

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

حسین فقیهیان\*<sup>+</sup> 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

ویتامین B<sub>۱۲</sub> ترکیب می شود. افزایش سیانید در خون باعث بروز اختلالاتی نظیر ضعف دست و پا، سخت راه رفتن، تاری دید، 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.

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 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

علمی پژوهشی

## 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 دی اکسید کلئیدی یا اوریسل (Aerosil Degusa -AG) SiO<sub>۲</sub>
- ۲- آلومینیم سولفات ۱۶ آبه (Merck) Al<sub>۲</sub>(SO<sub>۴</sub>)<sub>۳</sub> · ۱۶H<sub>۲</sub>O
- ۳- پودر آلومینیم با خلوص ۹۹ درصد (Merck)
- ۲۶ - سدیم هیدروکسید (Merck) NaOH

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 اوریسل 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 سانتی گراد به هم زده شد تا محلول شفاف هسته زا 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 اوریسل به تدریج به آن اضافه شد. دو محلول ضمن به هم زدن با هم زن مکانیکی به تدریج به هم دیگر اضافه شدند تا ژل یکنواختی حاصل شد. ۷ گرم از محلول هسته زا 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 سانتی گراد 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 سانتی گراد خشک شد. سپس درون دسیکاتور حاوی آب نمک اشباع قرار گرفت تا میزان آب موجود در آن در مقدار ثابتی باقی بماند.

- تشکیل حد واسط های شیف باز در عمل کاتالیست های آنزیم که منجر به تشکیل مشتقات پایدار نیتریل می شود.

- تشکیل سیانو هیدرید با گروه های کتوی متابولیکی [۱].  
سیانید در پساب صنایع آب کاری، متالورژی، تولید مواد شیمیایی،

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

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

برای کاهش میزان سیانید در پساب ها، روش های متعددی وجود دارد. از جمله این روش ها می توان به روش های بیولوژیکی، جذب به وسیله ی کربن فعال [۳]، استخراج با حلال، اکسایش شیمیایی با ازن، تابش فرابنفش [۴]، کلردار کردن قلیایی و تخریب به وسیله ی پراکسید هیدروژن اشاره کرد. استفاده از رزین های تبادل یون در جذب سیانید نیز بررسی شده است [۵].

زئولیت ها به دلیل دارا بودن حفره هایی با اندازه های معین در جداسازی انتخابی، مورد استفاده قرار می گیرند. گزینش پذیری زئولیت ها را می توان با انجام اصلاحاتی افزایش داد [۶-۷]. زئولیت های A و X برای حذف کربن دی اکسید و همچنین حذف H<sub>۲</sub>O و ترکیب های آلی گوگردی از گازهای طبیعی مورد استفاده قرار گرفته اند [۸]. به دلیل وجود بار منفی در ساختار زئولیت ها، این دسته از کانی ها بدون اصلاح قبلی تمایلی به جذب آنیون ها ندارند، لیکن چنانچه اصلاحاتی در ساختار آن صورت گیرد ظرفیت آنها نسبت به جذب آنیون ها افزایش می یابد. کاربرد زئولیت ها قبل از انجام اصلاحات و پس از آن در جذب کاتیون ها و آنیون ها از پساب های صنعتی گسترش فراوان یافته است. جذب آنیون های نیتريت و نیترات از محلول آبی به وسیله ی زئولیت ها 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 آنیون های کرومات و نیترات را به وسیله ی کلینوپتیلولیت بررسی کردند [۱۰].

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 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 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

### بررسی ساختار و ترکیب فرآورده

به منظور تعیین ساختار فرآورده 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 CuK $\alpha$  (طول موج ۱/۵۴ انگسترم) و با سرعت ۱۰ °C/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 تجزیه ی حرارتی مدل Metter TA ۴۰۰ System و با سرعت گرمادهی ۱۰ °C min<sup>-1</sup> از دمای اتاق تا ۷۰۰ درجه سانتی گراد تهیه شد.

