

## خفض تركيز أيونات (شوارد) الفسفات في أوساط مائية، باستعمال مادة مازة جديدة هي الغاتيت المصطنع؛ ومقارنة النتائج مع كل من الألومينا والهيدروتالسيت الطبيعيين

محمد مهاب مراد

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإيداع 2007/06/13

قبل للنشر في 2007/12/12

### الملخص

تتناول هذه الدراسة نتائج خفض تركيز أيونات الفسفات من المياه التي تحوي هذه الأيونات بتراكيز عالية، وذلك باستعمال الغاتيت ومقارنتها مع نتائج استعمال كل من الألومينا والهيدروتالسيت. تبين نتائج استعمال الألومينا، الغاتيت المحضّر مخبرياً، والهيدروتالسيت (HT اختصاراً) أن الوصول إلى التوازن الكيميائي كان سريعاً باستعمال الهيدروتالسيت؛ نتج أن كلتا المادتين الغاتيت المصطنع، والهيدروتالسيت المحمي إلى درجة حرارة 500° سلسيوس (س°) قد سلكا سلوكاً مرضياً. كذلك فإن إزالة الفسفات تكون عظمي عند  $pH=5$ . درس تأثير وجود الأيون المشترك، فأظهر تأثيراً إيجابياً في فعالية الامتزاز. وجد أن للهيدروتالسيت المعالج بالدرجة 500 س° استطاعة امتزاز أعظمية بلغت ما يقارب 150 مغ أيون فوسفات لكل واحد غرام من المادة المستعملة الهيدروتالسيت (المادة الصلبة)، في حين أبدت مادة أكسيد الألمنيوم أقل فعالية.

الكلمات المفتاحية: ألومينا، امتزاز، تنقية، غاتيت، فسفات، هيدروتالسيت، وسط مائي.

# Decreasing of Phosphate Concentration in Aqueous Solutions by Using a New Adsorbent: Gatite, Comparison with Alumina and Hydrotalcite

Mohammad Mohab Murad

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria

Received 13/06/2007

Accepted 12/12/2007

## ABSTRACT

This study illustrates, and compares the results of the removal of phosphate ions from aqueous solutions by using substances that have affinity to these ions, i.e., these ions have relatively a high adsorbing tendency toward these substances. Three different adsorbing substances were used, they are alumina, synthesized gatite, and hydrotalcite (abbreviation: HT). The results showed that chemical equilibrium was achieved quickly in the case of HT. Regarding the relative adsorbing ability of these three substances toward phosphate, and its removal from aqueous solutions, it was found that both synthesized gatite, and ignited HT at 500°C were both effective. The removal of phosphate ions was maximum at pH=5. Ionic strength showed a positive effect on the adsorption efficiency. The maximum adsorbing ability of these two adsorbing materials was about 150 mg PO<sub>3</sub><sup>-4</sup>-P per gram of the adsorbing HT; whereas the minimum efficiency was for aluminum oxide.

**Key words:** Adsorption, Alumina, Aqueous phase, Gatite, Hydrotalcite, Phosphate, Purification.

## المقدمة

تعتني الدول والمنظمات الصحية والبيئية بجميع أنواع المياه ومواصفاتها بحسب استعمالاتها، فتشدد، على مواصفات مياه الشرب، وتبين الحدود العليا من المواد والعناصر المسموح وجودها في مياه الري؛ وتراقب، من جهة أخرى، بدقة تلك المياه الخارجة من أمكنة استعمالها المختلفة [Matis.A. et al., 1980; WHO; Othman et al. 1996&1999].

وتقيد مواصفات المياه المعالجة أسس استعمالها اللاحق، سواء في تدويرها أو في طرحها في الأنهار والبحار وأحواض المياه السطحية والجوفية [وائق رسول آغا، م.ج.د، 1994]؛ وترتبط الإدارة السليمة لتدوير المياه والتصرف بها، واستعمالها بعد المعالجة، بخصائصها الفيزيائية والكيميائية ونسب محتواها من الكاتيونات والأيونات [Matis K.A. et al., 2001]، وبمواصفاتها الميكروبيولوجية [سوسان ع.، م.ج.د، 1999]، وغير ذلك كالمعلقات [Matis K.A. et al., 1980].

إذا ما احتوت المياه، بنتيجة التحليل الكيميائي، الروتيني، على نسب من العناصر، أعلى من الحدود المسموح بها، توجب على الكيميائيين أيضاً اعتماد الطرائق المناسبة للتخلص من هذه العناصر، أو خفض تراكيزها إلى النسب المسموحة، بطرائق وتقانات الاستخلاص التقليدية والمعاصرة المختلفة، وتطوير هذه الطرائق باستمرار، بشكل يسمح بالتعامل مع كميات كبيرة من المياه "الملوثة"، والتخلص حتى من تراكيز الملوثات الزهيدة منها، وبأقل التكاليف الممكنة. وهكذا ينبغي معالجة المياه الناتجة عن الصناعة [Matis K.A. et al., 1980]، والصرف الصحي [Shamma M. et al., 2002]، ومحطات الطاقة النووية [Koudsi, 2001] وغيرها، قبل تدويرها في الاستعمال أو تصريفها، كي لا تؤثر في النظامين البيئي والمائي. كما أن إزالة العناصر الكيميائية غير المرغوب فيها، يسبق المعالجة الحيوية اللاحقة للمياه، كي لا يؤثر وجودها سلباً في هذه المعالجة [البحر م. وآخرون، 2001].

على الرغم من أن طريقة الاستخلاص بالمذيب (solvent extraction) سائل/سائل (liquid/liquid extraction)، بالمخلفات العضوية (organic extractants)، مثل الاثرات التاجية وثيو اليوريا (البولة)، مفيدة وفعّالة في استعادة (recovery) أو إزالة (removal) العناصر الملوثة، مثل أيونات السيزيوم، من المحاليل المائية [Murad et al., 1999]، إلا أن طريقة الامتزاز\* (الادمصاص adsorption) على الزيوليت (zeolite) تعدّ من أكثر الطرائق أماناً في تنقية المياه والتخلص من العناصر

\*نستعمل في هذه الدراسة مصطلح امتزاز (ادمصاص) للتعبير عن عمل الزيوليت، علماً بأن الزيوليت، عموماً، يمكن أن يؤدي عدة أنواع: الامتزاز أو الادمصاص (adsorption)، الأخذ (uptake)، والتبادل الأيوني (ion exchange) [Koudsi, 2007, personal communications].

