وزارة التعلّيم العالّي والبحث العلمّي
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الكمياء

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

تخصص: كمياء التحليلية

من إعداد الطالبتين: قانه مروه – قانه بثينة

دراسة نظرية للزيوليت وتطبيقاته

نوقشت بتاريخ: 2022/06/09

من قبل السادة:

الأستاذة: دقموش مسعودة _ أستاذة التعليم العالي _جامعة ورقلة _ مشرفا

الأستاذ: هادف الدراجي _ أستاذ محاضر أ _ جامعة ورقلة _ رئيسا

الأستاذة: زنخري لويزة _ أستاذ محاضر أ _ جامعة ورقلة _ مناقشا

الأستاذة: مدورة نورة _ مدعو _ جامعة ورقلة _ مساعد مؤطر

السنة الجامعيـة: 2021 -2022

وزارة التعلّيم العاليً والبحث العلمّي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكمياء

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

تخصص: الكمياء التحليلية

من إعداد الطالبتين: قانه مروه – قانه بثينة

دراسة نظرية للزيوليت وتطبيقاته

نوقشت بتاريخ: 2022/06/09

من قبل السادة :

الأستاذة: دقموش مسعودة _أستاذة التعليم العالي _ جامعة ورقلة _ مشرفا

الأستاذ: هادف الدراجي _ أستاذ محاضر أ _ جامعة ورقلة _ رئيسا

الأستاذة: زنخري لويزة _أستاذ محاضر أ _ جامعة ورقلة _ مناقشا

الأستاذة: مدورة نورة _ مدعو _ جامعة ورقلة _ مساعد مؤطر

السنة الجامعيـة: 2021 -2022

﴿رَبِّ أَوْزِعْنِي أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ وَعَلَى وَالِدَيَّ وَأَنْ أَعْمَلَ صَالِحًا تَرْضَاهُ وَأَدْخِلْنِي بِرَحْمَتِكَ فِي عِبَادِكَ الصَّالِحِينَ﴾ (النمل الآية 19)

الإهـــداء

الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله

الحمد لله الذي وفقنا في هذا العمل المتواضع والذي نهديه مع أسمى عبارات الحب والامتنان إلى كل من ترك لنا الأثر

إلى من جرع الكأس فارغا ليهديني قطرة حب

إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم

إلى أبي نور دربي الذي ساندني وتعب من أجل إتمام مسيرتي الدراسية

إلى أمي الغالية التي طالما رافقتني بدعائها وحرصها علي حتى أكون في أحسن أحوالي

إلى إخوتي و أخواتي اللائي لطالما مدوا يد العون لي و تعبوا من أجلي

إلى براعم العائلة كل بإسمه : أسامة , رويم , رائد , شهين , آية , علي , دارين , نصر الدين , عبد الرؤوف

إلى خطيبي العزيز الذي خطى معي خطواتي وساندني ويسر لي الصعاب

إلى عائلتي الكبيرة الأعمام والعمات والخالات، بنات وأبناء الأعمام والعمات، بنات وأبناء الخالات وأبناء وبنات أختي

إلى كل أقاربي والأحبة والأصدقاء وكل من ساهم في نجاحي من قريب أو بعيد

إلى كل الأساتذة الكرام وزملاء الدراسة، كل باسمه وجميل وسمه

إلى التي تحملت معي متاعب هذا الجهد وتقاسمت معها شقائه رفيقتي ونصفي الثاني في العمل حبيبتي بثينة قانة

وإلى كل من نساه قلمي وسقط منه سهوا

مـــروه قـــانه

designed by pngtree

الإهـــــــــداء

الحمد لله وكفى والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى

أهدي ثمرة هذا الجهد والنجاح:

إلى من ساندتني بدعائها في صلاتها ..إلى من تشاركني في أفراحي وأحزاني...

إلى نبع العطف والحنان إلى أجمل ابتسامة في حياتي: أمي الغالية

إلى من علمني أن الدنيا كفاح وسلاحها العمل والمعرفة إلى الذي لم يبخل على

بأي شيء...

إلى من سعى من أجل راحتي ونجاحي إلى أعظم واعز رجل في الكون: أبي العزيز.

فضلكم يا والدي عمني حتى اللجم كل هم قد أصبنا زادكم بطبع هم

إن كل ما جنينا من جهودكم نجم والدي يا خير عون كان لي عند المحن

أنت يا من تملكين جنة تحت القدم كل ألفاظ لساني كل شكر قد رنم

اجمعوا كل المعاني من عرب أو عجم لا توافي شكركن لا تجاوز العدم

إلى نفسي التي صمدت وثابرت وجاهدت طيلة هذه السنوات وخاصة الفترة الأخيرة

إلى إخوتي سندي وقوتي ادم وطه وأخواتي سمية وخديجة ومريم رياحين حياتي

إلى عائلتين الكريمتين عائلة "قانه" و"عشاش" كبيرهم وصغيرهم دون استثناء

إلى صديقاتي ورفيقات دربي اللواتي عشت معهن أجمل الذكريات

وشاركتهن أروع اللحظات وأحلى الأوقات في الحياة الجامعية

إلى خطيبي العزيز الذي كان سندا ودعما لي في أصعب أوقاتي

وروحا مفعمتا بالأمل "مقداد"

إلى كل من كان له أثر في نفسي وأحبهم قلبي ونسيهم قلمي

بثينة قانـــة

شكر وعرفان

الحمد والشكر لله الحي القيوم أولا وأخيرا وامتثالا لقوله صلى الله عليه وسلم:

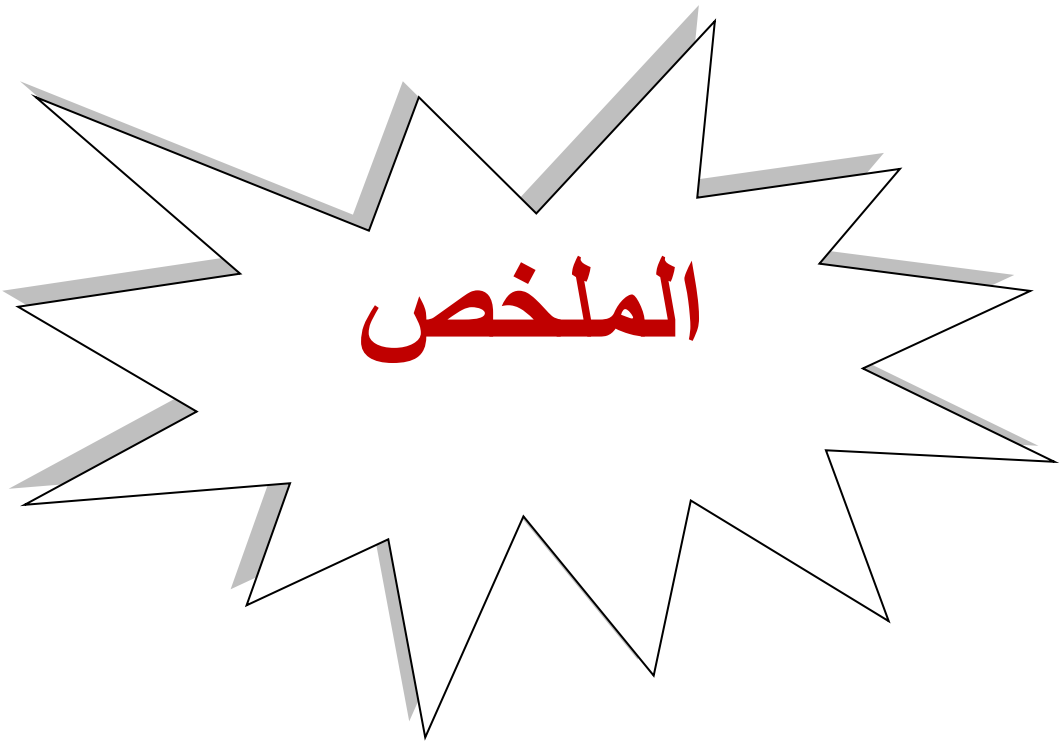
" من لا يشكر الناس لا يشكر الله"

نتوجه بجزيل الشكر وجميل العرفان للأستاذة "دقموش مسعودة" والمساعدة "مدورة نورة" اللواتي تكرمتا بقبول الإشراف على هذه المذكرة وعلى جميع التوجيهات والملاحظات والنصائح.

كما لا يفوتنا ان نتقدم بوافر التقدير والاحترام لأعضاء اللجنة المحترمين على عناء قراءة المذكرة وقبولها وتصويبها.

وكذلك نتقدم بخالص الشكر الى كل من درسنا من أساتذة كلية علوم المادة بجامعة قاصدي مرباح ورقلة والى كل موظفي المكتبة وجزاهم الله كل خير.

وفي الاخير نشكر كل من قدم لنا يد العون والمساعدة من قريب او من بعيد ونسأل الله عز وجل أن يجعل ذلك في ميزان حسناتهم انه قريب مجيب


الملخص

الملخص

تمثلت دراستنا النظرية في التعرف على الزيوليت ومكوناته فهو مادة بلورية تتكون من الالومينا سيليكات مائية وكذلك عبارة عن مجموعة من المعادن السليكاتية المائية، تتشابه في تركيبها الكيميائي وهو نوعان طبيعي وصناعي. كما تطرقنا إلى أهم مجالات تطبيقه وطرق تحضيره من خلال عدة دراسات سابقة ابتداء من سنة 2004 إلى غاية 2021 وذلك في عدة مجالات.

الكلمات المفتاحية: الزيوليت، مكوناته، مجالات تطبيقه، طرق تحضيره.

Sommaire:

Notre étude théorique a consisté à identifier la zéolite et ses composants, car il s'agit d'une substance cristalline constituée de silicate d'alumine hydraté, ainsi que d'un groupe de minéraux de silicate hydraté, de composition chimique similaire, et il est de deux types, naturel et synthétique. Nous avons également discuté des domaines les plus importants de son application et des méthodes de préparation à travers plusieurs études antérieures, à partir de 2004 à 2021, dans plusieurs domaines.

Mots clés : zéolithe, ses composants, domaines d'application, méthodes de préparation

Summary:

Our theoretical study was to identify zeolite and its components, as it is a crystalline substance consisting of hydrated alumina silicate, as well as a group of hydrated silicate minerals, similar in chemical composition, and it is of two types, natural and industrial. We also discussed the most important areas of its application and methods of preparation through several previous studies, starting from 2004 to 2021, in several areas.

Keywords: zeolite, its components, field application, methods of preparation.

قائمة المحتويات

المحتويات الصفحات

الإهداء
شكر وعرفان
الملخص
قائمة المحتويات
قائمة الجداول
قائمة الإختصارات والرموز
مقدمة.....2

الفصل الأول: عموميات حول الزيوليت (الزيولايت)

I -1. لمحة تاريخية.....5
I - 2. تعريف الزيوليت.....5
I -4. الهيكل المسامي للزيوليت.....6
I -5.مصادر الزيوليتات.....7
I -7.مجموعة معادن الزيوليت.....8
I-7-2. ناترولیت.....9
I-7-3. ستلبيت.....9
I -8.خصائص الزيوليت.....10
I -8-1.التبادل الشاردي.....10
I -8-2. المسامية والانتقالية للسطح.....10
I–9.تحضير الزيوليت.....11

I - 10.تجديد الزيوليت 12
I -12.أنواع الزيوليت..... 14
I-12-1. الزيوليت الطبيعي 14
I-12-2.الزيوليت الاصطناعي..... 15
I-13.خام الزيوليت.....15

الفصل الثاني: الزيوليت (الزيولايت) الطبيعي

II -1.نشأة معادن الزيوليت 17
II -2.تعريف معادن الزيوليت..... 17
II -3. مصدر الزيوليتات الطبيعية..... 17
II-4. الخواص الفيزيائية المميزة للمواد الزيوليتية 18
II– 4-1-1.الإدمصاص..... 18
II-4 -1-2. التحفيز 19
II-4 -2. المرونة..... 19
II-4 -3. الثبات..... 20
II.4-4 . قابلية إعادة الاستخدام..... 20
II-5. آلية عمل الزيوليت..... 21
II-7.الكشف عن الزيوليتات 22
II-7-1.تقنيات مجهرية 22
II-7-3.الرنين المغناطيسي النووي..... 22
II-7-4.رنين العزم المغزلي للإلكترون 23
II-7-5.التحليل الطيفي بالأشعة السينيةX - R) 23
II-7-6. التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء..... 23
II -8. عمليات تعدين ومعالجة الزيوليت 24
II-8-1. تعدين الزيوليت 24
II-8-2. معالجة و إغناء الزيوليت 24

II-9. مناطق وجود معادن الزيوليت 25
II-2-2-9.الزيوليت المتشكل بدرجات حرارة منخفضة 26
II-3-2-9.الزيوليت المتشكل تحت ظروف قرب السطح 26
II-4-2-9.الزيوليت المتشكل من تراص فوهات البراكين 27
II-1-10.معادن الزيوليت في العالم 27
II-2-10.معادن الزيوليت في الوطن العربي 27
II-11. إنتاج معادن الزيوليت 28
II-12.استهلاك معادن الزيوليت..... 28

الفصل الثالث : الزيوليت (الزيولايت) الصناعي

III- 5. عيوبه 33
III-6 . تحضيره 33
III-1-6.باستعمال خامي السيلكا و البوكسايت 33
III-2-6.باستعمال ألومينا- فانانديا 32

الفصل الرابع: تطبيقات الزيوليت (الزيولايت)

IV -المجالات التطبيقية للمواد الزيوليتية 37
IV-1. الصناعة البتروكيميائية 37
IV -2. معالجة النظائر المشعة 37
IV-3.مجال البناء 38
IV-4.تنظيف التسربات النفطية..... 38
IV-5.التدفئة والتبريد 39
IV-6. إنتاج الأوكسجين:..... 39
IV -7. الأحجار الكريمة..... 40
IV-8. إنتاج الورق..... 40
VI -9. مجال الطب..... 40
IV-10مجال الزراعة..... 42

IV -10-1. البستنة والمحاصيل الزراعية 42
IV -10-2.ضبط الروائح..... 43
IV - 10-3. المبيدات الحشرية والعشبية 44
IV - 10-4.كأسمدة طبيعية لتخصيب التربة 44
IV -11-2. ضبط الأس الهيدروجيني للمياه 45
IV-11-3. مزيل العكارة الزائدة في الأحواض السمكي 45
IV-11-4. منظم الأكسجين في الأحواض..... 45
IV-11-5.التخلص من الكبريتيد الهيدروجين..... 45
IV-11-6. التخلص من غاز النتريت 45
IV-11-7.تحسين جودة المنتج السمكي 45
IV-14.تغذية الحيوانات..... 45
IV -15. معالجة المياه 46
IV -15-1. معالجة مياه الصرف الصحي..... 46
IV -15-2.معالجة المياه الجوفية والأرضية والسطحية 47
IV -15-3معالجة مياه الصرف الزراعية..... 47
IV -15-4. معالجة مياه المجاري 47
IV- 16 .التطبيقات الأخرى.....45

الفصل الخامس : دراسات سابقة

V-1. سنة 2004: تأثير المعالجة الحمضية على خواص الزيوليت السوري..... 50
V-2. سنة 2006الى2010 50
V-3. سنة2011 : استخدام الزيوليت الطبيعي في إزالة الأمونيا وبعض العناصر الثقيلة 51
V-4. سنة 2014: امتزاز النيكل (II) من المحاليل المائية على الزيوليت الطبيعي 51
V-5. سنة 2015:..... 52
V-5-1. إزالة أيونات الزنك من المحاليل المائية باستخدام الزيوليت الطبيعي السوري 52

V-5-2 .إزالة الرصاص والزنك من المياه الصناعية باستخدام زيوليت طبيعي /فليبسايت/ من جنوبي سوريا 52
V-6. سنة 2016 53
V-6-1.تأثير الزيوليت في الخصائص الكيميائية للترب المتأثرة بالملوحة والقلوية وفي إنتاجية بعض المحاصيل العلفية في ظروف محافظة دير الزور 53
V-6-2.استخدام الزيوليت الطبيعي في أعمدة الوسط الثابت لإزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصناعي لمصفاة بانياس :..... 54
V-6-3.توصيف خام الزيوليت في منطقة بانياس :..... 55
V-7. سنة 2018:..... 55
V-7-1.إمكانية استخدام خام الزيوليت الطبيعي في إزالة الكادميوم من محاليل مائية: 55
V-7-2.أثر إضافة الزيوليت الطبيعي المشبع بكاتيونات أحادية التكافؤ على نمو نبات عشب نجيل الـ Ray- grass وتحسين استجابته للصخر الفوسفاتي: 56
V-7-3.دراسة إمكانية استخدام الزيوليت السوري في ربط الرصاص و الكادميوم في التربة..... 57
V-8. سنة 2020 : تأثير إضافة معدلات مختلفة من الزيوليت وحمأة الصرف الصحي في الخصائص الكيمياخصوبية لتربة رملية :..... 59
V-9. سنة 2021:..... 59
V-9-2. تغذية سمك البلطي بواسطة الزيوليت : 60
الخلاصة العامة
المراجع

قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
الجدول (II-1)	تصنيف الزيولايت اعتمادا على التركيب البنائي	21
الجدول (III-2)	أنواع الزيوليت الصناعي	33

قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
الشكل (I-1)	صورة تبين الصيغة العامة للزيوليت	5
الشكل (I-2)	تمثيل ثلاثي الأبعاد لبنية الزيوليت	6
الشكل (I-3)	الهيكل المسامي للزيوليت	7
الشكل (I-4)	صورة توضح بلورات معدن الأنالسيم	8
الشكل (I-5)	صورة توضح بلورات معدن الناترولیت	9
الشكل (I-6)	صورة توضح بلورات معدن الكابازيت	10
الشكل (I-7)	تمثيل لعملية الامتزاز خلال مسامات مادة صلبة	13
الشكل (I-8)	حبيبات الزيوليت الطبيعي	15
الشكل (I-9)	زيوليت اصطناعي لرطوبة الغاز	15
الشكل (II-10)	طاحن الزيوليت	24
الشكل (III-11)	سيليكات الصوديوم زيوليت A ألومينو	32
الشكل (III-12)	Zsm-5 شركة المحفز الصناعي عالي الانتقائية الزيوليت	32
الشكل (IV-13)	الزيوليت لصناعة البيتروكيميائية	37
الشكل (IV-14)	زيوليت لصنع الاسمنت	38
الشكل (IV-15)	جهاز صنع غاز الأوكسجين	39
الشكل(IV-16)	الزيوليت الخاص لإنتاج الأوكسجين	40
الشكل(IV-17)	نانو الزيوليت في كبسولات	42
الشكل(IV-18)	فولفيك الزيوليت	42
الشكل(IV-19)	Ultra الزيوليت السائل 1- اوقية (ML30)	42
الشكل(IV-20)	مسحوق الزيوليت طبيعي للزراعة	43
الشكل (IV-21)	زيوليت طبيعي لتحكم في الرائحة	44
الشكل (IV-22)	مسحوق زيوليت طبيعي للتغذية	46
الشكل (IV-23)	الزيوليت لمعالجة مياه الصرف الصحي	47
الشكل (IV-24)	زيوليت لمعالجة المياه	48

قائمة الرموز والاختصارات

الرمز، الاختصار	المدلول	الترجمة
Zeo	الغليان	boiling
Lithos	الحجر	the stone
T	السيلكون او الالومنيوم	silicon or aluminum
M	كاتيونات قابلة لتبديل	Interchangeable cations
N	عدد تكافؤ الكاتيون	The valence number of the cation
X	عدد ذرات السليكون	The number of silicon atoms
Y	عدد جزيئات الماء	number of water molecules
Nm	نانو متر	
A°	انغستروم	Angstrom
pH	الأس الهيدروجيني	Potentiel d’hydrogène
G	غرام	Gramme
TG-DTA	التحليل الحراري التفاضلي	Differential Thermal Analysis
S.E.M	المجهر الماسح الالكتروني	scanning electron microscope
FITIR	تحليل فورييه لتحول الطيفي بالأشعة تحت الحمراء	Fourier Transformation Infrared Spectroscopy

transmission electron microscopy	المجهر الالكتروني النافذ	T.E.M
Nuclear magnetic resonance	الرنين النووي المغناطيسي	N.M.R
Atomic absorption spectrometry	التحليل الطيفي بحيود الأشعة السينية	X.R.D
Electronic analysis in general	التحليل الطرقي بفوتونات الأشعة السينية	X.P.S
X-ray photon modal analysis	التحليل الالكتروني بشكل عام	E.S.C.A
X-ray diffraction spectroscopy	قياس طيف الامتصاص الذري	A.A. S
Atomic Emission Measurement	قياس الانبعاث الذري	A.E.S
Nuclear magnetic resonance	الرنين المغناطيسي النووي	N.M.R
Attractive angular nuclear magnetic resonance	الرنين المغناطيسي النووي الزاوي الجذاب	M.A.S.N.M.R
X-ray spectroscopy	التحليل الطيفي بالأشعة السينية	X – Rag
Thermal gravimetric analysis	التحليل الحراري الوزني	TGA
X-ray diffraction	حيود الأشعة السينية	XRD
X-ray fluoridation	فلورة الأشعة السينية	XRF
Kelvin unit	وحدة الكالفن	K
Scanning electron microscope	المجهر الالكتروني الماسح	SEM

Brunauer-Emmett-Teller	**إيزوثارم الإمتزاز برونر-اميث– تيلرر**	**BET**
Oxygen generating panels	**ألواح توليد الأوكسجين**	**OBOGS**
correlation coefficient	**معامل الارتباط**	**R2**
Conductivité électrique	**الناقلية الكهربائية**	**ECe**
Sodium exchange percentage	**النسبة المئوية للصوديوم المتبادل**	**ESP**
Medium depth service life	**مدة خدمة عمق الوسط**	**BDST**
Ppm	**جزء من المليون**	**Ppm**

المقدمة

المقدمـــــــــــة:

يعتبر الزيوليت مادة جديدة من المواد المفيدة، بدأ باستخدامه في الستينات من هذا القرن في المجالات الزراعية و الصناعية، وتتزايد كمياته المستخرجة والمستغلة بإضطراب.

