

## Kinetics Adsorption Study Of Ammonia On Syrian Zeolite Ore

Dr. Leila Habib\*  
Dr. Ghiath Alloush\*\*  
Suliman Younes\*\*\*

(Received 9 / 8 / 2021. Accepted 3 / 4 / 2022 )

### □ ABSTRACT □

Zeolite may play a major role in reducing nitrogen loss during composting of agricultural residues, especially poultry manure, therefore the objective of this research was focused on the adsorption and kinetics of ammonia gas on Syrian Zeolite Ore (SZO).

Adsorption of ammonia gas was studied in a closed media containing increasing concentrations of ammonia gas ranging between 2.5 to 16.8 mg/l NH<sub>3</sub>-N. Langmuir and Freundlich models were applied. Both models predicted the adsorption process with coefficient correlation values  $R^2 \geq 0.958$ .

Kinetics adsorption was studied using pseudo first order and Intra particle diffusion models. Model constants indicated that they could predict kinetics adsorption, and model parameters indicated participation of more than one sorption mechanisms.

Zeolite was moistened to levels between 5% and 45% (weight based). Increasing moisture from 5% to 25% increased absorbed amount of ammonia from 5.1 to 6.1 mg N/g SZO. Increasing hydration ratio more than 25% did not lead to additional increases in ammonia adsorption.

**Key words:** Syrian Zeolite Ore , ammonia gas, adsorption, Kinetics.

---

\* Professor at the Department of Soil and Water Sciences. Faculty of Agriculture. Tishreen University Lattakia - Syria. [leilahabib@tishreen.edu.sy](mailto:leilahabib@tishreen.edu.sy)

\*\* Professor at the Department of Soil and Water Sciences. Faculty of Agriculture. Tishreen University. Lattakia - Syria [galloush@scs-net.org](mailto:galloush@scs-net.org).

\*\*\*PhD student. In soil and water sciences department. Faculty of agriculture. Tishreen University-Lattakia - Syria. [sulimanyounes89@gmail.com](mailto:sulimanyounes89@gmail.com)

## دراسة حركية ادمصاص غاز الأمونيا على خام الزيوليت السوري

د. ليلي حبيب \*

د. غياث علوش \*\*

سليمان يونس \*\*\*

(تاريخ الإيداع 9 / 8 / 2021. قبل للنشر في 3 / 4 / 2022)

### □ ملخص □

يهدف البحث إلى دراسة ادمصاص وحركية غاز الأمونيا على خام الزيوليت السوري، للاستفادة من هذه الدراسة في تجارب لاحقة يمكن للزيوليت أن يلعب دوراً هاماً في تقليل الفقد الآزوتي خلال تخمير المخلفات الزراعية وخاصة مخلفات الدواجن.

دُرس ادمصاص غاز الأمونيا في حيز مغلق يحوي تراكيز متزايدة من غاز الأمونيا تراوحت بين 2.5-16.8 mg/l.  $NH_3-N$  طبق موديلي لانغمير وفريندليش كنماذج لوصف العلاقة بين طرفي ادمصاص، تتبأ كلا النموذجين بالعملية ادمصاصية بقيم جودة علاقة  $R^2 \geq 0.958$ . دُرست حركية ادمصاص من خلال تطبيق موديلين، الخطي من الدرجة الأولى: (Pseudo 1<sup>st</sup> order) وموديل الانتشارية البينية: (Intra-particle diffusion) للتنبؤ بالحركية. وأشارت ثوابت الموديلين إمكانية تنبؤهما بحركية الأمونيا ودلت ثوابت الموديلات على تشارك أكثر من آلية للادمصاص.

رُطبت عينة الزيوليت لمستويات رطوبة وزنية تراوحت بين 5% و 45%. بينت النتائج أن زيادة معدل الرطوبة الوزنيه من 5% إلى 25% زادت كمية الأمونيا المدمصة من 5.1 إلى 6.1 مغ آزوت/غ. لم تؤدِ عملية الترطيب بنسبة وزنية أكبر من 25% إلى زيادة إضافية في كمية الأمونيا.

**الكلمات المفتاحية:** خام الزيوليت السوري، غاز الأمونيا، ادمصاص، حركية.

\* أستاذ في قسم علوم التربة والمياه - كلية الزراعة - جامعة تشرين. [leilahabib@tishreen.edu.sy](mailto:leilahabib@tishreen.edu.sy)

\*\* أستاذ في قسم علوم التربة والمياه - كلية الزراعة - جامعة تشرين. [galloush@scs-net.org](mailto:galloush@scs-net.org)

\*\*\* طالب دكتوراه في قسم علوم التربة والمياه - كلية الزراعة - جامعة تشرين. [sulimanyounes89@gmail.com](mailto:sulimanyounes89@gmail.com)

**مقدمة:**

تتكون الزيوليتات من سيليكات الألمنيوم المائية، وتتبع مجموعة السيليكا الهيكلية Tectosilicate، وتمتلك هذه المجموعة تركيب ثلاثي الأبعاد يتمركز الألمنيوم والسليكون في بنى تصنعها ذرات الأكسجين بترتيب منتظم على شكل رباعيات وجوه من  $(SiO_4)$  و  $(AlO_4)$  لتشكل شكل الصندوق الشبكي يتخللها وجود قنوات (Baerlocher *et al.*, 2007). غالباً ما يحصل إحلال أيوني متماثل بين السليكون الرباعي التكافؤ والألمنيوم الثلاثي التكافؤ معطياً شحنة صافية سالبة، يتم تعديل هذه الشحنة عبر الكاتيونات الأحادية والثنائية التي تستقر في الفجوات والقنوات عبر روابط التجاذب الكهربائي الساكنة والضعيفة نسبياً (Rozic *et al.*, 2000).

يسبب الشكل الهندسي لهيكل وتركيب الزيوليت خواص ادمصاص، كما تمنح شكل وأبعاد القنوات صفة المناخل الانتقائية للأيونات وتكسبه خاصية إزالة الغازات من الوسط (Mumpton, 1999)، كغاز ثاني أكسيد الكربون والأمونيا (Gomes and yee, 2002; Asilian *et al.*, 2004).

يعتبر غاز الأمونيا غاز عديم اللون ويضر بالصحة العامة للإنسان والحيوان عندما يصل تركيزه في الهواء لحدود 35 ppm (Chen *et al.*, 2016)، وينتج هذا الغاز عن عدد من العمليات الصناعية كصناعة الأسمدة، كما تعد العمليات الزراعية كإضافة الأسمدة الآزوتية وتخمير المخلفات العضوية مصدراً لغاز الأمونيا.

