

جذب یون سیانید به وسیله زئولیت Y و فرم های اصلاح شده آن

حسین فقیهیان*⁺ و اکبر صالح عاشق آبادی

اصفهان، دانشگاه اصفهان، گروه شیمی، صندوق پستی ۷۳۴۴۱-۸۱۷۴۶

چکیده: سیانید از جمله مواد سمی است که وجود آن در بدن می تواند موجب سر درد، استفراغ و بزرگ شدن غده تیروئید شود و در مقدارهای زیاد منجر به مرگ شود. از آنجایی که سیانید در پساب بسیاری از صنایع وجود دارد، راه های متفاوتی برای کاهش آن بررسی شده است، از آن جمله می توان به روش های اکسایش با ازن، تخریب با تابش پرتو فرابنفش، کلردار کردن قلیایی و تخریب با استفاده از پراکسید هیدروژن اشاره کرد. از طرفی زئولیت ها که آلومینوسیلیکات بلورین و آبدار فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی هستند، توانایی جذب کاتیون ها و آنیون ها را در صورت انجام اصلاحاتی در ساختار خود دارا هستند. هدف از این تحقیق سنتز زئولیت Y و بررسی جذب یون سیانید به وسیله این زئولیت است. سنتز زئولیت Y با روش هیدروترمال انجام شد و با استفاده از روش های دستگاهی و تجزیه شیمیایی مرطوب، فرآورده سنتز شده مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. نتیجه ها نشان داد که در شرایط به کار گرفته شده زئولیت Y با خلوص بالا تهیه شده است. ورود برخی از کاتیون ها در حفره های زئولیت در صورتی که بتوانند با آنیون مورد نظر رسوبی با K_{sp} کوچک یا کمپلکسی با K_F بزرگ ایجاد کنند، منجر به جذب و تثبیت آنیون ها می شود و به همین دلیل کاتیون های Zn^{2+} ، CO^{2+} و Fe^{3+} که توانایی بالقوه تشکیل کمپلکس با یون سیانید را دارا هستند، در حفره های زئولیت جایگزین شد و جذب سیانید به وسیله شکل های متفاوت یونی بررسی شد. نتیجه ها نشان داد که زئولیت اصلاح شده توانایی بالایی برای جذب یون سیانید دارد.

واژه های کلیدی: سیانید، زئولیت Y، جذب، اصلاح، تبادل یونی.

KEY WORDS: Cyanide, Zeolite Y, Adsorption, Modification, Ion exchange.

مقدمه

کری و کاهش فعالیت غده تیروئید می شود. در مورد سمیت سیانید، سه مکانیسم متفاوت شناخته شده است:
- تشکیل کمپلکس های سیانید با فلزهای دو یا سه ظرفیتی موجود در مکان های فعال آنزیم ها.
- تشکیل حد واسطه های شیف باز در عمل کاتالیزهای آنزیم که منجر به تشکیل مشتقات پایدار نیتریل می شود.
- تشکیل سیانوهیدرید با گروه های کتوی متابولیکی [۱].
سیانید در پساب صنایع آب کاری، متالورژی، تولید مواد شیمیایی،

سیانید ترکیب شیمیایی کربن و نیتروژن است که با بسیاری از ترکیب های آلی و معدنی ترکیب می شود. هیدروژن سیانید، سدیم سیانید و پتاسیم سیانید مثال هایی از ترکیب های ساده سیانیدی اند و افزون بر آن به وسیله ی بعضی از باکتری ها، قارچ ها و جلبک ها نیز تولید می شوند. سیانید در بافت تعدادی از گیاهان نیز یافت می شود، سیانید در بدن انسان با دیگر مواد شیمیایی برای تشکیل ویتامین B_{۱۲} ترکیب می شود. افزایش سیانید در خون باعث بروز اختلالاتی نظیر ضعف دست و پا، سخت راه رفتن، تاری دید،

*E-mail: h.faghih@sci.ui.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

۳- پودر آلومینیم با خلوص ۹۹ درصد (Merck)

۴- سدیم هیدروکسید NaOH (Merck)

