارپذیر انجام شد و مقادیر میانگین گزارش شدند. جدول (۱) برنامه و شرایط تفصیلی آزمایش‌ها را نشان می‌دهند.

جدول ۱. برنامه و شرایط تفصیلی آزمایش‌ها

Processes	Time (min)	pH	Concentration	Device Specifications
UV	0-90	10,1 1	50,100,200,25 0 mg/l	8w/254 nm/57v
O ₃	0-80	10,1 1	50,100,200,25 0 mg/l	Q=2g/h
Balloon with 3 openings 28,16,14 ml/Quartz glass				

Table 1. The program and detailed conditions of the tests

شکل (۱) شماتیک شماتیک یک فوتوراکتور طراحی شده برای تخریب سیانید از پساب مصنوعی را نشان

O₃ بهترین کارایی تخریب سیانید را داشت. مصرف انرژی ویژه در این فوتوراکتور برای نابودی سیانید در پساب صنعتی تنها ۵±۶۷ کیلووات ساعت بر کیلوگرم بود. این نتایج نشان می‌دهد که استفاده از این فوتوراکتور به عنوان یک روش پراکنده و اقتصادی برای درمان و دفع پساب‌های حاوی سیانید امکان‌پذیر است [3].

با توجه به مرور منابع می‌توان بیان داشت فرآیندهای AOPs امکان تصفیه پساب تا حدود استانداردهای تخلیه را فراهم می‌کند. اما مصرف انرژی و مواد شیمیایی بالای آن‌ها نگران کننده است. با این حال یکی کردن این فرآیندها با فرآیندهای سنتی و اصول شیمی سبز، می‌تواند رویکردی مقرون به صرفه و پایدار برای تصفیه سیانید باشد. تاکنون تعداد محدودی مطالعه روی تخریب سیانید با استفاده از فرآیند تلفیقی اشعه فرابنفش و گاز ازن انجام شده است. سینتیک واکنش در فرآیند AOPs مورد بررسی قرار نگرفته و هیچ مقایسه‌ای نیز بین عملکرد تخریب سیانید در غلظت‌های مختلف توسط این فرآیند انجام نشده است. از اینرو، هدف اصلی این مطالعه، کارایی تخریب سیانید از پساب مصنوعی به کمک فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته UV، O₃ و UV/O₃ است. آثار پارامترهایی همچون pH اولیه، غلظت اولیه سیانید در پساب، زمان واکنش نیز مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- مواد و فرآیند

۲-۱- پساب مصنوعی

در این مطالعه، از سدیم سیانید و آب مقطر برای تهیه پساب مصنوعی حاوی سیانید استفاده شد. با تنظیم حجم مشخصی از محلول سدیم سیانید با آب مقطر، حجم پساب مصنوعی در نمونه‌های آزمایشی به مقدار ۶۰۰ میلی لیتر تنظیم شد. تمام مواد شیمیایی مورد نیاز برای این مطالعه از شرکت مرک تهیه شدند.

۲-۲- برنامه آزمایشات

آزمایش‌های مربوط به فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مطابق با مطالعات پیشین بررسی و مورد استفاده قرار گرفت؛ بر این اساس طول موج اشعه مورد استفاده از نوع

می‌دهد.

سیانید از نظر پیروی از سینتیک مرتبه اول بررسی شد [20]:

$$R = k_1 [C] \quad (1)$$

سپس سینتیک مرتبه دوم مورد ارزیابی قرار گرفت:

$$R = k_1 [C]^2 \quad (2)$$

که C غلظت اولیه سیانید، k₁ و k₂ به ترتیب ثابت سرعت شبیه مرتبه اول و دوم است [20]. شکل خطی شده رابطه (۱) به صورت معادله (۳) به عنوان مدل سینتیکی شبه مرتبه اول^۱ (PFO) به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\ln(C_t - C_0) = -K_1 t \quad (3)$$

که در آن C₀ و C_t به ترتیب غلظت سیانید (میلی گرم بر لیتر) در ابتدا و در زمان t پس از شروع واکنش هستند و k₁ (min⁻¹) ثابت سرعت شبه مرتبه اول است. همچنین براساس معادله (۴) شکل خطی شده مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم^۲ (PSO) به صورت زیر تعریف می‌شود [21]:

$$1/C_t - 1/C_0 = K_2 t \quad (4)$$

که در آن C₀ و C_t به ترتیب غلظت سیانید (میلی گرم بر لیتر) در ابتدا و در زمان t پس از شروع واکنش هستند و k₂ (min⁻¹) ثابت سرعت شبه مرتبه دوم است. معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم برای سه فرآیند UV، O₃ و UV/O₃ در شرایط مختلفی از جمله چهار غلظت اولیه ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر سیانید و دو مقدار pH برابر ۱۰ و ۱۱ مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- عملکرد فرایند UV

در ابتدای مطالعه، اثر pH=۱۰ بر عملکرد فرایند UV در حالت نیمه پیوسته برای تخریب سیانید (در هر چهار غلظت) در پساب مصنوعی به عنوان تابعی از زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل (۲) نشان داده شده است. شکل (۲-الف) نشان می‌دهد که pH=۱۰ در

۲-۳- تعیین غلظت سیانید

غلظت سیانید در هر یک از آزمایش‌ها با برداشتن نمونه‌های ۱۰ میلی لیتری از فتوراکتور اندازه‌گیری شد. به هر نمونه دو قطره پارادی متیل آمینوبنزالدئید (به عنوان شناساگر) اضافه شد که محلول را به رنگ زرد درآورد.

شکل ۱. شماتیک یک فتوراکتور طراحی شده برای تخریب سیانید از پساب مصنوعی

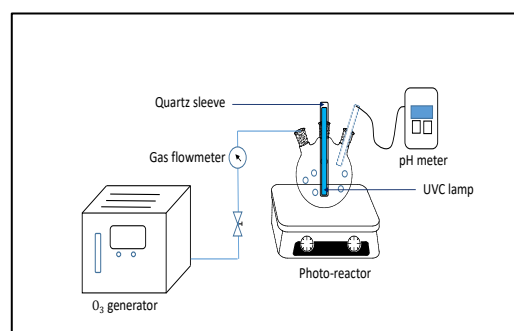


Fig 1. schematic of a photoreactor designed for cyanide degradation from synthetic wastewater

سپس مقادیر کمی (۵ میکرولیتر) از محلول ۰/۰۰۱۹۲۵ مولار AgNO₃ با استفاده از میکروپیپت به هر نمونه اضافه شد تا زمانی که محلول سیانید از زرد به صورتی تغییر رنگ دهد که نشان‌دهنده پایان واکنش بین AgNO₃ و سیانید برای تشکیل Ag(CN)₂ باشد [19]. اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی CN⁻ با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر برای تأیید جذب نور ترکیب در محدوده UV انجام شد. غلظت CNO⁻ (محصول اکسیداسیون CN⁻) با برداشتن ۱ میلی لیتر از نمونه و اضافه کردن ۱ میلی لیتر آمینوبنزوئیک اسید ۰/۰۱ مولار اندازه‌گیری شد. سپس مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در حمام آب گرم شد. پس از گرمادهی، ۲ میلی لیتر HCl ۶ مولار به نمونه اضافه شد و نمونه مجدداً به مدت ۱۵ دقیقه تا دمای جوش گرمادهی شد. محلول حاصل در طول موج ۳۴۰ نانومتر در دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد [19].

