

# کاهش آلاینده‌های سیانیدی آزاد از پساب صنعتی با روش نور کاتالیزوری در حضور کاتالیزور سنتز شده اکسید تیتانیم - اکسید آلومینیوم

مجید صالحی نجف آبادی<sup>۱</sup>زهره خردپیشه<sup>۱</sup>

(دریافت ۹۰/۹/۵ پذیرش ۹۰/۲/۳۰)

## چکیده

امروزه فرایندهای UV/TiO<sub>2</sub> به علت دارا بودن سرعت و بازده بالا از اهمیت ویژه‌ای در حذف آلاینده‌های آلی و معدنی از پسابهای صنعتی برخوردارند. اما یکی از مشکلات کاربرد کاتالیزورهایی با خواص فیزیکی مشابه با اکسید تیتانیم (آناتاز) در این فرایندها، جداسازی کاتالیزور از پساب است. در این تحقیق به منظور ساخت یک کاتالیزور با خواص فیزیکی مناسب و دارای قابلیت جداسازی آسان از پسابهای صنعتی، اکسید تیتانیم به فرم آناتاز بر روی سطح آلومینا (اندازه ذرات ۱۵۰ تا ۲۰۰ میکرومتر) به روش هیدرولیز مرطوب سنتز شد. به این منظور از ترکیب ایزو پروپیلات تیتانیم استفاده شد و پس از انجام واکنش روی سطح آلومینا به منظور سنتز اکسید تیتانیم به فرم آناتاز فرایند کلسینیه شدن در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس انجام شد. میزان تشکیل فرم آناتاز از طریق تکنیک پراش ایکس ری اندازه گیری شد. در نهایت عمل حذف سیانیدهای آزاد در حضور کاتالیزور TiO<sub>2</sub> و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> با تغییر پارامترهایی نظیر زمان تابش UV، مقدار کاتالیست و غلظت اولیه سیانید در شرایط بهینه در یک فتوراکتور با استفاده از یک لامپ جیوه ۲۵۰ وات فشار بالا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که یک لایه از آناتاز TiO<sub>2</sub> بر روی سطح ذرات Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تشکیل می‌شود که مقدار آن بستگی به افزایش دفعات سنتز دارد. مطالعه سینتیکی فرایند حذف سیانید در حضور کاتالیست سنتزی Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> نشان داد که نمودار غلظت بر حسب زمان در این فرایند لگاریتمی است که دلالت بر سینتیک واکنش درجه اول دارد. همچنین نتایج آزمایش‌ها نشان داد که کاتالیست TiO<sub>2</sub> به دلیل خلوص بالا و اندازه ریز ذرات از فعالیت فتوکاتالیتیکی بالاتری در مقایسه با Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> به منظور فرایند حذف برخوردار است، اما خواص فیزیکی کاتالیست Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> از جمله قابلیت جداسازی آسان از پساب صنعتی و استفاده مجدد از آن در فرایند حذف، اقتصادی و کاربردی بودن آن را توجیه می‌کند.

**واژه‌های کلیدی:** نور کاتالیزور، هیدرولیز مرطوب، اکسید تیتانیم آناتاز، فتوراکتور

## Photocatalytic Free Cyanid Elimination Process from the Industrial Wastewater Using a Synthesis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalyst

Zohreh Kheradpisheh<sup>1</sup>Majid Salehi Najaf Abadi<sup>2</sup>

(Received May 20, 2011)

Accepted Nov. 26, 2011)

### Abstract

The photocatalytic UV/TiO<sub>2</sub> process has particular importance due to having high rate and efficiency in the removal of organic and inorganic contaminants from industrial wastewater. One of the problem of utilization of a catalyst with physical properties similar to TiO<sub>2</sub> (anatase) is the separation of the catalyst from the wastewater effluent. In this study, synthesis of titanium oxide on the surface of alumina (particle size 150 to 200 μm) with the wet impregnation method was accomplished in order to create a catalyst with suitable physical properties to easy separation capability from industrial effluents. Hence, titanium isopropylate compound was used and after the reaction of alumina on the surface, in order to Synthesis of titanium oxide anatase form, calcinations being done in the temperature of 500 °C in an electric furnace. The amount of anatase phase formation was measured by X-ray diffraction technique .Finally the removal of free cyanide in the presence of TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> was investigated in optimal conditions with the Change of parameters such as irradiation time of UV, the amount of catalyst and initial concentration of cyanide. Experiments were carried out by using a batch photoreactor and a

1. M.Sc. of Environmental Health, Faculty of Public Health, Faculty Member of Persian Gulf Research Center for Health Promotion, Hormozgan University of Medical Sciences (+98 21) 3338583 (Corresponding Author) z.kheradpisheh@yahoo.com

2. M.Sc. of Applied Chemistry, Kavian Petrochemical, Asalouye, Boushehr

۱- کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، عضو هیئت علمی مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی در ارتقای سلامت خلیج فارس، دانشگاه علوم پزشکی هرمزگان (نویسنده مسئول) z.kheradpisheh@yahoo.com (۰۲۱) ۳۳۲۸۵۸۳

۲- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، پتروشیمی کاویان، عسلویه، بوشهر

high pressure Hg lamp (250 watt). The results indicated that a layer of anatase  $\text{TiO}_2$  formed on the surface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles which its value depends on the increasing frequency synthesis. The study of the kinetic of cyanide removal process in the presence of the synthetic catalyst  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  showed that the curve of concentration versus time is logarithmic in this process which indicated the reaction is the first order. The results also showed that the catalyst  $\text{TiO}_2$  has a greater Photocatalytic activity in removal of cyanide compared to  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  due to its higher purity and tiny particle size. However, the physical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  catalyst including easy separation and reuse from industrial effluent in removal process, could justify economical and practical of its application.

**Keywords:** Photocatalyst, Wet Impregnation,  $\text{TiO}_2$  (anatase), Photoreactor.

فتوکاتالیتیکی بهتر مورد توجه قرار گرفته است. پالمیزانو و همکاران<sup>۳</sup> برای اولین بار در سال ۱۹۹۹ فرایند حذف ۴-نیترو فنل را در حضور کاتالیزور  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  بررسی نموده‌اند. این تحقیق درصد بالایی از حذف ۴-نیترو فنل را در حضور کاتالیزور سنتزی نشان می‌دهد. در این روش بازده حذف بستگی زیادی به میزان رشد کریستال اکسید تیتانیم آناتاز بر روی سطح آلومینا دارد<sup>[۶-۸]</sup>. همچنین جاویر و همکاران<sup>۴</sup> در سال ۲۰۰۷ سیستمیک فرایند اکسیداسیون فتوشیمیایی سیانیدها را بر روی کاتالیزور  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  مطالعه کرده‌اند<sup>[۹]</sup>. به طور کلی برای ساخت کاتالیزورهای ترکیبی، به منظور دستیابی به خواص فیزیکی بهتر و یا بهبود رفتار نور کاتالیزوری ذرات، از روش‌های تلفیق نیمه‌هادی با سطح یک جاذب، مانند هیدرولیز مرطوب، تهیه سل-ژل و یا روش‌های پیشرفته دیگری شیوه روش ماکرو و مزو پروس استفاده می‌شود<sup>[۱۰، ۱۱]</sup>.

