دراسة ادمصاص و حركية الأمونيوم على خام الزيوليت السوري

سليمان يونس* [1] وليلى حبيب [2] وغياث علوش [2]

(1). مركز بحوث اللاذقية، الهيئة العامة للبحوث العلمية الزراعية ، سورية.

(2). قسم علوم التربة والمياه، كلية الزراعة، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

(*للمراسلة : م. سليمان يونس، البريد الإلكتروني: sulimanyounes89@gmail.com).

تاريخ الاستلام:2021/09/30 تاريخ القبول:2022/03/12

الملخص

هدف البحث إلى دراسة ادمصاص وحركية شوارد الأمونيوم على خام الزيوليت السوري، وذلك كدراسة تمهيدية بهدف استخدام الزيوليت في تقليل الفقد الآزوتي خلال عملية تخمير مخلفات المداجن لانتاج الكومبوست. دُرس ادمصاص الأمونيوم على الزيوليت السوري بإنشاء منحنيات ادمصاص متساوية الدرجة باستخدام محاليل متدرجة التركيز من كلوريد الأمونيوم. طُبق موديلي لانغمير وفريندليش كنماذج تصف العلاقة بين طرفي الادمصاص، وتنبأ كلا النموذجين بالعملية الادمصاصية بقيم جودة علاقة $R^2 \geq 0.968$. دُرست الحركية من خلال تطبيق موديلي الخطي من الدرجة الأولى (Pseudo 1st order) وموديل الانتشارية البينية (Intra-particle diffusion) للتنبؤ بالحركية. وأشارت ثوابت الموديلين لإمكانية تنبؤهما بحركية الأمونيوم، ودلت ثوابت الموديلات على تشارك أكثر من آلية للادمصاص. حُرِّرَ الأمونيوم المدمص على الزيوليت بمحلولي كلوريد الكالسيوم والبوتاسيوم بتركيز 0.002 مول/ليتر بوجود التربة وغيابها عبر الاستخلاص المتعاقب. تحرر 65% من الآزوت الأمونياكي المدمص عند استخدام كلوريد الكالسيوم، في حين حُرر 94% من الأمونيوم المدمص خلال 168 ساعة باستخدام محلول كلوريد البوتاسيوم.

الكلمات المفتاحية: خام الزيوليت السوري، الأمونيوم، ادمصاص، حركية.

المقدمة:

يتكون الزيوليت الطبيعي من بنى ثلاثية الأبعاد مفتوحة مكونة من رباعيات وجوه يتمركز داخلها الألمنيوم والسليكون بترتيب منتظم (Baerlocher *et al*., 2007). يولّد استبدال ذرة سيليكون (Si^{+4}) بذرة ألمنيوم (Al^{3+}) في بنية الزيوليت شحنة سالبة واحدة على السطح تزداد الشحنة السالبة للزيوليت كلما ارتفع معدل الاستبدال (Widiastuti *et al*., 2011). تعد زيوليتات الكلينوبتيلوليت (Clinoptilolit)، الفلبسيت (Phillipsite)، الشابازيت (Chabazite)، والأنالسيم (Analcime) أكثر الأنواع الزيوليتية أهميةً وانتشاراً حول العالم.

يتصف الزيوليت بخواص كيميائية وفيزيائية جذبت اهتمام الباحثين لتسخيرها في مجال الزارعة والبيئة، فالزيوليت الطبيعي ذو سعة تبادلية كاتيونية عالية تقدر 2 – 4 ميلي مكافئ لكل غرام (Mumpton, 1999)، تتوقف الخصائص التبادلية الكاتيونية للزيوليت الطبيعي على مجموعة من العوامل كتركيب الزيوليت وحجم الأيون وشكله، كثافة شحنة الشبكة وشحنة الأيون وتركيزه في المحلول (Kallo, 2001)، ويؤدي الاختلاف في الظروف البيئية المرافقة لتشكل الزيوليت إلى اختلاف مواصفات الزيوليت كالتركيب الكيميائي والسعة التبادلية الكاتيونية (Wang and Peng, 2010).

توصف الزيوليتات بأنها مناخل جزيئية نتيجة مقدرة الجزيئات الصغيرة على دخول قنوات الفلز في حين لا تدخل الجزيئات ذات الأبعاد الأكبر (Mumpton, 1999). يمتلك الزيوليت سعة ادمصاصية لبعض الكاتيونات مثل الأمونيوم ووُثقت ألفة وانتقائية بعض الأنواع الزيوليتية للأمونيوم بعدد من السلاسل الانتقائية الكاتيونية. وضع Ames (1960) السلسلة الانتقائية الكاتيونية التالية: $Li < Mg < Al < Fe < Na < Ca < Sr < Ba < NH4 < K < Rb < Cs$، ووثق Sarioglu (2005) سلسلة انتقائية لزيوليت الـ Clinoptilolite $K > NH4 > Na > Ca > Fe > Al > Mg$. اعتمدت بعض الدراسات على ألفة الزيوليت وانتقائيته للأمونيوم فسخرته لعدد من الاستخدامات الكيميائية الزراعية والبيئية كإزالة الأمونيوم من المياه (Arslan and Veli, 2011; Widiastuti *et al*., 2011)، وتنقية الهواء من الأمونيا (Li *et al*., 2010)، وكسطوح ادمصاصية للأمونيوم وكأسمدة محررة للأمونيوم بطريقة متحكم بها (Slow release fertilizer)

(حبيب و يونس، 2018؛ Kithome *et al*., 1998; Jakkula *et al*., 2011; Li *et al*., 2013)

تعتبر المخلفات العضوية مصدراً هاماً للآزوت العضوي الذي يتمعدن بفعل أحياء التربة لإعطاء الشكل القابل للامتصاص. يتعرض الآزوت في هذه المخلفات للفقد على شكل أمونيا متطايرة خلال عملية التخمير لإنتاج الكومبوست تحت تأثير درجة الـ pH والحرارة العاليتين وتتسبب بخسارة 77.4% -46.8 من الكمية الكلية للآزوت المفقود (Wong *et al*., 2017). ركزت الدراسات على تخفيض فقد الآزوت خلال التخمير بأساليب متعددة منها استخدام سطوح ادمصاص لحفظ الأمونيوم، 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 الأمونيا المتحررة من مواد التخمير (Bernal *et al*., 1993)، 75−88% من كمية الأمونيا المتحررة من مواد التخمير (Witter and Kirchmann,1989). وخفض الزيوليت من فقد الآزوت على شكل أمونيا أثناء تخمير مخلفات الدواجن حوالي 44% من كمية الآزوت المفقودة (Kithome *et al*., 1999).