۷/۵ گرم سدیم هیدروکسید در ۱۸ میلی لیتر آب دوبار تقطیر شده حل شد و به محلول حاصل ۰/۶۲ گرم پودر آلومینیم اضافه شد و تا انحلال کامل حرارت داده شد. از طرف دیگر ۷/۸ گرم سدیم هیدروکسید در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر دوبار تقطیر شده حل شد و ۷/۵ گرم اورسیل به تدریج به آن اضافه شد تا ضمن حرارت دادن به طور کامل حل شود. دو محلول فوق به هم دیگر اضافه و به مدت ۱۱۰ دقیقه در ترموستات آبی در دمای ۴۲ درجه سانتی‌گراد به هم زده شد تا محلول شفاف هسته‌زا به دست آید. برای تهیه ژل آلومینوسیلیکات، مقدار ۱۰/۵ گرم آلومینیم سولفات ۱۶ آبه در ۴۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر شده حل شد و به طور جداگانه ۵/۲ گرم سدیم هیدروکسید در ۲۵ میلی لیتر آب دوبار تقطیر شده حل شد و ضمن حرارت دادن، ۱۰ گرم پودر اورسیل به تدریج به آن اضافه شد. دو محلول ضمن به هم زدن با هم‌زن مکانیکی به تدریج به هم دیگر اضافه شدند تا ژل یکنواختی حاصل شد. ۷ گرم از محلول هسته‌زا به ۲۲۵ گرم از ژل آلومینوسیلیکات اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه به هم زده شد. ژل حاصل در اتوکلاو فولادی با جدار تفلون قرار گرفت و به مدت ۲۴ ساعت در دمای بین ۹۳ تا ۹۵ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد و پس از سرد شدن، فراورده چندین بار به وسیله آب مقطر داغ شستشو داده شد و فراورده جامد در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. سپس درون دسیکاتور حاوی آب نمک اشباع قرار گرفت تا میزان آب موجود در آن در مقدار ثابتی باقی بماند.

بررسی ساختار و ترکیب فراورده

به منظور تعیین ساختار فراورده و ترکیب شیمیایی آن از نمونه سنتز شده طیف XRD و XRF تهیه شد. دستگاه XRD مورد استفاده از نوع STDI-P ساخت کارخانجات STOE و الگوهای پراش پرتو X با استفاده از $\text{CuK}\alpha$ (طول موج ۱/۵۴ انگسترم) و با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ به دست آمد. همچنین برای تجزیه به روش XRF از دستگاه LINK XR-۳۰۰ استفاده شد. این دستگاه دارای آشکار ساز از نوع نیمه هادی Si(Li) است. ترموگرام‌های DSC و DTG نمونه با استفاده از دستگاه تجزیه‌ی حرارتی مدل Metter TA ۴۰۰ System و با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C min}^{-1}$ از دمای اتاق تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شد.

ساخت پلاستیک‌ها و برخی فرایندهای معدنی از جمله معادن طلا یافت می‌شود. در معادن طلا برای استخراج طلا به محلول حاوی طلا، سیانید اضافه می‌شود و پس از جدا کردن طلا محلول وارد استخر می‌شود. سیانید موجود در استخر می‌تواند با گذشت زمان به آب‌های زیرزمینی نفوذ کرده و مشکلات زیست محیطی را سبب شود [۲].

برای کاهش میزان سیانید در پساب‌ها، روش‌های متعددی وجود دارد. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های بیولوژیکی، جذب به وسیله کربن فعال [۳]، استخراج با حلال، اکسایش شیمیایی با آهن، تابش فرابنفش [۴]، کلردار کردن قلیایی و تخریب به وسیله پراکسید هیدروژن اشاره کرد. استفاده از رزین‌های تبادل یون در جذب سیانید نیز بررسی شده است [۵]. زئولیت‌ها به دلیل دارا بودن حفره‌هایی با اندازه‌های معین در جداسازی انتخابی، مورد استفاده قرار می‌گیرند. گزینش‌پذیری زئولیت‌ها را می‌توان با انجام اصلاحاتی افزایش داد [۶-۷]. زئولیت‌های A و X برای حذف کربن دی‌اکسید و همچنین حذف H_2O و ترکیب‌های آلی گوگردی از گازهای طبیعی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۸]. به دلیل وجود بار منفی در ساختار زئولیت‌ها، این دسته از کانی‌ها بدون اصلاح قبلی تمایلی به جذب آنیون‌ها ندارند، لیکن چنانچه اصلاحاتی در ساختار آن صورت گیرد ظرفیت آنها نسبت به جذب آنیون‌ها افزایش می‌یابد. کاربرد زئولیت‌ها قبل از انجام اصلاحات و پس از آن در جذب کاتیون‌ها و آنیون‌ها از پساب‌های صنعتی گسترش فراوان یافته است. جذب آنیون‌های نیتريت و نیترات از محلول آبی به وسیله زئولیت‌ها پس از اصلاح با تترا اتیل آمونیم و تترا متیل آمونیم مورد بررسی قرار گرفته است [۹]. Li و همکارانش با استفاده از کاتیون هگزا دسیل تری متیل آمونیم (HDTMA) جذب اکسی آنیون‌های کرومات و نیترات را به وسیله کلینوپتیلولیت بررسی کردند [۱۰].

