

## استخدام الزيوليت الطبيعي في إزالة الأمونيا وبعض العناصر الثقيلة من مياه الشرب

الدكتور عقل رومية\*

(تاريخ الإيداع 2011 / 2 / 17. قُبل للنشر في 2011/ 3 / 22)

### □ ملخص □

تناولت هذه الدراسة عينة من الزيوليت الطبيعي السوري، فتمت دراسة تأثير كل من شاردتي  $Ca^{++}$  و  $Mg^{++}$  في استطاعة الزيوليت في إزالة الأمونيا من المياه. لقد تبين أن هذا التأثير ضئيل ولاسيما في حالة المغنيزيوم. تناولت هذه الدراسة أيضا مقدرة الزيوليت في إزالة شوارد بعض العناصر الثقيلة مثل  $Cd^{++}$  و  $Zn^{++}$ . لقد تبين أن هذا التبادل يتبع معادلة لانغموير، كما أن الاستطاعة التبادلية تقع في حدود 1-2 ميلي مكافئ غرامي من هذين العنصرين لكل غرام زيوليت.

الكلمات المفتاحية: زيوليت طبيعي، تبادل شاردي، استطاعة تبادلية.

أجري البحث في نطاق مهمة بحث علمي إلى جامعة فريدرش-الكسندر بألمانيا.

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

## Use of Natural Zeolite to Remove Ammonia & Some Heavy Metals from Drinking Water

Dr. Akel Roumie \*

(Received 17 / 2 / 2011. Accepted 22 / 3 /2011)

### □ ABSTRACT □

This study deals with a sample of natural Syrian Zeolite. It studies the effect of cations, namely  $\text{Ca}^{++}$  and  $\text{Mg}^{++}$ , on the ability of Zeolite to remove Ammonia from water. The results show that this effect is minimal, especially in the case of Mg. Also, the ion exchange of  $\text{Cd}^{++}$  and  $\text{Zn}^{++}$  has been examined. The conclusion is that this exchange follows the Langmuir equation, and the capacity is between 1–1,2 meq/g Zeolite for both elements.

**Keywords:** Natural Zeolite, Ion Exchange, Exchange Capacity.

---

\* Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Tishreen, Lattakia, Syria.

**مقدمة:**

الزيوليتات عبارة عن مركبات أوموسيليكاتية بلورية ذات قنوات وكهوف، يحتل فيها الألمنيوم ثلاثي التكافؤ بعض مواقع السيليسيوم رباعي التكافؤ مما يؤدي إلى توضع شحنة سالبة على الألمنيوم يتم اشباعها بشاردة موجبة. هذه الشاردة الموجبة يمكن استبدالها بشاردة موجبة أخرى. على هذا النحو تكتسب الزيوليتات خاصية التبادل الشاردي المعروفة.

توجد الزيوليتات في الطبيعة بشكلها الخام (زيوليت طبيعي)، كما يمكن اصطناعها بشكل نقي (زيوليت صناعي). تتميز الزيوليتات الطبيعية في كونها على الغالب غير نقية، إذ تحتوي على أنواع متعددة من الزيوليتات، كما تحتوي على الكالسيت وبعض الأكاسيد المعدنية الأخرى [1-3]. لهذا السبب فإن خصائص الزيوليت الطبيعي تختلف بحسب المكامن التي توجد فيها، كما أنه لا يمكن التنبؤ مسبقاً بهذه الخصائص. على هذا الأساس فإن قيم السعة التبادلية العظمى للزيوليت الطبيعي بالنسبة إلى شوارد  $Cd^{++}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cu^{++}$  تختلف من مرجع إلى آخر [4-6].

أظهرت الأعمال السابقة أن الزيوليت الطبيعي يتمتع بكفاءة جيدة في إزالة الكثير من شوارد العناصر الثقيلة مثل  $Cd^{++}$ ,  $Pb^{++}$ ,  $Zn^{++}$  وغيرها من الأوساط المائية. تراوحت قيم السعة التبادلية لهذه الشوارد بين 0,6-1,5 ميلي مكافئ لكل غرام زيوليت وذلك تبعاً لنوع الزيوليت ونوع الشاردة المدروسة.