تمتلك الجمهورية العربية السورية احتياطي هام من التكشفات الزيوليتية الخام يقدر بـ 585 مليون طن من الزيوليت في ثلاث مناطق رئيسية هي منطقة جبل السيس، منطقة تلال المكيحلات، ومنطقة أم أذن جنوب شرق سورية (المؤسسة العامة للجيولوجيا والثروة المعدنية، 2000)، الذي يمكن استخدامه لأهداف عديدة زراعية وبيئية (حاتم، 2018؛ يونس، 2018؛ سلامة، 2018). بينت دراسة لـ Hatem وزملائه (2017) أن الزيوليت السوري الخام يحتوي على الكوارتز والكالسيت والأوليفين، والفيليبسيت والأنالسيم كمكونين زيوليتيين.

إن إلفة الزيوليت للأمونيوم يمكن أن تقلل من التلوث البيئي والفقد الحاصل خلال تخمير مخلفات الحيوانات، كما أن مقدرته على تحرير الأمونيوم يمكن أن تساعد في تطبيقه كسماد أمونياكي متحكم به وبطيء التحرير. لكي تكون سطوح الادمصاص أو المبادلات الأيونية كالزيوليت ذات فعالية في رفع كفاءة استخدام التسميد الآزوتي يجب أن تكون قادرة على استيعاب كمية كبيرة من الأمونيوم وتحرير هذا الآزوت ببطء خلال فترة نمو النبات عندما إضافته للتربة (Kithome *et al*., 1998). يتسبب التحرير السريع للأمونيوم المدمص بفقدان الآزوت من التربة، وبالمقابل إن كانت عملية التحرير بطيئة جداً فذلك يحد من كفاءة استفادة المحصول من الآزوت. من هنا جاءت أهمية فهم حركية الادمصاص والتحرير بهدف تطبيق الزيوليت كسطوح ادمصاص NH_4^+، ولاحقا كسماد متحكم به وبطيء التحرير للأمونيوم.

أهمية البحث وأهدافه:

تعد المخلفات العضوية غنية بالآزوت، ويفقد جزء مهم منها أثناء التخمير على شكل أمونيا مما يقلل من جودة الكمبوست الناتج، تم التفكير باستخدام الزيوليتات كسطوح ادمصاصية للأمونيوم والتي قد تساعد في تقليل الفاقد من الآزوت عن طريق حفظ الأمونيوم على المواقع الفعّالة وبالتالي منع تحوله للشكل الآزوتي الغازي أو تحوله لأشكال أخرى قابلة للفقد، لذلك جاء البحث بهدف دراسة ادمصاص الأمونيوم على خام الزيوليت للوقوف على مقدرة الزيوليت السوري على لعب دور سطوح ادمصاصية وتحديد بعض خواص الادمصاص والحركية والعوامل المؤثرة على الادمصاص، يندرج هذا البحث كأحد محاور بحث دكتوراه حول أثر إضافة خام الزيوليت في تحسين جودة الكمبوست المصنَع من مخلفات الدواجن.

مواد وطرائق البحث:

خام الزيوليت السوري:

نُفذت التجارب والتحاليل في مخبري كيمياء وخصوبة التربة في كلية الزراعة في جامعة تشرين. يعود مصدر الخام الزيوليتي إلى منطقة السيس تل مكيحلات التي تبعد 170 كم جنوب شرق دمشق. طُحنت عينة الزيوليت ونُخلت بمنخل قطر فتحاته 2 مم لتغسل بالماء المقطر تُجفّف بالفرن على حرارة 50 درجة مئوية. قيست 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) . يبين الجدول (1) بعد خصائص خام الزيوليت.

الجدول(1): بعض خصائص خام الزيوليت الطبيعي السوري

pH_{H_2O}(Zeolite:H_2O,1:2.5)	8.6
CEC ميليمكافئ/ 100غ	115
%CaCO3	14.7

دراسة الادمصاص:

1-منحنيات الادمصاص الأمونيوم:

تم إنشاء منحنيات الادمصاص متساوية الدرجة (Adsorption Isotherms)، والتي تربط العلاقة بين الكمية المدمصة Q والتركيز التوازني في المحلول Ce.

حُضر 8 تراكيز ابتدائية متزايدة من الأمونيوم على شكل كلوريد (0.001- 0.02- 0.06-0.1-0.14-0.18-0.2) مول/ليتر NH_4-N، مع الحفاظ على قوة أيونية للمحاليل قدرها 0.2 مول/ل بواسطة محلول ملحي من NaCl (Kithome *et al.*, 1998)، وذلك بوضع 1 غرام من خام الزيوليت بقطر أقل من 2 مم في عبوة بلاستيكية سعة 50 مل وإضافة 10 مل من التراكيز المولية السابقة، والرج لمدة 5 ساعات على سرعة 240 د/د. فُصل الجزء الطافي وهو يعبر عن محلول التوازن equilibrium بالطرد المركزي لمدة عشر دقائق على سرعة 2400 د/د والترشيح، قُدر الأمونيوم في محلول التوازن بواسطة جهاز تقطير الآزوت كلداهل. تم أيضاً قياس تركيز الآزوت في المحاليل الابتدائية لكلوريد الأمونيوم المضافة للتحقق من دقة تراكيزها المحضرة مخبرياً. حُسب بعدها الأمونيوم المدمص عن طريق طرح تركيز كل من الأمونيوم المتبقي في محلول التوازن من تركيز الأمونيوم الكلي المضاف بالعلاقة التالية.

$$Q = (C_0 - C_e)/w$$

حيث Q: كمية الأيون المدمصة على واحدة الوزن من الزيوليت وتقدر بالملغ/غ زيوليت.

C_0: التركيز الابتدائي للأيون في المحلول ويقدر بالملغ/ليتر.

C_e: تركيز محلول التوازن ويقدر بالملغ/ليتر.

W: وزن عينة الزيوليت بالغرام.

2- موديلات الادمصاص:

نموذج لانغمير Langmuir model:

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

تعبر Q_{max} عن كمية الأمونيوم المدمصة التي تغطي سطح الادمصاص بطبقة واحدة وتقدر بالملغ/غ.

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

C_e: تركيز الأيون في محلول التوازن مغ/ليتر.

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

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

نموذج فريندليش Freundlich model: يعطى بالعلاقة بين الكمية المدمصة Q وتركيز محلول التوازن C_e التالية:

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

يتم تحويلها للعلاقة الخطية التالية:

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

حيث Kf: ثابت فيرندليش التجريبي و 1/n :ميل الخط المستقيم.

3- دراسة حركية ادمصاص الأمونيوم على خام الزيويت:

وُضع 1 غ زيوليت بقطر أقل من 2 مم في عبوة بلاستيكية سعة 50 مل وإضافة 10 مل انطلاقاً من التركيز الابتدائي 0.1 مول/ل على شكل كلوريد الأمونيوم، تم رج العبوات على فترات زمنية تراوحت بين 10 إلى 300 دقيقة. أُخذت عند كل زمن العينات الخاصة بهذا الزمن وقُدّر الأمونيوم في محلول التوازن (الجزء الطافي) كما ذكر آنفاً. وحُسب بعدها كمية الأمونيوم المدمص.

