

إزالة الأمونيوم من الأوساط المائية بوساطة الخامات السورية الحاملة للزيوليت

الدكتور عقل رومية*
الدكتور إبراهيم راهب*
الدكتورة سميرة سليمان**
محمد بلال***

(تاريخ الإيداع 6 / 1 / 2010. قُبل للنشر في 15 / 4 / 2010)

□ ملخص □

تمت في هذا البحث دراسة إزالة الأمونيوم من محاليل مائية تركيز الأمونيوم فيها مواز لمياه آبار وادي قنديل التابعة للمؤسسة العامة لمياه الشرب في محافظة اللاذقية، وذلك باستخدام الخامات السورية الطبيعية الحاملة للزيوليت، وفق آلية التبادل الأيوني لأيون الأمونيوم مع الأيونات المتمركزة على الشحنة السالبة في البنية الزيوليتية. دلت الدراسة على أن السعة التبادلية تتعلق ودرجة كبيرة بالتركيز التوازني لأيون الأمونيوم في المحلول، وتبلغ هذه السعة القيمة 0.88mg/g عند التركيز التوازني $C_e = 0.5\text{mg/L}$. بينت الدراسة أيضاً أنه لتتقية 1m^3 من محلول بتركيز 2.3 mg/L يلزم 2kg من الخام الزيوليتي للحصول على تركيز مقبول للأمونيوم في مياه الشرب (0.5mg/L). تبلغ الحجوم السريرية عند نقطة الاختراق 4، وتبلغ الكمية المتبادلة في هذه النقطة 0.2mg/g .

الكلمات المفتاحية: زيوليت، تبادل أيوني، سعة تبادلية

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

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

*** مهندس - المؤسسة العامة لمياه الشرب والصرف الصحي - اللاذقية - سورية.

Removal of Ammonium from Aqueous Solutions by Syrian Natural Ores Containing Zeolite

Dr. Aqel Romie *
Dr. Ibrahim Rehab *
Dr. Samira Suleiman **
Mohammed Belal ***

(Received 6 / 1 / 2010. Accepted 15 / 4 / 2010)

□ ABSTRACT □

In this paper we study the removal of ammonia from aqueous solutions which have the same concentration of ammonia in the Wady-Kandeel water in Latakia. We used natural Syrian ores containing zeolite. The mechanism was according to ion-exchange process. The results show that the ion-exchange capacity (IEC) has a clear relation with the equilibrium concentration and it was 0.88mg/g when $C_e=0.5\text{mg/l}$.

This work shows that for purification 1 m³ of the solution which has 2.3mg/l, we need 2kg of zeolite.

The bed volume equals 4 in breakthrough point and the exchanged amount of ammonia was 0.2mg/g.

Key Words: Zeolite, Ion-exchange, Exchange capacity.

* prof. faculty of science – dep. Of chem. Tishreen Univ. Latakia- Syria

** Assist. prof. faculty of science – dep. Of chem. Tishreen Univ. Latakia- Syria

*** Eng. In General Establishment of Water- Latakia- Syria

مقدمة:

لاقت الزيوليتات الطبيعية منذ اكتشافها أهمية كبيرة من الناحيتين النظرية والتطبيقية، وتستخدم في الوقت الراهن على نطاق واسع في كثير من المجالات الصناعية والزراعية، وذلك بسبب بنيتها الأكسيدية المتميزة والمرتبطة مع بعضها لتشكل مسامات في البنية الداخلية لهذه المركبات.

تتمتع الزيوليتات بسطح نوعي جيد جعلها من أفضل المازات، وكذلك وبسبب احتوائها على شحنة سالبة على رباعيات الوجوه AIO_4 ، وتعّد الزيوليتات نتيجة ذلك من المبادلات الأيونية المهمة، حيث يمكن تعديل الشحنة السالبة بواسطة أيونات العناصر القلوية والقلوية الترابية، ويمكن استبدال هذه الأيونات (الكاتيونات) بكاتيونات أخرى. انطلاقاً من هذه الخاصية المميزة للزيوليتات، فقد انتشر استخدامها في معالجة المياه الملوثة بالعناصر الضارة، خاصة العناصر الثقيلة والمركبات الأخرى مثل الأمونيوم، وذلك في ظل أزمة مياه الشرب العالمية.