عند دراسة التبادل الشاردي في الزيوليت بالنسبة إلى شاردة الأمونيوم  $NH_4^+$  حظي تأثير الشوارد الموجودة عادة في مياه الشرب مثل شاردتي  $Ca^{++}$  و  $Mg^{++}$  والمرافقة لشاردة الأمونيا على السعة التبادلية، اهتماماً خاصاً [1-3]، إذ تم تثبيت تركيز كل من هاتين الشارديتين بينما درست السعة التبادلية عند تراكيز مختلفة من شاردة الأمونيوم.

**أهمية البحث وأهدافه:**

ينحصر هدف البحث في أمرين اثنين هما:

أ- معرفة تأثير كل من الشارديتين  $Ca^{++}$  و  $Mg^{++}$  في مقدرة الزيوليت الطبيعي السوري في إزالة الأمونيا من الأوساط المائية.

ب- دراسة كل من الفاعلية والسعة التبادلية للزيوليت السوري بشكله الصوديومي بالنسبة إلى شاردتي العنصرين الثقيلين: الكاديوم و التوتياء.

تكمن أهمية البحث في كونه يتناول مادة خاماً متوافرة في القطر السوري ولم تستثمر بعد على الرغم من خصائصها الجيدة.

**طرائق البحث ومواده:**

في البدء تمت معالجة العينة المختاره (N79) المأخوذة من منطقته السيس السورية بمحلول من حمض كلور الماء (pH=5) مع التحريك لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة الغرفة، تلا ذلك غسلها وذلك من أجل إزالة كل من

الغبار المرافق والعناصر سهلة الانحلال (أملاح و كالسيت) والتي يمكن أن تتشوش على عملية التبادل. بعد ذلك تم معالجة العينة بمحلول NaCl لنقلها إلى الشكل الصوديومي [3,5].

من أجل توصيف العينات تم إجراء القياسات التالية: 1-امتزاز النتروجين. وقياس السطح النوعي (جهاز Quadrosorb SI) 2- قياس طيف الأشعة السينية XRD باستخدام برنامج 3 Stand1,2\_80,x60- تحديد التركيب الكيميائي باستخدام تقنية ICP-OES.

من أجل الهدف أ- تم إجراء سلسلة من التجارب في كل منها تم إضافة 100مغ زيوليت إلى 100مل من محلول الأمونيا بتركيز 10مغ/ليتر وكميات متغيرة من  $CaCl_2$  أو  $MgCl_2$ . بعد حدوث التوازن (2 يوم) تم تحديد تركيز شوارد  $NH_4^+$  بالطريقة الطيفية.

من أجل الهدف ب- ومن أجل الحصول على منحنيات التبادل الإيزوترمي (متساوي الحرارة) تم إضافة 100مغ زيوليت إلى محاليل (100مل) بتركيز مختلفة من كل من شاردتي  $Zn^{++}$  و  $Cd^{++}$  (على شكل كلوريدات). بعد حصول التوازن (3 أيام) تم تحديد تركيز الشوارد التالية:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Cd^{++}$ ,  $Zn^{++}$  في كل من الطورين الصلب والسائل بالاعتماد على تقنية ICP.