النزرة الملوثة فيها [Koudsi, 2001]، ولهذا اهتمت بحوث العديد من المختبرات العالمية في تطوير استعمال الزيوليت لتنقية المياه، نذكر من بينها، مختبر البروفسور ماتيز (Matis) الذي تناولت جل بحوثه، خلال ربع قرن، وبالباغة أكثر من 130 ورقة وكتاباً منشوراً [Matis, 1979~2004]، تناولت مسألة إزالة الكاتيونات السامة والملوثة من الأوساط المائية، إلا أن هذه البحوث لم تتناول إزالة الأيونات بضروب (أنواع) الزيوليت المستعملة، ويندرج العمل الحالي في إطار تنفيذ هذا الهدف الأخير على الأيونات المختلفة.

تتناول هذه الدراسة نتائج إزالة أيون الفسفات، أو خفض نسبة تركيزه في المياه، بتأثير زيوليت لا عضوي محضر مخبرياً (الغائيت) بالمقارنة مع نوعين معروفين من الزيوليت اللاعضوي الطبيعي (الهيدروثالسيت والألومينا)، علماً بأن أنواع الزيوليت الثلاثة استعملت نفسها سابقاً بصورة رئيسة، في إزالة عدد من الكاتيونات (الشرجبات) [Matis, K.A. et al., 2001, 2003].

## مواد البحث وطرائقه

### أيون الفسفات في المياه - المصادر والحدود المسموحة

يتأتى أيون الفسفات في المياه من عدة مصادر؛ طبيعية (الصخور)، وصناعية (المخلفات)، أو من مخلفات التسميد الزراعي (التسميد الجائر)، والعلف الحيواني إقدسي وعثمان وشرابي، عالم الذرة [1991].

ويوجد الفسفور (على شكل أيون الفسفات) في تجمعات وأحواض الصرف الصحي بنسبة قد تصل إلى 10%~5 وقد تكون أقل من هذه النسبة، وذلك حسب هذه الأحواض ومصادرها، وتخضع هذه المياه للمعالجة قبل استعمالها في ري المزروعات. تنظم المواصفة القياسية السورية رقم 2752، الخصائص الفيزيائية والكيميائية والحيوية للمياه المستعملة في الري. وتشير هذه المواصفة إلى أن قيمة أيون الفسفات المسموح بها في المياه المستعملة في الري ينبغي ألا تتجاوز 20 مغ/ل (م.ق.س). لنذكر أن وجود أيون الفسفات نفسه كان يضاف إلى الماء لإزالة عسرته من أيونات الكالسيوم والمغنسيوم، قبل أن يحل الزيوليت الطبيعي والصناعي محله كمواد تبادلية.

يبلغ تركيز أيون الفسفات في مياه الشرب وفق المواصفات العالمية الأوربية 5 مغ/ل (منظمة الصحة العالمية) (ppm=غ/ل). وتحلل مياه الشرب في سورية باستمرار، بما في ذلك مياه الينابيع (تركيز الفسفات في مياه الينابيع: الفيحة، دريكيش، بقين وينايبع أخرى، ويبلغ تركيز الفسفات بحدود 1.25 مغ/ل).

وينبغي أن يكون تركيز أيون الفسفات في بحيرات تربية الأسماك، وفي شواطئ البحار مناسباً لاستمرار حياة الأسماك وألا يؤدي إلى نفوقها [Matis K.A. et al., 2003].

يمكن تنقية الماء من التراكيز العالية للفوسفات بإضافة مواد كيميائية، مثل مركبات الحديد والألمنيوم [Aguilar et al., 2002]، تتخلب مع أيونات الفسفات مشكلة معقداً راسياً [صقران ع، 2005]. كما تمت تنقية المياه من أيون الفسفات باستعمال النمذجة [Maurer and Boller 1999] (modelling).

وتستعمل طريقة التبادل الأيوني [Liu et al., 2002؛ Keny and Zhao 2004]، وعبر الأغشية (membranes) [Akay et al., 1998; Noordman et al., 1997]، في خفض تركيز أيون الفسفات. وتشير دراسات جديدة إلى امتزاز (adsorption) أيون الفسفات بهيدروكسيد الزركونيوم [Chitrakar et al., 2006]، أو الدولوميت [Karaca et al., 2004]، أو أكسيد الحديد [Zeng et al., 2004].

تُستعمل طريقة تعقيد الفسفات وامتزازها، في الواقع العملي، لبساطتها وكلفتها المنخفضة نسبياً. ويلجأ لزيادة فعالية مادة الزيوليت، إلى زيادة قدرة الامتزاز النوعي للمادة المراد امتزازها، وذلك بأن نجعل السطح النوعي الفعال لمادة الزيوليت عالياً حيث يكون عدد المراكز الفعالة في الزيوليت كبيراً. ومن شروط المادة الزيوليتية إمكانية تدوير استعمالها دون أن تتخضع قدرتها الامتزازية [Radecki et al., 1999].

تفضل طريقة الزيوليت، في أحيان كثيرة، على الترسيب، لسرعتها وكفاءتها في معالجة كميات كبيرة من المياه، وهي أكثر مرونة عندما تطفو المادة المفصولة على السطح في عملية الفصل، حيث تقوم المادة الزيوليتية بدور مادة كاسحة كئاسة.

#### مواصفات الزيوليت المستعملة

##### الهيدروتالسيت (Hydrotalcite):

الهيدروتالسيت، زيوليت لاعضوي طبيعي، ومتوافر تجارياً. ويستعمل لإزالة الكاتيونات وأيون الكرومات، الذي يتبادل في المحلول مع أيون الكربونات [Lazaridis et al., 2004]. وتركيبه معروف بالصيغة الكيميائية المجملية  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ . وقد استعمل في هذا البحث الهيدروتالسيت المورد من شركة Ineos Silicas Netherland BV الهولندية، ذي الرمز Zeocros P 321، الذي يحتوي على كربونات هيدروكسيد المغنزيوم والألمنيوم رباعي التميح. وكان مسحوقاً أبيض اللون، حبيباته سداسية التبلور، وناعمة جداً (لتحقق أكبر قدر ممكن من المساحة السطحية) من مرتبة 15 nm، ويبلغ سطحه النوعي  $44 m^2/g$  ومساميته  $cm^3/g$  0.281، ويتمتع بصلابة 2 وتقل نوعي 2.06. يتفكك الهيدروتالسيت، في الدرجة 500 س، إلى أكسيد المغنزيوم وأكسيد الألمنيوم [Lazaridis et al., 2004].

