المحتويات

1.1 الغرض من البحث : 5
1.2 الكربون :..... 5
1.2.1 وجود الكربون في الطبيعة : *5*
1.2.2 أشكال الكربون : *6*
1.2.3 تفاعلات الكربون : *6*
1.3 الكربون المسامي :..... 7
1.3.1 *أشكال الكربون المنشط :* *8*
1.3.2 *التطبيقات المختلفة للكربون المنشط :* *9*
1.3.3 *طرائق إنتاج الكربون المنشط :* *10*
1.3.4 *الخواص الفيزيائية للكربون المنشط :* *12*
1.3.5 *الخواص الكيميائية للكربون المنشط :* *14*
1.3.6 *الخواص الامتزازية للكربون المنشط :* *14*
1.3.7 *تطور الكربون المنشط :* *18*
1.3.7.1 *مناخل الكربون الجزيئية (CMS) (Carbon molecular sieves):* *18*

2) الامتزاز 21

2.1 تاريخ الامتزاز :..... 21
2.2 مصطلحات وتعاريف :..... 22
2.3 تعريفه الامتزاز وتصنيفه : 23
2.3.1 *العوامل المؤثرة على الامتزاز :* *24*
2.3.2 انواع الامتزاز : *25*
2.3.2.1 *الامتزاز الفيزيائي :* *25*
2.3.3 *نقاط الاختلاف بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي :* *26*
2.4 المازات : 29
2.4.1 *تقييم مساحة السطح النوعي :* *29*
2.4.2 *المسامية :* *29*
2.5 بعض التطبيقات الصناعية لعملية الامتزاز..... 30
2.5.1 *في مجال تنقية الغازات :* *30*
2.5.2 *في مجال تنقية السوائل :* *31*
2.6 تصنيف ايزوثيرمات الامتزاز للغازات..... 31
2.7 ثوابت توازن الامتزاز 32
2.8 ايزوثيرمات الامتزاز 33
2.8.1 *قانون هنري (الايزوثيرم الخطي) Henry's law (Linear isotherm)* *33*
2.8.2 *ايزوثيرم فريندلخ Freundlich isotherm* *33*
2.8.3 *ايزوثيرم لانجميور Langmuir isotherm:* *34*
2.8.4 *نظرية BET BET equation* *36*

3) الدراسة المرجعية : 38

3.1 بذور الزيتون: 40

3.2 قشور الأناناس: 41
3.3 بذور التمر: 42
3.4 قشور الفستق السوداني: 43
3.5 قشور جوز الهند: 45
3.6 دراسات أخرى: 47
3.6.1 *الشيتوزان* *47*
3.6.2 *الزيوليت :* *48*

4) الدراسة العملية : 50

4.1 تحضير العينات ومراحل الدراسة : 50
4.2 قياس السطح النوعي لأقطار مختلفة من العينات الخام قبل المعالجة: 51
4.3 معالجة العينات الخام وتنشيطها: 52
4.3.1 *بدء عملية التنشيط الفيزيائي:* *52*
4.3.2 *إجراء التنشيط الكيميائي وقياس السطح النوعي :* *55*
4.4 اختبار القدرة الامتزازية للكربون المنشط الناتج : 59
4.4.1 *اختبار امتزاز صبغة أزرق الميثلين (MB) :* *59*
4.4.2 *اختبار امتزاز النترات :* *63*

فهرس الجداول:

جدول 1:يبين الجدول الفروقات ما بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي 28

جدول 2:يبين الحدود المسموحة لايونات المعادن الثقيلة في المياه 38

جدول 3:مقارنة بين أربع عينات من قشور الفستق السوداني.....44

جدول 4:يوضح الجدول قيم السطح النوعي لأربع عينات من قشور الفستق السوداني المعالجة 44

جدول 5: قدرة امتزاز الشيتوزان لبعض أيونات المعادن الثقيلة مقدراً ب mg/g 48

جدول 6: قدرة امتزاز الزيولايت لبعض أيونات المعادن الثقيلة مقدرا ب mg/g 49

جدول 7: يوضح التدرج الحبي والسطح النوعي للمادة الخام.....52

جدول 8: يبين تغير قيمة السطح النوعي مع تغير درجة الحرارة ومدتها.....53

جدول 9يبين قيمة السطح النوعي لعدة نظاميات من حمض كلور الماء.....56

جدول 10:يبين قيمة السطح النوعي لعدة نظاميات من حمض الكبريت 57

جدول 11: يبين العلاقة ما بين تركيز النترات الابتدائي وتركيزه بعد إضافة الكربون المنشط.....65

جدول 12: يبين قيم ثوابت معادلة لانجميور لامتزاز النترات.....67

جدول 13: يبين تغيير كمية النترات في العينة مع الزمن.....69

جدول 14: يبين العلاقة ما بين تركيز النترات الابتدائي وتركيزه بعد إضافة الكربون التجاري.....70

فهرس الأشكال

الشكل 1: ترتيب ذرات الكربون ضمن بلورة الغرافيت 13

الشكل 2: هياكل الكربون : 13

الشكل 3: البنية المسامية للكربون المنشط 17

الشكل 4: التركيب المسامي للكربون المنشط 17

الشكل 5 : نوعي الكربون المنشط CMS 19

الشكل 6 : تسارع امتزاز الغاز عند زيادة درجة الحرارة في حال استخدام ألياف الكربون المنشط 20

الشكل 7 : تمثيل لعملية الامتزاز خلال مسامات مادة صلبة 24

الشكل 8:يبين الشكل الفرق بين منحني الامتزاز الفيزيائي ومنحي الامتزاز الكيميائي 28