تم تطبيق موديلات الحركية 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 مغ/غ على ركيزة الادمصاص مع الزمن (دقيقة) حتى الوصول إلى التوازن q_e وهي الكمية المدمصة عند التوازن مقدرة بـ مغ/غ زيوليت، 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 الادمصاص مقدراً بـ 1/min

qe: الكمية المدمصة عند التوازن مقدرة بـ مغ/غ

qt: الكمية المدمصة عند الزمن t مقدرة بـ مغ/غ

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

2- موديل الانتشارية البينية Intra particle diffusion:

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

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

وتعبر هذه المعادلة عن العلاقة بين qt و $t^{1/2}$، حيث D ثابت الانتشارية يقدر بـ $mg/g.min^{-1/2}$ ويحسب من ميل الخط الناتج t: الزمن بالدقيقة، qt: الكمية المدمصة في الزمن t.

C: ثابت يعبر عن مدى مساهمة الانتشار الغشائي في آلية الادمصاص وتقدر بـ مغ/غ.

4- تأثير درجة الـ pH في عملية ادمصاص الأمونيوم على الزيوليت:

دُرس تأثير الـ pH على ادمصاص الأمونيوم على الزيوليت باستخدام محلول كلوريد الأمونيوم 0.1 مول/ليتر بنسبة 10:1 (زيوليت: محلول)، تمت عملية ضبط درجة الـ pH الأولية لمحلول التجربة عند درجات pH 4-6-8-10، وذلك بإضافة حمض الكلور أو ماءات الصوديوم بتركيز 1 مول/ل للوصول لدرجة الـ pH المطلوبة ونُفذت تجربة الادمصاص بالرج لخمس ساعات ثم الطرد المركزي لاستخلاص الجزء الطافي وتقدير الأمونيوم في المحلول وحساب الكمية المدمصة من الأمونيوم.

5-تحرير الأمونيوم المدمص على الزيوليت:

أُجريت دراسة تحرير الأمونيوم عقب القيام بعملية الادمصاص على الزيوليت باستخدام محلول كلوريد الأمونيوم بتركيز 0.1 مول/ل بالطريقة الموصوفة في تجارب الادمصاص على 1غ زيوليت. تم التحرير باستخدام 50 مل من أحد محلولين هما KCl و $CaCl_2$ بتركيز 0.002 مول/ل وذلك بالاستخلاص المتعاقب على نفس العينة لمحاكاة عملية الاستنزاف التي تحصل بالتربة وتؤدي للإخلال بالتوازن الكيميائي للكاتيونات بين الطور الصلب ومحلول التربة، يتم عند كل زمن الطرد المركزي لفصل الجزء الطافي ثم الترشيح ويقدّر الآزوت في المستخلص بطريقة تقطير الآزوت كلداهل. يتم بعدها إضافة محلول استخلاص مرة أخرى لتكرر العملية على أزمنة متزايدة وتجمع الكمية المتحررة تراكمياً لمدة 168 ساعة. بهدف الاقتراب من الظروف الطبيعية تمت عملية تحرير الأمونيوم من الزيوليت بغياب ووجود التربة بوزن 2.5 غرام وإضافتها للعبوة التي تحوي الزيوليت الحامل للأمونيوم. استخدمت التربة الموصوفة بالجدول (2) والمأخوذة من بلدة الهنادي في محافظة اللاذقية على عمق 30 سم. تم تحليل التربة وفق طرق تحليل التربة لراين وآخرون (2003).

الجدول (2): بعض خصائص التربة المستخدمة

القوام	الرمل %	السلت %	الطين %
رملية لومية	68.5	14.7	**16.8**
pH_{H2O} (1:2.5)	% $CaCO_3$	CEC meq/100g	**NH_4-N mg/kg**
7.4	3.7	14.1	**10**

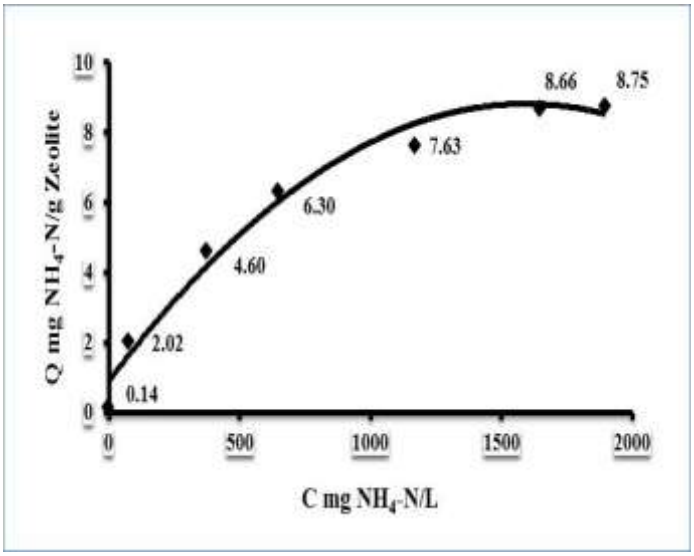
النتائج والمناقشة

1- منحنيات ادمصاص الأمونيوم على خام الزيوليت:

ازدادت كمية الأمونيوم المدمصة بزيادة التركيز التوازني للمحلول (شكل 1)، أخذ المنحني شكل النموذج لانغمير(L)، ويسمى منحني لانغمير أو منحني الطبقة الادمصاصية الوحيدة، تدل الألفة فيه بحسب زاوية الميل الأولية على وجود ألفة بين المواد المدمصة ومواقع الادمصاص الشاغرة على سطوح خام الزيوليت فيلاحظ زيادة سريعة في الادمصاص عند التراكيز المتدنية يتبعه زيادة متواضعة للوصول لمرحلة ثبات الكمية المدمصة (العتبة Plateau) والتي تمثل الادمصاص الأعظمي.

ينتج عن الزيادة في التركيز الأولي للأمونيوم زيادة القوى الدافعة (driving force) وبزيادة هذه القوى تنتقل شوارد الأمونيوم من السطح الخارجي للزيوليت باتجاه السطوح الداخلية الموجودة في الفجوات والتي تملك كاتيونات قابلة للتبادل مع الأمونيوم، 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 الادمصاص الشاغرة سواء على السطح الخارجية والداخليه ضمن القنوات والكهوف التي يصلها تحت تأثير القوى الدافعة.

طُبّق نموذجا لانغمير وفريندليش الخطيين واستخرجت ثوابتهما لاختبار صلاحية هذين النموذجين للتنبؤ بالادمصاص، وتعيين ثوابت النموذجين 1/n، Kf، q_{max} و KL المبينة في (الجدول 3) التي تفيد في توصيف عملية الادمصاص. بالعودة لقيم R^2 التي تعبر عن جودة العلاقة الخطية للنموذج نجد بأن كلا النموذجين يتنبأ عن العملية الادمصاصية، حيث بلغت قيم R^2 0.968، 0.993 لكل من نموذجي لانغمير وفريندليش على التوالي. نستنتج قوة تنبؤ هذه الموديلات في ادمصاص الأمونيوم على سطوح الخام الزيوليتي والذي يعد حالة نموذجية مهما كانت طبيعة سطوح الزيوليت، يؤيّد ذلك من خلال قيمة الثابت 1/n التي تساوي 0.55 ، حيث توصف الدراسات بأن الادمصاص يكون طبيعي نموذجي إذا وقعت قيمة 1/n ضمن المجال التالي (1> 1/n >0) (Dada *et al*., 2012).



