

إزالة الرصاص والزنك من المياه الصناعية باستخدام زيوليت طبيعي /فليبسايت/ من جنوبي سوريا

الدكتورة هناء سلمان*
الدكتور هيثم شاهين**
الدكتور غياث عباس***
نسرین نزیه خلوف****

(تاريخ الإيداع 22 / 11 / 2015. قُبل للنشر في 31 / 7 / 2016)

□ ملخص □

أجريت هذه الدراسة لإزالة المعادن الثقيلة (Zn^{2+} , Pb^{2+}) في حالات السكون من المحاليل المائية الأحادية والمتعددة المكونات باستخدام الزيوليت الطبيعي السوري. بينت الدراسة أن هذه الإزالة لها طبيعة تبادل أيوني وتتألف من ثلاث مراحل هي: الامتزاز على سطح البلورات الميكروية، مرحلة التحول، الامتزاز المحدود داخل البلورات الميكروية. بينت الدراسة أن الزمن اللازم لحصول التوازن هو 6 ساعات، وأن الاختلاف البسيط بين ساعات امتزاز الزيوليت بالنسبة للرصاص والزنك من المحاليل الأحادية والمتعددة المكونات يثبت وجود مراكز امتصاص فردية للزيوليت من أجل كل معدن. قيست سعة الامتصاص القصوى بالنسبة لـ Pb^{2+} وهي 33.89 mg/g عند التركيز التوازني 261.07 mg/l ، وبالنسبة لـ Zn^{2+} كانت 29.18 mg/g عند 309.818 mg/l . تم استخدام نماذج خطوط تبادل امتزاز Langmuir و Freundlich لتقييم أداء امتزاز الزيوليت الطبيعي للرصاص و الزنك. كانت هذه النماذج قادرة على تقديم ملاءمة جيدة مع البيانات التجريبية ، مع معامل ارتباط R^2 يتراوح بين 0.95-0.99، مع ملائمة أفضل لنموذج لانغموير .

الكلمات المفتاحية : معالجة المياه الصناعية، معادن ثقيلة، زيوليت طبيعي، نموذج لانغموير، نموذج فريندلنشت، امتزاز.

* أستاذ مساعد - قسم الهندسة البيئية - كلية الهندسة المدنية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** أستاذ - قسم الهندسة البيئية - كلية الهندسة المدنية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

*** أستاذ مساعد - كلية الهندسة التقنية - جامعة تشرين - طرطوس - سورية

**** طالبة دراسات عليا (دكتوراه) - قسم الهندسة البيئية - كلية الهندسة المدنية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Lead, Zinc Removal from Industrial wastewater using Syrian Natural Zeolite /phillipsite/ from southern Syria

Dr. Hana Salman^{*}
Dr. Haytham Shaheen^{**}
Dr. Ghiase Abbase^{***}
Nisreen Nazeeh Khallouf^{****}

(Received 22 / 11 / 2015. Accepted 13 / 7 / 2016)

□ ABSTRACT □

The study was carried out on the sorption of heavy metals (Pb^{+2} , Zn^{+2}) under static conditions from single- and multicomponent aqueous solutions by Syrian Zeolite mineral extracted from south Syria. The removal has an ion-exchange nature and consists of three stages: the adsorption on the surface of microcrystals, the inversion stage, and the moderate adsorption in the interior of the microcrystal, The study showed that equilibrium time is 6 hours, and The slight difference between adsorption capacity of the Zeolite toward lead, zinc from single- and multicomponent solutions may testify to individual sorption centers of the zeolite for each metal. The maximum sorption capacity toward Pb^{2+} is determined as 33.89 mg/g at an equilibrium concentration of 261.07 mg/L and toward Zn^{+2} as 29.18 mg/g at 309.818 mg/L. Langmuir and Freundlich Adsorption Isotherms were used to evaluate natural zeolite adsorption performance for Lead, Zinc. These Isotherms were able to provide suitable fit with experimental data, the factor R^2 ranged between 0.95 – 0.99, with better fit to Langmuir Isotherm.

Keywords: industrial wastewater treatment, Heavy metals, natural Zeolite, Langmuir Isotherm, Freundlich Isotherm, Adsorption.

* Assistant Professor, environmental section, civil engineering collage, Tishreen University, Lattakia, Syria.

**Professor, environmental section, civil engineering collage, Tishreen University, Lattakia, Syria.

***Assistant Professor, Technical Engineering College, Tishreen University, Lattakia, Syria.

****PHD under graduate- environmental section, Civil Engineering College, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

تمثل المستويات المتزايدة من المعادن الثقيلة في البيئة تهديداً خطيراً لصحة الانسان والموارد الحية والنظم البيئية. حيث تعدّ هذه المعادن ملوثات عالية السُميّة، ومؤشراً هاماً للتلوث، ذلك لأنها غير قابلة للتحلل وتميل للتراكم في الكائنات الحية مسببةً أمراضاً واضطرابات متنوعة.

ينتج التلوث بالمعادن الثقيلة عن مياه الصرف الصناعي للعديد من الصناعات مثل: صناعة تكرير النفط، لاسيما وحدة إزالة ملحوظة النفط الخام [1]، والتي تعدّ أكبر مصدر لتشكل مياه الصرف الصناعي في المصفاة، المياه المصرفة من هذه الوحدة تحتوي على عناصر ذات سُميّة عالية، وأهمها العناصر الثقيلة (الفاناديوم، والنيكل، والزنك، والحديد، والمنغنيز، والنحاس، والكاديوم، والرصاص، والكوبالت، والكروم) [2]، تخضع هذه المياه للمعالجة في محطة معالجة المياه الملوثة بالمشنقات النفطية والتي تعمل على استرجاع الزيوت، ووجد بعد المعالجة أن النسبة المصرفة للبحر من المعادن الثقيلة تصل إلى 61% وهي تفوق النسبة المعالجة [2]، وتجدر الإشارة هنا إلى أن التصريف المباشر لهذه المياه في محطة معالجة مياه الصرف الصناعي يؤثر سلباً في عملية المعالجة البيولوجية اللاحقة [3].

في السنوات الأخيرة تمت دراسة إزالة أيونات المعادن الثقيلة السامة من مياه الصرف الصناعي بشكل موسع، من ضمن العديد من الطرق المتوفرة لتقليل تركيز المعادن الثقيلة في مياه الصرف الصناعي فإن الطرق الأكثر استخداماً هي: التبادل الأيوني، الترسيب، الترشيح الفائق، التناضح العكسي، والغسيل الكهربائي. من بين هذه الطرق فإن التبادل الأيوني والامتزاز يبدو هو الأكثر جذباً وذلك عند استخدام مواد طبيعية فعالة ورخيصة [4].

في هذا السياق اكتسب الزيوليت الطبيعي اهتماماً ملحوظاً بين العلماء والدارسين، حيث يتميز بأنه منظومة طبيعية، متوفر بكثرة في بلادنا، كلفته منخفضة [4]. ويتمتع بعدة خصائص أهمها التبادل الأيوني ومسامية السطح وحموضته لذلك ينال الزيوليت الطبيعي أهمية كبيرة في العديد من التطبيقات ومنها تلك المتعلقة بحماية البيئة: تنقية المياه (تحلية-تطرية)، معالجة مياه الصرف الصناعي الحاوية على معادن ثقيلة ومواد عضوية [4,5].

تتأثر فعالية الزيوليت الطبيعي كمادة مازة للعناصر الثقيلة من مياه الصرف الصناعي بعدة عوامل (درجة حرارة - pH - التركيز - حجم الطور الحبيبي). حيث تم دراسة تأثير التراكيز والـ pH على انتقائية التبادل الأيوني للزنك باستخدام الزيوليت الطبيعي، وجد أنه عند التراكيز المنخفضة يزداد التبادل الأيوني، ويزداد درجة الـ pH تزداد المواقع المتاحة للتبادل الأيوني في الزيوليت الطبيعي [5].

كما درست فعالية الزيوليت الطبيعي البلغاري في إزالة بعض العناصر الثقيلة (رصاص، كاديوم، حديد، منغنيز)، وتبين أن حوالي 90% من الأيونات تم إزالتها، وأن عملية التنشيط تزيد من كمية الـ عناصر المزالة، كما أن السعة التبادلية الكاتيونية تتغير تبعاً لنوع التنشيط المتبع وتكون أعظمية عند pH=6 [6].