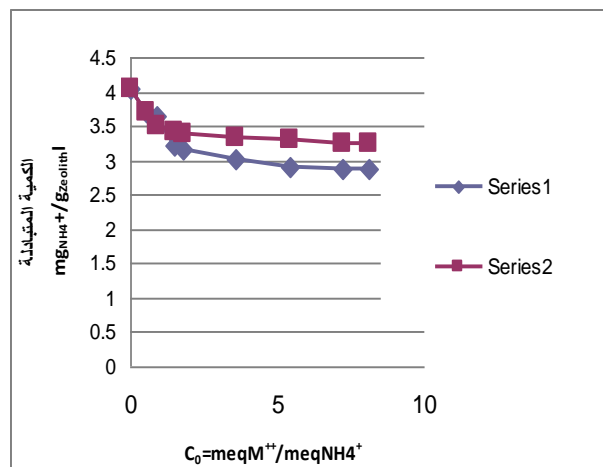
من أجل إعطاء صورة أوضح عن ماهية التبادل الشاردي والآثار الطاقة المتعلقة بذلك تم تطبيق كل من معادلة لانغموير  $C_e/q_e = 1/Q_0b + 1/Q_0 C_e$  ومعادلة فرويندلش  $\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$  حيث  $q_e =$  الكمية المتبادلة عند التوازن  $C_e =$  تركيز شاردة العنصر الثقيل في المحلول عند التوازن،  $Q_0 =$  السعة التبادلية لطبقة واحدة.  $b, K_f, n$  ثابت.

### النتائج والمناقشة:

-- توصيف الزيوليت: من خلال التقنيات السابقة تم التوصل إلى أن العينة المستخدمة تحتوي بالإضافة إلى الزيوليت ذي النوع (أنالسيم) على كل من الكالسيت والفلدسبار وكذلك على أكسيد الحديد. كما أن السطح النوعي يقع في حدود 115 م<sup>2</sup>/غ. ، وهذا ماتم التوصل إليه في دراسات سابقة وباستخدام أجهزة معايرة [7]، غير أن تقنية ICP قدمت قيما مختلفة بالنسبة إلى التركيب الكيميائي عما سبق، وهذا ناتج على الأغلب من استخدام طرق أقل دقة (معايرة حجمية ووزنية) حيث بلغ التركيب الكيميائي الجديد:

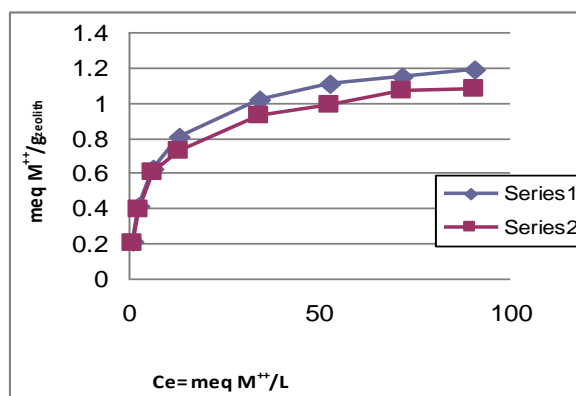
Oxide:	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca O	Mg O	K <sub>2</sub> O	total
w. %:	45,70	6,99	2,56	35,32	5,49	2,31	1,60	98,97

-- فيما يخص تأثير كل من الشاردين  $Ca^{++}$  و  $Mg^{++}$  في مستوى تبادل الشاردة  $NH_4^+$  مع الزيوليت فقد حصلنا على الشكل (1).



الشكل (1) تأثير وجود شوارد الكالسيوم (serie1) والمغنيزيوم (serie2) في الكمية المتبادلة من الأمونيا