الشكل (1): منحني الادمصاص متساوي الدرجة للأمونيوم على الزيوليت.

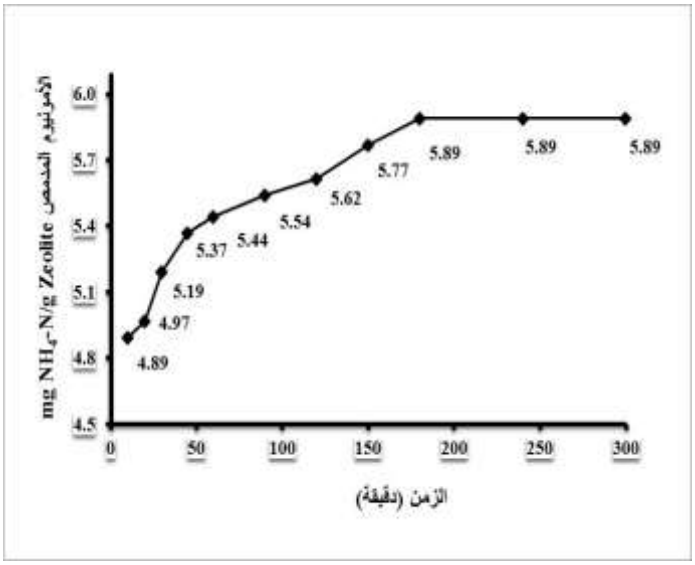
الجدول(3): بيانات موديلي لانغمير وفريندليش لادمصاص الأمونيوم على خام الزيوليت.

Langmuir			Freundlich		
R^2	Q_{max} (mg.g^{-1})	K_L L/mg	R^2	K_f	1/n
0.9688	9.65	0.0040	0.9931	0.444	**0.555**

حُسبت سعة الادمصاص الأعظمي Q_{max}، بلغت الكمية المدمصة العظمى من الأمونيوم على شكل طبقة واحدة Q_{max} =9.65 مغ/غ زيوليت (جدول 3)، في حين بلغت قيمتها لنفس الخام الزيوليتي في دراسة لـ حبيب ويونس (2018) 8.45 مغ/غ زيوليت، تعزى هذه الزيادة لاستخدام هذه الدراسة تراكيز أولية أعلى ساعدت بالوصول لمرحلة إشباع للزيوليت بالأمونيوم (شكل 2).

2- حركية الادمصاص:

تُدرس حركية الادمصاص لتعيين الكمية المدمصة من الأمونيوم والتي تنتقل من المحلول إلى ركيزة الادمصاص، وتمثل بمخططات تعبر عن العلاقة بين كمية الأيون المدمصة مع الزمن.



الشكل (2): حركية ادمصاص الأمونيوم على الزيوليت

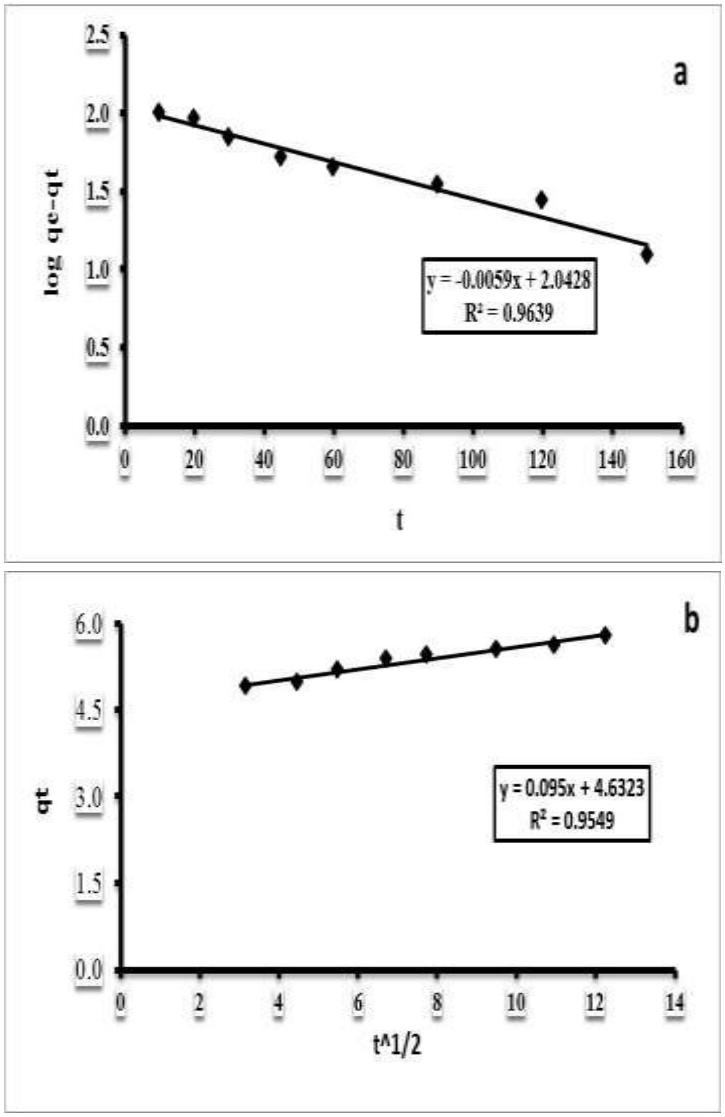
يُظهر (الشكل 2) أن ادمصاص الأمونيوم كان سريعاً في الأزمنة الأولى للتلامس بحدود 30 دقيقة ادمص 5.1 مغ NH_4-N ثم قلت الكمية المدمصة بتقدم زمن التلامس لنصل إلى مرحلة التوازن وثبات الكمية المدمصة عند 5.89 مغ NH_4-N خلال 180 دقيقة وذلك باستخدام محلول 0.1 مول/ل. يمكن أن نعزو سرعة الادمصاص بالبداية لكون المواقع الادمصاصية شاغرة ووافرة، ومع تقدم الزمن تقل هذه المواقع الشاغرة في واحدة الوزن من الزيوليت لتصل لمرحلة الانشغال الكامل عند الوصول للتوازن.

