

**Urszula KĘPA**

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska  
ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa  
e-mail: kepa@is.pcz.czest.pl

## Kinetyka utleniania cyjanków za pomocą ozonu

Określenie kinetyki utleniania cyjanków za pomocą ozonu jest niezbędne dla skutecznego usuwania tego zanieczyszczenia w procesach uzdatniania wody. Badania prędkości utleniania cyjanków były prowadzone przez różnych naukowców, jednakże wyniki przez nich uzyskane nie były jednoznaczne. Wyznaczone rzędowości reakcji wahały się w zakresie wartości 0 do 2. Badacze nie byli również zgodni co do wpływu wartości odczynu na kinetykę procesu ozonowania. W niniejszej pracy określono kinetykę reakcji utleniania cyjanków ozonem, wyznaczając rzędowości reakcji oraz obliczając wartość obserwowanej stałej szybkości reakcji. Opisano również wpływ wartości pH na przebieg procesu utleniania, przyjmując pewne założenia upraszczające. Proces prowadzono w warunkach, jakie występują w trakcie uzdatniania wody w ciągu technologicznym stacji - przy stałym stężeniu ozonu w fazie wodnej.

Stwierdzono, że dla badanych warunków proces utleniania przebiegał zgodnie z równaniem kinetyki pierwszego rzędu. Podobną rzędowość reakcji ustalono w badaniach Sondaka i Dodge'a oraz Balyńskiego. Wyznaczone równania funkcji  $f(t) = \ln[CN]$  posłużyły do obliczenia obserwowanej stałej szybkości reakcji, której wartość zależna była od odczynu preparowanej wody. Wykazano, że dla  $pH = 9,0$   $k_{obs} = 1,11 \cdot 10^{-2}$ , natomiast dla  $pH = 7,0$   $k_{obs} = 1,39 \cdot 10^{-3}$ . Znaczne obniżenie wartości stałej  $k_{obs}$  dla wody o niższym pH świadczy o tym, że na mechanizm utleniania cyjanków wpływała przede wszystkim forma, w jakiej występował ksenobiotyk. W miarę obniżania odczynu wody następował spadek stężenia jonów cyjanokowych, natomiast wzrastała koncentracja cyjanowodoru. Z przeprowadzonych badań wynika, że główną rolę w utlenianiu cyjanków odgrywała reakcja ozonu z jonami cyjanokowymi.

**Słowa kluczowe:** ozonowanie, cyjanki, kinetyka reakcji chemicznych

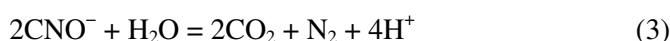
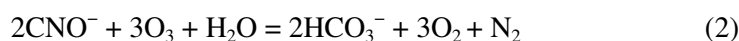
### Wstęp

Cyjanki należą do substancji stwarzających poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi i innych żywych organizmów. Ich pojawienie się w wodzie, nawet w niewielkich stężeniach, bardzo niekorzystnie oddziałuje na środowisko wodne. Metodą, która pozwala na skuteczne usuwanie cyjanków z wody, jest ozonowanie. Ozon jest jednym z najsilniejszych utleniaczy [1, 2]. Fakt, że można go produkować w dużych ilościach, i to po konkurencyjnej cenie w stosunku do chloru, sprawił, że zaczęto go stosować do unieszkodliwiania cyjanków. W trakcie ich utleniania nie powstają szkodliwe produkty uboczne, a proces przebiega z wysoką skutecznością zarówno dla wysokiego, jak i niskiego stężenia początkowego cyjanków.

Utlenianie cyjanków przy wykorzystaniu ozonu przebiega w dwóch etapach. W pierwszym zachodzi szybkie utlenienie cyjanków do cyjanianów wg reakcji [3-5]:



W drugim etapie utlenienie cyjanianów zachodzi równocześnie z hydrolizą do azotu i dwutlenku węgla [5]:



Do całkowitego utleniania cyjanków wymagana jest odpowiednia ilość ozonu. Niezbędna jego dawka powinna być 1,5 raza większa od zawartych w wodzie związków cyjanku. W rzeczywistości zapotrzebowanie ozonu jest wyższe, co w głównej mierze uwarunkują następujące czynniki [3, 4]:

- stężenie ozonu i cyjanków,
- sposób kontaktu międzyfazowego ciecz-gaz,
- obecność jonów metali ciężkich, takich jak Cu, Cd, Zn, Ag.