لاحظ Lazaridis, N. K. وزملاؤه عام 2004 [Lazaridis et al., 2004] في دراسة لحركية فعالية الهيدروتالسيت العادي (غير المكلس)، أنه يبدي خواصاً تبادلية امتزائية محدودة، لأن أيون الكربونات يمتز عليه انتقائياً مانعاً التبادل الأيوني. ولاحظ أن الهيدروتالسيت المكلس إلى الدرجة 500 س، يتمتع باستيعابية أعلى لامتزاز الأنيونات، مقارنة مع الهيدروتالسيت غير المكلس. وبيّن أن للهيدروتالسيت المكلس سلبيتين، أولاهما ضرورة إعادة تنشيطه قبل إعادة استعماله بنكليه في الدرجة 500 س، والتخلص من المادة الممتزة عليه قبل إعادة استعماله. أما السلبية الثانية فتعود إلى قلوبته المرتفعة التي تسبب رفع درجة pH المحلول [Lazaridis, N. K.]. إن الهيدروتالسيت العادي (غير المكلس) أقل كلفة بكثير من الهيدروتالسيت المكلس، ويستعمل في دارات التبريد وفي تنقية مياه ري المحاصيل الزراعية، وفي تنقية ماء الشرب. وقد استعمل الهيدروتالسيت في هذا البحث دون معالجة، إلا إذا ذكرت درجة الحرارة في سياق النص أو في الأشكال البيانية.

#### الألومينا (Alumina):

أكسيد الألمنيوم، يتوافر تجارياً، واستعمل في هذا العمل النوع المورد من شركة Riedel-de-Haen الألمانية، ويتمتع بالموصفات الآتية: قطر الحبيبات 200-50 nm، والسطح النوعي  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ . وتستعمل لإزالة أيونات الفسفات من مياه الصرف الصحي والمياه العادمة. وقد استعملت الألومينا في هذا البحث كما وردت ودون أي معالجة مسبقة.

#### الغاتيت (Gatite):

زيوليت لاعضوي (تجمّع نترات الحديد مع كربونات الأمونيوم)، يمكن تحضيره في المختبر بكلفة منخفضة انطلاقاً من مواد زهيدة الثمن نسبياً [Deliyanni et al., 2001]. ويمكن أن يستعمل في تنقية المياه، وقد حضرت عينات الغاتيت، المستعملة في هذا البحث، بتفاعل نترات الحديد مع كربونات الأمونيوم. ينتج من هذا التفاعل مسحوق بلوري نانوي الأبعاد، حبيباته ذات سطح مميز، يبلغ قطرها الوسطي قرابة  $1.39 \text{ nm}$  وسطحها النوعي  $316 \text{ m}^2/\text{g}$  ومساميتها  $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$  وكانت مواصفات الغاتيت المنتج متفقة مع الورقة الببليوغرافية [Deliyanni et al., 2001]. وقد حاولنا دراسة بنية المادة الصلبة للغاتيت باستعمال مطيافية الانعراجية بجهاز X-ray crystallography، للتأكد من بنية بلورته الأحادية، إلا أن الشروط التقنية لم تسمح بالحصول على المطلوب. استعمل الغاتيت في معالجة محاليل معروفة التركيز من أيون الفسفات.

## طرائق البحث

قيست درجة الحموضة، وحُدِّدت  $\text{pH}^\circ$  المحاليل في جميع التجارب بمقياس Crison pH/mV-meter نموذج 506 instruments S.A Spain. أُجريت معايرة أيون الفسفات، بعد تعقيده، بالطريقة الكولورومترية، بقياس امتصاصية المعقد عند الطول الموجي 880.0 nm، الموافق لامتصاص الأعظمي، في خلية من الكوارتز طول المسار الضوئي فيها 10 مم، موردة من شركة Santra Ltd. England. ويحرص على خلو هذه الخلية من فقاعات الهواء حتى الميكروثية، بالتخلص منها بوضع الخلية مع السائل المراد قياس امتصاصه في حوض مائي يخضع لأمواج اهتزازية أفقية ultrasonic. واستعمل في قياس الامتصاص جهاز مقياسية الطيف المرئي وفوق البنفسجي JASCO الياباني. وعولجت النتائج ببرامج Microsoft Excel 2000<sup>®</sup> xp Professionals، Windows. وحُسِبَت أوزان المادة المازة والكواشف بدقة، في كل التجارب، باستعمال ميزان تحليلي حساس Metler من رتبة  $10^{-4}$  غ.

وصف التجارب العملية، زيوليت مع أيون فسفات:  $\text{Zeolite/PO}_4^{3-}$ 

أنجزت التجارب بتماس كل مادة من مواد الزيوليت الثلاث (الهيدروتالسيت، والألومينا، والغانيت المحضّر) وحدها، ولمرة واحدة، مع محلول أيون الفسفات، دون أي عملية ترشيح للسائل الذي يحتوي على أيونات الفسفات، ودون إعادة استعمال مادة الزيوليت الصلب مرة أخرى.

## التجارب الحركية:

لدراسة حركية (kinetic experiments) امتزاز أيون الفسفات على كل زيوليت، يحضّر في كل مرة محلول مائي رئيس من أيونات الفسفات (2000 mL) بتمديد كمية محددة من حمض الفسفور النقي والمركز. ويوضع محلول الفسفات في وعاء مجهز بخلاط كهربائي دوار مثبت على حامل معدني، ثم تضاف مادة الزيوليت (في كل مرة إما 0.2 أو 1 أو 2 غ من إحدى مواد الزيوليت المستخدمة). تؤخذ خلال فترات زمنية عينات من المحلول لمتابعة تغيرات تركيز أيون الفسفات في المحلول مع الزمن. ويقاس تركيز أيون الفسفات في كل عينة مباشرة خلال الزمن، (يكون الفسفات هنا معقداً مع الكاشف)، يقاس بالطريقة المطيافية بالجهاز المشار إليه أعلاه. ويتابع في كل مرة مدى امتزاز أيون الفسفات على سطح المادة الصلبة الزيوليتية في المحلول، تبعاً لتركيز الزيوليت أو نوعه، بملاحظة تناقص تركيز أيون الفسفات في المحلول.

تبين الأشكال البيانية نتائج الدراسة لكل عينة من عينات الزيوليت. وتبين النقاط في كل حالة عدد عينات السائل المحللة حتى الوصول إلى حد الإشباع (أقل من 15 عينة في كل حالة).