أصبح من الأولويات في كثير من الدول، ولاسيما أن التلوث قد طال معظم مصادر هذه المياه. لذلك اكتسبت الزيوليتات أهمية خاصة في تنقية المياه وجعلها صالحة للشرب.

تتميز الزيوليتات الطبيعية بكونها مواد طبيعية صرفة لا تحتوي على مواد صناعية ضارة كبقية المواد الأخرى [1]. كما يمكن الحصول عليها بكميات كبيرة وكلفة زهيدة، ومن جهة أخرى فإن الزيوليتات الطبيعية تتميز عن الراتنجات التي تستعمل كمبادلات أيونية في كونها أكثر مقاومة للحرارة والظروف الميكانيكية، وتتفوق على الراتنجات في انتقائيتها لأيون الأمونيوم موضوع هذه الدراسة [2].

يعد تطور الحضارة الإنسانية مصدراً مهماً لتشكل الأمونيوم، خاصة في مياه الصرف الصحي ومكبات القمامة والأسمدة الزراعية بالإضافة إلى تشكل الأمونيا في باطن الأرض نتيجة عوامل مختلفة. تؤدي أيونات الأمونيوم المتشكلة إلى تلوث مصادر المياه، وبشكل خاص مياه الشرب ممّ يجعلها غير صالحة للشرب. تؤثر الأمونيا الموجودة في المياه سلباً على انحلال الأوكسجين واللزام للأحياء المائية كما تسرع من عمليات تآكل المنشآت المعدنية التي تحوي المياه أو التي تمر عبرها [3].

انطلاقاً من مخاطر وجود الأمونيوم في المياه فلا بد من معالجتها قبل وصولها إلى محطاتها النهائية سواء كانت مياه الشرب أو مياه الصرف الصحي، ومن الطرائق المستخدمة لذلك: الطريقة البيولوجية عن طريق تحويل الأمونيوم إلى نترات وتفكيكها، وتستطيع هذه الطريقة تخفيض نسبة الأمونيوم كحد أدنى إلى 5 mg/L فقط نتيجة تشكل مركبات كيميائية غير مرغوب بها. أما الطريقة الثانية فهي ضخ الهواء في المياه، ويمكن تخفيض تركيز الأمونيوم إلى حد أدنى قدره 1 mg/L ، وتستخدم عند درجات حرارة لا تتجاوز 15°C بالإضافة إلى إمكانية تشكل الكربونات، لذلك لم تلق هذه الطريقة انتشاراً واسعاً. تعد الطريقة الثالثة وهي طريقة التبادل الأيوني من أهم الطرائق في هذا المجال وتتفوق على سابقتها بسهولة التحكم وإدارة العمليات التي تستخدم هذه الطريقة، بالإضافة إلى فعاليتها في خفض تركيز الأمونيا في الماء إلى الحد الأدنى المسموح به في مياه الشرب [4,5].

لقد كانت الولايات المتحدة الأمريكية السبّاقة في إنشاء محطات معالجة المياه وتخليصها من الأمونيا، وقد أنشأت أول محطة لهذا الغرض في ولاية نيفادا، وتعتمد على آلية التبادل الأيوني، وذلك بطاقة استيعابية قدرها 22700 t/day [6].

أهمية البحث وأهدافه:

تأتي أهمية البحث من أمرين اثنين : أولهما كونه يتناول مادة خام تتوفر بكميات كبيرة في القطر العربي السوري ولم تدخل بعد حيز الاستثمار على الرغم من خصائصها المهمة، وثانيهما أنه يتناول تنقية المياه من أيون الأمونيوم NH_4^+ التي تعد من أكثر الأيونات الملوثة للمياه السطحية ومياه الشرب بسبب الاستخدام الكثيف للأسمدة الآزوتية التي تعد من المصادر الأساسية لهذه الشاردية.