الشكل 9: أنواع ايزوثيرمات الامتزاز 31

الشكل 10:الشكل النموذجي لايزوثيرم فريندليخ 34

الشكل 11:الشكل النموذجي لايزوثيرم لانجميور 35

الشكل 12:الشكل النموذجي لايزثيرم نظرية BET 37

الشكل 13: جهاز تجريبي لإعداد الكربون المنشط..... 44

الشكل 14: تغير قيمة السطح النوعي بعد المعالجة الفزيائية بتغير درجة الحرارة ومدة تثبيتها 54

الشكل 15: قيمة السطح النوعي عند استخدام عدة نظاميات من حمض كلور الماء في عملية التنشيط الكيميائي 56

الشكل 16: قيمة السطح النوعي عند استخدام عدة نظاميات من حمض الكبريت في عملية التنشيط الكيميائي 58

الشكل 17:شكل جزيء أزرق الميثلين 59

الشكل 18 : تغير تركيز المتبقي من صبغة أزرق الميثلين مع تقدم الزمن وذلك لعدة تراكيز من الصبغة 61

الشكل 19 : امتزاز صبغة أزرق الميثلين على الكربون التجاري 62

الشكل 20: مقارنة امتزاز أزرق الميثلين على الكربون التجاري والكربون الناتج من الدراسة 63

الشكل 21: ايزوثيرم امتزاز النترات 65

الشكل 22: الشكل الخطي لامتزاز النترات على الكربون المنشط 67

الشكل 23:مخطط يبين تغيير كمية النترات الممتزة مع الزمن 69

الشكل 24:منحني امتزاز النترات على الكربون التجاري 70

الشكل 25:مخطط يبين مقارنة مابين منحني امتزاز النترات على الكربون التجاري والكربون الناتج من الدراسة..... 71

الفصل الأول
(الكربون)

1.1 الغرض من البحث :

يهدف البحث إلى معالجة قشور اللوز المتوفرة بشكل كبير في بلدنا من خلال عمليتي التنشيط الفيزيائي والكيميائي ،ودراسة إمكانية استخدامها بعد المعالجة كمادة ملء في مرشحات الكربون المنشط لامتزاز الملوثات وأيونات المعادن الثقيلة والتخلص من الخواص غير المرغوب بها للمياه (اللون ، العكارة...). لتحقيق ذلك الهدف تم القيام بدراسة السطح النوعي للمادة خلال وبعد عملية المعالجة ،بالإضافة إلى دراسة القدرة الامتزازية للمادة الناتجة عن المعالجة .

1.2 الكربون :

1.2.1 وجود الكربون في الطبيعة :

يعود اكتشاف عنصر الكربون إلى زمن بعيد يعود إلى ما قبل التاريخ يرجع أصل كلمة كربون إلى اللغة اللاتينية وتعني الفحم ، يُعرف الكربون بسيد العناصر الكيميائية إذ أنه قاعدة الحياة وهو عنصر أساسي في معظم المركبات والجزيئات العضوية حيث أنه العنصر الرئيسي في الفحم والنفط وعدد من مركباته المعروفة التي تفوق المليون مركب .

يوجد الكربون في كوكبنا الأرض على شكل هيدروكربونات مثل (غاز الميثان والنفط والفحم) بالإضافة إلى وجوده على شكل حجر الكلس وهو خام الدولوميت .

لا يوجد الكربون في الأرض فقط وإنما يوجد كذلك بوفرة في النجوم والمذنبات وفي جو أكثر الكواكب، ويوجد الألماس في جنوب أفريقيا وروسيا وأمريكا الجنوبية على شكل بلورات صغيرة وقد اكتشف أيضاً بشكل مجهري في بلورات النيازك.

يعتبر الكربون من أحد العناصر التي أحدثت ثورة في عالم الصناعة والعلوم ، حيث يُعتبر الكربون مصدر لمواد ذات خصائص ممتازة لطائفة واسعة من التطبيقات الصناعية ، إذ يمكن الحصول على أقوى أنواع الألياف من الكربون المنشط ، وأفضل أنواع زيوت التشحيم الصلبة (الغرافيت) ، كما تعتبر أقطاب الغرافيت أحد أفضل أنواع الأقطاب ناقلية للكهرباء. ويعتبر الالماس أقسى أنواع المواد.

1.2.2 أشكال الكربون :

تتميز ذرات الكربون بقدرتها على الارتباط مع بعضها البعض بشكل كبير جداً مشكلة سلاسل مستقيمة أو متفرعة أو حلقية ، كما تتميز ذرة الكربون بالقدرة على الارتباط مع ذرات العناصر الأخرى وتكوين أشكال بنائية مختلفة من المركبات ولذلك تفوق مركبات الكربون المليون مركب، كما أن هذا العدد من المركبات يزداد كل عام بعشرات الألوف من المركبات عن طريق الحصول عليها من المصادر الطبيعية أو عن طريق تحضيرها في المختبرات .

ومن أشكال الكربون :

- الرصاص الأسود (الخرافيت): يتواجد طبيعياً وهو مركب أملس وطري ويعود ذلك إلى طريقة تكوينه إذ أن لذرة الكربون هنا أربع روابط تربطها مع ذرات كربون أخرى .
- الالماس : يتشكل طبيعياً وهو مركب صلب ويعتبر من أقسى المركبات المعروفة ويكون لكل ذرة كربون تمتلك ثلاثة روابط
- هناك شكل ثالث للكربون أكتشف حديثاً ويتكون من 60 ذرة كربون وهو لا يملك شكل محدد أي لا شكل له .

1.2.3 تفاعلات الكربون :

يكون الكربون خاملاً في درجة الحرارة العادية (درجة حرارة الغرفة)، ولكنّه يتفاعل عند درجة حرارة أعلى مع عناصر عديدة.