Wielkości zapotrzebowania ozonu do usunięcia cyjanków podawane w literaturze różnią się nieznacznie. Rice [5] podaje dawkę 2,8 mg O<sub>3</sub> na 1 mg CN<sup>-</sup> przy początkowym stężeniu cyjanków 60 mg/dm<sup>3</sup> i wartości uzyskanej w odpływie na poziomie 1,0 mg/dm<sup>3</sup>. Według Kunickiego [4], zapotrzebowanie ozonu waha się od 2,2 do 3,5 mgO<sub>3</sub>/mgCN<sup>-</sup> przy początkowym stężeniu cyjanków 40÷80 mg/dm<sup>3</sup> i końcowym 1,0 mg/dm<sup>3</sup>. Z kolei Carrillo-Pedroza i inni [6] podają wielkość zapotrzebowania równą 1,85 mg O<sub>3</sub> na 1 mg CN<sup>-</sup> w roztworach alkalicznych, niezależnie od początkowego stężenia cyjanków (173 i 375 mgCN<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>).

W celu skutecznego ozonowania cyjanków niezbędne jest określenie kinetyki utlenienia cyjanków do cyjanianów. Zagadnienie to było przedmiotem badań wielu naukowców, jednakże prezentowane przez nich wyniki badań nie były jednoznaczne.

Kinetyka utleniania cyjanków do cyjanianów była po raz pierwszy wyznaczona przez Khandelwala i innych [7]. Wykorzystali oni kolumnę z napowietrzaniem drobnopęcherzykowym. Eksperymenty prowadzone były przy pH wody 11,3 oraz dla stężenia ozonu w fazie gazowej 70÷90 mg/dm<sup>3</sup>. Wykazano, że rzędowość reakcji utleniania była rzędu ułamkowego, wynosiła 0,33 ze względu na cyjanki. Zmiana temperatury w zakresie 13÷30°C w zasadzie nie wpłynęła na szybkość procesu.

Z kolei Rowley i Otto, przy zastosowaniu reaktora absorpcyjnego, ustalili, że przedmiotowa reakcja przebiegała szybko i była drugiego rzędu ze względu na cyjanki [8]. Badania prowadzono dla pH równego ok. 11, początkowych stężeń cyjanków w zakresie 19÷122 mg/dm<sup>3</sup> i stężenia ozonu w fazie gazowej 11÷13 mg/dm<sup>3</sup>.

Obszerne badania poświęcone wyznaczaniu prędkości utleniania cyjanków zostały przedstawione przez Sondaka i Dodge'a [9]. W przeprowadzonych w warunkach laboratoryjnych eksperymentach wykorzystano napowietrzaną kolumnę do destrukcji cyjanków o początkowych stężeniach w zakresie  $60\div 70 \text{ mg/dm}^3$ . Krzywe przedstawiające zależność obniżania się stężenia cyjanków w funkcji czasu, dla stężenia cyjanków do  $4 \text{ mg/dm}^3$ , wskazywały na przebieg reakcji utleniania zgodnie z reakcją rzędu zerowego, zaś dla stężeń  $2\div 4 \text{ mg/dm}^3$  reakcja była reakcją pierwszego rzędu.

Balyanskii i inni [10] prowadzili ozonowanie alkalicznych roztworów cyjanków przy wykorzystaniu reaktora absorpcyjnego. Badania prowadzone były przy odczynie równym  $11\div 12$ . Wyznaczone krzywe opisujące kinetykę reakcji wskazywały na przebieg procesu zgodnie z reakcją pierwszego rzędu ze względu na stężenie cyjanków.

Z kolei Zeevalkink [10], stosując reaktor z mieszaniem mechanicznym, określili, że reakcja utleniania cyjanków ozonem była zerowego rzędu ze względu na cyjanki i pierwszego rzędu ze względu na ozon. Badania prowadzone były dla początkowego stężenia cyjanków  $100 \text{ g/dm}^3$  i ozonu w fazie gazowej w zakresie  $9\div 55 \text{ mg/dm}^3$ .

Carrillo-Pedroza i inni [6], wykorzystując kolumnę napowietrzającą, również stwierdzili, że omawiany proces przebiegał zgodnie z równaniem pierwszego rzędu ze względu na ozon i zerowego rzędu ze względu na cyjanki. Eksperymenty prowadzone były dla początkowego stężenia cyjanków w zakresie  $200\div 750 \text{ mg/dm}^3$ ,  $\text{pH} = 10$  i stężenia ozonu w fazie gazowej na poziomie  $28 \text{ mg/dm}^3$ .

Wyniki badań przedstawione przez Smboonochai i innych [11], wykazały, że stężenie cyjanków szybko zmniejszało się w ciągu pierwszych 30 s prowadzenia procesu utleniania (początkowe stężenia cyjanków wynosiły: 10, 20, 30,  $40 \text{ mg/dm}^3$ ). Po tym czasie reakcja przebiegała wolniej. Proces utleniania cyjanków ozonem był reakcją pierwszego rzędu ze względu na cyjanki i zerowego rzędu ze względu na ozon. Wartość obserwowanej stałej szybkości reakcji wynosiła  $2,76 \text{ min}^{-1}$ .