عمدت مجموعة من الدراسات لتسخير خواص الزيوليت كسطوح ادمصاصية لغاز الأمونيا في مجالات بيئية وزراعية (Bernal and Lopez- Real, 1993; Asilian *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2010). ويبين Bernal و

Lopez-Real (1993) أن الزيوليت يشكل سطوح ادمصاصية جيدة للأمونيا حيث تراوحت كمية الأمونيا المدمصة (6.2 - 14.1 mgN/g zeolite)، وذلك تبعاً لخواص الزيوليت كالمسامية والتبادل الكاتيوني. قام Li وآخرون

(2010) بإزالة غاز الامونيا من الهواء باستخدام زيوليت الكالينوبتيلوليت وذلك لإمكانية استخدامه لاحقاً في مزارع تربية الخنازير، ووجدوا أن عملية الإزالة أو ادمصاص الأمونيا على الزيوليت تتعلق بتركيز غاز الامونيا في الحيز المحيط،

ومعدل الرطوبة النسبية للزيوليت ومعدل الزيوليت المستخدم إضافة لحجم حبيباته، لقد تراوحت نسبة الأمونيا المدمصة من 49 إلى 52 % من كمية الأمونيا المقدمة بتركيز تراوحت بين 61.1 و 63 مغ/م<sup>3</sup>. كما استُخدم الزيوليت الإيراني

من قبل Asilian وآخرون (2004) لإزالة غاز الأمونيا من الهواء وبلغت أعلى قيمة للأمونيا المدمصة 6.3 مغ/غ. استُخدم الزيوليت كمصيدة للأمونيا المتطايرة أثناء عملية تخمير المخلفات العضوية لتقليل الفقد الآزوتي، ووصلت

الكمية المصطادة نتيجة ادمصاص الأمونيا على الزيوليت إلى 60% من كمية الآزوت المفقودة (Bernal *et al.*, 1993)، واصطيد 75-88% من كمية الأمونيا المتحررة من مواد التخمير (Witter and Kirchmann, 1989). لقد

خفض الزيوليت من فقد الآزوت على شكل أمونيا أثناء تخمير مخلفات الدواجن حوالي 44% من كمية الآزوت المفقودة عند إضافته على شكل طبقة تعادل 38% وزناً من المخلفات ومحملة على شبكة على السطح (Kithome *et al.*, 1999) وذلك نتيجة مقدرة الزيوليت على مسك غاز الأمونيا والأمونيوم.

تمتلك الجمهورية العربية السورية احتياطي هام من التكتشات الزيوليتية الخام في المنطقة الجنوبية الشرقية من سورية وتحديدًا على طول التماس ما بين نهوض الرطبة شرقاً والنهيات الشرقية لمنخفض جبل العرب البركاني غرباً، ويمكن

تحديد ثلاث مناطق رئيسية منطقة جبل السيس ومنطقة المكيحلات ومنطقة أم أذن. يبلغ مجموع الاحتياطي القابل للاستثمار في مناطق التوضعات الثلاث 585 مليون طن من الزيوليت (general establishment of geology

(Hattem, 2018; Habib and mineral, 2000) ، والذي يمكن استخدامه لأهداف عديدة زراعية وبيئية (Hattem, 2018; Salameh, 2018; younes, 2018). بينت دراسة ل Hattem وآخرون (2017) أن الزيوليت السوري الخام يحتوي على الكوارتز والكالسيت والأوليفين والفيليسيت والأنالسيم كمكونين زيوليتيين. إن دراسة مقدرة الخام الزيوليتي السوري على مسك غاز الأمونيا قد تجعل من الممكن تسخينه لأغراض بيئية في مجال تنقية الهواء والمياه وتقليل الفقد الأزوتي الحاصل خلال تخمير مخلفات الحيوانات مما يحفظ أزوت السماد العضوي الناتج ويقلل انبعاث غاز الأمونيا للهواء. إن محاولة فهم حركية الامصاص جاءت بهدف تطبيق الزيوليت كسطوح ادمصاص للأمونيا  $NH_3$  في تجارب لاحقة.

### أهمية البحث وأهدافه:

تم التفكير بالزيوليتات كسطوح ادمصاصية للأمونيا والتي قد تساعد في تقليل الفاقد من الأزوت عن طريق اصطياد الأمونيا المنبعثة، لذلك اهتم البحث بدراسة ادمصاص الأمونيا على خام الزيوليت لتقصي مقدرة الزيوليت السوري على لعب دور سطوح ادمصاصية وتحديد بعض خواص الامصاص والحركية والعوامل المؤثرة على الامصاص، ليصار لاستخدامه لاحقاً في حفظ الأزوت في تجارب تحتوي على مخلفات المداجن.

### طرائق البحث ومواده:

#### خام الزيوليت السوري:

يعود مصدر الخام الزيوليتي إلى منطقة السيس ثل مكحلات التي تبعد 170 كم جنوب شرق دمشق. بعد التجفيف بالفرن على حرارة 50 درجة مئوية، طُحنت عينة الزيوليت ثم غُسلت بالماء المقطر وتُخلت بمنخل قطر فتحاته 2 مم. تم قياس درجة الـ pH في مستخلص مائي، والسعة التبادلية الكاتيونية بطريقة Cerri وآخرون (2002). وقدر محتوى الزيوليت من كربونات الكالسيوم الكلية بطريقة المعايرة الرجعية (back titration). ويبين الجدول (1) بعد خصائص خام الزيوليت.

جدول(1): بعض خصائص خام الزيوليت السوري.

8.6	$pH_{H_2O}$ (Zeolite:H <sub>2</sub> O,1:2.5)
115	CEC ميليمكافئ/ 100 غ
14.7	%CaCO <sub>3</sub>

#### دراسة الامصاص:

##### 1-منحنيات ادمصاص غاز الأمونيا $NH_3$ :

تمت دراسة ادمصاص غاز الأمونيا انطلاقاً من الأمونيا المتطايرة من محاليل مائية ابتدائية متزايدة التركيز لكلوريد الأمونيوم ( $NH_4Cl$ ) التي وضعت في دورق سعة 0.5 لتر، أضيف لها ماءات الصوديوم (10N) لدفع الأمونيوم

للتطير تحت تأثير القلوية فحصلنا على 7 تراكيز لغاز الأمونيا في الدورق تراوحت بين 2.5-16.8 مغ. ل<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub>-N. أحكم إغلاق الدورق بسدادة مطاطية يتدلى منها سلك معدني، نُبِت في نهايته شبكة تحوي 0.5 غرام من الزيوليت لضمان حصول تماس بين الغاز والزيوليت ضمن وسط محكم الإغلاق ضمن درجة حرارة المخبر حوالي 25 درجة مئوية.