يتفاعل الكربون في الهواء أو يحترق في الهواء فيتفاعل مع الأكسجين ليعطي غاز أول أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون

$$S_2C + O_2 \text{ -----> } 2\ CO$$

$$C + O_2 \text{ -----> } CO_2$$

لا يتفاعل الكربون مع الماء في الظروف الطبيعية ولكن تحت ظروف خاصة يتفاعل لإنتاج ما يعرف بغاز التصنيع وهو خليط من غاز الهيدروجين وغاز أول أكسيد الكربون

$$C\ (s) + H2O \text{ -----> } CO + H_2 + 131\ kJ/mol$$

كما يتفاعل مع غاز الهيدروجين منتجاً غاز الاسيتلين (الإيثاين)

$$S_2C + H_2 \text{ -----> } C_2\ H_2$$

يتفاعل الكربون أيضا مع الهالوجينات كتفاعل الفلورين مع الرصاص الأسود.

ويتّحد الكربون مع السيلكون مكوناً كربيد السليكون (الكاربورندم (وهو مادة صلبة وقاسية تستخدم كمادة شاحذة

1.3 الكربون المسامي :

يُعتبر الكربون المنشط واحد من أهم الكربونات الصناعية وهو معروف منذ آلاف السنين ، فقد أستخدمه المصريون القدماء منذ 2000 سنة قبل الميلاد لتنقية المياه المستخدمة للأغراض الطبية، وأول تطوير لهذا النوع من الكربون كان خلال الحرب العالمية الأولى وقد ترافق تطوره مع تطور الصناعة (Bansal 2005)

يتكون الكربون المسامي من حلقات سداسية من الكربون غير منتظمة وغير متكاملة وبخاصة عند الحواف ، وهذا التركيب يضيف بعض الخصائص المميزة للكربون المنشط فمثلا عشوائية توزيع حلقات الكربون المنشط يؤدي إلى تواجد ثقوب أو فجوات متنوعة في الحجم ومتفاوتة في الشكل لدرجة أن المساحة السطحية للغرام الواحد من الكربون المنشط (أي مجموع الفراغات الموجودة) تصل إلى 1000م^2 ،معنى ذلك أن 5 غرام من الكربون المنشط قد تساوي في مساحتها مساحة ملعب كرة قدم . يقود عدم اكتمال حلقات الكربون المنشط عند الحواف إلى تواجد بعض المجموعات الذرية على السطح مما يحدد طبيعة سطح الكربون (حامضي ، قاعدي، متعادل). وتعتبر طبيعة المادة الخام المستخدمة في تحضير الكربون المنشط بالإضافة إلى أسلوب التنشيط من أهم العوامل المؤثرة في نوعية وكمية المسامات السطحية .

يقوم الكربون المنشط بامتزاز الملوثات من خلال المسامات المنتشرة على السطح حيث إما أن تتكون روابط كيمائية بين ذرات أو جزيئات المادة المازة (الكربون المنشط) غير المشبعة الكترونيا وذرات أو جزيئات المادة الممتزة (الشوائب) وعندها يسمى الامتزاز بالامتزاز الكيميائي ، أو أن يتم الامتزاز من خلال الفراغات والمسامات حيث تنتقل المادة الممتزة عبر الفراغات حتى تصل إلى السطوح الداخلية للمسامات وترتبط معها تلقائيا بواسطة قوى فاندر فالس وعندها يسمى الامتزاز بالامتزاز الفيزيائي حيث أن القوة الامتزازية في هذا النوع من الامتزاز تعتمد على نوع المسامات والسطح النوعي للكربون المنشط بالإضافة إلى حجم الجزيئات الممتزة .

يقسم **الكربون المسامي** إلى فئتين :

- الكربون الرغوي : وقد أستخدم مؤخرا لصناعة قوالب السيراميك
- الكربون المنشط : ويتميز بمسامية عالية وسطح نوعي كبير مما يعطيه خواص امتزازية

1.3.1 أشكال الكربون المنشط :

1.3.1.1 الكربون المنشط المسحوق (Powdered activated carbon):

الكربون المنشط المسحوق أو بودرة الكربون المنشط هو عبارة عن كربون منشط مطحون أو ذات حجم أقل من 100 mm وأقطار تتراوح ما بين (15-25µm) تتميز بسطح داخلي كبير ومساحة نشر صغيرة ، من مواصفات هذه المادة سهولة الترطيب وقدرة تعليق طويلة وسعة كبيرة لامتزاز الروائح حيث لا بد عند استخدام هذه البودرة من رشها بالماء لتصبح على شكل معلق سميك كما يجب أن يكون تركيز هذا المعلق 120 g من الكربون في كل لتر معلق . يجري عادة استخدام هذا الشكل من الكربون المنشط في المعالجات المنفصلة ،حيث يضاف جزء من الكربون عند نقطة بداية المعالجة ويضاف الجزء الأخر المتبقي عند نقطة أخرى (مثلا قبل الفلترة مباشرة).عند إزالة المركبات الفينولية من الماء يفضل استخدام الجزء الأكبر من بودرة الكربون قبل الكلورة لمنع اتحاد الكلور والفينولات لتشكيل الكلوروفينول التي تنتج طعما ورائحة كريهتين جدا (رائحة الكلوروفينيل).

1.3.1.2 حبيبات الكربون المنشط (Granulated activated carbon):

وهي عبارة عن حبيبات أكبر من تلك المكونة للبودرة وبالتالي فإن سطحها الداخلي أصغر إذا ما تمت مقارنتها مع البودرة ويفضل استخدام هذا الشكل من الكربون المنشط لامتزاز الغازات والأبخرة لأن معدل الانتشار فيها أسرع كما تستخدم لمعالجة المياه وفصل مكونات نظام التدفق بالإضافة إلى استخدامها في فلاتر الضغط أو في الفلاتر الرملية في الطبقة العلوية منه.