تعرّف معادن الزيوليت بأنها عبارة عن سيليكات الألمنيوم، والصوديوم والكالسيوم بصفة أساسية، كما تحتوي على نسبة من الماء، و تتكون في الطبيعة من تفاعل المياه الجوفية مع الزجاج البركاني أو المعادن الطينية

رغم اكتشاف الزيوليتات الطبيعية منذ زمن بعيد إلا أن استخدامها كان على نطاق محدود، و ذلك لعدم معرفة خواصها بشكل جيد ، و لكن بعد أن أجريت الدراسات الكثيفة لتحديد خواص الزيوليتات، ازداد استخدامها و بعد القفزة الصناعية الهائلة بعد الحرب العالمية الثانية ، لم تستطيع الزيوليتات الطبيعية تلبية الاحتياجات المختلفة ، بالإضافة إلى أن معظم الزيوليتات الطبيعية لا توجد بشكلها النقي، و تكون مترافقة في معظم الأحيان مع فلزات أخرى مثل الغضار، و الفلدسبار ،و الكربونات ....الخ لذلك كان الاتجاه إلى تصنيع بنى زيوليتية مشابهة للبنى الطبيعية ، و تطوير هذه العمليات بإضافة عناصر مختلفة للبنية الزيوليتية ، و قد بدأت عمليات اصطناع الزيوليتات مخبرياً في منتصف القرن العشرين تحت إشراف البروفسور باریر و مجموعته [1] .

لكن بقيت الزيوليتات الطبيعية ذات أهمية بالغة لوفرتها و رخص تكاليفها، و مازالت تستخدم في عمليات مختلفة ، و تنشط المحاولات في الوقت الراهن لاستخدامها كحامل للحفازات الفعالة.

في عملنا هذا حاولنا الاهتمام بتطبيقات الزيوليت في مجالات عديدة، ثم درسنا العديد من الدراسات السابقة بمختلف مجلاتها وفق المخطط التالي:

فبدأنا بمقدمة ثم يليها أربعة فصول كما يلي:

الفصل الأول: تطرقنا إلى تأريخ وتعريف عام للزيوليت وبنيته الكيميائية ومصادره والخواص المميزة له وتحضيره ونشأته وأنواعه وتصنيف معادن الزيوليت.

الفصل الثاني: ركزنا فيه على دراسة الزيوليت الطبيعي.

الفصل الثالث: ركزنا فيه على دراسة الزيوليت الصناعي.

الفصل الرابع: تطرقنا في هذا الفصل إلى تطبيقاته الصناعية والزراعية...الخ.

الفصل الخامس: تم استعراض الدراسات السابقة التي أجريت وأهم نتائجها وانتهينا بخلاصة عامة بها ملخص الدراسة.

الجزء
النظري

الفصل الأول

عموميات حول الزيوليت (الزيولايت)

I -1.لمحة تاريخية:

اكتشف معدن الزيوليت في عام 1756م من قبل عالم المعادن الجيولوجي السويدي اكسل فريدريك كرونستيد، تم تسميته بالزيوليت نظرا لاسمه اليوناني Zeolithos حيث (Zeo) تعني الغليان و (lithos) تعني الحجر، إشارة إلى أن المعدن ينتفخ و يحدث رغوة عند تسخينه منذ ذلك الحين اعتبر هذا المعدن بمثابة مجموعة منفصلة من المعادن،تتكون من مجموعة كبيرة ومتنوعة من الأنواع (50 نوع) [2].

الزيوليت نوعان هما طبيعي وصناعي، فالزيوليت الطبيعي وجده العالم اكسل فريدريك في عينات من منجم للنحاس في سابافاري بمقاطعة لامبمارك في السويد وهو عدة أنواع [3]. أما الصناعي فأنتج لأول مرة على يد العالم ريتشارد باریر عام 1948 [4].

تم استبدال الزيوليت الطبيعي بشكل متزايد بآخر صناعي حيث يعرف أكثر من 170 بنية بلورية مختلفة للمادة المعروفة.

زادت دراسات وتطبيقات الزيوليت بشكل كبير في الآونة الأخيرة حيث تم إنشاء عدد كبير من المنشورات وبراءات الاختراع [2].

I - 2. تعريف الزيوليت :

الزيوليت مادة بلورية منتظمة صغيرة يسهل اختراقها [5].

هيكلها البلوري ثلاثي الأبعاد ناتج عن ترتيب TO رباعي الأسطح) بشكل عام يكون Tهو Siأو Al) متصل من خلال تجسير ذرات الأكسجين [6].

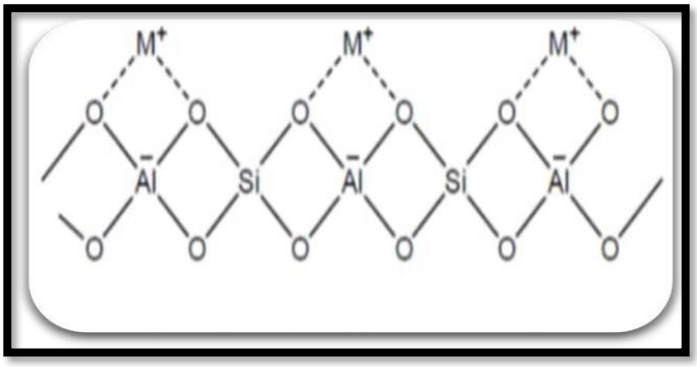
يتكون من الألومينا سيليكات مائية صيغته العامة $M^{+}_{2/n}Al_2O_3xSiO_2YH_2O$ حيث :

M: كاتيونات قابلة لتبديل

n: عدد تكافؤ الكاتيون

x: عدد ذرات السيلكون حيث ($x \geq 2$)

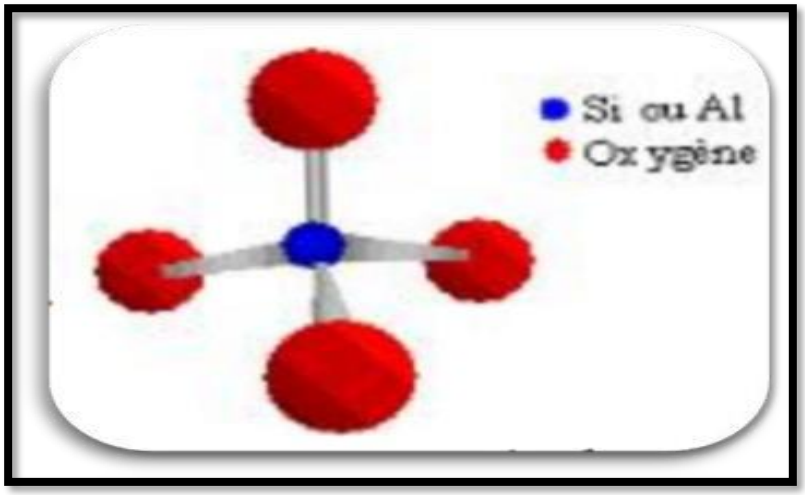
Y: عدد جزيئات الماء [5].



الشكل (I-1): صورة تبين الصيغة العامة للزيوليت

I.3.البنية الكيميائية للزيوليت :

في جميع الحالات يمثل الحرفM كاتيون قابل للاستبدال سواء كان معدنيا أو معدن انتقالي أو بروتون الكاتيون M مسؤول بشكل خاص على خصائص القاعدة الحمضية في برونستد أو لويس و عن خصائص التبادل الكاتيوني للزيوليت، أما بالنسبة للأنواع AlO2 و SiO2 فهي الوحدات الأولية التي من خلال تجميع ذرات الأكسجين خاصة بها تشكل رباعي الأسطح AlO4 وSiO4 من تسلسل ثلاثي الأبعاد لرباعي الأسطح موضحة في الشكل تم بناء إطار سيليكات الألمنيوم وهذا يعتمد على حجم فتحة المسام وكذلك تجاويف ذات أبعاد جزيئية للزيوليت [7].

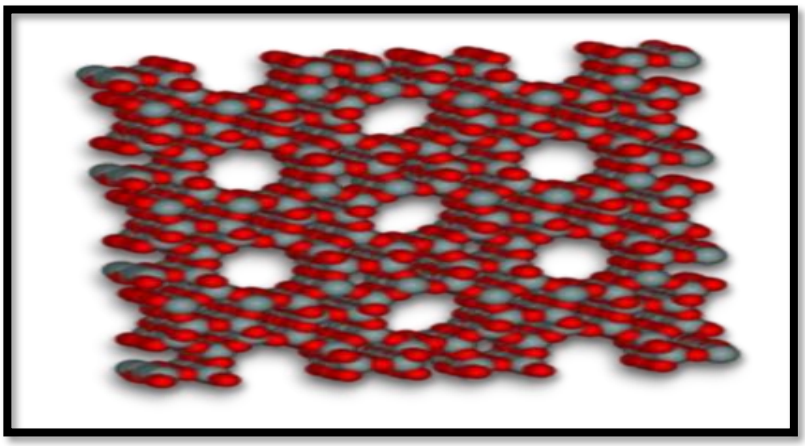


الشكل (I-2): تمثيل ثلاثي الأبعاد لبنية الزيوليت

I -4. الهيكل المسامي للزيوليت:

يتم تحديد قطر مسام الزيوليت بعدد TO رباعي الأسطح و يتم تصنيف معظم الزيوليتات إلى ثلاث فئات محددة بعدد ذرات T (8 أو 10 أو 12 ذرة) في فتحات المسام.

- يتكون الزيوليت ذو مسامات صغيرة من حلقات بها 8 ذرات T ذات أقطار من 0.3nm إلى 0.45nm .
(أي3A° إلى 4.5A°)
- يتكون الزيوليت ذو مسامات متوسطة من حلقات بها 10 ذرات T ذات أقطار من 0.45nm الى 0.6 nm .
(أي4.5A° إلى 6A°)
- يتكون الزيوليت ذو مسامات كبيرة من حلقات بها 12 ذرة T ذات أقطار من 0.6nm إلى 0.8nm .
(أي6A° إلى 8A°) [8].



الشكل (I-3): الهيكل المسامي للزيوليت[9]

I -5.مصادر الزيوليتات:

الزيوليتات أما أن تكون موجودة في الرواسب الطبيعية حيث غالباً ما تكون متحدة مع سلسله من الصخور البركانية الزجاجية، أو تكون مصنوعة من أصناف كثيرة من المواد التي تحتوي في بنائها على السيلكون و الألومونيوم بنسب عالية [10].

I-6. تصنيف الزيوليت :

للزيوليتات بنية منظمة ذات أسطح متناسقة مشكلة بذلك أجسام رباعية الأوجه متصلة ببعضها البعض بذرات أكسجين موجودة على الزوايا، تشكل هذه الأخيرة باشتراكها ببعضها البعض وحدات تركيبية متماثلة "وحدة بنيوية ثانوية ". إن نوعية الرابطة الموجودة بين المجسمات الرباعية الأوجه تختلف من زيوليت لآخر، هذا ما جعل العالم" ماير" يقترح تصنيفا للزيوليت على أساس البنية الهيكلية له، يتكون هذا التصنيف من 8 مجموعات .

لكل مجموعة وحدة هيكلية مميزة بترتيب المجسمات الرباعية الأوجه فيها. تبين هذه الوحدات موقع كل من " الألمنيوم"، "السيليسيوم" و" الأكسيجين" بالنسبة لبعضهم البعض بدون تحديد موقع الماء والأيونات الموجبة ضمن القنوات والتجاويف لكنهما تملكان درجة عالية لقابلية الحركة وهذا ما يفسر خاصية التبادل الشاردي ولفقد واسترجاع الماء. يتكون الزيوليت من :

رباعيات الأوجه المشكلة من الأكسيجين، الألمنيوم والسليسيوم.

الأقفاص الأولية :

الموشور المكعب: يحتوي على أربعة مجسمات رباعية الأوجه.

الموشور السداسي: يحتوي على ستة مجسمات رباعية الأوجه .

الأقفاص الثانوية والقنوات:

هناك ما يسمى بالقفص "ألفا" والقفص "اقراق" تشكل هذه الأقفاص نتيجة ضم الأقفاص الأولية أما القنوات فلها فتحات تتراوح ما بين (0.8-3nm) [11].

I -7.مجموعة معادن الزيوليت :

تضم مجموعة معادن الزيوليت عدداً كبيراً من المعادن السليكاتية المائية التي تتشابه في الكثير من الصفات: كالتركيب الكيميائي والمعادن المصاحبة لها وأماكن وجودها في الطبيعة.

وتتكون مجموعة معادن الزيوليت من سلاسل حلقية من رباعيات الأوجه $SiO4,AlO4$ وهي بذلك تشابه معادن الفلسبار في بنائها الذري.

وعادة ما تكون مجموعة معادن الزيوليت ثانوية النشأة، وهي توجد في الفجوات والفراغات في الصخور البركانية القاعدية.

تستعمل مجموعة معادن الزيوليت في إزالة عسر الماء عن طريق التبادل الكاتيوني بين أيونات الماء وأيونات المعدن. و من أهمها ما يلي:

I-7-1.أنالسيم : التركيب الكيميائي للمعدن $Na\ (AlSi_2O_6)\ H_2O$ ، ويتبلور في فصيلة المعكب نظام سداسي ثماني الأوجه ، يوجد عادة في هيئة بلورات وكذلك كتل حبيبية.

المعدن عديم اللون أو أبيض ، البريق زجاجي ، المخدش أبيض أو أبيض محمر ، الصلادة(5 – 5,5)، المكسر غير مستو، الوزن النوعي 2,27 والمعدن نصف شفاف.

ويتواجد المعدن في فراغات الصخور البركانية ويصاحب معادن الكلسيت (شكل I-4).

الشكل (I-4): صورة توضح بلورات معدن الأنالسيم

I-7-2. ناترولیت: التركيب الكيميائي للمعدن $Na_2 (Al_2Si_8O_{10}) 2H_2O$ ويتبلور في فصيلة أحادي الميل نظام الوتد، وقد يأخذ شكل تجمعات ليفية أو إبرية أو شعاعية أو حبيبية.

المعدن عديم اللون أو أبيض والبريق زجاجي، المخدش أبيض، الصلادة تتراوح بين(5 – 5,5). الانفصام منشوري كامل، المكسر غير مستو، والوزن النوعي 2,25 و المعدن شفاف أو نصف شفاف.

المعدن ثانوي النشأة مصاحباً لمعادن الزيوليت كالانالسيم و الهيولنديت (شكلI-5)

الشكل(I-5): صورة توضح بلورات معدن الناترولیت

I-7-3. ستلبیت : التركيب الكيميائي للمعدن .$Ca (Al_2Si_7O_{18}) 7H_2O$ ويتبلور في فصيلة أحادي الميل، مثل معدن النطروليت ولكن بلوراته معينية كاذبة.

لون المعدن أبيض ، بريقه زجاجي أو لؤلؤي على سطح الانفصام ، المخدش أبيض ، الصلادة =(3,5 – 4)، الانفصام مسطوح جانبي كامل، المكسر غير مستو، الوزن النوعي =(2,1 – 2,2) والمعدن نصف شفاف ويوجد في فجوات الصخور البازلتية.

I-7-3.هیولندیت : التركيب الكيميائي للمعدن $Ca (Al_2SO_7O_{18}) 6H_2O$ يتبلور المعدن في فصيلة أحادي الميل، اللون أبيض أو أحمر أو أصفر والبريق زجاجي. ولؤلؤي على سطح الانفصام، المخدش أبيض، الصلادة =(3,5 – 4) الانفصام كامل مواز للمسطوح الجانبي والوزن النوعي = (2,18 – 2,2)، المعدن شفاف أو نصف شفاف.

I-7-5كابازیت : التركيب الكيميائي للمعدن $6H_2O$ $(Al_2Si_4O_{12})$ (CaWa) ويتبلور في فصيلة الثلاثي لون، المعدن أبيض أو أصفر أو وردي .

البريق زجاجي، المخدش أبيض، الصلادة (4 – 5) الانفصام ضعيف والوزن النوعي = (2– 2,15)والمعدن شفاف أو نصف شفاف.

المعدن ثانوي النشأة، يوجد مع غيره من مجموعة معادن الزيوليت ومبطناً للفجوات في الصخور البازلتية (شكل I-6) [12].

الشكل (I-6): صورة توضح بلورات معدن الكابازيت

I -8. خصائص الزيوليت :

يتميز الزيوليت بالخصائص التالية :

I-8-1.التبادل الشاردي :

التبادل الشاردي عملية تسمح بإظهار خصائصه (التحفيز والادمصاص) وهو استبدال الشوارد الموجبة داخل الزيوليت بأيونات موجبة أخرى ذات تكافؤ مختلف.

I-8-2. المسامية والانتقالية للسطح:

المسامية الموجودة في البنية التركيبية للزيوليت تسمح له بفصل مكونات الخليط على أساس اختلاف الحجم والشكل للجزيئات وله الخاصية الانتقالية وهي امتصاص بعض المواد لذا يعتبر الزيوليت كمنخل إذ يقوم بغربلة المواد واختيارها وفصلها عن الجزيئات الأخرى فهو يسمح بمرور المركبات الخطية ويمنع المركبات المتفرعة.

I-8-3. حمضية السطح :

الزيوليتات مواد لها خاصية حمضية (تحتوي مواقع حمضية داخل بنيتها) تعتبر مواد حمضية صلبة. تحتوي على دلائل حمضية تتراوح ما بين 1 أو3 مكافئ غرامي [13] .

I-9.تحضير الزيوليت:

يحضر الزيوليت تحت شروط معينة وهي درجة الحرارة، التركيز،pH ، طبيعة الشوارد، المكونات، الخلط التفاعلي ومصادر السيليس والألومين. عادة يتم تحضير الزيوليت في وسط ذو pH>11 أي وسط قاعدي.

إن ارتفاع pH يؤثر على ارتفاع سرعة التبلور وانخفاض نسب ALO_3 و SiO_2في البلورة .

تقام عملية التبلور تحت درجة حرارة ما بين °C 60 إلى °C 300 .

❖ **هناك ثلاث طرق لتحضير الزيوليتات :**

التبلور المباشر :

هذه الطريقة تعتمد على تحضير هلام تفاعلي، يحتوي هذا الهلام على سيليكات الألمنيوم الصلبة غير المبلورة و الألومين النقي (الومينات الصوديوم) ، يتعرض الهلام إلى عملية تسخين وهذا راجع لدرجة تبلور تتراوح ما بين °C200- °C60، تحت ضغط معين و مدة زمنية تقدر ببضعة أشهر.

الزرع :

تعتمد هذه الطريقة على تحضير هلام تفاعلي للتبلور، أين تضاف بعض الحبيبات من الزيوليت النقي وذلك قبل أن يصل إلى درجة حرارة تبلوره. هذه الطريقة تستعمل لصناعة الزيوليتات صعبة التحضير .