أُشئ منحنى ادمصاص لغاز الأمونيا على خام الزيوليت، حيث يقاس تركيز الأمونيوم الكلي في بداية ونهاية زمن التجربة لكل تركيز. يُحسب الفرق بين الكمية الأولية والنهائية ليعبر عن الأمونيوم المفقودة والذي يمثل كمية الغاز الكلية الأولية المتطايرة والتي كانت على تماس مع عينة الزيوليت لمدة 48 ساعة. تم استخلاص الأمونيا المدمصة من عينة الزيوليت على الفور عن طريق تحريرها بواسطة محلول كلوريد البوتاسيوم (2M) (Bernal and Lopez- (Real, 1993)، وأضيف لها حمض الكبريت لضمان عدم حدوث فقد للأمونيا. تم تقدير الأمونيا في المحلول عن طريق جهاز تقطير الآزوت (كداهل) وهي تمثل كمية الأمونيا المدمصة على عينة الزيوليت.

## 2- موديلات ادمصاص:

### نموذج لانغمير Langmuir model:

$$Q = \frac{Q_{\max} K_L C}{1 + K_L C}$$

$Q_{\max}$ : الكمية المدمصة العظمى تعبر عن كمية الأمونيا المدمصة العظمى التي تغطي سطح ادمصاص بطبقة واحدة وتقدر بالملغ/غ.

$K_L$ : ثابت لانغمير الذي يعبر عن قوة الرابطة binding strength أو طاقة الرابطة بين طرفي ادمصاص ويقدر بـ ليتر/مغ.

$C$ : تركيز الغاز عند التوازن مغ/ليتر.

يتم تحويل موديل لانغمير الرياضي إلى الشكل الخطي بالعلاقة التالية:  $C = \frac{1}{K_L Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max}}$ .  $C$  التي تربط بين  $C$  والنسبة  $\frac{C}{Q}$ ، ويتم حساب ثوابت ادمصاص  $Q_{\max}$  و  $K_L$  من العلاقة الخطية.

نموذج فريندليش Freundlich model: يعطى بالعلاقة بين الكمية المدمصة  $Q$  وتركيز التوازن  $C$  التالية:

$$Q = K_f C^{1/n}$$

يتم تحويلها للعلاقة الخطية التالية:

$$\log Q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C$$

حيث  $K_f$ : ثابت فريندليش التجريبي و يعتبر  $n$ : ثابتاً تجريبياً يقيم شدة ادمصاص على ركيزة ادمصاص؛ ويوصف ادمصاص بأنه طبيعي نموذجي إذا وقعت قيمة  $1/n$  من  $(0 < 1/n < 1)$ ، ويوصف ادمصاص بأنه عكوس إذا تناهت قيمة  $(1/n)$  إلى الصفر ويكون ادمصاص تشاركياً (cooperative) إذا تناهت قيمة  $(1/n)$  إلى الواحد. ويتم حساب هذين الثابتين من خلال قيمة الميل والقاطع للمعادلة الخطية.

### 3- دراسة حركية ادمصاص غاز الأمونيا على خام الزيوليت:

تمت دراسة حركية ادمصاص غاز الأمونيا بوضع 0.5 غرام زيوليت ضمن دورق باستخدام التقنية الموضحة سابقاً لتجربة ادمصاص الأمونيا. تُركت العينة لفترات زمنية متزايدة تراوحت بين 0.5-168 ساعة وذلك لتقدير زمن التوازن، وفي نهاية كل زمن يتم استخلاص الأمونيا المدمصة على عينة الزيوليت والتقدير كما هو موضح سابقاً.

تم تطبيق موديلات الحركة التالية:

### 1- الموديل الخطي من الدرجة الأولى pseudo-first-order :

هو موديل لوغاريتمي خطي من الدرجة الأولى، وُضع من قبل العالم Lagergren في عام 1898، ويعبر عن العلاقة بين الكمية المدمصة مقدرة بـ  $mg/g$  على ركيزة الامصاص مع الزمن (دقيقة) حتى الوصول إلى التوازن  $q_e$  وهي الكمية المدمصة عند التوازن مقدرة بـ  $mg/g$  زبوليت، ويعطى بالمعادلة الخطية التالية والتي تمثل العلاقة بين  $\log(q_e - q_t)$  والزمن  $t$  (Karadag *et al.*, 2006):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t$$

حيث أن  $k$ : ثابت الموديل الخطي الكاذب من الدرجة الأولى يدل على سرعة الامصاص مقدراً بـ  $1/\text{min}$

$q_e$ : الكمية المدمصة عند التوازن مقدرة بـ  $mg/g$

$q_t$ : الكمية المدمصة عند الزمن  $t$  مقدرة بـ  $mg/g$

يتم حساب الثوابت  $k$  و  $q_e$  المحسوبة من المعادلة الخطية الأخيرة وذلك من قيم كل من الميل والقاطع لمحور العينات على التوالي.

### 3- موديل الانتشارية البينية Intra particle diffusion :

ويعطى الشكل الخطي للموديل بالعلاقة (Hameed *et al.*, 2008):

$$q_t = D \cdot t^{1/2} + c$$

وتعبر هذه المعادلة عن العلاقة بين  $q_t$  و  $t^{1/2}$ ، حيث  $D$  ثابت الانتشارية يقدر بـ  $mg/g \cdot \text{min}^{-1/2}$  ويحسب من ميل الخط الناتج.  $T$  هي الزمن بالدقيقة،  $q_t$  هي الكمية المدمصة في الزمن  $t$ . و  $C$  هي ثابت يعبر عن مدى مساهمة الانتشار الغشائي في آلية الامصاص وتقدر بـ  $mg/g$ .

### 4- دراسة أثر الرطوبة في ادمصاص الأمونيا على الزيوليت:

تهدف هذه التجارب لتبيان أثر الرطوبة على قدرة الزيوليت على ربط الأمونيا المتطايرة، وذلك بهدف الاستناد عليها في تفسير نتائج تجربة التخمير اللاحقة، وذلك كون وسط التجربة يحتوي على الرطوبة. نفذت التجربة عن طريق ترطيب عينة الزيوليت الجافة هوائياً وذلك بوضعها على شبكة قماشية مثبتة أعلى كأس بيشر يحوي ماء مغلي بحيث يضمن عبور بخار الماء المتصاعد وتلامسه مع عينة الزيوليت وترطيبها. تسحب عينتين من الزيوليت على فترات زمنية متتالية، عينة توضع في المجففة على حرارة 105 درجة مئوية لمدة 48 ساعة لتقدير رطوبتها، وعينة يجري عليها تجربة ادمصاص غاز الأمونيا ليتم تقدير الأمونيا المدمصة عند كل مستوى ترطيب (رطوبة وزنية). فُدرت الرطوبة الوزنية لعينة الزيوليت الجافة هوائياً وبلغت 5%.