إن الهدف الآخر لهذا البحث هو تطبيق نتائجه على مياه جوفية موجودة في منطقة وادي قنديل. لقد دلت الدراسات على أن هذه المنطقة غنية بمياه جوفية لكنها تعاني من تلوث بالأمونيوم يعادل 2-3 mg/L ، وهو أعلى بكثير من الحد المسموح به حسب مقاييس الجمعية الأوروبية لمياه الشرب (0.5 mg/L) ، وهناك توجه عالمي لخفض الحد الأدنى المسموح به إلى 0.05 mg/L [7 , 8]. لقد حاولنا في هذا البحث العمل عند شروط تقارب نسبة التلوث المذكور آنفاً (2-3 mg/L) .

طرائق البحث ومواده:

أجرينا الدراسة على عينات من الخام الزيوليتي السوري من منطقة تل أم أذن، وهي مرمزة بالرقم N79 حسب تصنيف المؤسسة العامة للجيولوجيا - مصدر هذه العينات - حضرنا العينات للدراسة، وذلك بعد تكسير وطحن العينات الخام، ومن ثم غربلتها. استخدمنا في هذه الدراسة عينات ذات قطر حبيبي $100-200 \mu$ (ميكرون) .

تم اختبار الخام الزيوليتي المستخدم من حيث قدرته التبادلية على محاليل مائية تحوي تراكيز مختلفة من أيون الأمونيوم NH_4^+ . تم تحضير محلول مائي لكلوريد الأمونيوم النقي NH_4Cl ، وذلك بحل كمية 594.4 mg من كلوريد الأمونيوم اللامائي التي تحوي 200 mg من NH_4^+ في كمية من الماء ثنائي التقطير، ثم إكمال الحجم إلى 1000 ml باستخدام حوالة عيارية (المحلول الأم) . حضرنا محاليل مختلفة التركيز 2-200 mg/l، وذلك عن طريق تمديد المحلول الأم. أجرينا التجارب اللاحقة على الشكل الآتي:

أخذنا 200 ml من محلول الأمونيا محدد التركيز في أرلنماير سعة 400 ml، ثم أضفنا إلى المحلول كمية 200 mg من الخام الزيوليتي. تركنا العينة مع التحريك المستمر باستخدام خلاط مغناطيسي وإغلاق فوهة الأرلنماير بزجاجة ساعة لمدة 8 ساعات حيث تصل الجملة إلى حالة التوازن [9] . بعد ذلك تم تعيين التركيز التوازني للأمونيا C_e بالطريقة الطيفية باستخدام كاشف نسلر، ثم حساب الكمية المتبادلة X_m من العلاقة:

$$X_m = (C_0 - C_e) \cdot V / m \quad (1)$$

حيث: X_m الكمية المتبادلة mg/L

V حجم المحلول المستخدم L

C_0 التركيز الابتدائي mg/L

C_e التركيز التوازني mg/L

m كتلة الزيوليت g

تعد X_m بمنزلة السعة التبادلية عند تركيز توازني معين C_e ، ومن أجل ذلك فقد أجرينا الاختبارات التالية:

- علاقة السعة التبادلية X_m بالتركيز التوازني

- العلاقة بين كمية الزيوليت m والكمية المتبادلة عند تركيز ابتدائي C_0

-العلاقة بين التركيز التوازني C_e وعدد مرات الاستخدام للزيوليت n عند تركيز ابتدائي معين C_0
 -منحني الاختراق لعمود يحوي الزيوليت عند تركيز ابتدائي معين C_0

النتائج والمناقشة:

يتمتع الخام الزيوليتي المستخدم وفقاً لدراسة قمنا بها سابقاً [10] بالموصفات الآتية:

الجدول (1) : يبين التركيب الكيميائي للخام الزيوليتي

العينة	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	CaCO ₃	المجموع
N 79	40.3	16.4	27.5	0.8	1.8	3.6	9.5	99.9

كما أن الخام المستخدم يحتوي على الأطوار البلورية من البنى الزيوليتية من الأناالسيم والفيلبسايت والشبازايت بالإضافة إلى الكالسيت والغضار والفلدسبار ويتمتع ببنية نسيجية وفق الآتي:

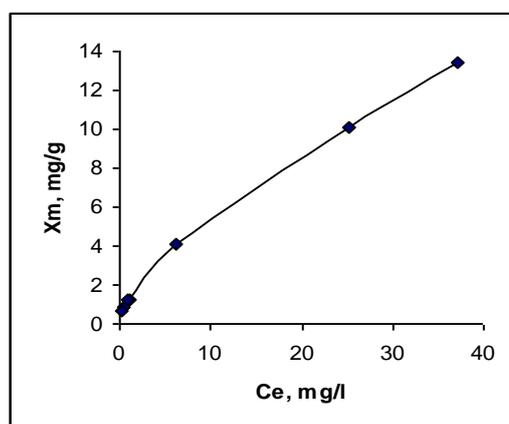
الجدول (2) : يبين بعض عوامل البنية النسيجية للخام المستخدم

العينة	S _{BET} , m ² /g	V ₀ , ml/g	V _{meso.} , ml/g	r _p , Å	V _p , ml/g
N 79	120.8	0.009	0.076	0.82	0.123

أ-

الجدول (3) : علاقة السعة التبادلية X_m بالتركيز التوازني C_e

C_e , mg/L	37.21	25.12	6.21	1.01	0.86	0.40	0.30
X_m , mg/g	13.42	10.11	4.10	1.25	0.21	0.82	0.70



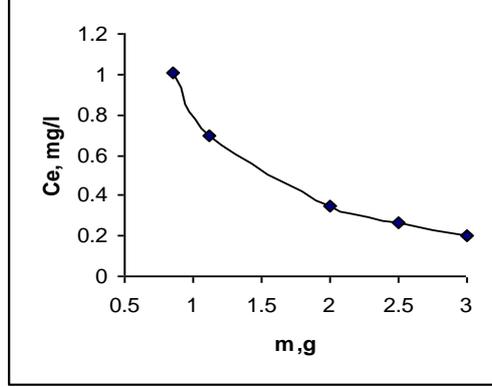
الشكل (1) : العلاقة بين السعة التبادلية والتركيز التوازني

ب-

باعتبار أن نسبة الأمونيوم في المياه موضوع الدراسة هي في حدود 2-3mg/l، فقد انطلقنا من تركيز ابتدائي قدره $C_0=2.5$ mg/l وحسبنا التركيز التوازني C_e الموافق لكل كمية من الزيوليت مقدرة بوحدة g/l وحصلنا على علاقة التركيز التوازني بكمية الزيوليت.

الجدول (4) : علاقة التركيز التوازني بكمية الزيوليت

$C_e, \text{mg/l}$	0.20	0.27	0.35	0.70	1.01
$m, \text{g/l}$	3	2.5	2.0	1.12	0.86



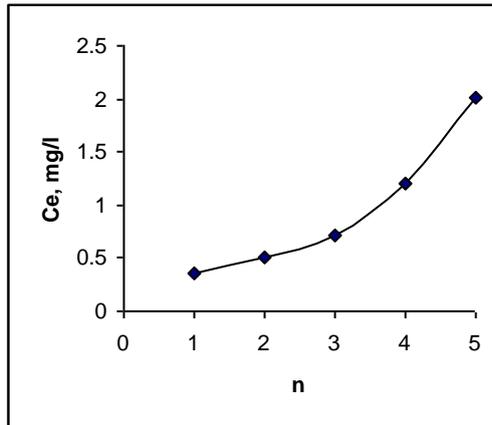
الشكل (2) : علاقة التركيز التوازني بكمية الزيوليت