کارهای تجربی

تهیه زئولیت Na-Y

زئولیت Na-Y مورد نیاز در این کار تحقیقاتی به صورت هیدروترمال در شرایط استاتیک در اتوکلاوهای فولادی با جدار داخلی تفلون سنتز شد [۱۱]. مواد اولیه مورد استفاده برای سنتز عبارتند از:

- ۱- پودر سیلیسیم دی‌اکسید کلوتیدی یا اروسیل (Aerosil Degusa -AG) SiO_2
- ۲- آلومینیم سولفات ۱۶ آبه $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Merck)

تهیه فرم های تعویض یونی زئولیت

چون هدف این تحقیق بررسی میزان جذب یون سیانید به وسیله ی شکل های کاتیونی زئولیت Y می باشد، شکل های تعویض شده کاتیون هایی که با سیانید تشکیل کمپلکس می دهند تهیه شد. این کاتیون ها شامل Zn^{2+} ، Co^{2+} و Fe^{3+} است. PK_f کمپلکس های سیانید آنها به ترتیب برابر ۱۸/۹، ۶۴ و ۳۶ (است). بدین منظور محلول های ۰/۱۵ مولار یون های Zn^{2+} ، Co^{2+} و Fe^{3+} به ترتیب از نمک های نیترات، استات و کلرید آنها تهیه شد. ۱۰۰ میلی لیتر از هر یک از محلول های بالا را در ظروف پلی اتیلن جداگانه ریخته و ۵ گرم از زئولیت NaY که در دسیکاتور محتوی آب نمک اشباع نگهداری می شد به هر ظرف اضافه شد و برای مدت ۴۸ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد درون آن چرخان قرار گرفت. پس از مدتی ظروف را خارج کرده و زئولیت از محلول جداسازی و شستشو شد. به منظور تعیین درصد هر یک از کاتیون های بالا در زئولیت، مقدار ۰/۲۵۰۰ گرم نمونه زئولیت را داخل کروزه پلاتینی توزین کرده و با چند قطره آب دیونیزه مرطوب کرده و یک میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ و یک میلی لیتر اسید پرکلریک غلیظ به آن اضافه شد. کروزه روی حمام شنی قرار داده شد تا محتویات آن خشک شود، و سپس ۵ میلی لیتر فلوریدریک اسید ۴۸ درصد و ۵ میلی لیتر کلریدریک اسید غلیظ اضافه شد و دوباره روی حمام شنی در زیر هود قرار داده شد تا محتویات آن خشک شود، پس از آن ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه و ۵ تا ۶ قطره کلریدریک اسید (۱:۱) اضافه کرده و کروزه به مدت یک ساعت روی حمام شنی، تا به دست آمدن محلول شفاف حرارت داده شد. محلول حاصل را صاف کرده و محلول زیر صافی به حجم ۲۵۰ میلی لیتر رسانیده و به ظرف پلی اتیلنی منتقل شد. اندازه گیری سدیم با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل Varian ۱۰۰۰ و از طریق نشر اتمی انجام گرفت. استانداردها در گستره غلظتی ۰ تا ۱۰ ppm تهیه و منحنی استاندارد ترسیم شد. میزان تعویض هر کاتیون از تفاوت سدیم اولیه و سدیم باقی مانده پس از تعویض محاسبه شد.

تهیه محلول استاندارد سدیم سیانید

۴/۷۰۹ گرم از محلول NaCN توزین و در آب مقطر حل شده و به حجم ۲۵۰ میلی لیتر رسانده شد. برای استاندارد کردن این محلول از روش تیتراسیون با محلول نیترات نقره و شناساگر پارادی متیل امینو بنزال رودانین استفاده شد. پس از انجام

محاسبات مربوطه، غلظت این محلول برابر ۹۴۰ ppm تعیین شد [۱۲].

بررسی میزان جذب یون سیانید به وسیله ی شکل های یونی متفاوت زئولیت Y

برای این منظور از هر کدام از زئولیت های CoNaY، ZnNaY و FeNaY و Na-Y ۲/۰۰ گرم توزین و در ظروف پلی اتیلنی درب دار جداگانه وارد شد، به هر ظرف ۷۵ میلی لیتر محلول CN ۹۴۰/۰ ppm اضافه شد. ظروف به مدت ۴ ساعت در دمای آزمایشگاه در آن چرخان قرار داده شدند، پس از این مدت زئولیت از محلول جدا شده و چند بار با آب مقطر شستشو داده شد و محلول های زیر صافی به حجم ۲۵۰ میلی لیتر رسانیده شده به عنوان شاهد، یک ظرف پلی اتیلنی درب دار را برداشته و بدون اضافه کردن زئولیت عملیات بالا روی آن انجام شد. سپس غلظت یون سیانید باقی مانده را با استفاده از روش پیکریک اسید اندازه گیری نموده و میزان جذب یون سیانید به وسیله ی نمونه های فوق محاسبه شد [۱۲].