استعملت لتجارب الامتزاز زجاجات مصنفة. يوضع في كل منها مادة الزيوليت المراد دراستها، وفق الكمية المقررة، وبحيث يكون تركيز مادة الزيوليت مساوياً إلى 0.1 أو 0.5 أو 1.0 غ/ل. يضاف أولاً إلى كل عبوة 100 مل من محلول أيونات الفسفات ذي التركيز 10 مغ/ل، ثم يراعى في كل حالة تنظيم قيمة pH المحلول باستعمال  $\text{HNO}_3$  أو  $\text{NaOH}$  (حسب الحال، لأننا نتعامل مع ثلاث مواد مختلفة) للمحافظة على قيمة واحدة للـ pH. تغطس العبوة في وعاء مائي منظم حرارياً (ثيرموستات) مدة 24 ساعة. ثم ترشح محتويات العبوة باستعمال ورق ترشيح قطر مساماته 0.45 nm، وتمدد الرشاحة إلى الحجم الموافق للتحليل الطيفي. ويحدد تركيز أيون الفسفات المتبقي في المحلول بالطريقة المطيافية، ويستنتج منه كمية أيون الفسفات الممتزة على الزيوليت. وتحفظ المحاليل في ثلاجة كهربائية قبل التحليل إذا لم تحلّ طازجة.

#### طريقة الحسابات والعمل:

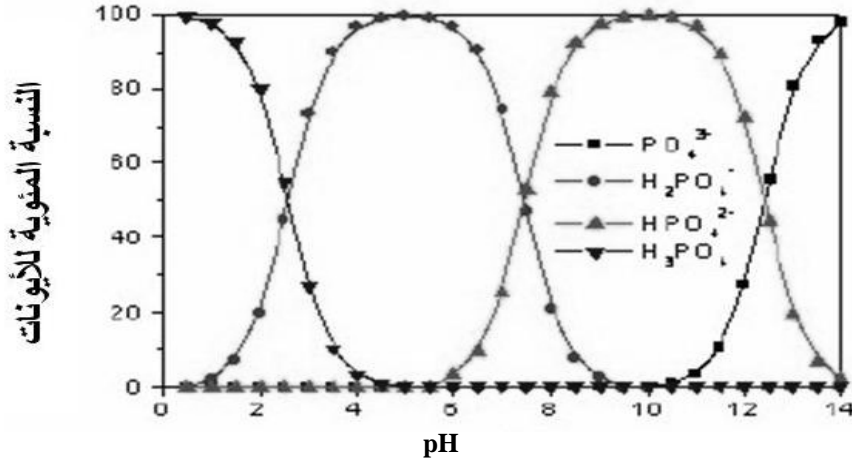
حدّد تركيز الفسفات على شكل فسفور في العينات المدروسة بوحدة mg P / L (هذه هي طريقة التحديد)، المحاليل جميعها ممددة تمديداً كافياً حسب الطريقة الموصوفة في مرجع [Rand M. C., et al., Standard Methods, 1995] والمحاليل المستعملة في تحديد تركيز الفسفات في العينات مجهولة التركيز باستعمال مركبات معقدة هي: حمض الأسكوربيك (فيتامين C)، ومولبدات الأمونيوم:  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  في وسط من حمض الأزوت.

تتفاعل مولبيدات الأمونيوم مع طرطرات أنتيمونيل البوتاسيوم  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  بوجود حمض الأزوت، لتعطي معقداً من فوسفومولبيدين كو أوكسي phosphomolybdenecooxy يتفاعل مع المحاليل الممددة لأورثو الفسفات فتشكل حمضاً فوسفومولبيدينومياً يُرجع بمحلول طازج من حمض الأسكوربيك (فيتامين C) إلى معقد ملون شديد اللون أزرق غامق (يشبه لونه لون أزرق بروسيا (Prussian Blue)) يوضع جزء من المعقد في خلية امتصاص ويقاس الامتصاص عند طول الموجة 880 ن م. يشير المرجع [Rand M. C., et al., Standard Methods, 1995]، إلى أنه يمكن اعتماد هذه الطريقة بثوثوقية عالية لأن الخطأ النسبي، الذي حسب في ثمانية مختبرات عالمية، لا يتجاوز % 4.01، وأن الحد الأدنى التقريبي لتركيز الفسفات على شكل فسفور قابل للكشف يتراوح بين 0.01~0.25 مغ/ل في خلية طول مسارها الضوئي 5.0 سم (هذه الخلية موجودة ونادرة الاستعمال، ويُرجى لاستعمالها في حالة التراكيز الزهيدة جداً للحصول على قيمة امتصاص مناسبة حسب قانون بير-لامبرت)، ويتوافق ذلك مع تجارب هذا العمل [Rand M. C., et al., Standard Methods, 1995].



## النتائج والمناقشة

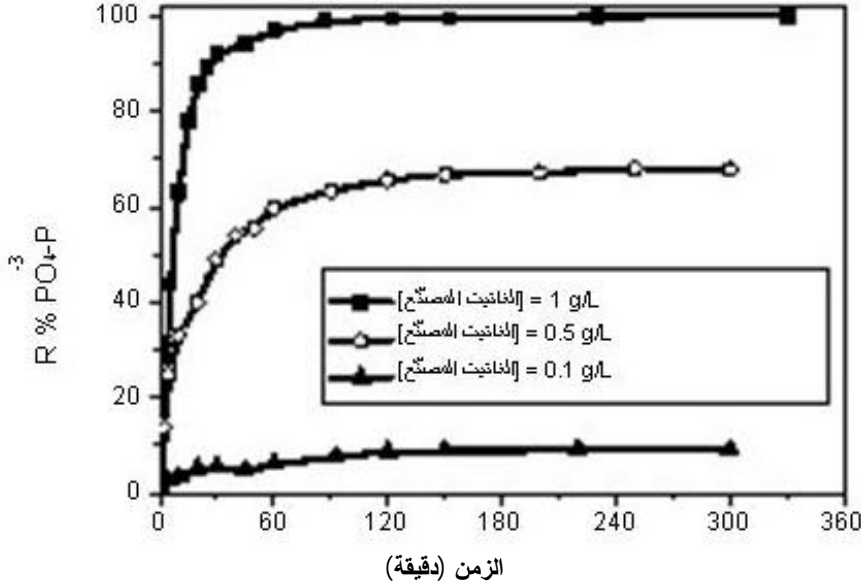
يبين الشكل (1) النسبة المئوية لشكل أيون الفسفات في الماء بدلالة درجة حموضة الوسط (pH). يظهر من الشكل (1) أن أيون الفسفات يمكن أن يوجد وفق ثلاثة أنواع مختلفة لمحلول مائي تركيزه 10 مغ/ل وذلك بحسب حموضة المحلول.



الشكل (1) نسبة أنواع أيونات الفسفات المبرتنة رباعية الأكسجين بدلالة درجة حموضة المحلول (كيمي وآخرون 1996).

