

## تأثير الحجم الحبيبي على محتوى الزيوليت في خامات الزيوليت الطبيعية

د. عقل رومية \*

د. حسام الدين قواص \*\*

إبراهيم سعيد \*\*\*

(تاريخ الإيداع 29 / 3 / 2017. قُبل للنشر في 7 / 6 / 2017)

### □ ملخص □

تم في هذا العمل دراسة الزيوليت الطبيعي من منطقة السيس في سورية والذي يرمز له TS-14 وذلك وفق تسمية المؤسسة العامة للجيولوجيا. خضعت العينة لعملية الطحن بقوة ثابتة حوالي  $5\text{Kg/cm}^2$  ومن ثم نخلها بمناخل مختلفة الأحجام وقسم الناتج إلى خمس عينات وفقاً للأحجام المختلفة وأعطيت التسميات وفقاً لهذه الأحجام: (TS-14-1 < 0.125mm)، (TS-14-2 0.125-0.3mm)، (TS-14-3 0.3-0.6)، (TS-14-4 0.6-0.85mm)، (TS-14-5 0.85-1.4mm).

تمت دراسة تأثير الحجم الحبيبي على قيمة المساحة السطحية النوعية للعينات المحضرة، وتبين أن المساحة السطحية النوعية تكون أعظمية  $84.6\text{m}^2/\text{g}$  للعينة الأولى الأكثر نعومة ثم تتناقص المساحة السطحية النوعية في العينة الثانية وبشكل واضح  $54.2\text{m}^2/\text{g}$  لتعود وتزداد بشكل طفيف الثالثة  $60.3\text{m}^2/\text{g}$  والرابعة  $66.3\text{m}^2/\text{g}$  وتصل إلى قيمة ثابتة تقريباً  $67.6\text{m}^2/\text{g}$  بالنسبة للعينة الخامسة.

درس امتزاز أيونات النيكل II على العينات السابقة وتبين أن السعة الامتزازية تزداد بزيادة الحجم الحبيبي، وأن امتزاز النيكل II من المحاليل المائية يكون على المراكز الامتزازية غير المتجانسة.

**الكلمات المفتاحية:** الزيوليت الطبيعي، حجم الحبيبات، التبادل الشاردي، امتزاز، BET

\* أستاذ - قسم الكيمياء-كلية العلوم- جامعة تشرين - سورية.

\*\* أستاذ مساعد - قسم الكيمياء-كلية العلوم- جامعة تشرين - سورية.

\*\*\* طالب ماجستير-كلية العلوم- جامعة تشرين - سورية

## Effect of the granular size on the zeolite content in the natural zeolite ores

Dr. Akel Roumie \*  
Dr. Husam Al-dien Kawass\*\*  
Ibrahim Saed\*\*\*

(Received 30 / 8 / 2016. Accepted 8 / 11 /2017)

### □ ABSTRACT □

Natural zeolite which named TS-14 from Tel- Asis area in Syria has been studied. The sample was crashed under fixed force,  $5\text{kg/cm}^2$  and sieved with different sizes sieves. The product was divided to five samples with different size, and named TS-14-1,  $<0.125\text{mm}$ , TS-14-2,  $0.125-0.3\text{mm}$ , TS-14-3,  $0.3-0.6\text{mm}$ , TS-14-4,  $0.6-85\text{mm}$ , TS-14-5,  $0.85-1.4\text{mm}$ .

The specific surface area was calculated. The maximum specific surface area was  $84.6\text{m}^2/\text{g}$  for the first sample which has minimum size, then the value of surface area decreases to become  $54.2\text{m}^2/\text{g}$  for the second sample, therefore the value of surface area increases for third and fourth samples to become  $60.3\text{m}^2/\text{g}$  and  $66.3\text{m}^2/\text{g}$ , respectively.

The adsorption of the Ni(II) ions was studied using the samples. The capacity of the samples is increasing when the granule size is increasing, and the maximum capacity was  $91.7\text{mg/g}$  as Ni(II) ions for last sample. The adsorption process of Ni(II) ions takes place on the heterogeneous centers.

**Keywords:** natural zeolite, granules size, ion-exchange, Adsorption, BET.

---

\* Professor , chemical department, faculty of science, Tishreen University ,Lattakia, Syria.

\*\*Professor associate at chemical department, faculty of science, Tishreen University, Lattakia, Syria

\*\*\*Postgraduate student chemical department, faculty of science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

## مقدمة:

تتألف الزيوليتات من سيليكات الألمنيوم البلورية ذات البنية الفراغية المنتظمة، وتتشكل هذه البنية من ارتباط رباعيات الوجوه ( $\text{SiO}_4$ ) و ( $\text{AlO}_4$ ) التي تعد وحدات البناء الأساسية في الزيوليت إذ ترتبط هذه الوحدات مع بعضها بعضاً عن طريق الرؤوس لتشكل بنية فراغية بلورية منتظمة وباختلاف هذه الارتباطات ونسب الرباعيات تختلف وتتوزع البنى الزيوليتية . تمتلك البنية الزيوليتية شحنة سالبة يتم تعديلها بوساطة أحد كاتيونات العناصر القلوية أو القلوية الترابية، ويمكن التعبير عن وحدة البناء الأساسية بالصيغة التالية [1,2]:



تمتاز الزيوليتات باحتوائها على (مسامات) تلعب الدور الأساسي في الكثير من العمليات الفيزيوكيميائية [2]، وحسب طرق تبلور هذه الرباعيات الوجوه تتشكل أنواع عديدة من البنى الزيوليتية ويوجد في الطبيعة أربعون نوعاً من البنى الزيوليتية التي تختلف بشكل أساسي بحجوم مسامها وقطر فتحات قنواتها ومن هذه الأنواع : الفيليبسات، الأناسيم ، الكاوليت، الماردينايت، والكلينوبتيلولايت... وغيرها، تُصنّف الزيوليتات إلى:

1. زيوليتات طبيعية وهي مواد غير نقية تحتوي على نسب مختلفة من هذه الأنواع السابقة بالإضافة إلى شوائب مثل الأكاسيد والغضار والكالسيت وغيرها وتختلف مكونات الزيوليتات الطبيعية باختلاف أماكن وجودها [3].

2. زيوليتات صناعية حيث يتم تصنيع كل نوع من هذه الأنواع في شروط خاصة فنحصل على مادة نقية بمواصفات تلبى الغاية المطلوبة من حيث نوع التبلور و حجم المسام [4].