جدول ۱- فرایند فتوکاتالیزوری تخریب یون سیانید در حضور کاتالیزور  $\text{TiO}_2$

| مرحله  |               | واکنش هر مرحله                                       |
|--|---------------|--|
| $\text{TiO}_2 + \text{hv}$                     | $\rightarrow$ | $\text{TiO}_2 + \text{e}^- + \text{H}^+$ ۱           |
| $\text{e}^- + \text{H}^+$                      | $\rightarrow$ | heat ۲   |
| $\text{e}^- + \text{O}_2$                      | $\rightarrow$ | $\cdot\text{O}_2^-$ ۳                                |
| $\cdot\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$       | $\rightarrow$ | $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^-$ ۴                |
| $\text{HO}_2^\bullet + \text{e}^-$             | $\rightarrow$ | $\text{HO}_2^-$ ۵                                    |
| $\equiv\text{TiO}^\bullet + \text{H}^+$        | $\rightarrow$ | $\equiv\text{TiO}^\bullet$ ۶                         |
| $\text{HO}^- + \text{H}^+$                     | $\rightarrow$ | $\text{HO}^\bullet$ ۷                                |
| $\text{HO}^\bullet + \text{TiO}^\bullet$       | $\rightarrow$ | $\text{HO}^\bullet + \equiv\text{TiO}^-$ ۸           |
| $\text{CN}^- + \text{H}^+$                     | $\rightarrow$ | $\text{CN}^\bullet$ ۹                                |
| $\text{CN}^\bullet + \equiv\text{TiO}^\bullet$ | $\rightarrow$ | $\text{CN}^\bullet + \equiv\text{TiO}^-$ ۱۰          |
| $\equiv\text{TiO}^\bullet + \text{e}^-$        | $\rightarrow$ | $\equiv\text{TiO}^-$ ۱۱                              |
| $2 \text{CN}^\bullet$                          | $\rightarrow$ | $(\text{CN})_2$ ۱۲                                   |
| $2(\text{CN}) + 2 \text{HO}^-$                 | $\rightarrow$ | $\text{CNO}^- + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}$ ۱۳ |
| $2 \text{HO}^\bullet$                          | $\rightarrow$ | $\text{H}_2\text{O}_2$ ۱۴                            |
| $2 \text{H}_2\text{O}_2$                       | $\rightarrow$ | $2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ۱۵               |

<sup>3</sup> Palmisano et al.

<sup>4</sup> Javier et al.

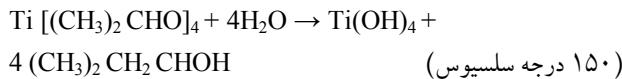
## ۱- مقدمه

آلاینده ماده‌ای است که بیشتر در نتیجه فعالیتهای صنعتی به مقداری بیش از میزان مجاز در محیط پدیدار شده و بر محیط زندگی یا بر هر چیز ارزشمندی در محیط اثر مخرب می‌گذارد. خوشبختانه بشر در چند دهه اخیر تلاشهای فنی و مهندسی خود را در جهت مبارزه جدی با افزایش آلودگی محیط زیست توسعه داده است. از جمله این روشها، می‌توان به دام اندازی آلاینده‌ها، تبدیل و تغییر شیمیایی پسماندها و مواد زائد و فرایندهای تبدیل مواد آلاینده به موادی با آلودگی کمتر اشاره کرد.

سیانیدها از جمله آلاینده‌هایی هستند که بخش بزرگی از پساب خروجی از کارخانجات ککسازی، صنایع تولید فلزات قیمتی و کارخانجات آبکاری فلزات را تشکیل می‌دهند. نخستین بار در سال ۱۹۷۷ فرانک<sup>۱</sup> و بارد<sup>۲</sup> واکنش اکسیداسیون فتوکاتالیتیکی ترکیبات سیانید را با استفاده از نیمه‌هادی پودر شده  $\text{TiO}_2$  بررسی کرده‌اند<sup>[۱]</sup>. از سال ۱۹۹۵ با افزایش توجه به مسائل محیط زیستی و سهم بالای پسابهای سیانیدی در آلوده ساختن محیط زیست، تلاش دوباره‌ای برای اکسیداسیون نور کاتالیزوری ترکیبات سیانیدی در شرایط مختلف صورت گرفته است<sup>[۲-۵]</sup>. با مطالعات تجربی روی اکسیداسیون نور کاتالیزوری سیانیدهای آزاد، این فرضیه وجود دارد که در مرحله آغاز فرایند، جذب پرتوهای نوری توسط فتوکاتالیست، ابتدا باعث ایجاد جفت الکترون و حفره می‌گردد سپس گروه هیدروکسیل توسط حفره‌ها به دام افتاده و منجر به تشکیل هیدروکسیل رادیکال می‌شود که یک عامل اکسید کننده قوی است<sup>[۳]</sup>. در صورتی که گونه‌های اکسیژن به عنوان به دام انداز الکترون‌های ناپایدار تولید شده عمل کنند، گونه‌های سوپر اکسید فعال را تولید می‌کنند. یون سیانات یا  $\text{CNO}^-$  محصول اولیه اکسایش نور کاتالیزوری سیانید در حضور  $\text{TiO}_2$  است. ترتیب این فرایندها در جدول ۱ نشان داده شده است. در سالهای اخیر تخریب فتوشیمیایی ترکیبات آلی و معدنی مضر از پسابهای صنعتی در حضور اکسید تیتانیم نشانده بروی یک بستر مقاوم مانند آلومینا یا سیلیکا، به منظور دستیابی به خواص فیزیکی و

<sup>1</sup> Frank  
<sup>2</sup> Bard

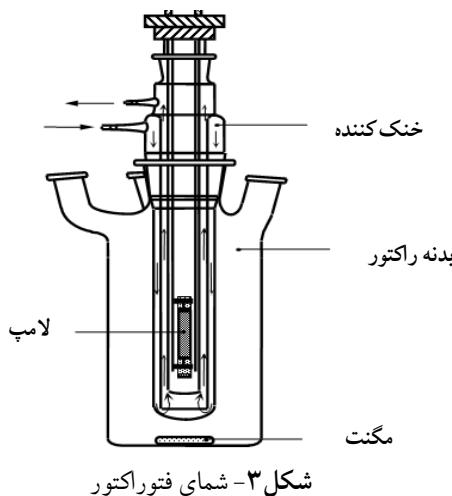
سلسیوس قرار گرفته است، به مدت ۸ ساعت عبور می‌کند و نهایتاً این مخلوط به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس قرار می‌گیرد [۶].



مراحل هیدرولیز و کلسینه شدن در هفت مرحله مجزا به منظور بررسی میزان پیشرفت لایه  $\text{TiO}_2$  بر روی سطح آلومنیا با مطالعه طیفهای XRD تکرار شد. شکل ۲ نمودارهای XRD مربوط به مراحل ساخت کاتالیست را نشان می‌دهد. کاتالیزورهای سنتز شده در هر یک از این مراحل به ترتیب  $\text{Ti}/\text{Al}1$  تا  $\text{Ti}/\text{Al}7$  نامیده می‌شوند. در ادامه به منظور بررسی بیشتر خواص کاتالیست سنتز شده در چهار واکنش جداگانه توسط کاتالیزورهای  $\text{Ti}/\text{Al}1$ ,  $\text{Ti}/\text{Al}3$ ,  $\text{Ti}/\text{Al}5$  و  $\text{Ti}/\text{Al}7$  با مقدار سیانید اولیه ۱۵ میلی‌گرم در لیتر و مقدار کاتالیست  $3/5$  گرم در لیتر در داخل یک فتوراکتور ناپیوسته، فرایند حذف سیانید مورد بررسی قرار گرفت. شما فتوراکتور در شکل ۳ نشان داده شده است.