التنويه :

تنقسم هذه الطريقة إلى ثلاث خطوات :

- **الخطوة الأولى:** يحضر هلام " أ " يحتوي عادة على السيليس ومصدر الألمنيوم أو على سيليكات الألمنيوم الطبيعة مثل الطين NaOH أو قاعدة أمين رباعي و الماء غير المشرد كمذيب، مع إضافة عامل بنيوي.
- **الخطوة الثانية:** بنفس مفاعلات الهلام "أ" نقوم بتحضير هلام "ب"، دون إضافة العامل البنيوي.
- **الخطوة الثالثة:** نضيف 25 بالمئة من الهلام "أ" إلى الهلام "ب"، الخليط الناتج بعد عملية التجانس عند درجة حرارة عادية، نقوم بوضعه عند درجة حرارة تبلوره، وتحت ضغط عادي، ونتركه لمدة بضعة ساعات إلى أيام. هذه الطريقة لها ايجابيات التالية :
  - ✓ نسبة النقاوة كبيرة للمواد الناتجة .
  - ✓ نسبة كبيرة للتبلور .

I - 10.تجديد الزيوليت:

لإعادة تجديد الزيوليت استخدم محلول الصودا الملحي عن طريق إذابة الصودا في المياه ذات ملوحة عالية (مياه البحر أو مياه مذابة بها كلوريد الصوديوم) تذاب الصودا حتى تصل pH=10

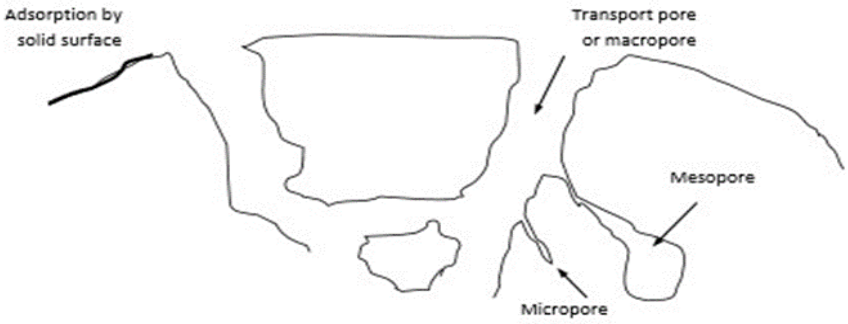
1- حضر محلول 4M (NaOH) بإضافة 160 g إلى لتر من الماء .
2- أضف (20-36g) من ملح الطعام إلى لتر ماء وقم برجه حتى ذوبان الملح كله.
3- يوضع 100 g الزيوليت.
4- أضف من محلول NaOH بتدريج حتى تصل pH = 10- 11
5- نقوم بالرج وتركه مدة 24 ساعة في المحلول .
6- نغسل بالماء المقطر لتر لكل 100g الزيوليت ثلاث مرات .
7- تجفيفه عند°C 105.
8- نقوم بوضعه في كوب ونغطيه بمنديل ورقي ليتوازن مع رطوبة الجو.

يتبع إعادة تنشيط بمعادلة الأتيه [2].

$$NH_4^+ _ Z + NaCl + NaOH \rightarrow Na^+ _ Z + NH_3 + NaCl + H_2O$$

I-11. إمتزاز الزيوليت :

تعرف عملية الإمتزاز بأنها العملية التي يحدث فيها التصاق لجزيئات أو ذرات أو أيونات المادة الممتزة على سطح الجسم الماز ،وتسمى المادة التي يحدث لها الإمتزاز بالمادة الممتزة وهي المادة أو السطح التي تنتشر ضمنها الجزيئات الواجب إزالتها لتنقية التيار السائل أو الغازي، بينما يدعى السطح الذي يتم عليه الإمتزاز بالمادة المازة و هي الجزئيات المزالة من التيار السائل أو الغازي الواجب تنقيته والموجودة في مسامات المادة المازة ،حيث تتكون طبقة جزيئية رقيقة على السطح الماز في حالة الإمتزاز أحادي الجزيئية أو تتكون طبقة بسمك عدة جزيئات على السطح الماز، وتسمى العملية عندئذ بالإمتزاز متعدد الجزيئات فعند سطح السائل تكون القوى الجزيئية في حالة عدم توازن أو في حالة عدم التشبع. ويكون الشيء نفسه بالنسبة لسطح الصلب، حيث تكون قوى الجزيئات أو الذرات الموجودة على السطح الصلب غير مكتملة، ونتيجة لعدم التشبع هدا فان سطوح الصلب أو السائل تميل إلى استكمال هذه القوى غير الكاملة باكتساب مواد أخرى على سطحها تبقى عليها، وتسمي عملية تركيز بعض المواد على سطوح الصلب أو السائل بالإمتزاز[14].



الشكل(I-7) : تمثيل لعملية الامتزاز خلال مسامات مادة صلبة

تطور في مجال الامتزاز استخدام الزيوليتات بشكل واسع ، حيث يستخدم لفصل مكونات الهواء و إنتاج الأوكسجين، و الآزوت بنقاوة عالية و لتنقية الغازولين (وقود البنزين) ، و منذ اكتشاف الزيوليتات الطبيعية عرف منها 40 نوع تتمتع ببنى بلورية مختلفة وارتباطات مختلفة لكن أكثر الأنواع استخداماً كمازات على المستوى التجاري ،و الصناعي هي الشابازيت ،أريونيت ،ماردينيت، كلينوبتيلوليت. و يستخدم الماردينيت، و الكلينوبتيلوليت في مجالات فصل مكونات الهواء، والتجفيف التنقية كما تستخدم الزيوليتات الطبيعية كمواد مالئة في صناعة الورق، و الاسمنت، و الأسمدة، و كمجففات للتخلص من الروائح في حظائر الحيوانات.

اعتمادا على البنية الكيميائية للمادة الفعالة وقدرتها على تشكيل المذيلات يمكن توضيحا آلية امتزاز المادة الفعالة على سطح الزيوليت، والذي يتضمن، استبدالا كاتيونياً وربطاً هيدروفوبياً ويتعلق هذا الارتباط والتبادل بعدة نقاط أهمها:

- كمية المادة الفعالة الممتزة لكل وحدة كتلة من الزيوليت .
- تركيز محلول المادة الفعالة المطلوب للحصول على التغطية السطحية أو درجة الامتزاز المطلوبة .
- تركيز المادة الفعالة على سطح الزيوليت التي يحدث عندها الإشباع السطحي .

إضافة لما سبق، يفترض تثبيت بعض العوامل الأخرى كدرجة الحرارة والضغط .

ملاحظة: تشمل المواد الفعالة سطحياً مجموعة المواد التي يمكن لها أن تساعد على التنظيف، والتعقيم والتبعثر والرغوة والاستحلاب[15] .

استناداً إلى خواص البنية الزيوليتية لاقت الزيوليتات أهمية بالغة في مجالات متعددة، وبخاصّة في عمليات الامتزاز، إذ تعتبر من المازات الهامة جداً و بخاصة بالنسبة للجزيئات القطبية بالإضافة إلى الجزيئات الأخرى اعتماداً على خاصية الفعل المنخلي الجزيئي للبنى الزيوليتية [16].

تعتمد الخواص الامتزازية لأي زيوليت على بنيته الكيميائية أي على النسبة Al/Si ونوع الكاتيون التبادلي وعدد المواقع المعدة للامتزازيمكن تغيير الخواص الامتزازية أو التبادلية للزيوليت بعدة معالجات، وذلك بغية تحسين كفاءة الفصل للزيوليت الطبيعي الخام. و من المعالجات الشائعة في هذا المجال نذكر :

أ. المعالجة الكيميائية تتضمن هذه الطريقة المعالجة بالحموض والأسس والمعالجة الحرارية.

ب. التعديل السطحي (التحوير السطحي) [15].

تستخدم المركبات الحمضية لتحديد المراكز الأساسية، والمركبات الأساسية لتحديد المراكز الحمضية. درس كل من تيمكن، و مياموتو امتزاز الأمونيا السائلة على الزيوليت BEA، و باستخدام المج الحراري المبرمج TPD وجدا قمة أساسية عند الدرجة حوالي 300 C° و التي تعزى إلى وجود مراكز براونشتيد الحمضية بينما في حالة امتزاز الأمونيا الغازية فكانت القمة الأساسية عند 240 C° و قمة صغيرة جداً عند الدرجة 500 C° و كان التركيز الكلي للمراكز الحمضية 0.46 m.mol/g.

تستخدم طيوف الأشعة تحت الحمراء FTIR في السنوات الأخيرة على نطاق واسع لدراسة الخواص السطحية للحفازات الصلبة، وبخاصة الزيوليتات المؤلفة من الألومينوسيليكات الفراغية و هي مكملة للطرائق TG-DTA و XRD .....الخ.

إن تفسير طيوف الـ IR يعتمد بشكل أساس على نسب قمم الامتصاص إلى مجموعات بنيوية محددة البنية الزيوليتية، و استناداً إلى هذه الطيوف يمكن تحديد البنية الزيوليتية [16].

I -12. أنواع الزيوليت :

I -12-1. الزيوليت الطبيعي :

تتواجد الزيوليتات في الحالة الطبيعية في الحجارة البازلتية وفي الرواسب، فقد تكونت عبر العصور الغابرة تحت تأثير المياه المعدنية الساخنة، أغلبيتها سميت على حسب اسم مكتشفها. إن إنتاج العالم السنوي للزيوليت الطبيعي هو4 مليون طن، 3 مليون طن منها تشحن إلى الأسواق الصينية والدول الرائدة في إنتاج الزيوليتات الطبيعية في أوروبا الشرقية، أوروبا الغربية، آسيا، أستراليا. هناك العديد من أنواع الزيوليتات الطبيعية قد تم اكتشافها [11].

الشكل(I-8): حبيبات الزيوليت الطبيعي[17]

I -12-2. الزيوليت الاصطناعي:

نظرا لندرة الزيوليتات الطبيعية لجأ العلماء إلى محاولة صنع الزيوليت له نفس خواص الزيوليت الطبيعي. يوجد 150 نوع من الزيوليتات الاصطناعية، وهي الأكثر استعمال في الصناعة، منها ما له نظير في الزيوليتات الطبيعية وهناك بعض منها بدون بنية هيكلية كاملة [11].

الشكل(I-9): زيوليت اصطناعي لرطوبة الغاز[17]

I-13. خام الزيوليت:

أول اكتشاف لخام الزيوليت الطبيعي، كان في عام 1950، ضمن التشكيلات الرسوبية المنتشرة في غربي الولايات المتحدة. يمتلك هذا الخام العديد من الخصائص منها درجة إماهة عالية و شكل موحد لحجم القنوات الجزيئية في البلورات التي نزع منها الماء و ادمصاص وامتزاز الغازات والأبخرة.....، يتشكل هذا الخام في ست بنيات جيولوجية (بالاعتماد على هاي)، هي: البحيرات الملحية والقلوية - الترب الملحية والقلوية وسطح التربة - رسوبيات قاع البحار- المياه الراشحة في نظام هيدرولوجي مفتوح - التغيرات

الهيدروترمالية - مواقع الصخور الاستحالية. وأضاف إليها ايجيما بنيتين جيولوجيتين، هما: الزيوليت المغماتي- الزيوليت المتشكل في البركانية المتراصة [18] .

الفصل الثاني

الزيوليت (الزيولايت) الطبيعي

II -1.نشأة معادن الزيوليت :

تتكون معادن الزيوليت الطبيعي من تفاعل المياه الجوفية مع الزجاج البركاني أو المعادن الطينية، فتقوم جزئيات الماء بإماهة الزجاج البركاني ونزع مكوناتها من العناصر(Si, Al, Na, K, Ca)، مما يؤدي إلى ظهور تباين في التركيب المعدني.

II -2.تعريف معادن الزيوليت:

تظم مجموعة معادن الزيوليت عددا من المعادن السيليكاتية المائية ،التي تتشابه في تركيبها الكيميائي ووجودها في الطبيعة، وتعرف بأنها عبارة عن سيليكات الألمنيوم، والصوديوم والكالسيوم بصفة أساسية، وتحتوي على نسبة كبيرة من الماء.

تتراوح صلادة معـادن الزيوليت بين(3.5- 5.5)، ويتراوح الوزن النوعي بين(2-2.4). تنصهر كثير من معادن الزيوليت بسهولة، ويصحب ذلك حدوث رغوة. وتعد معادن الزيوليت من المعادن ثانوية النشأة، وتوجد بصفة مميزة في الفراغات والفجوات والعروق في الصخـور البركانية. تتميز معادن الزيوليت بخفة الوزن و الهشاشة، وتعدد الألوان كالبرتقالي، الأخضر المصفر، الأخضر الفاتح وعديم اللون أو الأبيض، ذات أحجام بلورية دقيقة تقاس بأجزاء من المليمتر[3].

II -3. مصدر الزيوليتات الطبيعية :

معادن طبيعية ذات مصدر بركاني يمكن أن تتواجد في مختلف البيئات الجيولوجية المرتبطة بالمواد السيلكونية (الصخور البركانية، الطين، الفلسبا، السيلكا الحيوية، صخور السيلكا الأخرى)، وينشأ التشكيل البلوري السريع لهذه الزيوليتات عندما تتحد مياه الأرض القلوية المتدفقة ذات المحتوى الملحي العالي مع الرماد البركاني، بينما تحتاج هذه العملية مدة من الزمن تتراوح بين الألف إلى ملايين السنين في الأحواض البحرية الضحلة. وأكثر الزيوليتات المعروفة بوجودها في الطبيعة تكون بنسب Si / Al منخفضة، وذلك لغياب عوامل التوجيه العضوية والتي تكون لازمه لتكوين الزيوليتات السيلكونية، ويمكن للزيوليتات الطبيعية أن تظهر أحياناً كبلورات كبيرة منفردة رغم أن من الصعب جدا تحضير تلك البلورات في المعامل، إلا انه من النادر الحصول على زيوليتات طبيعية عالية المسامية وحتى إن وجدت يمكن اعتبار تركيبها غير مستقر ويتحول إلى شكل أكثر كثافة، في حين تحضر الزيوليتات العالية المسامية في المعامل في ظل وجود مركبات صناعية معينة.

ومنذ أن اكتشف گرونستيد أول زيوليت تم العثور حتى الآن على حوالي 40 نوع طبيعي من الزيوليت ومن أكثر هذه الأنواع انتشاراً الموردينايت والكليتوبتيلوليت والاربونايت والتشابازايت والستيلبايت والانالسايم، وقليلا ما تتواجد الزيوليتات التي تظهر طبيعياً في حالة نقية، حيث تكون ملونه بدرجات متفاوتة من الكوارتز أو المعادن أو الزيوليتات الأخرى، ولهذا السبب يستبعد استخدام الزيوليتات الطبيعية في العديد من التطبيقات الكيميائية التي يكون فيها التجانس والنقاوة أمر أساسي وضروري.
وقبل عدة سنوات مضت كانت الزيوليتات الطبيعية تستخدم فقط كمجوهرات وقطع متحفية مثيرة للإعجاب نظرا لجمالها، أما حاليا فهي تستخدم على نطاق واسع في المجالات الزراعية والإشعاعية وكرانتجات التبادل الأيوني ومواد ادمصاص، ويتوقف نشاطها التحفيزي على درجة تفاوتها وانخفاض مساحتها السطحية[10] .

II-4. الخواص الفيزيائية المميزة للمواد الزيوليتية :

II-4-1.الفصل:

يمكن فصل جزيئات باستخدام الزيوليتات اعتمادا على الحجم والشكل والقطبية ودرجة التشبع وغيرها من الخواص اعتماداً على العمليات الآتية:

II– 4-1-1. الإدمصاص:

تعتبر الزيوليتات مواد ادمصاص فريدة من نوعها، حيث تتميز بأحجام فراغية تتراوح ما بين (20%إلى50%) ومساحة سطح داخلية تصل إلى مئات الآلاف من الأمتار المربعة لكل كيلو جرام، وادمصاص الجزيئات النزلية إما أن يتم على السطح الخارجي للبلورات أو على السطح الداخلي للمسامات الدقيقة وفقاً لهندسة وأبعاد الجزيئات وقطر مسامات الزيوليت، فعندما يكون قطر الجزيئات المتحركة أكبر من قطر المسامات فإنها لا تتمكن من المرور خلال النوافذ والدخول إلى النظام القنواتي للتركيب الزبوليتي, ولهذا السبب تعرف الزيوليتات أيضا على إنها مناخل جزيئية، وتتأثر خاصية النخل الجزيئي للزبوليتات بعمليات التسخين وإزالة الماء، فالتسخين يمكن أن ينشأ عنه تشوه في الشبكة البلورية وزيادة الحجم الفراعي للقنوات، أما إزالة الماء فتسبب في تبادل كاتيوني ينتج عنه تغيرات ملاحقة في توزيع الشحنة داخل التركيب.
ولشكل وحجم قنوات الزيوليتات تأثير استثنائي على خواص هذه المواد من الناحية العملية الادمصاصية، وهو قدرتها على ادمصاص جزيئات معينة داخل التركيب (الانتقاء الادمصاصي) ويعتمد الانتقاء الادمصاصي عاتما على قطبية كل من مادة الادمصاص والمدمص بشكل كبير، وفي حالة الزيوليتات تعتبر

نسبة Si / Al المقياس الذي يتم بواسطته تعيين القطبية، وتحدد القطبية الجزيئات التي يمكن ادمصاصها بواسطة الزيوليت، فعندما تكون نسبة Si / Al منخفضة تزداد القطبية ويكون الزيوليت غير مائي، وبالتالي فإن الجزيئات الأكثر قطبية هي التي تشغل المواقع ذات الشحنة العالية داخل الزيوليت، واستخدام الزيوليتات في ادمصاص الأنواع المتعددة من الجزيئات يدخل ضمن إطار تطبيقاته في الفصل والتنقية والتجفيف.

II-4 -1-2. التحفيز:

تستخدم الزيوليتات كمحفزات لتنشيط التفاعلات الكيميائية وتحسين إنتقائيتها، ويرجع ذلك الى مفعول الحبس داخل التجاويف الذي تتميز به المناخل الجزيئية إضافة إلى صفاتها الحامضية
والقلوية. ووجود مواقع حمضية على الشبكة البلورية للزيوليتات وإمكانية إدخال مواقع جديدة يجعل منها مواد محفزة بإمتياز، حيث يمكن للزيوليتات تعزيز نشوء التفاعلات الحافزة كتفاعلات الحمض والقاعدة، وكذلك تستخدم في بعض الأحيان كدواعم للكواشف والفلزات المنشطة، كما يمكن للزيوليتات أن تكون مستخدمة أيضاً كمحفزات للأكسدة، بالإضافة إلى إمكانية استخدامها في الحفز الحمضي الاختياري وذلك لانتقاء تحول معين واستبعاد كافة التفاعلات المنافسة، وحدوث التفاعلات المحفزة داخل مسامات الزيوليت يتيح المجال أكثر للتحكم في نواتجها.

II-4-1-3.التبادل الأيوني :

تتصف الزيوليتات بقدرتها على تبادل الكاتيونات وفقاً لخاصية تعرف بالتبادل الأيوني، حيث تكون الكاتيونات المائية داخل مسامات الزيوليت متصلة بشكل ضعيف بحيث تكون مهيأة للاستبدال مع كاتيونات أخرى عندما تكون في الوسط المائي، ويرجع الفضل في ذلك إلى وجود ايونات الألومونيوم الثلاثية التكافؤ داخل الهيكل، والتي تسبب في عدم توازن شحنة التركيب من خلال زيادة الشحنة السالبة، ولمعادلة هذه الزيادة في الشحنة تندمج كاتيونات مثل K^+، Na^+، Ca^{+2} ضمن تركيب الزيوليت، وتكون هذه الكاتيونات قابلة للتبادل مع كاتيونات أخرى مما يمنح الزيوليت سعة تبادلية عالية، وقد يؤدي دخول كاتيونات فلزية أخرى إلى تركيب الزيوليت من خلال هذا التبادل إلى حدوث تغيرات في خواصه الحفرية وصفات النخل الجزئي، وتزداد السعة التبادلية للزيوليت بزيادة نسبة Si / A1 فيه

II-4- 2. المرونة:

يقصد بتعديل الزيوليت التغير غير المنعكس على خلاف ما هو عليه في عمليات التبادل الأيوني و الادمصاص، وهناك العديد من الطرق التي يمكن بها تعديل الزيوليت، ومن بين تلك الطرق تعديل الهيكل

الزيوليتي باستخدام زيوليتات صناعية أخرى تحتوي على كاتيونات فلزية غير الألومنيوم والسليكون ضمن هيكلها، كذلك يمكن تعديل هياكل الزيوليتات عن طريق نزع الألومونيوم لزيادة السيلكا وبالتالي زيادة الطبيعة غير المائية لها، كما أن هناك طرق خاصة يعدل فيها الزيوليتات بحيث يضاف خصائص فريدة وهامة إليها.