تمتاز الزيوليتات الطبيعية بكونها مواد طبيعية صرفة متوفرة وزهيدة الثمن [5] تشترك الزيوليتات الصناعية والطبيعية في خواص كثيرة أهمها التبادل الشاردي حيث يمتلك رباعي الوجوه  $\text{AlO}_4^-$  في البنية الزيوليتية شحنة سالبة والتي يتم تعديلها بشوارد العناصر القلوية والقلوية الترابية ( $\text{K-Na-Mg-Ca}$ ) وتكون هذه الشوارد الموجبة سهلة الحركة ويمكن استبدالها بشوارد أخرى ومن هنا تأتي أهمية الزيوليتات كمبادلات شاردية [6]، إضافة إلى قدرتها العالية على الامتزاز والحفز الكيميائي.

يستخدم الزيوليت الطبيعي عالمياً على نطاق واسع في مجالات مختلفة مثل عمليات التجفيف والفصل والحفز الكيميائي [5] كما يستعمل الزيوليت في الزراعة وذلك لقدرته على تنظيم تغذية ورفد النبات بالعناصر الضرورية كالسيوم والنترجين من التربة كما يتمتع بخاصية امتصاص وفقد الماء التي تجعله يمتص الماء الزائد من التربة لتزويد النبات به عند الحاجة. ومن الصناعات التي يدخل فيها الزيوليت أيضاً: صناعة الزجاج وصناعة الإطارات المطاطية- صناعة الأجهزة الإلكترونية كماص للرطوبة - صناعة الخزف والبورسلين - الصناعات النووية - وفي الطب.

لاقت الزيوليتات في السنوات الأخيرة اهتماماً متزايداً في مجال الفصل والتقية نظراً لتمتعها بالانتقائية وبسعة امتزاز عالية وخصائص النخل والترطيب وتبادل الأيونات الموجبة [7] ، وترتبط هذه الخصائص بوجود الكاتيونات القابلة للاستبدال وأبعاد (المسامات) داخل الزيوليت إضافة لكونه سهل الاستخراج وقليل الكلفة و قابل للتشيط كذلك انعدام تأثيره الضار على البيئة مما يجعله صديق للبيئة ومن أهم التطبيقات الصناعية

الهامة للزيوليتات الطبيعية هي إزالة العناصر الثقيلة من مياه الصرف الصحي ومياه الشرب وأشارت الدراسات التي أجريت في السنوات الماضية إلى احتمالات تطبيقية عالية للزيوليت الطبيعي لفصل أيونات العناصر الثقيلة من خلال تمتعه بقدرة عالية على الامتزاز والتبادل الأيوني.

استخدمت طرائق مختلفة لإزالة أيونات العناصر الثقيلة من الأوساط المائية مثل الترشيح الفائق [8]، والأغشية العالية الترشيح [9]، التخثر والتحلل الكهربائي [10,11]، الزيوليتات الطبيعية والصناعية والراتنجات وغيرها من المازات الطبيعية [14-12]، أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران [15,16]، والامتصاص الحيوي [17]، يعتبر التبادل الأيوني أكثر الأساليب ملائمة لمعالجة المياه الصناعية ومياه الشرب [18-21].

### أهمية البحث وأهدافه:

تأتي أهمية البحث من أنه يدرس إحدى الخامات الطبيعية المتوفرة في سورية وإمكانية استخدامها في مجالات تطبيقية معينة، ويمكن الحصول على هذه المواد بكلفة زهيدة مما يجعلها ذات أهمية اقتصادية كبيرة.

يهدف البحث إلى دراسة و تحديد تأثير الحجم الحبيبي على محتوى الزيوليت في الخامات الزيوليتية الطبيعية، من منطقة تل السيس و تأثير عملية الطحن بقوة ثابتة حوالي  $5\text{ kg/cm}^2$ ، نظرا لاختلاف قساوة مكونات الخامات الزيوليتية، وبالتالي فإن الحجم الحبيبي سيؤثر على محتوى الزيوليت في خامات الزيوليت الطبيعية، وبالتالي على المواصفات الفيزيوكيميائية للزيوليت. واستخدمت هذه العينات المختلفة الحجم الحبيبي في إزالة أيونات النيكل II من المحاليل المائية لتأكيد تأثير الحجم الحبيبي على المحتوى الزيوليت في الخامات الزيوليتية الطبيعية.

### طرائق البحث ومواده

#### 1. تحضير العينات:

أجريت الدراسة على عينة من الخام الزيوليتي السوري والتي تحوي بشكل أساسي على الأطوار الزيوليتية من منطقة تل السيس موصفة في أعمال سابقة [22,23]، كما هو واضح بالجدول (1) التركيب الكيميائي وقيمة السطح النوعي للعينة المدروسة، TS-14.

الجدول (1) التركيب الكيميائي والفيزيائي وقيمة السطح النوعي للعينة المدروسة

العينة	$S_{BET}$	المكونات	$H_2O$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Na_2O$	$K_2O$	$CaCO_3$
TS-14	73.6	النسبة %	11.8	25.1	18.9	4.9	1.8	1.0	45.1

العينة	$S_{BET}$	أنالسيم	فلدسبار	غضار	كالسيت
TS-14	73.6	30%	18%	8.0%	45%

ب. بالاعتماد على قساوة المكونات الأساسية للعينة الزيوليتية الخام TS-14 كما هو واضح في الجدول (2)، أخضعت العينة الزيوليتية الطبيعية إلى عملية طحن بقوة ثابتة هي  $5\text{Kg/cm}^2$  ومن ثم تمت

الجدول (2) قساوة المكونات الأساسية للعينة الزيوليتية الخام TS-14

وفق سلم موس للقساوة

المكون	فلدسبار	أنالسيم	غضار	كالسيت
Mohs scale hardness	6-6.5	5-5.5	2-3	2-2.5

غربلتها بواسطة مناخل مختلفة الأحجام وقسم الناتج إلى خمس عينات وفقاً للأحجام المختلفة وأعطيت التسميات وفقاً لهذه الأحجام كما هو واضح في الجدول (3).