حيث يُمثل محور الترتيب (محور Y) التركيز الكلي معبّرًا عنه كنسبة مئوية للشكل الفسفاتي من الأشكال الممكنة الأخرى والتي هي شكل جزيئي غير متأين، وثلاثة أشكال أيونية مختلفة الشحنة السالبة (-1 و -2 و -3). توجد الفسفات (ثلاثية الشحنة السالبة) بكمية عظمى تصل إلى 100% عند pH=14 (انظر رمز المربع يمين الشكل 1).

يُظهر الشكل (2) النسبة المئوية لنزع الفسفات (removal) باستعمال زيوليت الغائيت المحضّر، بدلالة الزمن عند pH=5 من أجل التراكيز المختارة للغائيت، ويمثل هذا الشكل الدراسة الحركية لامتراز الفسفات باستعمال الغائيت.

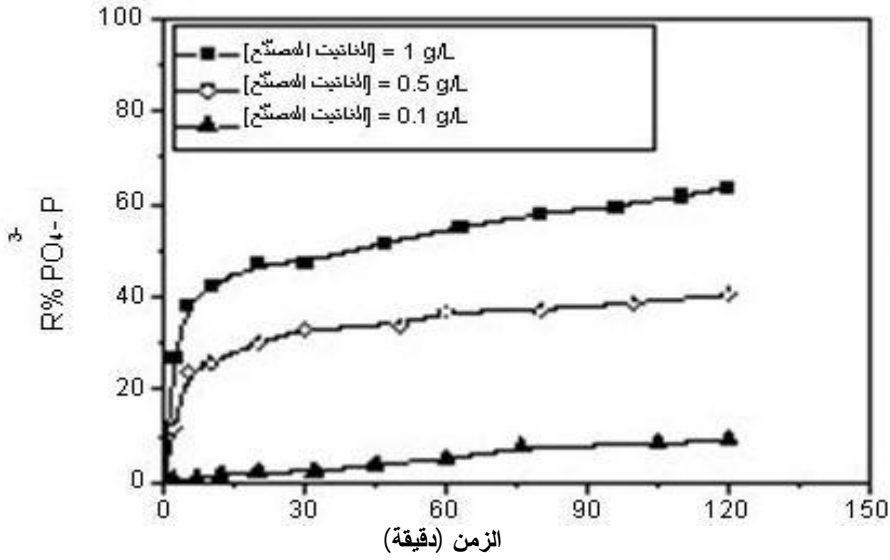


الشكل (2) يبين تغير النسبة المئوية للفسفات المزالة (R%) من الوسط المائي على شكل فسفور بدلالة الزمن من أجل ثلاثة تراكيز مختلفة (0.1، 0.5، 1.0 غ/ل) من الغائيت، pH=5.0.

تدل نتائج مجموعات التجارب المبينة بالشكل (2) على أنّ حركية الامتزاز سريعة عند pH=5، في الحالات المدروسة الثلاث. وعندما يكون تركيز الزيوليت المستعمل 1.0 g/L تصل قدرة إزالة الزيوليت لأيون الفسفات إلى 90% خلال نصف ساعة. وتصبح إزالة أيونات الفسفات شبه كاملة عملياً (قرابة 100%) عندما يتضاعف الزمن. عندما يكون تركيز الزيوليت 0.5 g/L تتناقص قدرة الإزالة لتصل إلى قيمة حدية تبلغ 60% بعد 120 دقيقة، في حين في حالة كون تركيز الغائيت 0.1g/L فإن قدرة الإزالة تكون ضعيفة جداً (< 10%). نستنتج من ذلك أن الغائيت نجح في خفض تركيز الفسفات مع الزمن.

#### تأثير درجة الحموضة:

عند دراسة إزالة الفسفات باستخدام الغائيت عند pH=6.7 وُجد تناقص قدرة الإزالة بشكل واضح كما يبين الشكل (3) وعند مختلف تراكيز الغائيت.



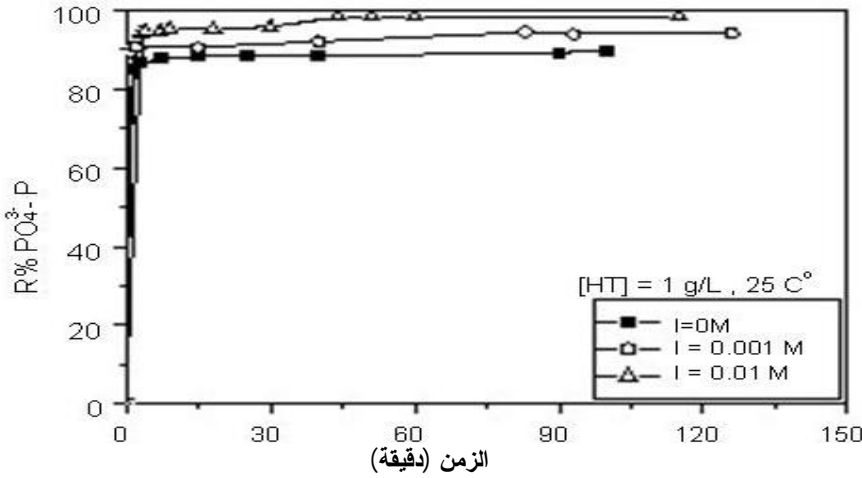
الشكل (3) يبين تغير النسبة المئوية للمخلفات للمزلة بدلالة الزمن من أجل التراكيز الثلاثة المختلفة نفسها: (0.1، 0.5، 1.0 غ/ل) من الغائيت المحضّر، عند pH=6.7.

نستنتج أن فعل الغائيت عند pH=5.0 هو أفضل من فعله عند pH=6.7.

وجد أن درجة حموضة المحلول مؤثرة بشكل واضح في قدرة الغائيت لامتزاز شوارد (أيونات) الفوسفات؛ لأن مجرد إنقاص تركيز أيون الهيدروجين من  $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  (الشكل 2 الذي فيه pH=5.0) إلى قرابة  $2 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  (الشكل 3 والذي فيه pH=6.7) قد خفض نسبة الإزالة من قرابة 100% إلى قرابة 60% عندما كان تركيز الغائيت 1 g/L، وتتناقص من 60% إلى 40% عندما يكون تركيز الغائيت 0.5 g/L.