به منظور بررسی میزان کاهش غلظت نمونه‌های سیانیدی در فتوراکتور در شرایط و زمان‌های مختلف از یک دستگاه اسپکتروفوتومتر دو پرتویی استفاده شد. نمونه‌های سیانیدی ابتدا در حضور معرف پیریدین-باریتوريک اسید به یک کمپلکس رنگی تبدیل شده و نهایتاً جذب در طول موج ۵۷۸ نانومتر اندازه‌گیری می‌شود [۱۲].

برای تعیین غلظت سیانید در نمونه‌ها از روش منحنی استاندارد استفاده شد. به این منظور ابتدا تغییرات جذب محلولهای استاندارد در دامنه  $0/0.2/0.4/0.6/0.8/1.0/1.2/1.4/1.6/1.8/2.0/2.2/2.4/2.6/2.8/3.0/3.2/3.4/3.6/3.8/4.0$  میلی‌گرم در لیتر سیانید توسط روش پیریدین-باریتوريک اسید اندازه‌گیری شد و سپس منحنی کالیبراسیون رسم گردید. به منظور اندازه‌گیری مقدار بهینه کاتالیست ( $\text{Ti}/\text{Al}7$ ) در فرایند حذف، محلولهای با غلظت  $15 \text{ ppm}$  از سیانید ساخته شد. با توجه به اینکه واکنش‌های اکسیداسیون فتوشیمیایی سیانید در محیط‌های قلیایی صورت می‌گیرد، این محلول توسط سود  $0/0.4/0.8/1.2/1.6/2.0/2.4/2.8/3.2/3.6/4.0/4.4/4.8/5.2/5.6/6.0/6.4/6.8/7.2/7.6/8.0/8.4/8.8/9.2/9.6/10.0/10.4/10.8/11.2/11.6/12.0/12.4/12.8/13.2/13.6/14.0/14.4/14.8/15.2/15.6/16.0/16.4/16.8/17.2/17.6/18.0/18.4/18.8/19.2/19.6/20.0/20.4/20.8/21.0/21.2/21.4/21.6/21.8/22.0/22.2/22.4/22.6/22.8/23.0/23.2/23.4/23.6/23.8/24.0/24.2/24.4/24.6/24.8/25.0/25.2/25.4/25.6/25.8/26.0/26.2/26.4/26.6/26.8/27.0/27.2/27.4/27.6/27.8/28.0/28.2/28.4/28.6/28.8/29.0/29.2/29.4/29.6/29.8/30.0/30.2/30.4/30.6/30.8/31.0/31.2/31.4/31.6/31.8/32.0/32.2/32.4/32.6/32.8/33.0/33.2/33.4/33.6/33.8/34.0/34.2/34.4/34.6/34.8/35.0/35.2/35.4/35.6/35.8/36.0/36.2/36.4/36.6/36.8/37.0/37.2/37.4/37.6/37.8/38.0/38.2/38.4/38.6/38.8/39.0/39.2/39.4/39.6/39.8/40.0/40.2/40.4/40.6/40.8/41.0/41.2/41.4/41.6/41.8/42.0/42.2/42.4/42.6/42.8/43.0/43.2/43.4/43.6/43.8/44.0/44.2/44.4/44.6/44.8/45.0/45.2/45.4/45.6/45.8/46.0/46.2/46.4/46.6/46.8/47.0/47.2/47.4/47.6/47.8/48.0/48.2/48.4/48.6/48.8/49.0/49.2/49.4/49.6/49.8/50.0/50.2/50.4/50.6/50.8/51.0/51.2/51.4/51.6/51.8/52.0/52.2/52.4/52.6/52.8/53.0/53.2/53.4/53.6/53.8/54.0/54.2/54.4/54.6/54.8/55.0/55.2/55.4/55.6/55.8/56.0/56.2/56.4/56.6/56.8/57.0/57.2/57.4/57.6/57.8/58.0/58.2/58.4/58.6/58.8/59.0/59.2/59.4/59.6/59.8/60.0/60.2/60.4/60.6/60.8/61.0/61.2/61.4/61.6/61.8/62.0/62.2/62.4/62.6/62.8/63.0/63.2/63.4/63.6/63.8/64.0/64.2/64.4/64.6/64.8/65.0/65.2/65.4/65.6/65.8/66.0/66.2/66.4/66.6/66.8/67.0/67.2/67.4/67.6/67.8/68.0/68.2/68.4/68.6/68.8/69.0/69.2/69.4/69.6/69.8/70.0/70.2/70.4/70.6/70.8/71.0/71.2/71.4/71.6/71.8/72.0/72.2/72.4/72.6/72.8/73.0/73.2/73.4/73.6/73.8/74.0/74.2/74.4/74.6/74.8/75.0/75.2/75.4/75.6/75.8/76.0/76.2/76.4/76.6/76.8/77.0/77.2/77.4/77.6/77.8/78.0/78.2/78.4/78.6/78.8/79.0/79.2/79.4/79.6/79.8/80.0/80.2/80.4/80.6/80.8/81.0/81.2/81.4/81.6/81.8/82.0/82.2/82.4/82.6/82.8/83.0/83.2/83.4/83.6/83.8/84.0/84.2/84.4/84.6/84.8/85.0/85.2/85.4/85.6/85.8/86.0/86.2/86.4/86.6/86.8/87.0/87.2/87.4/87.6/87.8/88.0/88.2/88.4/88.6/88.8/89.0/89.2/89.4/89.6/89.8/90.0/90.2/90.4/90.6/90.8/91.0/91.2/91.4/91.6/91.8/92.0/92.2/92.4/92.6/92.8/93.0/93.2/93.4/93.6/93.8/94.0/94.2/94.4/94.6/94.8/95.0/95.2/95.4/95.6/95.8/96.0/96.2/96.4/96.6/96.8/97.0/97.2/97.4/97.6/97.8/98.0/98.2/98.4/98.6/98.8/99.0/99.2/99.4/99.6/99.8/100.0/100.2/100.4/100.6/100.8/101.0/101.2/101.4/101.6/101.8/102.0/102.2/102.4/102.6/102.8/103.0/103.2/103.4/103.6/103.8/104.0/104.2/104.4/104.6/104.8/105.0/105.2/105.4/105.6/105.8/106.0/106.2/106.4/106.6/106.8/107.0/107.2/107.4/107.6/107.8/108.0/108.2/108.4/108.6/108.8/109.0/109.2/109.4/109.6/109.8/110.0/110.2/110.4/110.6/110.8/111.0/111.2/111.4/111.6/111.8/112.0/112.2/112.4/112.6/112.8/113.0/113.2/113.4/113.6/113.8/114.0/114.2/114.4/114.6/114.8/115.0/115.2/115.4/115.6/115.8/116.0/116.2/116.4/116.6/116.8/117.0/117.2/117.4/117.6/117.8/118.0/118.2/118.4/118.6/118.8/119.0/119.2/119.4/119.6/119.8/120.0/120.2/120.4/120.6/120.8/121.0/121.2/121.4/121.6/121.8/122.0/122.2/122.4/122.6/122.8/123.0/123.2/123.4/123.6/123.8/124.0/124.2/124.4/124.6/124.8/125.0/125.2/125.4/125.6/125.8/126.0/126.2/126.4/126.6/126.8/127.0/127.2/127.4/127.6/127.8/128.0/128.2/128.4/128.6/128.8/129.0/129.2/129.4/129.6/129.8/130.0/130.2/130.4/130.6/130.8/131.0/131.2/131.4/131.6/131.8/132.0/132.2/132.4/132.6/132.8/133.0/133.2/133.4/133.6/133.8/134.0/134.2/134.4/134.6/134.8/135.0/135.2/135.4/135.6/135.8/136.0/136.2/136.4/136.6/136.8/137.0/137.2/137.4/137.6/137.8/138.0/138.2/138.4/138.6/138.8/139.0/139.2/139.4/139.6/139.8/140.0/140.2/140.4/140.6/140.8/141.0/141.2/141.4/141.6/141.8/142.0/142.2/142.4/142.6/142.8/143.0/143.2/143.4/143.6/143.8/144.0/144.2/144.4/144.6/144.8/145.0/145.2/145.4/145.6/145.8/146.0/146.2/146.4/146.6/146.8/147.0/147.2/147.4/147.6/147.8/148.0/148.2/148.4/148.6/148.8/149.0/149.2/149.4/149.6/149.8/150.0/150.2/150.4/150.6/150.8/151.0/151.2/151.4/151.6/151.8/152.0/152.2/152.4/152.6/152.8/153.0/153.2/153.4/153.6/153.8/154.0/154.2/154.4/154.6/154.8/155.0/155.2/155.4/155.6/155.8/156.0/156.2/156.4/156.6/156.8/157.0/157.2/157.4/157.6/157.8/158.0/158.2/158.4/158.6/158.8/159.0/159.2/159.4/159.6/159.8/160.0/160.2/160.4/160.6/160.8/161.0/161.2/161.4/161.6/161.8/162.0/162.2/162.4/162.6/162.8/163.0/163.2/163.4/163.6/163.8/164.0/164.2/164.4/164.6/164.8/165.0/165.2/165.4/165.6/165.8/166.0/166.2/166.4/166.6/166.8/167.0/167.2/167.4/167.6/167.8/168.0/168.2/168.4/168.6/168.8/169.0/169.2/169.4/169.6/169.8/170.0/170.2/170.4/170.6/170.8/171.0/171.2/171.4/171.6/171.8/172.0/172.2/172.4/172.6/172.8/173.0/173.2/173.4/173.6/173.8/174.0/174.2/174