ج

بعد أن تمت معرفة كمية الزيوليت التقريبية (2g/l) اللازمة للوصول إلى تركيز مقبول للأمونيوم في مياه الشرب حسب المواصفات المقبولة (0.5 mg/l) ، درسنا تغيرات C_e في حالة الاستخدام المتكرر للزيوليت. قمنا بمعالجة 200ml من محلول الأمونيوم ($C_0 = 2.5 \text{ mg/l}$) مع 400mg من الزيوليت وهو ما يعادل 2g/l ، وبعد الوصول إلى حالة التوازن تم ترشيح المحلول، ثم أضفنا كمية الزيوليت بعد الترشيح إلى 200ml من محلول الأمونيوم المستخدم في المرة الأولى ($C_0 = 2.5 \text{ mg/l}$)، وتم تكرار العملية عدة مرات.

الجدول (5) : علاقة التركيز التوازني بعدد مرات استخدام الزيوليت

$C_e, \text{mg/l}$	0.35	0.50	0.71	1.21	2.02
n	1	2	3	4	5



الشكل (3) : علاقة التركيز التوازني للأمونيا بعدد مرات استخدام الزيوليت

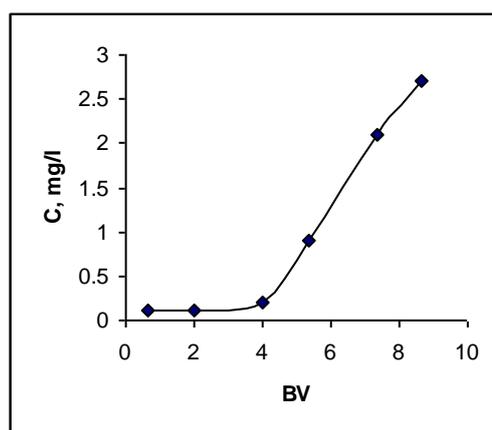
د-

درسنا تأثير التدفق Q و الحجم السريريية BV (Bed Volume) أو ما يعرف بمنحني الاختراق (Breakthrough Curve) على تغير تركيز الأمونيا عبر خليط من الرمل والزيوليت $15ml = 14ml \text{ sand} + 1 \text{ ml zeolite}$ ، بعد أن تم اختبار امتزاز الرمل للأمونيوم، وتبين أن قيمته لا تتجاوز أخطاء التجربة، وذلك عند الشروط الآتية:

التركيز الابتدائي للأمونيوم $C_0 = 3.2 \text{ mg/l}$ ، $Q = 1 \text{ ml/min}$. وضع الخليط في سحاحة مدرجة قطرها 1 cm ، وأضفنا محلول الأمونيوم وترك السائل يتدفق بسرعة ثابتة. قمنا بتحديد تركيز الأمونيوم في قطفات محددة من المحلول العابر.

الجدول (6) : علاقة التركيز العابر بعدد الحجم السريريية BV

عدد الحجم السريريية للزيوليت	عدد الحجم السريريية للخليط	التركيز العابر $C, \text{mg/l}$	حجم المحلول العابر ml
10	0.66	0.11	10
30	2	0.12	30
60	4	0.20	60
80	5.33	0.9	80
110	7.33	2.1	110
130	8.66	2.7	130



الشكل (4) : علاقة الحجم السريريية بالتركيز العابر

تبين نتائج التحليل الكيميائي للخام الزيوليتي المستخدم أنه يحوي على نسب مختلفة من الأكاسيد، ولاسيما SiO_2 و Al_2O_3 ، وهما العنصران الأساسيان للبنية الزيوليتية وينسب تتوافق مع هذه البنية، كما أن وجود الصوديوم و البوتاسيوم يدل على إشباع شحنة الزيوليت السالبة بهذه الأيونات، وهذا ما يضيف أهمية على سهولة التبادل الأيوني لهذه الفلزات. أما وجود الأكاسيد الأخرى فيأتي من وجود بعض الفلزات المرافقة للزيوليت . كما أن نسبة المسامات الانتقالية في الخام المستخدم تشكل حوالي 60 % ، ونسبة الزيوليت حوالي 35 % [10] .