من الشكل (1) يتبين - وكان هذا مفاجئاً - أن تأثير الشاردين في مستوى التبادل مع الأمونيا بعد نسب تراكيز من  $M^{++}/NH_4^+$  أكبر من 1.5 يكاد يكون معدوماً، في حين أن إضافة كميات من الشوارد الثنائية قبل هذه النسبة تسبب انخفاضاً في مقدرة الزيوليت على التبادل مع الشاردة أحادية التكافؤ  $NH_4^+$  وهذا يعني (عندما تكون  $M^{++}/NH_4^+$  أكبر من 1.5). فإن للزيوليت انتقائية في تبادل الشوارد ثنائية التكافؤ أكبر منها بالنسبة للشوارد أحادية التكافؤ مما يتعارض مع نظرية باول وعديد من الأعمال السابقة [2,4,5,8]. لقد تم تفسير الأمر على النحو التالي: تحتوي بنية الزيوليت المسامية على قنوات ضيقة وأخرى واسعة وكذلك على كهوف وبالتالي فإن مراكز التبادل الشاردي هي بدورها مختلفة، على هذا الشكل فإنه يمكن الافتراض بأن جزءاً من هذه المراكز (10-15%) له انتقائية جيدة للشوارد ثنائية التكافؤ، لذلك فبعد أن يتم تعبئة هذه المراكز بشوارد الكالسيوم أو المغنيزيوم فإن المراكز الأخرى تبقى غير متاحة لهاتين الشاردين وبالتالي لا تأثير لهما في الاستطاعة التبادلية. -- تمت دراسة منحنيات التبادل الإيزوترمي (متساوية الحرارة) لعنصري الزنك والكاديوم مع الزيوليت، وذلك بقياس علاقة السعة التبادلية بالتركيز التوازني لهذين العنصرين (الشكل رقم 2).

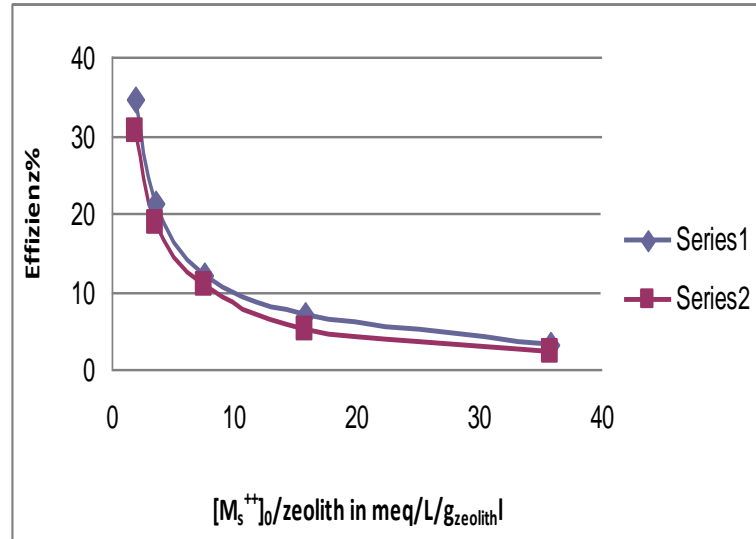


الشكل (2) منحنيات التبادل الإيزوترمي لعنصري الزنك والكاديوم مع الزيوليت (Serie2 عنصر الزنك Serie1 عنصر الكاديوم).

من خلال (الشكل 2) يتبين أن قدرة الزيوليت على استيعاب كل من شارديتي الزنك والكاميوم تتزايد بازدياد التركيز التوازني للمحلول لتبلغ قيمة عظمى عند التركيز  $C_e = 60 \text{ meq/L}$ . من خلال الشكل السابق تم تحديد السعة التبادلية العظمى للزيوليت بالنسبة لكل من شارديتي الزنك والكاميوم وتبين أنها تبلغ بالنسبة للكاميوم حوالي 1.21 ميلي مكافئ للغرام الواحد وللزنك 1.05 ميلي مكافئ للغرام الواحد. إن ميل الزيوليت لمبادلة شاردة الكاديوم بشكل أفضل من شاردة الزنك متفق عليه في معظم المراجع [4,5]، لكن قيمة السعة التبادلية تختلف من مرجع لآخر، وهي في حالتنا هذه أكبر بقليل مما هي في أغلب المراجع. من أجل الاقتراب أكثر من هذه النقطة فقد قمنا من خلال تحاليل ICP بموازنة مادية لكافة الشوارد الموجودة في الطورين السائل والصلب ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ) قبل التبادل وبعده. لقد تبين من هذه الموازنة أنه على الرغم من المعالجة السابقة بمحلول كلوريد الصوديوم فإن قسماً من مراكز التبادل الشاردي بقي مشغولاً بشوارد الكالسيوم ولم تستطع شوارد الصوديوم استبدالها خلافاً لقاعدة باول التي تقول بأن الانتقائية التبادلية للشوارد أحادية التكافؤ أكبر منها للشوارد ثنائية التكافؤ. لكن هذا يتوافق مع ما ذكر في مقدمة البحث بأن هناك بعض المراكز في البنية الزيوليتية لها انتقائية أكبر للشوارد ثنائية التكافؤ. وهذه الشوارد الثنائية ( $\text{Ca}^{++}$ ) أمكنها التبادل بسهولة مع شوارد ثنائية أخرى كالكاميوم والزنك.