دراسة تأثير القوة الأيونية ودرجة معالجة الهيدروتالسيت:

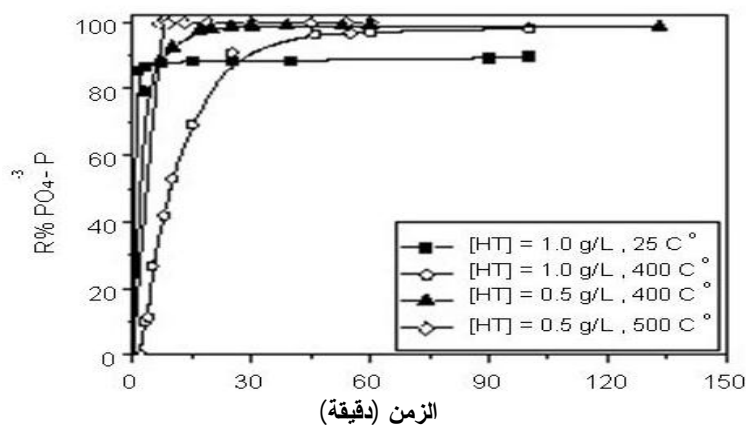
يُظهر الشكل (4) ديناميكية إزالة أيونات الفوسفات باستخدام 1.0 غ/ل من مادة الهيدروتالسيت عند الدرجة 25 س، وذلك بغياب يوديد البوتاسيوم وبوجود تركيزين مختلفين منه وقدرهما  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  و  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$



الشكل (4) يبين نزع أيونات الفسفات بدلالة الزمن باستعمال الهيدروتالسيت عند الدرجة 25 س، وعند قوى أيونية مختلفة.

ويلاحظ من الشكل (4) ازدياد إزالة أيونات الفسفات من المحلول المائي الحاوي على يوديد البوتاسيوم مع الفسفات باستخدام الهيدروتالسيت، كما يظهر من الشكل (4) بوضوح أن العملية الامتزازية لأيونات الفسفات على سطح الهيدروتالسيت، قد تفعّلت إلى درجة كبيرة خلال الدقائق الأولى من التجربة عند وجود قوة أيونية حيث ازدادت النسبة المئوية للإزالة بشدة بعد انقضاء أقل من خمس دقائق، ويعود ذلك إلى أنّ الأيونات الناتجة من تشرّد ملح يوديد البوتاسيوم قد عزّزت ونشّطت حركة أيونات الفسفات المستهلكة نحو السطح الزيوليتي (الهيدروتالسيت في هذه التجربة)، وحسّنت قدرة مسام الهيدروتالسيت على استقبال أيونات الفسفات السالبة المطلوب التخلص منها.

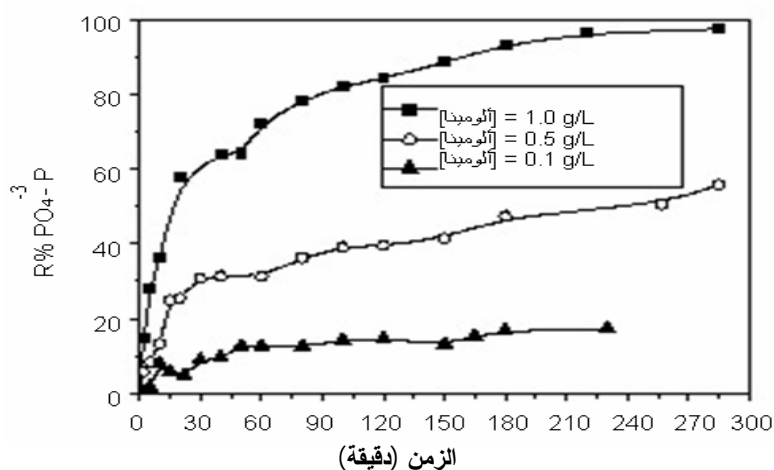
لدى معالجة الهيدروتالسيت المسبقة عند درجات الحرارة 25 س و 400 س و 500 س ثم استعمالها لدراسة نزع الفسفات باستخدام تراكيز 0.5 و 1 غ/ل من HT، لوحظ حدوث تغيير بنيوي في عملية الامتزاز كما يظهر من الشكل (5).



الشكل (5) يبين نزع أيونات الفسفات بدلالة الزمن من أجل تركيزين مختلفين من الهيدروكسيد هما 0.5 و 1.0 غ/ل، وعند ثلاث درجات حرارة تكليس مختلفة.

#### نزع الفسفات باستخدام الألومينا:

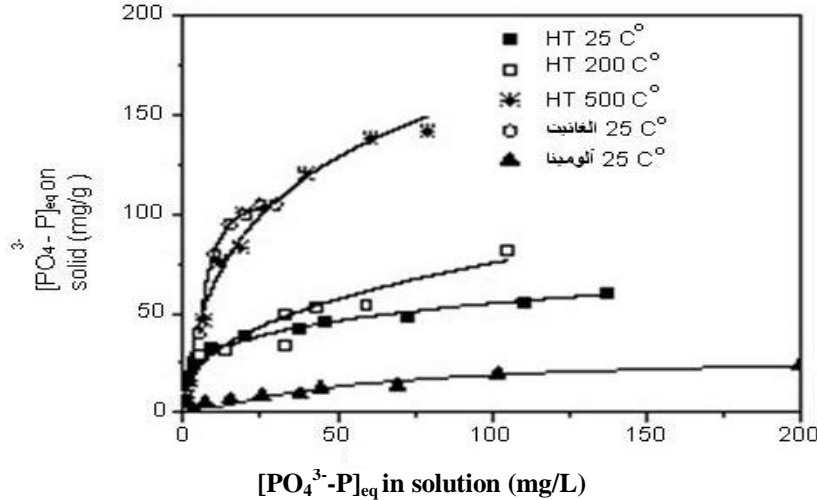
يوضح الشكل (6) نتائج إزالة الفسفات بدلالة الزمن، وذلك باستعمال ثلاثة تراكيز مختلفة من الألومينا هي 0.1 و 0.5 و 1 غ/ل. يلاحظ من المنحنيات أن ازدياد تركيز الألومينا يؤدي إلى ازدياد إزالة الفسفات بشكل واضح، وأنه عندما يكون تركيز الألومينا 1.0 g/L تصل نسبة الإزالة إلى 95% > بعد 285 دقيقة.



الشكل (6) يبين نسبة نزع الفسفات بدلالة الزمن باستعمال تراكيز مختلفة من الألومينا في محلول فسفات تركيزه 10 مغ/ل، وعند pH=6.