W pracy Barriga-Ordonezi i innych [12] proces utleniania cyjanków za pomocą ozonu prowadzony był w roztworze alkalicznym z wykorzystaniem kolumny napowietrzającej, pracującej w przeciwwprądzie. Stężenie cyjanków wynosiło  $40 \text{ mg/dm}^3 \text{ CN}$ , a  $\text{pH}$  wodnego roztworu 11. Przedstawiono zmiany stężeń rozpuszczonego ozonu, cyjanków i cyjanianów na długości kolumny. Ustalono, że proces przebiegał w całej objętości kolumny, gdy dawka ozonu była wyższa od  $1 \text{ mol O}_3/\text{mol CN}$ . Wykazano również, że skuteczność utleniania uzależniona była od dawki ozonu, wynosiła 90%, gdy dawka ozonu była równa lub wyższa od  $1,2 \text{ mol O}_3/\text{mol CN}$ . Dalsze zwiększanie dawki ozonu nie wpływało w znaczący sposób na skuteczność usuwania cyjanków. Zaobserwowano zmianę rzędowości reakcji w zakresie wartości od 0 przy wysokim stężeniu cyjanków do 1 przy niskim stężeniu oraz wzrost zużycia ozonu w przypadku, gdy stężenie cyjanków było niskie.

Zaprezentowane wyżej wyniki badania opisujące kinetykę procesu ozonowania cyjanków nie są jednoznaczne. Określony rząd reakcji wahał się od wartości 0 do 2 w zależności od sposobu prowadzenia eksperymentu. Badacze nie byli również zgodni co do wpływu wartości pH wodnego roztworu cyjanków na kinetykę procesu ozonowania. Według Rice'a [5], czynnik ten miał bardzo niewielki wpływ na efektywność utleniania. Również Kunicki [13] podaje, że odczyn w granicach  $\text{pH} = 7,5 \div 11,5$  nie wpływał na kinetykę ozonowania. Z kolei badania przeprowadzone przez Soto i innych [14] wykazały, że proces ten był zależny od wartości odczynu. Skuteczność utleniania przy początkowym stężeniu cyjanków  $200 \text{ mg/dm}^3$  wynosiła 25% dla  $\text{pH} = 6,0$  i 95% dla  $\text{pH} = 10,0$ . Również wyniki przedstawione przez Sondaka i Dodge'a wskazały na nieznaczny, piętnastoprocen-towy, wzrost skuteczności utleniania w miarę podwyższania odczynu [9].

Dostępne w literaturze przedmiotu dane dotyczące wpływu temperatury na kinetykę ozonowania cyjanków świadczą o nieznacznym oddziaływaniu tego parametru. Badania przeprowadzone przez Khandelwala i innych [7], wykazały, że zmiana temperatury w zakresie  $13 \div 30^\circ\text{C}$  w bardzo niewielkim stopniu wpłynęła na szybkość procesu. Także Sondak i Dodge [9], zmieniając temperaturę w granicach od  $20$  do  $80^\circ\text{C}$ , nie stwierdzili zmiany szybkości reakcji. Również Kunicki [13] wykazał, że wzrost temperatury z  $10$  do  $35^\circ\text{C}$  nie wpłynął w sposób decydujący na kinetykę ozonowania ścieków cyjankowych.

## 1. Cel i zakres pracy

Celem pracy było określenie kinetyki reakcji utleniania cyjanków ozonem. Zakres pracy obejmował wyznaczenie rzędowości przedmiotowych reakcji oraz obliczenie wartości obserwowanej stałej szybkości reakcji. Wyznaczono również wpływ wartości pH wodnych roztworów cyjanków na przebieg procesu utleniania. Kinetykę reakcji wyznaczono w oparciu o zmianę prędkości usuwania cyjanków.

## 2. Metodyka badań

W badaniach stosowano wodę preparowaną. Jej przygotowanie polegało na dodaniu określonej ilości wzorcowego roztworu cyjanków do wody redestylowanej ( $0,2, 0,3, 0,5 \text{ mgCN}^-/\text{dm}^3$ ).

Wyznaczono wpływ stężenia początkowego cyjanków i pH wody ( $\text{pH} = 7$  i  $9$ ) na stopień usunięcia ksenobiotyku. Stężenie ozonu w zaazonowanym powietrzu wyznaczono metodą jodometryczną, natomiast cyjanków prowadzono metodą kolorymetryczną z kwasem barbiturowym. Ozonowanie prowadzono w szklanej kolumnie kontaktowej. Zastosowano nadciśnieniowy system wprowadzania mieszaniny powietrzno-ozonowej do wody. Wykorzystano napowietrzanie drobno-pęcherzykowe.