در این روش ۱۰ میلی لیتر از محلول مورد نظر را درون بشر ریخته و با افزودن کلسیم کربنات، PH محلول ۷/۸ تا ۱۰/۲ تنظیم می شود سپس ۰/۵ میلی لیتر محلول یک درصد پیکریک اسید به محتویات بشر افزوده شده و بشر به مدت پنج دقیقه در حمام آب گرم در دمای ۷۰ تا ۸۰ درجه سانتی گراد قرار می گیرد. پس از خروج بشر از حمام، محتویات آن به بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری منتقل و به حجم رسانیده می شود. استانداردها نیز به همین ترتیب تهیه می شوند به طوری که غلظت نهایی یون سیانید در محلول های استاندارد پس از به حجم رساندن در گستره ۱ تا ۵ ppm باشد با اندازه گیری جذب محلول ها به وسیله ی دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS در طول موج ۵۲۰ نانومتر و رسم منحنی تنظیم، غلظت یون سیانید در محلول های زیر صافی محاسبه شد.

به منظور به دست آوردن زمان جذب بهینه، در داخل ۹ عدد ظرف پلی اتیلنی درب دار، مقدار ۰/۵۰۰ گرم زئولیت Co-NaY قرار گرفته و به هر یک ۵۰ میلی لیتر محلول CN ۱۸۸۰ ppm اضافه شد. ظروف به ترتیب به مدت ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ دقیقه در دمای آزمایشگاه در آن چرخان قرار گرفتند. سپس زئولیت ها جداسازی و پس از شستشو، محلول زیر صافی به حجم ۲۵۰ میلی لیتر رسانیده شد. محلول ها ده برابر رقیق شده و مقدار سیانید آن اندازه گیری شد. اثر حرارت در جذب یون سیانید

جدول ۱- نتیجه تجزیه شیمیایی زئولیت Na-Y.

نمونه Na-Y	
درصد SiO_2	$45/80 \pm 0/45$
درصد Al_2O_3	$15/76 \pm 0/56$
درصد Na_2O	$15/30 \pm 0/39$
درصد H_2O	۲۴/۶۰
مجموع	$101/46 \pm 1/40$

جدول ۲- خطوط حاصل از پراش پرتو-X زئولیت سنتز شده M, X.

d(A°)	I/I ₀	d(A°)	I/I ₀	D(A°)	I
۱۴/۳۸۵	۱۰۰	۳/۰۱۴	۹/۴	۱/۷۴۴	۵/۵
۸/۸۶۱	۱۱/۳	۲/۸۴۸	۲۹/۷	۱/۶۹۷	۵/۸
۷/۵۵۴	۷/۶	۲/۷۶۲	۱۱/۱	۱/۵۸۳	۷/۳
۶/۵۲۲	۲/۹	۲/۷۰۲	۳/۷	۱/۴۵۲	۴
۵/۶۸۵	۳۵/۳	۲/۶۳۷	۹/۳	۱/۳۶۲	۵/۳
۴/۷۷۰	۱۱/۷	۲/۵۸۱	۴		
۴/۳۶۳	۱۴/۵	۲/۳۷۸	۵/۲		
۳/۹۱۲	۷/۷	۲/۱۷۸	۴/۵		
۳/۷۶۸	۳۶/۸	۲/۰۹۳	۵/۹		
۳/۳۰۲	۲۵/۲	۲/۰۵۴	۴/۷		

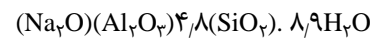
جدول ۳- خطوط حاصل از پراش پرتو-X زئولیت Y.

d(Ao)	I/I ₀	d(Ao)	I/I ₀	D(Ao)	I
۱۴/۲۹	۱۰۰	۳/۳۰۸	۳۷	۲/۱۸۸	۸
۸/۷۵	۹	۳/۲۲۲	۸	۲/۱۶۲	۴
۷/۴۶	۲۹	۳/۰۲۴	۱۶	۲/۱۰۰	۸
۵/۶۸	۴۴	۲/۹۱۷	۲۱	۲/۰۶۳	۷
۴/۷۶	۲۳	۲/۸۵۸	۴۸	۱/۹۳۳	۴
۳/۸۴	۳۵	۲/۷۶۷	۲۰	۱/۹۱۰	۵
۳/۹۱	۱۲	۲/۱۷۷	۷	۱/۷۷۲	۵
۳/۷۷۵	۴۷	۲/۶۳۸	۱۹	۱/۷۵۰	۹
۳/۵۷۳	۴	۲/۵۹۵	۱۱	۱/۷۰۴	۱۲
۳/۴۶۶	۹	۲/۳۸۲	۱۳		