.4/174.6/174.8/175.0/175.2/175.4/175.6/175.8/176.0/176.2/176.4/176.6/176.8/177.0/177.2/177.4/177.6/177.8/178.0/178.2/178.4/178.6/178.8/179.0/179.2/179.4/179.6/179.8/180.0/180.2/180.4/180.6/180.8/181.0/181.2/181.4/181.6/181.8/182.0/182.2/182.4/182.6/182.8/183.0/183.2/183.4/183.6/183.8/184.0/184.2/184.4/184.6/184.8/185.0/185.2/185.4/185.6/185.8/186.0/186.2/186.4/186.6/186.8/187.0/187.2/187.4/187.6/187.8/188.0/188.2/188.4/188.6/188.8/189.0/189.2/189.4/189.6/189.8/190.0/190.2/190.4/190.6/190.8/191.0/191.2/191.4/191.6/191.8/192.0/192.2/192.4/192.6/192.8/193.0/193.2/193.4/193.6/193.8/194.0/194.2/194.4/194.6/194.8/195.0/195.2/195.4/195.6/195.8/196.0/196.2/196.4/196.6/196.8/197.0/197.2/197.4/197.6/197.8/198.0/198.2/198.4/198.6/198.8/199.0/199.2/199.4/199.6/199.8/200.0/200.2/200.4/200.6/200.8/201.0/201.2/201.4/201.6/201.8/202.0/202.2/202.4/202.6/202.8/203.0/203.2/203.4/203.6/203.8/204.0/204.2/204.4/204.6/204.8/205.0/205.2/205.4/205.6/205.8/206.0/206.2/206.4/206.6/206.8/207.0/207.2/207.4/207.6/207.8/208.0/208.2/208.4/208.6/208.8/209.0/209.2/209.4/209.6/209.8/210.0/210.2/210.4/210.6/210.8/211.0/211.2/211.4/211.6/211.8/212.0/212.2/212.4/212.6/212.8/213.0/213.2/213.4/213.6/213.8/214.0/214.2/214.4/214.6/214.8/215.0/215.2/215.4/215.6/215.8/216.0/216.2/216.4/216.6/216.8/217.0/217.2/217.4/217.6/217.8/218.0/218.2/218.4/218.6/218.8/219.0/219.2/219.4/219.6/219.8/220.0/220.2/220.4/220.6/220.8/221.0/221.2/221.4/221.6/221.8/222.0/222.2/222.4/222.6/222.8/223.0/223.2/223.4/223.6/223.8/224.0/224.2/224.4/224.6/224.8/225.0/225.2/225.4/225.6/225.8/226.0/226.2/226.4/226.6/226.8/227.0/227.2/227.4/227.6/227.8/228.0/228.2/228.4/228.6/228.8/229.0/229.2/229.4/229.6/229.8/230.0/230.2/230.4/230.6/230.8/231.0/231.2/231.4/231.6/231.8/232.0/232.2/232.4/232.6/232.8/233.0/233.2/233.4/233.6/233.8/234.0/234.2/234.4/234.6/234.8/235.0/235.2/235.4/235.6/235.8/236.0/236.2/236.4/236.6/236.8/237.0/237.2/237.4/237.6/237.8/238.0/238.2/238.4/238.6/238.8/239.0/239.2/239.4/239.6/239.8/240.0/240.2/240.4/240.6/240.8/241.0/241.2/241.4/241.6/241.8/242.0/242.2/242.4/242.6/242.8/243.0/243.2/243.4/243.6/243.8/244.0/244.2/244.4/244.6/244.8/245.0/245.2/245.4/245.6/245.8/246.0/246.2/246.4/246.6/246.8/247.0/247.2/247.4/247.6/247.8/248.0/248.2/248.4/248.6/248.8/249.0/249.2/249.4/249.6/249.8/250.0/250.2/250.4/250.6/250.8/251.0/251.2/251.4/251.6/251.8/252.0/252.2/252.4/252.6/252.8/253.0/253.2/253.4/253.6/253.8/254.0/254.2/254.4/254.6/254.8/255.0/255.2/255.4/255.6/255.8/256.0/256.2/256.4/256.6/256.8/257.0/257.2/257.4/257.6/257.8/258.0/258.2/258.4/258.6/258.8/259.0/259.2/259.4/259.6/259.8/260.0/260.2/260.4/260.6/260.8/261.0/261.2/261.4/261.6/261.8/262.0/262.2/262.4/262.6/262.8/263.0/263.2/263.4/263.6/263.8/264.0/264.2/264.4/264.6/264.8/265.0/265.2/265.4/265.6/265.8/266.0/266.2/266.4/266.6/266.8/267.0/267.2/267.4/267.6/267.8/268.0/268.2/268.4/268.6/268.8/269.0/269.2/269.4/269.6/269.8/270.0/270.2/270.4/270.6/270.8/271.0/271.2/271.4/271.6/271.8/272.0/272.2/272.4/272.6/272.8/273.0/273.2/273.4/273.6/273.8/274.0/274.2/274.4/274.6/274.8/275.0/275.2/275.4/275.6/275.8/276.0/276.2/276.4/276.6/276.8/277.0/277.2/277.4/277.6/277.8/278.0/278.2/278.4/278.6/278.8/279.0/279.2/279.4/279.6/279.8/280.0/280.2/280.4/280.6/280.8/281.0/281.2/281.4/281.6/281.8/282.0/282.2/282.4/282.6/282.8/283.0/283.2/283.4/283.6/283.8/284.0/284.2/284.4/284.6/284.8/285.0/285.2/285.4/285.6/285.8/286.0/286.2/286.4/286.6/286.8/287.0/287.2/287.4/287.6/287.8/288.0/288.2/288.4/288.6/288.8/289.0/289.2/289.4/289.6/289.8/290.0/290.2/290.4/290.6/290.8/291.0/291.2/291.4/291.6/291.8/292.0/292.2/292.4/292.6/292.8/293.0/293.2/293.4/293.6/293.8/294.0/294.2/294.4/294.6/294.8/295.0/295.2/295.4/295.6/295.8/296.0/296.2/296.4/296.6/296.8/297.0/297.2/297.4/297.6/297.8/298.0/298.2/298.4/298.6/298.8/299.0/299.2/299.4/299.6/299.8/300.0/300.2/300.4/300.6/300.8/301.0/301.2/301.4/301.6/301.8/302.0/302.2/302.4/302.6/302.8/303.0/303.2/303.4/303.6/303.8/304.0/304.2/304.4/304.6/304.8/305.0/305.2/305.4/305.6/305.8/306.0/306.2/306.4/306.6/306.8/307.0/307.2/307.4/307.6/307.8/308.0/308.2/308.4/308.6/308.8/309.0/309.2/309.4/309.6/309.8/310.0/310.2/310.4/310.6/310.8/311.0/311.2/311.4/311.6/311.8/312.0/312.2/312.4/312.6/312.8/313.0/313.2/313.4/313.6/313.8/314.0/314.2/314.4/314.6/314.8/315.0/315.2/315.4/315.6/315.8/316.0/316.2/316.4/316.6/316.8/317.0/317.2/317.4/317.6/317.8/318.0/318.2/318.4/318.6/318.8/319.0/319.2/319.4/319.6/319.8/320.0/320.2/320.4/320.6/320.8/321.0/321.2/321.4/321.6/321.8/322.0/322.2/322.4/322.6/322.8/323.0/323.2/323.4/323.6/323.8/324.0/324.2/324.4/324.6/324.8/325.0/325.2/325.4/325.6/325.8/326.0/326.2/326.4/326.6/326.8/327.0/327.2/327.4/327.6/327.8/328.0/328.2/328.4/328.6/328.8/329.0/329.2/329.4/329.6/329.8/330.0/330.2/330.4/330.6/330.8/331.0/331.2/331.4/331.6/331.8/332.0/332.2/332.4/332.6/332.8/333.0/333.2/333.4/333.6/333.8/334.0/334.2/334.4/334.6/334.8/335.0/335.2/335.4/335.6/335.8/336.0/336.2/336.4/336.6/336.8/337.0/337.2/337.4/337.6/337.8/338.0/338.2/338.4/338.6/338.8/339.0/339.2/339.4/339.6/339.8/340.0/340.2/340.4/340.6/340.8/341.0/341.2/341.4/341.6/341.8/342.0/342.2/342.4/342.6/342.8/343.0/343.2/343.4/343.6/343.8/344.0/344.2/344.4/344.6/344.8/345.0/345.2/345.4/345.6/345.8/346.0/346.2/346.4/346.6/346.8/347.0/347.2/347.4/347.6/347.8/348.0/348.2/348.4/348.6/348.8/349.0/349.2/349.4/349.6/349.8/350.0/350.2/350.4/350.6/350.8/351.0/351$