كما استخدم الزيوليت الطبيعي بحجوم حبيبية مختلفة: (2.0-1.4 mm)، (0.5-0.71 mm)، (0.125-0.35 mm)، لامتزاز العناصر الثقيلة (الرصاص والنحاس والكاديوم والنيكل) وبتراكيز مختلفة 10، 20، 40، 400، 800 (mg/L) حيث لوحظ أنه كلما قل أو صغر حجم الحبيبة كلما كبر السطح النوعي وبالتالي سوف تزداد نسبة الامتزاز [7].

بدراسة التبادل الأيوني على الزيوليت الطبيعي لشوارد الرصاص والحديد والكروم (Pb⁺², Cu⁺², Fe⁺³)، تبين أن للزيوليت انتقائية عالية لشوارد الرصاص Pb⁺² على حساب الشوارد الأخرى [8].

كما استخدم الزيوليت الطبيعي كمبادل أيوني لإزالة المعادن الثقيلة : (Pb, Cu, Zn) من المياه الصناعية الحامضية المحتوية على تراكيز عالية من المعادن الثقيلة ووجود الزيوليت الطبيعي كان فعالاً في إزالة هذه المعادن [9]. تم في هذه الدراسة تحديد سعة امتزاز الزيوليت السوري بالنسبة لشاردة الرصاص والزنك، حيث تعتبر هذه الشوارد من أكثر الملوثات سمية ومصادفة في المياه المصرفة من وحدة إزالة ملوحة النفط الخام.

أهمية البحث وأهدافه:

أهمية البحث:

- تتم أهمية معالجة مياه الصرف الصناعي الخطرة الناتجة عن وحدة إزالة الملوحة في سببين:
- استهلاك الوحدة لكميات كبيرة من المياه العذبة والنقية لغسل النفط الخام، وبمعالجتها تتوسع إمكانية تدوير هذه المياه.
- ينطلق من التأكيد على أهمية المعالجة الأولية لكل تدفقات المخلفات السائلة التي تساق إلى محطة المعالجة، لتخفيض الحمل على المحطة وزيادة فعاليتها، مفهوم يتطابق أو يدعم الانتاج الأنظف الذي يهدف إلى " Treatment at source وليس المفهوم التقليدي الهادف إلى " Treatment in the end of the pipe "

هدف البحث:

- إن هدف هذا البحث هو التحقق من فعالية الزيوليت الطبيعي (الفليبسايت) كمادة امتزاز في إزالة أيونات Zn^{+2} من المحلول، وذلك بسبب توفرها محلياً وقلة تكلفتها، وهو يشتمل على عدة مراحل:
- دراسة العوامل المؤثرة على معدل الإزالة: زمن التماس، الحجم الحبيبي، pH المحلول الأولي، تأثير الشوارد المنافسة.
- تحديد السعة الامتزازية الأعظمية للزيوليت الطبيعي المستخدم لإزالة شوارد المعدن المدروسة، من خلال دراسات التوازن.
- ملاءمة البيانات التجريبية لتوازن الامتزاز مع نماذج امتزاز رياضية (نموذجي لانغمير وفريندليتش) للتنبؤ بأداء امتزاز الزيوليت الطبيعي، وتطوير معادلة تحقق النتائج بدقة ويمكن استخدامها لأغراض تصميمية.

المواد والأجهزة المستخدمة:

أجريت الدراسة على عينات من الفلز السوري الحاوي على الزيوليت الطبيعي من جنوب سورية. تم قياس انحراف الأشعة السينية لعينة الزيوليت المدروس على جهاز XRD في المعهد العالي للبحوث البحرية في جامعة تشرين ودلت النتائج أن عينة التف الزيوليتي المختبرة غنية بالفليبسايت الذي له الصيغة: $(Na_{0.13} (NH_4)_{1.19} (Al_{1.5} Si_{2.5} O_8) 1.92 H_2O)$ ، إضافة إلى مكونات أخرى مثل الكالسيوم والفلسبار والميغا بوصفها شوائب.

تم استخدام محاليل قياسية للعناصر بتركيز 1000ppm، وذلك لتحضير محاليل نموذجية بتركيز مختلفة تتراوح بين (50-600ppm) كما تم تحديد تراكيز العناصر الثقيلة بجهاز الامتصاص الذري (Varian 220) يعمل بقنيتي اللهب والجرافيت، هذه المحاليل تحاكي من حيث الـ pH المياه الحقيقية حيث تم تعديل الـ pH إلى 6 ± 0.1 باستخدام حمض كلور الماء وهيدروكسيد الصوديوم. أما بالنسبة للتراكيز فسيتم إجراء الاختبارات على تراكيز مختلفة منخفضة-متوسطة-عالية، ذلك كون تراكيز العناصر الثقيلة المصرفة من الوحدة تختلف بحسب مصدر النفط الخام،

وتختلف بحسب طبيعة وأشكال تواجد المعادن الثقيلة ضمن النفط الخام، هذا من جهة، ومن جهة أخرى، فإن التراكيز المنخفضة قد تصل إلى التوازن بشكل أسرع، وبالتالي فإن التراكيز المرتفعة لا تدخل بالحسبان. كما تم تحديد حجم جزيء الممتز باستخدام التدرج الحبي، تم رج الغرابيل ميكانيكياً باستخدام هزاز رج لمدة 15 دقيقة كانت كافية لعملية الفصل، مدى حجم جزيء الزيوليت الطبيعي المستخدم كان 0.5–1mm. تم استخدام محلول NaOH و HCl لضبط قيمة الـ pH. استخدم جهاز pH-meter لقياس درجة الحموضة للمحاليل، وأيضاً تم استخدام جهاز الهزاز الميكانيكي من أجل تحريك المحاليل.

المنهجية التجريبية:

لتقرير إمكانية استخدام الزيوليت الطبيعي كمتز محتمل في إزالة أيونات الرصاص والزنك من المحلول، لا بد من إجراء عدة دراسات يتم فيها استخدام كميات مختلفة من الزيوليت ممزوجة مع محاليل أحادية المكون حاوية على تراكيز محددة من الأيون المعدني الثقيل، ثم تحريض المزيج في قوارير بلاستيكية باستخدام رجاج، وذلك من أجل تحديد البارامترات التالية:

1 - تحديد الزمن اللازم لحصول التوازن:

الغاية من هذه الدراسة هي الوصول إلى زمن توازني يوافق أعلى قيمة لنسبة الإزالة مع الاستمرار في دراسة زمن الخلط حتى نصل إلى العتبة التصميمية.

تم تحضير محاليل أحادية المكون من شارديتي الزنك والرصاص بتركيز 300mg/l. وضعنا كمية 0.5 g من الزيوليت (بحجم حبيبي 0.5–1mm) في 50ml من المحلول وأجريت عملية التحريك بواسطة الهزاز الميكانيكي لمدة 24 ساعة بمعدل 450 دورة / دقيقة، تم سحب 1ml عند أزمنة مختلفة (0.25, 0.5, 0.75, 1, 2, 4, 6, 8, 24) ساعات ثم مددت في حوالة عيارية إلى 50 ml، وأجري التحليل الكيميائي للشوارد بواسطة جهاز الامتصاص الذي بنقنية اللهب، وذلك لمعرفة كمية الشوارد التي تم امتزازها وذلك من الفرق في تركيز المحلول قبل وبعد العملية، وحساب نسبة الإزالة بالعلاقة:

$$\text{Removal Efficiency \%} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

حيث: C_i : التركيز البدائي للملوث في المحلول بـ mg/l.

C_f : التركيز المتبقي للملوث في المحلول عند التوازن بـ mg/l.

2 - دراسة تأثير حجم جزيء الممتز:

تم التحقق من تأثير حجم جزيء الممتز على حركية العملية باستخدام ثلاثة أحجام مختلفة:

المطلوب مع 50 ml محلول يحتوي على المحلول المناسب بتركيز أولي 100 ppm من المكون الواحد لمدة 6 ساعات، ثم تم تحليل العينات وتحديد معدل الامتزاز.

3 - دراسة تأثير pH المحلول الأولية:

تتوزع pH المحلول كالتالي: 0.1±0.9-8-7-6-5-4-3 للمحاليل ذات المكون الواحد. تم تعديل pH

المحلول باستخدام حمض كلور الماء وهيدروكسيد الصوديوم. تم مزج 50ml من المحلول أحادي المكون مع 0.5 gr من الزيوليت الطبيعي لمدة 6 ساعات، حجم جزيء عينات الزيوليت الجاف المستخدمة كان 0.5–1mm، استخدم

جهاز pH-meter لقياس درجة الحموضة للمحاليل، وأيضا تم استخدام جهاز الهزاز الميكانيكي من أجل تحريك المحاليل بسرعة 450 دورة/دقيقة.