#### علاقة نسبة الإزالة بالتركيز الأولي للمحلول:

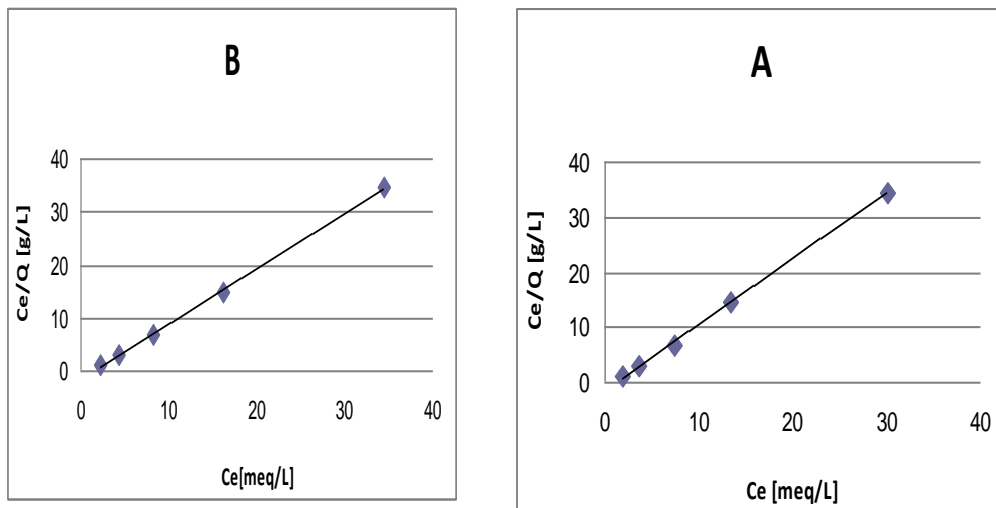
لقد تم في هذا الصدد دراسة فاعلية الزيوليت في التخلص من كل من الكاديوم والزنك من الأوساط المائية على أساس نسبة مئوية، ومدى علاقة هذه الإزالة بالتركيز الأولي لهذه الشوارد في المحلول (الشكل 3). لقد بينت الدراسة أنه من أجل الحصول على نسبة إزالة أكبر من 50% يجب أن يكون التركيز الأولي أقل من 2 ميلي مكافئ للعنصر الثقيل في اللتر ولكل غرام زيوليت.



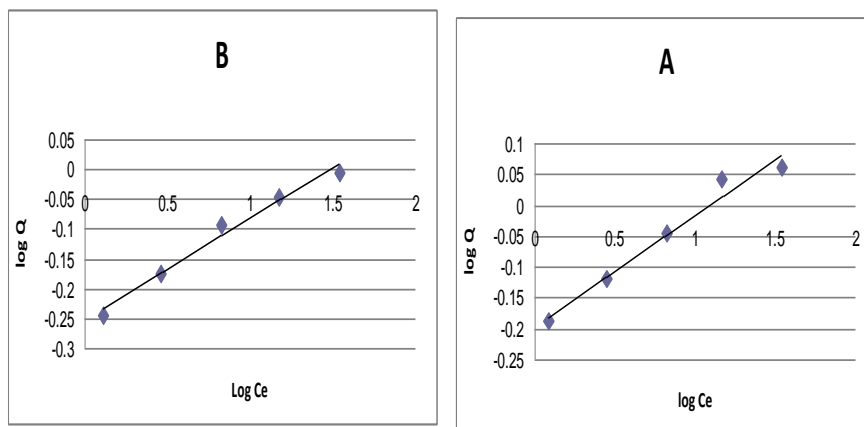
الشكل (3) علاقة نسبة الإزالة بالتركيز الأولي للمحلول