1.3.1.3 كريات الكربون المنشط (Spherical activated carbon):

وهي عبارة عن كريات يتم تكوينها بوجود النفثالين أو التوترلين وتحول إلى كريات مرتبطة بالنفثا المستخرج من النفثالين مما يؤدي إلى تشكيل بنية مسامية، بعدها تسخن هذه الكريات الناتجة في درجة حرارة تتراوح بين ($100\text{-}400\ ^0C$) بوجود غاز مؤكسد يشكل الأوكسجين 30% من وزنه ، ثم تسخن الكريات المؤكسدة بدرجة حرارة تتراوح بين ($150\text{-}700\ ^0C$) بوجود النتروجين وبالتالي يتم تنشيطها . تمتلك هذه الكريات قوة ميكانيكية عالية وقدرة على امتزاز NO_2 و SO_2 .

1.3.1.4 الكربون المنشط المخصب(Impregnated carbon):

وهو من أنواع الكربون المنشط والمشرب بمواد كيمائية كاليود والفضة وبعض الكاتيونات مثل (Ca ,Li ,Al , Mn ,Zn ,Fe) ويستخدم لتنقية الهواء وخصوصاً في المتاحف والصلات

الكبيرة. يستخدم الكربون المنشط المخصب بالرصاص لتنقية المياه المنزلية ، كما يمكن الحصول على مياه صالحة للشرب من المياه الطبيعة بمعالجتها بخليط من الكربون المنشط و $Al(OH)_3$ ، وأيضاً يستخدم الكربون المنشط المخصب لامتزاز H_2S. ويستخدم الكربون المنشط المشرب بأيونات الفضة أو النحاس لعمليات تطهير المياه.

1.3.1.5 *الكربون المنشط المغطى بالبوليمرات (Polymers coated carbon) :*

ممكن تغطية الكربون المنشط بطبقة من البوليميرات لزيادة فعالية مسامات الكربون ويستخدم هذا الشكل من الكربون في العطريات المتجانسة (MANOCHA ,2003) .

1.3.2 التطبيقات المختلفة للكربون المنشط :

يعتبر الكربون المنشط مادة فريدة من نوعها نظراً لتميزها بسطح نوعي كبير، ولبنيتها المسامية، ولخصائص الامتزاز التي تتمتع بها بالإضافة إلى درجة تفاعل سطحها العالية .

ومن أهم التطبيقات الصناعية للكربون المنشط هي :

- إزالة الرائحة واللون والطعم بالإضافة إلى إزالة الشوائب العضوية الغير المرغوب فيها من المياه المعالجة الناتجة عن معالجة المياه المنزلية والصناعية .
- استعادة المذيبات.
- تنقية الهواء في المناطق المزدحمة كالمطاعم والمشافي .
- التحكم بتلوث الهواء عن طريق إزالة الغازات والأبخرة الضارة وإزالة بعض الملوثات المعقدة مثل المبيدات والفينول والزيوت المعدنية .
- في صناعة السكر لتنقية محلول السكر من الشوائب والألوان والحصول على بلورات نقية.
- يستخدم بشكل فعال لأغراض العزل.
- يستخدم الكربون المنشط لإزالة الأمونيا من حمض الخليك.
- ويستخدم بشكل واسع لامتزاز انبعاثات الزئبق من محطات الطاقة العاملة بالفحم ومحارق النفايات الطبية.
- كما يستخدم في إزالة المركبات العضوية المتطايرة من غرف التنظيف الجاف والدهان وفي تنظيف وإعادة تأهيل المواقع الملوثة.

(MANOCHA , 2003)

1.3.3 طرائق إنتاج الكربون المنشط :

يمكن الحصول على الكربون المنشط بالاستعانة بإحدى الطريقتين التاليتين :

- التنشيط الفيزيائي : يتم غالباً باستخدام وسيط تنشيط هو بخار غاز ثاني أُكسيد الكربون، مع الهواء أو مزيج من عدة غازات، وخلال هذه العملية يتم تشكيل البنية البلورية المسامية للكربون المنشط .
- التنشيط الكيميائي : ويتم بإضافة وسيط كيميائي والذي يحد من تشكل القطران وبالتالي نحصل على كربون منشط ذو مواصفات عالية. يمكن استخدام العديد من المركبات الكيميائية كوسطاء تنشيط $ZnCl_2$, H_3PO_4, KOH, K_2S or KCNS كما يمكن أن يتم التنشيط بأكثر من وسيط (Wigmans, 1989)

غالباً ما يتم الدمج بين الطريقتين السابقتين للحصول على نتائج أفضل وبحسب التطبيق المراد استخدام الكربون المنشط فيه يتم اعتماد الطريقة الملائمة للتنشيط، حيث يجري استخدام التنشيط الكيميائي في عملية استرداد المذيبات، في حين يستخدم التنشيط الفيزيائي في عمليات معالجة المياه (Smisek and Cerny, 1970).

1.3.3.1 التنشيط الفيزيائي (physical activation):

تمر عملية التنشيط الفيزيائي بمرحلتين :

1- *التفحيم (Carbonization) :*

يملك التفحيم أو الكربنة تأثير كبير على خواص المنتج النهائي، والهدف من هذه المرحلة هو تقليل المواد الطيارة وتهيئة المادة للتنشيط الفيزيائي حيث تكون نسبة الكربون في هذه المرحلة حوالي 20 % . يتم في هذه المرحلة التخلص من معظم العناصر غير الكربونية ويتم التخلص من الأوكسجين والهيدروجين حيث تنطلق بشكل غازي مع بدء عملية التحلل الحراري كما يتم أيضا تجميع ذرات الكربون الحرة وتنظيمها بشكل بلورات ويتشكل ما يعرف بالبلورة الابتدائية - elementary graphitic crystallites (Balcı, 1992)

والمنتج النهائي الناتج عن هذه المرحلة هو عبارة عن مركب يحوي بلورات غير منتظمة توجد فراغات فيما بينها. يتم ملأ هذه الفراغات بكربون غير منتظم أو غير متبلور وتكون قدرة امتزاز العينة في هذه المرحلة ضعيفة جداً، ونتيجة للحرارة المنخفضة المستخدمة في هذه المرحلة يترسب جزء من القطران الناتج من التحلل الحراري في مسامات العينة على سطحها وتتم إزالة هذا القطران المترسب عن طريق

التسخين بواسطة تيار غازي خامل كغاز الكبريت ، أو عن طريق استخدام مذيب مناسب أو من خلال تفاعل كيمائي.