## النتائج والمناقشة:

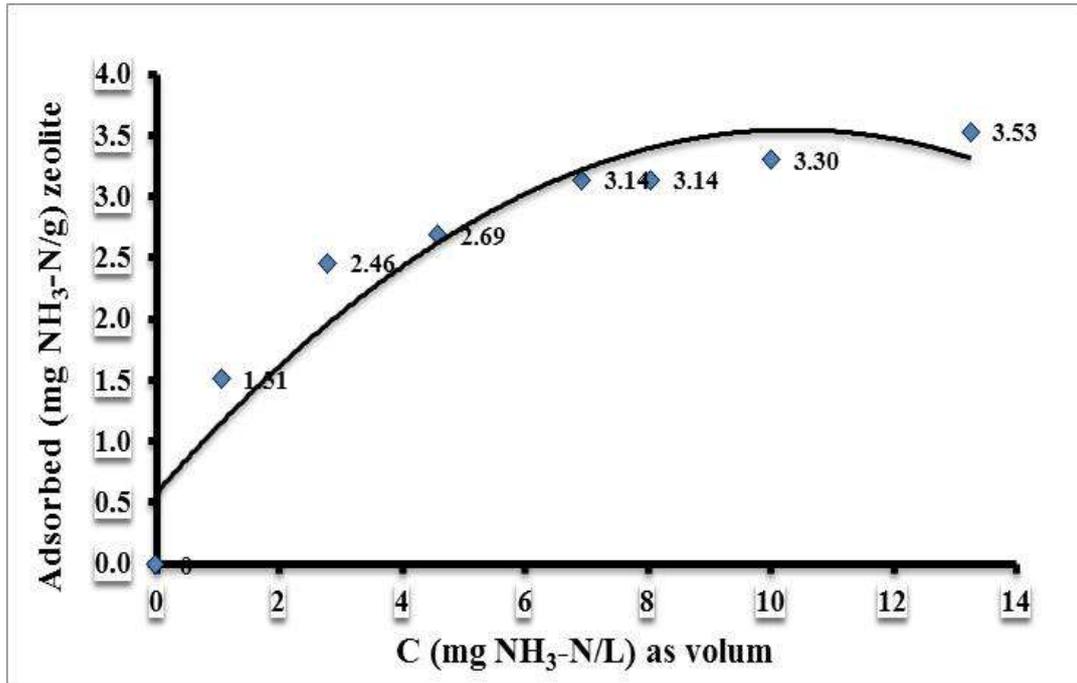
### 1-منحنيات ادمصاص الأمونيا على خام الزيوليت:

تظهر منحنيات ادمصاص (شكل 1) ازدياد كمية الأمونيا المدمصة بزيادة التركيز التوازني (كمية الأمونيا المتبقية في الحيز المغلق). أخذ المنحني شكل النموذج لانغمير (L)، ويسمى بمتحار لانغمير أو منحنى الطبقة ادمصاصية الوحيدة، تدل زاوية الميل الأولية على وجود ألفة بين المواد المدمصة ومواقع ادمصاص الشاغرة على سطوح خام الزيوليت حيث يلاحظ زيادة سريعة في ادمصاص عند التراكيز المتدنية يتبعه زيادة متواضعة للوصول لمرحلة ثبات الكمية المدمصة (العتبة Plateau) والتي تمثل ادمصاص الأعظمي.

ينتج عن الزيادة في التركيز الأولي للأمونيا زيادة في القوى الدافعة (driving force) والتي بدورها تحفز انتقال جزيئات الأمونيا من السطح الخارجي للزيوليت باتجاه السطوح الداخلية الموجودة في الفجوات والكهوف، هنا يمكن لغاز الأمونيا أن يتحول إلى شاردة الأمونيوم التي تنتج عن تفاعل جزيئات الغاز مع جزيئات الماء (التي تنتج عن الضغط الجزئي لجزيئات الماء في الجو المحيط، والمحتوى الرطوبي للطور الصلب) ثم يليه ادمصاص كاتيونات الأمونيوم عن طريق التبادل مع الكاتيونات القابلة للتبادل المتوضعة في الفجوات، وعندما يحدث تفاعل التبادل تُشغل هذه المواقع بالأمونيوم وتستمر عملية التبادل مادام هناك المزيد من المواقع الشاغرة (Widiastuti et al., 2011) وهو ما يفسر ميل الكمية المدمصة للثبات مع زيادة التراكيز الأولية لتصل لمرحلة تنفذ فيها مواقع ادمصاص الشاغرة على السطوح الخارجية والداخليه ضمن القنوات والكهوف التي يصلها تحت تأثير القوى الدافعة.

طبّق نموذجاً لانغمير وفريندليش الخطيين واستخرجت ثوابتهما لاختبار صلاحية هذين النموذجين للتنبؤ بالادمصاص، وتعيين ثوابت النموذجين  $1/n$ ،  $K_f$ ،  $q_{max}$  و  $KL$  المبينة في (الجدول 3) التي تفيد في توصيف عملية ادمصاص. بالعودة لقيم  $R^2$  التي تعبر عن جودة العلاقة الخطية للنموذج نجد بأن كلا النموذجين يتنبأ عن العملية ادمصاصيه حيث بلغت قيم  $R^2$ : 0.9974، 0.9585، لنموذجي لانغمير وفريندليش على التوالي، مما يدل على قوة تنبؤ الموديلين في ادمصاص الأمونيا على سطوح الخام الزيوليتي والذي يعد حالة نموذجية مهما كانت طبيعة سطوح الزيوليت، يؤكد ذلك قيمة الثابت  $1/n$  لنموذج فريندليش التي تساوي 0.32، حيث توصف الدراسات بأن ادمصاص يكون طبيعي نموذجي إذا وقعت قيمة  $1/n$  ضمن المجال التالي  $(1 > 1/n > 0)$  (Dada et al., 2012)، كما أنّ ارتفاع ثابت فريندليش  $K_f$  يعبر عن وجود إلفة بين غاز الأمونيا وسطوح ادمصاص.

بلغت الكمية المدمصة العظمى من غاز الأمونيا على شكل طبقة واحدة  $Q_{max} = 3.96$  مغ/غ، تعتبر هذه القيمة منخفضة إذا ما قورنت بادمصاص شاردة الأمونيوم حيث بينت دراسة سابقة لـ Habib و Younes (2018) أن قيمة ادمصاص الأعظمي وفقاً لـ لانغمير 8.45 مغ/غ زيوليت. ربما يعود سبب انخفاض كمية الأمونيا المدمصة على الزيوليت لكون ادمصاص الغاز يكون على شكل الأمونيوم الشاردي والذي يتطلب شاردة هيدروجين ليتحول الشكل غير المشحون إلى الشكل الشاردي وهذا ما سنحاول الإجابة عليه عند دراسة آليات ادمصاص.