به‌وسیله زئولیت CoNa-Y نیز بررسی شد. برای این منظور ۹ نمونه ۰/۵۰ گرمی از زئولیت CoNa-Y توزین و به مدت یک ساعت در کوره در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. سپس نمونه‌ها از کوره خارج و پس از سرد شدن، در ظرف پلی اتیلنی جداگانه ریخته شد و به هر ظرف ۵۰ میلی لیتر محلول CN^- ۱۸۸۰ ppm اضافه شد. نمونه‌ها را در آون چرخان در دمای آزمایشگاه به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده، سپس زئولیت از محلول جدا سازی و پس از شستشو محلول زیر صافی به حجم ۲۵۰ میلی لیتر رسانده و پس از ده برابر رقیق سازی، غلظت یون سیانید اندازه گیری شد.

نتیجه‌ها و بحث

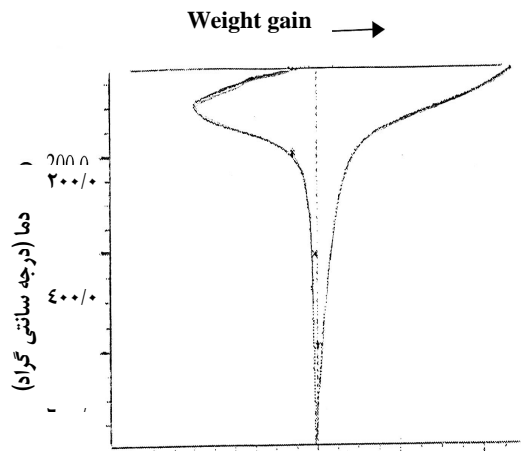
نتیجه‌های حاصل از تجزیه نمونه سنتز شده به روش فلورسانس پرتو-X در جدول ۱ آمده است. بر اساس این نتیجه‌ها فرمول اکسیدی فراورده به صورت $8.83\text{H}_2\text{O} \cdot 1/8(\text{Na}_2\text{O})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{5/9}(\text{SiO}_2)$ محاسبه شد که به فرمول اکسیدی زئولیت Y موجود در مراجع نزدیک است [۱۳].



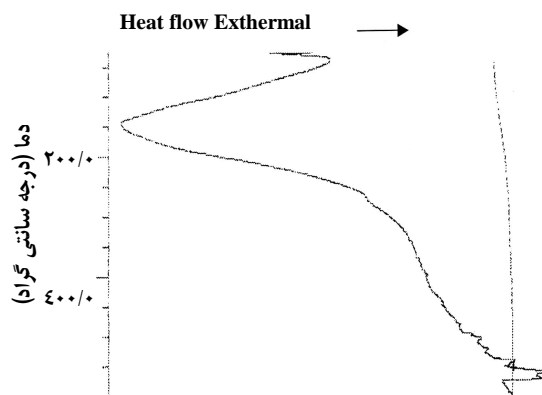
در فراورده سنتز شده مقدار Na_2O موجود، بیش از مقدار گزارش شده است، که این مسأله احتمالاً به دلیل گیرافتادگی NaOH در حفره‌های زئولیت در حین سنتز است. این موضوع تغییری در ظرفیت تعویض کاتیونی زئولیت ایجاد نمی‌کند، زیرا ظرفیت کاتیونی زئولیت به نسبت Si/Al زئولیت بستگی دارد.

در الگوی پراش پرتو-X نمونه خطوط طیفی با شدت نسبی ۱۰۰، ۳۵/۳، ۱۴/۵، ۳۶/۸، ۲۵/۲ و ۲۹/۷ به ترتیب در $d(\text{A})$ برابر با ۱۴/۳۸، ۵/۶۸، ۴/۳۶، ۳/۷۰، ۲/۸۴ دیده شد که همین خطوط در نمونه مرجع نیز وجود دارد [۱۳]. سایر خطوط مربوط به زئولیت Y نیز در الگوی پرتو-X نمونه دیده شد (جدول ۳ و ۲).

در ترموگرام TG,DTG نمونه (شکل ۱) کاهش وزنی معادل ۲۷/۹ درصد وزنی در گستره دمایی ۲۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد که این از ویژگی‌های زئولیت Y می‌باشد [۱۳]. پس از این دما و تا دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد تغییرهای گرمایی قابل اندازه‌گیری مشاهده نشد. در طیف DSC نمونه نیز یک پیک گرماگیر که از دمای اتاق آغاز می‌شود مشاهده شد. انطباق گستره دمایی این پیک با پیک به‌دست آمده در DTG نشانه جدا شدن آب موجود در ساختار زئولیت است.