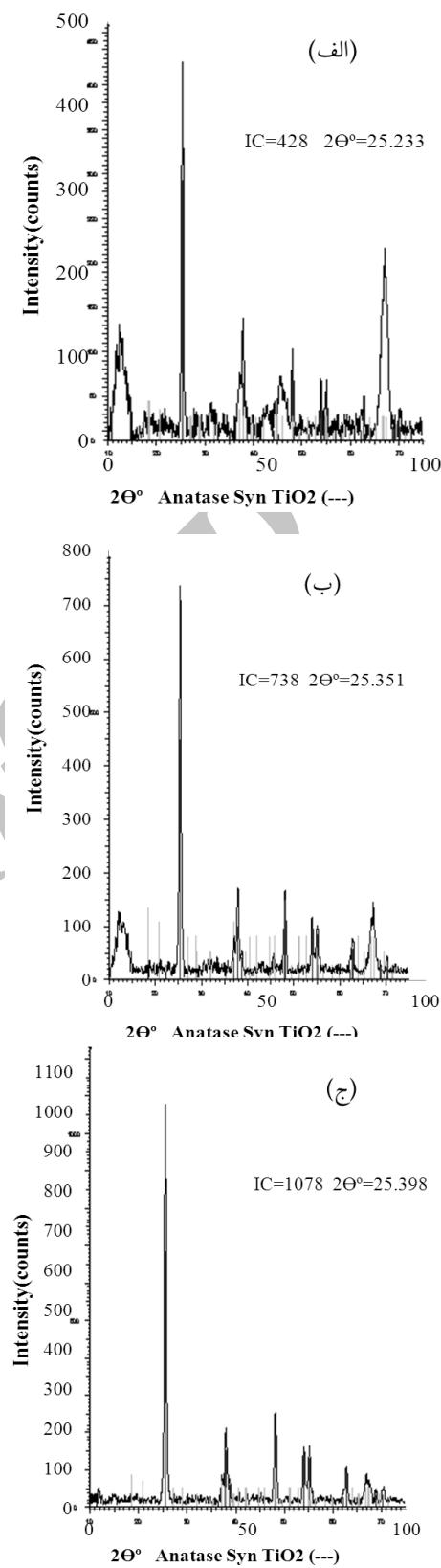


در تمامی آزمایش‌ها، فشار گاز سیلندر اکسیژن تنظیم شد و حدود ۲۰ دقیقه قبل از روشن نمودن لامپ محلول داخل فتوراکتور اکسیژن دهی گردید[۴]. روشن بودن همزن مغناطیسی در طول آزمایش ضروری است تا در دمای محیط یک مخلوط کاملاً هموزن تشکیل شده و از تهنشین شدن کاتالیزور در داخل فتو راکتور جلوگیری شود. در ادامه به منظور بررسی درجه واکنش با غلظت‌های سیانید اولیه برابر ۵، ۱۵ و ۳۰ میلی‌گرم در لیتر در زمان‌های مختلف تابش دهی، تغییرات غلظت سیانید توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد. برای تعیین و بررسی کارایی کاتالیست‌های  $TiO_2$  و  $Ti/Al7$  در حذف سیانیدها به ترتیب با مقدار کاتالیست‌ $0/۰$  و  $۳/۵$  گرم در لیتر از  $TiO_2$  و  $Ti/Al7$ ، در pH ۱۳ با ساخت محلول‌ای ۱۵ ppm از یون سیانید روند حذف در مدت زمان‌های مختلف تابش دنبال شد[۱۲]. نهایتاً در شرایط بهینه توسط محلول‌ای ۱۵ ppm از یون سیانید میزان کاهش کارایی کاتالیست‌های پازیافتی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور کاتالیست پس از هر بار استفاده در فتوراکتور از پساب جداسازی و در آون کاملاً خشک شد و برای اندازه‌گیری‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