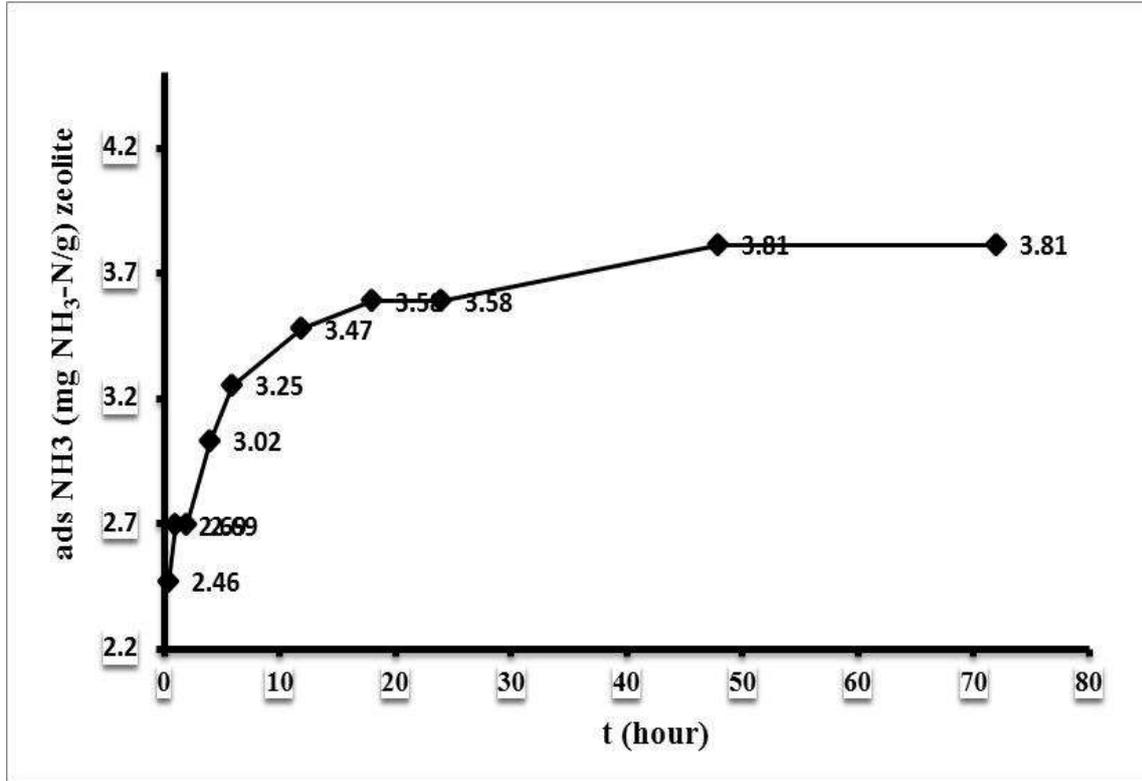
الشكل (1): منحنى الامتصاص متساوي الدرجة لغاز الأمونيا.

جدول(3): بيانات موديلي لانغمير وفريندليش لامتصاص الأمونيا على خام الزيوليت

	Langmuir			Freundlich		
	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> L/mg	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub>	1/n
الأمونيا	0.9974	3.96	0.53	0.9585	1.225	0.32

## 2-حركية الامتصاص:

تُدرس حركية الامتصاص لتعيين الكمية المدمصة من الأمونيا التي تنتقل من الحيز الفراغي حول الزيوليت إلى سطوح الامتصاص مع الزمن، وتمثل بمخططات تعبر عن العلاقة بين كمية الأيون المدمصة مع الزمن. يُظهر الشكل (2) امتصاص سريع لغاز الأمونيا على الزيوليت بمجرد وجوده في الحيز المحيط بالزيوليت، وبلغت الكمية المدمصة 2.46 مغ NH<sub>3</sub>-N بعد نصف ساعة ثم تسارعت قيمتها بزيادة زمن التلامس حتى ثباتها بعد 6 ساعات وامتصاص 3.26 مغ NH<sub>3</sub>-N. ثم تباطئ الامتصاص بعدها يمكن أن نعزو سرعة الامتصاص بالبداية لكون المواقع الامتصاصية شاغرة ووافرة، ومع تقدم الزمن تقل هذه المواقع الشاغرة في واحدة الوزن من الزيوليت لتصل لمرحلة الانشغال الكامل عند الوصول للتوازن.



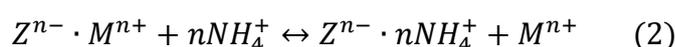
الشكل (2): ادمصاص الأمونيا مع الزمن

دُرس كل من الموديل الخطي من الدرجة الأولى Pseudo 1<sup>st</sup> order وموديل الانتشارية البينية (Intra particle diffusion)، يُستخدم هذين الموديلين عادة لدراسة حركية الذائبات في المحاليل وعمدت بعض الدراسات على قلتها لتطبيقها للتنبؤ بحركية الغازات كدراسة لـ Delavar وآخرون (2012) والتي استخدمت الموديلين السابقين للتنبؤ بحركية غاز الميثان. تقيم صلاحية استخدام كل من الموديلين بجودة العلاقة الخطية  $R^2$  وذلك للتنبؤ بميكانيكية انتقال المادة المدمصة من وسط الامصاص إلى سطح خام الزيوليت. تم التمثيل البياني لموديلي الحركية المستخدمين الشكل (3) واستخرجت ثابتهما (الجدول 4).

أعطى الموديل الخطي الكاذب من الدرجة الأولى جودة علاقة عالية  $R^2=0.992$ ، أيضا موديل الانتشارية البينية  $R^2=0.963$ ، مع ملاحظة أن ثابت الانتشارية (D)  $0.36 \text{ mg/g} \cdot \text{t}^{-1/2}$  مؤشر على حدوث انتشار للغاز في الفجوات والقنوات الداخلية للزيوليت وتشير قيمة القاطع C وجودة علاقة الموديل الخطي من الدرجة الأولى لحدوث ادمصاص للأمونيا على السطح وفي القنوات الداخلية للزيوليت. إن أبعاد القنوات الثمانية على المستوى البللوري [011] في الأنواع الزيوليتية السائدة في الخام السوري:  $A^\circ 1.6 \times A^\circ 4.2$ ،  $A^\circ 3.2 \times A^\circ 3.3$ ، بالنسبة للأناالسيم والفليسييت على الترتيب (Baerlocher et al., 2007)، بالتالي فإن جزيئة الأمونيوم أو الأمونيا قادرة على الولوج داخل هذه القنوات لتصبح على تماس مع السطوح الداخلية للزيوليت حيث يبلغ قطر جزيء الأمونيوم  $0.286 \text{ nm}$   $A^\circ 2.86=$  (Li et al., 2010)، وقطراً أصغر بالنسبة لغاز الأمونيا.