II-4- 3. الثبات:

الكثير من الزبوليتات تكون ثابتة حرارياً إلى أعلى من°500C ، وبعضها يكون ثابت في الوسط القلوي و البعض الآخر يكون ثابت في الوسط الحامضي، بالإضافة إلى أنها تكون ثابتة أيضا اتجاه الإشعاع المؤين بحيث يمكن استخدامها في ادمصاص الكاتيونات المشعة، ولقد أثبتت الدراسات الحرارية التي أجريت على الزيوليتات أن الثباتية الحرارية لها تعتمد على نوع الزيوليت ونسبة Si / AI فيه وطبيعة الكاتيون المعادل لشحنة الهيكل البلوري السالبة، ويمكن تصنيف الزيوليتات اعتماداً على تأثراتها الماصة للحرارة إلى عدة مجموعات.

زيوليتات ذات تأثيرات حادة بشدة(ناترولايت ، ميرولايت ، سلوليسايت ، تومسونايت)

زيوليتات ذات تأثيرات منحلة قليلا(ادنجتونايت ، لايمونتايت ، هولاندايت) وغيرها.

زيوليتات ذات تأثرات عريضة منفردة (شابازايت ، اريونايت ، فيريرايت ، موردينايت ، وغيرها)

أما التأثرات الطاردة للحرارة فتظهر في الغالب عند درجات حرارة أعلى من°700C ونادراً ما تظهر عند درجة حرارة أقل، وحتى وأن ظهرت فتكون غير واضحة بسبب التشويش الناجم عن ظهور تأثرات الماصة للحرارة، ويلي التأثرات الداخلية للزيوليت تأثراته الخارجية والتي تكون ناجمة عن اكتمال التغيرات الناتجة من التحول الكيميائي، ويجب الإشارة إلى أن إمكانية إعادة إماهة الزيوليت ترتبط ارتباطاً وثيقاً بثباته الحراري.

II. 4-4 . قابلية إعادة الاستخدام:

يمكن تجديد الزيوليت باستخدام طرق سهلة نسبيا، كالتسخين مثلاً لإزالة المواد المدمصة، أو التبادل الأيوني مع الصوديوم لإزالة كاتيونات، أو استخدام الضغط المتردد لإزالة الغازات المدمصة.

الأمان:

أجريت دراسات موسعة على الزيوليت نوع A نظراً لاستخدامه في المنتجات الشائعة الاستهلاك، ولقد أثبتت هذه الدراسات أن الزيوليتA غير سام عند التعرض إليه سواء عن طريق الفم أو الجلد أو التنفس، وأثبتت تلك الدراسات أيضاً أن الزيوليت النوع A غير ضار للبيئة.[10]

II-5. آلية عمل الزيوليت:

تتم إزالة الملوثات من الماء من خلال التبادل الأيوني الذي يمكن تمثيله على النحو التالي :

$$Na - Zéolite + Ion - solution \leftrightarrow Ion - Zéolite + Na - solutio$$

تعتمد كفاءة الكاتيون في هذه العملية على عدة عوامل منها:

- طبيعة الكاتيونات
- تركيز الأيون في المحلول
- درجة الحرارة
- الخصائص الهيكلية للزيوليت[19] .

II- 6. تصنيف معادن الزيوليت:

لقد تم تصنيف الزيولايت الطبيعي إلى سبع مجموعات مختلفة (جدول I-1)، على أساس عدد الوحدات الأساسية (التتراهيدرات)، التي تشكل التركيب البنائي لها. ويصل عدد انواع معادن الزيولايت الطبيعية إلى حوالي 40 نوعا، تتواجد منها ستة أنواع بكميات اقتصادية، وتتمتع بمواصفات تطبيقية وهي: الكلينوبتيلوليت، الموردينايت، الاريونايت، الشبازايت، الفيريرايت والفلبسايت، والتي يتم استثمارها في المجالات الصناعية والزراعية حاليا في الدول الصناعية، خصوصا الولايات المتحدة واليابان.

جدول (II-1): تصنيف الزيولايت اعتمادا على التركيب البنائي [3]

المجموعة	التركيب الكيميائي
مجموعة (1) تضم 4 حلقات مفردة هي: - أنالسيم (Analcime) - فيلبسايت (Phillipsite) - لامونتايت (Laumontite)	$Na_{16}[(AlO_2)16(SiO_2)_{32}]16H_2O$ $(K,Na)_{10}[(Al_2O_3)16(SiO_2)_{22}]16H_2O$ $Ca_4[(Al2O_3)8(SiO_2)_{46}]16H_2O$
مجموعة (2) تضم 6 حلقات مفردة هي: - اريونايت (Erionite)	$(Ca,Mg,K_2,Na_2)4.5[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}]27H_2O$
مجموعة (3) تضم 4حلقات مضاعفة هي: - ليندي A (Linde A)	$Na_{12}[(AIO_2)_{12}].27\ H_2O$
مجموعة (4) تضم 6 حلقات مضاعفة هي: - شبازايت(Chabazite)	$Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8].13H_2O$

مجموعة (5) تضم معقد من 1-4 حلقات هي: - ناترولايت (Natrolite)	$Na_{16}\,[CalO_2)_{16}(SiO_2)_{24}].16H_2O$
مجموعة (6) تضم معقد 1-4 حلقات هي: - موردينايت (Mordenite)	$Na_8\,[CalO_2)_8(SiO_2)_{40}].24H_2O$
مجموعة (7) تضم معقد من 1-4 حلقات هي: - كلينوبتيلوليت (Clinoptilolite)	$Na_6\,[CalO_2)_6(SiO_2)_{30}].24H_2O$

II-7.الكشف عن الزيوليتات :

يمكن استخدام المعالم المعنية للعينة الزيوليتة كاللون وشكل البلورة والصلابة لمعرفة نوع الزيوليت، ولكن لسوء الحظ أن الزيوليتات الصناعية لا تخضع لهذا النوع من التشخيص، ويمكن تقسيم التقنيات المستخدمة في الكشف عن الزيوليتات كالتالي .

II-7-1.تقنيات مجهرية :

- المجهر البصري.

-المجهر الماسح الالكتروني(S.E.M) ، والمجهر الالكتروني النافذ (T.E.M)

II-7-2. تقنيات التحليل الطيفي :

- الرنين النووي المغناطيسي (N.M.R)
- التحليل الطيفي بحيود الأشعة السينية (X.R.D)
- التحليل الطرقي بفوتونات الأشعة السينية(X.P.S) ، والتحليل الالكتروني بشكل عام (E.S.C.A)
- الأشعة تحت الحمراء.
- قياس طيف الامتصاص الذري(A.A.S) ، وقياس الانبعاث الذري(A.E.S)
- التحليل الحراري الوزاني (T.G.A)

II-7-3. الرنين المغناطيسي النووي (N.M.R):

يعتبر الرنين النووي المغناطيسي (N.M.R) أحد أهم التقنيات الطيفية المستخدمة في تحليل المواد الالومنيوسلكاتية، ويمكن الاستغناء عن استخدام هذه التقنية في حال استخدام تقنية الرنين المغناطيسي

النووي الزاوي الجذاب (M.A.S.N.M.R) وتخضع النظائر الرئيسية Si_{29} و AI_{27} الموجودة في المواد الالومنيوسلكاتية للدراسة بواسطة هذه التقنية، ويستغرق الطيف فيها أزمنة استحواذ طويلة للحصول على نسبة (اشارة/تداخل) مقبولة.

II-7-4. رنين العزم المغزلي للإلكترون :

يستخدم جهاز قياس العزم المغزلي الالكتروني للكشف عن كاتيونات التبادل في الزيوليتات الصناعية، وهو مناسب جدا لتشخيص البيئة المحيطة بالكتيونات الممغنطة، ويستعمل الطيف الناتج عنه في تفسير حالات الأكسدة للأيونات المحتجزة بواسطة الشبكة البلورية، وكذلك في معرفة درجة التعقيد ما بين مختلف المخلبيات وايونات العناصر الانتقالية الموجودة في الزيوليت وخاصة الزيوليتات X و A ، ولقد أوضحت دارسات كاساى وبيشوب التي أجريت على بعض المحفزات الجوانب النظرية و العملية لهذه التقنية.

II-7-5. التحليل الطيفي بالأشعة السينية(X - Rag):

تعتبر طرق التحليل بالأشعة السينية للبلورة الأحادية أحد أهم الطرق المستخدمة للتعرف على التركيب، ومن مساوئ استخدام هذه الطريقة أنها تتطلب بلورة فردية كاملة وبحجم مناسب للفحص، في حين أن ذلك لا يمكن أن يتوفر إلا طبيعيا، وبالتالي يرشح استخدام حيود الأشعة السينية على المسحوق في حالة الزيوليتات الصناعة لاستحالة الحصول على بلورات أحادية وبحجم مناسب . ورغم أن تقنية الحيود على المسحوق أقل كفاءة من تقنية الحيود على البلورة الأحادية إلا انه يمكن باستخدام طرق آلية خاصة الحصول منها على معلومة حول التركيب مثل مواقع الكاتيونات و الذرات داخل الهيكل.

II-7-6. التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء

يمكن استخدام جهاز قياس امتصاص الأشعة تحت الحمراء للكشف عن مختلف المظاهر الزيوليتية والتي تشمل:

اهتزازات الهيكل.

دارسة الجزيئات المدمصة بواسطة الزيوليتات.

طبيعة مجموعات OH^- في التركيب، وتأثير إدخال مختلف الكاتيونات إلى المواقع الحامضية للزيوليت [10].

II -8. عمليات تعدين ومعالجة الزيوليت :

II-8-1. تعدين الزيوليت :

تم تعدين صخور الزيوليت منذ قديم الزمان لأغراض البناء والتشييد، كما استخدمت كإضافات بوزلانية في صناعة الأسمنت، حيث تم تطوير محاجر كبيرة في بعض البلدان لإنتاج مئات الآلاف من الأطنان سنويا. أما الأغراض الأخرى (الصناعية والزراعية) فقد تم تعدينها في بداية الخمسينات في كل من اليابان والولايات المتحدة، ثم تليها بعض الدول الأوروبية .

في الوقت الحاضر يتم تعدين صخور الكلينوبتيلوليت، الموردينايت، الشبازايت الاريونايت، الفلبسايت والفيريرايت باستخدام طرق المناجم المفتوحة والتعدين السطحي، حيث تعتبر عمليات تعدين الزيوليت من العمليات السهلة وذلك بسبب قرب ترسبات الزيوليت من السطح ويتطلب ذلك إزالة كميات بسيطة من الغطاء الخارجي للتربة للوصول إلى موقع الخام

في حالات نادرة جدا يتم استخدام طرق التعدين الباطني كما حصل في عمليات تعدين الداسيت الزيوليتي مع خامات فلزية متعددة في رسوبيات إوامي في مقاطعة شيمان في اليابان. اختيار طريقة التعدين تعتمد على الظروف الجيولوجية وخصائص الصخور الحاوية للزيوليت. وكقاعدة عامة تتميز صخور الزيوليت بنعومة الحبيبات وسهولة التفتيت، مما يجعلها سهلة التعدين وليست بحاجة استخدام عمليات التفجير.

II-8-2. معالجة و إغناء الزيوليت :

يتم اختيار عمليات المعالجة للصخور الزيوليتية اعتمادا على مجال استخدام المنتج، وخصائص ومميزات الخام. وبشكل عام تتضمن العمليات النموذجية لمعالجة خام الزيوليت، السحق لدرجة النخل المتوسط، ثم تجفيف المواد (في الهواء أو الأفران). بعد ذلك تصبح جاهزة للطحن لحجوم منتظمة وذلك بواسطة طواحين كروية أو هزازة وبدون إضافة عوامل مساعدة للطحن.

في حالة تحسين مواصفات الخام، والحصول على تراكيز بمحتويات عالية وتوسيع مجالات الاستخدام، فيلزم إجراء تقنيات حديثة لمعالجة وإغناء الصخور الزيوليتية. تعرف عملية إغناء وتطوير الصخور الزيوليتية بأنها عبارة عن عمليات معالجة بطرق لا تؤثر على الصفات الكيميائية والفيزيائية لخام الزيوليت، بهدف إزالة شوائب الخام، بحيث يبقى ما يسمى بالمركز وهو الجزء المطلوب نظرا لاحتوائه على نسبة عالية من المعدن.

يلزم قبل معالجة الزيوليت، إجراء تجارب تكنولوجية، كالدراسات البتروجرافية، والمعدنية والفيزيائية (الوزن النوعي والقابلية المغناطيسية) لمعادن الزيوليت وكذلك للفضلات المراد التخلص منها، بهدف

معرفة قابليتها للمعالجة والإغناء واختيار طرق المعالجة المثلى بأقل كلفة. معظم خامات الزيوليت الطبيعـي تتواجد برتب أو محتوى معدني أقل من معظم بقية المعادن الصناعية الأخرى، مما أدى الى انخفاض استهلاك الزيوليت الطبيعي مقارنة بالزيوليت الصناعي الذي يتميز بنقاوة عالية. وبالتالي أصبح من الضروري جدا إغناء وتطوير صخور الزيوليت، باستخدام تقنيات المعالجة الحديثة، وذلك للحصول على زيوليت عالي النقاوة ينافس الزيوليت الصناعي من حيث السعر والأداء[3].

الشكل(II-10): طاحن الزيوليت[17]

II-9. مناطق وجود معادن الزيوليت:

تتوزع معادن الزيوليت في الطبيعة بشكل غير منتظم ،وتتشكل في بيئات جيولوجية تتراوح ما بين أعماق المحيط الى المياه الضحلة في البحيرات الصحراوية وترتبط ارتباطا وثيقا بصخور التف البركاني المتحول في مناطق النشاط البركاني القديمة والحديثة، وللمراحل الهيدروثرمالية اللاحقة دورا أساسيا في تشكل هذه المعادن خصوصا في المراكز الانفجارية، لقد تم التعرف على بعض الظروف السطحية المهمة التي تؤثر في تكوين الزيوليت وهي أساسا تعود الى التدرج الحراري والتجانس الكيميائي، تصنف الزيوليت الطبيعي الى مجموعتين رئيسيتين حسب وجوده:

II-9-1. الزيوليت المالئ للعروق والشقوق وفجوات الصخور :

تتوضع معادن الزيوليت في عروق وفجوات الصخور (الصخور النارية القاعدية إلى المتوسطة تحت السطحية، كما توجد في صخور الزيوليت والجرانيت و النايس، وأحياناً في الصخور الرسوبية).

تتكون معادن الزيوليت في العروق والفجوات عن طريق الأنشطة الحرمائية الصهيرية اللاحقة

II-9-2. الزيوليت المكون للصخور :

II-9-2-1.الزيولايت المتشكل بدرجات حرارة عالية :

*الزيولايت الماجماتي الأولي:

تتكون معادن الزيوليت في المراحل الماجماتية المتأخرة من عملية التبلور حيث يصبح الصهير غني بالسيليكا والبوتاس والصودا. مثل معدن الأنا لسيم، حيث يتواجد ضمن صخور البازلت.

* زيوليت التحول التماسي:

يتواجد الزيوليت في مناطق حدوث تداخل لأجسام نارية جوفية أو بركانية مع رواسب البيروكلاستيك، وكذا في مناطق تداخل صخور الزيوليت مع الزجاج البركاني في مناطق التماس.

* الزيوليت المتكون بعمليات التحول والدفن:

يتكون الزيوليت بالغمر التدريجي في المياه العذبة أو البحرية لرواسب الفتات البركاني مع زيادة درجة الحرارة على مقياس إقليمي.

II-9-2-2. الزيوليت المتشكل بدرجات حرارة منخفضة :

* زيوليت توضعات البيئة البحرية:

يوجد الزيوليت في الرواسب البركانية البحرية في ظروف درجات حرارة واطية وحموضة متوسطة. وقد أثبتت معظم الدراسات مثل مشروع البحار العميقة (DSDP,1968-1975) أن الفلبسايت والكلينوبتيلوليت... الخ تتكون في الرواسب البحرية العميقة عند درجات حرارة واطية بتفاعل الزجـــاج البركاني ومواد سيليكات الأمونيوم ضعيفة التبلور مع مياه البحار الغنية بالسيليكا.

II-9-2-3. الزيوليت المتشكل تحت ظروف قرب السطح:

* زيوليت المناطق البركانية المفتوحة هيدرولوجياً:

ذوبان وتميؤ الرماد البركاني الزجاجي بواسطة المياه الجوفية يؤدي إلى زيادة درجة الحموضة (PH=9.5) وإذابة المواد الصلبة حيث يحدث للزجاج تغير سريع وبالتالي تتكون وتترسب معادن الزيوليت.

* الزيوليت المتشكل بفعل التجوية:

يتكون الزيوليت تحت ظروف التجوية بنسبة ضئيلة جداً، حيث يتكون قرب سطح الأرض عند قيم عالية من درجة الحموضة، حيث التربة القلوية المالحة التي تتولد في مناخات شبة جافة عن طريق تركيز محاليل بيكربونات – كربونات الصوديوم بالقرب من طبقات السطح وتقل نسبة الزيوليت المتشكل بفعل التجوية مع العمق.

* زيوليت البحيرات القلوية والمالحة:

تتواجد معادن الزيوليت بشكل واسع في رواسب البحيرات القلوية والمالحة، حيث تتجوى صخور التف الزجاجية وتكون رواسب نقية من الزيوليت والفلدسبار البوتاسي. وتتكون هذه البحيرات في الأحواض

المغلقة في المناطق الجافة وشبة الجافة وتكون البحيرات غنية بكربونات وبيكربونات الصوديوم الذائبة وتتميز بدرجة حموضة عالية. الزيوليت الشائع والمتكون من الزجاج السيليكي في هذه البيئة يكون من نوع الفلبسايت، والكلينوبتيلوليت والاريونايت، وبشكل أقل شيوعاً الشبازايت والموردينايت.

II-9-2-4. الزيوليت المتشكل من تراص فوهات البراكين :

* زيوليت فوهات البراكين المتراصة.

II-10. أماكن وجود معادن الزيوليت :

II-10-1. معادن الزيوليت في العالم :

نتشر معادن الزيوليت من نوع الكلينوبتيلوليت، الموردينايت، الشبازايت، الاريونايت، الفلبسايت، اللامونتايت، الانالسيم والفيريرايت على نطاق واسع في التوضعات الطفية الرسوبية في كل من: اليابان، هنجـاريا، التشـيك، السـولوفاك، كوبا، روسـيا، الولايات المتحدة، جورجـيا، أوكرانيا، إيطاليا، فرنسا وبلغاريا. تواجدات كبيـرة من الكلينوبتيلوليت والموردينايت تقع في كوبا. كما توجد صخور الكلينوبتيلوليت والموردينايت في جمهورية جنوب إفريقيا، بالإضافة الى تنزانيا وكينيا. وتنتشر صخور التف الزيوليتي في تركيا. وحديثا وجدت رواسب الكلينوبتيلوليت والشبازايت في منغوليا.

II-10-2. معادن الزيوليت في الوطن العربي :

توجد الزيوليت الطبيعي في الوطن العربي، في المملكة الأردنية الهاشمية ضمن هضبة البازلت التابعة للدور الرباعي، والتي تقع شمال شرق الأردن، حيث تم اكتشاف معدن الفلبسايت (30-60%) في الخبث البركاني في جبل الأرتين. وفي المملكة العربية السعودية ضمن الصخور البركانية الفتاتية التابعة للحقب الثالث، في جنوب سهل البحر الأحمر، جبل شما ومناطق الحرات. وقد أثبتت الدراسات أن الزيوليت المكتشف في السعودية غير اقتصادي. وتوجد معادن الزيوليت من نوع الفلبسايت، الشبازايت، الهيروشيلليت، والانالسيم في سـوريا، ضمن صخـور البيروكلاستك، التابعة لعصر البليوسين، في مناطق السـيس، مكيحلات وأم أذن، بنسب تراوحت بين 20-55%.

وجد معادن الكلينوبتيلوليت، الهيولندايت، الموردينايت واللامونتايت في اليمن بكميات اقتصـادية، ونسـب تراوحت بين14-85 %[3].

II-11. إنتاج معادن الزيوليت :

لا تتوفر إحصائيات متكاملة عن الإنتاج العالمي من الزيوليت الطبيعي، وذلك لأن إنتاجه يرتبط ارتباطاً وثيقاً بإمكانات تسويقية ضمن ظروف مربحة، ولا تتوفر هذه الظروف باستمرار مما ينعكس على معدلات الإنتاج بالتذبذب الكبير من عام لآخر بالرغم من أن معدلات استخراج الزيوليت في العالم تزداد باضطراد وتزيد حالياً عن مليون طن سنوياً، وفي الولايات المتحدة الأمريكية زاد إنتاج الزيوليت من 16 إلى 52 ألف طن بين عامي 1991 و1994، بينما أنخفض إنتاج اليابان وجنوب أفريقيا في العامين المذكورين. يوجد في العالم العديد من الشركات الكبرى التي تهتم بتعدين واستثمار وتصدير معادن الزيوليت.