تبين قيم الجدول (3) أن قيم السعة التبادلية X_m تتعلق إلى حد كبير بتركيز المحلول، وذلك إلى درجة أنها تنخفض إلى أقل من 1 mg/l عند تركيز توازني $C_e = 0.5 \text{ mg/l}$. إن هذه القيم تقترب من قيم السعة التبادلية للزيوليت التركيبي [11] وأعلى مما هو عليه للزيوليت الأردني [12] ، بينما هي أقل مما هو عند الزيوليتات الصناعية النقية [13] .

يتضح من الشكل(2) أنه انطلاقاً من تركيز أولي $C_0=2.5 \text{ mg/l}$ ومن أجل الوصول إلى تركيز توازني قدره $C_e=0.5 \text{ mg/l}$ وهو الحد المسموح به لتركيز الأمونيوم في مياه الشرب، فإننا نحتاج إلى كمية من الزيوليت قدرها 2 g/l ، أي لتنتقية 1 m^3 من المياه نحتاج إلى 2 kg من الخام الزيوليتي، وهذه كمية كبيرة على الرغم من رخص تكلفة هذا الخام، ويعود السبب إلى أن استطاعة الزيوليت تتخفض عند التركيز المنخفض للأمونيا في المحلول كما مرّ آنفاً. بناءً على ما تقدم ومن أجل إعطاء هذه النتائج صيغة تطبيقية فقد درسنا عدد المرات التي يمكن استخدام الزيوليت نفسه قبل استبداله أو تنشيطه مع بقاء إمكانية الحصول على تركيز مقبول للأمونيوم (0.5 mg/l) ، ويتبين من الشكل(3) أن عدد هذه المرات يساوي 2 .

يبين منحنى الاختراق في الشكل(4) أن نقطة الاختراق (النقطة التي يبدأ عندها التركيز بالارتفاع المفاجئ) تقع عند حجوم سريره تساوي 4 ، وهي موافقة لتركيز المحلول 0.2 mg/l . عند هذه النقطة يكون حجم المحلول العابر 60 ml ، وتطبيق العلاقة(1) نجد أن كمية التحميل على الزيوليت حتى هذه النقطة تساوي تقريباً $X_m=0.2 \text{ mg/l}$. إن هذه الكمية أقل مما هو عليه عند أعمال أخرى [11] ، لكن هذا الاختلاف ناجم على الأغلب عن كون التدفق في هذا العمل (60 ml/h) أكبر بكثير مما هو عند الأعمال المذكورة (15 ml/h) بالإضافة إلى دور التركيز المنخفض الذي عملنا عنده.

من جهة أخرى، فإن منحنى الاختراق يبدي انفراجاً (تزداد قيمة التركيز ببطء مع ازدياد BV بعد نقطة الاختراق)، مما يدل على أن هناك انتشاراً منشطاً لجزيئات الأمونيوم المتبادلة داخل مسامات الزيوليت في هذه المرحلة، أي أن التبادل يتم الآن في المسامات الضيقة. إن هذا الأمر متوقع حيث إنّ الخام المستخدم يحتوي على عدة أنواع من الفلزات الزيوليتية بأقطار مسامات مختلفة.