الجدول (3) أسماء العينات وفقاً لأحجامها

اسم العينة	TS-14-1	TS-14-2	TS-14-3	TS-14-4	TS-14-5
الحجم الحبيبي	< 0.125mm	0.125-0.3mm	0.3-0.6mm	0.6-0.85mm	0.85-1.4mm

## 2. طرائق الدراسة

تم تعيين منحنيات الامتزاز للعينات المحضرة، بطريقة امتزاز غاز النتروجين عند الدرجة 77K وذلك باستخدام جهاز آلي ميرمج من نوع Gemini 2375 بعد تفريغ العينات في مفرغة ملحقة بالجهاز عند الضغط المنخفض عند الدرجة  $250^\circ\text{C}$  وتم تعيين خواص البنية النسيجية الأخرى للعينات ( المساحة السطحية النوعية، نصف قطر المسام المتوسط، حجم المسام الدقيق... إلخ ) وذلك من خلال معالجة بيانات الامتزاز الناتجة.

3. إزالة أيونات النيكل II من المحاليل المائية باستخدام العينات المحضرة.

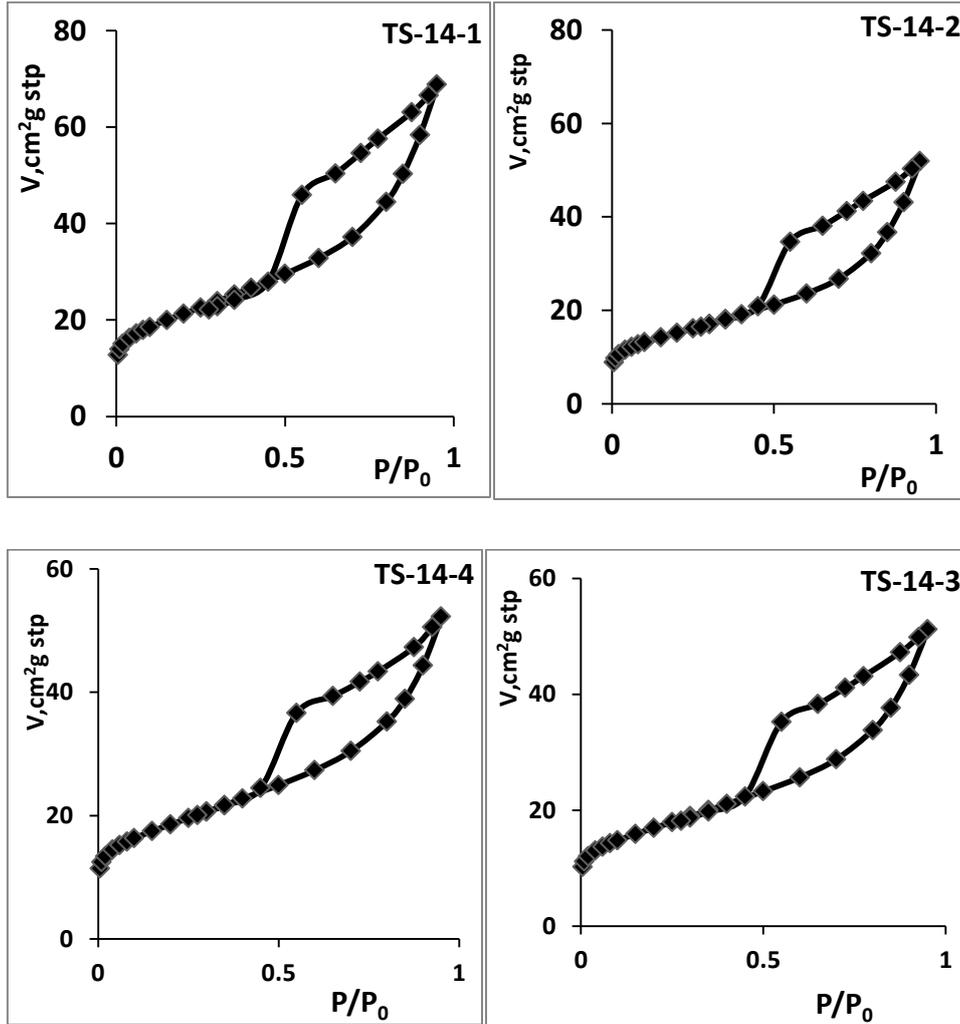
## النتائج والمناقشة

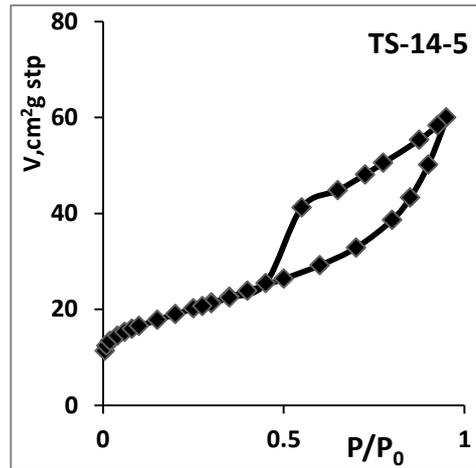
باستخدام بيانات الامتزاز الناتجة للعينات المحضرة، تم تحديد المساحة السطحية النوعية بتطبيق علاقة BET الخطية [24].

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{C} V_m + \frac{C-1}{C.V_m} X \quad (1)$$

حيث  $X = P/P_o$  قيمة الضغط النسبي،  $V$  حجم الغاز الممتز في الشروط النظامية،  $V_m$  -سعة الطبقة الأحادية،  $C_{BET}$  - ثابت والذي يعبر عن التأثيرات المتبادلة بين الماز والممتز، ومن ثم تمت دراسة البنية النسيجية من تحليل البيانات الامتزازية الناتجة عن امتزاز غاز النتروجين عند الدرجة 77K، باستخدام جهاز Gemini.

يبين الشكل (1) منحنيات الامتزاز للمدرسة ويظهر من الشكل أن جميع المنحنيات تنتمي إلى النوع IV حسب تصنيف سينغ ورفاقه [25]، وتظهر الأنتسوية التخلفية على جميع منحنيات الامتزاز التي تتغلق عند قيمة الضغط النسبي  $\approx 0.45$  مما يدل على حدوث التكاثر الشعري في المسامات الانتقالية. تظهر أيضاً ركبة على منحنيات الامتزاز عند قيم الضغط المنخفض حتى 0.1 مما يدل على احتواء العينات على نسبة من المسامات الدقيقة. حسبنا المساحة السطحية  $S_{BET}$  من تحليل معطيات البيانات الامتزازية الشكل الخطي لعلاقة BET.