۲-۴- تعیین سینتیک واکنش

در این مطالعه، سینتیک تخریب سیانید توسط فرایندهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا تخریب

¹ Pseudo-first-order

² Pseudo-second-order

شکل ۲. درصد تخریب سیانید از پساب مصنوعی با استفاده از تابش اشعه فرابنفش در چهار غلظت اولیه (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۲۵۰) میلی-گرم بر لیتر در الف) pH=10، ب) pH=11

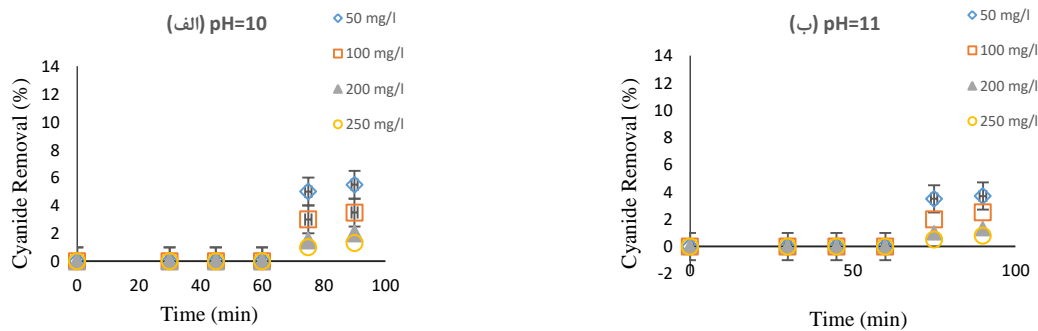


Fig. 2. Cyanide degradation percentage in artificial wastewater using UV radiation at 4 initial concentrations (250, 200, 100, 50) mg/L a) pH=10 b) pH=11

شکستن پیوندهای آن زیاد است [23]. به طور کلی، نتایج بررسی‌ها نشان دادند که اگرچه میزان تخریب سیانید در pH=10 بیشتر از pH=11 بوده است، ولی فرایند UV به تنهایی کارایی لازم را برای تخریب سیانید از پساب مصنوعی در غلظت‌های مطالعه شده نشان نداده است. وونو^۳ و همکاران در سال ۲۰۲۱ به نتایج مشابه دست یافتند که فرایند UV قادر به تخریب سیانید نیست و برای اثربخشی بیشتر نیاز به شدت تابش زیادی دارد [23]. بنابراین استفاده از اشعه فرابنفش به طور مجزا برای تخریب سیانید توصیه نمی‌شود. از اینرو، ادامه آزمایش‌ها با افزودن O₃ به عنوان اکسیدکننده انجام شد.

۳-۱-۱- مطالعات سینتیک UV

در شکل‌های (۳ و ۴) مقادیر سینتیک شبه مرتبه اول و مرتبه دوم برای آزمایش‌های اشعه فرابنفش (UV) در چهار غلظت ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سیانید در دو pH ۱۰ و ۱۱ ارائه شده است. با توجه به شکل‌های (۳ و ۴)، مشاهده شد که نتایج پراکندگی مناسبی در اطراف خط مستقیم ندارند و مدل واکنش‌های شبه مرتبه اول و دوم را تایید نمی‌کنند مقادیر ثابت‌های سرعت واکنش، ضرایب همبستگی و پارامترهای معادله در این شکل‌ها محاسبه و ارائه شد. با مقایسه R² در معادلات سینتیک مرتبه اول و دوم مشخص شد که به مقدار یک نزدیک نیستند. از اینرو،

فتوراکتور منجر به عملکرد مطلوبی برای تخریب سیانید در هر چهار غلظت اولیه سیانید نمی‌شود. اثر pH=10 بر اکسیداسیون سیانید توسط فرآیند UV در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بیشتر از غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. همان‌طور که در شکل (۲-الف) مشاهده می‌شود، کارایی فتولیز UV در اکسیداسیون سیانید ناچیز است، زیرا بیشتر از ۶ درصد سیانید پس از ۹۰ دقیقه زمان واکنش در pH=10 تخریب شده است. شکل (۲-ب) نشان می‌دهد که فرآیند UV در pH=11 نیز به مانند pH=10 در فتوراکتور منجر به عملکرد مطلوبی برای تخریب سیانید در هر چهار غلظت مورد مطالعه نمی‌شود. مطالعات انجام شده توسط باک^۱ و همکاران نشان داد که CN⁻ جذبی در ۲۵۴ نانومتر ندارد [22]. سارلا^۲ و همکاران به تخریب اندک CN⁻ (تقریباً ۱۲ درصد) توسط فتولیز UV و نرخ تخریب بسیار پایین CN⁻ را یافتند که تأیید می‌کند فتولیز UV فرآیند مؤثری برای تخریب سیانید نیست [12]. در مطالعه حاضر نیز مشابه با مطالعات پیشین مشاهده شد که با استفاده صرف از UV، سرعت تخریب سیانید بسیار کند بود. از اینرو، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که فرایند UV به تنهایی برای تخریب سیانید از پساب چندان مؤثر نیست. ضریب جذب کمی که سیانید در ناحیه فرابنفش دارد، باعث می‌شود تا عملکرد UV در تخریب سیانید محدود شود. همچنین سیانید یک ترکیب نسبتاً پایدار است و انرژی لازم برای

¹ Buck

² Sarla

³ Vuono

شکل ۳. مدل سینتیک شبه مرتبه اول در روش منفرد اشعه فرابنفش برای تخریب سیانید در دو pH ۱۰ و ۱۱ (الف) غلظت اولیه سیانید ۵۰ mg/l (ب)

غلظت اولیه سیانید ۱۰۰ mg/l (ج) غلظت اولیه سیانید ۲۰۰ mg/l (د) غلظت اولیه سیانید ۲۵۰ mg/l

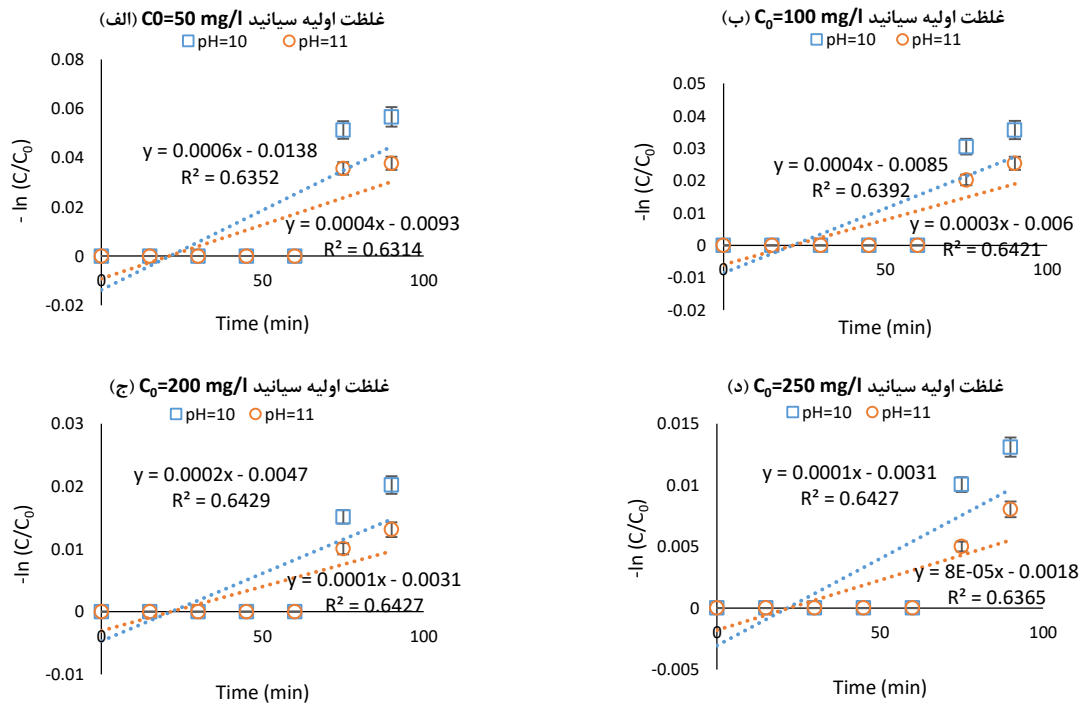


Fig. 3. Pseudo-first-order kinetic model in the single UV method for cyanide degradation at pH 10 and 11 a) $C_0=50 \text{ mg/l}$ b) $C_0=100 \text{ mg/l}$ c) $C_0=200 \text{ mg/l}$ d) $C_0=250 \text{ mg/l}$