قدرت كمية الإنتاج العالمي للزيوليت الطبيعي بحوالي3-4 مليون طن متري، حيث تتوزع بين الدول المنتجة كالأتي: الصـين 2.5 مليون طن، كوبا 500 ألف طن – 600 ألف طن، اليابان 140 ألف طن – 160 ألف طن، الولايات المتحدة 38 ألف طن، هنجاريا 10 ألف طن – 20 ألف طن، سلوفاكيا12 ألف طن، جورجيا (جمهورية الاتحاد السوفيتي)4 ألف طن، كندا، إيطاليا وبقية جمهوريات التحاد السوفيتي4 ألف طن، بلغاريا2000 طن وجنوب افريقيا1000 طن – 2000 طن. وتنتج كميات قليلة من الزيوليت الطبيعي أيضا في الأرجنتين، استراليا، ألمانيا وأندونوسيا.

أما في الوطن العربي، فينتج خام التف البركاني الحاوي لنسبة عالية من الزيوليت في المملكة الأردنية الهاشمية، بواسطة عدد من الشركات، حيث تم إنتاج حوالي 7702 طن، للاستخدامات الزراعية والصناعية، بينما تم إنتاج حوالي282056 طن، لصناعة الأسمنت البوزلاني، وكميات قليلة من الزيوليت المركز، تقدر بحوالي 8 طن، وذلك خلال عام 1997[3].

II-12. استهلاك معادن الزيوليت :

يعتبر قطاع البناء والتشييد من أكبر القطاعات الصناعية المستهلكة لمعادن الزيوليت في دول اقتصاد السوق، حيث يستعمل كمادة مالئة مبيضة في صناعة الأسمنت البوزلاني وطابوق البناء، بالإضافة الى استخداماته في صناعة الورق خاصة في اليابان. أما في مجال الزراعة فيستخدم الزيوليت في تحسين ظروف التربة وفي تغذية الحيوانات، ويقدر استهلاك الزيوليت في هذه المجالات بحدود 80 % من المنتج العالمي لدول اقتصاد السوق (أي حوالي 250 ألف طن سنويا). وقد قدرت كمية الزيوليت الطبيعي التي بيعت خلال عام 1998. بحوالي 31200 طن، بزيادة 4% مقارنة بالعام 1997.استهلكت معظم هذه الكمية في مجال تغذية الحيوانات وتخصيب التربة (70% من الكمية). وفي مجال حماية البيئة، ارتفع استهلاك الزيوليت الطبيعي في دول التحاد السوفيتي (سابقاً) إلى 1.5 مليون طن لإزالة الإشعاعات

الناجمة عن حادث تشير نوبل في أوكرانيا عام 1986. وفي عام 1992 وصل معدل الاستهلاك العالمي إلى مليون طن وذلك لاستخدامها لإزالة الإشعاعات الضارة في دول اقتصاد السوق[3].

الفصل الثالث

الزيوليت (الزيولايت) الصناعي

III-1. لمحة تاريخية :

في عام 1948، أنتج ريتشارد بارير لأول مرة زيوليت صناعي لم يكن له نظير طبيعي .في نفس الوقت تقريبًا، صنع ميلتون المواد الأولى التي لا تحتوي على نظير طبيعي مثل الزيوليتA . ولا يزال يتم اكتشاف الزيوليت الطبيعي الجديد، ويتم اختراع الزيوليت الاصطناعي الجديد في العديد من المختبرات في جميع أنحاء العالم[20] .

تعتبر شركة يونيون كارباید أول شركة تعمل على تسويق الزيوليت و كان هذا سنة 1954م، و ذلك لغرض استخدامه في فصل و تنقية الهواء و تجفيف الغاز الطبيعي، و التطور الحاصل في مجال صناعة المواد الزيوليتية على مدى الخمسين السنة الماضية كان بما يتناسب مع إدخال نماذج جديدة في مجال التصنيع[10] .

III-2.تعريفه :

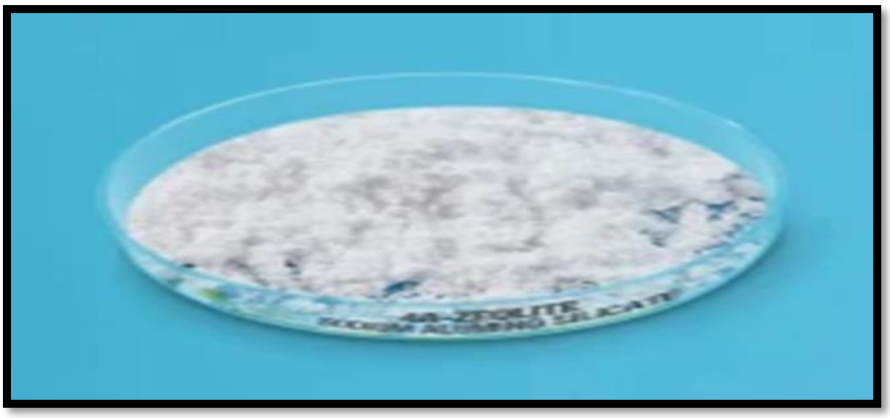
تعتبر الزيوليتات المنتجة تجارية مهمة من الناحية الصناعية، و هناك العديد من البحوث التي درست صناعة الزيوليتات من الكاولين و البايوكسيت العالي السيلكون و الهالويسيت و طبقات معادن الايلايت و السمكتابت الطينية و المونتموريلونايت و البتنايت و رماد الفحم، و تشمل الخطوات النموذجية التي تتبعها صناعة الزيوليتات تسخين محاليل مائية من السيليكا و الالومينات مع إضافة هيدروكسيد الصوديوم و عوامل معادلة الشحنة كألومينات الصوديوم و سلكات الصوديوم، و لعل أهم الطرق المستخدمة في صناعة الصول جل، و الذي يعتمد خصائص المنتوج الزيوليتي المتحصل عليه منها على مكونات خليط التفاعل و الأس الهيدروجيني للنظام و درجة حرارة التشغيل و درجة حرارة التفاعل و ما قبل بدء التفاعل و نوع النموذج المستخدم، و سهولة تطوير هذه الطريقة يجعل منها مسار صناعة الزيوليت [10] .

نظرا لندرة الزيوليتات الطبيعية لجأ العلماء إلى محاولة صنع الزيوليت له نفس خواص الزيوليت الطبيعي .يوجد 150 نوع من الزيوليتات الاصطناعية، وهي الأكثر استعمال في الصناعة، منها ما له نظير في الزيوليتات الطبيعية، وهناك بعض منها دون بنية هيكلية كاملة[2] .

III-3.خصائصه :

يمكن للزيوليتات الصناعية بطبيعة الحال أن تكون مصنعة في حالة نقية، كما انه يمكن صناعة تراكيب زيوليتية مرغوب فيها و غير موجودة في الطبيعة و خير مثال معروف عليها هو الزيوليت، و بما أن مواد الخام الرئيسية المستخدمة في صناعة الزيوليتات هي السيلكا و الالومينا و التي تعتبر أكثر المواد المعدنية وفرة على الأرض فان القدرة على تجهيز زيوليتات صناعية تكاد تكون غير محدودة تقريبا

علاوتا عن أن عمليات صناعة الزيوليتات تتطلب زمن اقل بكثير من الزمن الذي تحتاجه الطبيعة في تشكيل الزيوليت الطبيعية و الذي يتراوح ما بين 50 إلى 50000 سنة [10]



الشكل (III-11): سيليكات الصوديوم زيوليت A ألومينو [17]

الشكل (III-12) :Zsm-5 شركة المحفز الصناعي عالية الانتقائية الزيوليت [17]

III-4.أنواعه [2]

الجدول (III-1): أنواع الزيوليت الصناعي[10]

النوع	صيغته الكيميائية
الزيوليت A	Na12 {(AlO2)12 (SiO2)12}. 27 H2O
الزيوليت X	Na86 {(AlO2)86 (SiO2)106}. 264 H2O
الزيوليت y	Na56 {(AlO2)56 (SiO2)136} .250 H2O
ZSM-5	Na3 {$(AlO2)_3$ $(SiO2)_{93}$} .16 H2O

III- 5. عيوبه:

من مساوئ الصناعة الزيوليتية عدم إمكانية إنشاء بلورات ذات أبعاد مسائلة لنظيراتها الطبيعية[10].
الزيوليت قوي جدًا لدرجة أنه قادر على طرد الأدوية والمضادات الحيوية أو حتى العلاج الكيميائي من الجسد كما انه قد يتسبب في فقدان العلاجات الأخرى لتأثيرها، لأن الزيوليت يبطل تأثيرها، لذا من المهم جدا استشارة الطبيب قبل تناول هذا المكمل [21].

III-6 . تحضيره:

تم تحضير الزيوليت باستعمال طرق ومواد مختلفة من بينها ما يلي:

III-6-1. باستعمال خامي السيلكا و البوكسايت :

أشتمل البحث على طريقة لتحضير الزيوليت بالاستفادة من مكونات الخامات المعدنية الطينية (السيليكا والالومينا)، وقد درس الخامين (البوكسايت والسيليكا) من خلال التحليل الكيميائي للعناصر وحيود وفلورة الأشعة السينية وقد بينت النتائج احتواءهما على كميات جيدة من هاتين المادتين اللتين تم تحويلهما إلى سيليكات الصوديوم والومينات الصوديوم، وبعدها تم تحضير الزيوليت بالطريقة الهيدروحرارية عند (pH=11) وبوجود العامل الموجه للبنية (ثلاثي اثيل أمين) ثم حول إلى الصيغة(H-zeolite) لتحسين خصائصه الحامضية وبعدها تم إجراء عدد من القياسات للزيوليت المحضر وهي التحليل الحراري الوزني (TGA) وتبين احتواؤه على كميات من الرطوبة وماء التبلور فضلا عن استقراره الحراري عند

(700°م) أما نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) فقد بينت نسبة تبلوره الجيدة وامتلاكه نظاما بلوريا مكعبيا، وبين قياس فلورة الأشعة السينية (XRF) احتواؤه على نسبة عالية من السيليكون والالمنيوم وهو دليل على التفاعل المتوازن والمتكافىء بين هاتين المادتين عند التحضير، في حين اظهر قياس المجهر الالكتروني الماسح (SEM) النظام المسامي العالي والحبيبات الدقيقة التي كانت بحدود (17.18 نانومتر)، وبين قياس الامتزاز بتقنية (BET) أن للزيوليت 2 المحضر مساحة سطحية عالية كانت (3766.244 م \غم).

✓ **الاستنتاجات:**

إن الزيوليت المحضر ذو مواصفات جيدة مثل المساحة السطحية و امتلاكه درجة تبلور وقدرة امتزازيه عاليتين يمكن من خلالها استخدامه كحافز وهذا يأتي بالاستفادة من المحتوى الجيد للخامات المستخدمة في الحصول على المواد الأولية لتحضير الزيوليت وكذلك بفضل استخدام العامل الموجه للبنية (ثلاثي مثيل امين)، علما انه قد تم تطبيق الحافز في دراسة ستنشر لاحقا وتبين قدرته التحفيزية العالية في مجال الإصلاح التركيبي للنفثا [22].

III-6-2. باستعمال ألومينا- فاناديا :

تمت في هذه الدراسة تحضير عينتين من الزيوليت ألومينا- فاناديا: باستخدام ثلاثي ايثيل أمين كعامل موجه للبنية، وباستخدام سيتيل ثلاثي ميتيل امونيوم بروميد وبطريقة المعالجة الهيدروحرارية عند الدرجة 200°C لمدة ست ساعات، و رمزنا للعينة الأولى بالرمز VA-εt3N و للثانية بالرمز AV-C.

درست خواص البنية النسيجية للعينتين من خلال تحليل بيانات الامتزاز لغاز الآزوت عند الدرجة 77K. تم حساب المساحة السطحية النوعية باستخدام طرائق مختلفة. وكانت المساحة السطحية وفق هذه الطرائق متطابقة تقريبا وهي حوالي $257m^2/g$ و $290m^2/g$. تحتوي العينتان على المسامات من النوع ميزو. وكان نصف قطر المسام الوسطي مساويا 3.34nm و 5.0nm على التوالي، بينما بلغت نسبة المسامية الدقيقة 23% في العينة الأولى و 15% في العينة الثانية. يظهر منحني توزع حجوم المسام قمة واضحة في مجال المسام الانتقالية.

يظهر التحليل الحراري التفاضلي TG-DTA تغيرات حرارية مختلفة للعينتين.

✓ **الاستنتاجات:**

- تكون منحنيات الامتزاز للعينتين من النوع IIوIV حسب تصنيف سينغ, و تحدث عملية تكاثف شعري في المسامات الانتقالية.
- تكون السعة الامتزازية للعينة AV-C اكبر من السعة الامتزازية للعينة AV-et3N.
- هناك اختلاف واضح في قيمة المساحة السطحية النوعية بين العينتين.
- تحوي العينتان على المسامات من النوع ميزو بشكل أساسي، ويكون نصف القطر المتوسط للمسام في العينتين 3.34nm و 5.0nm على التوالي، و هذا النوع من المسامات يكون مناسبا في تفاعلات الحفز غير المتجانس.
- تظهر العينتان آثار حرارية مختلفة، ويكون الثبات الحراري للعينة AV-C أكبر[23] .

الفصل الرابع

تطبيقات الزيوليت (الزيولايت)

IV -المجالات التطبيقية للمواد الزيوليتية :

الخصائص المتنوعة للزيوليتات جعلتها تملك أهمية كبيرة وقد تم تصنيفها بجدارة في مجالات كثيرة منها الزراعة والصناعة ومن بين استعمالاتها:

IV-1. الصناعة البتروكيميائية:

تستخدم الزيوليتات على نطاق واسع كمحفزات في الصناعات البتروكيميائية، حيث تعمل الزيوليتات في هذا المجال على حبس الجزيئات في فراغات ضيقة مما يسبب ذلك في تغيير تركيزها وبالتالي زيادة فاعليتها، كما تستخدم أيضاً في عمليات التكسير الهيدروجيني والتي يتم فيها استخدام الهيدروجين المتكون من الزيوليت عن طريق التبادل الأيوني وفي صورة أحماض قوية صلبة لتيسير التفاعلات المحفزة بالأحماض، كالأزمرة والألكنة والتكسير [10].

الشكل (IV-13): الزيوليت لصناعة البيتروكيميائية[17]

IV -2. معالجة النظائر المشعة:

استخدمت الزيوليتات منذ سنوات عدة في إزالة النظائر المشعة كالسيزيوم و الستراشيوم من النفايات النووية، حيث يتم توظيف قدرة مساماتها الدقيقة على اسر بعض الأيونات والسماح للأخرى بالمرور في إزالة النفايات النووية الناتجة من الانشطار النووي بفاعلية عالية وحصرها بشكل دائم ، بالإضافة إلى أن للزيوليتات بعض الخواص المعدنية التي لا تقل أهمية أيضا في هذا المجال ،حيث تعتبر مقاومة جيدة لجرعات الأشعة الموجودة بها وبالتالي لا يؤثر الإشعاع في تركيبها الالومنيوسلكاتي بما في ذلك شكل المسامات، كما تتميز بأنها حينما تكون محملة بنواتج الانشطار النووي المحصورة في مساماتها يمكن جمعها وضغطها حراريا لتحويلها إلى شكل من أشكال السراميكية ذات المتانة العالية ، أو سد مساماتها

وحصرها في كتل صلبة متينة وبالتالي يقلل ذلك من مخاطرها بشكل كبير . والى جانب ذلك تستخدم الزيوليتات أيضاً في ادارة تدابير الحالات تسرب المواد المشعة، وتذكر على سبيل المثال ما حدث في أعقاب كارثة فوكوشيما دايستي النووية، حيث تم إنزال أكياس رمل من الزيوليت في مياه البحر لادمصاص السيزيوم المشع والذي كان متواجد بمستويات عالية في ذلك الوقت.

IV-3.مجال البناء:

بدأ تطوير استخدام الزيوليتات في ألمانيا سنة 1990 كمواد مضافة أثناء عمليات المزج الدافئ للخلطة الاسفلتية الإنتاج الخرسانة المسلحة ، وذلك لخفض مستويات درجة الحرارة خلال الصناعة مما ساهم ذلك في التقليل من استهلاك الوقود الأحفوري وبالتالي الحد من تصاعد أبخرة الايروسولات و غاز ثاني أكسيد الكربون.

كما استخدم البنائون الزيوليتات أيضاً كمنظفات حديثة، لإزالة أيونات الماغنسيوم والكالسيوم من الماء المستخدم في الغسيل وذلك لمنع ترسبها على الأسطح، حيث استخدمت البولي فوسفات فيما سبق لهذه المهمة ولكن اكتشف فيما بعد بأنها ضارة للبيئة واستخدم بدلا منها الزيوليت الصناعي A لعدم وجود أي تأثيرات ضارة له على البيئة[10].

الشكل (IV-14): زيوليت لصنع الاسمنت[17]

IV-4.تنظيف التسربات النفطية:

من أهم الاستخدامات الجديدة للزيوليتات في مجال ضبط الملوثات هو استخدامها كمادة لتنظيف التسربات النفطية، ولقد قام العالم ميكي والدين معه، بتحضير خليط مكون من زيوليت منشط وبيرليت موسع وكربونات الصوديوم وحمض الطرطريك ومادة رابطة مؤلفة من % 2 ميثايل ومحلول

سيلوكسان، ولهذا الخليط كثافة كليه ($0.5g /Cm^3$) وقدرته على استيعاب النفط بمقدار($0.97g / g$) مما يسمح له بالطفو فوق سطح الماء لأكثر من 200 ساعة وامتصاص النفط المتسرب على السطح.

IV-5. التدفئة والتبريد :

يمكن للزيوليتات أن تكون مستخدمة كمجمعات للطاقة الحرارية الشمسية وكذلك في التبريد الادمصاصي، حيث تتميز بحرارة ادمصاص عالية وإمكانية اماهة ونزع الماء منها دون أي تغيير في تركيبها الهيكلي، مما يسمح باستخدامها في مثل هذه التطبيقات واستخدامها أيضاً كمناخل جزينية في مضخات التفريغ بالادمصاص الزمهريري.

IV-6. إنتاج الأوكسجين:

يمكن أن يشتمل تلوث الماء أو الهواء على عدم وجود جزيئات أو مركبات ضرورية بها كالأكسجين، ولقد استفيد من خاصية الادمصاص التي تتميز بها الزيوليتات في انتاج تيارات غنية بالأكسجين و بدرجات نقاوة متفاوتة وفقا للدراسات التي قام بها العالم باریر سنة 1938 ودومان وهاي سنة 1968، حيث أظهرت نتائج تلك الدراسات أن غاز النيتروجين يمكن ادمصاصه انتقائيا من الهواء بواسطة المواد الزيوليتية والحصول على منتج يحتوي على 95 % منه أوكسجين تقريبا ولقد تم استخدام ألواح توليد الأوكسجين (OBOGS) التي تقوم على إزالة النيتروجين من الهواء المضغوط باستخدام الزيوليت في تزويد أطقم الطائرات بالأكسجين في طبقات الجو العليا[10].

الشكل (IV-15): جهاز صنع غاز الأكسجين [17]

الشكل (IV-16): الزيوليت الخاص لإنتاج الأكسجين[17]

IV- 7. الأحجار الكريمة:

يعتبر التومسونيت أحد المواد الزيوليتية النادرة التي يتم جمعها كأحجار كريمة من سلسلة تدفقات الحمم البركانية على ضفاف بحيرة سوبيريور، وتتميز هذه المادة باحتوائها على حلقات ملونة بألوان مختلفة (الأسود والأبيض والبرتقالي والوردي والأرجواني والأحمر والأخضر)، وعند صقلها بواسطة صاقل الأحجار الكريمة فإنها تظهر تأثير(عين القطط) وهو التأثير البصري للمعادن العاكسة للضوء .

IV-8. إنتاج الورق:

يمكن لبعض الزبوليتات البراقة كالكليتوبتيلويت أن تكون مستخدمة كمادة حشو في صناعة الورق، وتتميز الأوراق المحشوة بهذه الزيوليتات عن التي تكون محشوة بالطفلة بكبر حجمها وعتامتها وقلة تعرضها لتلطخ الحبر [10].

VI- 9. مجال الطب:

أجريت العديد من البحوث والتطويرات على التطبيقات الطبية للزيوليتات وخاصة الأصناف أهم تلك التطبيقات ما يلي[21] .