### تهیه فرم های تعویض یونی زئولیت

چون هدف این تحقیق بررسی میزان جذب یون سیانید به وسیله 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<sup>۲+</sup>، Co<sup>۲+</sup> و Fe<sup>۳+</sup> است. (PK<sub>f</sub>) کمپلکس های سیانید آنها به ترتیب برابر ۱۸/۹، ۶۴ و ۳۶ (است). بدین منظور محلول های ۰/۱۵ مولار یون های Zn<sup>۲+</sup>، Co<sup>۲+</sup> و Fe<sup>۳+</sup> 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

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  $d(A)$  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.

جدول ۱- نتیجه تجزیه شیمیایی زئولیت Na-Y.

نمونه Na-Y		۲۸
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 Na-Y.

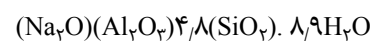
d(A°)	I/I <sub>0</sub>	d(A°)	I/I <sub>0</sub>	D(A°)	I
۱۴/۳۸۵	۱۰۰	۳/۰۱۴	۹/۴	۱/۷۴۴	۵/۵
۸/۸۶۱	۱۱/۳	۲/۸۴۸	۲۹/۷	۱/۶۹۷	۵/۸
۷/۵۵۴	۷/۶	۲/۷۶۲	۱۱/۱	۱/۵۸۳	۷/۳
۶/۵۲۲	۲/۹	۲/۷۰۲	۳/۷	۱/۴۵۲	۴
۵/۶۸۵	۳۵/۳	۲/۶۳۷	۹/۳	۱/۳۶۲	۵/۳
۴/۷۷۰	۱۱/۷	۲/۵۸۱	۴		
۴/۳۶۳	۱۴/۵	۲/۳۷۸	۵/۲		
۳/۹۱۲	۷/۷	۲/۱۷۸	۴/۵		
۳/۷۶۸	۳۶/۸	۲/۰۹۳	۵/۹		

استاندارد پس از به حجم رساندن در گستره ۱ تا ۵ ppm باشد با اندازه‌گیری جذب محلول‌ها به‌وسیله‌ی دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS در طول موج ۵۲۰ نانومتر و رسم منحنی تنظیم، غلظت یون سیانید در محلول‌های زیر صافی محاسبه شد.

به‌منظور به‌دست آوردن زمان جذب بهینه، در داخل ۹ عدد ظرف پلی اتیلنی درب‌دار، مقدار ۰/۵۰۰ گرم زئولیت Co-NaY قرار گرفته و به هر یک ۵۰ میلی لیتر محلول  $CN^-$  ۱۸۸۰ ppm اضافه شد. ظروف به‌ترتیب به‌مدت ۱۵، ۲۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ دقیقه در دمای آزمایشگاه در آون چرخان قرار گرفتند. سپس زئولیت‌ها جداسازی و پس از شستشو، محلول زیر صافی به حجم ۲۵۰ میلی لیتر رسانیده شد. محلول‌ها ده برابر رقیق شده و مقدار سیانید آن اندازه‌گیری شد. اثر حرارت در جذب یون سیانید به‌وسیله‌ی زئولیت CoNa-Y نیز بررسی شد. برای این منظور ۹ نمونه ۰/۵۰۰ گرمی از زئولیت CoNa-Y توزین و به مدت ۲۷ ساعت در کوره در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، 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 اندازه‌گیری شد.

## نتیجه‌ها و بحث

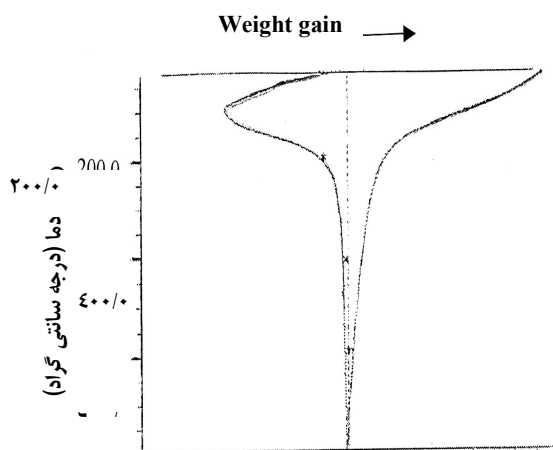
نتیجه‌های حاصل از تجزیه نمونه سنتز شده به روش فلورسانس پرتو-X در جدول ۱ آمده است. بر اساس این نتیجه‌ها فرمول اکسیدی فراورده به صورت  $Na_2O \cdot 4/8 (Al_2O_3) \cdot 5/9 (SiO_2) \cdot 8/13 H_2O$  محاسبه شد که به فرمول اکسیدی زئولیت Y موجود در مراجع نزدیک است [۱۳].