يتكون الزيوليت من سليكات الألمنيوم على شكل رباعيات وجوه، تتطور شحنة عامة سالبة عند استبدال السليكون بالألمنيوم. تُعادل الكاتيونات هذه الشحنة عبر روابط التجاذب الكهربائي الساكنة والضعيفة نسبياً (Rozic *et al.*, 2000) في حالة وجود الأمونيوم سيقوم كغيره من الكاتيونات بتعديل الشحنة والادمصاص أو بالتبادل مع الكاتيونات المدمصة على الزيوليت مثل الصوديوم، حيث من السهولة بمكان عملية حدوث هذا التبادل بين تلك الكاتيونات المدمصة وغيرها التي توجد في المحلول مثل الأمونيوم (Farkas *et al.*, 2005)، لا سيما بوجود ألفة عالية للأمونيوم من قبل الزيوليت والتي توثقها العديد من السلاسل الانتقائية (Sarioglu, 2005 ; Mumpton, 1999).

تم تطبيق موديلات الحركية بهدف دراسة تأثير زمن التلامس على ادمصاص المادة المدمصة على سطوح الزيوليت والتنبؤ بميكانيكية الادمصاص. يتم انتقال الأيون في المحلول إلى مواقع الادمصاص وفق آليتين هما الانتشار على السطح: تكون مواقع الادمصاص الفعال على تلامس مباشر مع المحلول وهو ذو طبيعة فيزيائية ويسمى الانتشار الغشائي، والانتشارية البينية: تميز السطوح ذات المسامية العالية (كالزيوليت) بما يحويه من قنوات وكهوف تسمح للمحلول بالانتشار داخلها بما يحمل من جزيئات

ذائبة مؤمنا وصولها لمواقع الادمصاص الفعّالة (Hameed *et al*., 2008)، لتتم عملية الادمصاص الكيميائي أو الفيزيائي عقب وصول المادة المدمصة لسطوح الادمصاص.

دُرس كل من الموديل الخطي من الدرجة الأولى Pseudo 1st order وموديل الانتشارية البينية(Intra particle diffusion). تقيّم صلاحية استخدام كل من الموديلين بجودة العلاقة الخطية R^2 وذلك للتنبؤ بميكانيكية انتقال المادة المدمصة من وسط الادمصاص إلى سطح خام الزيوليت. تم التمثيل البياني لموديلي الحركية المستخدمين الشكل (3) واستخرجت ثوابتهما(الجدول 4). أعطى الموديل الخطي الكاذب من الدرجة الأولى جودة علاقة عالية R^2= 0.96 بين Log (qe-qt) مع t ، ولدى مقارنة قيمة qe المحسوبة من الموديل مع قيمتها المقاسة مخبرياً نجد أن القيمتين متقاربتين. إن انتقال أيونات الأمونيوم من المحلول الخارجي إلى سطح الزيوليت تتم بالانتشار السطحي وحدوث الادمصاص الفيزيائي القائم على التجاذب الكهربائي الساكن.



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

تشير نتائج تطبيق موديل الانتشارية البينية أن الموديل أعطى جودة علاقة جيدة R^2= 0.95 يعد ذلك مؤشراً لوجود آلية مرافقة للانتشار على السطح وهي الانتشار عبر المسامات إلى داخل حبيبة الزيوليت. لكن هذا الانتشار يتم ببطء بسبب انخفاض قيمة الثابت D= 0.094 $mg/g.t^{-1/2}$. يتشارك الانتشار البيني مع الانتشار على السطح والدليل على هذا التشارك قيمة C (القاطع) =

3.41 (جدول 4) فكلما زادت قيمة القاطع دل ذلك على مشاركة الانتشار السطحي مع الانتشار البيني في انتقال الأيون من المحلول إلى سطوح الادمصاص(Dogan *et al*., 2004; Hameed *et al*., 2008) ويعد ذلك أيضاً مؤشرا لعدم تجانس سطوح جزيئات الزيوليت الخام، بينما قرب القاطع من المركز وانخفاض قيمة C يشير إلى سيادة آلية الانتشار البيني لانتقال الأيون ويدل على مسامية الزيوليت الخام. إن أبعاد القنوات الثمانية على المستوى البللوري [011] في الأنواع الزيوليتية السائدة في الخام السوري: 4.2 Aº × 1.6 Aº، 3.3 Aº × 3.2 Aº بالنسبة للأنالسيم والفليبسيت على الترتيب (Baerlocher *et al*., 2007)، بالتالي فإن جزيئة الأمونيوم قادرة على الولوج داخل هذه القنوات لتصبح على تماس مع السطوح الداخلية للزيوليت حيث يبلغ قطر جزيء الأمونيوم 0.286 nm= 2.86 Aº (Li *et al*., 2010).

الجدول (4): بيانات موديلات الحركية لادمصاص الأمونيوم

زمن تلامس (0-150) دقيقة			
Pseudo 1st order	**R^2**	**مقاسة qe mg/g**	**محسوبة qe mg/g**
	0.963	5.9	**7**
Intra-particle diffusion	**R^2**	**C**	**D mg/g .$t^{-1/2}$**
	0.954	3.41	**0.094**

3- تأثير درجة الـ PH:

تلعب درجة حموضة الوسط دوراً رئيساً في تحولات الأمونيوم وأشكاله السائدة في وسط تواجده، مما قد يؤثر بطريقة مباشرة على ادمصاص الأمونيوم على الزيوليت من حيث الكم ولربما من حيث الشكل الشاردي كالأمونيوم أو بشكل جزيء غازي غير مشحون كالأمونيا.

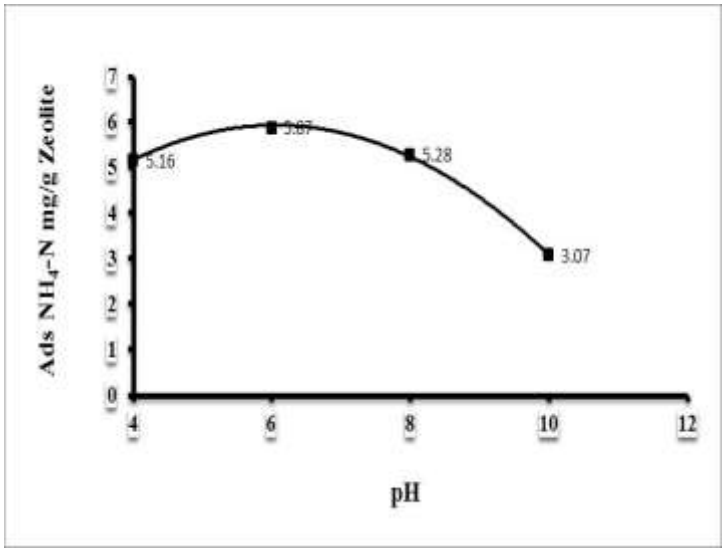
توضح المعادلات وجود علاقة توازن بين شكلي الآزوت NH_4^+ و NH_3 في المحلول وهي كما هو واضح خاضعة لدرجة الـ pH فعند وجود درجة pH منخفضة سيميل التوازن في المعادلة لإنتاج NH_4^+ والعكس يحدث عند درجات pH مرتفعة حيث يميل الأمونيوم لفقد بروتون وإنتاج NH_3 (Wong *et al*., 2017)

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_3.H_2O \qquad (1)$$
$$NH_3.H_2O + H^+ \leftrightarrow NH_4^+ + H_2O \qquad (1)$$

لقد أشار لذلك Leyva-Ramos وزملاؤه (2004)، حيث بين أن عند درجات pH أقل من 7 يسيطر الأمونيوم وعند درجات 10 وما فوق فإن الشكل المسيطر هو الأمونيا.