4 - تأثير الشوارد المنافسة:

عادةً ما تحتوي المياه المصرفة من وحدة إزالة الملح على أكثر من نوع من الشوارد، وهو عبارة عن خليط من الشوارد، لذا تم إجراء هذه التجارب للتحقق من تأثير وجود الشوارد الأخرى على سعة امتزاز الزيوليت الطبيعي وذلك لكل شاردة تم فحصها في هذه الدراسة. تم تحضير محاليل متعددة المكونات تحتوي تراكيز متساوية من Zn, Pb بتركيز 100mg/l لكل معدن، وبالتالي يصبح تركيز المعادن الإجمالي هو 200mg/l، وتم مزجها مع الزيوليت الطبيعي لمدة 6 ساعات، عند $pH=6\pm 0.1$ ، وذلك لمزامنة نشاط كل شاردة بوجود الشاردة المنافسة الأخرى.

5 - تأثير القساوة (شوارد الكالسيوم):

إن احتواء المياه على عناصر مختلفة مثل: الأملاح الذائبة، الأمونيا، الكالسيوم، المغني زيوم، بالإضافة للشوارد الأخرى يمكن أن يؤثر أو يتداخل مع الامتزاز لبعض المعادن الثقيلة. فوجود بعض الكاتيونات، والتي نذكر منها الكالسيوم والمغنيزيوم والبوتاسيوم (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+}) على سبيل المثال يؤثر بشكل كبير على كفاءة الإزالة، والمياه المدروسة عادة ما تحتوي مثل هذه العناصر، وخاصة على عنصر الكالسيوم الذي يعتبر أقوى عنصر منافس على الإطلاق لتواجده في جميع أنواع المياه وخاصة في المياه المدروسة .

لدراسة تأثير الكالسيوم تم تحضير محاليل أحادية المكون من الزنك والرصاص بتركيز 100mg/l، وبحجم 50ml أضيف لها 0.5 gr من الزيوليت، كما أضيفت لهذه المحاليل شوارد الكالسيوم بتركيز (0-20-50-100-150mg/l)، عند $pH=6$ مع التحريض بسرعة 450 دورة في الدقيقة لمدة 6 ساعات حتى تمام التوازن، ثم ترشيح العينات وتحديد التراكيز المتبقية للعناصر الثقيلة، ثم رسم منحنيات تغير نسبة الإزالة بتأثير تركيز شوارد الكالسيوم.

6 - دراسات التوازن:

المقصود بدراسات التوازن حساب سعة امتزاز مادة معروفة، هذا مهم في تقدير إمكانية استخدام المادة كممتز مجدي من الناحية الاقتصادية والتجارية، حيث يتم مزج المادة مع المحلول حتى نحصل على التوازن، والمقصود بتوازن الامتزاز هو مفهوم ديناميكي يتحقق عندما يكون معدل امتزاز الجزينات على السطح مساوياً لمعدل امتصاصها. وبالتالي الهدف الرئيسي من دراسات التوازن هو حساب السعة الامتزازية الأعظمية للزيوليت الطبيعي تجاه إزالة الزنك والرصاص، تعطى علاقة السعة الامتزازية [10] وفق العلاقة:

$$q_e(\text{mg/g}) = \frac{x}{m} = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad (2)$$

المقصود فيها، كمية المادة المذابة (الأيون المعدني) الممتزة في وحدة الوزن من المادة المازة (الزيوليت الطبيعي المستخدم) عند التوازن.

حيث: C_i : التركيز البدائي للملوث في المحلول ب mg/l .

C_f : التركيز المتبقي للملوث في المحلول عند التوازن ب mg/l.

V : حجم الطور المائي ب M.l :

كتلة الطور الصلب بـ g.

1- رسم خطوط تبادل توازن الامتزاز والتي يمكن اعتبارها الأداة التجريبية الأولى لتوصيف أي نظام امتزاز، وهي عبارة عن منحنيات بيانية تظهر العلاقة بين السعة الامتزازية التجريبية والتركيز التوازني للمعدن في المحلول.

2- تحليل البيانات التجريبية لتوازن الامتزاز عن طريق ملاءمتها مع نماذج امتزاز رياضية معروفة (Langmuir, Freundlich)، وذلك، لمعرفة فيما إذا كانت آلية امتزاز العناصر المعدنية الثقيلة تتبع نموذجي لانغميور وفريندليتش، ولمعرفة ثوابت النماذج الرياضية ودراستها، بهدف تطوير معادلة أو علاقة رياضية تصف النتائج بدقة. سيتم استخدام خطوط تبادل امتزاز Langmuir و Freundlich في هذه الدراسة لأنهما التصميمان الرياضيان الأكثر استخداماً، وذلك لبساطتهما وقدرتهما على توصيف بيانات التوازن في مدى واسع من التراكيز.

”خطوط تبادل امتزاز Langmuir“

في عام 1916 نشر إيرفيغ لانغميور نموذج خطوط تبادل للامتزاز على المواد الصلبة والذي أخذ اسمه، تم افتراض عدد من الفرضيات عند تطوير خطوط تبادل امتزاز Langmuir وهي تتضمن:

- التغطية أحادية الطبقة لسطح الممتز.
- لا يوجد تفاعل بين الجزيئات المتجاورة على سطح الممتز.
- طاقة الامتزاز هي نفسها على كامل سطح الممتز، وكل موقع امتزاز يستوعب جزيء مكثف واحد فقط.
- الجزيئات يتم امتزازها على مواقع ثابتة ولا تهجر عبر السطح (محلية).

أن الامتزاز يتم على طبقة واحدة من السطح الذي يحوي على عدد محدود من مواقع الامتزاز ذات طاقة متماثلة، يعبر عن الشكل الخطي لمعادلة لانغميور كما يلي:

$$\frac{C_E}{q_E} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_E}{q_0} \quad (3)$$

حيث: C_E التركيز التوازني للأيون المعدني في المحلول (mg / l)

q_E هي كمية الأيونات المعدنية المنحلة الممتزة على واحدة الوزن من المادة المازة (الزيوليت الطبيعي)

والمقصود بها السعة الامتزازية التجريبية (mg / g)

q_0 السعة الامتزازية الأعظمية عند التغطية الكاملة للمواقع المتاحة (mg / g).

b ثابت لانغميور، يتعلق بالطاقة الحرة للامتزاز.

q_0, b تحسبان من ميلان الخط المستقيم المرسوم لـ $\frac{C_E}{q_E}$ بدلالة C_E ، والذي يختبر صحة معادلة لانغميور على

النظام المدروس [11,12,13].

ثم نقوم بتعويض ثوابت لانغميور وقيم تراكيز التوازن في معادلة لانغميور، لرسم خطوط تبادل امتزاز لانغميور، لمعرفة مدى الملائمة الحاصلة، نجح الكثير من الباحثين باستخدام خطوط تبادل امتزاز Langmuir لتصميم بياناتهم لإزالة المعادن الثقيلة من المحلول باستخدام الزيوليت الطبيعي [14,15,16].

”خطوط تبادل Freundlich للامتزاز“

في عام 1909 وضع Freundlich معادلة تجريبية لتمثيل تغيرات محاور امتزاز كمية ما من المادة الممتزة في واحدة كتلة الممتز الصلب، يفترض نموذج فريندليتش عدم تجانس الطاقة على سطح المادة المسامية وفيه تختلف طاقة الامتزاز تبعاً لاختلاف حرارة الامتزاز [17,18,19] يمكن كتابة المعادلة الخطية لنموذج فريندليتش على الشكل الآتي:

$$\ln q_E = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_E \quad (4)$$

حيث: C_e التركيز التوازني للمعدن في المحلول (mg / l).

q_e هي كمية المادة المنحلة الممتزة على وحدة الوزن من المادة المازة (mg / g)

K هو ثابت يتعلق بالسعة الامتزازية الأعظمية لفريندليتش، n ثابت يتعلق بكثافة الامتزاز أو قوة الترابط.

$1/n$ هو عامل عدم التجانس حيث:

قيم $1/n << 1$ تدل على ممتزات غير متجانسة، بينما القيم القريبة أو المساوية 1 فهي تدل على مواد بمواقع ترابط متجانسة نسبياً [20]، الزيوليت الطبيعي يجب أن يكون ممتزاً غير متجانس بسبب طبيعته النفوذة.