(Smisek and Cerny, 1970; Wigmans, 1985)

2- *التنشيط الفيزيائي physical activation:*

في هذه المرحلة تتم زيادة القدرة الامتزازية للكربون المنشط عن طريق تنشيط المواد المتفحمة بواسطة التسخين بتيار من غاز ثاني اكسيد الكربون أو الأوكسجين وعموماً تتم مرحلة التنشيط الفيزيائي بدرجات حرارة تصل إلى $1100\ ^{o}C$.

وضمن هذه المرحلة يتم حرق الكربون غير المنتظم ويتم فتح المسامات المسدودة والمغلقة ما بين البلورات ، وبالتخلص من الكربون غير المنتظم يصبح سطح العينة أكثر تجاوباً لعملية التنشيط من خلال تشكيل مسامات جديدة وتطوير الهيكل المسامي بشكل عام وذلك من خلال هدم الجدران بين المسامات الماكروية وتوسيعها، أما عملية حرق البلورات فيجب أن يتم في مرحلة أخرى وبغير مواقع من السطح المعرض للتفاعل وإلا فلن يتم تشكيل مسامات جديدة.

كانت هاتان العمليتان تتمان بشكل منفصل عن بعضهما في الدراسات السابقة أما الدراسات الحديثة فتميل إلى إجراء العمليتين معاً في آن واحد

(Smisek and Cerny, 1970; Hassler, 1974; Wigmans, 1985; Rodriguez-Reinoso, 1991)

1.3.3.2 *التنشيط الكيميائي* (chemical activation):

في عملية التنشيط الكيميائي نحتاج لوسيط كيمائي يعمل على سحب المياه الموجودة في المواد الخام الأولية ، حيث تشبع المواد الأولية بالمواد الكيميائية الجافة والمستقرة ليتم بعد ذلك تحسين التركيب المسامي للمواد الخام في ظروف التحلل الحراري البطيء بهدف الحصول على بنية كربون أكثر ترابطا وذات مسامية عالية ومساحة سطحية كبيرة ومناسبة ومن المواد الكيميائية المستخدمة في التنشيط : حمض الفوسفور H_3PO_4، والصود الكاوي NaOH، وماءات البوتاسيوم KOH ، وحمض كلور الماء HCl، وحمض الكبريت H_2SO_4، وبيروكسيد الهيدروجين H_2O_2، وهيبوكلوريت الصوديوم NaOCl، ورابع كلور الفحم CCl_4 ، إضافةً لكربونات وكلوريدات كاتيونات الحديد والكالسيوم والمغنيزيوم...الخ. ومن مميزات التنشيط الكيميائي أن الوقت المستغرق في عملية التنشيط أقل من الوقت المستغرق في عملية التنشيط الفيزيائي وكذلك فإن درجة الحرارة تكون أقل ، بالإضافة إلى أن السطح النوعي الناتج يكون أعلى. كما أن المحتوى الكربوني يكون أعلى وذلك لأن المواد الكيميائية المستخدمة في

عملية التنشيط هي مواد تمتلك خصائص الهيدروجين والتي تحول دون تشكل القطران الذي يملأ المسامات وتقلل من تشكيل المواد الطيارة ، كما أنها تنقص إمكانية تشكيل حمض الخليك (acetic acid) ، والميثانول (methanol)...الخ.

عادة ما تتبع عملية إضافة الوسيط الكيميائي بعملية معالجة حرارية بهدف زيادة فعالية المادة الأولية وتحسين البنية الهيكلية والمسامية للكربون الناتج. لكن يؤخذ على عملية التنشيط الكيميائي عدة عيوب منها أن العينة بعدها تحتاج لغسيل للتخلص من الشوائب المتشكلة نتيجة التفاعل الكيميائي الذي يحدث بعد إضافة الوسيط الكيميائي، إذ أن هذه الشوائب تترسب في مسامات الكربون المنشط وتغير في خواصه الامتزازية (Lozano-Castello, 2001; Balcı, 1992).

تعتبر نسبة التشريب من أهم العوامل في مرحلة التنشيط الكيميائي وتعرف بأنها نسبة الوزن من وسيط التفعيل اللامائي إلى الجزء الصلب من العينة، وكلما زادت درجة التشريب كلما زادت حجوم المسامات حتى الوصول إلى نقطة معينة تؤدي بعدها الزيادة في درجة التشريب إلى تقليل حجم المسامات (Balcı, 1992)

1.3.4 الخواص الفيزيائية للكربون المنشط :