لقد وصف Li وآخرون (2010) عملية ادمصاص الأمونيا بأن جزيئات الغاز تتراكم على السطح البيني لخام الزيوليت، مما يؤدي لتناقص طاقة السطح الصلب بسبب الامصاص، ويكون الامصاص فيزيائي عن طريق قوى التشنت التي تنشأ بين جزيئات الغاز  $\text{NH}_3$  القطبية والسطح المشحون للزيوليت إضافة للقوى الكهربائية وقوى الخاصة

الشعرية لسطح الزيوليت، ويبيّن أن ادمصاص الأمونيا هو جزء من الأمونيوم والتي تعبر فجوات زيوليت الـ clinoptilolite. كما أشار Li وآخرون (2010) أن ادمصاص الأمونيا يتعلق بتوفر الرطوبة، فعند ترطيب الـ clinoptilolite يكون ادمصاص بمسارين، فيزيائي مباشر وهي ادمصاص لشوارد الأمونيوم مباشرة على الشحنة السطحية السالبة الناتجة عن الإحلال الأيوني المتمثل ضمن الشبكة. ومسار كيميائي يتجلى بتحول غاز الأمونيا إلى شاردة الأمونيوم (معادلة 1) والتي بدورها تتبادل مع الأيونات المدمصة داخل شبكة الزيوليت (معادلة 2).



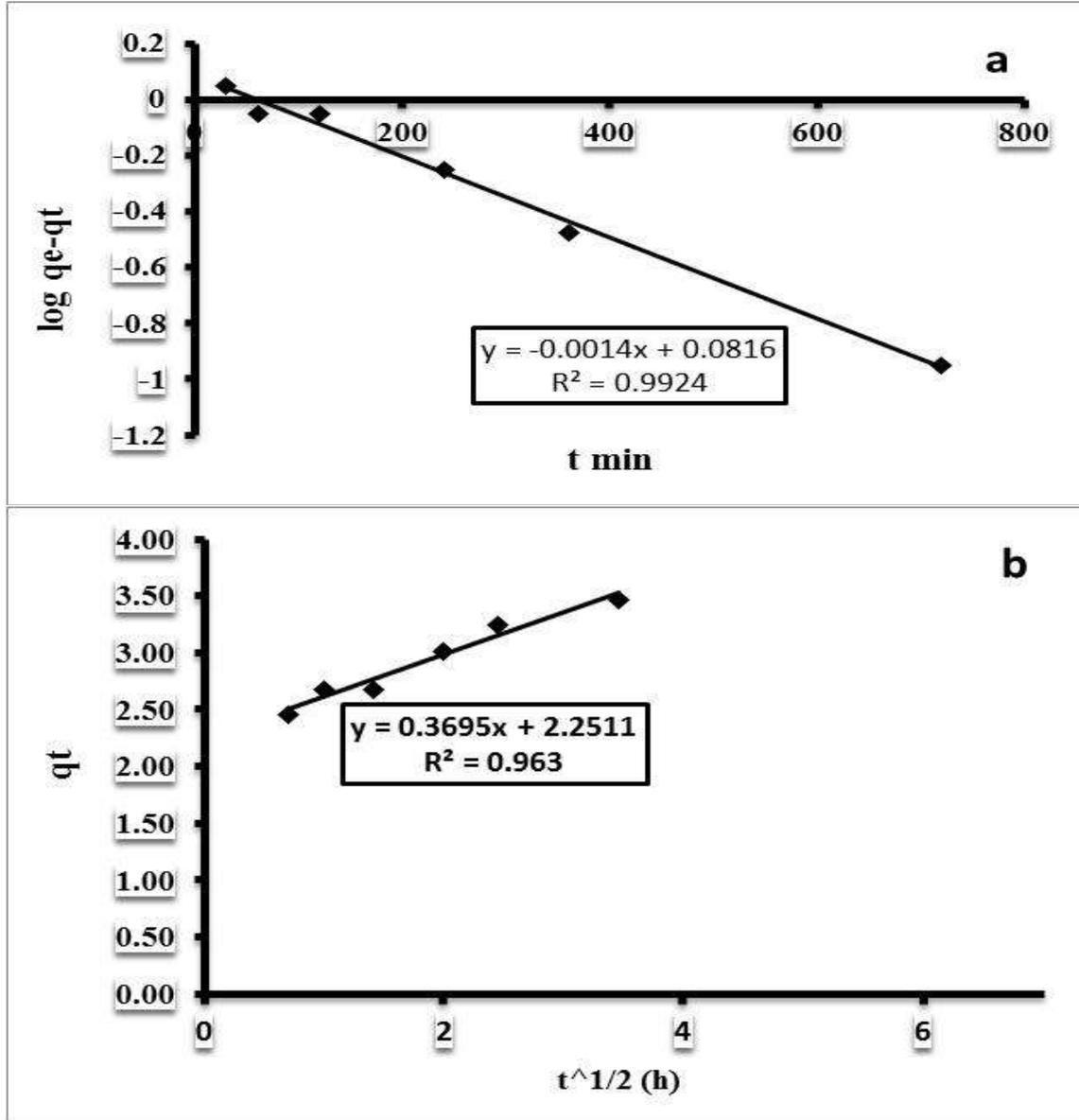
جدول (4): بيانات موديلات الحركية لادمصاص الأمونيا.

زمن التلامس (0-12) ساعة			
Pseudo 1 <sup>st</sup> order	R <sup>2</sup>	qe مقاسة mgNH <sub>3</sub> -N/g Zeolite	qe محسوبة mgNH <sub>3</sub> -N/g Zeolite
	0.992	3.58	1.2
Intra-particle diffusion	R <sup>2</sup>	C	D (mg/g .t <sup>-1/2</sup> )
	0.963	2.25	0.36

يمكن تلخيص التفاعلات الحاصلة عند ادمصاص غاز الأمونيا على الزيوليت كالتالي (Bernal and Lopez- Real, 1993):

- 1- انطلاق الأمونيا إلى الجو المحيط
2. انتشار بيني للأمونيا بشكل غازي وادمصاص غاز الأمونيا على السطوح الداخلية لقنوات الزيوليت.
3. توازن بين غاز الأمونيا والأمونيا في المحلول تبعاً لضغط بخار الماء في الوسط ومحتوى الجزء الصلب من الرطوبة.
4. انتشارية بينية للأمونيا في المحلول.
5. توازن كيميائي بين الأمونيا وشوارد الأمونيوم وادمصاص الأمونيوم الناتج عن التوازن على المواقع التبادلية بالتبادل الكاتيوني.