شکل ۴. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم در روش منفرد اشعه فرابنفش برای تخریب سیانید در دو pH ۱۰ و ۱۱

(الف) غلظت اولیه سیانید ۵۰ mg/l (ب) غلظت اولیه سیانید ۱۰۰ mg/l (ج) غلظت اولیه سیانید ۲۰۰ mg/l (د) غلظت اولیه سیانید ۲۵۰ mg/l

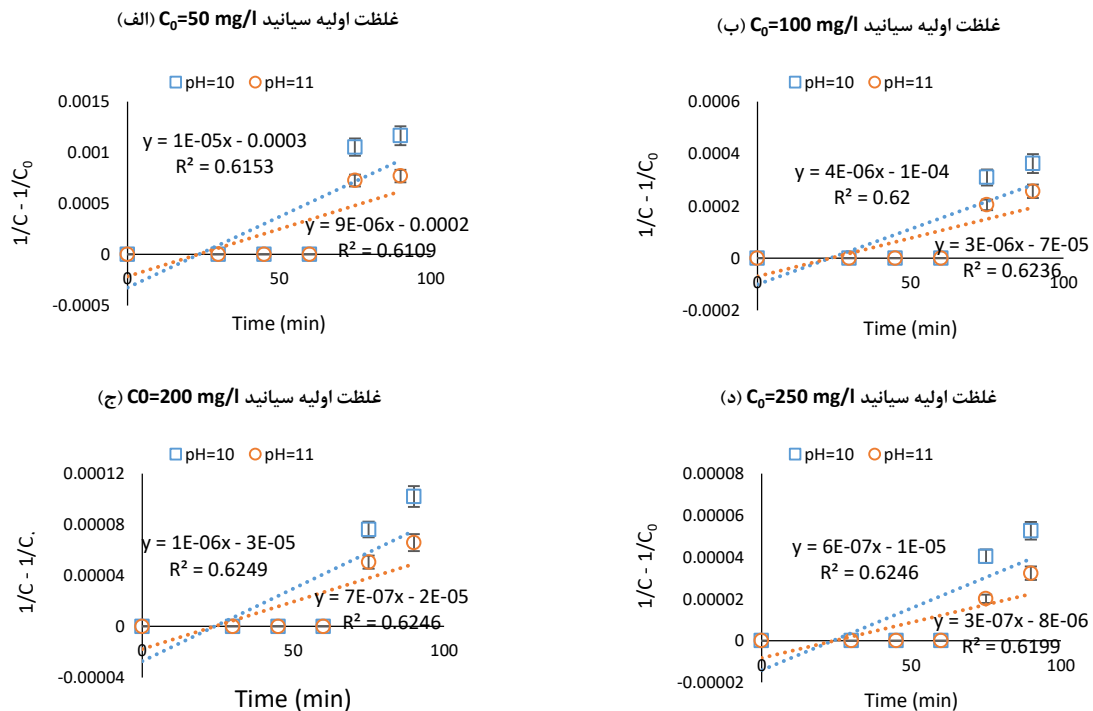


Fig. 4. Pseudo-second-order kinetic model in the single UV method for cyanide degradation at pH 10 and 11 a) $C_0= 50 \text{ mg/l}$ b) $C_0= 100 \text{ mg/l}$ c) $C_0= 200 \text{ mg/l}$ d) $C_0= 250 \text{ mg/l}$

بیشتر از $\text{pH}=10$ بود، اما فرایند O_3 به تنهایی کارایی لازم را برای تخریب سیانید از پساب مصنوعی در غلظت های مورد مطالعه نشان نداده است. در $\text{pH}=11$ درصد تخریب سیانید به طور قابل توجهی بیشتر از $\text{pH}=10$ بود این امر نشان دهنده تاثیر مثبت افزایش قلیایی بودن محیط بر راندمان فرایند O_3 در تخریب سیانید است. در مقادیر pH قلیایی، کارایی تخریب سیانید توسط فرایند O_3 به دلیل غالب بودن واکنش اکسیداسیون با رادیکال های واکنش پذیر افزایش پیدا می کند [24]. همچنین مشخص شد با کاهش غلظت اولیه، راندمان تخریب سیانید افزایش می یابد، به طوری که بیشترین درصد تخریب مربوط به غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر در $\text{pH}=11$ بود. دلیل این امر را می توان واکنش پذیری بیشتر سیانید در غلظت های پایین و در دسترس بودن بیشتر آن برای اکسیداسیون توسط رادیکال های هیدروکسیل دانست O_3 یک عامل اکسیدکننده قوی است و در تخریب سیانید در مقادیر بالای pH بسیار مؤثر عمل می کند [25]. تخریب سیانید کل از مدل شبه مرتبه اول پیروی می کند [16]. سرعت اکسیداسیون سیانید کل می تواند با معادله (۵) توصیف شود:

$$r_{\text{CN}^-} = (-d\text{C}_{\text{CN}^-}/dt)k_d \cdot \text{C}_{\text{CN}^-} \cdot \text{C}_{\text{O}_3} + k_{\text{OH}^-} \cdot \text{C}_{\text{OH}^-} \cdot \text{C}_{\text{CN}^-} \quad (5)$$

شکل ۵. درصد تخریب سیانید از پساب مصنوعی با استفاده از گاز ازن

در چهار غلظت اولیه (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۲۵۰) میلی گرم بر لیتر در الف) $\text{pH}=10$ ب) $\text{pH}=11$

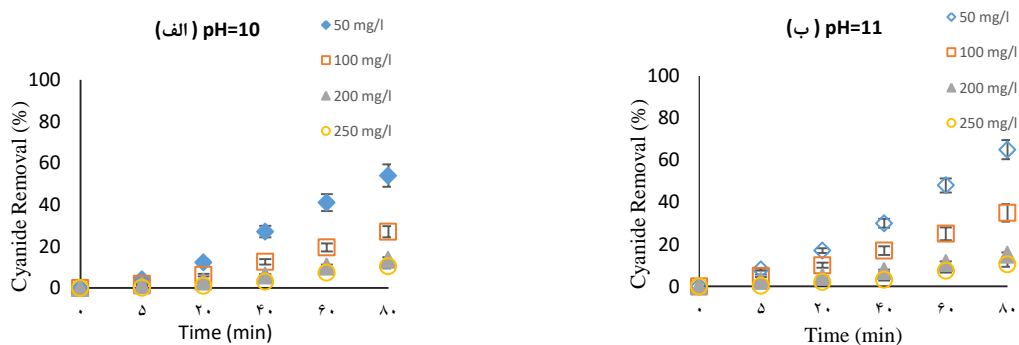


Fig. 5. Cyanide degradation percentage in artificial wastewater using O_3 at 4 initial concentrations (250, 200, 100, 50) mg/L a) $\text{pH}=10$ b) $\text{pH}=11$

ظاهری محاسبه شده (k)، ضرایب مجذور همبستگی (R²) و پارامترهای معادله نیز در شکل‌های (۶ و ۷) ارائه شده است. همبستگی بین داده‌های تجربی (نقطه) و منحنی‌های پیش‌بینی (خط‌چین) نشان داده شده است. با مقایسه نتایج ارائه شده در شکل‌های (۶ و ۷) می‌توان نتیجه گرفت که مقدار R² در معادلات سینتیک مرتبه اول به یک نزدیک‌تر است؛ بنابراین فرآیند O₃ از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند. عوامل مختلفی می‌تواند بر سینتیک تخریب سیانید توسط فرآیند منفرد O₃ تأثیر بگذارد؛ از جمله این عوامل شامل: غلظت اولیه سیانید، غلظت گاز ازن، pH محلول و مدت زمان تماس در طول واکنش است. شکل (۵) نمودار سینتیکی تخریب سیانید در غلظت‌های مختلف و مقدار pH ۱۰ و ۱۱ را نشان داد. بر اساس شکل (۶-الف)، استفاده از فرآیند O₃ در غلظت کم ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، سینتیک تخریب بیشتری نسبت به سه غلظت پساب سیانید (۱۰۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) را نشان داد. این بدان معناست که افزایش غلظت سیانید در دبی ثابت ازن می‌تواند منجر به کاهش سرعت تخریب آن شود. همچنین در شکل (۵) مشاهده شد که سینتیک تخریب سیانید در pH=۱۰ نسبت به pH=۱۱ کمتر است. علاوه بر این، مشاهده شد که سینتیک تخریب سیانید تابعی از غلظت اولیه و زمان تماس است. سرعت واکنش در غلظت‌ها و pH بالاتر به مراتب کندتر بود. با توجه به یافته‌های به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که فرایند ازن به تنهایی توانایی محدودی در تخریب سیانید از پساب داشته و لازم است با سایر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته ترکیب شود تا راندمان فرایند افزایش یابد.