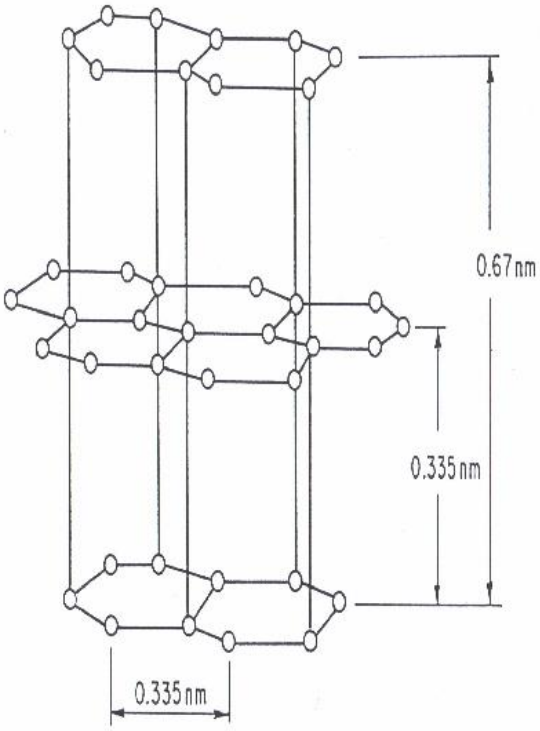
إن بنية وخواص الكربون المنشط تشبه إلى حد كبير بنية وخواص الغرافيت حيث أن الغرافيت يتكون من عدة طبقات من ذرات الكربون السداسي والمشابه لتلك الموجودة في المركبات العضوية العطرية، تبلغ المسافة ما بين ذرات الكربون في الطبقة الواحدة لذرة الغرافيت حوالي 0.142 nm. في حين أن المسافة فيما بين الطبقات المتوازية تبلغ حوالي 0.335 nm, كما هو موضح بالشكل (1). ورغم ذلك نلاحظ أن هناك اختلاف بسيط ما بين بنية الغرافيت والكربون المنشط حيث أنه وخلال عملية الكربنة تتشكل في الكربون المنشط عدة نوى عطرية وتصل المسافة الفاصلة ما بين مستويات الكربون إلى 0.36 nm. ، كما أنه في هيكل الكربون تتكون حلقات سداسية تنصهر مع ذرات الكربون وتشكل هيكلا واحد وبالتالي يمكن اعتبار الكربون مكون من مجموعة مترابطة من microcrytallites وكل microcrytallites تحتوي على عدة طبقات من الغرافيت (Smisek and Cerny, 1970).

وقد أظهرت الدراسات أنه يمكننا التمييز بين هيكلين للكربون المنشط : Franklin (1951)

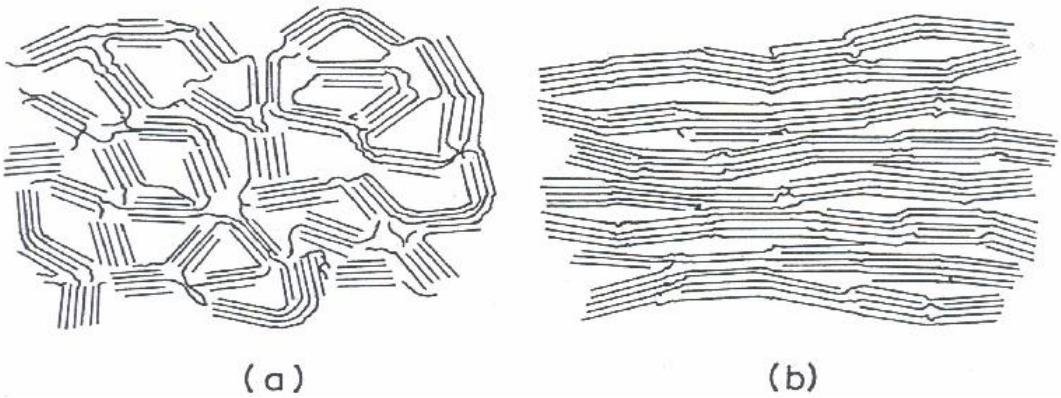
1- الكربون اللاغرافيتي nongraphitizing carbons : يتم تشكليه بظروف تشكيل أولية تحتوى على نسبة عالية من الأوكسجين وكمية قليلة من الهيدروجين بحيث

يتكون هيكل قوي من البلورات المتصالبة وبدرجات حرارة منخفضة وتتشكل بنية مسامية، انظر الشكل رقم (1-2,a) .

2- الكربون الغرافيتي graphitizing carbon: يتم تشكيله بظروف تشكيل أولية تحتوي على نسبة أعلى من الهيدروجين وهنا تكون بنية الكربون أضعف والروابط بين البلورات أضعف وبالتالي المسامية أقل، انظر الشكل رقم (1-2,b) .(Balcı, 1992)



الشكل 1: ترتيب ذرات الكربون ضمن بلورة الغرافيت



الشكل 2: هياكل الكربون :

Schematic Representation of (a) Nongraphitizing and
(b) Graphitizing Structure of Carbon (Smisek and Cerny, 1970)

1.3.5 الخواص الكيميائية للكربون المنشط :

إن معرفة الهيكلية المسامية للعينة الناتجة لا تكفي لتحديد القدرة الامتزازية للكربون المنشط لذلك لابد من دراسة الخواص الكيميائية للعينة أيضاً ، يعتبر مدى تشتت قوى فاندر فالس العنصر الأهم في تحديد القدرة الامتزازية للكربون المنشط الناتج حيث أن تغير الترتيب الالكتروني في هيكل الكربون كعدم الإشباع أو عدم التكافؤ يؤدي إلى ظهور إحدى الالكترونات الحرة المفردة الأمر الذي يؤثر على الخواص الامتزازية للكربون المنشط وخاصة بالنسبة للمواد القطبية.

يحتوي الكربون المنشط على خلطين أساسيين :

- الخليط الأول : ممثل بالعناصر الكيميائية الأوكسجين والهدروجين والتي تدخل في تركيب بنية الكربون منذ بداية عملية المعالجة وتبقى جزءً من البنية الهيكلية له ، ويتم تواجدها إما نتيجةً لعملية الكربنة الابتدائية أو نتيجةً لعمليات التنشيط الكيميائي.

- أما الخليط الثاني : الذي يوجد في الكربون المنشط فهو الرماد وهو الجزء الغير العضوي في المنتج. يختلف محتوى الرماد وتركيبه باختلاف نوع الكربون المنشط ، والجدير بالذكر أن الخواص الامتزازية للكربون المنشط تتأثر بمحتوى الرماد حتى ولو كان صغير جداً (Smisek and Cerny, 1970).

عادة ما يكون التركيب الكيميائي للكربون المنشط :

(85-90 % C), (0.5 % H)

(0.5% N), (5 % O)

and (1 % S)

(The balance of 5-6 % representing inorganic (ash) constituents).

والجدير بالذكر أن النسب السابقة لا تعتبر كمقاييس لجودة الكربون المنشط الناتج (Faust and Aly, 1983).