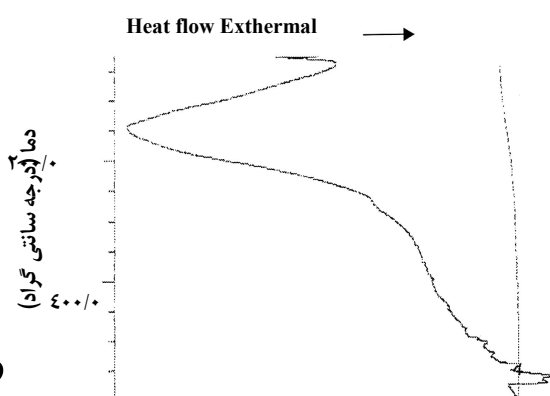
در فراورده سنتز شده مقدار  $Na_2O$  موجود، بیش از مقدار گزارش شده است، که این مسأله احتمالاً به دلیل گیرافتادگی NaOH در حفره‌های زئولیت در حین سنتز است. این موضوع تغییری در ظرفیت تعویض کاتیونی زئولیت ایجاد نمی‌کند، زیرا ظرفیت کاتیونی زئولیت به نسبت Si/Al زئولیت بستگی دارد.

در مورد زئولیت CoNa-Y, ZnNa-Y در محلول‌های زیر صافی، سیانید قابل اندازه‌گیری وجود نداشت، که نشان‌دهنده ظرفیت جذبی بالاتر این نمونه نسبت به یون سیانید است. به نظر می‌رسد در غلظت به‌کار گرفته شده سیانید کافی برای تکمیل ظرفیت جذبی این دو نمونه در محلول وجود نداشته است. لذا در آزمایش‌های دیگر از محلول  $1880 \text{ ppm CN}^-$  استفاده شد که نتیجه‌ها در جدول ۵ آمده است. شکل تعویض شده کبالتی در این شرایط  $102/6$  میلی گرم یون سیانید را در هر گرم خود جذب کرد که این ظرفیت در مقایسه با کارهای انجام شده با زئولیت‌ها و سایر جاذب‌ها، ظرفیت جذب بالایی محسوب می‌شود.

با محاسبه میزان Na اولیه موجود در زئولیت و درصد تعویض کاتیون‌های  $\text{Co}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  می‌توان به این نتیجه رسید که میزان این دو کاتیون به ترتیب  $1/73$  و  $2/33$  میلی اکی والان به ازای هر گرم زئولیت است، حال آنکه میزان  $\text{CN}^-$  جذب شده به ترتیب  $3/66$  و  $2/36$  میلی اکی والان به ازای هر گرم زئولیت است. بنابراین، هر اتم CO با دو یون  $\text{CN}^-$  و هر اتم Zn با یک یون  $\text{CN}^-$



شکل ۱- ترموگرام TG,DTG نمونه سنتز شده.



۳/۳۰۲	۲۵/۲	۲/۰۵۴	۴/۷		
-------	------	-------	-----	--	--

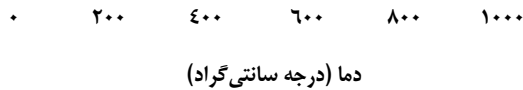
جدول ۳- خطوط حاصل از پراش پرتو X-زئولیت Y.

d(Ao)	I/Io	d(Ao)	I/Io	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		

اطلاعات حاصل از تجزیه شیمیایی XRD و تجزیه حرارتی نمونه به روشی تایید کرد که فراورده سنتز شده از نوع زئولیت Y است. درصد تعویض کاتیون‌ها در فرم‌های تعویض شده به روش جذب اتمی به‌دست آمد که برای شکل‌های CoNa-Y, ZnNa-Y و FeNa-Y به ترتیب برابر  $48/09$ ،  $47/50$  و  $37/41$  درصد است که نشان‌دهنده تعویض ناقص سدیم موجود در زئولیت با کاتیون‌های مورد استفاده است. با به‌کار گرفتن شرایط مطلوب‌تر مانند افزایش دما، زمان تعادل و تغییر غلظت، می‌توان به درصد تعویض بالاتری دسترسی پیدا کرد. لیکن از آنجایی‌که در این تحقیق هدف اصلی، بررسی ظرفیت جذبی فرم‌های تعویض شده نسبت به  $\text{CN}^-$  است، رسیدن به درصد تعویض کامل ضروری به نظر نمی‌رسد.