شکل ۱- ترموگرام SF-CSF نمونه سنتز شده.



شکل ۲- ترموگرام DSC نمونه سنتز شده.

جدول ۴- میزان سیانید جذب شده به وسیله ی زئولیت های متفاوت.

میزان جذب mg/g	میزان CN باقیمانده در محلول (mg)	نوع زئولیت
۱/۳۲	۶۷/۸۷	Na-Y
۴/۴۴	۶۱/۶۱	FeNa-Y
۳۵/۲۵	کمتر از حد تشخیص	CoNa-Y
۳۵/۲۵	کمتر از حد تشخیص	ZnNa-Y

جدول ۵- میزان سیانید جذب شده به وسیله ی ZnNa-Y, CoNa-Y.

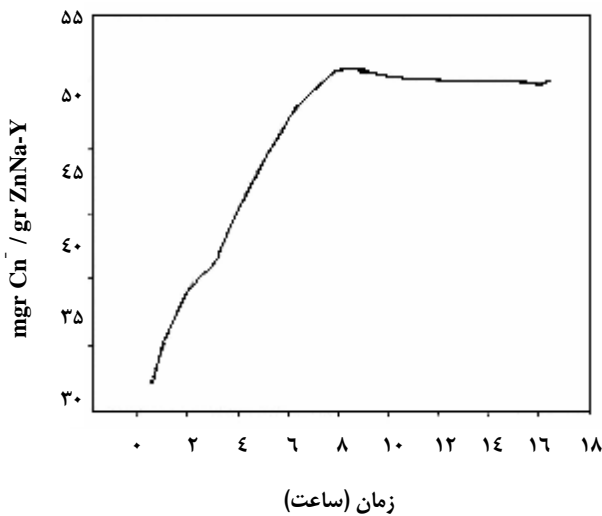
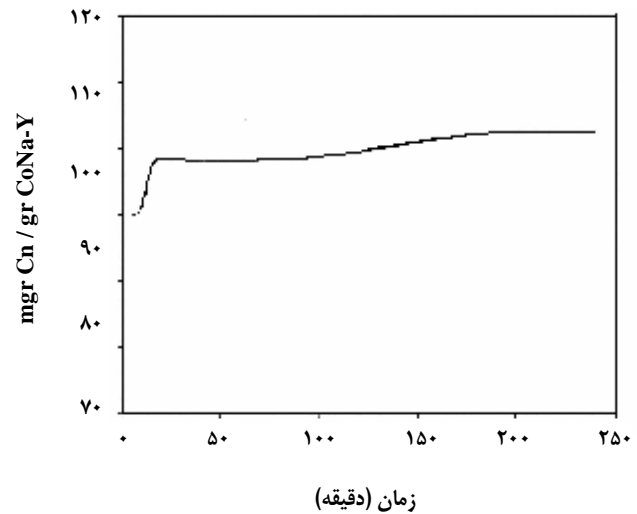
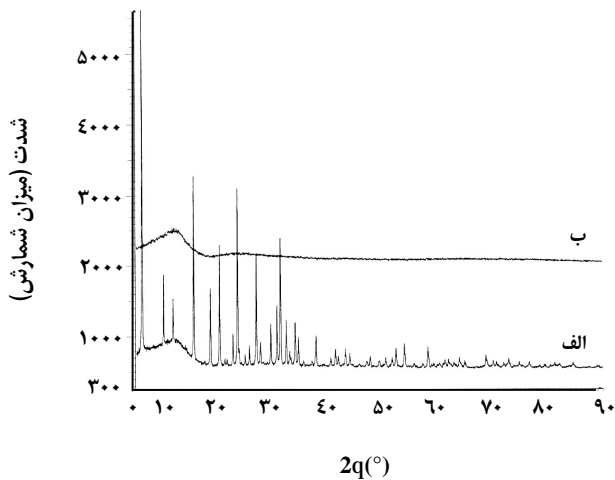
میزان جذب mg/g	نوع زئولیت
۱۰۲/۶	CoNa-Y
۶۶/۳	ZnNa-Y

اطلاعات حاصل از تجزیه شیمیایی XRD و تجزیه حرارتی نمونه به روشی تایید کرد که فرآورده سنتز شده از نوع زئولیت Y است. درصد تعویض کاتیون ها در فرم های تعویض شده به روش جذب اتمی به دست آمد که برای شکل های CoNa-Y, ZnNa-Y و FeNa-Y. به ترتیب برابر ۴۸/۰۹، ۴۷/۵۰، و ۳۷/۴۱ درصد است که نشان دهنده تعویض ناقص سدیم موجود در زئولیت با کاتیون های مورد استفاده است. با به کار گرفتن شرایط مطلوب تر مانند افزایش دما، زمان تعادل و تغییر غلظت، می توان به درصد تعویض بالاتری دسترسی پیدا کرد. لیکن از آنجایی که در این تحقیق هدف اصلی، بررسی ظرفیت جذبی فرم های تعویض شده نسبت به CN^- است، رسیدن به درصد تعویض کامل ضروری به نظر نمی رسد.