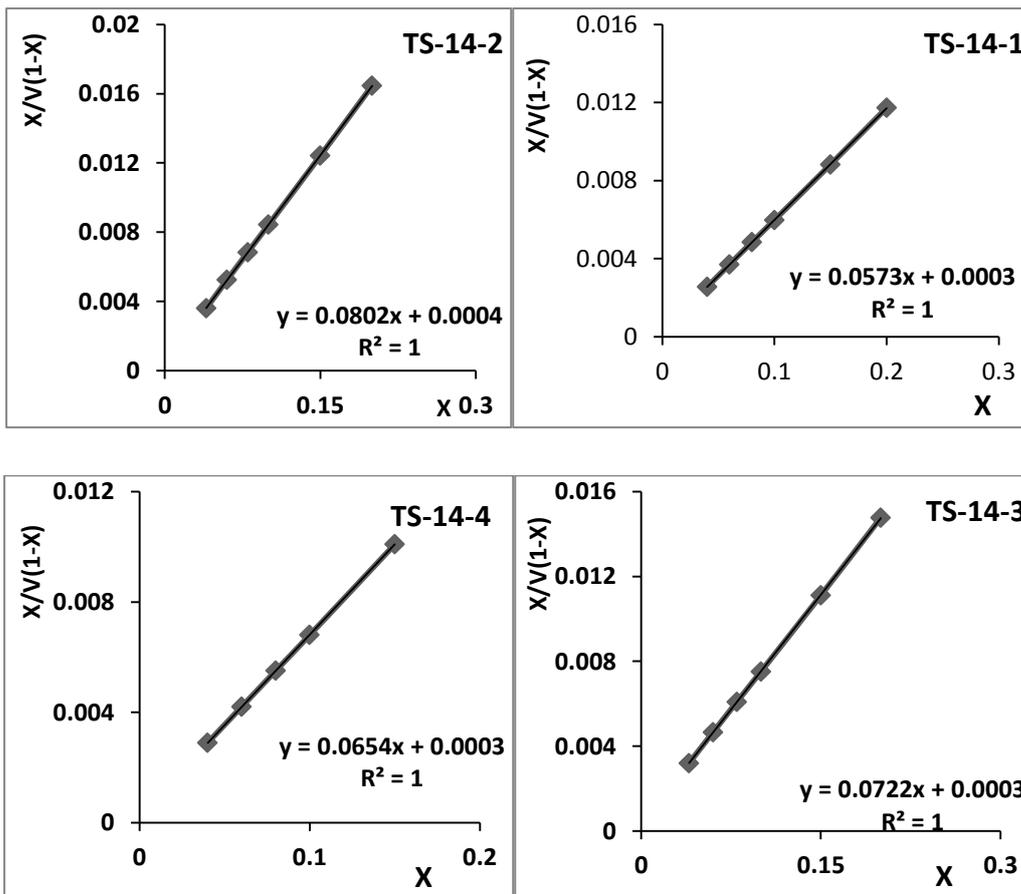


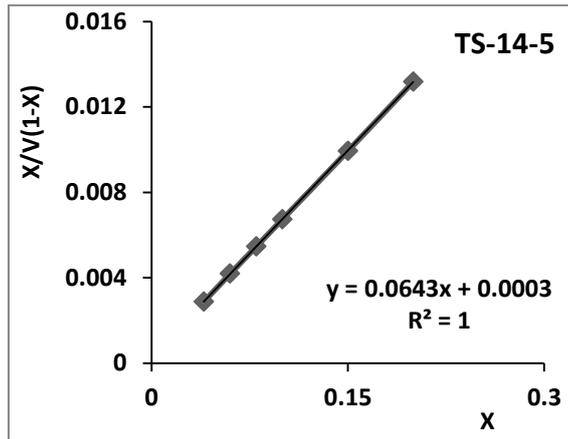


الشكل (1) يبين منحنيات الامتزاز للعينات المدروسة

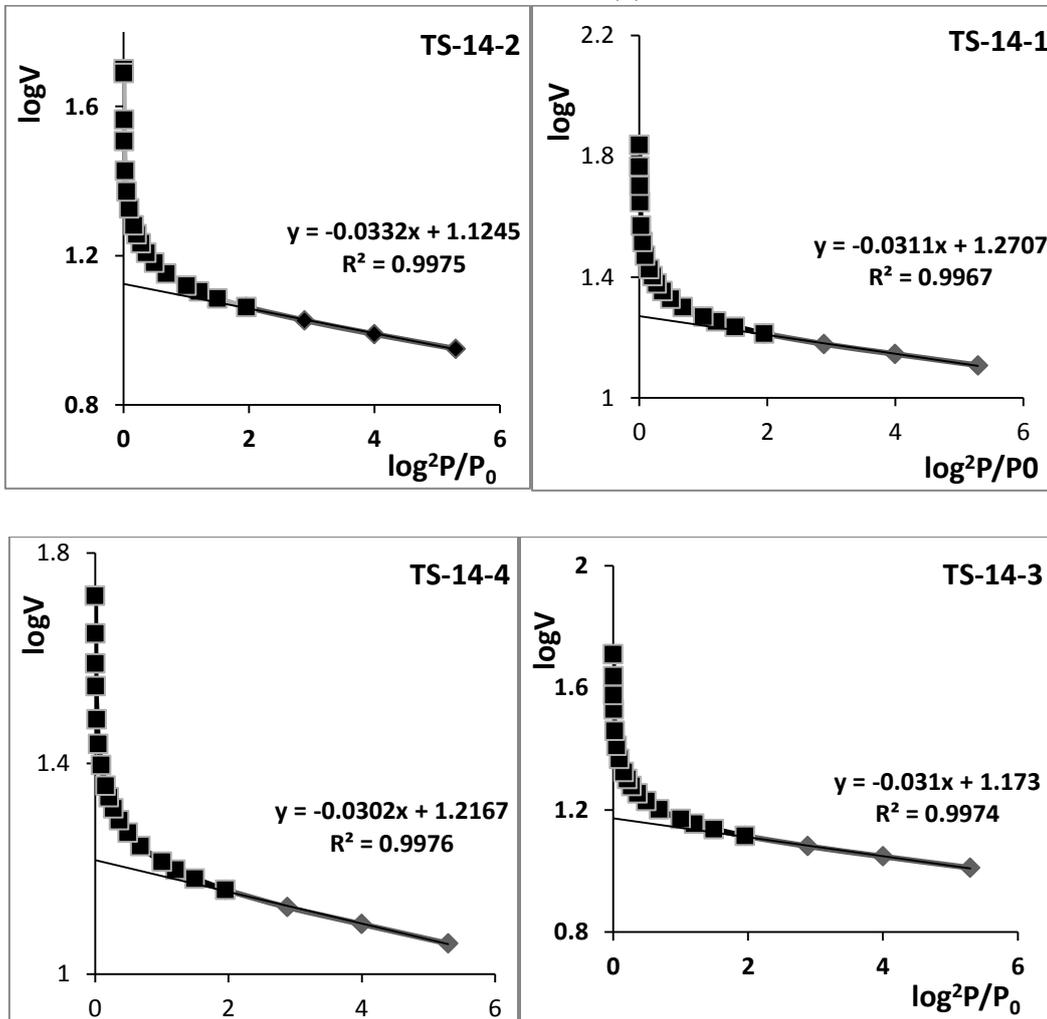
يبين الشكل (2) رسومات BET الخطية، لحساب قيمة الثابت  $C_{BET}$ ، وسعة الطبقة الأحادية  $V_m$ ، والتي تستخدم لحساب المساحة السطحية النوعية، وذلك من خلال قيمتي الميل والنقطة من العلاقة:

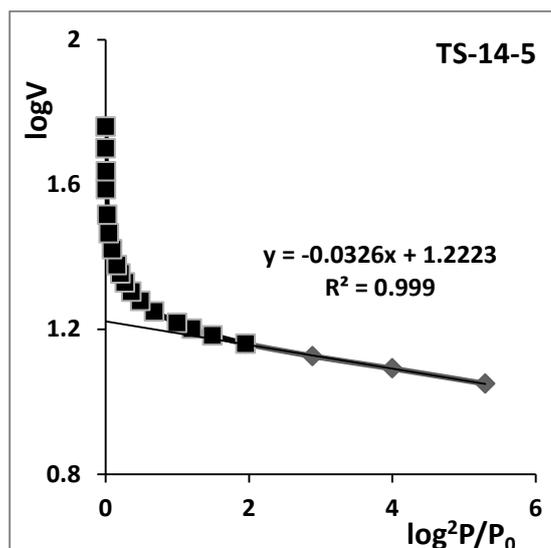
$$S_{BET} = 4.37 \times V_m$$





الشكل (2) يبين رسومات BET الخطية





الشكل (3) يبين رسومات دوبينين رادكوشكيفتش (DR)

تبين رسومات BET خطية واضحة في مجال الضغط النسبي (0.05-0.2)، وقد تم حساب قيمة حجم المسام الكلي  $V_p$  بوحدة ml/g وذلك عن طريق تحويل الحجم الممتز عند الضغط النسبي  $P/P_0=0.95$  إلى الحالة السائلة وعلى اعتبار أن كثافة النتروجين عند الدرجة 77K تساوي  $0.808 \text{ g/cm}^3$  وذلك بعد ضربه بالثابت  $10^{-4} \cdot 15.47$  وبعد ذلك حسبنا نصف قطر المسام الوسطي  $\bar{r}$  باستخدام العلاقة:

$$\bar{r} = \left( \frac{2V_p}{S_{BET}} \right) \times 10^3 \text{ nm} \quad (3)$$

حددنا حجم المسام الدقيق باستخدام طريقة دوبينين- رادكوشكيفتش [DR26] ، وذلك بتطبيق العلاقة

التالية:

$$\log V = \log V_o - D \left( \log \frac{P_o}{P} \right) \quad (4)$$

حيث تمثل  $V_o$  - حجم المسام الدقيقة،  $D$ - ثابت دوبينين ويلاحظ كما هو واضح في الشكل (3) ، من خلال المنحنيات أن المجال الخطي يقع في مجال الضغوط النسبية المنخفضة حتى 0.04 ثم يبدأ بالانحراف نحو الأعلى ونلاحظ أن المجال الخطي للعينات يتطابق تقريباً مما يدل على تشابه هذه العينات من حيث احتوائها على المسامية الدقيقة.

حسبنا من خلال العلاقة الخطية (4) قيمة كل من  $V_o$  ,  $D$  وذلك من التقاطع والميل ثم حسبنا نسبة

المسام الدقيقة في جميع العينات وكذلك قيمة الطاقة المميزة للامتزاز  $E_o$  بالعلاقة:

$$E_o = 2.8574/(D)^{1/2} \quad (5)$$

يبين الجدول (4) عوامل البنية المسامية للعينات المدروسة، ونلاحظ من الجدول (4) تزايد قيمة

$S_{BET}$  في العينة TS-14-1 ذات الأحجام  $<0.125 \text{ mm}$  لتصل إلى  $84.6 \text{ m}^2/\text{g}$  وذلك لاحتواء هذه العينة

على نسبة كبيرة من الغضار الذي يتمتع بقساوة منخفضة، ومن ثم ينخفض السطح النوعي إلى قيمة دنيا بازدیاد الحجم الحبيبي في العينة TS-14-2 ليزداد بعدها السطح النوعي بازدیاد الحجم الحبيبي حتى يصل إلى قيمة عظمى  $67.6 \text{ m}^2/\text{g}$  من أجل العينة TS-14-5، التي تدل باعتقادنا على زيادة في كمية الزيوليت في الخام.

الجدول (4) يبين عوامل البنية المسامية للعينات المدروسة

العينة	$V_p$ ml/g	$V_o$ ml/g	$V_{\text{meso}}$ ml/g	$v_o/v_p$ x 100	$\bar{r}$ (nm)	$E_o$ kj/mol	D	$C_{\text{BET}}$	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$
TS-14-1	0.108	0.0293	0.079	27.13	2.55	16.2	0.031	192	84.6
TS-14-2	0.079	0.021	0.060	26.6	2.91	15.7	0.033	202	54.2
TS-14-3	0.080	0.0234	0.057	29.0	2.69	16.2	0.031	242	60.3
TS-14-4	0.082	0.0291	0.056	35.5	2.47	16.4	0.030	219	66.5
TS-14-5	0.091	0.0263	0.068	28.9	2.69	15.8	0.031	215	67.6

يبين الجدول (4) توافق التغير في حجم المسام الكلي  $V_p$  مع تغيرات  $S_{\text{BET}}$ ، وكما هو واضح من الجدول (4) أن قيم  $C_{\text{BET}}$  تدل على الألفة الضعيفة بين الماز والممتز بينما يظهر من قيم  $E_o$  المنخفضة أن الامتزاز من النوع الفيزيائي، ونلاحظ من الجدول (4) أيضاً أن أعلى محتوى من الزيوليت يتوقع أن يتركز في العينة TS-14-5.