لدى مقارنة نتائج إزالة الفسفات باستخدام الغائيت والهيدروتالسيت والألومينا، نجد أن هذه المواد الثلاث استطاعت إزالة أيونات الفسفات كلياً تقريباً عندما يكون تركيزها 1g/L، إلا أن قدرة الإزالة قد اختلفت من مادة زيوليتية إلى أخرى من حيث الزمن اللازم للجملة للوصول إلى حالة التوازن بين المزيل-المزال، هذا الزمن هو أصغر في حالة المادة المسوّقة تجارياً الهيدروتالسيت كما يظهر من الشكل (4)، ويشكل ذلك إحدى إيجابيات الهيدروتالسيت مقارنة مع مادتي الغائيت والألومينا، ولهذا السبب فهي المستعملة تجارياً، أي أن مادة الهيدروتالسيت تعطي نتيجة سريعة للمستهلك، إلا أن الغائيت التي تم تحضيرها ودراستها قد أثبتت قدرتها الامتزازية العالية وتعدّ منافساً لها إذا نظرنا إلى التكلفة الاقتصادية للمادتين خاصة أن الغائيت قد تم تحضيره من مادتين كيميائيتين بسيطتين ومتوافرتين بكثرة.

للتحقق من الامتزاز الأمثل لأيونات الفسفات على سطح المادة الزيوليتية الصلبة وفي أية شروط تعمل كل مادة من هذه المواد الثلاث، أُجريت تجارب امتزاز متساوية الدرجة بهدف معرفة أكبر قدرة امتزازية ممكنة. يبين الشكل (7) تغير التركيز التوازني للفسفات على المادة الصلبة الزيوليتية بوحدة مغ من الفسفات لكل واحد غرام من المادة الزيوليتية، بدلالة تركيز الفسفات التوازني في المحلول بوحدة مغ/ل للمواد الثلاث الزيوليتية المستعملة: الألومينا، الغائيت، والهيدروتالسيت التجاري (HT) وذلك عند الدرجات 25 س° و 200 و 500 س°، ويبين الشكل المُجمل (7) هذه النتائج.



الشكل (7) يبين المنحنيات الامتزازية التوازنية للفسفات مع المواد ألومينا وغائيت وهيدروتالسيت (HT) عند الدرجة المبيّنة من الحرارة.

يبين الشكل (7) تأثير تكليس المادة الزيوليتية المسبق في القدرة الامتزازية للفسفات، فنتج منحني بياني له شكل منحني فرندلش [Freundlich، Kinninburg D. G., 1986] مما دل على أن القدرة الامتزازية توقفت على درجة الحرارة أيضاً (فضلاً عن اعتمادها على درجة حموضة المحلول). حيث يلاحظ في الشكل (7) من مقارنة منحني امتزاز الهيدرونتالسيت المعالج عند الدرجة 500 س مع المنحني البياني لامتزاز العينة غير المعالجة (25 س) نجد أن الامتزاز ازداد ثلاثة أضعاف. يبدو أن معالجة المادة الزيوليتية الهيدرونتالسيت (HT) بالحرارة العالية (500 س) قد أحدثت تغييراً مفيداً للتطبيق المدروس في بنية هذه المادة، وجعلها شغوفة لأيونات الفسفات متعددة الأكسجين، الأمر الذي جعل دراسة المادة الصلبة الزيوليتية المحضرة باستعمال تقنية انعراج أشعة رونتجن أمراً ضرورياً ومفيداً، وهذا ما سنقوم به في بحث لاحق.

تدل النتائج المبينة في الشكلين 2 و 3 أن الغائيت قام بدور مادة خافضة لتركيز الفسفات بفعالية جيدة جداً في درجة حموضة قدرها  $\text{pH}=5$ ، حيث تكون الفسفات في هذه الدرجة ثنائية البروتون  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  أي أن الغائيت المحضّر قادر على نزع هذا النوع من الفسفات انتقائياً، وخاصة عند  $\text{pH}=5.0$ ، هذا وهذه النتيجة تخدم بشكل جيد المساهمة في إعادة النظام والتوازن البيئي للمياه عندما يتطلب الأمر ضبط نسبة أنيون الفسفات.

### الاستنتاجات

قورنت في هذا العمل قدرة مادة زيوليتية صناعية، أمكن تحضيرها مخبرياً من نترات الحديد وكربونات الأمونيوم، على إزالة أيونات الفسفات من المحاليل المائية بالتوازي مع مادتين من الزيوليت الطبيعي (الهيدرونتالسيت HT والألومينا).

تبين من مقارنة مقدرة المواد الثلاث المستعملة (الألومينا-الغائيت-الهيدرونتالسيت) لامتزاز أيونات الفسفات، عند تركيز الزيوليت نفسه، أن للغائيت المحضّر وللهدرونتالسيت المكلس عند درجة حرارة 500 س السلوك الامتزازي نفسه، ولهما قدرة امتزازية عالية كبيرة لامتزاز الفسفات بلغت قرابة 150 mg فسفات لكل غرام من الهيدرونتالسيت المكلس (الشكل 7).

تصف نتائج تجارب هذا العمل حركية الأيونات في المحلول، وتوازنها السريع مع الهيدرونتالسيت. ولوحظ أن أيون (شاردة) البوريد يرفع (ترفع) كفاءة الامتزاز، ويعزى ذلك إلى التأثير المتبادل (أي التناظر بين الأيونات متماثلة الشحنة السالبة الفسفات والبوريد)، فتجد أيونات الفسفات أحادية وثنائية وثلثية الشحنة السالبة ملاذاً لها في بنية الهيدرونتالسيت التي تحتوي على أيونات موجبة ثنائية الشحنة (المغنزيوم) وثلثية الشحنة (الألمنيوم) فتكون الشحنة الموجبة الإجمالية الجاذبة للشحنة السالبة  $^{18+}[\text{Mg}_6\text{Al}_2]$ .

يُسمح لأنيون اليود أن يكون تركيزه 18~20 مغ/ل، وبما يتوافق مع المواصفة القياسية السورية الوطنية الإلزامية رقم 1352 المعتمدة بتاريخ 1993/12/3.

تمتاز نتائج التجارب المنجزة في هذا العمل لنزع أيونات الفسفات من محاليلها بطريقة امتزاز سائل ← صلب، بالمقارنة مع مواد الترسيب المستعملة في هذا المجال، إذ تتميز هذه الطريقة وموادها بالبساطة والكلفة المنخفضة نسبياً، وفعالية إزالة جيدة في وسط قريب من الاعتدال (pH=6.7). وأنها قريبة من المثالية في درجة حموضة  $pH \approx 5$ ، ويجعلها من المواد المفيدة في هذه الأوساط الحامضة عند الضرورة. كما يمكن أن يمتد استعمالها في محطات معالجة المياه، لنزع أيونات الفسفات في وسط غير قلوي.

#### شكر

نشكر البروفسور كوستاس ماتيز لموافقته على إنجاز الجانب التجريبي من هذا العمل في مخبره خلال زيارة علمية؛ ونشكر العلميين في مختبره، وبخاصة فروسو بيليكا، لمساعدتها في تحضير زيوليت الغائيت لأغراض هذا البحث.