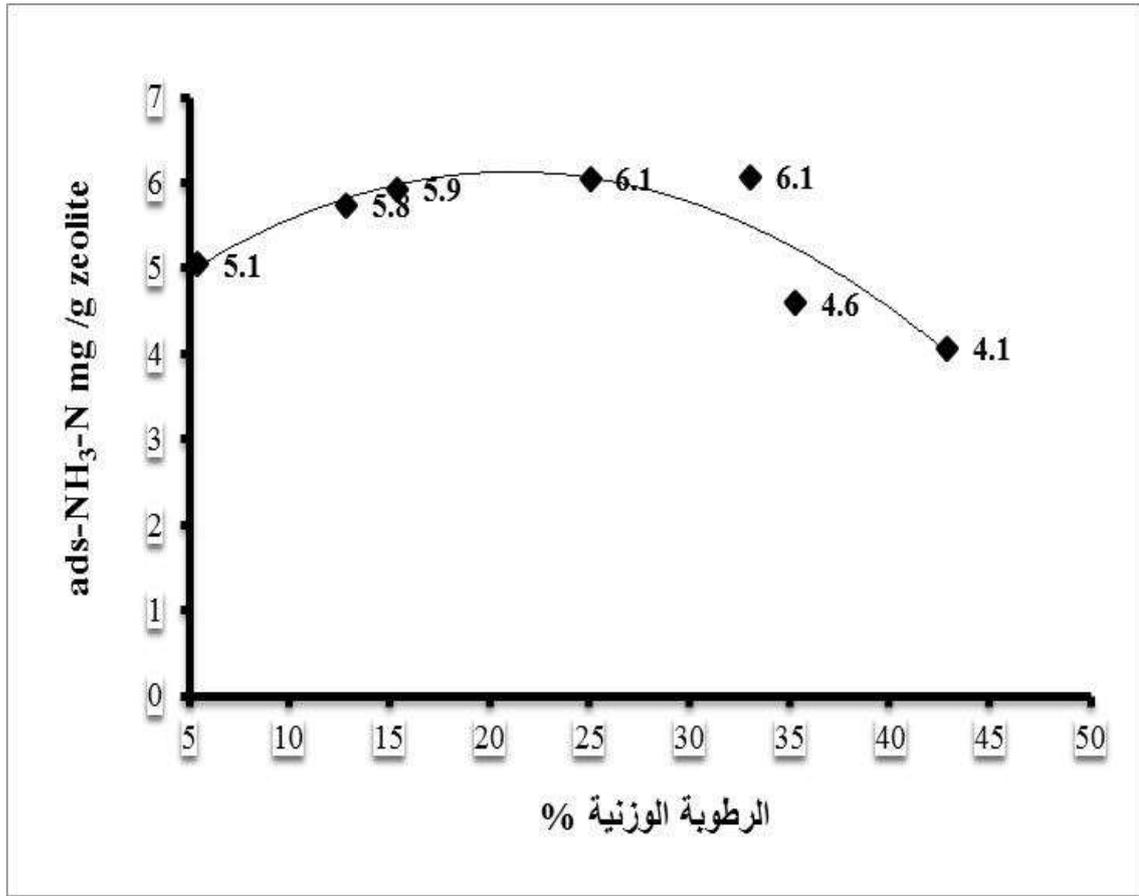




الشكل (3): موديلات الحركية للأمونيا: a) الموديل الخطي من الدرجة الأولى Pseudo 1st order (b) موديل الانتشارية الداخلية Intra-particle diffusion

### 3- أثر الرطوبة في ادمصاص الأمونيا على الزيوليت السوري:

رطبّت عينة الزيوليت عند درجات رطوبة وزنية تراوحت من 5% وهي رطوبة العينة الطبيعية و45%. لقد أدت عملية الترطيب لزيادة غاز الأمونيا المزال من الوسط أو المدمص على الزيوليت كما يبين الشكل (4)، حيث كانت كمية الأمونيا المدمصة للعينة الطبيعية 5.1 مغ  $\text{NH}_3\text{-N}$ /غ زيوليت لتزداد بعدها بزيادة الرطوبة فعلى سبيل المثال عند زيادتها من 15% إلى 25% زادت كمية الأمونيا المدمصة من 5.8 إلى 6.1 مغ آزوت/غ زيوليت. لم تؤد عملية الترطيب بنسبة وزنية أكبر من 25% إلى زيادة إضافية في كمية الأمونيا المدمصة فنلاحظ ثبات الكمية المدمصة على 6.1 مغ آزوت/غ عند 33% رطوبة وزنية لتتخفض الكمية المدمصة عند الترطيب بنسب أكبر من ذلك، فلقد انخفضت كمية الأمونيا المدمصة إلى 4.6 و 4.1 مغ آزوت/غ عند رطوبة وزنية 35 و42% على الترتيب (شكل 4).



الشكل (4): تأثير الرطوبة في ادمصاص الأمونيا على الزيوليت

إن زيادة ادمصاص الأمونيا بوجود الرطوبة قد يعود لتحول كيميائي لجزء الأمونيا ( $NH_3$ ) حيث يتحول إلى جزيء الأمونيوم الشاردي ( $NH_4^+$ ) (معادلة 1) لتحداث عملية ادمصاصه على سطوح الزيوليت السالبة الشحنة (Li *et al.*, 2010) (Farkas *et al.*, 2005).

يمكن التأكد من حدوث التفاعل في المعادلة (1) عبر قياس درجة الـ pH لعينة الزيوليت قبل الادمصاص وبعد ادمصاص الأمونيا، المتوقع من المعادلة المذكورة أن درجة الـ pH سترتفع نتيجة إعطاء شوارد الهيدروكسيل وهو ما حصلنا عليه فعلا كما هو مبين بالجدول (5)، حيث نجد مثلا ارتفاع درجة الـ pH من 8.5 إلى 9.6 عند درجة رطوبة 25% ما يشير لطرح شوارد الهيدروكسيل بعد تحول الأمونيا إلى الشكل الشاردي نتيجة ضمه لبروتون يعود مصدره للماء ترطيب الزيوليت.

يمكن أن نعزو سبب توقف الأثر الإيجابي للرطوبة على الادمصاص فوق نسبة 30% إلى امتلاء فجوات ومسام الزيوليت بجزيئات الماء والتي لربما تعيق جزيئات الغاز من الولوج لهذه القنوات والكهوف (Bernal and Lopez-Real, 1993).