لمعرفة تأثير عملية الطحن على خواص الزيوليت الطبيعي تم اختبار كفاءة العينات الناتجة باستثناء العينة TS-14-4 لثبات المساحة السطحية النوعية بالمقارنة مع العينة TS-14-5 في إزالة أيونات النيكل II من المحاليل المائية وأجريت الدراسة وفق الطريقة والشروط المتبعة في العمل [27]، وذلك باستخدام محاليل عيارية من النيكل ذات قيم مختلفة للتركيز  $100, 200, 400, 700, 1000 \text{ mg/l}$ ، حيث أخذ حجم 50ml من هذه المحاليل وأضيف إليها 0.3g من الزيوليت وتركت المحاليل للتوازن مع التحريك عند الدرجة  $25^\circ\text{C}$  ومن ثم رشحت واستخدمت طريقة الامتصاص الذري لتعيين تركيز النيكل المتبقي.

تم تعيين نسبة إزالة أيونات النيكل من المحلول من خلال العلاقة:

$$\text{Removal \%} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (6)$$

حيث  $C_i$ ،  $C_f$  - التركيز الابتدائي والنهائي لأيونات النيكل على الترتيب.

حسبت الكمية الممتزة من قبل العينات المحضرة وفقاً للعلاقة:

$$q_e = \frac{C_i - C_f}{m} V \quad (7)$$

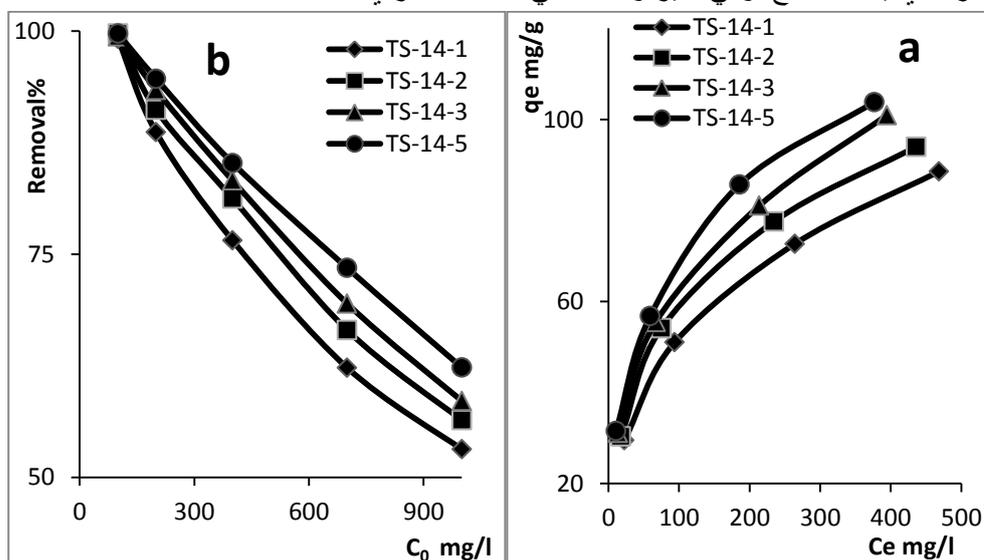
حيث  $C_i$  ,  $C_f$  - التركيز الابتدائي والنهائي لأيونات النيكل mg/l على الترتيب، ويمكن اعتبار التركيز النهائي  $C_f$  هو التركيز التوازني  $C_e$ ،  $m$  - كتلة الزيوليت المستخدم (g)،  $V$  - حجم المحلول المستخدم (L)،  $q_e$  - كمية النيكل الممتزة على الزيوليت (mg/g)، كما هو واضح في الجدول (5) والشكل (4)

الجدول (5): النتائج التجريبية لامتزاز أيونات النيكل II على الزيوليت

## TS-14 باختلاف الحجم الحبيبي عند الدرجة 298K

العينة				تركيز النيكل الافي المحاليل المائية mg/l
TS-14-5	TS-14-3	TS-14-2	TS-14-1	
Removal %	Removal %	Removal %	Removal %	
99.72	99.41	99.72	99.12	100
94.65	93.4	91.16	88.65	200
85.21	83.25	81.23	76.54	400
73.45	69.46	66.48	62.27	700
62.3	58.56	56.4	53.14	1000

حيث يبين الشكل (4) ازدياد الكمية المزالة من المحلول بازدياد الحجم الحبيبي وهذا يدل على ازدياد المحتوى الزيوليتي في العينات بازدياد الحجم الحبيبي، وهذا يتوافق مع ازدياد السطح النوعي ما عدا العينة TS-14-1 حيث تبدي أعلى سطح نوعي وأقل كمية مزالة (ممتزة من المحلول)، ويعزى ذلك إلى أن هذه العينة تحتوي على نسبة عالية من الغضار الذي يمتلك سطح نوعي كبير وضعف في التبادل الشاردي.



الشكل (4) منحنيات الامتزاز (a) والإزالة (b) لأيونات النيكل على الزيوليت

تمت معالجة المعطيات في الجدول (6) وفق أنموذجي لانغموير وفريندليش الأكثر استخداماً [28]، حيث يعبر أنموذج لانغموير عن التغطية الأحادية للسطح وأن جميع المراكز الامتزازية متساوية القدرة الامتزازية فحصلنا على النتائج التالية:

الجدول (6) النتائج التجريبية لامتماز أيونات النيكل II عند الدرجة 298K

TS-14-2				TS-14-1			
C <sub>i</sub> mg/l	C <sub>e</sub> mg/l	q <sub>e</sub> mg Ni <sup>2+</sup> /gZeilit	Removal %	C <sub>i</sub> mg/l	C <sub>e</sub> mg/l	q <sub>e</sub> mg Ni <sup>2+</sup> /gZeilit	Removal %
100	0.28	16.62	99.72	100	0.88	16.62	99.12
200	17.68	30.39	91.16	200	22.7	29.55	88.65
400	75.08	54.15	81.23	400	93.84	51.03	76.54
700	234.64	77.56	66.48	700	264.11	72.65	62.27
1000	436	94	56.4	1000	468.6	88.57	53.14