## REFERENCES المراجع

- البحر، مروان (راحل)؛ العظمة، هيفاء؛ الجبل، رزان شيخ. (2001). استعمال الأحياء الدقيقة في معالجة مخلفات مياه المصايخ، مجدأ، 17(1)61-72.
- البحر، مروان؛ العظمة، هيفاء؛ رزق الله. (2001). المعالجة الكيميائية لمخلفات مياه المصايخ، مجدأ، 17(2)29-46.
- بنود، عبد الحكيم (2003). التكنولوجيا الملائمة في معالجة مياه الصرف الصحي، المهندس العربي، 140، 37-44.
- خيمي، انصالح؛ كلاوي، حسن؛ كوريني، عبد الرحمن؛ شيخ حسين، عبد المجيد؛ سمينة، غياث؛ القدسي، يحيى. (1996). "الكيمياء التحليلية"، ص ص. 187، 382، 426 (مسألة 42)، المركز العربي العربي للتدريب والتأليف والترجمة والنشر، دمشق، سورية.
- رسول آغا، واثق. (1994). التغذية الاصطناعية للمياه الجوفية والإدارة المتكاملة للموارد المائية، مجدأ، 10(39-40)73.
- سوسان، ع. (1999). رصد هجرة الملوثات الميكروبيولوجية المرضية والمبيدات الزراعية إلى المياه الجوفية في غوطة دمشق، مجدأ، 15(1)194-195.
- صقران، عبد الحميد. (2005). تقييم أداء برك الأكسدة لإعادة استخدام مياه الصرف الصحي المعالجة في الري، مجلة الاستثمار الزراعي، 3، 83-88.
- قدسي، يحيى؛ عثمان، إبراهيم؛ شرابي، نجم الدين. (1991). اليورانوم في الفسفات الثنائية الكالسيوم والخميرة الطرية المصنعة باستعمال حمض الفسفور السوري وآثاره المحتملة، عالم الذرة، 59-66.
- م.ق.س # 2752 (2003): مياه الصرف الصحي المعالجة لأغراض الري، أرقام التصنيف الدولي ICS هي 13.060.30
- Aguilar, M.I., Saez, J., Llorens, M., Soler, A. and Ortuno, J.F., 2002. Nutrient removal and sludge production in the coagulation–flocculation process. *Water Res.*, 36: 2910-2919.
- Akay, G., Keskinler, B., Cakici, A. and Danis, U., 1998. Phosphate removal from water by red mud using crossflow microfiltration. *Water Res.*, 32(3): 717-726.
- Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K. and Hirotsu, T., 2006. Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide. *J. Colloid Interf. Sci.*, article in press.
- Deliyanni, E., Bakoyannakis, D., Zouboulis, A. and Matis, K., 2001. Akaganeite-type b-FeO(OH) nanocrystals: preparation and characterization. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 42(1): 49-57.
- Karaca, S., Gürses, A., Ejder, M. and Açýkyıldýz, M., 2004. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. *J. Colloid Interf. Sci.*, 277: 257-263.
- Kinninburg, D. G., 1986. General purpose isotherms, *Environ. Sci. Technol.*, 20: 895-904.
- Kney, A.D. and Zhao, D., 2004. A pilot study on phosphate and nitrate removal from secondary wastewater effluent using a selective ion exchange process. *Environ. Technol.*, 25(5): 533-542.
- Koudsi, Y., and Dyer, A., 2001. Sorption of <sup>60</sup>Co on synthetic titanosilicate analogue of the mineral penkvilksite-2O and antimonysilicate. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 247, no. 1, pp. 209-219.

- Lazaridis N.K., Pandi, T.A and Matis, K.A., 2004. Chromium(VI) removal from aqueous solutions by Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite: sorption-desorption kinetic and equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43: 2209-2215.
- Liu, R., Guo, J. and Tang, H., 2002. Adsorption of fluoride, phosphate, and arsenate ions on a new type of ion exchange fiber. *J. Colloid Interf. Sci.*, 248: 268-274.
- Matis, K. A. 1980. Treatment of industrial liquid wastes by electroflotation. *Wat. Pollut. Control* 79, 1: 136-142.
- Matis, K. A. and Lazaridis, N.K., 2001. Removal of metal ions from simulated wastewater by *Saccharomyces* yeast biomass; combining biosorption and flotation processes. *Sep. Sci. Tech.* 36: 349-365.
- Matis, K. A. and Webb, M. 2001. Flotation of metal-loaded clay anion exchangers. Part I: the case of chromates. *Chemosphere* 42: 373-378.
- Matis, K. A., Loukidou, M., Šebesta, F. and Zouboulis, A. I. 2003. Metal biosorption by PAN-immobilized fungal biomass in simulated wastewaters, *Coll. Surf. A*, 212: 185-195.
- Maurer, M., and Boller, M., 1999. Modelling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal. *Water Sci. Technol.*, 39(1): 147-163.
- Murad, M. and Teramae, N. 1999. Ion pair extraction of alkali metal ions using thiourea as anion binder and dicyclohexyl-18-crown-6-ether as cation binder. *Anal Sci.*, 15: 1185-1189.
- Noordman, T. R., Vonk, P., Damen, V. H. J. T., Brul, R., Schaafsma, S. H., de Haas, M. and Wesselingh, J.A., 1997. Rejection of phosphates by a ZrO<sub>2</sub> ultrafiltration membrane. *J. Membrane Sci.*, 133(2): 203-210.
- Othman, I., et al., 1996. Natural radioactivity of drinking water in the southern and middle parts of Syria, *Environment International Suppl.*, vol. 22, pp. 5355-5359.
- Othman, I., et al., 1999. Determination of heavy metals in Damascus drinking water using total reflection X-ray fluorescence. *Water Quality Research Journal of Canada* 305-315.
- Radecki, P., Crittenden, J., Shonnard, D. and Bulloch, J., 1999. Emerging separation and separative reaction technologies for process waste reduction, Adsorption and membrane systems. American Institute of Chemical Engineers, New York, pp. 4-17.
- Rand, M.C., et al., 1995. Standard methods for the examination of water and wastewater, 19 th Edition, American Public Health Association, AWWA, WPCF, Washington, District of Colombia.
- Shamma, M., and Al-Adawi, M.A., 2002. The morphological changes of ascaris lumbricoides ova in sewage sludge water treated by gamma irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*, 65: 277-279.
- WHO (World Health Organization), internet web site [http:// www.who.int](http://www.who.int)
- Zeng, L., Lia, X. and Liu, J., 2004. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. *Water Res.*, 38: 1318-1326.