يبين (الشكل 4) تأثر الأمونيوم المدمص بدرجات الحموضة بين 4-10 وتركيز أولي للأمونيوم 0.1 مول/ل، حيث نلاحظ انخفاض كمية الأمونيوم المدمصة عند درجة pH 4 لترتفع عند ارتفاع درجة الحموضة حتى درجة 6 وتبلغ قيمة الادمصاص 5.87 مغ/غ ، وعند ارتفاع درجة الـ pH عن 7 انخفضت الكمية الادمصاصية لتبلغ أدنى قيمة لها وهي 3.07 مغ/غ عند درجة pH 10. بناءً على ماسبق فعند درجات حموضة المنخفضة يمكن أن تحدث عملية التبادل الكاتيوني بين الأمونيوم والكاتيونات الشاغلة لمواقع الزيوليت الادمصاصية كون الأمونيوم هو الشكل المسيطر ويقل تواجده مع ارتفاع درجة الحموضة ليتشكل غاز الأمونيا على حساب الأمونيوم عند درجة pH قريبة من 10، والذي يتصف بمقدرة أقل من الأخير على التبادل الأيوني (Widiastuti et al.,2011) مما سبب انخفاض الكمية المدمصة مع ارتفاع الـ pH، ويمكن أن نفسر انخفاض الادمصاص بانخفاض درجات الحموضة حدوث تنافس محتمل بين شوارد الأمونيوم والهيدروجين على مواقع الادمصاص الكاتيونية، رغم انتقائية الزيوليت التي ذكرها Widiastuti وزملاؤه (2011) للأمونيوم على الهيدروجين. هنا يمكننا التساؤل عن إمكانية ظهور

أثر التنافس بين الأمونيوم والهيدروجين بشكل أكبر لو ذهبنا لدرجات pH أقل من ذلك. لكن بالمقابل قد تتعرض الفلزات السليكاتية للانحلال عند درجات pH منخفضة (أقل من 4) بالتالي يتناقص الادمصاص بسبب اختفاء بعض مواقع الادمصاص أكثر منه بسبب التنافس بين شوارد الهيدروجين والأمونيوم، فالزيوليت ينحل عند درجة pH = 2 (Leyva- *et al*., 2004 Ramos).



الشكل (4): أثر درجة الـ pH على كمية الأمونيوم المدمصة على الزيوليت

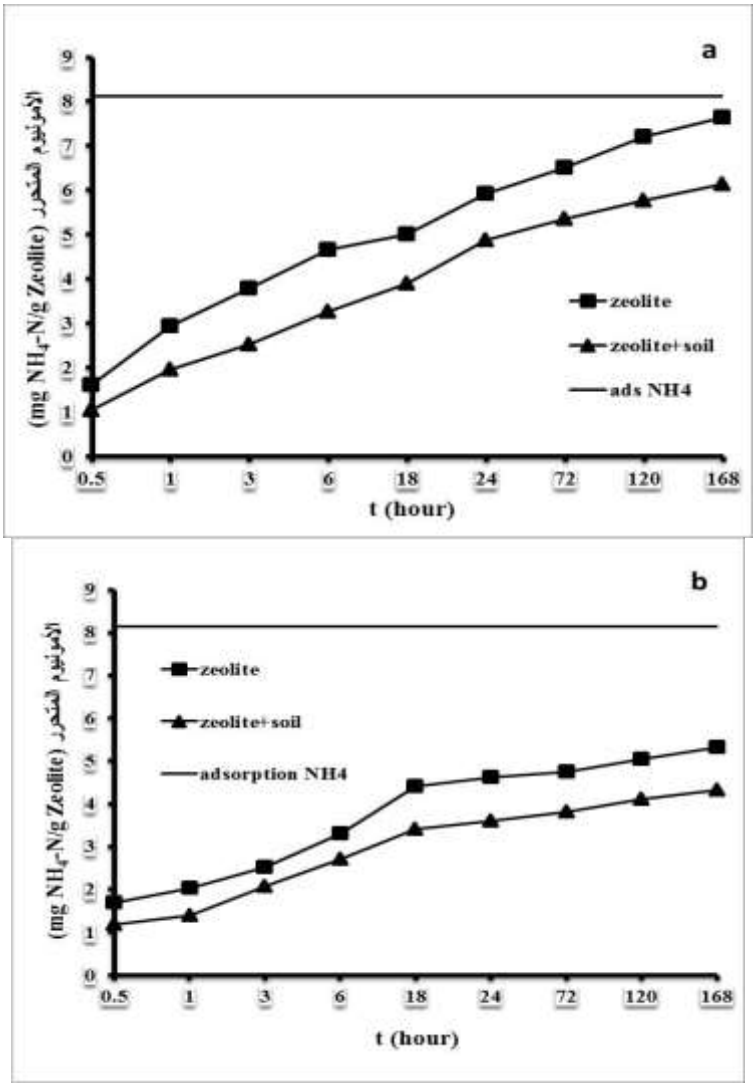
4- تحرير الأمونيوم:

مهما كان الهدف من تطبيق الزيوليت اعتماداً على خواصه الادمصاصية فلا بد من دراسة تحرير الكاتيونات، فتحرير الأمونيوم في الوسط الزراعي تعني إتاحة لشكل آزوتي قابل للامتصاص، وتحرير الأمونيوم أو التخلي عنه في تطبيقات التلوث تعني تنشيط واستدامة. لذلك يجب أن تتبع أي دراسة ادمصاص بدراسة تحرير. استخدم في تحرير الأمونيوم المدمص محلولين من كلوريد الكالسيوم والكلوريد البوتاسيوم بتركيز 0.002 مول/ليتر بوجود التربة وغيابها.

نفذ أولاً عملية الادمصاص بالرج لمدة تساوي زمن التوازن (3 ساعات) وحسبت الكمية المدمصة من الأمونيوم لتجرى بعدها عملية الاستخلاص المتعاقب بواسطة محاليل التحرير لمدة 168 ساعة.

يظهر الشكل (5) عملية التحرير باستخدام كلوريد الكالسيوم. تحرر 5.3 مغ NH_4-N من كل غرام زيوليت أي ما نسبته 65% من الآزوت الأمونياكي المدمص، أما بوجود التربة فقد بلغت الكمية المتحررة 4.3 مغ NH_4-N ما يعادل 53% من الكمية المدمصة الأولية. لقد بدأ تحرير الأمونيوم بسرعة تحت تأثير كلوريد الكالسيوم ليتحرر ما يقارب من 62% من كمية الأمونيوم المتحررة خلال ست ساعات، استمر تحرير الأمونيوم مع الزمن بوتيرة منتظمة لكن بكميات أقل من الأزمنة الأولى للتحرير، ليتحرر حوالي 38% من كمية الأمونيوم المتحررة خلال الزمن 6-168 ساعة.