به‌منظور بررسی جذب سیانید به‌وسیله‌ی شکل‌های متفاوت، نمونه‌های CoNa-Y, ZnNa Y, FeNa-Y و Na-Y به مدت چهار ساعت در تماس با محلول  $940 \text{ ppm CN}^-$  قرار گرفتند. بدین ترتیب  $70/5 \text{ mg}$  یون  $\text{CN}^-$  در تماس با زئولیت قرار گرفت. زئولیت به مدت ۴ ساعت با محلول در تماس قرار گرفت و پس از آن نمونه‌ها جدا سازی شد و غلظت یون سیانید در محلول زیر صافی اندازه‌گیری شد. مقدارهای سیانید باقی‌مانده در محلول و مقدارهای جذب شده به ازای هر گرم زئولیت در جدول ۴ آمده است.

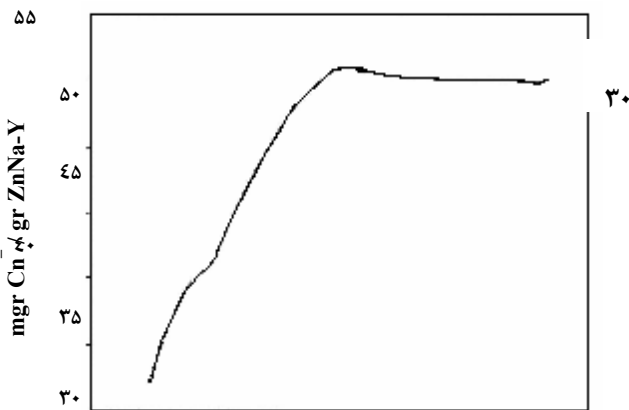
meq Co<sup>2+</sup> / gr CoNa-Y



دما (درجه سانتی گراد)

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

ایجاد پیوند کرده است. این موضوع می تواند مؤید این منظور باشد که جذب سیانید به دلیل تشکیل کمپلکس کبالت سیانید و کمپلکس رو سیانید در زئولیت صورت گرفته است، بنابراین میزان جذب سیانید به مقدار کاتیون تعویض شده و عدد کوردیناسیون آن بستگی دارد. به نظر می رسد چنانچه درصد تعویض کاتیون ها افزایش یابد میزان جذب CN<sup>-</sup> 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 ماکسیم ظرفیت جذبی خود رسید. در حالی که در شکل تعویض شده ZnNa-Y ماکسیم ظرفیت جذبی پس از حدود



زمان (ساعت)

علمی پژوهشی

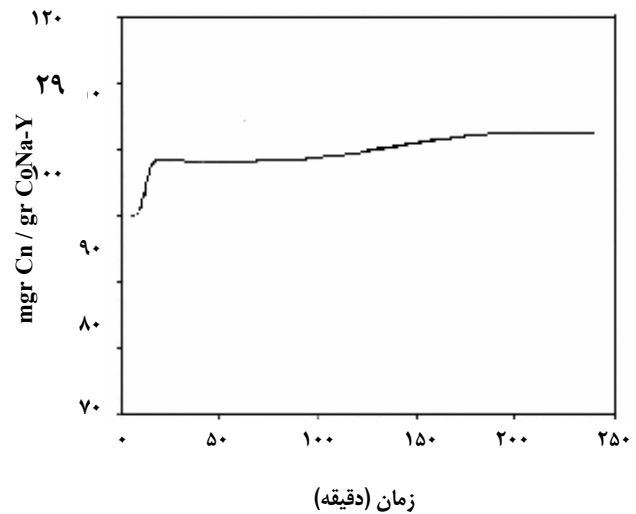
شکل ۲- ترموگرام DSC نمونه سنتز شده.