### ۳- نتایج

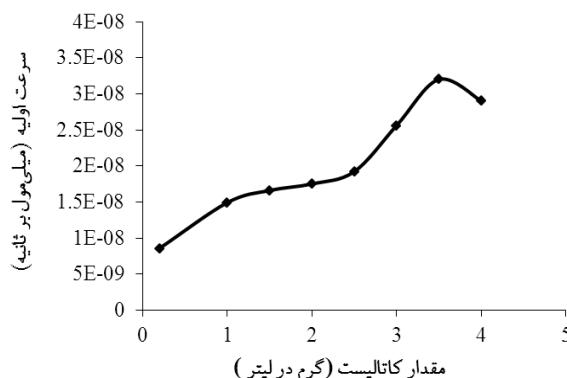
**۱- بررسی طیفهای XRD در مراحل هفت‌گانه ساخت کاتالیزور دی‌اکسید تیتانیم-اکسید آلومینیوم**

شکل ۴ نتایج بدست آمده از شدت پیک‌های XRD مربوط به ساختار  $TiO_2$  (آناتاز) را در زاویه  $2\Theta^{\circ}$  نسبت به ساختار روئیل در مراحل مختلف از ساخت کاتالیزور نشان می‌دهد. با توجه به این نتایج با افزایش مراحل هیدرولیز مرطوب، میزان رشد  $TiO_2$  به فرم آناتاز بر روی سطح کاتالیزور افزایش می‌یابد. به طوری که مقادیر شدت پیک ساختار آناتاز در مراحل ۱، ۳، ۴، ۶ و ۷ به ترتیب برابر

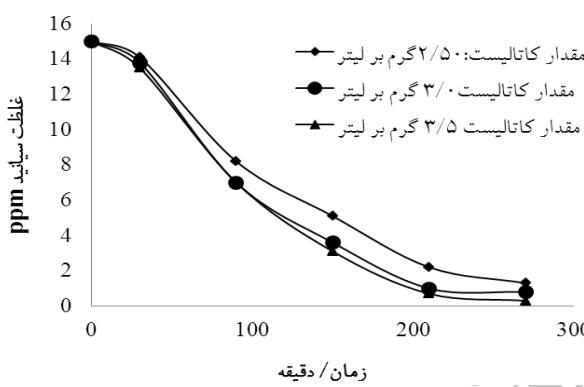


شکل ۲- نمودارهای XRD مربوط به مراحل ساخت کاتالیزور  $Al_2O_3/TiO_2$ ، الف- مرحله اول سنتز، ب- مرحله چهارم سنتز و ج- مرحله هفتم سنتز

۵/۳ و ۰/۲ کیلوگرم در لیتر پس از ۲۷۰ دقیقه تابش به ترتیب ۰/۸ و ۱/۳ میلیکرم در لیتر است.



شکل ۶- نمودار مربوط به سرعت اولیه بر حسب مقدار کاتالیست (شرایط واکنش: غلظت اولیه سیانید  $15\text{ ppm}$ ،  $\text{pH} = 13$ ، قدرت لامپ  $250\text{ وات}$  و  $20\text{ دقیقه اکسیژن دهنی قبل از شروع واکنش})$



شکل ۷- نمودار بررسی میزان کاهش غلظت سیانید با مقدار مختلف کاتالیست در زمان های مختلف (شرایط واکنش:  $\text{pH} = 13$ ، قدرت لامپ  $250\text{ وات}$  و  $20\text{ دقیقه اکسیژن دهنی قبل از شروع واکنش})$

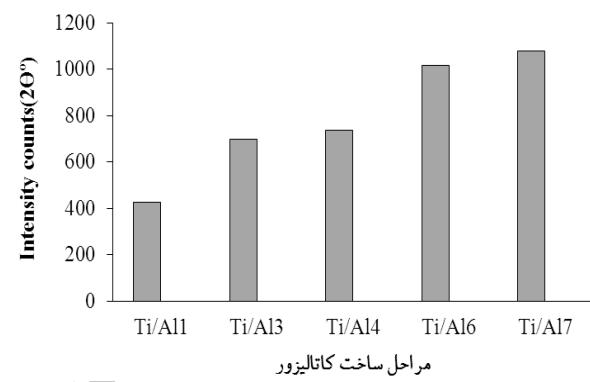
### ۳-۳- بررسی سینتیک فرایند $\text{UV-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ در حذف سیانید (رابطه سرعت)

در شکل ۸ اثر غلظتهای اولیه سیانید بر روی سرعت حذف با رسم نمودارهای غلظت سیانید باقیمانده بر حسب زمان بررسی شده است. این نمودارها به خوبی نشان می دهد که در غلظتهای بالای سیانید ( $30\text{ ppm}$ ) منحنی تغییرات غلظت با زمان خطی است، ولی در غلظتهای پایین تر رابطه منحنی، لگاریتمی است.

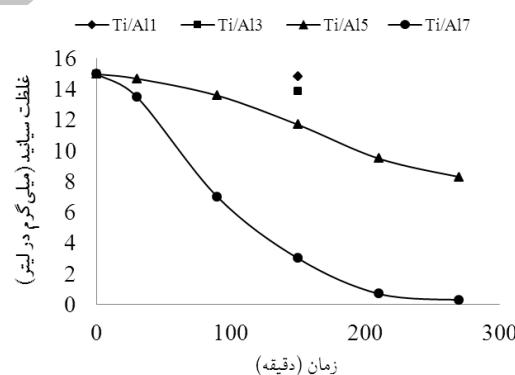
### ۴-۳- بررسی کارایی کاتالیست های $\text{TiO}_2$ و $\text{Ti/Al7}$ در حذف سیانیدها در شرایط یکسان (مقدار کاتالیست $2/0\text{ و }5/3\text{ g/L}$ در لیتر)

مقایسه نمودارها در شکل ۹ نشان می دهد که با به کار بردن  $2/0\text{ g/L}$  در لیتر  $\text{TiO}_2$  در فتوراکتور پس ۲۷۰ دقیقه تابش دهنی مقدار سیانید

با  $428, 700, 738, 1018$  و  $1078$  است. با بررسی نمودار میله ای نتایج حاصل از شدت پیک ها در شکل ۴ مشخص می شود که بین مراحل چهارم تا ششم، مقدار شدت از  $738$  به  $1018$  افزایش یافته ولی بین مراحل ششم و هفتم افزایش چشمگیری در شدت پیک  $\text{TiO}_2$  آناتاز صورت نگرفته است. شکل ۵ نشان می دهد که در مراحل ۱ و ۳ سنتز، کاتالیست از کارایی چندانی برخوردار نیست ولی در مدت زمان ۲۷۰ دقیقه تابش دهنی در حضور کاتالیست  $5\text{ Al/Ti7}$  و  $7\text{ Al/Ti1}$  غلظت سیانید از  $15\text{ میلیکرم در لیتر به }3/0\text{ و }8/0\text{ میلیکرم در لیتر کاهش یافته است.}$