۳-۳- عملکرد فرآیند UV/O₃

فرآیند اکسیداسیون پیشرفته تلفیقی UV/O₃ برای مجموعه سوم آزمایش‌ها به منظور ارتقاء تخریب سیانید اعمال شد. این فرایند شامل تولید برجای اکسیدکننده‌های شیمیایی قوی از جمله رادیکال هیدروکسیل (OH) می‌باشد [26]. در فرایند UV/O₃، لامپ اشعه فرابنفش با گاز ازن تعامل دارد. این تعامل باعث تولید رادیکال‌های آزاد (مانند

که در آن k_d و k_{OH} به ترتیب نشان‌دهنده ثابت سرعت مستقیم واکنش بین ازن و سیانید و ثابت سرعت واکنش بین رادیکال هیدروکسیل و سیانید حل شده در محلول می‌باشند [16]. در فرایند ازن، غلظت ازن حل شده با گذشت زمان واکنش افزایش یافته و معمولاً به یک مقدار ثابت می‌رسد که بسیار کمتر از غلظت سیانید است. روند آزمایش‌ها مطالعه حاضر با نتایج داس^۱ و همکاران در سال ۲۰۲۱ همخوانی دارند [8]. آن‌ها در هنگام نتایج خود دریافتند که ازن به تنهایی قادر به تخریب سیانید نیست؛ همچنین مقدار pH قلیایی در روند تخریب موثر است. ژانگ^۲ و همکاران [15] در سال ۲۰۲۲ به نتایج مشابه دست یافتند که فرآیند تلفیقی اشعه فرابنفش و گاز ازن قادر به تخریب ترکیبات آلی خواهد بود و به صورت منفرد کارایی قابل قبولی نخواهند داشت. راندمان پایین تخریب سیانید از پساب مصنوعی توسط فرآیند ازن ممکن است به دو عامل، مقدار اولیه دوز گاز ازن و عدم پخش یکنواخت آن در پساب مصنوعی، بستگی داشته باشد. در نتیجه، استفاده از گاز ازن به تنهایی با دبی ۲ گرم بر ساعت قادر به تخریب سیانید با درصد بالا از پساب مصنوعی در غلظت‌های بالای ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و در مقادیر پایین pH نیست. اگرچه راندمان تخریب سیانید توسط ازن بیشتر از فرآیند اشعه فرابنفش است، اما برای دستیابی به راندمان بهتر، تلفیق این دو فرآیند با یکدیگر پیشنهاد می‌شود.

۳-۲-۱- مطالعات سینتیک O₃

برای بررسی مرتبه واکنش تخریب سیانید توسط فرآیند ازن (O₃)، آزمایشاتی در چهار غلظت مختلف سیانید (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) در دو pH ۱۰ و ۱۱ انجام شد. در شکل‌های (۶ و ۷) محاسبات سینتیک شبه مرتبه اول و مرتبه دوم برای آزمایش‌های O₃ است. در شکل (۶) مشاهده شد که نقاط به طور رضایت‌بخشی در اطراف خطوط مستقیم قرار دارند و براساس معادله (۳) واکنش فرضی را تایید می‌کند. نتایج ثابت‌های جنبشی

¹ Das

² Zhang

شکل ۶. مدل سینتیک شبه مرتبه اول در روش منفرد ازن برای تخریب سیانید در دو pH ۱۰ و ۱۱

(الف) غلظت اولیه سیانید ۵۰mg/l (ب) غلظت اولیه سیانید ۱۰۰mg/l (ج) غلظت اولیه سیانید ۲۰۰mg/l (د) غلظت اولیه سیانید ۲۵۰mg/l

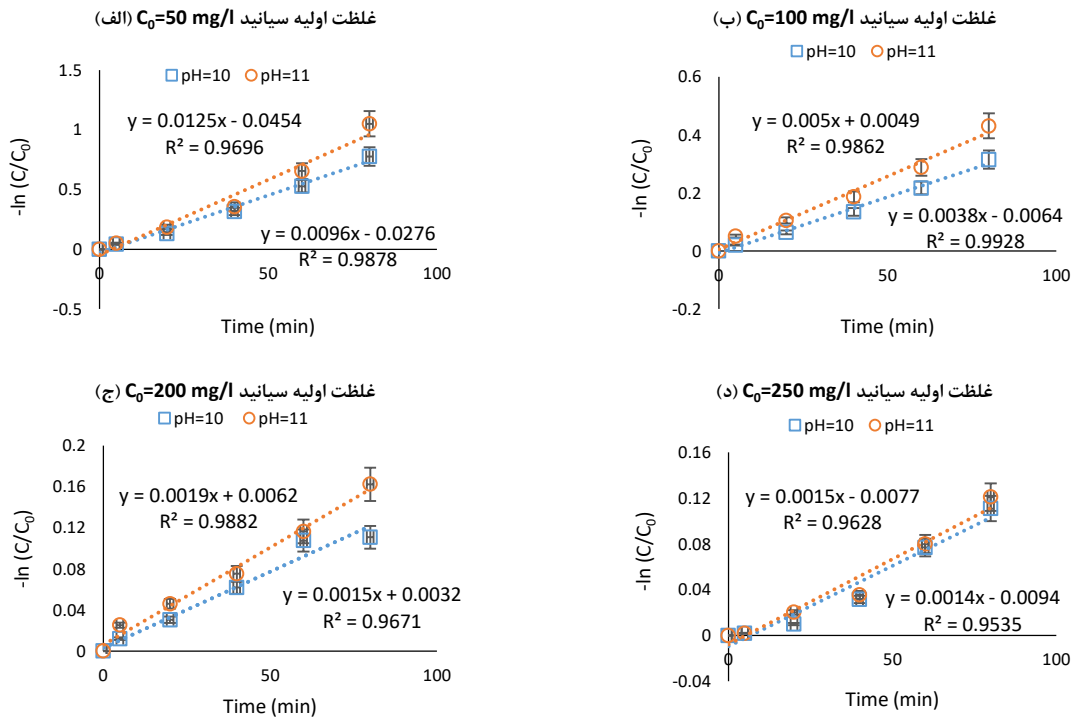


Fig. 6. Pseudo-first-order kinetic model in the single O_3 method for cyanide degradation at pH 10 and 11
a) $C_0=50$ mg/l b) $C_0= 100$ mg/l c) $C_0= 200$ mg/l d) $C_0= 250$ mg/l

شکل ۷. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم در روش منفرد ازن برای تخریب سیانید در دو pH ۱۰ و ۱۱

(الف) غلظت اولیه سیانید ۵۰mg/l (ب) غلظت اولیه سیانید ۱۰۰mg/l (ج) غلظت اولیه سیانید ۲۰۰mg/l (د) غلظت اولیه سیانید ۲۵۰mg/l