تستخدم الزيوليتات في أنظمة تكثيف الأوكسجين القائمة على الزيوليت الإنتاج الأوكسجين الطبي.

يستخدم الزيوليت Y الغير مائي في تنقية البروتينات.

يستخدم الفيلسبايت في فصل نيتروجين النشادر من سوائل غسيل الكلى.

يستخدم الكلينوبتيلوليت كعامل لمعان في معاجين الأسنان المحتوية على الفلوريد.

تحتوي بعض الضمادات المستخدمة لوقف نزيف الدم الحاد على زيوليت محمل بالكالسيوم والذي يكون موجود في طين الكاولين[10].

الزيوليت قادر على إزالة المعادن الثقيلة في الدم. وهذا له أهمية كبيرة في تجنب الإصابة بالسرطان والعديد من الأمراض الأخرى لجسم الإنسان، والحفاظ على نقاء الدم من المعادن الثقيلة والحفاظ على مستوى الأس الهيدروجيني المناسب.

ما الذي يجعل هذا المعدن قادرًا على ربط المعادن الثقيلة مثل الرصاص والزئبق و الألمنيوم و الكادميوم و الزرنيخ أو الحديد الزائد؟

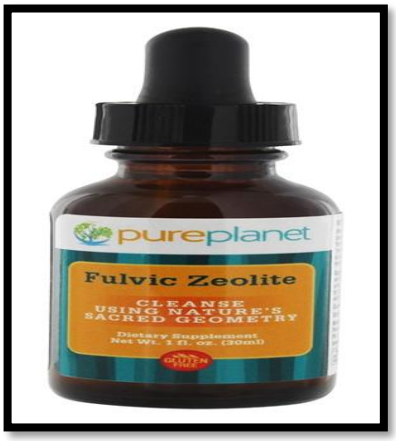
تنتمي الزيوليت إلى مجموعة من المعادن ذات تركيب غير عادي ولها تأثير مغناطيسي، مما يسمح لها بحمل المعادن الثقيلة التي تفرز في البول دون التسبب في أي ضرر للجسم.

باختصار يمكننا القول إن خواص هذا المعدن كالتالي:

- نقوم بإزالة السموم من الجسم بالمعادن الثقيلة و السموم.
- نحن نقوي جهاز المناعة و الصحة بشكل عام.
- نقوم بتقليل كمية الجذور الحرة بشكل كبير.
- نحن نعيد تمعدن أجسامنا.
- نحن نقلل من مخاطر الإصابة بالسرطان.
- نجحنا في موازنة درجة الحموضة في الجسم.
- نحصل على المزيد من الطاقة.
- يحسن مزاجنا.
- يحسن قدرة الجسم على امتصاص الفيتامينات و المعادن.
- يقلل من أعراض الحساسية.
- لها خصائص مضادة للالتهابات[21] .

من بين أنواع أدوية الزيوليت ما يلي:

الشكل (IV-17): نانو الزيوليت في كبسولات



الشكل (IV-18): فولفيك الزيوليت

الشكل (IV-19): Ultra الزيوليت السائل1- اوقية (ML30)[24]

ملاحظة:

الزيوليت قوي جدًا لدرجة أنه قادر على طرد الأدوية والمضادات الحيوية أو حتى العلاج الكيميائي من الجسد. لهذا السبب، من المهم جدًا استشارة طبيبك قبل تناول هذا المكمل، في الحالات التي نتلقى فيها العلاج بالفعل. لأن تناول الزيوليت قد يتسبب في فقدان العلاجات الأخرى لتأثيرها، لأن الزيوليت يبطل تأثيرها[21] .

IV-10. مجال الزراعة:

IV -10-1. البستنة والمحاصيل الزراعية :

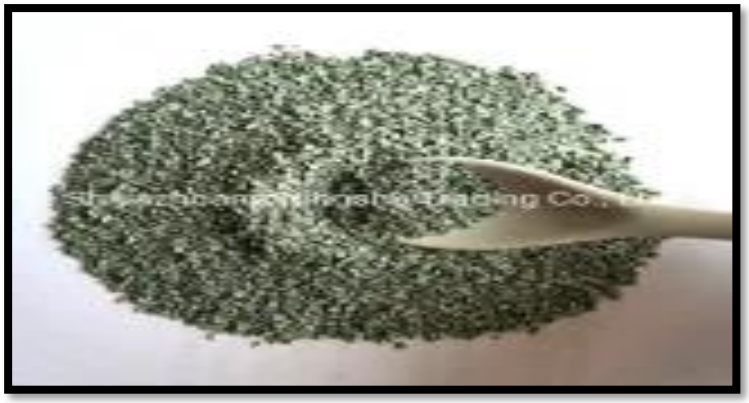
عادتا ما يستخدم المزارعون سماد الأمونيوم في تزويد المحاصيل الزراعية بالنيتروجين كمعدي أساسي، وقد يؤدي تزويد المحاصيل بالأمونيوم أكثر من اللازم إلى تسممها وبالتالي حرق جذورها،

ويمكن استخدام الزيوليتات الطبيعية في حل تلك المشكلة من خلال التحرير البطء للأمونيوم في منظومة التربة بواسطة قدرته التبادلية الكاتيونية معه، مما يقلل ذلك من فرص إصابة الجذور بسمية الأمونيوم ويجنب احتراقها مع الحفاظ على بقاء الأمونيوم داخل التربة، وعلى صعيد آخر يمكن للزيوليتات أن تكون مستخدمة كأوساط مائية للنباتات الزراعية، حيث أن لها القدرة على استيعاب ما يقارب 55% من وزنها ماء ثم تحريره بشكل بطيء حسب حاجة النباتات، وتعمل تلك العملية على منع تعفن الجذور وتعديل دورات الجفاف[10].

الشكل(IV-20): مسحوق الزيوليت طبيعي للزراعة[17]

IV- 10-2. ضبط الروائح:

يمكن استغلال قدرة الزيوليت على ادمصاص الغازات بسهولة في إيقاف رائحة أبخرة الأمونيوم الكريهة والمتصاعدة من حظائر الدواجن وإسطبلات الخيول والأبقار، والتي يمكن أن تسبب ضرر بالكائنات الحية البشرية والحيوانية[10]



الشكل (IV-21): زيوليت طبيعي لتحكم في روائح [17]

IV - 10-3. المبيدات الحشرية والعشبية:

للزيوليتات الطبيعية قدرة ادمصاصية وتبادل أيونية عالية بحيث تجعل منها حوامل فعالة المبيدات الحشرية والعشبية، فعلى سبيل المثال يعتبر الكلينوتيلوليت حامل ممتاز الفوسفورات البنزيل المستخدمة في القضاء على الآفات الناسفة للأرز[10].

IV - 10-4. كأسمدة طبيعية لتخصيب التربة:

يضاف الزيوليت إلى التربة فيؤدي الى إغناء التربة (تخصيبها) حيث يعتمد هنا على مبدأ تبادل الأيونات الذي تتميز به معادن الزيوليت مما يزيد من إمكانية احتفاظ التربة بالماء، والاحتفاظ بالأيونات كبيرة الحجم مثل الأمونيا و البوتاسيوم مكونا وسطا يعطي هذه العناصر للنبات ببطء وعند الحاجة. ومن نتائج استعمال الزيوليت (كلينوبتيلوليت) أن له خاصية امتصاص الأمونيا وتسكينها في التربة مما يغني التربة بالأزوت، حيث يستمر التبادل الأيوني بين التربة ومعادن الزيوليت بقدر الاحتياج.

كما تؤدي إضافة الزيوليت للتربة الطينية إلى تحسين بنية التربة ورفع نفوذيتها. كما تعمل على تماسك التربة الرملية، فتقلل من كميات المياه و الأسمدة المفقودة. علاوة على ذلك تؤدي إضافة الزيوليت للتربة إلى التقليل من استهلاك الأسمدة الكيميائية، وحماية المياه الجوفية من التلوث بالنتروجين و البوتاسيوم [3].

V-11. مجال تربية الأسماك:

إزالة الأمونيوم أو النشادر:

تزداد نسبة النشادر في أحواض تربية الأسماك مما يسبب أمراضاً للأسماك منها التهاب الخياشيم، إعاقة النمو، تخريب الدماغ، العقم ثم الموت. وقد تبين أن معادن الزيولايت خصوصاً من نوع الكلينوبتيلوليت ينزع حوالي 98% من النشادر وذلك بتمرير المياه على أنابيب محشوة بالزيوليت كما يتم فرش أرض الحوض بالزيوليت، كما يتم نزع أيونات الكالسيوم الناتجة من تبادل الأيونات الموجبة.

IV -11-2. ضبط الأس الهيدروجيني للمياه:

عادة ما تزيد حمضية في أحواض تربية الأسماك نتيجة لزيادة استهلاك غاز CO_2 بواسطة الطحالب فيقوم الزيوليت بضبط مستوى الكربونات والبيكربونات في الأحواض مما يؤدي إلى ضبط مستوى الأس الهيدروجيني إلى حدود مثلى (5.7-5.8).

IV-11-3. مزيل العكارة الزائدة في الأحواض السمكية:

يمكن استخدام الزيوليت كواحد من أهم المواد المرسبة حيث يمكنه إزالة العكارة الناتجة من المواد الغروية.

IV-11-4. منظم الأكسجين في الأحواض :

يستخدم الزيوليت كمنظم للأكسجين في الأحواض مما يؤدي إلى ضبط مستوى الأكسجين في الأحواض الى الحدود الآمنة نتيجة لخفض مستوى المادة العضوية في الوسط المائي.

IV-11-5.التخلص من الكبريتيد الهيدروجين :

يعتبر كبريتيد الهيدروجين أحد الغازات السامة والقاتلة لجميع الكائنات الحية وله رائحة تتكون نتيجة تحلل الفضلات والمخلفات في قاع الحوض يقوم الزيوليت بضبط مستوى كبريتيد الهيدروجين عند التركيز الطبيعي المطلوب 0.01 mg/l وذلك بإزالة التركيزات العالية عن طريق الادمصاص أو التبادل الأيوني .

IV-11-6. التخلص من غاز النتريت:

يقوم الزيوليت بأكسدة وادمصاص النتريت وتكسيرها والمحافظة على المستوى الطبيعي لها (0-0.1mg/l) [3]

IV-11-7.تحسين جودة المنتج السمكي :

إضافة الزيوليت إلى الأحواض السمكية يؤدي إلى خفض تركيز العناصر السامة في لحم السمك كما يؤدي إلى خفض مستوى الميلانين وتحسين الشكل الظاهري وجودة لحم للأسماك المستزرعة [25].

IV-14.تغذية الحيوانات:

لقد دخل الزيوليت حديثا في مجال تغذية الحيوانات، حيث أجريت العديد من التجارب الناجحة منذ عام 1965 م في اليابان لاستعماله كملحق لتغذية الدواجن والمواشي.

أدت تغذية الحيوانات بالزيوليت إلى تحسين نوعية اللحم وزيادة كمية البيض وزيادة كميات الحليب. كما أدت هذه التغذية إلى تقليص الإسهالات وأمراض عسر الهضم لدى الحيوانات. وثبت أن الحيوانات يزداد وزنها بنسبة 20% عن الحيوانات التي لا يدخل في تغذيتها معدن الزيوليت. وثبت أيضاً أن إضافة الزيوليت إلى غذاء الحيوانات يخفض من معدل الوفيات حيث يقيها من إصابة القرحة المعدية وتضخم القلب، كما يوفر من قيمة الأدوية التي قد تستخدم في مثل هذه الحالات. الدواجن التي تتغذى على الزيوليت يكثر بيضها ويكون هذا البيض ذا قشرة قاسية. كما تبين أن تغذية العجول والأبقار الحوامل والأغنام والماعز بالزيوليت يعطيها المناعة الأكيدة ضد النشادر. و لذلك فقد نقصت كمية الأعلاف المستهلكة، كما وجد أن أبرز الحيوانات المتغذية على الزيوليت أقل رائحة نتيجة امتصاص الأمونيا من الفضلات والبقايا [3].

الشكل (IV-22): مسحوق زيوليت طبيعي للتغذية [17]

IV -15. معالجة المياه:

IV -15-1. معالجة مياه الصرف الصحي:

يعتبر استخدام الزيوليتات في معالجة مياه الصرف الصحي أحد أهم و أقدم مجالاتها التطبيقية، حيث يشكل وجود عناصر ثقيلة مثل,Zn , Fe, Cr, P6, Cd, Cu) Mn) في مياه الصرف الصحي مصدر خطر كبير على البيئة، ودراسة إزالتها بواسطة الزيوليتات تندرج تحت دراسة سائر الخصائص التي تتميز بها، والتي تشمل الترسيب الكيميائي والتبادل الأيوني والادمصاص والترشيح الغشائي والطفو والطرق الالكتروكيميائية، وأثبتت الدراسات الأخيرة أن للزيوليتات قدرة تبادلية أيونية جيدة اتجاه الكاتيونات كالأمونيوم وأيونات العناصر الثقيلة، ويمكن تعديل الزيوليتات بعده طرق بحيث تكتسب كفائة

ادمصاصية عالية نحو الأيونات والمواد العضوية، و من أهم تلك التعديلات معالجة الحامضية و إضافة مجموعات وظيفية سطحية وتبادلات أيونية للزيوليت[3] .

الشكل (IV-23): الزيوليت لمعالجة مياه الصرف الصحي[17]

IV -15-2.معالجة المياه الجوفية والأرضية والسطحية:

تم دراسة استخدام الزيوليتات في إزالة الأمونيا والأحماض الدبالية واللذان هما أحد أكثر الملوثات السائدة حاليا في المياه السطحية، ووجد أن قدرة الزيوليتات على إزالتهما تعتمد علي درجة الحرارة و الأس الهيدروجيني وزمن التعريض والتركيز البدائي، و أشارت النتائج المتحصل عليها من تلك الدراسة أيضاً إلى أن أفضل فاعليه للزيوليت في إزالة الأمونيا والحمض الدبالي تكون عند أس هيدروجيني قريب من المياه الطبيعية، ومن جهة أخرى تم دارسة استخدام الزيوليتات في إزالة أيونات Fe ، Mn من عينات المياه الجوفية، و نذكر منها على وجه الخصوص استخدام الزيوليت الطبيعي الكلينريتيلوليت في إزالة أيونات Fe - Mn حيث كانت مستويات الإزالة تتراوح بين (100% -61 ,90% -22) لكل منها على التوالي .

IV -15-3معالجة مياه الصرف الزراعية :

تتعرض الأنهار ومجاري المياه في كثير من دول العالم إلى التلوث بنيتروجين مياه الري الصادرة من أماكن تعليف الحيوانات ومصانع تجهيز الأغذية، وللزبوليتات صلاحية الاستخدام في معالجة مثل هذه الملوثات بشكل مضاعف، فبالإضافة إلى أنها تزيل النيتروجين النشادري من الجزء السائل من النفايات تحتفظ بالكثير من ذلك النيتروجين في صورة مواد صلبة مما يعزز القيمة السمادية للروث.

IV -15-4. معالجة مياه المجاري:

نشر في اليابان سنة 1973 ما لا يقل عن عشرين مقالة وبراءة اختراع علمية حول استخدام الكلينوبتيلوليت وغيرها من الزيوليتات في إزالة الأمونيوم، وتقوم خطة العمل في بعض منها على إضافة

الزيوليت على هيئة مسحوق في مياه المخلفات ثم يرشح أو يتم ترسيبه، و تقوم في البعض الآخر على استخدام عمود تبادل ايوني مملوء بحجم معين من الزيوليت وبالتالي تعالج ملاين الغالونات من مياه المجاري كل يوم بوسيلة التبادل الأيوني للزيوليت [3].

الشكل (IV-24): زيوليت لمعالجة المياه[17]

IV- 16 .التطبيقات الأخرى :

يدخل الزيولايت أيضاً في عدة صناعات أهمها ما يأتي:

* صناعة المطاط والبلاستيك.
* صناعة الأسمنت الأبيض والأسمنت البوزلاني خفيف الوزن.
* صناعة تكرير النفط كوسيط (مصفاة جزيئيه).
* صناعة سوائل الحفر [3].

الفصل الخامس

دراسات سابقة

قام مجموعة من الباحثين بإجراء العديد من الدراسات والبحوث العلمية لمعدن الزيوليت في العديد من المجالات وذلك خلال سنوات مختلفة من بينها ما يلي:

V-1. سنة 2004: تأثير المعالجة الحمضية على خواص الزيوليت السوري:

تم في هذه الدراسة استخدام عينات من الخامات السورية الحاملة للزيوليت من منطقة تل السيس وهي Ts-18,Ts-14,TS-9.TS-7، تمت المعالجة باستخدام محلول حمض كلور الماء عند قيمة PH=4.لقد بينت الدراسة أن المعالجة الحمضية لعينات الزيوليت تؤثر بشكل ايجابي في خواص البنية النسيجية لهذه العينات، حيث تؤدي إلى ازدياد في قيمة السطح النوعي لجميع العينات وبنسب مختلفة، وصلت إلى حوالي 40 بالمئة للعينة TS-9.

تبدي المعالجة الحمضية تأثيرا واضحا في نسبة المسام الدقيقة، وحيث تزداد هذه النسبة في جميع العينات، كما بينت الدراسة أن المعالجة الحمضية تؤدي إلى تناقص في قيمة نصف قطر المسام الوسطي بشكل واضح، وتغير في خواص البنية النسيجية الأخرى كطاقة الامتزاز وقيمة ثابت BET.

تؤدي المعالجة الحمضية للخامات السورية الحاملة للزيوليت إلى تحسين مواصفات هذه الخامات مما يفتح آفاقا جديدة لإمكانية استخدامها في مجالات مختلفة[26]

V-2. سنة 2006الى2010 :

تأثير خام الزيوليت الطبيعي السوري على إتاحة بعض العناصر المغذية في التربة وعلى إنتاجية محصولي القمح و القطن في الأراضي الجبسية :

تلقي هذه الدراسة الضوء على تأثير الزيوليت السوري في بعض خصائص التربة الكيميائية، وإنتاجية القمح والقطن المزروعة في تربة جبسية وذلك في محطة بحوث بئر الهشم، مركز البحوث العلمية الزراعية في الرقة، الهيئة العامة للبحوث العلمية الزراعية، الرقة، سورية، للمواسم 2006 حتى 2010. صممت التجربة على أساس القطاعات العشوائية الكاملة، بثلاثة مكررات. أضيف الزيوليت للمعاملة (ZEO1)بما يعادل 90 م3 /هكتار، والمعاملة (ZEO2) 180 م3 /هكتار، والمعاملة (ZEO3) 270م3 /هكتار، و المعاملة (ZEO 4) 360م3 /هكتار، والمعاملة (ZEO5) 450 م3 /هكتار، بالإضافة لمعاملة الشاهد بدون إضافة زيوليت زرعت التجربة بمحصولي القمح (صنف بحوث 6) والقطن (صنف رقة 5)، وسمدت التربة حسب التوصية السمادية المعتمدة من قبل وزارة الزراعة و الإصلاح الزراعي. وحلل الزيوليت في التربة قبل الزراعة. أظهرت النتائج زيادة معنوية في إنتاجية

محصول القطن مع زيادة الإضافة من الزيوليت وذلك في الموسم الثالث (المعاملة ZEO5 أعطت 2.42 طن/هكتار)، وكذلك في الموسم الرابع) المعاملة ZEO3 و ZEO4أعطتا 3.23 و3.08 طن/هكتار على التوالي). كما بينت النتائج في تجربة القمح أن المعاملة المضاف لها الزيوليت التركيز الأول أعطت أفضل إنتاج مقارنة مع جميع المعاملات في جميع مواسم التجربة (3.5, 4.57, 5.4, 2.79 طن حبوب/هكتار على التوالي)، ولوحظ زيادة إنتاجية القمح في جميع المعاملات مقارنة بالشاهد الذي لم يضف له الزيوليت في معظم المواسم، وقد لوحظ أن أفضل تركيز من الزيوليت في تجربة القمح هو(90 م3 /هكتار) بينما كان التركيز الثاني والثالث والرابع ذو تأثير أقل من الأول، أما التركيز الخامس فقد أعطى أقل مردود من حبوب القمح مقارنة مع التراكيز الأربعة الأخرى. ومن خلال دراسة العناصر الكبرى في التربة بعد الحصاد لوحظ زيادة الآزوت المعدني و الفوسفور و البوتاسيوم المتاحة بشكل معنوي مع إضافة الزيوليت، وكانت هذه الزيادة تدريجية مع زيادة إضافة الزيوليت [27].

V-3. سنة2011: استخدام الزيوليت الطبيعي في إزالة الأمونيا وبعض العناصر الثقيلة من مياه الشرب :

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

الكلمات المفتاحية: زيوليت طبيعي، تبادل شاردي، استطاعة تبادلية [28].