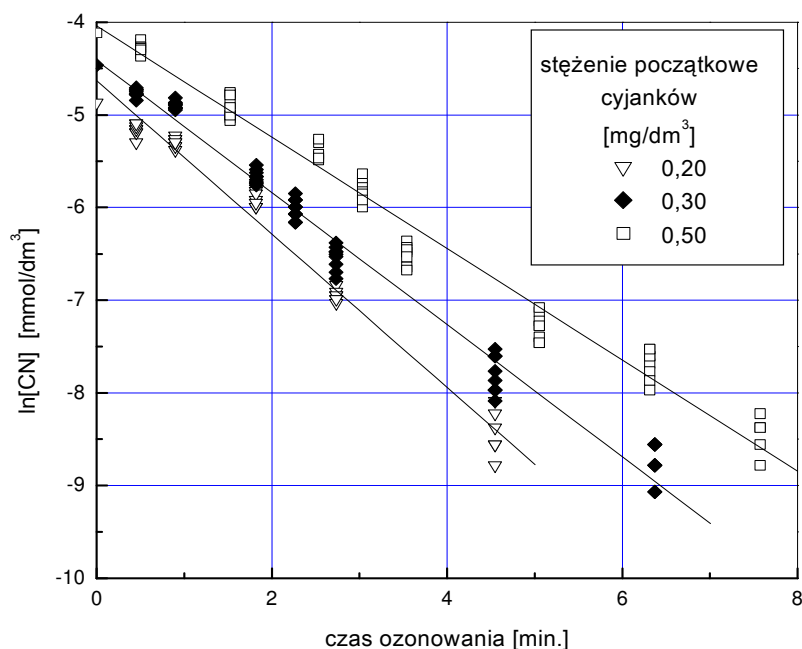
### 3. Dyskusja wyników

Przy określaniu kinetyki reakcji utleniania cyjanków ozonem przyjęto pewne założenia upraszczające. Proces prowadzono w warunkach, jakie występują w trakcie uzdatniania wody w ciągu technologicznym stacji - przy stałym stężeniu ozonu w fazie wodnej. W przeprowadzonych badaniach określono prędkości usuwania cyjanków dla jego różnych początkowych stężeń. Wyznaczenie rzędowości reakcji ozonowania cyjanków wykonano metodą graficzną. W tym celu sporządzano wykresy funkcji  $f(t) = [\text{CN}^-]$ , które dla reakcji danego rzędu miały postać funkcji liniowej:

- dla reakcji I rzędu  $f(t) = \ln[\text{CN}]$ , (4)

- dla reakcji II rzędu  $f(t) = 1/[\text{CN}]$ , (5)

- dla reakcji III rzędu  $f(t) = [\text{CN}]$ . (6)



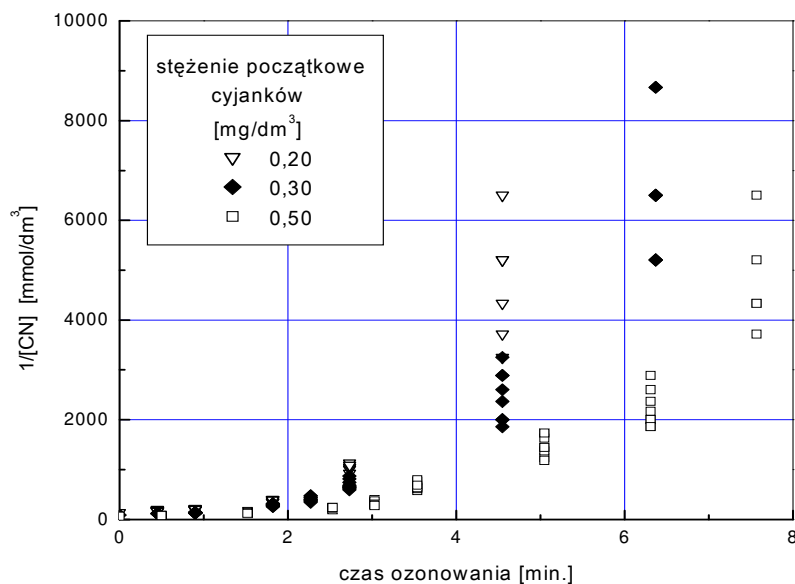
Rys. 1. Zależność logarytmu stężenia cyjanków od czasu (reakcja I rzędu, początkowe stężenia cyjanków w wodzie 0,20; 0,30 i 0,50 mg/dm<sup>3</sup>, pH  $\approx$  9,0)

Na podstawie otrzymanych wykresów stwierdzono, że zależność liniową obserwuje się tylko w przypadku funkcji  $f(t) = \ln[\text{CN}]$  (rys. 1), w pozostałych przypadkach uzyskano zależności krzywoliniowe (rys. 2, 3). Przedstawione wyniki wskazują na przebieg reakcji utleniania cyjanków, w warunkach prowadzenia procesu, zgodnie z równaniem pierwszego rzędu. Sporządzone na podstawie danych proste można opisać następującymi równaniami:

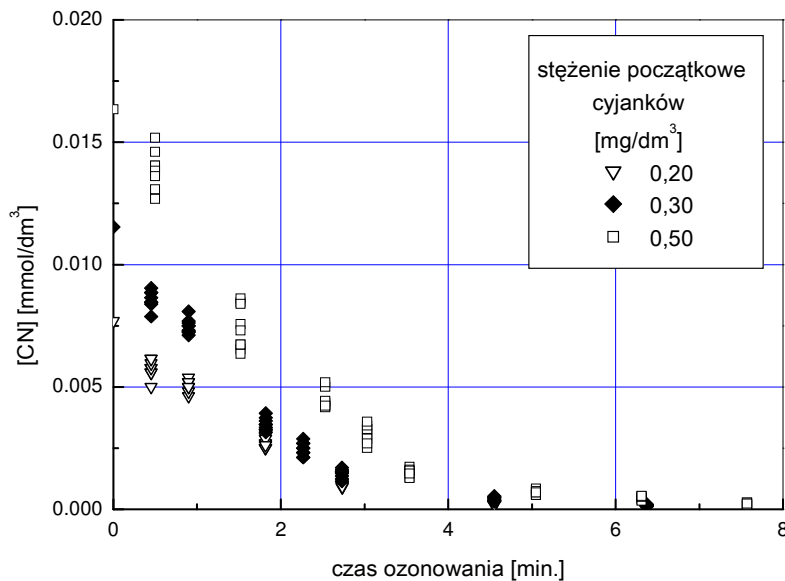
- dla początkowego stężenia cyjanków 0,20 mg/dm<sup>3</sup>  
 $t = -4,63 - 0,83[\text{CN}]$ ,  $R = 0,990$ ;  $P < 0,0001$  (7)

- dla początkowego stężenia cyjanków  $0,30 \text{ mg/dm}^3$   
 $t = -4,41 - 0,71[\text{CN}]$ ,  $R = 0,992$ ;  $P < 0,0001$  (8)

- dla początkowego stężenia cyjanków  $0,50 \text{ mg/dm}^3$   
 $t = -4,04 - 0,60[\text{CN}]$ ,  $R = 0,988$ ;  $P < 0,0001$  (9)



Rys. 2. Zależność odwrotności stężenia cyjanków od czasu (reakcja II rzędu, początkowe stężenia cyjanków w wodzie 0,20; 0,30 i 0,50  $\text{mg/dm}^3$ ,  $\text{pH} \cong 9,0$ )



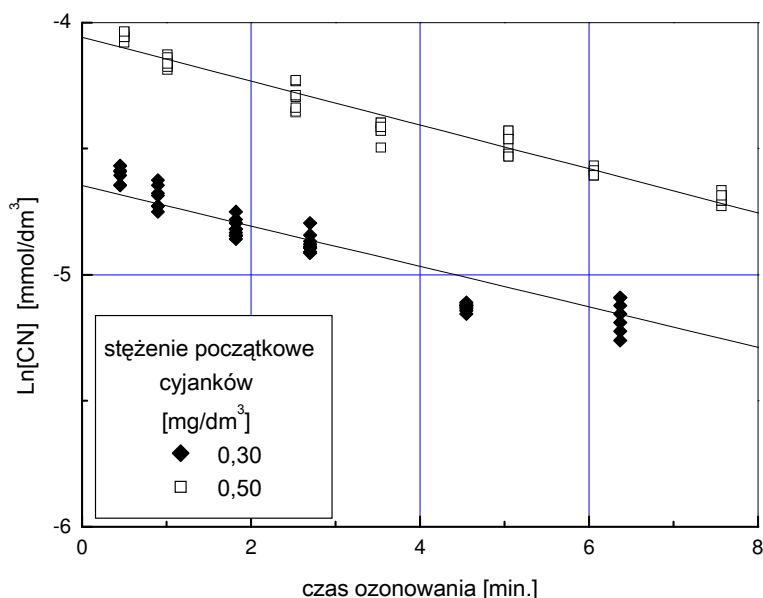
Rys. 3. Zależność stężenia cyjanków od czasu (reakcja 0 rzędu, początkowe stężenia cyjanków w wodzie 0,20; 0,30 i 0,50  $\text{mg/dm}^3$ ,  $\text{pH} \cong 9,0$ )

Opierając się na wyznaczonych równaniach, z nachylenia prostych obliczono wartość obserwowanej stałej szybkości reakcji:

$$k_{\text{obs}} = 1,11 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (10)$$

przy odchyleniu standardowym równym  $0,098 \cdot 10^{-2}$ .