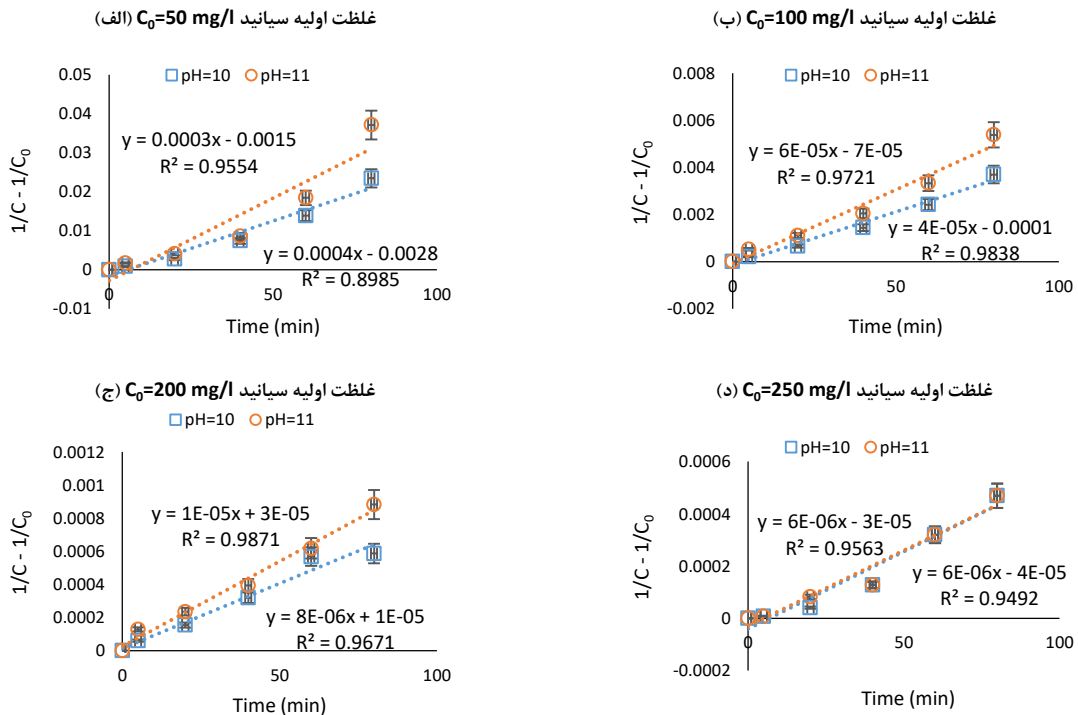
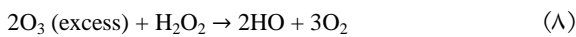
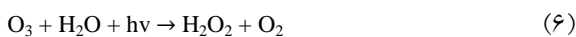


Fig. 7. Pseudo-second-order kinetic model in the single O_3 method for cyanide degradation at pH 10 and 11
a) $C_0= 50$ mg/l b) $C_0= 100$ mg/l c) $C_0= 200$ mg/l d) $C_0= 250$ mg/l

سیانید در pH=10 بیشتر است. در فرآیند UV/O₃، هرچه مقدار pH کمتر قلیایی باشد میزان تخریب سیانید از پساب مصنوعی بیشتر خواهد بود. بنابراین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به pH وابسته است و pH نقش مهمی در سازوکار تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در این فرآیندها دارد. پرنگل و مایک (1978) [27] از اولین کسانی بودند که آثار مفید ترکیب فتولیز UV با افزودن ازن را گزارش کردند. ازن محلول در حضور نور UV واکنش داده و پراکسید هیدروژن تولید می‌کند [28].



هیدروکسیل و اکسیژن آزاد) می‌شود که با پساب مصنوعی سیانید تعامل می‌کند و آن را به مواد غیرسمی تبدیل می‌کند. شکل (۸) فرآیند UV/O₃ به طور جداگانه برای تخریب غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر سیانید در pH 10 و 11 به مدت ۶۰ دقیقه مطالعه شد. شکل (۸-الف)، استفاده از فرآیند UV/O₃ در pH=10 بازدهی تخریب سیانید در دمای محیط نشان داد. در مرحله بعدی شکل (۸-ب)، فرآیند UV/O₃ برای چهار غلظت اولیه سیانید در pH=11 نیز به مدت ۶۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به نمودارهای مربوط به هر چهار غلظت اولیه سیانید در پساب مصنوعی، مشاهده می‌شود که غلظت باقی مانده سیانید در pH=10 کمتر از pH=11 است. این بدان معناست که تخریب در هر چهار غلظت اولیه

شکل ۸ درصد تخریب سیانید از پساب مصنوعی با استفاده از گاز ازن/شعه فرابنفش در چهار غلظت اولیه (۲۵۰، ۲۰۰، ۱۰۰، ۵۰) میلی‌گرم بر لیتر در الف) pH=10، ب) pH=11

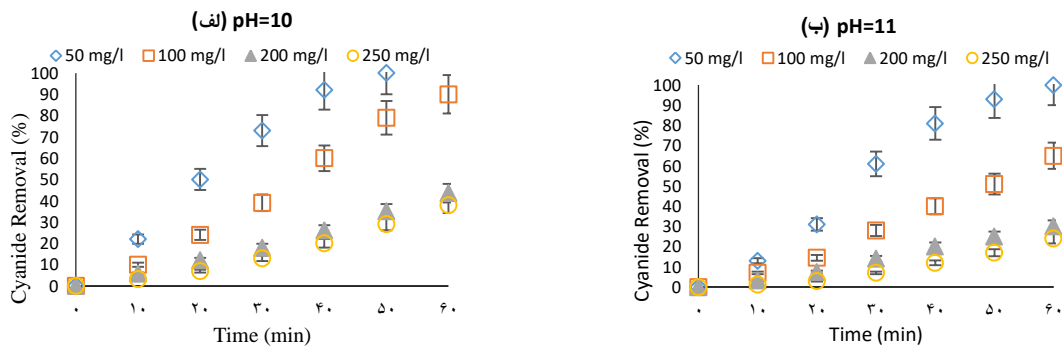


Fig. 8. Cyanide degradation percentage in artificial wastewater using O₃/UV at 4 initial concentrations (250, 200, 100, 50) mg/L a) pH=10 b) pH=11

موجب افزایش راندمان تخریب می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند UV/O₃ در pH=10 به طور مؤثرتری عمل می‌کند. تأثیر غلظت اولیه سیانید را در شرایط قلیایی ثابت مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۸) نشان می‌دهد که تخریب سیانید به طور شدیدی وابسته به غلظت اولیه پساب است. درصد تخریب برای هر یک از غلظت‌ها به ترتیب ۹۵، ۸۱، ۴۱ و ۳۰ درصد بود که نشان‌دهنده تولید بیشتر رادیکال‌ها با کاهش pH و تخریب مؤثرتر سیانید می‌باشد. همچنین، مشاهده شد که با استفاده از فرآیند UV/O₃، مقدار سیانید موجود در پساب مصنوعی در هر دو pH 10 و 11 با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر،

تأثیر مقدار pH بر راندمان تخریب سیانید توسط فرآیند UV/O₃ به دلیل وابستگی شدید این فرآیند به غلظت یون هیدروکسید و رادیکال هیدروکسیل می‌باشد. غلظت رادیکال هیدروکسیل، عامل اصلی اکسیداسیون و تخریب سیانید است. حضور یون هیدروکسید باعث کاهش غلظت رادیکال هیدروکسیل و در نتیجه کاهش راندمان تخریب سیانید می‌شود. بررسی نشان می‌دهد که در pH=11 به دلیل مقدار بسیار بالای یون هیدروکسید نسبت به pH=10، غلظت رادیکال هیدروکسیل کاهش یافته و راندمان تخریب سیانید کاهش می‌یابد. در مقابل در pH=10 با حضور کمتر یون هیدروکسید، غلظت بیشتر رادیکال هیدروکسیل