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

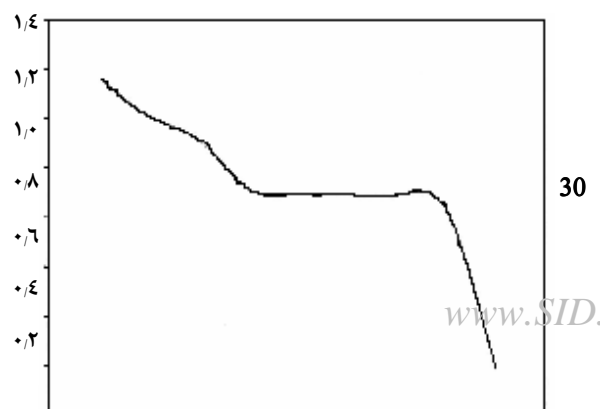
نوع زئولیت	میزان CN باقیمانده در محلول (mg)	میزان جذب mg/g
Na-Y	۶۷/۸۷	۱/۳۲
FeNa-Y	۶۱/۶۱	۴/۴۴
CoNa-Y	کمتر از حد تشخیص	۳۵/۲۵
ZnNa-Y	کمتر از حد تشخیص	۳۵/۲۵

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

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



شکل ۳- تاثیر زمان تماس بر جذب یون سیانید به وسیله ی CoNa-Y.



30

زئولیت در این دما است (شکل ۵). الگوی پراش پرتو- X نمونه حرارت دیده بیانگر این موضوع است (شکل ۶).

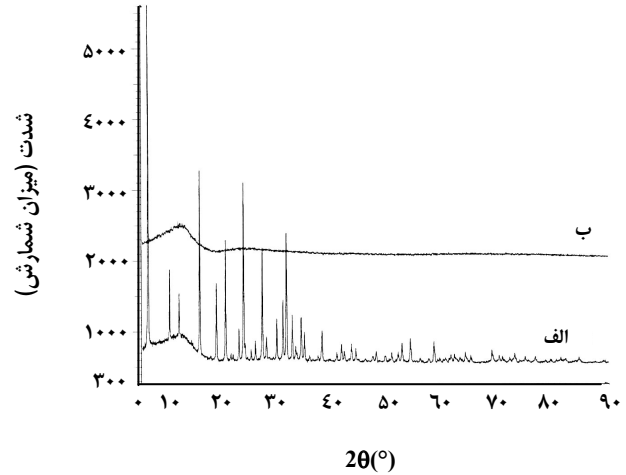
### نتیجه‌ها و پیشنهادها

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 اصلاح شده با کاتیون‌های آلی نظیر تری متیل آمونیم (TMA)، تترا متیل آمونیم (TEA)، هگزا دسیل تترا متیل آمونیم (HDTMA) در حذف آنیون‌ها گزارش شده است [۹ و ۱۰]. به نظر می‌رسد که با اصلاح سطح زئولیت Y به ظرفیت جذبی بالاتری می‌توان دسترسی پیدا کرد. میزان تثبیت یون  $CN^-$  بعد از جذب نیز اهمیت فراوانی دارد. این موضوع می‌تواند مورد تحقیق بیشتری قرار گیرد. همچنین می‌توان از زئولیت‌هایی که دارای دهانه حفره کوچکتری هستند برای جذب سیانید استفاده کرد اگرچه احتمالاً در این گونه از زئولیت‌ها ظرفیت جذبی کمتری به دست خواهد آمد، لیکن تثبیت یون  $CN^-$  با سهولت بیشتری امکان پذیر است.

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

شکل ۴- تاثیر زمان تماس بر جذب یون سیانید به وسیله ZnNa-Y.



شکل ۶- الگوی پراش پرتو- X نمونه الف: قبل از حرارت ب: پس از حرارت.

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 زئولیت حرارت دیده میزان جذب کاهش یافت و چنانچه دمای بیش از ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به کار گرفته شود، ظرفیت جذبی زئولیت به سمت صفر میل می‌کند که این موضوع به علت در هم ریختن ساختار بلورین

### 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 Weitkanp, J., *Advanced Zeolite Science Applications, Stud. Surf. Sci. Catal.*, **85**, (1994).