W analogiczny sposób określono wartość obserwowanej stałej szybkości reakcji  $k_{\text{obs}}$  w procesie ozonowania cyjanków prowadzonym dla wody o  $\text{pH} \cong 7,0$ . W pierwszej kolejności sporządzono wykresy opisujące zależność  $f(t) = \ln[\text{CN}]$  (rys. 4), a następnie odczytano wartość stałej na podstawie uzyskanych równań prostych.



Rys. 4. Zależność logarytmu stężenia cyjanków od czasu (reakcja I rzędu, początkowe stężenia cyjanków w wodzie 0,30 i 0,50  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ,  $\text{pH} \cong 7,0$ )

Wykreślone na podstawie wyników badań proste można opisać następującymi równaniami:

- dla początkowego stężenia cyjanków  $0,30 \text{ mg}/\text{dm}^3$ 

$$t = -4,64 - 0,080[\text{CN}], R = 0,945; P < 0,0001 \quad (11)$$

- dla początkowego stężenia cyjanków  $0,50 \text{ mg}/\text{dm}^3$ 

$$t = -4,05 - 0,087[\text{CN}], R = 0,981; P < 0,0001 \quad (12)$$

Wartość obserwowanej stałej szybkości reakcji wyniosła  $k_{\text{obs}} = 1,39 \cdot 10^{-3}$  przy odchyleniu standardowym równym  $0,085 \cdot 10^{-3}$ .

Przeprowadzone obliczenia wskazują na wyraźną zależność obserwowanej stałej szybkości reakcji od odczynu środowiska, w którym przebiegał proces utlenia-

nia cyjanków. Obniżenie pH wody z 9,0 do 7,0 spowodowało zmianę wartości obserwowanej stałej  $k$  prawie o jeden rząd wielkości.

Tak istotny wpływ pH środowiska można częściowo wytłumaczyć warunkami hydrolizy cyjanków. Cyjanki są to sole bardzo słabego kwasu i mocnej zasady. Stanowią one mocne elektrolity (wyjątek to cyjanek rtęciowy  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ). Z tego względu w wodzie ulegają w zasadzie całkowitej dysocjacji, np. dla cyjanku potasu przebiega ona zgodnie z reakcją:



W wodzie jony cyjankowe ulegają hydrolizie, czyli reagują z jonami  $\text{H}^+$  pochodzącymi z dysocjacji wody, tworząc słaby kwas cyjanowodorowy i jony  $\text{OH}^-$  zgodnie z reakcją:



Odczyn wodnych roztworów cyjanków ma więc charakter zasadowy.

Wyrażenie określające stan równowagi tej reakcji odwracalnej pozwala na obliczenie stałej hydrolizy:

$$K_h = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \quad (15)$$

Wyrażenie powyższe opisuje jednocześnie stałą dysocjacji  $K_b$  jonowej zasady  $\text{CN}^-$ . Podstawiając do równania (15) zależność:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_a \cdot K_b \quad (16)$$

otrzymujemy:

$$K_h = K_b = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} \quad (17)$$

Uwzględniając, że stała dysocjacji kwasu cyjanowodorowego  $K_a = 4,8 \cdot 10^{-10}$ , otrzymujemy:

$$K_h = 2,1 \cdot 10^{-5} \quad (18)$$

Opierając się na równaniu (15), można obliczyć stosunek stężenia jonów cyjankowych do stężenia niezdisocjowanego cyjanowodoru w zależności od odczynu wody:

$$\frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{K_h}{[\text{OH}^-]} \quad (19)$$

W tabeli 1 przedstawiono stężenia poszczególnych form w zależności od początkowego stężenia cyjanków i odczynu wody.



Tabela 1

**Stężenia jonów cyjankowych i cyjanowodoru w roztworze wodnym w zależności od odczynu i całkowitego stężenia cyjanków**

Całkowite stężenie cyjanków mmol/dm <sup>3</sup>	pH = 7,0		pH = 9,0	
	jony CN <sup>-</sup> mmol/dm <sup>3</sup>	HCN mmol/dm <sup>3</sup>	jony CN <sup>-</sup> mmol/dm <sup>3</sup>	HCN mmol/dm <sup>3</sup>
0,2691·10 <sup>-2</sup>	0,0013·10 <sup>-2</sup>	0,2677·10 <sup>-2</sup>	0,0872·10 <sup>-2</sup>	0,1819·10 <sup>-2</sup>
0,3844·10 <sup>-2</sup>	0,0019·10 <sup>-2</sup>	0,3824·10 <sup>-2</sup>	0,1245·10 <sup>-2</sup>	0,2598·10 <sup>-2</sup>
0,7687·10 <sup>-2</sup>	0,0038·10 <sup>-2</sup>	0,7649·10 <sup>-2</sup>	0,2491·10 <sup>-2</sup>	0,5197·10 <sup>-2</sup>
1,1531·10 <sup>-2</sup>	0,0058·10 <sup>-2</sup>	1,1473·10 <sup>-2</sup>	0,3736·10 <sup>-2</sup>	0,7950·10 <sup>-2</sup>
1,9218·10 <sup>-2</sup>	0,0096·10 <sup>-2</sup>	1,9122·10 <sup>-2</sup>	0,6227·10 <sup>-2</sup>	1,2992·10 <sup>-2</sup>