1.3.6 الخواص الامتزازية للكربون المنشط :

يعتبر الكربون المنشّط مادة امتزاز جيدة جداً نظراً لمساحته السطحية العالية مقارنةً بحجمه، والتي تسمح بتراكم عدد كبير جداً من جزيئات الملوثات . ويعتبر السطح النوعي والمسامية إحدى أهم البارامترات المحددة للقدرة الامتزازية للكربون المنشّط .

1.3.6.1 السطح النوعي (المساحة السطحية):

يقاس السطح النوعي (المساحة السطحية) للكربون المنشّط عادةً باستخدام النتروجين الجزيئي N_2 الذي يغطي مساحة المسام داخل بنية الكربون لدى قياس السعة الامتزازية له عند درجة حرارة 77 k. ويمكن قياس السطح النوعي للكربون المنشّط بقياس السعة الامتزازية لـ CO_2 عند درجة حرارة 298 k .يستخدم السطح النوعي كمؤشر أولي للتعبير عن مستوى فعالية مادة الامتزاز استناداً إلى منطق السطح النوعي الأكبر والعدد الأعلى للمواقع المتاحة لحدوث الامتزاز تعطي فعالية أكبر لمادة الامتزاز.

وهناك أكثر من طريقة لتقييم السطح النوعي للكربون المنشّط مثل نظرية BET ، ونظرية α-plot، والطرق التي تستخدم معادلـــة Dubinin-Radushkevich . وتعتبر نظرية BET في طور الضغط المنخفض لايزوثيرم الامتزاز لغاز ذو جزئ معروف الأبعاد كغاز النتروجين ، والتي نشرت من قبل Brunauer,Emmett and Teller في عام 1938، هي النظرية الأولى التي وَصفت بنجاح الامتزاز الطبقي متعدد المراحل للغازات على مجموعة كبيرة من الأجسام الصلبة المسامية وغير المسامية. وتستخدم نظرية BET في الوقت الحالي كمعادلة معيارية لتحليل الامتزاز الايزوثيرمي بغية الحصول على مساحة سطحية محددة للأجسام الصلبة. (2006, Cameron Carbon Incorporated) [1]

على افتراض أنه تم امتزاز جزيء واحد عميقا خلال سطح الكربون يمكن حساب السطح النوعي بالعلاقة :

$$S = \frac{Xm\,.N.A}{M}$$

حيث أن :S السطح النوعي مقدرة ب $m^2\backslash g$

Xm : كمية الامتزاز وهي وزن النتروجين الممتز مقسوما على وزن عينة الكربون

N : ثابت وهو 6.025 E+23

A : مساحة المقطع العرضي لجزئ النتروجين مقدراً بالانستغروم angstroms

M: الوزن الجزيئي للنتروجين.

[1] :تم الاستعانة بمنشورات شركةCameron Carbon Incorporated ,2006

1.3.6.2 المسامية:

تلعب المادة الخام الأولية المستخدمة لإنتاج الكربون المنشط وكذلك طريقة الإنتاج دوراً أساسياً في تحديد حجم المسامات وشكلها وهذا سبب اختلاف البينة المسامية بين نوع كربون منشط وآخر .

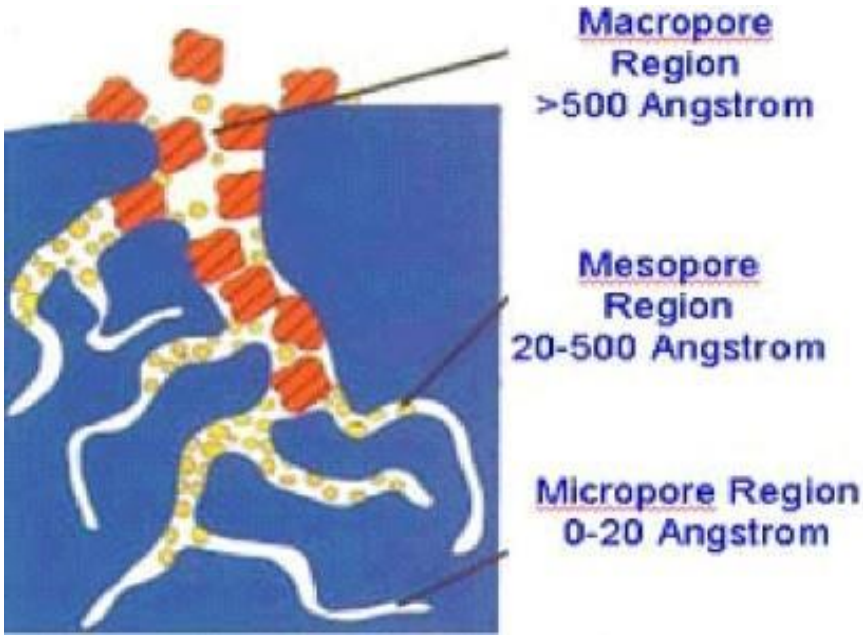
يتم خلال عملية التنشيط تنظيف المسافة ما بين بلورات الكربون من المواد الكربونية المختلفة ومن الكربون غير المنتظم كما تتم إزالة الكربون من بين الطبقات الغرافيتية للبلورة وتسمى الفراغات الناتجة عن عملية التنظيف هذه بالمسامات وتشير الدراسات إلى وجود عدة أشكال للمسامات، حيث توجد مسامات عميقة ذات اتصال بالهيكل الداخلي (شكلها يشبه شكل زجاجة الحبر) ،كما يوجد مسامات تشبه الشعيرات الدموية مفتوحة من الطرفين أو مغلقة من جهة واحدة ،ومسامات تأخذ شكل شقوق تصل ما بين طبقات العينة ومسامات تأخذ شكل حرف V ومسامات مدببة ،ومسامات ذات أشكال أخرى (Smisek and Cerny, 1970) .