درصد تخریب بیشتری نسبت به سه غلظت دیگر پساب مصنوعی دارد. درصد تخریب سیانید از پساب به صورت صعودی با کاهش غلظت اولیه افزایش می‌یابد. مونتیگو^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۴ به نتایج مشابه دست یافتند که استفاده از گاز ازن و تلفیق آن با اشعه فرابنفش و هیدروژن پراکسید، کارایی تخریب سیانید را افزایش می‌دهد. نتایج حاصل از آن مطالعه نشان‌دهنده تخریب بیش از ۷۵ درصد تخریب سیانید کل توسط فرآیند $UV/O_3/H_2O_2$ بود [24]. فرآیند تلفیقی گاز ازن و اشعه فرابنفش یک فرآیند پیشرفته و با راندمان بالا برای تخریب سیانید از پساب مصنوعی است. گاز ازن به عنوان یک اکسیدکننده قوی عمل می‌کند و رادیکال‌های هیدروکسیل را تولید می‌کند. تلفیق اشعه فرابنفش با گاز ازن باعث افزایش تولید این رادیکال‌ها می‌شود. در نتیجه فرآیند UV/O_3 یک فرآیند قوی و مؤثر برای تخریب سیانید از پساب مصنوعی است.

۳-۳-۱- مطالعات سینتیک فرآیند تلفیقی UV/O_3

در شکل‌های (۹ و ۱۰) نتایج سینتیک شبه مرتبه اول و مرتبه دوم را برای آزمایش‌های UV/O_3 ارائه شده است. در شکل (۹) مشاهده شد که نقاط به طور رضایت‌بخشی در اطراف خطوط مستقیم قرار دارند و معادله (۳) و مدل واکنش فرضی را تایید می‌کند. با مقایسه شکل‌های (۹ و ۱۰) می‌توان نتیجه گرفت که مقدار R^2 در معادلات سینتیک مرتبه اول به یک نزدیک‌تر است؛ بنابراین فرآیند UV/O_3 نیز از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند. عوامل مختلفی می‌تواند بر سینتیک تخریب سیانید توسط فرآیند UV/O_3 تأثیر بگذارد؛ از جمله این عوامل شامل: غلظت اولیه سیانید، غلظت گاز ازن، شدت و طول موج لامپ اشعه فرابنفش، pH محلول و مدت زمان تماس در طول واکنش است. بر اساس شکل (۹-الف)، استفاده از فرآیند UV/O_3 در غلظت کم ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر سینتیک تخریب بیشتری نسبت به سه غلظت پساب سیانید (۲۰۰، ۱۰۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) را نشان داد. این بدان معناست که افزایش غلظت سیانید می‌تواند منجر به کاهش سرعت تخریب آن در دبی ثابت ازن شود. همچنین در شکل

(۹) مشاهده شد که سینتیک تخریب سیانید در $pH=10$ نسبت به $pH=11$ بیشتر است. مطالعات گومز^۲ و همکاران نشان داد که در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تخریب سیانید کل می‌تواند با واکنش شبه مرتبه اول توصیف شود [19]. به طور کلی، فرآیند UV/O_3 می‌تواند به عنوان یک فرآیند پیشرفته و قابل اعتماد برای تخریب سیانید از پساب مصنوعی استفاده شود. فرآیند UV/O_3 با تنظیم عوامل مختلف مانند غلظت اولیه سیانید، غلظت گاز ازن، شدت و طول موج لامپ اشعه فرابنفش، pH محلول و مدت زمان تماس، می‌توان سرعت و کارایی تخریب سیانید را بهینه کرد. با استفاده از فرآیند UV/O_3 ، سینتیک تخریب سیانید قابل بهبود است و تغییراتی نسبت به فرآیندهای منفرد ایجاد می‌شود. با تلفیق ازن و اشعه فرابنفش، آثار اکسیدکنندگی و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در هر دو عملکرد تقویت می‌شوند. به طور خلاصه، استفاده از فرآیند UV/O_3 منجر به بهبود قابل توجهی در سینتیک حذف سیانید می‌شود و این فرآیند امکان حذف بیشتری از سیانید با دبی ثابت ازن را فراهم می‌کند.

۳-۳-۲- برآورد مقدار انرژی مصرفی در فرآیند تلفیقی UV/O_3

قیمت هر کیلوگرم گاز ازن ۲۰ دلار است؛ بنابراین قیمت ۲۰۰ گرم گاز ازن برابر ۴ دلار است. قیمت ۲ عدد لامپ اشعه فرابنفش برابر ۱,۲۰۰,۰۰۰ تومان است که با قیمت ۵۰ هزار تومان برابر ۲۴ دلار است. بنابراین مقدار انرژی مصرفی برای حذف سیانید با استفاده از فرآیند UV/O_3 تقریباً ۲۸ دلار برای هر متر مکعب پساب مصنوعی است، اما این مقدار تقریبی است و ممکن است در شرایط واقعی متغیر باشد. با تحلیل نتایج آزمایش‌ها، می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از روش تلفیقی دوگانه تابش اشعه فرابنفش/ازن‌زنی، هزینه‌ای مناسب برای حذف سیانید در پساب مصنوعی دارد و می‌تواند در مدت زمان کوتاهی غلظت بالای سیانید را از پساب حذف کند. به همین دلیل، این روش به عنوان یک روش بهینه و کارآمد در حذف سیانید از پساب مصنوعی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

¹ Montegodo

² Gomez

شکل ۹. مدل سینتیک شبه مرتبه اول در روش تلفیقی گاز ازن/اشعه فرابنفش برای تخریب سیانید در دو pH ۱۰ و ۱۱ (الف) غلظت اولیه سیانید ۵۰mg/l (ب) غلظت اولیه سیانید ۱۰۰mg/l (ج) غلظت اولیه سیانید ۲۰۰mg/l (د) غلظت اولیه سیانید ۲۵۰mg/l

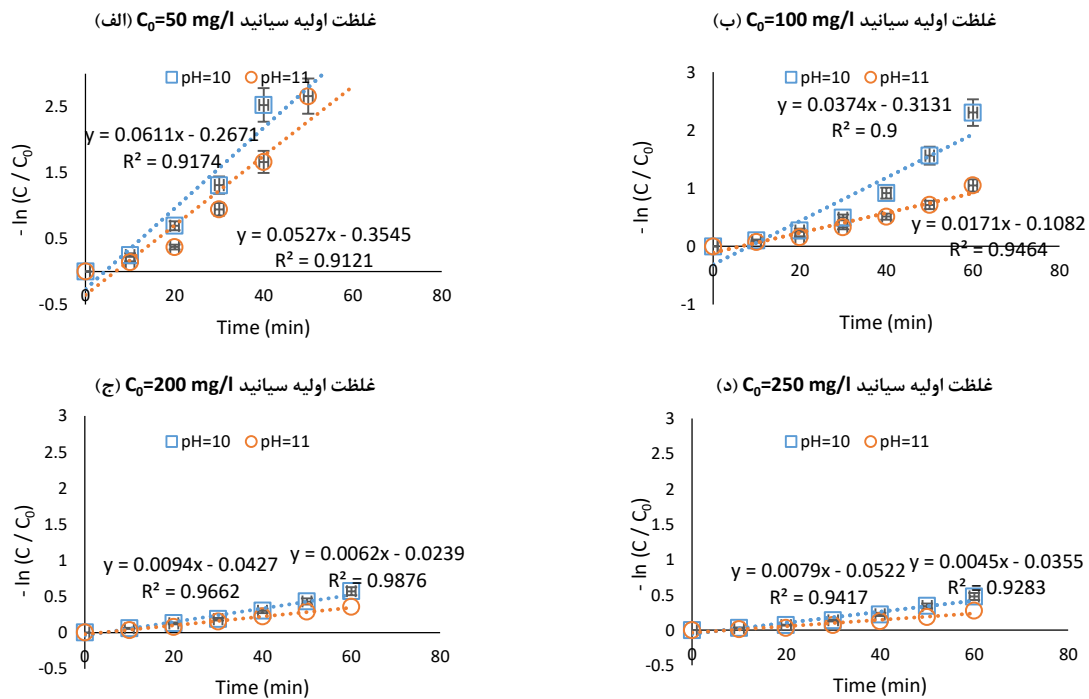


Fig. 9. Pseudo-first-order kinetic model in the O₃/UV method for cyanide degradation at pH 10 and 11
a) C₀=50 mg/l b) C₀=100 mg/l c) C₀=200 mg/l d) C₀=250mg/l