Na podstawie danych zamieszczonych w tabeli można stwierdzić, że obniżenie pH wody z 9,0 do 7,0 powoduje ok. 65-krotne obniżenie stężenia jonów cyjankowych. Przy pH równym 9,0 stanowią one ok. 32,4%, natomiast dla pH = 7,0 już tylko 0,5% ogólnej ilości cyjanków. Pozostałe cyjanki występują w formie niezdisocjowanego kwasu cyjanowodorowego. Znaczne obniżenie wartości obserwowanej stałej szybkości wynika więc przede wszystkim z wpływu środowiska na formę występowania cyjanków w roztworze. Jednakże zmiana wartości stałej jest mniejsza, niż należałoby się spodziewać, gdyby przyjąć, że utlenianie cyjanków zachodzi jedynie w wyniku reakcji ozonu z jonami cyjankowymi.

Mechanizm utleniania cyjanków ozonem nie jest dokładnie wyjaśniony. Pod uwagę należy tutaj wziąć zarówno utlenianie jonów CN<sup>-</sup>, jak i kwasu cyjanowodorowego. Trzeba uwzględnić także to, że reakcje utleniania mogą przebiegać zarówno w fazie wodnej, jak i na granicy faz oraz w fazie gazowej (ze względu na wysoką lotność cyjanowodoru). Najprawdopodobniej nie mamy wtedy do czynienia z jedną reakcją, ale raczej z łańcuchem reakcji, w których oprócz bezpośredniego utleniania ozonem następuje utlenienie pośrednie za pomocą produktów jego rozpadu. Należy również wziąć pod uwagę proces odpędzania cyjanowodoru, który ma coraz większe znaczenie w miarę obniżania odczynu wody, a przebiega równoległe z procesami utleniania i jest intensyfikowany przez napowietrzanie roztworu.

## Wnioski

Kinetykę reakcji utleniania cyjanków ozonem wyznaczono, opierając się na prędkości usuwania cyjanków. Stwierdzono, że w przypadku wszystkich stężeń wodnych roztworów cyjanków, zarówno dla pH = 9, jak i pH = 7, proces utleniania przebiega zgodnie z równaniem pierwszego rzędu. Podobna rzędowość reakcji została ustalona w badaniach w [9-12]. Wyznaczone równania funkcji

$f(t) = \ln[\text{CN}]$  posłużyły do obliczenia obserwowanej stałej szybkości reakcji, której wartość zależna była od odczynu wody. Dla  $\text{pH} = 9,0$   $k_{\text{obs}} = 1,11 \cdot 10^{-2}$ , dla  $\text{pH} = 7,0$   $k_{\text{obs}} = 1,39 \cdot 10^{-3}$ . Znaczny spadek wartości stałej  $k_{\text{obs}}$  dla niższych wartości  $\text{pH}$  wodnego roztworu cyjanków świadczył o tym, że na mechanizm utleniania cyjanków wpływała przede wszystkim forma, w jakiej występowało zanieczyszczenie. Wykazano, że w miarę obniżania odczynu wody następował spadek stężenia jonów cyjankowych, natomiast wzrastało stężenie cyjanowodoru. Z przeprowadzonych badań wynika, że główną rolę w utlenianiu cyjanków odgrywa reakcja ozonu z jonami cyjankowymi.