V-4. سنة 2014: امتزاز النيكل (II) من المحاليل المائية على الزيوليت الطبيعي:

استخدم في هذا البحث الخام الزيوليتي الطبيعي السوري من منطقة أم أذن كمادة مازة لأيونات النيكل (II) من المحاليل المائية. درست عملية إزالة أيونات النيكل (II) عند شروط مختلفة وتبين أن عملية الإزالة تزداد بازدياد التركيز الابتدائي لأيونات النيكل (II) ودرجة الحرارة وقيمة PH الوسط. جميع التجارب أجريت عند زمن تماس يساوي 6 ساعات. تزداد قيمة الامتزاز من 16.36 mgNi/g من أجل التركيز الابتدائي 100 mgNi/Lلأيونات النيكل (II) إلى 71.33 mgNi/g من أجل C_0=1000mgNi/L. تبين أن النتائج التجريبية لعملية الامتزاز تتوافق مع منحني امتزاز لانغمويز متساوي الدرجة. وبلغت السعة العظمى للامتزاز q_{max} = 142.85 mg Ni/g.

تتغير كمية الامتزاز عند الدرجة 298K من 16.36 mg Ni/g من أجل C_0=100mgNi/l إلى 47.93mgNi/g من أجل C_0=400mgNi/l، ثم تتغير هذه القيمة بشكل طفيف عند الدرجة 333K لتصبح 16.65mg Ni/g من أجل C_0=100mgNi/g و51 mgNi/g من أجل C_0=400mgNi/L. تزداد كمية امتزاز أيونات النيكل (II) بازدياد قيمة PH حتى حوالي القيمة 5 ثم تبقى ثابتة حتى حوالي القيمة 6. وبعد هذه القيمة تحدث عملية ترسيب Ni(II) على شكل هيدروكسيد.

الكلمات المفتاحية : زيوليت طبيعي ،تبادل ايوني، أيونات Ni(II)، السعة الامتزازية [29].

V-5. سنة 2015:

V-5-1. إزالة أيونات الزنك من المحاليل المائية باستخدام الزيوليت الطبيعي السوري :

تم في هذا البحث دراسة إمكانية استخدام الخامات الزيوليتية الطبيعية السورية في عملية إزالة أيونات الزنك من المحاليل المائية، استخدمت في هذا البحث عينتان: زيوليت خام طبيعي Z وزيوليت طبيعي بعد تعديله بكلوريد الصوديوم Z-Na.

حددت نسبة إزالة Zn^{2+} بتابعية الزمن عند قيم مختلفة التركيز الابتدائي لأيونات الزنك في المحلول المائي 50,100,200,300,400MG/L كما تم تعيين زمن التوازن وبلغ حوالي 360 min. كما درس تأثير درجة الحرارة على عملية الإزالة. وتبين أن عملية ماصة للحرارة إذ تزداد نسبة الإزالة بازدياد درجة الحرارة.

تبين إن ازدياد قيمة PH الوسط تؤدي إلى ازدياد طفيف في قيمة الإزالة حتى PH=7 و من ثم ازديادا حادا نتيجة ترسب هيدروكسيد الزنك.

تمت معالجة البيانات التجريبية باستخدام علاقة لانغمویر و تبين أن السعة التبادلية العظمى للعينة Z تبلغ 21.7mg/g بينما للعينة Z-Na كفاءة عالية في إزالة أيونات الزنك من المحاليل المائية وبالتالي إمكانية استخدامها في عمليات التبادل الأيوني لهذه الأيونات و لأيونات العناصر الثقيلة الأخرى.

الكلمات المفتاحية: أيونات الزنك، تبادل أيوني، امتزاز، زيوليت طبيعي [30].

V-5-2 . إزالة الرصاص والزنك من المياه الصناعية باستخدام زيوليت طبيعي /فليبسايت/ من جنوبي سوريا :

أجريت هذه الدراسة لإزالة المعادن الثقيلة (Zn^{+2}, Pb^{+2}) في حالات السكون من المحاليل المائية الأحادية والمتعددة المكونات باستخدام ـ الزيوليت الطبيعي السوري. بينت الدارسة أن هذه الإزالة لها

طبيعة تبادل أيوني وتتألف من ثلاث مراحل هي: الامتزاز على سطح البلوارت الميكروية، مرحلة التحول، الامتزاز المحدود داخل البلوارت الميكروية. بينت الدراسة أن الزمن اللازم ـ لحصول التوازن هو 6 ساعات، وأن الاختلاف البسيط بين سعات 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 ل pb+2 وهي 33.89 mg/g عند التركيز التوازني 261.07 mg/l، وبالنسبة ل Zn+2 كانت 29.18 mg/g عند 309.818 mg/l. تم استخدام نماذج خطوط تبادل امتزاز لانغمویر وفرندليش لتقييم أداء امتزاز الزيوليت الطبيعي للرصاص و الزنك كانت هذه النماذج قادرة على تقديم ملاءمة جيدة مع البيانات التجريبية، مع معامل الارتباط R2 يتراوح بين 0.99-0.95، مع ملائمة أفضل لنموذج لانغمویر.

الكلمات المفتاحية: معالجة المياه الصناعية، معادن ثقيلة، زيوليت طبيعي، نموذج لانغمویر، نموذج فريندليتش، امتزاز[31] .

V-6. سنة 2016:

V-6-1.تأثير الزيوليت في الخصائص الكيميائية للترب المتأثرة بالملوحة والقلوية وفي إنتاجية بعض المحاصيل العلفية في ظروف محافظة دير الزور :

تم زرع محصولي الذرة البيضاء و الشعير العلفي ضمن دورة زراعية بهدف دراسة تأثير الزيوليت في خصائص الترب المتأثرة بالملوحة و القلوية في تربتين منفصلتين و مختلفتين في الملوحة بلغت فيها قيم الناقلية الكهربائية ECe (7.92و14.9(ديسسمنز/م للتربة الأولى و الثانية على التوالي، و ذلك في موقع المريعية الثالث التابع لمركز البحوث العلمية الزراعية في حوض الفرات الأدنى، بدير الزور/سورية، باستخدام تصميم القطاعات الكاملة العشوائية بثلاث معاملات (شاهد بدون إضافة، زيوليت 20 طن/هكتار، زيوليت 30 طن/هكتار. بينت نتائج نهاية الموسم (2010/2009) انخفاض ملوحة التربتين تحت تأثير إضافة الزيوليت و انخفضت قيم ECe مع زيادة المعدل المضاف من الزيوليت. وتفوقت معاملة الزيوليت (30 طن/هكتار) في خفض ملوحة التربة حيث بلغت نسبة الانخفاض في قيمة 15E و23 % مقارنة بالشاهد للتربتين متوسطة الملوحة وعالية الملوحة المزروعة بالذرة البيضاء على التوالي. بلغت نسبة الانخفاض في قيمة ECe في التربتين المتوسطة وعالية الملوحة في نهاية موسم الشعير 18.81 و17.89 % على التوالي، إضافة إلى انخفاض في درجة الحموضة ومحتوى التربة من الأيونات الذائبة. أظهرت التحاليل تحسن واضح في الخصائص الكيميائية للتربتين تمثل في انخفاض

معنوي كبير في النسبة المئوية للصوديوم المتبادل ESP بلغت نسبته لمعاملة الزيوليت (30 طن/هكتار) 35.48و28.40% مقارنة بالشاهد في التربتين المتوسطة والعالية الملوحة المزروعتين بالذرة البيضاء. كما بلغت نسبة الانخفاض في التربتين المزروعتين بالشعير 44.84 و35.73% مقارنة بالشاهد لنفس المعاملة في التربة المتوسطة والتربة العالية الملوحة على التوالي. كما أظهرت نتائج الصفات الإنتاجية في نهاية موسم النمو زيادة في إنتاجية العلف الأخضر والجاف لمحصول الذرة البيضاء تحت تأثير الزيوليت المضاف، حيث سجلت معاملة الزيوليت 30 طن/هكتار تفوق معنوي واضح مقارنة مع باقي المعاملات بلغت فيه نسبة الزيادة في إنتاجية العلف الأخضر للذرة البيضاء 18.33 و21.95% في التربتين متوسطة الملوحة وعالية الملوحة على التوالي مقارنة بالشاهد. وزيادة في الغلة الحبية للشعير بلغت نسبتها 23.58 و23.91% في التربتين متوسطة الملوحة وعالية الملوحة على التوالي مقارنة بالشاهد [32] .

V-6-2.استخدام الزيوليت الطبيعي في أعمدة الوسط الثابت لإزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصناعي لمصفاة بانياس :

تم في هذه الدراسة استخدام أعمدة امتزاز بوسط ثابت من الزيوليت الطبيعي لدراسة حركية إزالة المعادن الثقيلة من محاليل أحادية المكون للفاناديوم والنيكل والزنك والرصاص. تتضمن بارامترات النظام المدروسة معدل تدفق المحمول وارتفاع تم أيضاً ذلك لتقرير كفاءة الزيوليت الطبيعي في معالجة المياه الصناعية تحت الوسط. دراسة تأثير الشوارد المنافسة ظروف مستمرة باستخدام أعمدة الوسط الثابت. كما تم تجديد الزيوليت الطبيعي المحمل بالمعدن باستخدام ملح كلور الصوديوم. أظهرت النتائج أن معدلات التدفق الأبطأ أعطت كفاءات إزالة أفضل بالمقارنة مع المعدلات الأسرع، ارتفاعات الوسط الأطول أدت أيضاً. تم استخدام نموذج مدة خدمة عمق الوسط (BDST) بنجاح لكفاءات امتزاز أكبر لمحاكاة النتائج التجريبية عند اختراق مقداره 30%. للحصول على البارامترات الضرورية التي نحتاجها لتصميم عمود 2 الوسط الثابت. تراوحت قيم R بين 0.91 و 0.95. تم تعريض الزيوليت الطبيعي لثلاث دورات من الامتزاز والاستخلاص، بينت النتائج أن كفاءات الاستخلاص لإزالة المعدن الثقيل كانت عالية مما يدل أنه يمكن إعادة إنتاج الزيوليت وإعادة استخدامه إلى إزالة المعادن الثقيلة من المحلول.

الكلمات المفتاحية: معالجة المياه الصناعية، معادن ثقيلة، زيوليت طبيعي، نموذجBDST، أعمدة امتزاز وسط ثابت [33].

V-6-3.توصيف خام الزيوليت في منطقة بانياس :

في هذه الدراسة تم توصيف التوضعات الحاملة للزيوليت في منطقة بانياس عن طريق دارسة العينة A وهي مزيج على شكل مسحوق لعينات من خمسة مواقع مختلفة من مستويات طفية وطفيتية متباينة) ومقارنتها مع العينة B (المأخوذة من موقع بساتين الأسد ضمن منطقة الدارسة).

أظهرت نتائج قياس انعراج الأشعة السينية بطريقة المسحوق XRD وجود عدة أطوار فلزية زيوليتية، بالإضافة إلى فلزات غير زيوليتية وزجاج بركاني غير متبلور. أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء FTIR سمة عامة للمجموعات الزيوليتية. بيّن التحميل الحراري التفاضلي DTA ثباتاً ضمن حدود استقرار البنيات الزيوليتية. حسبت المساحة السطحية النوعية بطريقة BET وأعطت القيمة$87m2/g$، كما حسب مجال توزع حجم المسام وكان بحدود Å40، ومتوسط قطر المسام بحدود Å23.

أظهرت دارسة العينة المرجعية B بطريقة الـ XRD وجود أطوار زيوليتية مختلفة إلى حد ما عن العينة A بيّن طيف FTIR سمة عامة لما تبديه المجموعات الزيوليتية. تبيّن من خلال منحنيات DTA ثبات حراري عالٍ للعينة B، ومساحة سطحية نوعية بقيمة $61m2/g$، وتوزع حجم المسام Å40~ ومتوسط قطر المسام في العينة بحدود Å 25.

الكلمات المفتاحية: بانياس، زيوليت، خصائص تركيبية، خصائص كيميائية [34] .

V-7. سنة 2018:

V-7-1.إمكانية استخدام خام الزيوليت الطبيعي في إزالة الكاديوم من محاليل مائية :

يهدف البحث إلى توصيف خام الزيوليت بواسطة انعراجات الأشعة السينية، ومن ثم دراسة إمكانية استخدامه في إزالة الكاديوم من محاليل مائية، و ذلك بشروط مختلفة مثل: قطر حبيبات الزيوليت، و تركيز الايون الابتدائي، و زمن التماس (الرج)، و نسبة الزيوليت إلى المحلول، و درجة pH.ثم أُنشئ منحني الادمصاص باستخدام طريقة الادمصاص على دفعات تم تمثيل بيانات الادمصاص باستخدام نموذجي لانغمير و فريندلش. بينت نتائج تحليل الزيوليت السوري المستخدم أن فلزي الأنالسيم و الفليبسيت، هما الفلزان المسيطران على أنواع الزيوليت المختلفة، مع وجود فلزات غير زيوليتية مرافقة، كالكوارتز و الكالسيت، ومعادن طين من نوع السمكتيت. يمتلك الزيوليت الخام قدرة عالية على إزالة الكاديوم من المحاليل المائية، حيث بلغت سعة الادمصاص العظمى للكاديوم حوالي 28 مغ/غ زيوليت. وازداد الادمصاص بازدياد كل من التركيز الابتدائي للكاديوم، وزمن الرج، ودرجة pH الابتدائية. كان مجال pH المفضل لادمصاص الكاديوم على الزيوليت هو 4 -6. في حين لم يتأثر الادمصاص بكل من

قطر الحبيبات، ومعدل المحلول للزيوليت. نفذت هذه الدراسة في مخبر كيمياء التربة قسم التربة وعلوم المياه للعام 2016 /2017 باستثناء دراسة طيف انعراج الأشعة السينية فقد أُجريت لدى الهيئة السورية للطاقة الذرية .

الكلمات المفتاحية: خام الزيوليت، انعراجات ألشعة السينية، ادمصاص، الكادميوم [35] .

V-7-2.أثر إضافة الزيوليت الطبيعي المشبع بكاتيونات أحادية التكافؤ على نمو نبات عشب نجيل الـ Ray- grass وتحسين استجابته للصخر الفوسفاتي:

يهدف هذا البحث إلى دراسة أثر الزيوليت الطبيعي المشبع بكاتيونات أحادية التكافؤ(K,NH_4) على إمكانية استخدام الزيوليت المشبع بكاتيون الأمونيوم وتحسين استجابة نبات عشب نجيل Ray- grass للصخر الفوسفاتي، و كمصدر سمادي آزوتي مديد بالمقارنة مع سماد معدني. تضمن البحث تجارب مخبرية وتجارب أصص. اهتمت التجارب المخبرية بدراسة ألفة الزيوليت للبوتاسيوم والأمونيوم من خلال إنشاء منحنيات الادمصاص متساوية الدرجة وتطبيق موديلات الادمصاص لانغمویر وفريندليش، ودرست حركية الادمصاص من خلال تطبيق موديلات الحركية. كما اهتمت التجارب المخبرية بدراسة أثر الزيوليت المشبع بالأمونيوم والبوتاسيوم على انحلال الصخر الفوسفاتي وتأثير معدل الخلط بين الزيوليت والصخر الفوسفاتي على الانحلال من خلال تجارب التحضين. وتجارب أصص التي ركزت على غرضين الأول: دراسة أثر الزيوليت المشبع بالأمونيوم على تحسين استجابة نبت عشب النجيل للصخر الفوسفاتي وذلك من خلال استخدام ثلاثة معدلات خلط 1:3 و1:6 و1:8 PR: Zeolite ،بالمقارنة مع سماد السوبر فوسفات الأحادي المضاف بنفس مستوى الصخر الفوسفاتي. والثاني: دراسة إمكانية استخدام الزيوليت المشبع بالأمونيوم كمصدر سمادي آزوتي بطيء الإتاحة لآلزوت من خلال استخدام ثلاثة معدلات من NH4 -N وهي 153 ،306 ، 409مغ/كغ تربة، مقارنة مع سماد معدني (NH_4Cl) مضاف بنفس النسب.

بينت نتائج تجارب الادمصاص المخبرية وجود ألفة لخام الزيوليت لأيونات الأمونيوم والبوتاسيوم فقد بلغت الكمية العظمى المدمصة 457.8، 6.15مغ/غ زيوليت على الترتيب، وكان كلا نموذجي الادمصاص فريندليش ولانغومير قادرين على التنبؤ بادمصاص كال الكاتيونين على سطوح الزيوليت. بينت نتائج حركية الادمصاص لكل من الكاتيونين على الزيوليت أن كاتيون الأمونيوم قد احتاج 150 دقيقة للوصول لزمن التوازن أما كاتيون البوتاسيوم فقد احتاج إلى 120 دقيقة. تبين نتائج تطبيق موديلي الحركية الخطي الكاذب من الدرجة الأولى والانتشارية البينية أن انتقال الكاتيونين من المحلول إلى سطح

الادمصاص تتم بالانتشار السطحي وترافق هذه الآلية الانتشار بين المسام للمحلول مؤمناً وصول الكاتيونين إلى مواقع الادمصاص الفعالة.

لقد حسن الزيوليت المشبع بكاتيونات الأمونيوم و البوتاسيوم من انحلال الصخر الفوسفاتي في تجارب التحضين، فقد بلغت كمية الفوسفور الذائب المقاسة في محلول الاستخلاص327، 209 ميكروغرام/غرام صخر فوسفاتي عند تحضين الصخر مع الزيوليت المشبع مع الأمونيوم والبوتاسيوم على الترتيب، في حين لم تتجاوز98 ميكروغرام/غرام صخر فوسفاتي عند تحضين الصخر الفوسفاتي لوحده، تبين أن كمية الفوسفور المتحررة تزداد بزيادة معدل الزيوليت إلى الصخر الفوسفاتي. بينت تجربة الأصص الأولى التي اهتمت بدراسة أثر الزيوليت المشبع بالأمونيوم في تحسين استجابة النبات للصخر الفوسفاتي باستخدام ثلاث معدلات خلط أن عملية الخلط حسنت من استجابة عشب النجيل للصخر الفوسفاتي ولكن الزيادة في الإنتاج الجاف لم تكن معنوية إلا عند المعدل الثالث للخلط PR : Zeolite 1:8 بالمقارنة مع معاملة الصخر الفوسفاتي لوحده، لكن بقي الإنتاج الجاف أقل معنويا من معاملة سماد السوبر فوسفات المفرد، وبلغت قيمة الزيادة النسبية للإنتاج RI% في المعدل الثالث للخلط 83%، 56%، 54% في الحشتين الثانية و الثالثة و في الإنتاج الكلي على الترتيب. أهم ما توصلت إليه تجربة الأصص الثانية التي اهتمت بدراسة إمكانية الزيوليت المحمل بالأمونيوم على تزويد النبات بالآزوت تفوق بالإنتاج الجاف لمعاملة الأمونيوم المحمل على الزيوليت عند المعدل الثاني والثالث للإضافة مقارنة مع السماد المعدني في الحشات الثلاث وتفوق في الإنتاج الكلي دائماً لطريقة إضافة الأمونيوم محملا على الزيوليت وأدى التسميد به بمعدل 306 ppm إلى إنتاج أعلى من المعدل 409 ppmعلى شكل كلوريد أمونيوم. انخفضت كفاءة استخدام الآزوت بزيادة الجرعة المضافة مهما كانت طريقة التسميد، لكن بقيت أفضل عند تحميل الأمونيوم على الزيوليت[36] .