يمكن حساب $\frac{1}{n}$ ، $\ln K$ من ميلان الخط المستقيم المرسوم لـ $\ln q_e$ بدلالة $\ln C_e$.

النتائج والمناقشة:

دراسة الزمن اللازم لحصول التوازن:

بينت حركية الامتصاص باستخدام حجر التف الزيولايتي الخام أن هذا الامتصاص يحدث في ثلاثة أطوار مختلفة كما هو واضح في الشكل (1): الأول يكون سريعاً نسبياً ويحدث في الساعة الأولى، بينما يتبعه الطور الثاني وهو أبطأ، ويعتبر هذا الطور طوراً انتقالياً حيث يتناقص عدد مواقع الامتزاز، ثم تصل إلى حالة التوازن، أي أن تدفق دخول وخروج الشوارد من بنية الزيولايت يكون ثابتاً، وهذه النتيجة متوقعة حيث أن عملية الامتزاز عادة ما تكون سريعة [20]. الخطوة السريعة يمكن أن تؤثر إلى أن عملية الامتصاص هذه تحدث بشكل رئيسي على سطح الحبيبات، بينما تدل الخطوة البطيئة على حدوثه داخل المسامات لكن هذه المرحلة ليست هي من يتحكم بسرعة التفاعل، ويمكن ملاحظة أن شوارد Zn^{2+} تمتاز بشكل أبطأ لتصل للتوازن عند 6 ساعات، بينما شوارد Pb^{2+} تصل للتوازن عند 4 ساعات، بناء على ذلك فإن الزمن الذي اختير لإجراء جميع التجارب الثابتة هو (6) ساعات.



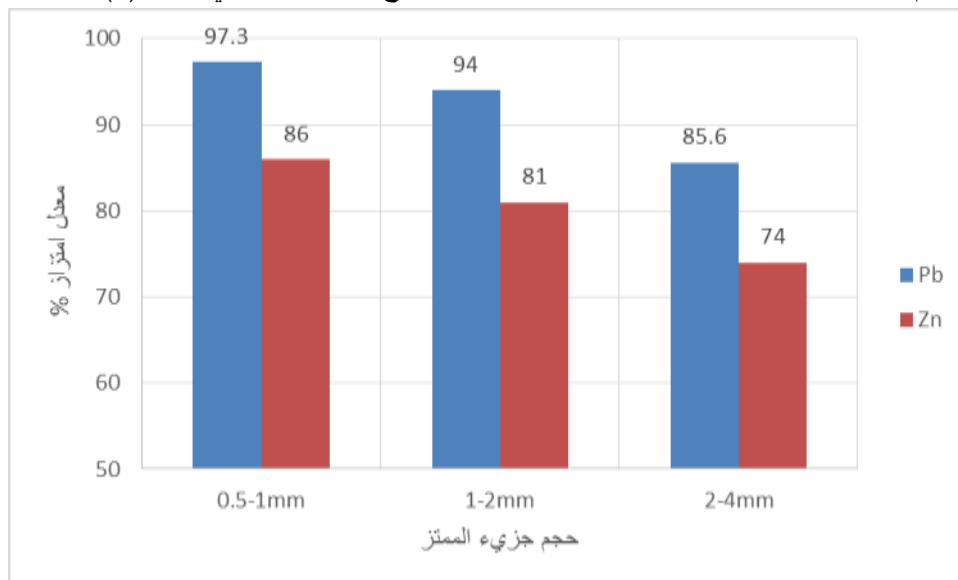
الشكل (1) زمن التوازن للرصاص والزنك في ظل ظروف التجربة الآتية:

($pH = 6$ و $C_0 = 300 \text{ ppm}$)

تأثير حجم الجزيء:

المساحة السطحية للممتز هي معامل هام للامتزاز، حيث أن امتصاص المعادن الثقيلة بالزيوليت الطبيعي يحدث على مواقع على السطح الخارجي للجزيء وأيضاً ضمن الجزيء. على أي حال فإن أجزاء صغيرة فقط من مواقع الامتزاز الداخلية تكون متاحة للأيونات المعدنية. يمكن أن يعزى سبب هذا الوصول الجزئي للمواقع الداخلية إلى مقاومة

الانتشار داخل الجزيئات. لذلك فإن زيادة المساحة السطحية الخارجية عبر تقليل حجم جزيء الممتز تؤدي للزيادة في عدد المواقع المتوفرة لامتناس المعدن [21]. وأكثر من ذلك فإن حجم الجزيء الأصغر يؤدي لتقصير مسافة الانتشار التي يجب على المعدن الثقيل أن يجتازها للوصول إلى موقع الامتزاز، وبالتالي لمعدل تفاعل أسرع. تم استخدام ثلاثة أحجام جزيئية: 0.5-1mm, 1-2mm, 2-4mm ، نتائج الدراسة مبينة في الشكل(2).

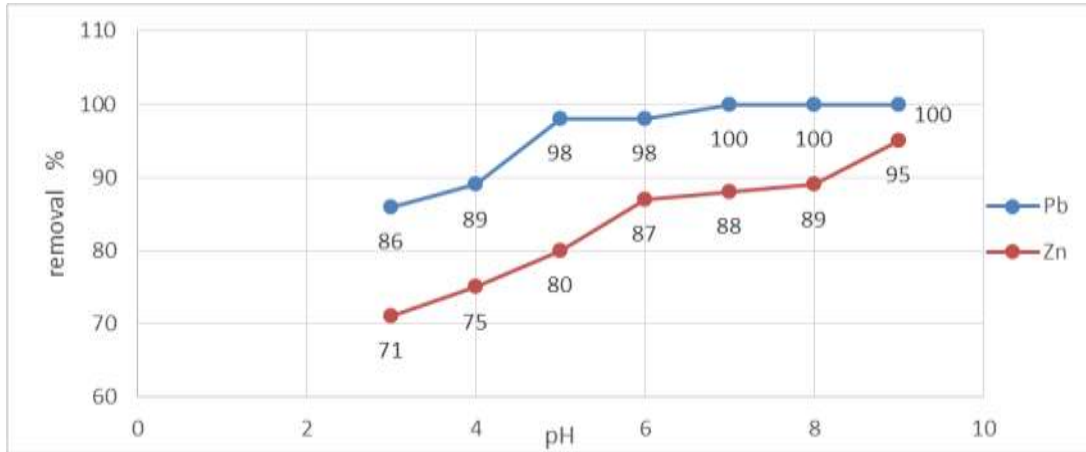


الشكل (2) تأثير حجم الجزيء على امتزاز الزنك والرصاص من المحلول
($T=6h$, $V=50ml$, $m=0.5gr$, $pH = 6$, $C_0= 100 ppm$)

نلاحظ من الشكل (2) أنه كلما صغر حجم الجزيء كلما زادت نسبة امتزاز المعادن الثقيلة، كما نلاحظ أن الرصاص يحقق أعلى نسبة امتزاز 90% عند أغلب الأحجام المستخدمة بينما الزنك أقلها من (70-85%).

تأثير pH المحلول الأولية:

إن pH المحلول المتصل بالزئوليت الطبيعي لها أثر واضح على قدرته على إزالة المعادن حيث أن المحلول الحمضي يمكن أن يؤثر على خصائص الأيونات التبادلية وعلى بنية الزئوليت نفسه. يبين الشكل (3) أنه كلما تناقص pH المحلول من 9 إلى 3 فإن فعالية إزالة المعدن الثقيل تتناقص أيضاً، السبب في ذلك يعود لأن أيونات H^+ تتنافس مع شوارد المعدن الثقيل على نفس مواقع التبادل [22,23,24] ، ويزداد التنافر الكهروستاتيكي بين شوارد المعدن الثقيل في المحلول وسطح الزئوليت، بسبب امتزاز كميات أكبر من H^+ [25] لذلك فقد وجد أن pH المحلول المنخفضة تمنع امتزاز المعادن الثقيلة على الزئوليت الطبيعي، وبالتالي فإن استخدام الزئوليت لمعالجة المياه المصرفة من وحدة إزالة الملوحة ينبغي أن يقتصر على المحاليل المعتدلة ومنخفضة الحموضة وليس شديدة الحموضة. الزيادة في pH الأولية من 3 إلى 9 أدت للزيادة في معدل الامتزاز للزئوليت الطبيعي بحوالي 24%، 14% لكل من Zn^{2+} و Pb^{2+} على التوالي. لذلك فإن فعالية امتزاز المعدن تعتمد على مستويات pH المحلول، وهذا يتوافق مع نتائج [23,26].