شکل ۱۰. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم در روش تلفیقی گاز ازن/اشعه فرابنفش برای تخریب سیانید در دو pH ۱۰ و ۱۱ (الف) غلظت اولیه سیانید ۵۰mg/l (ب) غلظت اولیه سیانید ۱۰۰mg/l (ج) غلظت اولیه سیانید ۲۰۰mg/l (د) غلظت اولیه سیانید ۲۵۰mg/l

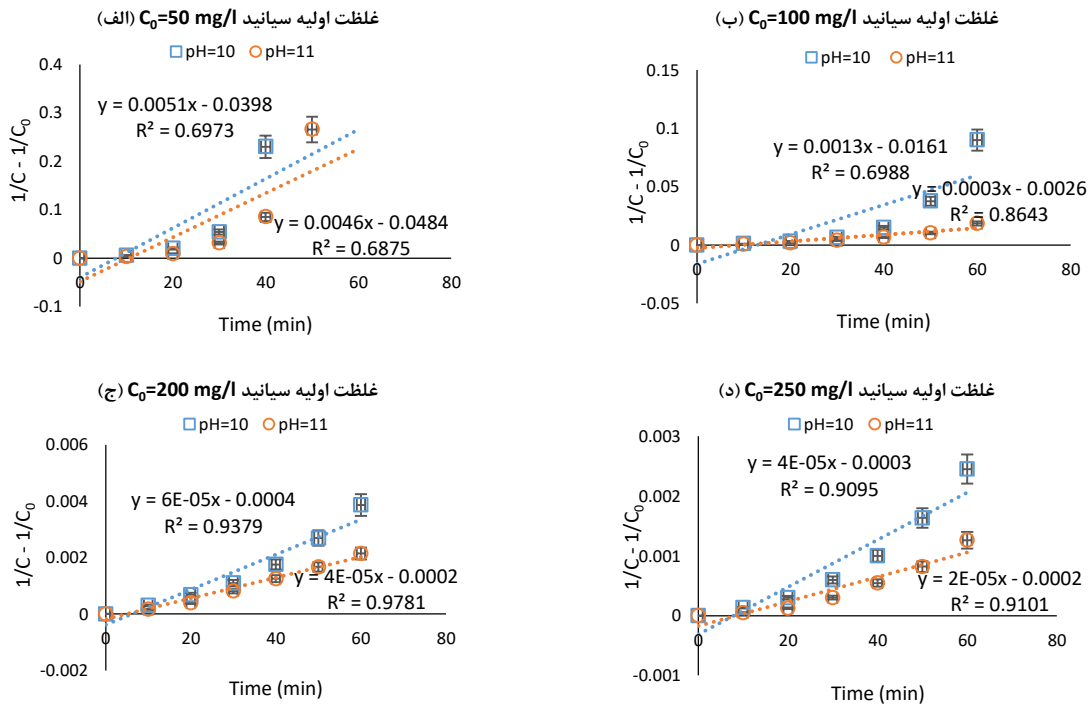


Fig. 10. Pseudo-second-order kinetic model in the O₃/UV method for cyanide degradation at pH 10 and 11
a) C₀=50 mg/l b) C₀=100 mg/l c) C₀=200 mg/l d) C₀=250mg/l

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل اشعه فرابنفش، گاز ازن و تلفیقی آنها برای تخریب سیانید در پساب مورد بررسی قرار گرفت. فرایند منفرد UV نتوانست کارایی لازم را در تخریب سیانید از پساب مصنوعی در غلظت‌های مورد مطالعه نشان دهد. دلایل احتمالی برای این موضوع شامل تأثیر کمتر مستقیم اشعه بر سیانید و عدم تولید رادیکال‌های هیدروکسیل مورد نیاز است. فرآیند O_3 نیز کارایی لازم را برای تخریب سیانید از پساب مصنوعی در غلظت‌های مورد مطالعه نشان نداد. در $pH=11$ درصد تخریب سیانید به طور قابل توجهی بیشتر از $pH=10$ بود این امر نشان‌دهنده تأثیر مثبت افزایش قلیابیت محیط بر راندمان فرایند O_3 در تخریب سیانید است. فرآیند تلفیقی UV/O_3 کارایی تخریب سیانید در پساب مصنوعی را بسیار بهبود بخشید. در فرآیند تلفیقی UV/O_3 ، هرچه مقدار pH کمتر قلیایی باشد میزان تخریب سیانید از پساب مصنوعی بیشتر می‌شود. تأثیر مقدار pH بر راندمان تخریب سیانید توسط فرآیند تلفیقی UV/O_3 به دلیل وابستگی شدید این فرآیند به غلظت یون هیدروکسید و رادیکال هیدروکسیل می‌باشد. بررسی نشان داد که در $pH=11$ به دلیل مقدار بسیار بالای یون هیدروکسید نسبت به $pH=10$ ، غلظت رادیکال هیدروکسیل کاهش یافته و راندمان تخریب سیانید کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند تلفیقی UV/O_3 در $pH=10$ به طور مؤثرتری عمل کرد. فرآیند تلفیقی تخریب سیانید نیز از سینتیک شبه مرتبه اول پیروی کرد.

۵- اعلام تعارض منافع

نویسندگان اعلام می‌کنند هیچ نوع تعارض منافی وجود ندارد.

۶- مراجع

- Tyagi, "Photo-oxidation of cyanide in aqueous solution by the UV/H₂O₂ process," J. Chem. Technol. Biotechnol. Int. Res. Process. Environ. Clean Technol., vol. 80, no. 1, pp. 13–19, 2005.
- [3] R. Mudliar, S. S. Umare, D. S. Ramteke, and S. R. Wate, "Energy efficient-Advanced oxidation process for treatment of cyanide containing automobile industry wastewater," J. Hazard. Mater., vol. 164, no. 2–3, pp. 1474–1479, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.118.
- [4] N. Kuyucak and A. Akcil, "Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes," Miner. Eng., vol. 50, pp. 13–29, 2013.
- [5] L. A. Betancourt-Buitrago, A. Hernandez-Ramirez, J. A. Colina-Marquez, C. F. Bustillo-Lecompte, L. Rehmann, and F. Machuca-Martinez, "Recent developments in the photocatalytic treatment of cyanide wastewater: An approach to remediation and recovery of metals," Processes, vol. 7, no. 4, 2019, doi: 10.3390/pr7040225.
- [6] S. Syed, "Recovery of gold from secondary sources—A review," Hydrometallurgy, vol. 115, pp. 30–51, 2012.
- [7] G. Moussavi, F. Majidi, and M. Farzadkia, "The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process," Desalination, vol. 280, no. 1–3, pp. 127–133, 2011.
- [8] P. P. Das, P. Mondal, A. Sinha, P. Biswas, S. Sarkar, and M. K. Purkait, "Integrated ozonation assisted electrocoagulation process for the removal of cyanide from steel industry wastewater," Chemosphere, vol. 263, p. 128370, 2021.
- [9] S. Rostami Tarzam, F. G. Fahimi, R. Amirnejad, A. Tavana, and A. Rahnavard, "Predicting Cyanide Degradability and Destruction Using Artificial Neural Networks: A Case Study in West Azerbaijan, Iran," Soil Sediment Contam. An Int. J., pp. 1–16, 2024.
- [10] G. Moussavi, M. Pourakbar, E. Aghayani, M. Mahdavianpour, and S. Shekoohyian, "Comparing the efficacy of VUV and UVC/S2O82-advanced oxidation processes for degradation and mineralization of cyanide in wastewater," Chem. Eng. J., vol. 294, pp. 273–280, 2016.
- [11] A. Shahedi, A. K. Darban, A. Jamshidi-Zanjani, M. Homaei, and F. Taghipour, "Effect of ozonation and UV-LED combination on simultaneous removal of toxic elements during electrocoagulation," Environ. Sci. Pollut. Res., vol. 31, no. 4, pp. 5847–5865, 2024.
- [1] Q. Zhang et al., "Mechanism and Process of Recycling Copper and Cyanide from a Hazardous Cyanide Waste Slag," 2024.
- [2] S. Malhotra, M. Pandit, J. C. Kapoor, and D. K.