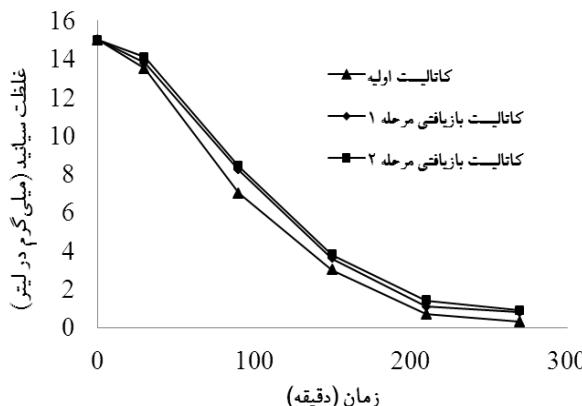
شکل ۴- نمودار میله ای افزایش شدت پیک  $\text{TiO}_2$  آناتاز در مراحل مختلف سنتز



شکل ۵- نمودار مربوط به بررسی سرعت حذف با کاتالیست سنتز شده در مراحل ۱، ۳، ۵ و ۷ (شرایط واکنش:  $\text{pH} = 13$ ، قدرت لامپ  $250\text{ وات}$  و  $20\text{ دقیقه اکسیژن دهنی قبل از شروع واکنش})$

### ۳-۲- بررسی مقدار بهینه کاتالیست $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ در فرایند اکسیداسیون فتوشیمیایی

شکل ۶ نتایج حاصل از سرعت اولیه حذف سیانید با مقدار  $2/0\text{ و }4/0\text{ g/L}$  در لیتر از کاتالیزور را نشان می دهد. در این شکل بالاترین سرعت اولیه برابر با  $2\times 10^{-8}\text{ میلیمول بر ثانیه}$  مربوط به شرایطی است که مقدار  $3/5\text{ g/L}$  در لیتر از کاتالیست استفاده شد. با توجه به شکل ۷ غلظتهای سیانید باقیمانده با مقدار کاتالیست

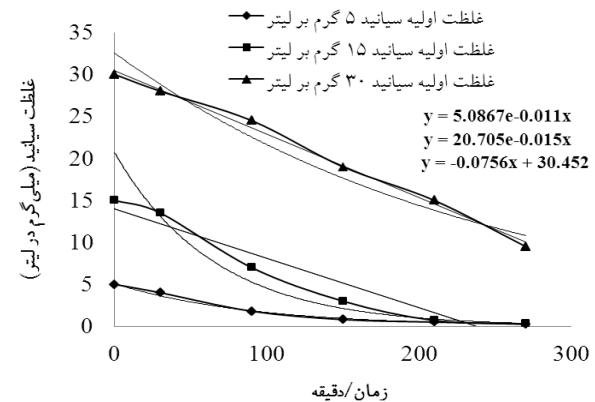


شکل ۱۰- نمودار مربوط به حذف سیانید با کاتالیست بازیافتی (شرایط واکنش: pH برابر ۱۳ مقدار کاتالیست ۳/۵ گرم در لیتر)

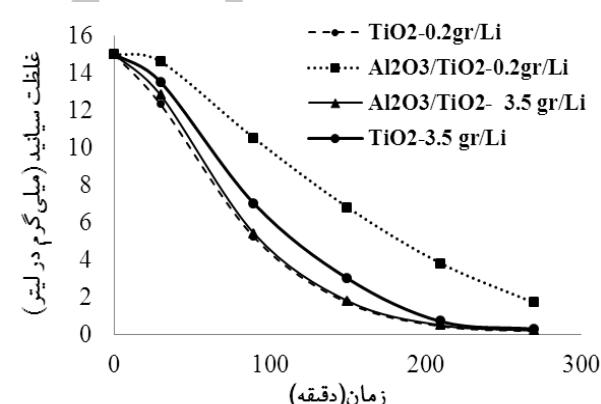
#### ۴- بحث

نتایج حاصل از آزمایش‌ها در مرحله ساخت کاتالیست نشان می‌دهد که با افزایش مراحل ساخت کاتالیزور خلل و فرج موجود در سطح آلومینا با اکسید تیتانیم اشاع می‌شود. لذا بررسی طیفهای XRD بین مرحله ششم و هفتم از سنتز اکسید تیتانیم بر روی سطح آلومینا افزایش چشمگیری در شدت پیک اکسید تیتانیم آناتاز را نشان نمی‌دهد. همچنین افزایش بیشتر مراحل سنتز می‌تواند باعث کاهش مقاومت مکانیکی  $TiO_2$  و ریزش آن از سطح آلومینا گردد. تمامی نتایج حاصل در حذف سیانید بسیار تأثیرپذیر از کیفیت کاتالیست سنتزی است. به طوری که هرچه عملیات سنتز و نشاندن  $TiO_2$  با ساختار آناتاز نسبت به ساختار روتیل با درصد بیشتری صورت گیرد، مقدار بهینه کاتالیست و میزان حذف سیانید با راندمان بالاتری خواهد بود. نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد در مقدار بهینه کاتالیست  $Ti/Al7$  یعنی ۳/۵ گرم در لیتر و پس از ۲۷۰ دقیقه تابش دهنی درون فتوراکتور، میزان سیانید باقیمانده ۰/۲۲ گرم در لیتر است. مقایسه این نتایج با تحقیقات پالمیزانو و همکاران در حذف ۴- نیترو فنل نشان می‌دهد که کاتالیست  $Ti/Al7$  ساخته شده، از کیفیت بالا و راندمان مؤثری در حذف سانیدهای آزاد در مقایسه با  $TiO_2$  (آناتاز) برخوردار است [۶]. نتایج به خوبی نشان می‌دهد، که سینتیک واکنش و رابطه سرعت حذف سیانید در حضور  $Al_2O_3/TiO_2$  یا به عبارتی نسبت تغییرات غلظت بر حسب زمان  $d[C]/d[t] = -kt$  در غلظتهای بالا ثابت بوده و رابطه واکنش از درجه صفر است، ولی در غلظتهای پایین تر رابطه منحنی، لگاریتمی  $\ln[C]/[C_0] = -kt$  است و رابطه سرعت واکنش از درجه اول است [۱۶]. بنابراین مکانیسم فرایند نور کاتالیزوری کاملاً مشابه با مکانیسم ارائه شده برای فرایند حذف در حضور  $TiO_2$  (آناتاز) در مراجع است [۵ و ۱۲]. با توجه به نتایج با استفاده از  $TiO_2$  خالص، بازده و سرعت حذف حتی از شرایطی که ۳/۵ گرم

باقیمانده ۱۸ ppm است. در حالی که با استفاده از کاتالیست  $Ti/Al7$  در بهترین حالت با زمان ۲۷۰ دقیقه تابش دهنی، مقدار سیانید باقیمانده ۰/۲۲ ppm است.