الشكل (3) تأثير pH المحلول الأولية على معدل امتزاز الزيوليت الطبيعي (0.5gr من الزيوليت في 50ml من المحلول أحادي المكون، حجم الجزيء 0.5-1mm).

يوضح الشكل (3) ما يلي:

يتناقص معدل الامتزاز بتناقص قيمة pH وذلك ابتداءً من $pH < 6$ ويعود السبب في ذلك إلى بداية تخرب البنية الزيوليتية.

في المجال $6 < pH < 8$ يبقى معدل الامتزاز ثابتاً تقريباً، وهو المجال الذي تكون فيه البنية الزيوليتية مقاومة لدرجة pH.

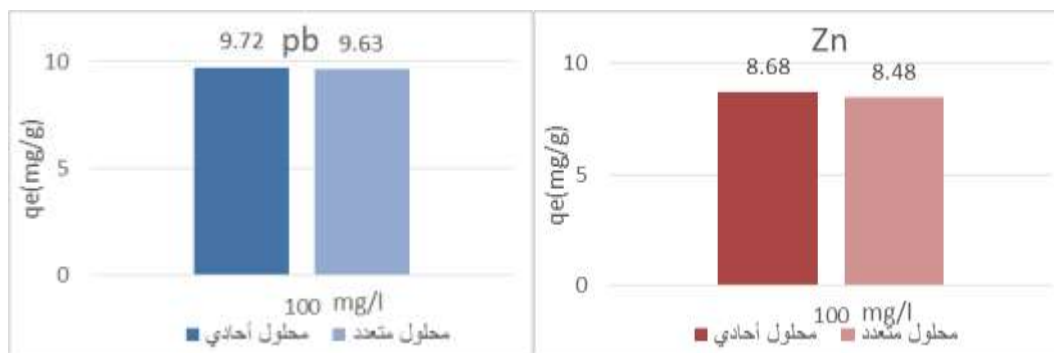
-عندما $pH > 8$ يزداد معدل الامتزاز بشكل واضح بالنسبة للزنك ولكن يبقى ثابتاً بالنسبة للرصاص، ويعود السبب في هذه الحالة إلى ترسيب هذه الشوارد على شكل هيدروكسيدات، وتختلف بداية الترسيب حسب نوع الشاردة [27] بحيث يلاحظ تطابقاً لبداية تزايد معدل الامتزاز مع بداية حد الترسيب لكل من هذه الشوارد جدول (2).

الجدول (2) قيم pH الصغرى المطلوبة للترسيب الكامل لأيون المعدن الثقيل بشكل هيدروكسيدات [28]

المعادن الثقيلة	pH الصغرى
Zn^{2+}	8.4
Pb^{2+}	6.3

تأثير الشوارد التنافسية:

تحتوي مياه الصرف الصناعي والمياه المصرفة من وحدة إزالة الملوحة عادةً على أيونات معدنية مختلفة. هذه الأيونات لها إمكانية التأثير على فعالية الممتز في معالجة مياه الصرف، وذلك بناءً على تنافسيتها على مواقع التبادل على وضمن الممتز. لذلك فمن الضروري التحقق من أثر الشوارد التنافسية على إزالة كل ملوث من المحلول. تم إجراء تجارب للتحقق من تأثير وجود الشوارد التنافسية على الامتزاز الفردي لكل من Zn^{2+} و Pb^{2+} من المحاليل التي تحتوي على خليط من أيونات المعدن هذه باستخدام الزيوليت الطبيعي. الشكل (4) يقارن بين امتزاز كل من أيونات المعادن الثقيلة هذه من المحاليل الأحادية والمتعددة المكونات.

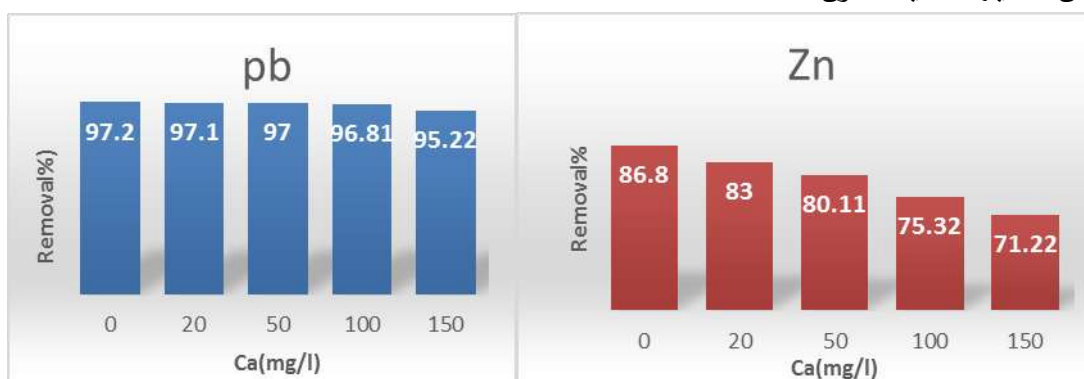


الشكل (4) مقارنة بين سعة امتزاز الزيوليت الطبيعي للزنك والرصاص للمحاليل الأحادية والمتعددة المكونات.

نتيجةً لدراسة امتزاز المعادن من المحاليل الأحادية والمتعددة المكونات كما في الشكل (4)، فقد وجدنا أن هذا العامل لا يكون مهماً. حيث كانت ساعات امتزاز الرصاص والزنك من المحاليل أحادية المكون تزيد عن الكميات المقابلة لها من المحاليل المتعددة المكونات بمقدار 1-3% فقط. بالتالي يمكن تفسير هذا الاختلاف الطفيف، أن الزيوليت المدروس يمتلك مراكز أو مواقع امتزاز فردية على سطحه لكل من هذه المعادن، وكل معدن يتفاعل مع مراكز الامتزاز المحددة له وبأشكال امتزاز مختلفة.

تأثير شوارد الكالسيوم:

على اعتبار المياه المصروفة من وحدة إزالة الملوحة مياه قاسية، فهي تحتوي على تراكيز عالية من شوارد الكالسيوم والتي من الممكن أن تؤثر بشكل أساسي على إزالة المعادن الثقيلة من المياه نتيجةً للتنافس بين أيونات المعدن الثقيل وأيونات الكالسيوم على المراكز التبادلية ضمن البنية الزيوليتية هذا من جهة، ومن جهة أخرى نتيجة إعاقه أيون الكالسيوم تشكيل معقدات سطحية بين الأيون المعدني الثقيل والسطح وبالتالي إعاقه إزالة المعدن الثقيل من المياه، هذا ما يبينه الشكل (5) التالي الذي يوضح تأثير شوارد الكالسيوم على إزالة الزنك والرصاص باستخدام الزيوليت الطبيعي من محاليلها أحادية المكون.



الشكل (5) تأثير شوارد الكالسيوم على إزالة الزنك والرصاص باستخدام الزيوليت الطبيعي من محاليل أحادية المكون (التركيز $C_0 = m=0.5gr, V=50ml, pH=6, 100ppm$)

يبين الشكل (5) أن ازدياد تركيز شوارد الكالسيوم في المياه يؤدي إلى تناقص نسبة إزالة الزنك، من القيمة 86.8% إلى 71.22%. كما نلاحظ أن الرصاص لم يتأثر بشكل كبير بشوارد الكالسيوم حيث انخفضت نسبة الإزالة بالنسبة للرصاص من 97.2% إلى 95.22% فقط وكان هذا الانخفاض عند التراكيز العالية للكالسيوم بسبب زيادة قوة

دفع التركيز التي تؤدي إلى زيادة في امتزاز الكالسيوم على حساب شوارد الرصاص، كما أن لطاقة الإماهة دور كبير في الإزالة وخاصة بالنسبة للأيونات متساوية التكافؤ، فكلما ازدادت طاقة الإماهة تتناقص قدرة الأيون على المنافسة، وبما أن طاقة الإماهة لكل من الرصاص والكالسيوم والزنك هي على التوالي: $1495-1677-2025$ KJ/mol [29].