نجد مما سبق أن الخام الزيوليتي الطبيعي السوري، ومن حيث المبدأ مؤهل لاستخدامه في عملية نزع الأمونيوم من مياه الشرب. غير أن الانتقال إلى الواقع التطبيقي يتطلب الإجابة على مسألتين: الأولى هي تطبيق نتائج هذا البحث على المياه الطبيعية (مياه وادي قنديل)، ومعرفة مدى تأثير الشوارد الموجودة في هذه المياه على عملية التبادل الشاردي، والثانية إيجاد حل عملي وسهل لعملية التنشيط المتكرر للزيوليت (مبادلة أيونات الأمونيوم من جديد بأيونات الصوديوم)، وهذا سوف يكون موضوع المرحلة القادمة لهذا البحث.

الاستنتاجات والتوصيات:

- يحوي الخام الزيوليتي السوري على أيونية قادرة على الاستبدال
- تزداد السعة التبادلية للخام الزيوليتي بالنسبة إلى أيون الأمونيوم بازدياد التركيز التوازني
- يتناقص التركيز التوازني للأمونيوم في المحلول بازدياد كمية الزيوليت المستخدم.
- تتناقص فعالية التبادل الأيوني للزيوليت بازدياد عدد مرات استخدامه.
- يبدي منحنى الاختراق انفراجاً عند حجوم سريرية تساوي 4 التي توافق تركيز للمحلول يساوي 0.2 mg/l .
- يمكن من حيث المبدأ استخدام الخام الزيوليتي السوري كمبادل أيوني لنزع الأمونيوم من المياه.
- متابعة العمل لتحديد الشروط العملية لإمكانية استخدام الزيوليت السوري لنزع الأمونيوم من المياه.

المراجع:

- [1]. JACOBS,H. *Sedimentabdeckungen auf basis naturlicher zeolithe*. Jahrestagung 2000 Veinar, 2000, 44-48.
- [2]. SING,G. *Removal of Ammonia from Wastewater Using Synthetic Zeolite*. Water Environ., Res., 69,2,1997, 157-161.
- [3]. GELIK,M.S at. al, *Removal of Ammonia by Natural Clay Minerals Using Fixed and Fluidized Bed Column Reactors*. Water Sci. and Technology: Water Suply V.1.N.1, 2001, 81-88.
- [4]. MERCER,B.W at. al. *Ammonia Removal from Secondary Effluents by Selective Ion-exchange*. j.,Water Pollution Control Federation, 1970,42.
- [5]. McLAREN,J.R and FARQUHAR,G.J. *Factors Affecting Ammonia Removal by Clinoptilolite*, J. Enviromental Eng., Division, 1973, 429-446.
- [6]. CIAMBLLI,P.; CARBO,P.; and REMOLI,A. *Ammonia Removal from Wastewater by Natural Zeolite*, 1. Ammonium Ion Exchange Properties of an Italian Philhpsite Toff Zeolites, 5, 1985, 184-187.
- [7]. AWWA. – *Water Quality treatment*, McCraw, H1p,1990, New York.
- [8]. GASPAR,D.M.; NEVEU,A and MATEN,G. *Clinoptilolite in Drinking Water Treatment for NH_4^+ Removal*. Water Res.,17,3,1983, 279-288.
- [9]. ROMIE,A. RAHEB,I. – *Ion Exchange Investigation on the Syrian Zeolite*. J.Tishreen Univ. Basic Science Series, Vol.26, n.1,2004, 42-52.
- [10]. IBRAHIM,R.; HUSAM,K. *Characterization of the Syrian Ores Containing Zeolite in Om'Ezen Area*. J. Tishreen univ. for Studies and Sci. Res. Basic Sci. Ser. Vol.27, n.1, 2005, 69-78.
- [11]. GARAIBEH,S. *Ammonium Removal from Aqueous Solution by Ion-exchange Using Packed Natural Zeolite Water*. Water Sci. vol. 18, N.3, 2002, 329-335.
- [12]. GARAIBEH,S.; DWA'RIE,I. *Removal of Natrients from Sewage Effluent in Stabilization Ponds Using Natural Zeolite*. Chem. Technik 48, I.9, Heft.4, 1996, 215-218.