## Podziękowania

*Badania były finansowane ze środków BS-PB-401/301/12.*

## Literatura

- [1] Biń A., Zieliński J., Chemiczna degradacja zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych, *Rocznik Ochrona Środowiska* 2000, 2, 383-405.
- [2] Filipkowska U., Rodziewicz J., Krzemieniewski M., Dłuska E., Efficiency of reactive orange 16 dye removal by ozonation, *Rocznik Ochrona Środowiska* 2008, 10, 47-56.
- [3] Selm R. P., Ozon Oxidation of Aqueous Cyadied Waste Solutions in Stirred Batch Reactors and Packed Towers, "Ozone Chemistry and Technology: Advances in Chemistry Series" American Chemical Society 1959, 66-77.
- [4] Kunicki W., Ozonowanie cyjankowych ścieków galwanicznych w WSK-PZL-Mielec jako zastosowanie nowej, efektywnej technologii obróbki ścieków, *Powłoki Ochronne* 1981, 4-5 (50-51), 34-36.
- [5] Rice R.G., Application of Ozone for Industrial Wastewater Treatment – a Review, *Ozone Science and Engineering*, International Ozone Association, USA, 1997, 477-515.
- [6] Carrillo-Pedroza F.R., Nava-Alonso F., Uribe-Salas A., Cyanide oxidation by ozone in cyanidation tailings: reaction kinetics, *Minerals Engineering* 2000, 13, 5, 541-548.
- [7] Khandelwal K.K., Barduhn A.J., Grove C.S., Kinetics of Ozonation of Cyanides. *Ozone Chemistry and Technology*, American Chemical Society, Washington 1959, za Zeevalkink J.A., Visser D. C., Arnoldy P., Boelhouwer C., Mechanism and kinetics of cyanide ozonation in water, *Water Research* 1980, 14, 1379-1387.
- [8] Rowley W.J., Otto F.D., Ozonation of cyanide with emphasis on Gold Mill wastewaters, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 1980, 58, 646-653.
- [9] Sondak N.E., Dodge B.F., The oxidation of cyanide-bearing plating wastes by ozone. *Plating*, 1961, 48, 173-180, za Zeevalkink J.A., Visser D.C., Arnoldy P., Boelhouwer C., Mechanism and kinetics of cyanide ozonation in water, *Water Research*, 1980, 14, 1379-1387.
- [10] Balyanskii G.V., Selin M.E., Kolychev V.B., Ozonation on simple cyanides in water, *Zh. Prikl. Khim.* 1972, 45, 2152-2156, za Zeevalkink J.A., Visser D.C., Arnoldy P., Boelhouwer C., Mechanism and kinetics of cyanide ozonation in water, *Water Research* 1980, 14, 1379-1387.
- [11] Smbonochai W., Nopharatana M., Songakasiri W., Kinetics of cyanide oxidation in cassava starch production process, *Journal of Food Engineering* 2008, 84, 563-568.
- [12] Barriga-Ordóñez F., Nava-Alonso F., Uribe-Salas A., Cyanide oxidation by ozone in steady-state flow bubble column, *Minerals Engineering* 2006, 19, 117-122.

- [13] Kunicki W., Technologia i urządzenia do unieszkodliwiania cyjankowych ścieków galwanicznych za pomocą ozonu, Powłoki Ochronne 1980, 4-5, 10-15.
- [14] Soto H., Nava F., Leal J., Jara J., Regeneration of cyanide by ozone oxidation of thiocyanate in cyanidation tailings, Minerals Engineering 2000, 8, 3, 273-281.

## Kinetics of Cyanide Oxidation by Ozone in Water

Cyanides belong to substances which pose a serious health risk to people and other living organisms. Their appearance in water, even in low concentrations, has a very unfavourable effect on water environment. Ozonation is one of the methods which enables effective removal of cyanides from water. Ozone is one of the strongest oxidants. Due to the fact that it can be produced in large quantities and at competitive prices in comparison to chlorine and it decomposes to oxygen, ozone can be used to neutralize cyanides. In the process of oxidation no harmful by-products are produced, and the process shows high efficiency for high as well as low initial concentrations of cyanides. The determination of the kinetics of oxidation of cyanides to cyanates is necessary to achieve efficient ozonation of cyanides. This has been the subject of investigation of many authors. However, the data reported by different authors are not conclusive. The reported values of the reaction order range from 0 to 2 depending on the authors. Also, the researchers are not in agreement with one another as to the effect of the pH on the kinetics of the ozonation process.

The main aim of this study was to determine the kinetics of the oxidation of cyanides using ozone. The scope of the study included the determination of the reaction order and calculation of the observed value of the reaction rate constant. The influence of pH on the oxidation process was also examined. The kinetics of the reaction was based on the rate of cyanides removal. For the determination of the kinetics of oxidation of cyanides with ozone some simplifying assumptions were made. The process was conducted under conditions typical for the water treatment in a technological cycle at a water treatment station with the constant concentration of ozone in the water phase. In the presented investigation the rates of removal of cyanides for the various initial concentrations were determined. The determination of the reaction order for cyanides ozonation was performed by using a graphic method.

It was found that for the examined conditions of the process, oxidation followed the first-order equation. A similar order of reaction was determined in the research of Sondak and Dodge and Balyanski. The determined equations of the function  $f(t) = \ln[\text{CN}]$  were used to calculate the observed value of the reaction rate constant, the value of which depended on the water pH. For pH = 9.0  $k_{\text{obs}} = 1.11 \cdot 10^{-2}$  whereas for pH = 7.0  $k_{\text{obs}} = 1.39 \cdot 10^{-3}$ . A significant decrease in the value of the constant  $k_{\text{obs}}$  proves that the mechanism of cyanate oxidation is influenced mostly by the form in which this contamination occurs. As the pH of water decreases, a reduction of cyanide ions concentration takes place while the concentration of acidic forms of hydrogen cyanide increases. The conducted research shows that the reaction of ozone with cyanide ions plays the main part in cyanide oxidation.

**Keywords:** ozonation, cyanide, kinetics of reaction