وبالتالي فإن الزيوليت يفضل أخذ شوارد الرصاص أولاً في نظام (رصاص-كالسيوم)، وبالتالي الكالسيوم لا يؤثر على إزالة الرصاص، في حين بالنسبة لعنصر الزنك فإن الزيوليت يفضل أخذ شاردة الكالسيوم أولاً مما يخفض من نسبة الإزالة. بالتالي يمكن القول أن الخام الطبيعي الزيوليتي المدروس يتمتع بكفاءة عالية لإزالة الشوارد المدروسة من المحلول سواءً بوجود أو عدم وجود القساوة وهذا له قيمة اقتصادية كبيرة.

دراسات التوازن:

للقيام بدراسات التوازن فقد تم مزج 0.5g من الزيوليت الطبيعي مع 50ml محلول أحادي المكون من الشوارد المدروسة عند $pH=6$ وتراكيز مختلفة تراوحت بين (50-600mg/l)، وحرصت لمدة 6 ساعات.

إزالة الزنك:

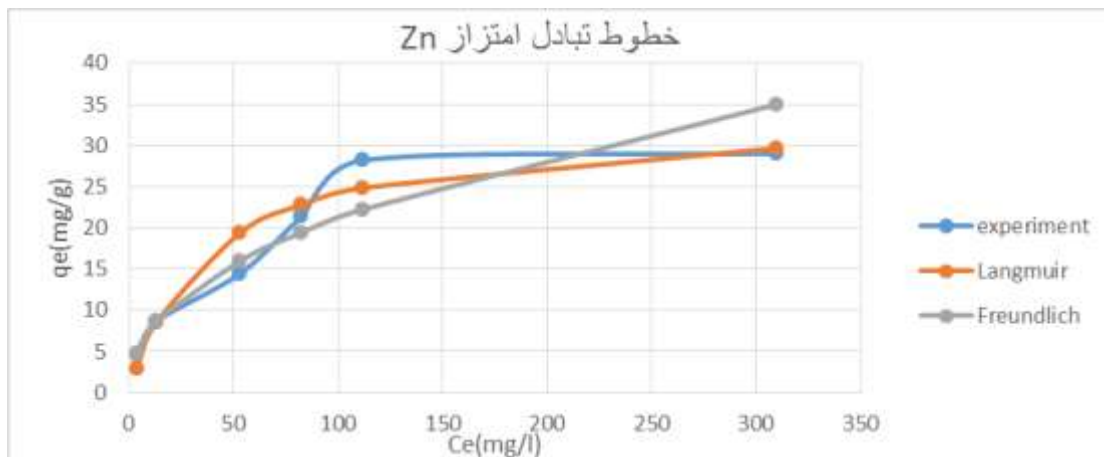
من الواضح من الشكل (6). أنه مع زيادة التركيز الأولي لشوارد المعدن الثقيل فإن كمية المعدن الممتزة في الغرام من الزيوليت الطبيعي (q_e) تزداد. هذا يعود بشكل رئيسي لحقيقة أنه عند تراكيز المعدن العالية يوجد تدرج أعلى لتركيز المادة المذابة، وهذا يوفر قوة الدفع الضرورية لأيونات المعدن لتحل مكان الشوارد القابلة للتبادل على السطح ومن المسام الداخلية الدقيقة للزيوليت الطبيعي [30]. وتستمر هذه الزيادة حتى الوصول للنقطة التي تكون عندها السعة أعظمية لعينات الزيوليت الطبيعي لشوارد المعدن الثقيل المقابلة، أي نقطة الإشباع. تم ملاءمة البيانات التجريبية الناتجة عن تجارب التوازن مع خطوط تبادل امتزاز Langmuir و Freundlich. الجدول (2) يبين قيم بارامترات خطوط التبادل هذه.

الجدول (2) ثوابت خطوط تبادل امتزاز التوازن المحسوبة لامتماز الزنك من المحلول باستخدام الزيوليت الطبيعي.

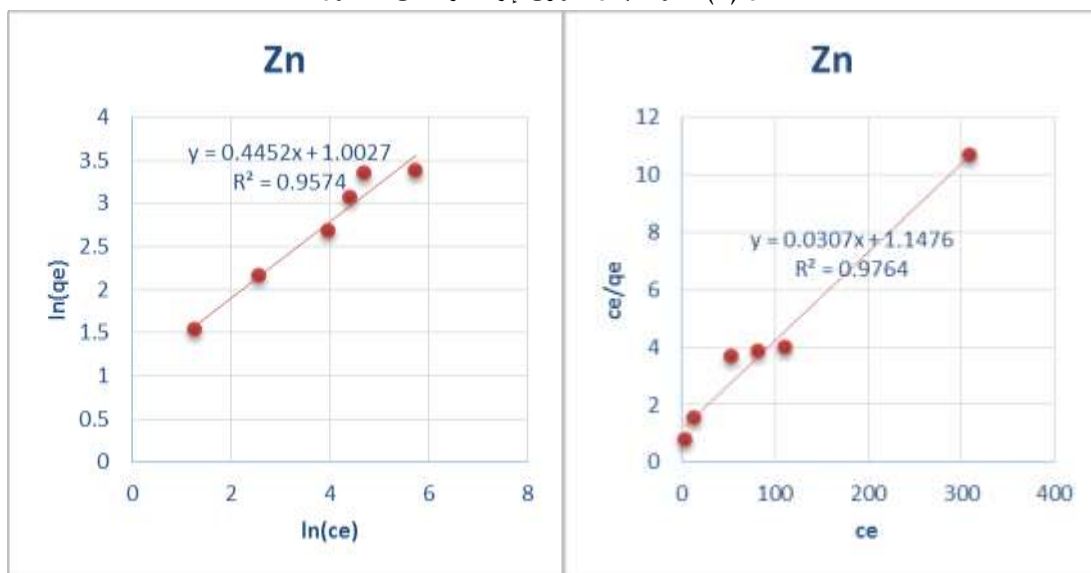
الأولية pH	التجريبية		Langmuir			Freundlich		
	q_e max (mg/g)	C_e (mg/l)	q_0 (mg/g)	b	R^2	k	$1/n$	R^2
6	29.018	309.818	33.33	0.026	0.98	2.72	0.444	0.95

يظهر الجدول (3) أن كلا خطوط تبادل Langmuir و Freundlich لامتماز الزنك من المحلول أعطت ملاءمة جيدة للنتائج التجريبية، حيث أن قيم معاملات الارتباط R^2 تراوحت بين 0.95-0.98، وسعة الامتماز الأعظمية q_0 وفقاً لتصميم Langmuir في حوالي 33.33mg/g، الشكل (7) والشكل (8) يوضحان منحنيات Langmuir و Freundlich للزنك.

ملاءمة نموذجي Langmuir و Freundlich للنتائج التجريبية لامتماز الزنك موضحة بيانياً في الشكل (6).



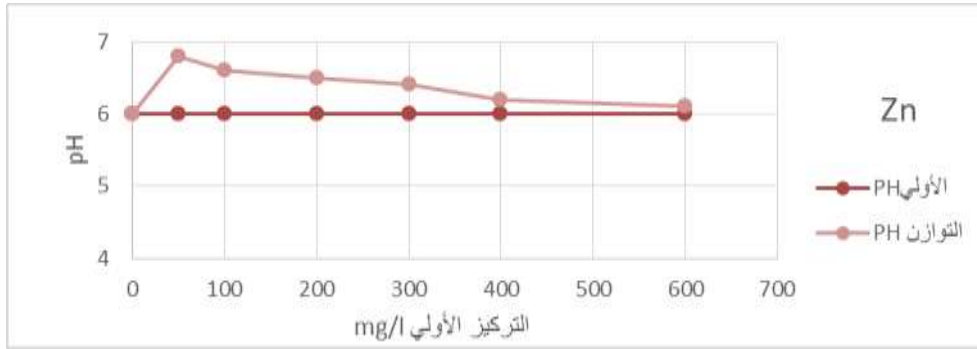
الشكل (6) خطوط تبادل التوازن لإزالة الزنك من المحلول



الشكل (8) منحنى Freundlich للزنك

الشكل (7) منحنى Langmuir للزنك

يبين الشكل (9) التغيرات في قيم pH التوازن بالنسبة لتركيز الزنك الأولي، قيم pH التوازن هي أكبر من قيمة pH الأولية المعدلة والفرق بينهما يتناقص مع تزايد تركيز الزنك الأولي. الازدياد في pH هو نتيجة لامتناس أيونات H^+ من المحلول، لكن عندما يزداد التركيز الأولي للزنك فإن قوة دفع التركيز تبدأ بتفضيل امتزاز أيونات Zn^{2+} أكثر من أيونات H^+ ، مما يعني تناقص لـ pH التوازن مع ازدياد تراكيز الزنك الأولية، أعلى قيمة pH التوازن كانت حوالي 6.8 وهي أقل من قيمة pH الصغرى (8.4) المطلوبة للتسريب الكامل للزنك بشكل هيدروكسيد كما يبين الجدول (2)، وهكذا لم يلاحظ حدوث أي ترسيب خلال التجربة.