عند استخدام محلول ملح كلوريد البوتاسيوم في التحرير تحرر حوالي 94% من الأمونيوم المدمص حيث بلغت قيمة الآزوت الأمونياكي المتحرر 7.63 مغ من معاملة الزيوليت لوحده وانخفضت هذه النسبة بوجود التربة إلى 75% حيث لم تتجاوز خلال 168 ساعة 6.25 مغ NH_4-N. يظهر من الشكل (7) أن عملية تحرير الأمونيوم بكلوريد البوتاسيوم بدأت سريعة أيضاً وتحرر خلال 6 ساعات 60% من الأمونيوم المتحرر، وتحرر الباقي بشكل تدريجي خلال الـ 162 ساعة اللاحقة.



الشكل (5): كمية الأمونيوم التراكمية المتحررة تحت تأثير a) KCl ، b) $CaCl_2$

إن تناقص الكمية المتحررة بوجود التربة قد يعود لوجود مواقع ادمصاص في التربة تساهم في حفظ الأمونيوم وتؤخر من عملية تحريره فهي تعمل كسطح ادمصاص للأمونيوم الذي يتحرر بفعل المحلول الملحي لتؤخر وجوده بالشكل الذائب في المحلول. يمكن القول أن للزيوليت السوري المقدرة على حفظ الأمونيوم وتحريره تبعاً للاستنزاف والخلل الحاصل في التوازنات الكيميائية في المحلول، ما يجعل منه مبادل أيوني يملك خاصية تحرير الأمونيوم بشكل تدريجي للوسط خلال مراحل نمو النبات (حبيب ويونس، 2018)، وهذا ربما يقلل من عمليات الفقد التي قد تحصل للآزوت من غسيل وتطاير.

تشير نسبة الأمونيوم المتحررة أن كاتيون البوتاسيوم أكثر قدرة في تحرير الأمونيوم واستبداله من مواقع ادمصاصه مقارنة مع الكالسيوم وهذا لربما عائد لخواص الكاتيون نفسه كون هناك تشابه بين كاتيوني الأمونيوم والبوتاسيوم في القطر المائي، يبلغ قطر الأمونيوم والبوتاسيوم المميهين 2.9 A° و 3.3 A° على الترتيب بينما يبلغ قطر الكالسيوم المائي 4.3 A° (Rao *et al.*, 1999). فمن السهولة بمكان استبدال الأمونيوم بالبوتاسيوم، لعل الأمر عائد لإمكانية دخول كلا الكاتيونين إلى القنوات الداخلية للزيوليت، وعلى العكس يتم استبدال الأمونيوم بالكالسيوم بصعوبة وبشكل أبطأ لربما بسبب صعوبة وصول الكالسيوم المميه لداخل هذه القنوات حيث أبعاد القنوات الثمانية على المستوى البللوري [011] في الأنواع الزيوليتية السائدة في الخام السوري: 1.6 × A° 4.2، 3.3 A° × 3.2 A° . وبالنظر للسلاسل الانتقائية للزيوليت تجاه الكاتيونات نجد أن البوتاسوم يحتل مكانة متقدمة في هذه السلاسل مقارنة بالأمونيوم والكالسيوم فمن السهل بمكان أن يزيح الأمونيوم من سطوح ادمصاصه على الزيوليت بينما

الكالسيوم وبحسب ترتيبه لا يستطيع تجريد الأمونيوم من مواقعه بنفس السهولة تلك $K > NH4 > Na > Ca > Fe > Al > Mg$ (Sarioglu, 2005). كما تشير نتائج Guo و رفاقه (2008) لوجود ألفة وانتقائية للبوتاسيوم بشكل أكبر من الأمونيوم وانخفاض ادمصاص الأمونيوم بشكل واضح عند تزامن وجوده مع البوتاسيوم في المحلول.

الاستنتاجات والتوصيات:

يعتبر خام الزيوليت السوري سطح ادمصاص للأمونيوم وتتأثر عملية الادمصاص بدرجة الـ pH والتراكيز الأولية للمحلول. تتشارك آليتي الانتشار الغشائي والانتشار البيني في إيصال الأمونيوم إلى مواقع الادمصاص الفعالة ليحدث الادمصاص الفيزيائي القائم على التجاذب الكهربائي الساكن.

يحرر الزيوليت الأمونيوم المدمص تحت تأثير الكاتيونات التبادلية بالتالي يمكن اعتباره مبادل أيوني يحفظ الأمونيوم ليقوم بتحريره لاحقا تحت تأثير توازنات محلول التربة.

يمكن البناء على هذه النتائج لتطبيق الخام الزيوليتي خلال تخمير المخلفات الحيوانية الغنية بالآزوت كمخلفات الدواجن لحفظ جزء من الآزوت من الفقد بالتطاير، ليعود ويحرر حمولته من الآزوت في التربة عند إضافة السماد العضوي الناتج إليها.

المراجع:

المؤسسة العامة للجيولوجيا والثروة المعدنية(2000). دليل الخامات المعدنية واللامعدنية. سورية. 87 صفحة.

حاتم، زياد(2018). دراسة جيوكيميائية لظاهرة التلوث بالفوسفور في بحيرة السن، وإمكانية إزالته باستخدام بعض الفلزات الطبيعية (زيولايت– بيلون حلبي– كالسايت). رسالة دكتوراه. قسم علوم التربة والمياه، كلية الزراعة، جامعة تشرين، سورية. 118 صفحة.

حبيب، ليلى وسليمان يونس (2018). مقدرة خام الزيوليت الطبيعي السوري على ربط وتحرير الأمونيوم وتأثيره على استجابة نبات عشب النجيل (Rye-grass) للآزوت. مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية. سلسلة العلوم البيولوجية. 40 (1):113–128.

راين، جون وجورج اسطفان وعبد الرشيد (2003). تحليل التربة والنبات دليل مختبري. الإصدار الأول باللغة العربية. المركز الدولي للبحوث الزراعية بالمناطق الجافة. 178 صفحة.

سلامة، بتول(2018). دراسة إمكانية استخدام الزيوليت السوري في ربط الرصاص والكادميوم في التربة. رسالة ماجستير. قسم علوم التربة والمياه، كلية الزراعة، جامعة تشرين، سورية. 68 صفحة.

يونس، سليمان (2018). أثر إضافة الزيوليت الطبيعي المشبع بكاتيونات أحادية التكافؤ على نمو نبات عشب نجيل الـRay-grass وتحسين استجابته للصخر الفوسفاتي. رسالة ماجستير. قسم علوم التربة والمياه، كلية الزراعة، جامعة تشرين، سورية.65 صفحة.

Arslan, A; and Veli, S (2011). Zeolite 13X for adsorption of ammonium ions from aqueous solutions and hen slaughterhouse wastewaters. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.43(3): 393-398.