شکل ۸- نمودار تغییرات سرعت واکنش با تغییر غلظت سیانید (شرایط واکنش: pH برابر ۱۳ ، قدرت لامپ ۲۵۰ وات و ۲۰ دقیقه اکسیژن دهنی قبل از شروع واکنش)



شکل ۹- نمودار بررسی کارایی کاتالیست‌های  $TiO_2$  و  $Ti/Al7$  در حذف سیانیدها در شرایط یکسان واکنش: pH برابر ۱۳ ، قدرت لامپ ۲۵۰ وات و ۲۰ دقیقه اکسیژن دهنی قبل از شروع واکنش (مقدار کاتالیست ۰/۲ و ۳/۵ گرم در لیتر)

#### ۳-۵- بررسی میزان توانایی کاتالیست‌های بازیافتی در حذف سیانید

با توجه به شکل ۱۰ با به کارگیری شرایط بهینه از جمله ۳/۵ گرم در لیتر  $Ti/Al7$ ، مقدار سیانید باقیمانده در مدت زمان ۲۷۰ دقیقه تابش دهنی با محلولهای ۱۵ ppm، برای کاتالیست‌های بازیافتی مرحله اول و دوم به ترتیب  $8/0$  و  $9/0$  میلی گرم در لیتر سیانید است. نتایج حاصل از این حذف در شکل ۱۰ نشان می‌دهد که سرعت حذف سیانید توسط کاتالیست بازیافتی در مرحله اول و دوم بازیافت بسیار نزدیک است.

## ۵- نتیجه‌گیری

از مقایسه نتایج حاصل از حذف سیانید به دو روش UV-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> و UV-TiO<sub>2</sub> و UV-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> نیمه‌هادی سنتزی در تصفیه پسابهای سیانیدی پی برد. بررسی‌های سینتیکی نشان داد که فرایند UV-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> در غلظتهای پایین از سینتیک درجه اول تبعیت می‌کند. هر چند سرعت تخریب فتوشیمیایی در حضور کاتالیست Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> نسبت به سرعت تخریب در حضور نیمه‌هادی TiO<sub>2</sub> کمتر است ولی خواص فوق العاده این کاتالیست می‌تواند در صنعت بسیار مفید باشد. از جمله این خواص امکان بازیافت کاتالیست از پسابها و استفاده مجدد از آن است.

در لیتر از کاتالیست Ti/Al7 استفاده شده، بیشتر است، لذا همان‌طور که انتظار می‌رفت کاتالیزور TiO<sub>2</sub> از قابلیت نور کاتالیزوری بهتری نسبت به Ti/Al7 برخوردار است. اندازه ریز ذرات اکسید تیتانیم و پایین بودن درصد TiO<sub>2</sub> در کاتالیست سنتزی می‌تواند توجیه مناسبی بر این موضوع باشد [6]. بررسی این موضوع که کاتالیست‌های بازیافتنی تا چه اندازه‌ای می‌توانند در حذف سیانیدها مؤثر واقع شوند از لحاظ اقتصادی بسیار حائز اهمیت است. مطالعه میزان حذف سیانید در حضور کاتالیست‌های بازیافتنی و خواص فیزیکی کاتالیست Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> که به راحتی قابل جداسازی از پساب تصفیه شده است، این امکان را فراهم می‌کند که کاتالیست مجددًا مورد استفاده قرار گیرد.

## ۶- مراجع

- Frank, S.N., and Bard, A.J. (1977). "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at titanium dioxide powder." *J. of Am. Chem. Soc.*, 99, 303-304.
- Duran, A., Monteagudo, J.M., San Martin, I., and Aguirre, M. (2010). "Decontamination of industrial cyanide-containing water in a solar CPC pilot plant." *J. of Solar Energy*, 84, 1193-1200.
- Marugan, J., Van Grieken, R., Cassano, A., and Alfano, O.M. (2008). "Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO<sub>2</sub> and silica-supported TiO<sub>2</sub> suspensions." *J. of Applied Catalysis B: Environmental*, 85, 48-60.
- Marugan, J., Grieken, R.V., Cassano, A.E., and Alfano, O.M. (2009). "Scaling-up of slurry reactors for the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO<sub>2</sub> and silica-supported TiO<sub>2</sub> suspensions." *J. of Catalysis Today*, 144, 87-93.
- Aguado, J.R., Van Grieken, R.V., Lopez-Munoz, M.J., and Marugan, J. (2002). "Removal of cyanides in wastewater by supported TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts." *J. of Catalysis Today*, 75, 95-102.
- Loddo, V., Marci, G., Martin, C., Palmisano, L., Rives, V., and Sclafani, A. (1999). "Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> (anatase) supported on TiO<sub>2</sub> (Rutile) catalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium and comparison with TiO<sub>2</sub> (anatase) supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>." *J. of Applied Catalysis B: Environmental*, 20, 29-45.
- Addamo, M., Augugliaro, V., Di Paola, A., Garcia-Lopez, E., Loddo, V., Marci, G., Molinari, R., and Palmisano, L. (2004). "Preparation, characterization and photoactivity of polycrystalline nanostructured TiO<sub>2</sub> catalysts." *J. of Phys. Chem.*, 108, 3303-3310.
- Bellardita, M., Addamo, M., Di Paola, A., and Palmisano, L. (2007). "Photocatalytic behaviour of metal-loaded TiO<sub>2</sub> aqueous dispersions and films." *J. of Chem. Phys.*, 339, 94-103.
- Javier, M., Rafael, G., Alberto, E., and Orlando, M. (2008). "Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO<sub>2</sub> and silica-supported TiO<sub>2</sub> suspensions." *J. of Applied Catalysis B: Environmental*, 85, 48-60.

- 10- DeLos Reyes, J.A., Viveros, T., and Barrera, M.C. (2006). "Cyclohexane dehydrogenation over wet-impregnated Ni on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> SolGel Oxides." *J. of Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(16), 5693-5700.
- 11- Zhiming, Z., Tianying, Z., Zhenmin, C., and Yuan, W. (2011). "Preparation and characterization of titania-alumina mixed oxides with hierarchically macro-/mesoporous structures." *J. of Ind. Eng. Chem. Res.*, 50(2), 883-890.
- 12- Chiang, K., Amal, R., and Tran, T. (2003). "Photocatalytic oxidation of cyanide: Kinetic and mechanistic studies." *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 193, 285-297.
- 13- Andrew, D. (2005). *Standard methods for examination of water and wastewater*, 21<sup>th</sup> Ed., American Public Health Association, Washington, D.C.
- 14- Ghanbarian, M., Mahvi, A.H., Nabizadeh, R., and Saeedniya, S. (2008). "A pilot study of RO16 discoloration and mineralization in textile effluents using the nanophotocatalytic process." *J. of Water and Wastewater*, 69, 45-51. (In Persian)
- 15- Movahedian Attar, H., and Rezaee, R. (2006). "Investigating the efficiency of advanced photochemical oxidation (APO) technology in degradation of direct azo dye by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process." *J. of Water and Wastewater*, 59, 75-83. (In Persian)
- 16- Movahedian Attar, H., Sid Mohammadi, A.M., and Assadi, A. (2009). "Comparison of different advanced oxidation processes degrading p-chlorophenol in aqueous solution." *Iranian J. of Environ. Health. Sci. Eng.*, 6(3), 153-160.