الشكل (9) تغير pH التوازن بالنسبة لتراكيز الزنك الأولية. الخطأ في قراءة pH هو ± 0.1 .

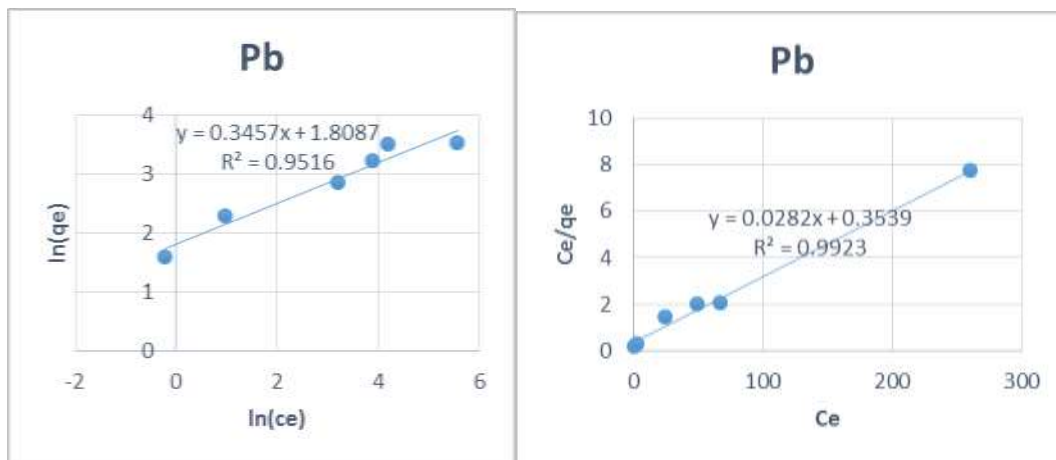
إزالة الرصاص:

يتواجد هذا العنصر في الأوساط المائية كإشارة Pb^{2+} ، يبين الجدول (3) سعات امتزاز التوازن للزيوليت الطبيعي للرصاص عند قيمة pH المحلول الأولي 6. سعة الامتزاز التجريبية العظمى للرصاص المزال $q_{e \max}$ كانت 33.89 mg/g عند التركيز التوازني 261.072 mg/l ، كما يبين الجدول (3). أيضاً بارامترات تبادل الامتزاز $Langmuir$ و $Freundlich$.

الجدول (3) ثوابت خطوط تبادل الامتزاز المحسوبة لامتماز الرصاص من المحلول باستخدام الزيوليت الطبيعي

pH الأولية	التجريبية		Langmuir			Freundlich		
	$q_e \max$ (mg/g)	C_e (mg/l)	q_0 (mg/g)	b	R^2	k	1/n	R^2
6	33.89	261.072	35.71	0.079	0.99	6.098	0.344	0.95

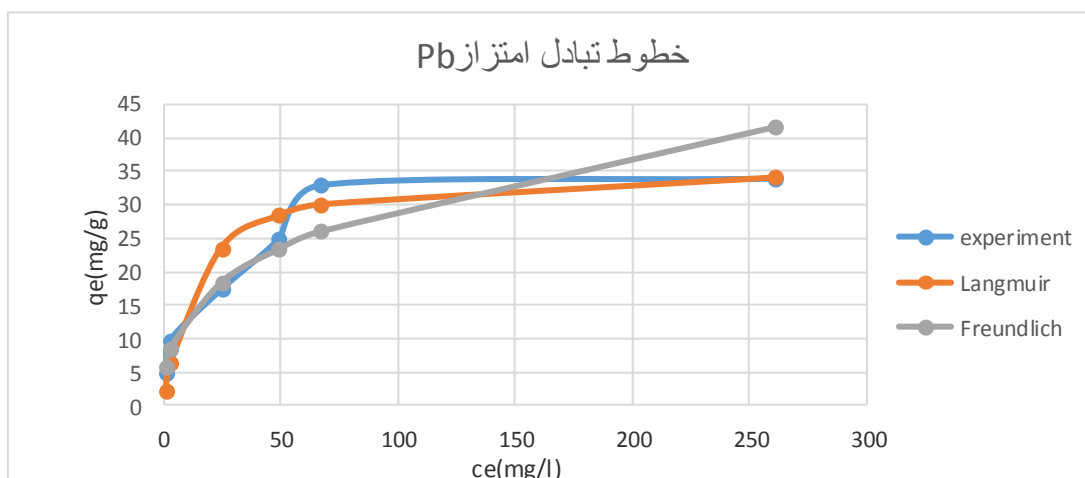
يظهر الجدول (3) أن خطوط تبادل $Langmuir$ و $Freundlich$ أعطت ملاءمة جيدة للنتائج التجريبية كما تبين أن قيمة معامل الارتباط R^2 تراوحت ما بين 0.95 – 0.99، وكانت سعة الامتزاز الأعظمية q_0 هي 35.71 mg Pb/g Zeolite وذلك وفقاً لنموذج $Langmuir$ ، الشكل (10) والشكل (11) يوضحان منحنيات $Langmuir$ و $Freundlich$ للرصاص.



الشكل (11) منحنى Freundlich للرصاص

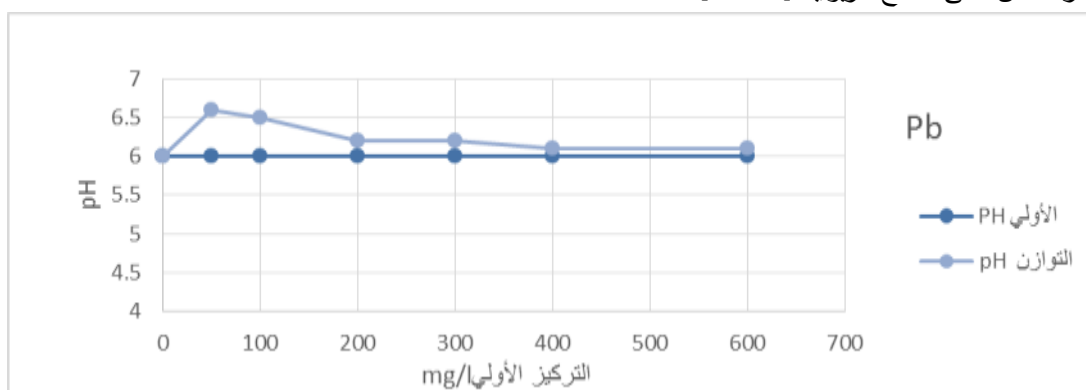
الشكل (10) منحنى Langmuir للرصاص

ويبين الشكل (12) مدى ملاءمة نموذجي Langmuir و Freundlich مع النتائج التجريبية لامتنزاز الرصاص.



الشكل (12) خطوط تبادل التوازن لإزالة الرصاص من المحلول

نلاحظ أن هناك زيادة عامة في pH المحلول النهائية بالمقارنة مع pH الأولية كما يوضح الشكل (13)، وهذا ناتج عن امتزاز أيونات H^+ من المحلول من قبل الزيوليت الطبيعي. التناقص في pH التوازن مع ازدياد التركيز الأولي للرصاص هو أساساً بسبب تفضيل امتزاز أيونات Pb^{2+} على أيونات H^+ وذلك بسبب قوة دفع التوازن التي تفضل امتزاز Pb^{2+} في تراكيز أعلى للرصاص [30]. كما يبين الشكل (13) أن قيم pH التوازن للمحاليل الحاوية على تراكيز الرصاص الأقل من 100mg/l هي أكبر أو قريبة من pH الأصغرية pH=6.3، الجدول (2) المطلوبة لحدوث الترسيب، مما يظهر احتمالية أو حدوث الترسيب في إناء التفاعل، لذلك فإن ساعات الامتنزاز العالية الواضحة التي تحدد خصائص إزالة الرصاص من المحلول باستخدام الزيوليت الطبيعي يمكن أن تكون بسبب كلاً من الامتنزاز وترسيب الرصاص على سطح الزيوليت [23,26].



الشكل (13) تغير pH التوازن بالنسبة لتراكيز الرصاص الأولية. الخطأ في قراءة pH هو ± 0.1 .