Ames, L.L (1960). The cation sieve properties of clinoptilolite. Am. Miner. 45 (5-6): 689–700.

Baerlocher, Ch; Mccusker, L.B; and Olson, D.H (2007). Atlas of zeolite framework types. Sixth Revised Edition, Elsevier B.V: 405p.

Bernal, M.B; Lopez-Real, V; and Scott, K. M (1993). application of natural zeolites for the reduction of ammonia emissions during the composting of organic wastes in a laboratory composting simulator. Bioresource Technology. 43(1): 35-39.

Cerri, G; Langella, A; Pansini,M ; and Cappelletti, P (2002) methods of determining cation exchange capacities for clinoptilolite-rich rocks of the logudoro region in northernsardinia, italy. Clays and Clay Minerals. 50 (1): 127-135.

Dada, A.O; Olalekan, A.P; Olatunya, A.M; and Dada, O (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. Journal of Applied Chemistry. 3(1): 38-45.

Dogan,M; Alkan,M; Turkyilmaz,A ; and Ozdemir,Y (2004) Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite.Journal of Hazardous Materials.**109(1-3)**: 141–148.

Farkas, A; Rozic, M; and Barbaric-Mikocevic,Z (2005). Ammonium exchange in leakage waters from waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. Journal of Hazardous Materials. 117(1): 25–33.

Guo,X; Zeng, L; Li, X; and Park, S (2008). Ammonium and potassium removal for anaerobically digested wastewater using natural clinoptilolite followed by membrane pretreatment. Journal of Hazardous Materials. 151(1): 125–133.

Hameed, B. H; Mahmoud, D.K; and Ahmad, A.L (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste.Journal of Hazardous Materials, 158(1) :65–72.

Hatem, Z; Habib,L ; and Ghafar, M (2017). Phosphate removal from natural waster by natural Syrian zeolite ore: sorption study. Am. J. innov. Res. Appl.sci. 5(6): 445-453.

Jakkula, V. S; Williams, C. D; Hocking, T.J ; and Fullen, M.A (2011). High selectivity and affinity of synthetic Phillipsite compared with natural Phillipsite towards ammonium (NH4) and its potential as a slow release fertilizer.Archives of Agronomy and Soil Science.**57(1)**:47–60.

Kallo, D (2001). Application of Natural Zeolite in Water and Wastewater Treatment. Chemical Research Center Institute for Chemistry. Hungarian Academy of Sciences Budapest, Hungary.45 (15): 519-550.

Karadag, D; Koc, Y; Turan, M; and Armagan, B (2006). Removal of ammonium ion from aqueous solution usingnatural Turkish clinoptilolite. Journal of Hazardous Materials. **136(3)**: 604–609.

Kithome, M; Paul, J. W; Lavkulich, L. M; and Bomek. A. A (1998). Kinetics of Ammonium Adsorption and Desorption by the Natural Zeolite Clinoptilolite. Soil Sci. Soc. Am. J.**62(3)** : 622-629.

Kithome, M; Paul, J. W ; And Bomke, A. A (1999). Reducing Nitrogen Losses during Simulated Composting of Poultry Manure using Adsorbents or Chemical Amendments. J. Environ.Q Ual. 28(1): 194-201.

Leyva-Ramos, R; Aguilar-Armenta, G; Gonzalez-Gutierrez, L.V; Guerrero Coronado, R.M. ;and Mendoza-Barron, JAmmonia exchange on clinoptilolite from mineral deposites located in Mexico. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 79 (6): 651–657.

Li, J; Wee, C ; and Sohn, B.(2013). Effect of Ammonium-and Potassium-Loaded Zeolite on Kale (Brassica alboglabra) Growth and Soil Property. American Journal of Plant Sciences. **4**: 1976-1982.

Li, Xue; Lin, Cong; Wang, Yang; Zhao, Ming; and Hou, Yu (2010). Clinoptilolite Adsorption Capability of Ammonia in Pig Farm. Procedia Environmental Sciences. 2 : 1598–1612.

Mumpton, F. A(1999). La rocamagica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry.Proc. Natl. Acad. Sci. USA.Vol. **96(7)**: 3463–3470.

Rao, S.S; Swarup, A; Subba, A.R; and Goptal, V(1999). Kinetics of nonexcgeable potassium release from a tropaquept as influenced by long-term cropping, fertilization and manuring. Aust. J. Soil Res.37(2): 317-328.

Rozic, M; Cerjan-Stefanovic, S; Kurajica, S;. Vancina, V ; and Hodzic, E (2000). Ammoniacal Nitrogen Removal from Water by Treatment with Clays and Zeolites. Water Research. 34 (14): 3675–3681.

Sarioglu, M (2005). Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. Separation and Purification Technology.**41(1)**:1–11.

WANG, S; And PENG, Y (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chemical Engineering Journal. **156(1)**: 11–24.

Widiastuti, N; Wu, H; Ang, H.M; and Zhang, D.(2011) Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. Elsevier. **277(1-3)**: 15–23.

Witter, E ;and Kirchmann, H (1989). Peat, zeolite and basalt as adsorbents of ammoniacal nitrogen during manure decomposition. Plant and Soil. 115: 43-52.

Wong, J.W.C; Wang, X ;and Selvam, A (2017). Improving Compost Quality By Controlling Nitrogen Loss During Composting. current developments in biotechnology and bioengineering. 4: 59- 82.

Study the Adsorption and Kinetics of Ammonium on Syrian Zeolite Ore

Suliman Younes *(1) , Leila Habib (2) and Ghiath Alloush(2)

(1). General Commission for Scientific Agricultural Research, Lattakia, Syria.

(2). Department of Soil and Water Sciences- Faculty of Agriculture, Tishreen University, Lattakia, Syria.

(*Corresponding author: Eng Suliman Younes.. E-Mail: sulimanyounes89@gmail.com).

Received: 30/09/2021 Accepted: 12/03/2022

Abstract:

The objective of this research was to study the adsorption and kinetics of ammonium ion on Syrian Zeolite Ore (SZO). This is a preliminary study for the use of zeolite in reducing nitrogen loss during composting of poultry manure. The study was conducted using gradient concentrations of ammonium chloride solution. Langmuir and Freundlich models applied. Both models predicted the adsorption process with coefficient correlation values $R^2 \geq 0.968$. Kinetics adsorption studied using pseudo first order and Intra particle diffusion models. Models constants indicated that they could predict kinetics adsorption of ammonium, while models parameters indicated participation of more than one sorption mechanisms. The adsorbed ammonium on zeolite desorbed through successive extraction with 0.002 *M* of calcium or potassium chloride solutions in presence and absence of soil. 65 % of the absorbed ammonium was desorbed when using calcium chloride, whereas 94% of the absorbed ammonium was released within 168 hours using potassium chloride solution.

Key words: Syrian Zeolite Ore**,** Ammonium, adsorption, Kinetics.