TS-14-5				S-14-3			
C <sub>i</sub> mg/l	C <sub>e</sub> mg/l	q <sub>e</sub> mg Ni <sup>2+</sup> /gZeilit	Removal %	C <sub>i</sub> mg/l	C <sub>e</sub> mg/l	q <sub>e</sub> mg Ni <sup>2+</sup> /gZeilit	Removal %
100	0.28	16.62	99.72	100	0.59	16.57	99.41
200	10.7	31.55	94.65	200	13.2	31.13	93.4
400	59.16	56.81	85.21	400	67	55.5	83.25
700	185.85	85.69	73.45	700	213.78	81.04	69.46
1000	377	103.83	62.3	1000	394.5	100.92	58.56

وبتطبيق علاقة لانغموير:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (8)$$

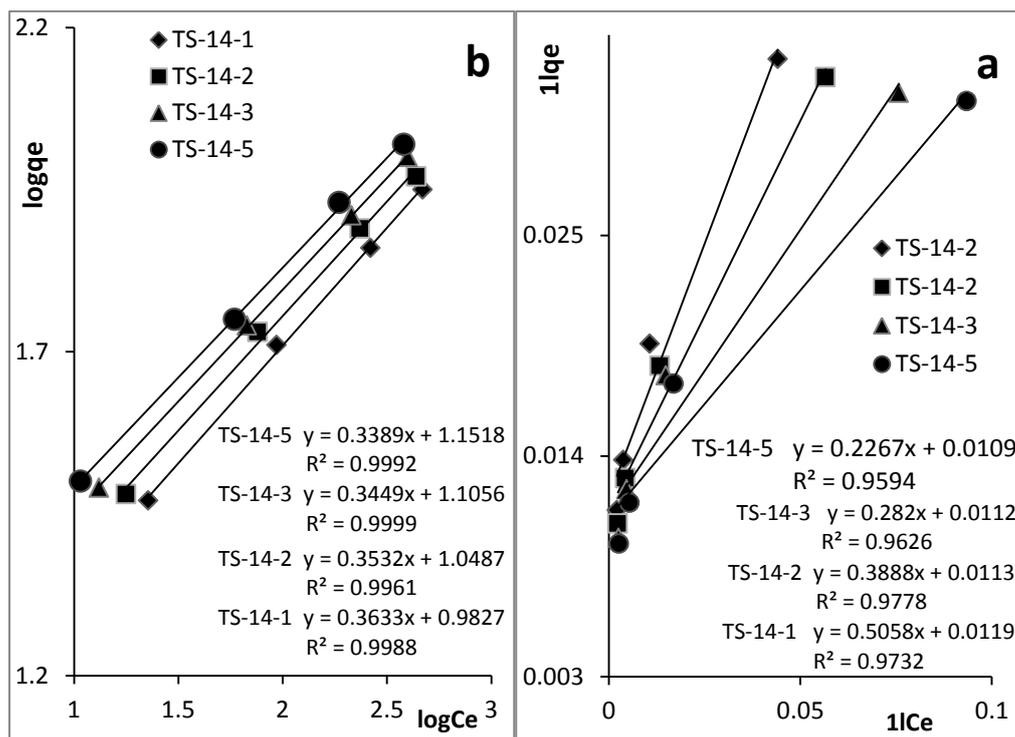
حيث  $q_e$  - التركيز التوازني للأيون على السطح (mg ion /g Zeolite)،  $q_{\max}$  - الكمية العظمى التي

يمكن

أن تمتز على السطح mg/g،  $K_L$  - ثابت لانغموير ويعبر عن طاقة الامتماز ويدعى بثابت التوازن الامتمازي mg/g. بينما يصف أنموذج فريندليش الامتماز على السطوح غير المتجانسة ويعبر عنه بالعلاقة:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

حيث  $K_f$  و  $n$  ثوابت فريندليش ويعبران عن السعة الامتمازية والقدرة الامتمازية. برسم علاقتي لانغموير وفريندليش وحساب قيم ثوابت علاقتي لانغموير وفريندليش كما هو واضح بالشكل (5) والجدول (6).



الشكل (5) معالجة بيانات امتزاز النيكل على الزيوليت TS-18 باختلاف الحجم الحبيبي a- نموذج لانغموير b- نموذج فريندليش

الجدول (7) يبين قيم ثوابت علاقتي لانغموير وفريندليش لامتماز النيكل II من المحاليل المائية

على الزيوليت مختلف الحجم الحبيبي

الزيوليت	Langmuir model أنموذج لانغموير			frendlish model أنموذج فريندليش		
	q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	n	K <sub>f</sub> (L/g)	R <sup>2</sup>
TS-18-1	84	0.023	0.9732	2.75	9.61	0.9988
TS-18-2	88.5	0.029	0.9778	2.83	11.19	0.9961
TS-18-3	89.3	0.04	0.9626	2.90	12.75	0.9999
TS-18-5	91.7	0.048	0.9594	2.95	14.18	0.9992

نلاحظ من الجدول (7) أن قيم معامل الارتباط R<sup>2</sup> لأنموذج فريندليش أفضل من قيم R<sup>2</sup> لأنموذج لانغموير، وبالتالي يكون تطبيق أنموذج فريندليش هو الأفضل أي أن الامتماز يكون على المراكز الامتمازية غير المتجانسة الطاقة حيث أن n > 1.

### الاستنتاجات والتوصيات

- إن المحتوى الزيوليتي في الخامات الطبيعية الحاوية على الزيوليت يزداد بازدياد الحجم الحبيبي.
- في حال وجود غضار في الخامات الطبيعية الحاوية على الزيوليت يكون متركز في الحجم الحبيبي الأنعم.

- امتزاز النيكل II من المحاليل المائية يكون على المراكز الامتزائية غير المتجانسة الطاقة حيث أن  $n > 1$ .
- تزداد الكمية الممتزة من النيكل II على العينات المدروسة بزيادة الحجم الحبيبي.
- نوصي بإجراء XRD لزيادة التأكد مما وصلنا لاستنتاجه.
- نوصي بالاستفادة من هذا العمل تسويقياً لرفد الاقتصاد الوطني وذلك بطحن وغرلة الخامات الطبيعية الحاوية على الزيوليت لترحها للبيع والاستخدام في شتى المجالات كالزراعة مثلاً لإغناء التربة.