في نظام الرصاص - الزيوليت الطبيعي فإن التناقص في تركيز الرصاص في الطور السائل هو في جزء منه بسبب التبادل مع الأيونات من بنية الزيوليت الطبيعي وفي جزء آخر بسبب آليات الامتصاص المحتملة الأخرى (الامتزاز) وبسبب الترسيب.

الاستنتاجات والتوصيات:

- 1 بينت النتائج السابقة أن الامتزاز كان أفضل عند قيم pH عالية وأحجام جزيئات أصغر. الزيادة في pH الأولية من 3 إلى 9 أدت للزيادة في معدل الامتزاز للزيوليت الطبيعي بحوالي 24%، 14% لكل من Zn^{2+} و Pb^{2+} على التوالي لذلك فإن فعالية الزيوليت الطبيعي لامتزاز المعادن تعتمد على pH المحلول الأولية، كما بينت النتائج أن الرصاص يحقق أعلى نسبة امتزاز <90% عند أغلب الحجوم المستخدمة بينما الزنك أقلها من (70-85%).
- 2 تم التحقق من تأثير الشوارد التنافسية حيث لوحظ أن الزيوليت المدروس يمتلك مراكز أو مواقع امتزاز فردية على سطحه لكل من هذه المعادن، وكل معدن يتفاعل مع مراكز الامتزاز المحددة له وبأشكال امتزاز مختلفة.
- 3 كما بينت الدراسة أن الخام الطبيعي الزيوليتي المدروس يتمتع بكفاءة عالية لإزالة الشوارد المدروسة من المحلول سواءً بوجود أو عدم وجود القساوة وهذا له قيمة اقتصادية كبيرة.
- 4 كما أظهرت دراسات التوازن أن الزيوليت الطبيعي كان قادراً على إزالة أيونات الرصاص والزنك من المحاليل أحادية المكون. سعة الإزالة التجريبية الأعظمية $q_e \text{ exp}$ كانت 33.89, 29.018 ميلي غ معدن/ غ من الزيوليت الطبيعي للرصاص والزنك على التوالي.
- 5 تم استخدام خطوط تبادل امتزاز Langmuir و Freundlich لتقييم أداء امتزاز الزيوليت الطبيعي للرصاص و الزنك. كانت هذه التصاميم قادرة على تقديم ملاءمة جيدة مع البيانات التجريبية، مع ملائمة أفضل لنموذج لانغموير
- 6 وجدنا أيضاً أن الترسيب لا يؤثر على معدل إزالة الزنك من المحلول، حيث كانت أعلى قيمة لـ pH التوازن حوالي 6.8 وهي أقل من قيمة pH الصغرى (8.4) المطلوبة للترسيب الكامل للزنك بشكل هيدروكسيد، في حين أنه يؤثر على معدل إزالة الرصاص من المحلول، حيث كانت أعلى قيمة لـ pH التوازن حوالي 6.6 وهي أكبر أو قريبة من قيمة pH الصغرى (6.3) المطلوبة للترسيب الكامل للرصاص بشكل هيدروكسيد.

النوصيات:

- 1 ضرورة اهتمام الدراسات والأبحاث اللاحقة بدراسة السلسلة الانتقائية للزيوليت المدروس تجاه عناصر ثقيلة أخرى موجودة في المياه.
- 2 دراسة إمكانية تنشيط الزيوليت المستنفذ، مع التطبيق على المياه الحقيقية.
- 3 ضرورة إجراء أبحاث لدراسة فعالية الزيوليت المستخدم في إزالة أيونات الرصاص والزنك في الظروف الديناميكية (عمود الامتزاز) وإجراء مقارنة بين النتائج.

المراجع:

- 1-Nicholas,P.C. ; Paul,R. Best Practices in the Petroleum Industry .Handbook of Pollution Prevention and CleanerProdection.ELSEVIER, P 45-47(2009).
- 2- خلوف ، ن. تقييم كفاءة وحدة إزالة الملوحة ومحطة المعالجة في إزالة بعض المعادن الثقيلة في المخلفات السائلة لشركة مصفاة بانياس(أطروحة ماجستير)، جامعة تشرين،(2013).
- 3- Afshin, P.; Toraj, M. Wastewater treatment of desalting units. Desalination, Volume222,Issues 1-3,P 249–254, (2008).

- 4- Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska-Zieba, J., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V.M., Ryczkowski, J., Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 87, 243 – 254. (2006).
- 5- Trgo, M. and Peric, J., The effect of concentration and pH on selectivity of ion exchange in system natural zeolite – Na⁺/Zn²⁺ aqueous solutions. Faculty of Chemical Technology, University of Split, Teslina 10/V 21000 Split, Croatia.(2005).
- 6- Bogdan Bogdanov, Dimitar Georgiev, Krasimira Angelova, Krasimira Yaneva : Natural zeolites: clinoptilolite BULGARIA Review . International Science conference. 4th - 5th June 2009, Stara Zagora
- 7- Sprynskyy, M., Boguslaw B., Terzyk, A.P., Namiesnik, J., Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 21-28. (2006).
- 8-V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou, H.P. Grigoropoulou, Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ on natural clinoptilolite, *Water Research*. 36 2784-2792.(2002).
- 9- Mier, M.V., Callejas, R.L., Gehr, R., Cisneros, B.E.J., Alvarez P.J.J., Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi – component ionic exchange. *Water Research*, 35, 373 – 378. (2001).
- 10-Adamson, Arthur W. “A Textbook of Physical Chemistry,” 2nd Ed. Academic Press, New York. (1979).
- 11-Duff, David G., Ross, Sheina M.C. and Vaughan, D. Huw “Adsorption form Solution: An Experiment to Illustrate the Langmuir Isotherm” *J. Chem. Ed.* 65 815 (1988).
- 12- Levine, Ira N. “Physical Chemistry,” 6th Ed. McGraw-Hill, Boston.(2009).
- 13-Gunay, A., Arslankaya, E., Tosun, I., Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 362 – 371. (2007).
- 14- Motsi, T, Rowson, N.A., Simmons, M.J., Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Minerals Processing*, 92, 42 – 48. (2010).
- 15- Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., The removal of heavy metal cations by natural zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 309-314.(2004).
- 16-Yong,R.T.,Adsorbents:fundamentals and application, New Jersey:Wiley-Interscience,79-130. (2003).
- 17- unauthored, “Professor Herbert Freundlich, 1880- “ *J. Chem. Ed.* 11 257 (1934).
- 18-T.F,Yen, *Environmental Chemistry: Chemical Principles for Environmental Processes*,Prentice Hall PTR Environmental Management &Engineering Series,V(4B),1441-1482,(1999).
- 19-Papageorgiou, K.S., Katsaros, K.F., Kouvelos, P.E., Nolan, W.J., LeDeit, H., Kanellopoulos, K.N., Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1765 – 1772.(2006).
- 20- Romie, A.; Raheb, I., A qualitative study to the samples of Syrian zeolite, *Tishreen Univ. J.*, Basic science series,(2003).
- 21- Inglezakis, V.J., Diamandis, N.A.D., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P., Effect of pore clogging on kinetics of lead uptake by clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 215, 54 – 57. (1999).
- 22- Englert, A.H. and Rubio, J., Characterisation and environmental application of a Chilean natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 75, 21 – 29. (2005).

23-Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., Querol, X., Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research*, 37, 4855-4862.(2003).

24-Wingenfelder, U., Hansen, C., Furrer, G., Schulin R., Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites. *Environmental Science and Technology*, 35, 4606-4613.(2005).

25- Cabrera, C., Gabaldon, C., Marzal, P., Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 477-481, (2005).

26- Moreno, N., Querol, X., Ayora, C., Utilization of zeolites synthesised from coal fly ash for the purification of acid mine waters. *Environmental Science and Technology*, 35, 3526-3534. (2001).

27- Kocaoba, S., Orhan, Y., Akyuz, T., Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination*, 214, 1 – 10. (2007).

28- Brown, M., Barley, B., Wood, H., *Mine water treatment: Technology, application and policy*. London: IWA Publishing, p. 448. (2002).

29- Semmens, M. and Martin, W., The influence of pretreatment on capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions. *Water Research*, 22, 537 – 542,(1988).

30- Abadzic, S. D., and Ryan, J.N., Particle release and permeability reduction in a natural zeolite (clinoptilolite) and sand porous medium. *Environmental Science and Technology*, 35, 4501-4508. (2001).