جدول (5): تغيرات درجة الـ pH خلال ادمصاص الأمونيا على الزيوليت

الدرجة النهائية	درجة الـ pH		الكمية المدمصة mgNH <sub>3</sub> -N/g zeolite
	الابتدائية	الرطوبة الوزنية %	
9.4	8.5	12	5.8
9.6	8.5	25	6.1
9.7	8.5	33	6.1

لقد قام Li وآخرون (2010) بترطيب الزيوليت ومقارنته بالزيوليت الطبيعي في عملية إزالة الأمونيا من الوسط فزادت فعالية إزالة زيوليت Clinoptilolite للأمونيا عند زيادة الرطوبة وتوقفت هذه الزيادة عند حد 40% حيث لم تزداد نسبة الإزالة بزيادة الرطوبة إلى 50 و60% وبقت أفضل من معدل الإزالة عند استخدام العينة الطبيعية للزيوليت. لكن تشير بعض الدراسات أن تأثير الرطوبة الإيجابي متوقف على نوع الزيوليت، فقد أشار Hayhurst (1978) أن تقديم الأمونيا مترافق مع الماء أدى لتقليل ادمصاص على الـ phillipsite على عكس الـ clinoptilolite الذي يملك مسام ذات أقطار أكبر تسهل فيها حركة الجزيئات والأيونات، كما وجد Witter و Kirchmann (1989) أن الزيوليت من نوع clinoptilolite يملك سعة ادمصاص للأمونيوم أكبر بعشر مرات من سعة ادمصاص الأمونيا.

### الاستنتاجات والتوصيات:

يملك الزيوليت الخام القدرة على مسك غاز الأمونيا إما عبر حجزها في السطوح الداخلية للزيوليت كجزيء قطبي أو عبر تحول الأمونيا إلى الشكل الشاردي و حدوث ادمصاص الفيزيائي القائم على التجاذب الكهربائي. أدت عملية الترطيب حتى رطوبة وزنية للزيوليت 25 % لزيادة الغاز المدمص على الزيوليت بينما لم يؤد زيادة معدل الترطيب لرفع الكمية المدمصة.

### References:

- ASILIAN, H; MORTAZAVI, SB; KAZEMIAN, H; PHAGHIEHZADEH, S; SHAHTAHERI, S; SALEM, M. *Removal of Ammonia from Air, using Three Iranian Natural Zeolites*. Iranian J Publ. Health, Vol. 33, No. 1, 2004, 45-51.
- BAERLOCHER, CH; MCCUSKER, L.B; Olson, D.H. *Atlas of zeolite framework types*. Sixth Revised Edition, Elsevier B.V, 2007, 405pp.
- BERNAL, M.B; Lopez-Real,G.M.. *Natural zeolites and sepiolite asammonium and ammonia adsorbent materials*. Bioresource Technology. 43. 1993, 27-33.
- BERNAL, M.B; Lopez-Real,G.M; Scott, K. M. *application of natural zeolites for the reduction of ammonia emissions during the composting of organic wastes in a laboratory composting simulator*. Bioresource Technology. 43. 1993, 35-39.
- CERRI, G; LANGELLA, A; PANSINI, M ; CAPPELLETTI, P. *methods of determining cation exchange capacities for clinoptilolite-rich rocks of the logudoro region in northern sardinia, italy*. Clays and Clay Minerals. 50(1). 2002, 127-135.
- CHEN Y, LI L, LI J, OUYANG K, YANG J. *Ammonia capture and flexible transformation of M-2(INA) (M=Cu, Co, Ni, Cd) series materials*. J Hazard Mater. 306. 2016,340–347.

7. DADA, A.O; OLALEKAN, A.P; OLATUNYA, A.M ; DADA, O. *Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn<sup>2+</sup> Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk*. Journal of Applied Chemistry. **3(1)**. 2012, 38-45.
8. DELAVAR,M. GHOREYSHI,A.A; JAHANSHAHI,M; KHALILI,S; NABIAN,N. *Equilibria and kinetics of natural gas adsorption on multi-walled carbon nanotube material*. The Royal Society of Chemistry. 2. 2012, 4490–4497.
9. FARKAS,A; ROZIC,M; BARBARIC-MIKOCEVIC,Z. *Ammonium exchange in leakage waters from waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia*. Journal of Hazardous Materials. 117. 2005, 25–33.
10. GENERAL ESTABLISHMENT OF GEOLOGY AND MINERAL. *Mineral and non-metallic materials guide*, 2000, 87p.
11. GOMES, V.G; YEE, K. W.K. *Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases*. Separation and Purification Technology, 28. 2002, 161–171.
12. HABIB, L; YOUNES, S. *The Ability of Natural Syrian zeolite ore to bind and release of ammonium and its effect on Rye-grass response to nitrogen*. tishreen university j, biological sciences, 40, 1,2018,113-128.
13. HAMEED, B.H; MAHMOUD, D.K; Ahmad, A.L. *Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocosnucifera) bunch waste*. Journal of Hazardous Materials, **158**. 2008, 65–72.
14. HATEM, Z; HABIB,L ; GHAFAR,M. *Phosphate removal from natural waster by natural Syrian zeolite ore: sorption study*. Am. J. innov. Res. Appl.sci. **5(6)**. 2017, 445-453.
15. HATEM, Z, S. *Geochemical study of Phosphorus pollution phenomena in Al-SIN lake and potential of phosphorus removal by using some of natural systems (Zeolite, Aleppo Bentonite and Calcite)*. PhD THESES, 2018, 119p.
16. HAYHURST, D. T. *The potential use of natural zeolites for ammonia removal during coal-gasification*. In Natural Zeolites. Occurrence, Properties and Use, eds L. B. Sand & E A. Mumpton. Pergamon Press, Oxford. 1978, pp. 503-8.
17. KARADAG, D; KOC, Y; TURAN, M ; Armagan, B. *Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite*. Journal of Hazardous Materials. **136**. 2006, 604–609.
18. Kithome, M; Paul, J. W ; Bomke, A. A. *Reducing Nitrogen Losses during Simulated Composting of Poultry Manure using Adsorbents or Chemical Amendments*. J. ENVIRON.Q UAL. 28. 1999, 194-201.
19. LI, XUE; LIN, CONG; WANG, YANG; ZHAO, MING; HOU; YU. *Clinoptilolite Adsorption Capability of Ammonia in Pig Farm*. Procedia Environmental Sciences. 2. 2010, 1598–1612.
20. MUMPTON, F. A. *La rocamagica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. Vol. **96**. 1999, 3463–3470.
21. ROZIC, M; CERJAN-STEFANOVIC, S; KURAJICA, S;. VANCINA, V ; HODZIC, E. *Ammoniacal Nitrogen Removal from Water by Treatment with Clays and Zeolites*. Water Research. 34 (14). 2000, 3675–3681.
22. SALAMEH, B,A. *Studying the possibility of using Syrian zeolite in immobilization soil lead and cadmium*, Master theses, 2018, 68 p.
23. WIDIASTUTI, N; WU,H; ANG,H.M ; ZHANG,D. *Removal of ammonium from greywater using natural zeolite*. Elsevier. **277**. 2011, 15–23.
24. WITTER, E ; KIRCHMANN, H. *Peat, zeolite and basalt as adsorbents of ammoniacal nitrogen during manure decomposition*. Plant and Soi.l 115. 1989, 43-52.