V-7-3.دراسة إمكانية استخدام الزيوليت السوري في ربط الرصاص و الكادميوم في التربة:

يهدف البحث إلى دراسة قدرة خام الزيوليت السوري على ربط الرصاص والكادميوم في التربة. تناول البحث ثلاثة محاور: الأول اهتم بدراسة قدرة خام الزيوليت على ربط الرصاص والكادميوم من محاليل مائية وذلك من خلال تجارب الادمصاص على دفعات وتطبيق موديلات الادمصاص لانغمویر وفرندليش وتحديد القدرة الادمصاصية الأعظمية للخام الزيوليتي لكلا المعدنين، كما ركز هذا المحور على دراسة تأثير الزيوليت على القدرة الادمصاصية للتربة لكلا المعدنين. واهتم المحور الثاني بمتابعة أثر إضافة الزيوليت بمعدلي خلط 2 و5% وزناً على تحولات الكادميوم في التربة وذلك من خلال تجربة تحضين مخبرية مع 15مغCd /كغ تربة وذلك خلال فترة زمنية استمرت ثلاثة أشهر. أما المحور الثالث فقد اهتم

بأثر خام الزيوليت على امتصاص الكادميوم من قبل نبات الذرة الصفراء وذلك من خلال تنفيذ تجربة أصص في البيت البلاستيكي باستخدام 30 مغ/كغ تربة ونفس معدلات الزيوليت في المحور السابق.
بينت النتائج الادمصاص من محاليل مائية أن الكمية الادمصاصية لكل من المعدنين زادت بتقدم زمن التلامس ودرجة الـpH ، في حين لم يتأثر الادمصاص بمعدل الزيوليت إلى المحلول وبقطر الشريحة الحبيبية. أظهرت منحنيات الادمصاص متساوية الدرجة زيادة في كمية المعدن المدمص على الخام الزيوليتي أو لخليطه مع التربة مع زيادة تركيز محلول التوازن من جراء إضافة تراكيز أولية متزايدة للمعدن (5-500ppm)، عند تمثيل بيانات الادمصاص باستخدام نموذجي لانغمویر وفريندلش، وحساب مؤشرات الادمصاص المتعلقة بهما. حيث تبين أن نموذج لانغمویر أظهر كفاية وصدقيه في تمثيل بيانات الادمصاص (0.9<R2) أعلى من نموذج فريندليش، وكانت سعة الادمصاص العظمى 28 مغ للكادميوم و47 مغ للرصاص لكل غرام من الخام زيوليتي. أدت عملية خلط التربة مع 2 % زيوليت لرفع القيمة الادمصاصية العظمى من 5.6 إلى 8.6 غ كادميوم لكل من التربة وخليطها على التوالي، في حين ارتفعت من 44 إلى 48 مغ رصاص للتربة وخليطها مع الزيوليت على التوالي. وكانت طاقة ادمصاص الرصاص والتي يستدل عليها من قيمة الثابت K في نموذج لانغمویر أعلى منها بالنسبة للكادميوم مهما كان نوع ركيزة الادمصاص. أهم ميكانيكيات الادمصاص المتوقعة هي ادمصاص فيزيائي تجلى بالتجاذب الكهربائي بين المعدن وسطوح الادمصاص سالبة الشحنة، إضافة لادمصاص بتشكيل معقدات سطحية داخلية دون أن نغفل حدوث عملية الترسيب خاصة عند درجات الـ pH المرتفعة.
أثر تحضين الزيوليت مع التربة على تحولات الكادميوم فيها، فقد انخفض محتواها من الكادميوم الذائب والمتبادل، وازدادت الجزء المرتبط بالكرب
بينت نتائج تجربة الاصص أن إضافة معدلي الزيوليت لم تحسن من نمو النبات في التربة الملوثة بشكل طبيعي، لكنه خفف من الاثر السمي عند إضافة 30مغ كادميوم لكل كغ تربة فأدى إلى تحسين نمو نبات الذرة الصفراء. تركز الكادميوم الممتص من قبل النبات في المجموع الجذري لنبات الذرة الصفراء وكان دون مستوى القياس في المجموع الخضري. خفض الزيوليت من تركيز الكادميوم في النبات المزروع في التربة الملوثة طبيعياً، لكن بالعكس زاد من تركيز الكادميوم في النبات في التربة التي استقبلت الكادميوم [37].

V-8. سنة 2020 : تأثير إضافة معدلات مختلفة من الزيوليت وحمأة الصرف الصحي في الخصائص الكيمياخصوبية لتربة رملية :

نفذ هذا البحث في احد الحقول التجريبية لمحطة الهنادي التابعة لمحطة البحوث العلمية الزراعية باللاذقية، بهدف دراسة تأثير إضافة خام الزيوليت بمستويين مختلفين و إضافة حمأة الصرف الصحي في تحسين الخصائص الكيمياخصوبية للتربة الرملية و دراسة التداخل المشترك بين خام الزيوليت و الحمأة و دورهما في تيسر بعض العناصر المغذية للنبات.

استخدم تصميم القطاعات العشوائية الكاملة وبثلاث مكررات لكل معاملة عند التنفيذ وأظهرت النتائج أن إضافة خام الزيوليت والحماة أو كليهما معا قد رفع قيم سعة التبادل الكاتيوني للتربة مقارنة بمعاملة التسميد المعدني. وأن قيم ال pH كانت منخفضة في المعاملة التي أضيف إليها الحمأة مقارنة بالمعاملات الأخرى.

ازدادت قيم الفوسفور المتاح في المعاملات التي أضيف إليها حمأة الصرف الصحي وكانت اعلى القيم في معاملة الحمأة ثم الزيوليت 2+حمأة، و زيوليت1+حمأة مع العلم ان الفروق في تلك المعاملات كانت غير معنوية.

بينت النتائج بشكل واضح دور خام الزيوليت وحمأة الصرف الصحي في زيادة قيم البوتاسيوم المتاح وكانت الفروق بين القيم معنوية و بالترتيب التالي: الزيوليت2+ حمأة >زيوليت2 >حمأة >التسميد المعدني حيث بلغت القيم469.00, 345.67, 276.33, 168.67 و 96.00 جزء بالمليون الترتيب نفسه.

الكلمات المفتاحية: زيوليت، حمأة الصرف الصحي، تربة رملية، سعة التبادل الكاتيوني عناصر متاحة [38].

V-9. سنة 2021 :

V-9-1. تأثير إضافة الزيوليت السوري إلى فرشة الفروج في رطوبة الفرشة والهواء الداخلي للحظيرة خلال فصل الشتاء :

نفذ البحث خلال الفترة 2019-2021م، قيست فيه رطوبة الفرشة المكونة من نشارة الخشب، كما قيست درجات الحرارة والرطوبة النسبية للهواء الداخلي للحظيرة من خلال فصل الشتاء (كانون الأول-كانون الثاني) خلال خمسة أسابيع لكل فترة تسمين، تألف القطيع من 3000 صوص (فروج) من الهجين Roos. وأظهرت نتائج البحث ما يلي:

بلغ متوسط رطوبة الفرشة في معاملة الشاهد حيث لم يضف الزيوليت للفرشة في الأسبوع الاول45.86 بالمائة، في حين وصل عند الأسبوع الخامس إلى 73.01 بالمائة، حيث بلغ مقدار الزيادة عند المقارنة بين الفترتين 27.15بالمئة.

بعد إضافة الزيوليت للفرشة بثلاث نسبة مختلفة للأقسام الثلاثة للتجربة بلغت متوسطات القيم كالتالي: الشاهد ,(0%) 61.01%Tz ,53.83%Tz1(25%),43.78%Tz2(50%), 38.38%Tz3(75%) على التوالي، أظهرت النتائج وجود فرق معنوية بين المتوسطات خلال فترة الرعاية وانخفضت نسبة رطوبة الفرشة بشكل ملحوظ عند المعاملات الثلاث مقارنة مع معاملة الشاهد.

رصدت متوسطات درجات الحرارة و الرطوبة النسبية للهواء الداخلي للحظيرة، فبلغت متوسطات درجات الحرارة للمعاملات السابقة القيم التالية:20.96م°، 20.62م°، 20.44م°، 20.32م° على التوالي، تمت ملاحظة تغيرات ضئيلة في متوسطات درجات الحرارة بين المعاملات الأربعة، في حين انخفضت متوسطات الرطوبة النسبية للهواء بشكل ملحوظ في المعاملات الثلاث بالمقارنة مع معاملة الشاهد فبلغت 79.84بالمئة، 70.66بالمئة، 67.14 بالمئة 65.64 بالمئة على التوالي [39] .

V-9-2. تغذية سمك البلطي بواسطة الزيوليت :

أجريت هذه الدراسة بولاية ورقلة و بضبط منطقة حاسي بن عبد الله، إن الهدف منها هو إظهار مدى قدرة اداء الزيوليت في معالجة مياه الاستزراع السمكي للمحطة التجريبية لتربية المائيات الصحراوية حاسي بن عبد الله من خلال تتبع إنقاص الملوثات (الأمونيوم، نتريت NO^{2-},نترات NO^{3-}) وبعض العوامل الفيزيائية (الأس الهيدروجيني، درجة الحرارة، الناقلية الكهربائية، الملوحة) ومقارنة النتائج المتحصل عليها، مع الشاهد و المقاييس الدولية و جعلها في الحدود المعمول بها في FAO. ومن جهة أخرى تتبع تأثير الزيوليت على تغيير وزن سمك البلطي النيلي.

فكانت النتائج المتحصل عليها تناقص في نسبة الأمونيوم والنتريت والنترات بنسب الإزالة التالية: بالنسبة لحوض الزيوليت والمختلط (Ammonium(100%),Nitrate(100%) , Nitrite(100%)), بالنسبة للحوض الشاهد (Ammonium(99.26%),Nitrate(81.30%) , Nitrite(100%)) أظهرت النتائج أن الزيوليت و المختلط لهما فاعلية كبيرة فهي نسب عالية موافقة للمعايير، حيث أكدت نتائج التجربة أن الزيوليت أثبت كفاءته وقدرته على تحقيق نتائج إيجابية و المواصفات المرغوبة لتنقية مياه الاستزراع السمكي عن طريق الإزالة العالية للملوثات و العوامل الممرضة مما يضمن جودة المياه الصادرة من الأحواض و بتكلفة أقل بالمقارنة مع غيرها من تقنيات المعالجة [2] .

الخلاصة
العامة

الخلاصة العامة

من خلال دراستنا النظرية للزيوليت تطرقنا الى انه عبارة عن مادة بلورية منتظمة يسهل اختراقها وهو نوعان طبيعي وصناعي حيث يعتبر الطبيعي مجموعة من المعادن و هي عبارة عن سيليكات الالمنيوم و الصوديوم و الكالسيوم بصفة أساسية و تحتوي على نسبة كبيرة من الماء و يصل عدد انواعه الى حوالي 40 نوعا، اما الزيوليت الصناعي له نفس خواص الزيوليت الطبيعي و هو 150نوعا و هي الأكثر استعمالا، منها ما له نظير في الزيوليت الطبيعي وهناك بعض منها دون بنية هيكلية كاملة.

يمكن تحضير الزيوليت بثلاثة طرق مختلفة هي التبلور المباشر و الزرع و التنويه، ان الخصائص المتنوعة للزيوليتات جعلتها تملك أهمية كبيرة و قد تم تصنيفها بجدارة في مجالات كثيرة منها الزراعة و الصناعة و الطب و معالجة المياه....الخ، حيث قام مجموعة من الباحثين بإجراء العديد من الدراسات و البحوث العلمية لمعدن الزيوليت في العديد من المجالات و ذلك خلال سنوات مختلفة درسنا منها من سنة 2004 الى 2021.

المراجع

المراجع باللغة العربية:

[1] محمد ياسر آمنة، دراسة الخواص السطحية للخامات الزيوليتية السورية المحملة بالكوبالت، مذكرة ماجستير، سوريا جامعة تشرين، 2011، ص11 .

[2] عباسي شيماء- سويلم خديجة، مذكرة تنقية مياه سمك البلطي النيلي باستعمال الكربون النشط والزيوليت بمحطة حاسي بن عبد الله بولاية - ورقلة ،2021،ص46 -50 -112.

[3] عامر محسن الصبري ، كتاب معادن الزيولايت الطبيعي (الزيولايت الطبيعي في اليمن) ،الطبعة الاولى،2001، ص1الى16.

[10]اكرم محمد الصالح قسم الكيمياء ،دراسة إنتقائية الزيوليت الصناعي في أسر كاتيوناتوأنيونات أملاح كل من$Ca(NO3)2$، $Cu(NO3)2$، $Pb(NO3)2$، $CaCl2$ ، $CuCl$،$PbCl2$، مذكرة ماجستير، جامعة سبها ،2014 ،ص2-10-12-15-20.

[11] أحمد كاظم الحسناوي، التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الامتزاز، مذكرة ماجستير، قسم الكيماء جامعة العراقية،2017، ص 33-37.

[14] بن عاشورة إشراق، حميتي كريمة، محاولة إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي باستخدام الفحم المنشط المنتج من مخلفات عظام الدجاج، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2019، ص 27-28.

[15] علا عدنان حميض، تعديل الزيوليت السوري بالمواد الفعالة سطحيا الكاتيونية لامتزاز بعض الانيونات اللاعضوية من المحاليل المائية، مذكرة ماجستير، سوريا جامعة دمشق، 2015، ص28.

[16] محمد ياسر آمنة، دراسة الخواص السطحية للخامات الزيوليتية السورية المحملة بالكوبالت، مذكرة ماجستير، سوريا، جامعة تشرين، 2011، ص 3-4-24.

[23] مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية - سلسلة العلوم الأساسية المجلد (31) العدد (2) 2009

[25] دكتور شاكر عبد التواب عبد الطيف، أهمية استخدام سليكات الالومنيوم المائية زيوليت للدواجن مجلة أعلاف وأسماك،6 ماي 2014، العدد330.

[26] د. إبراهيم راهب،تأثير المعالجة الحمضية على خواص الزيوليت السوري (المجلد 26،العدد3، 2004) ص 57.

[27] د. منهل الزغبي و آخرون، تأثير خام الزيوليت الطبيعي السوري على إتاحة بعض العناصر المغذية في التربة وعلى إنتاجية محصولي القمح والقطن في الأراضي الجبسية (المجلد2، العدد 2، 2015) ص 130.

[28] د. عقل رومية، استخدام الزيوليت الطبيعي في إزالة الأمونيا وبعض العناصر الثقيلة من مياه الشرب (المجلد 33، العدد 1، 2011) ص 87.

[29] د. إبراهيم راهب، د. سميرة سليمان، مجد فياض، امتزاز النيكل (II) من المحاليل المائية على الزيوليت الطبيعي (المجلد 36، العدد 3، 2014) ص 111.

[30] د. سميرة سليمان، إزالة أيونات الزنك من المحاليل المائية باستخدام الزيوليت الطبيعي السوري (المجلد 38، العدد 3، 2016) ص 27.

[31] د. هناء سليمان، د.هيثم شهين، د. غياث عباس، نسرين نزيه خلوف، إزالة الرصاص والزنك من المياه الصناعية باستخدام زيوليت طبيعي /فليبسايت/ من جنوبي سوريا (المجلد 38،العدد 4، 2016) ص 203.

[32]أريج الخضر، أويديس أرسلان، عمر عبد الرزاق، تأثير الزيوليت في الخصائص الكيميائية للترب المتأثرة بالملوحة والقلوية وفي إنتاجية بعض المحاصيل العلفية في ظروف محافظة دير الزور (2016) ص 74.

[33] د. هناء سليمان، د.هيثم شهين، د. غياث عباس، نسرين نزيه خلوف، استخدام الزيوليت الطبيعي في أعمدة الوسط الثابت لإزالة المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصناعي لمصفاة بانياس (المجلد 39، العدد3،2017) ص 245.

[34] د. ندى سلمان، د. سميرة سليمان، توصيف خام الزيوليت في منطقة بانياس (المجلد 39، العدد 2، 2017) ص 9.

[35] بتول سلامه، ليلة حبيب، إمكانية استخدام خام الزيوليت الطبيعي في إزالة الكادميوم من محاليل مائية (المجلد 2019) ص 280.

[36] سليمان احمد يونس، أثر إضافة الزيوليت الطبيعي المشبع بكاتيونات أحادية التكافؤ على نمو نبات عشب نجيل الـ Ray-grass وتحسين استجابته للصخر الفوسفاتي، مذكرة ماجستير، جامعة تشرين، 2018، ص 7- 8.

[37] م. بتول احمد سلامة، دراسة إمكانية استخدام الزيوليت السوري في ربط الرصاص والكادميوم في التربة، مذكرة ماجستير، جامعة تشرين، 2018، ص 6-7.

[38] محمد سعيد الشاطر و آخرون، تأثير إضافة معدلات مختلفة من الزيوليت وحمأة الصرف الصحي في الخصائص الكيمياخصوبية لتربة رملية (مجلد 36، العدد الثاني، 2020) ص 9- 10.

[39]د. علي نيصافي, د. أحمد قره علي، د. بشرى العيسى، بيرنا كريكورجلنكريان، تأثير إضافة الزيوليت الطبيعي السوري إلى فرشة الفر والهواء الداخلي للحظيرة خلال فصل الشتاء (المجلد 43، العدد 5، 2021) ص 159.

المراجع باللغة الأجنبية:

[4] http://m.syxheatexchangers.com

[5] D. W. Breck,“Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry,” Anal. Chim. Acta,1975,p75.

[6]A. Dyer, “An Introduction to Zeolite Molecular Sieves,” Mineral. Mag., vol. 53, no. 373,1988, p 662.

[7] Meier W.M., Olson D.H., Atlas of zeolite structure types, 3rd Revised Edition, Butterworth Heinemann , 1992.

[8]. J. Cornier, J. M. Popa, M. Gubelmann , Industrial Applications of zeolites, L’actualitéChimique, Nov-Déc (1992) .

[9]http://ar.m.wikipedia.org/wiki

[12]https://www.aspdkw.com

[13] Michel guisnet et Fernando ramoaribeiro, les zéolithes un nanomonde au service de la catalyse, EDPSiences2006, p32

[17] https://sa.made-in-china.com

[18] https://www.albahethon.com

[19] CHARACTRIZATION OF THE JORDAINIAN ZEOLITIC TUFF AND ITS POTENTIAL USE IN KHIBET ES SAMRA WASTEWTER TREATMENT PLANT, Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for The Degree of Doctorate of Science in Geology at the University of Jordan , Dr. Khalil Ibrahim , May 2007,p49.

[20] http://m.syxheatexchangers.com

[21] https://www.eistria.com

[22] Journal of Education and Science (ISSN 1812-125X), Vol: 30, No: 1, 2021 (103-116)

[24] https://ar.luckyvitamin.com

الملاحق

نخَل الشّيءَ: غرْبَله، وصفّاه، واختار لبابَه

غربل مسألة ونخلها: بالغ في تفحُّصها، وتمحيصها

معالجة مياه الراشح: يتكون الراشح من خليط الأمطار أو مصادر المياه الأخرى

كرانتجات التبادل الأيوني(بلمرات التبادل الأيوني):هي تراكيب غير ذائبة توجد عادة في شكل خرزات أو حبيبات صغيرة.

الإشعاعات المؤينة: للوسط الذي تمر فيه، هي إشعاعات ذات طاقة عالية تعمل على تأيين الوسط الذي تمر فيه بسبب اصطدام الشعاع بذرات الوسط مما يؤدي إلى طرد بعض إلكترونات الذرات وتكوّن الأيونات في الوسط. من هذه الأشعة الجسيمات الأولية مثل الإلكترونات والبروتونات والنيوترونات وأشعة ألفا التي هي عبارة عن نواة ذرة الهيليوم.

كارثة فوكوشيما: تعرضت محطة فوكوشيما لسلسلة من الأعطاب عقب الزلزال، حيث اجتاحت الأمواج العاتية محطة الطاقة النووية فوكوشيما دايتشي، مما أدى إلى انصهار قلب عدد من المفاعلات، ودمرت قرى بأكملها وتسببت في أسوأ كارثة نووية في العالم بعد كارثة مفاعل تشرنوبل السوفياتي.

الخلطة الإسفلتية: عبارة عن كتلة متماسكة من الركام المتدرج المغلف بالإسفلت العادي أو المعدل، تتخللها فراغات هوائية، تستعمل في رصف أسطح الطرق والمطارات والمواقف والساحات الصناعية والميادين كما تستخدم في تبطين القنوات. يشكل الركام عناصر الهيكل الإنشائي للخلطة أما الإسفلت فيربط العناصر ببعضها.

الأيروسولات: في الغلاف الجوي هي الشكل الذي تنتشر من خلاله الملوثات مثل الدخان .

طين الكاولين : أو طين الصين هو الأكثر رقة بين جميع أنواع الطين الأخرى المستخدمة في العناية بالبشرة. يساعد على التحكم في دهون الوجه.

طبقة الغلاف الزمهريري: السراتوسفير(stratosphere)

وتمتد من التربوبوز إلى 50 كم فوق سطح الأرض تقريباً. وكمية الرطوبة التي تصل هذه الطبقة من الغلاف الجوي قليلة جداً، لذلك فإن السحب نادرة أيضاً. ويفضل طيارو الخطوط الجوية الطيران خلال هذه الطبقة تجنباً لتقلبات الطقس التي يواجهونها في التروبوسفير. أما طبقة الاستراتوسفير فتتميز بثبات درجة الحرارة تقريبً، ولكن درجة حرارة الطبقة العليا منها تزداد مع ازدياد الارتفاع، حيث تصل درجة الحرارة في الطبقة السفلى -50م بينما تصل درجة الحرارة في الجزء العلوي منها إلى -2م فقط، وهذا الجزء من الاستراتوسفير يدعى الإستراتوبوز (الفاصل الطبقي).