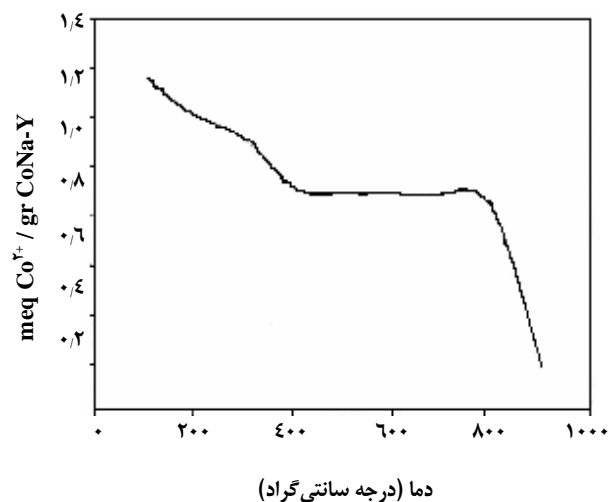
به منظور بررسی جذب سیانید به وسیله ی شکل های متفاوت، نمونه های CoNa-Y, ZnNa-Y, FeNa-Y, Na-Y به مدت چهار ساعت در تماس با محلول CN^- ۹۴۰ ppm قرار گرفتند. بدین ترتیب ۷۰/۵ mg یون CN^- در تماس با زئولیت قرار گرفت. زئولیت به مدت ۴ ساعت با محلول در تماس قرار گرفت و پس از آن نمونه ها جدا سازی شد و غلظت یون سیانید در محلول زیر صافی اندازه گیری شد. مقدارهای سیانید باقی مانده در محلول و مقدارهای جذب شده به ازای هر گرم زئولیت در جدول ۴ آمده است.

در مورد زئولیت CoNa-Y, ZnNa-Y در محلول های زیر صافی، سیانید قابل اندازه گیری وجود نداشت، که نشان دهنده ظرفیت جذبی بالاتر این نمونه نسبت به یون سیانید است. به نظر می رسد در غلظت به کار گرفته شده سیانید کافی برای تکمیل ظرفیت جذبی این دو نمونه در محلول وجود نداشته است. لذا در آزمایش های دیگر از محلول CN^- ۱۸۸۰ ppm استفاده شد که نتیجه ها در جدول ۵ آمده است. شکل تعویض شده کبالتی در این شرایط ۱۰۲/۶ میلی گرم یون سیانید را در هر گرم خود جذب کرد که این ظرفیت در مقایسه با کارهای انجام شده با زئولیت ها و سایر جاذب ها، ظرفیت جذب بالایی محسوب می شود.

با محاسبه میزان Na اولیه موجود در زئولیت و درصد تعویض کاتیون های Co^{2+} و Zn^{2+} می توان به این نتیجه رسید که میزان این دو کاتیون به ترتیب ۱/۷۳ و ۲/۳۳ میلی اکی والان به ازای هر گرم زئولیت است، حال آنکه میزان CN^- جذب شده به ترتیب ۳/۶۶ و ۲/۳۶ میلی اکی والان به ازای هر گرم زئولیت است. بنابراین، هر اتم CO با دو یون CN^- و هر اتم Zn با یک یون CN^-

شکل ۲- تاثیر زمان تماس بر جذب یون سیانید به وسیله $ZnNa-Y$.شکل ۳- تاثیر زمان تماس بر جذب یون سیانید به وسیله $CoNa-Y$.

شکل ۴- الگوی پراش پرتو-X نمونه الف: قبل از حرارت ب: پس از حرارت.

شکل ۵- تاثیر عملیات حرارتی بر جذب یون سیانید به وسیله $CoNa-Y$.