بتطبيق كل من معادلتَي لانغموير وفرويندليش على القيم التي تم الحصول عليها من منحنيات التبادل الإيزوترمي (الشكلان 4 و 5) يتبين أن التبادل الشاردي المدروس يتبع بشكل أفضل معادلة لانغموير، وبالتالي فإن هذا التبادل قليل

التأثر بالقيم الحرارية المتعلقة بهذا التبادل، وهذا منسجم أيضا مع التبادلات الشاردية التي تختلف بشكل جوهري عن تفاعلات الامصاص.



الشكل (4) تطبيق معادلة لانغموير ( $A=Cd, B=Zn$ )  $C_e/q_e = 1/Q_0b + 1/Q_0 C_e$



الشكل (5) معادلة فرويندلش  $\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$

الاستنتاجات والتوصيات :

- 1- تطوير المفهوم السائد المتمثل في الانتقائية التبادلية للشوارد أحادية التكافؤ مقابل ثنائية التكافؤ إذ إنَّ هناك حيزا في البنية الزيوليتية لا ينطبق عليه هذا المفهوم .....
- 2- إن تأثير شوارد الكالسيوم والماغنيسيوم في استطاعة الزيوليت في نزع الأمونيا هو محدود.
- 3- للزيوليت السوري مقدرة جيدة في تخليص المياه من شوارد الكاديوم والزنك.
- أما أهم الاقتراحات فهي:
- 1- باعتبار أن الزيوليت السوري لا يقل قيمة عن الزيوليتات الطبيعية العالمية فإننا نؤكد على أهمية استغلاله والاستفادة منه داخليا وخارجيا.
- 2- متابعة البحث التطبيقي لتخليص مياه وادي قنديل القريبة من مدينة اللاذقية من النسبة العالية من الأمونيا لتصبح صالحة للشرب.

### المراجع:

- [1] WANG, Y.LIN, .-F. F, PANG; W.-Q. ; *Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified Zeolite*. Journal of Hazardous Materials , ,124, 2007,160-164.
- [2] DRYDEN, H.T. and WEATHERLY, L.R. ; *Aquaculture Water Treatment by Ion-Exchange: Selectivity Studies with Clinoptilolite at 0,01N Water*. Aquacultural Engineering , 6, 1987,51-68.
- [3] WEATHERLY, L.R; MILODINOVIC, N.D.; *Comparison of the Ion-Exchange uptake of ammonium ion onto New Zealand Clinoptilolite and mordenite* . Water Research, 38,2004,,4305-4312.
- [4] LANGELLA; A., PANSINI, M., P., CAPPELLETTIE, B., de GENNARO, GENNARO. M.,de, COLLEA, C.; *NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cu<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, and Pb<sup>++</sup> exchange for Na<sup>+</sup> in a sedimentary Clinoptilolite, North Sardinia,Italy*. Microporous and Mesoporous Materials, 37, 2000,337-343.
- [5] BLANCHARD, G., MAUNAYE, M. and MARTIN, G.; *Removal of Heavy Metals from Water by Means of natural Zeolites* .Water Res. ,1984,18,1501-1507.
- [6] CURKOVIC, L., CERGAN-STEFANOVIC, S. and FILIPAN, T.; *Metal ion Exchange by natural and modified Zeolites*. Water Res., 31,1997,,1379-1382.
- [7] ROUMIE, A. RAHEB, I., *Characterization of Some Samples of Syrian Zeolit* Tishreen Uni.Jour.,25,2003. ,21-31.
- [8] MANDOLA, K.D CARLAND,R.M. and APLAN, F.F.; *The comparative ion Exchange Capacities of natural sedimentary and synthetic Zeolites* . Minerals Engineering, 8, 1995,535-548.