### المراجع:

- [1]. BRECK. D.W., (1974), Zeolite Molecular Sieves, Wiley Interscience Pub New York , London, 771.
- [2]. LUBOMIRA .T., (1999), Zeolite Macrostructures, Licentiate, 543.
- [3]. RAHEB. A, KAWASS. H.AL, 2005 *Characterization of the Syrian Ores Containing Zeolite in Om'Ezen Area*, Tishreen University Journal for studies and Scientific Research – Basic Science Series Vol . (27)No(1).
- [4]. RAHEB.A , (2007), *Preparation of zeolitic structure and a study of the influence of the thermal treatment in the porosity structure* , Tishreen University Journal for studies and scientific Research – Basic Science Series Vol . (29)No(1).
- [5]. RAHEB.A , (2004), *Influence of acidic treatment on the properties of Syrian Zeolites* , Tishreen University Journal for studies and scientific Research – Basic Science Series Vol . (26)No(3)
- [6]. ROMIE.A , RAHEB.I , SULEIMAN.S , (2010), *Removal of ammonium from Aqueous solutions by Syrian Natural Ores containing Zeolite* , Tishreen University Journal for studies and scientific Research – Basic Science Series Vol . (32)No(1).
- [7]. BABEL ,S. KURNIAWAN ,T.A; (2003). *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water : a review* . J. Hazard .Mater .B97,219-243
- [8]. SHAO, J; QIN,S ; DAVIDSON,J;LI,W;HE,Y ; ZHOU,H.S;(2013), *Recovery of nickel from aqueous solutions by combination-ultrafiltration process with sodium polyacrylate and polyethylenimine*. J. Hazard. Mater, 244–245, 472–477.
- [9]. KATSOU,E ; MALAMIS,S ; HARALAMBOUS,K.J ; LOIZIDOU,M,;(2010). *Use of Ultra filtration membranes and aluminosilicate minerals for nickel removal from industrial wastewater*. J. Membr. Sci. 360, 234–249.
- [10]. DE MELLO FERREIRA,A. ; MARCHESIELLO,M;(2013). *THIVEL,P.-X. Removal of copper, zinc and nickel present in natural water containing Ca<sup>2+</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions by electrocoagulation*. Sep. Purif. Technol. 107,109–117.
- [11]. MEUNIER,N ; DROGUI,P ; MONTANE,C. ; HAUSLER,R ; MERCIER,G ; BLAIS,J.-F; (2006). *Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate*. J. Hazard. Mater. 137, 581–590.
- [12]. ARGUN, M.E;(2008). *Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water kinetics and thermodynamics*. J. Hazard. Mater. 150 , 587–595.
- [13]. ALYÜZ,B; VELI,S;(2009). *Kinetics and equilibrium studies for the removal of*

- nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins.* J. Hazard. Mater. 167,482 -489
- [14]. VIEIRA,M.G.A; ALMEIDA NETO, A.F; GIMENES, M.L; DA SILVA, M.G.C.; (2010). *Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofebentonite clay.* J. Hazard. Mater. 177,362–371.
- [15]. KANDAH, M.I; MEUNIER,J.-L.;(2007). *Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes.* J. Hazard. Mater. 146 , 283–288.
- [16]. ADOLPH, M.A; XAVIER,Y.M; KRIVESHINI, P;RUI, K.(2012). *Phosphine functionalised multiwalled carbon nanotubes: a new adsorbent for the removal of nickel from aqueous solution.* J. Environ. Sci. 24 (6), 1133–1141.
- [17]. BHATNAGAR,A; MINOCHA, A.K.;( 2010). *Biosorption optimization of nickel removal from water using Punica granatum peel waste.* Colloids Surf. B: Biointerfaces 76, 544-548.
- [18]. WANG, S. W; PENG,Y;( 2010). *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment.* Chemical Engineering Journal 156 , 11–24.
- [19]. KWON;J.S. YUN;S.T . LEE; J.H KIM;S.O. JO;H.Y. ; (2010). *Removal of Divalent heavy metals (Cd,Cu ,Pb , and Zn ) and arsenic (III) from aqueous solution using scoria kinetics and equilibria of sorption .j. Hazard Master. 174,307-313.*
- [20]. AMUDA ;O.S; (2006). *Ibrahim industrial wastewater treatment using natural material as adsorbent ,Afr .J.Biotechnol .s,1483-1487.*
- [21]. MAVI ,A.H ; NAGHIPOUR , d. ; vaezi ,f. Nazmara; (2005) . *Teawaste as an Adsorbent for heavy metal removal from industrial wastewaters .Am .J.APPI .Sci .2 , 372-375*
- [22].RUMIE ;A; RAHEB.I ; (2003). *Characterization of Some Samples of Syrian Zeolit,* Tishreen University journal for studies and scientific, Basic sciences. Vol25,No(15),p 9-19.
- [23]. RAHEB.I ; (2003). *Investigation of Texture Properties of Syrian Ore Containing Zeolite,* Tishreen University journal for studies and scientific, Basic sciences. Vol, 25,No(15),p 22-31.
- [24]. BRUNAUER, S; EMMET, P, H; and TELLER,E.(1938) *Adsorption of gases in multimolecular layers.* J.Am. Chem. Soc. , 60, 309-319.
- [25]. GREGG, S, S, J; SING, K, S, W.( 1984) *Adsorption, surface area and porosity,* Academic press, London, New York,.15p.
- [26]. Dubinin.M.M;(1975), *progress in surface and membrane science,* Ed. Cadenhead.D.A, Danielle.J.F and Rosen bur. G.M, Acad. Press, New York, p.1-70.
- [27]. RAHEB, I; SOLEIMAN, S; FAIAD, M; (2014), *Adsorption of Ni (II) from aqueous solution on natural zeolite,* Tishreen University journal for studies and scientific, Basic sciences. Vol.36, No(3).
- [28]. IBRAHIM, H, S; GAMIL, T,S; HEGAZY, E, Z; (2010), *Application of zeolite prepared from Egyptian Kaolin for the removal of heavy metal, II, Isotherm models.* J. Hazard. Mater. 182, 842-847.