۸ ساعت صورت می‌پذیرد که نشان دهنده سینتیک کندتر تشکیل کمپلکس در این نمونه است. از این نمونه می‌توان برای جذب یون سیانید از پساب‌ها به صورت پیمانه‌ای استفاده کرد. تاثیر عملیات حرارتی روی میزان جذب سیانید در شکل کبالتی بررسی شد. نتیجه‌های آزمایش نشان داد که در ژئولیت حرارت دیده میزان جذب کاهش یافت و چنانچه دمای بیش از ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به کار گرفته شود، ظرفیت جذبی ژئولیت به سمت صفر میل می‌کند که این موضوع به علت در هم ریختن ساختار بلورین ژئولیت در این دما است (شکل ۵). الگوی پراش پرتو-X نمونه حرارت دیده بیانگر این موضوع است (شکل ۶).

ایجاد پیوند کرده است. این موضوع می‌تواند مؤید این منظور باشد که جذب سیانید به دلیل تشکیل کمپلکس کبالت سیانید و کمپلکس رو سیانید در ژئولیت صورت گرفته است، بنابراین میزان جذب سیانید به مقدار کاتیون تعویض شده و عدد کوردیناسیون آن بستگی دارد. به نظر می‌رسد چنانچه درصد تعویض کاتیون‌ها افزایش یابد میزان جذب CN^- نیز در این دو شکل فزونی خواهد یافت. بررسی سینتیک جذب روی دو نمونه $ZnNa-Y, CoNa-Y$ انجام شد (شکل ۳ و ۴). فرم تعویض شده کبالت در مدت کمتر از ده دقیقه به ماکسیمم ظرفیت جذبی خود رسید. در حالی که در شکل تعویض شده $ZnNa-Y$ ماکسیمم ظرفیت جذبی پس از حدود

نتیجه‌ها و پیشنهادها

چارچوب زئولیت‌ها دارای بار منفی است، بنابراین جذب آنیون‌ها به طور مستقیم روی آنها امکان‌پذیر نیست. در این کار تحقیقاتی یون سدیم موجود در زئولیت Na-Y به وسیله کاتیون‌هایی که با یون سیانید کمپلکس تشکیل می‌دهند، تعویض شد. در دو شکل روی و کبالت، میزان جذب سیانید قابل توجه است. بررسی زمان تماس نشان داد که شکل کبالتی پس از ۲۰ دقیقه و شکل روی پس از ۸ ساعت به حداکثر ظرفیت جذبی خود رسیده‌اند. بنابراین امکان کاربرد ستونی این زئولیت در رفع آلودگی سیانید از پساب‌ها وجود دارد.

زئولیت‌ها دارای سطح ویژه بوده و باعث جذب آنیون‌ها می‌شوند. موارد متعددی از کاربرد ظرفیت یونی بالایی می‌باشند، این ویژگی زمینه را برای اصلاح آنها برای کاربرد زئولیت‌های

مراجع

- [1] Imandel, K., Zinatizadeh, A., *J. Env. Sci. Tech.*, **7-8**, p. 15 (2001).
- [2] Solomonson, L., Cyanide as a metabolic inhibitor, Academic press, London, pp. 285-302 (1981).
- [3] Williams, N.C. and Peterson, F. W., *Minerals Engineering*, **10** (5) p. 488 (1997).
- [4] Aksu, Z., Calik, A., Dursun, A.Y. and Demircan, Z., *Biochemistry*, **34**, p. 483 (1999).
- [5] Monser, L., Adhoum, N., *Separation and Purification Technology*, **26**, p. 137 (2002).
- [6] E. Chmielewska-Horvathova and J. Lesny, *J. Radioanal Nucl. Chem, Letters*, **214** (3), p. 209 (1996)
- [7] Faghihian, H., Maragheh, M.G. and Malekpour, A., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **254**, p. 545 (2002).
- [8] Knoll, H., *Chem. Tech.*, (Leipzig), **26**, p. 391 (1974).
- [9] Faghihian, H., Mostafavi, A. and Mohammadi, A., *J. Sci. I. R. Iran*, **12**, (4) p. 327 (2001).
- [10] Li, Z., Ioana, A. and Bowman, R., *J. Dispersion Science and Technology*, **71**, p.843 (1998).
- [۱۱] عمرانی خواه، جواد؛ "سنتز و بررسی خصوصیات مشتقات آلومینوفسفات‌های از نوع AIPO-5 و مقایسه آنها با مشتقات متناظر زئولیت Y" پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه گیلان، دانشکده علوم (۱۳۷۴).
- [12] Howell, B., "Colorimetric determination of nonmetals, chemical analysis", **18**, second edition, John Wiley & sons, New York, P.73 (1978).
- [13] Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, (1974).
- [14] Jansen, J. C., Stocker, M., Karge, H.G. and Weitkamp, J., *Advanced Zeolite Science Applications, Stud. Surf. Sci. Catal.*, **85**, (1994).

تاریخ دریافت: ۸۲/۴/۲۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۳/۲/۲۷