- vol. 170, no. June, 2021, doi: 10.1016/j.mineng.2021.107031.
- [20] M. D. Gurol and W. M. Bremen, "Kinetics and mechanism of ozonation of free cyanide species in water," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 9, pp. 804–809, 1985.
- [21] K. Chiang, R. Amal, and T. Tran, "Photocatalytic oxidation of cyanide: kinetic and mechanistic studies," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 193, no. 1–2, pp. 285–297, 2003.
- [22] R. P. Buck, S. Singhadeja, and L. B. Rogers, "Ultraviolet absorption spectra of some inorganic ions in aqueous solutions," *Anal. Chem.*, vol. 26, no. 7, pp. 1240–1242, 1954.
- [23] D. C. Vuono et al., "Photocatalytic advanced oxidation processes for neutralizing free cyanide in gold processing effluents in arequipa, southern peru," *Sustain.*, vol. 13, no. 17, 2021, doi: 10.3390/su13179873.
- [24] J. M. Monteagudo, L. Rodríguez, and J. Villaseñor, "Advanced oxidation processes for destruction of cyanide from thermoelectric power station waste waters," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 79, no. 2, pp. 117–125, 2004.
- [25] U. Kepa, E. Stanczyk-Mazanek, and L. Stepniak, "The use of the advanced oxidation process in the ozone+ hydrogen peroxide system for the removal of cyanide from water," *Desalination*, vol. 223, no. 1–3, pp. 187–193, 2008.
- [26] J. Staehelin and J. Hoigne, "Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 10, pp. 676–681, 1982.
- [27] H. W. Prengle Jr, C. E. Mauk, and J. E. Payne, "Ozone-UV oxidation of pesticides in aqueous solution," in Technical paper presented at the IOI Meeting, Cincinnati, OH, 1976.
- [28] Y. Kim, T. I. Qureshi, and K. Min, "Application of advanced oxidation processes for the treatment of cyanide containing effluent," *Environ. Technol.*, vol. 24, no. 10, pp. 1269–1276, 2003.
- [12] M. Sarla, M. Pandit, D. K. Tyagi, and J. C. Kapoor, "Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process," *J. Hazard. Mater.*, vol. 116, no. 1–2, pp. 49–56, 2004, doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.06.035.
- [13] M. P. Rayaroth, C. T. Aravindakumar, N. S. Shah, and G. Boczkaj, "Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment-unexpected nitration side reactions-a serious environmental issue: A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 430, p. 133002, 2022.
- [14] I. Arslan-Alaton, F. G. Babuna, and G. Iskender, "Application of Advanced Oxidation Processes to Treat Industrial Wastewaters: Sustainability and Other Recent Challenges," in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, CRC Press, 2022, pp. 39–51.
- [15] H. Zhang et al., "Study on ultrasonic enhanced ozone oxidation of cyanide-containing wastewater," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 303, p. 122258, 2022.
- [16] B. K. Mert, Ö. Sivrioğlu, T. Yonar, and S. Özçiftçi, "Treatment of jewelry manufacturing effluent containing cyanide using ozone-based photochemical advanced oxidation processes," *Ozone Sci. Eng.*, vol. 36, no. 2, pp. 196–205, 2014.
- [17] C. V. Rekhate and J. K. Srivastava, "Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review," *Chem. Eng. J. Adv.*, vol. 3, p. 100031, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.100031.
- [18] T. J. McMillan, E. Leatherman, A. Ridley, J. Shorrocks, S. E. Tobi, and J. R. Whiteside, "Cellular effects of long wavelength UV light (UVA) in mammalian cells," *J. Pharm. Pharmacol.*, vol. 60, no. 8, pp. 969–976, 2008.
- [19] V. Satizabal-Gómez et al., "Effect of the presence of inorganic ions and operational parameters on free cyanide degradation by ultraviolet C activation of persulfate in synthetic mining wastewater," *Miner. Eng.*,

Efficiency of UV, O₃, and combined UV/O₃ methods in cyanide degradation from synthetic wastewater

Mahsa Niazi¹, Ahmad Jamshidi-Zanjani^{2*}, Mehdi Homaei³

1. Master of mining engineering, Mining and Environment, Tarbiat Modares University.

2. Faculty of Engineering, Department of Mining and Environment, Tarbiat Modares University.

3. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

* Email: ajamshidi@modares.ac.ir

Received: 2024/01/09

Accepted: 2024/07/10

Abstract

Cyanide is a highly toxic and hazardous pollutant commonly found in the wastewater generated by mining, electroplating, and petrochemical industries. The current research aims to evaluate the efficiency of advanced oxidation techniques such as UV, O₃, and UV/O₃ combination, to eliminate cyanide from synthetic wastewater. All experiments were conducted in a semi-continuous reactor to investigate the impact of various operating conditions, such as initial cyanide concentration, reaction time, reaction kinetics, and pH. In this study, degradation tests were conducted on cyanide at four different concentrations (50, 100, 200, and 250 mg/L) and two pH levels (10 and 11). The reaction duration ranged from 0 to 90 minutes, with varying lengths. All experiments maintained constant operational parameters for the process, except for the variable being tested. The UV process alone is not very effective in removing cyanide from wastewater. This is because the low absorption coefficient of cyanide in the ultraviolet region limits the performance of UV in cyanide degradation. Additionally, cyanide is a relatively stable compound that requires a high amount of energy to break bonds and destroy them. Therefore, the use of the UV process alone is insufficient for the complete and safe destruction of cyanide from wastewater. It is necessary to combine it with other advanced oxidation processes to effectively remove cyanide from wastewater. According to the results, it was found that the effectiveness of removing cyanide through a single ozonation process was higher at pH 11 as compared to pH 10. The optimal conditions for achieving the highest level of cyanide removal, which is 68%, were found to be a single ozonation process with an initial concentration of 50 mg/L and a reaction time of 80 minutes. The higher efficiency of cyanide degradation at higher pH can be attributed to the greater production of hydroxyl radicals, resulting in an increase in the oxidizing power of the process. The efficiency of cyanide degradation in synthetic wastewater can be greatly improved by using the combined UV/O₃ process. In this method, the rate of cyanide degradation is higher when the pH value is lower. This is because the integrated UV/O₃ method is strongly dependent on the concentration of hydroxide ions and hydroxyl radicals, which are affected by the pH value. Therefore, the effect of pH value on the efficiency of cyanide degradation by the combined UV/O₃ method is significant. When UV and O₃ were combined, over 50% degradation occurred in 40 minutes due to increased degradation rate. The highest efficiency for cyanide degradation was achieved at pH 10 and an initial concentration of 50 mg/L using the combined UV/O₃ method. The reaction time was 50 minutes and the efficiency was 100%. First and second-order kinetic analyses were conducted for UV, ozone, and combined processes to study their effectiveness in cyanide degradation. The results showed that the combination of UV and ozone was the most effective method for total cyanide degradation from wastewater compared to the other processes studied. Therefore, UV/O₃ can be considered as the optimal analytical method for cyanide degradation from wastewater..

Keywords: Cyanide, Advanced Oxidation, Wastewater, Treatment, Hydroxyl radical.