في معظم الحالات يصعب تحديد شكل المسام بشكل دقيق وموثوق ،ومع ذلك فإن حساب الأقطار للمسامات على افتراض أنها أسطوانية شعرية يمكن أن تقربنا من الشكل الحقيقي للمسام وعليه قام الاتحاد العالمي للكيمياء النظرية والتطبيقية (IUPAC) بتصنيف المسامات تبعاً لحجمها كالآتي:

- مسامات ماكروية (Macropores): وهي مسامات أبعادها أكبر 25 nm وعادة ما يكون حجم المسام ما بين $0.2\ cm^3/g$ and $0.5\ cm^3/g$ أما المساحة السطحية فتكون $0.5\ m^2/g$ to $2\ m^2/g$.
- مسامات ميزوية (Mesopores) - المسامات الانتقالية : وهي المسامات الشعرية وهي التي تعطي مرحلة التباطؤ في ايزوثيرم الامتزاز تكون أبعادها ما بين 2 nm to 25 nm، أما مساحتها السطحية تشكل 5% من إجمالي الكربون المنشط
- المسامات الميكروية (Micropores): وهي مسامات أبعادها أقل من 2 nm ويبلغ حجمها حوالي $0.15\ cm^3/g$ to $0.50\ cm^3/g$. ، أما مساحتها فتشكل حوالي 90% من إجمالي مساحة الكربون المنشط .

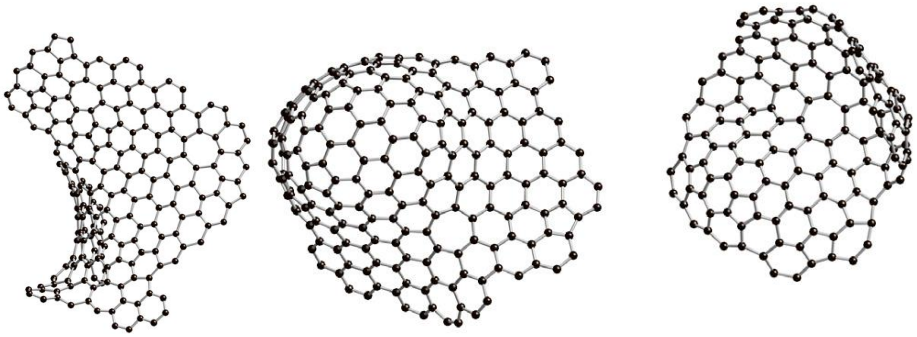
ويؤثر حجم المسامات والتركيب المسامي الداخلي المتشكل خلال عمليات تنشيط الكربون المنشّط على خواصه الامتزازية.

إن تعريف وتصنيف الكربون على أساس المسامات الميكروية أو المسامات الميزوية لا تستند إلى مقاييس دقيقة ولا تدل على تمثيل الحجم الصلب. ومن المعروف أن الجزء الأكبر من عملية الامتزاز يحدث في المسامات الميكروية والمسامات الميزوية ، بينما تعمل المسامات الماكروية كقناة لنقل الملوثات إلى داخل الكربون المنشّط ، وتكون المسامات الماكروية عريضة يصعب فيها الحصول على درجة التعادل الحراري (ايزوثيرم) لأن الضغط النسبي قريب جداً من الواحد. ويبين الشكل (4) التركيب المسامي للكربون المنشّط بشكل عام.



الشكل 3: البنية المسامية للكربون المنشط

وكل نوع من هذه المسامات له وظيفة محددة في عملية الامتزاز وذلك تبعا للمادة الممتزة (Gregg and Sing, 1967; Smisek and Cerny, 1970; Rodriguez Reinoso, 1989; Balcı, 1992).



الشكل 4: التركيب المسامي للكربون المنشط

1.3.6.2.1 تحديد الكثافة الحقيقية للمسامية :

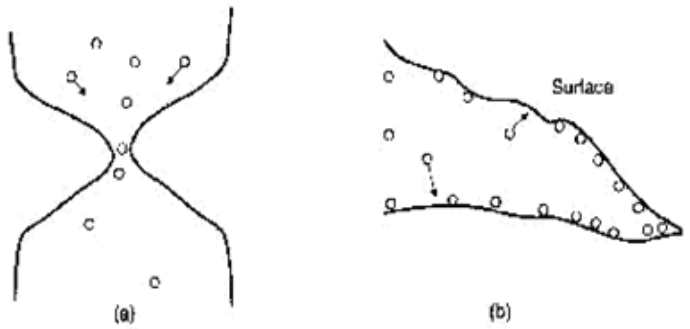
تعرف الكثافة الحقيقة للمسامية الصلبة بأنها نسبة الكتلة إلى الحجم الناتجة أو المشغولة من واحدة الكتلة ولهذا يجب استبعاد الحجم المشغول من قبل المسام أو الفراغات الداخلية عند تحديد الكثافة الحقيقية ،ولتحديد الكثافة الحقيقة للجزء الصلب نحن بحاجة لحجم السائل غير المتفاعل الذي يملأ كامل الفراغات تماما ولكن بالحقيقة لا يوجد سائل يملأ كامل الفراغات الموجودة في الكربون المنشط وعلية يمكن الحصول على قيمة الكثافة الحقيقة عبر الهيليوم والذي هو أصغر جزئ حيث يبلغ القطر الذري للجزيء 1.7Å وبالتالي إمكانية ملأه لفراغات الكربون المنشط تكون أكبر من أي مادة اخرى .

1.3.7 تطور الكربون المنشط :

على مدى العقود القليلة الماضية ظهرت عدة أبحاث لتطوير الكربون المنشط ومنتجاته وزيادة فعاليتها وذلك من خلال زيادة سطحها النوعي وتعميق بنيتها المسامية وسنذكر فيما يلي أهم منتجات الكربون المنشط وتطبيقاته :

1.3.7.1 مناخل الكربون الجزيئية **(CMS) (Carbon molecular sieves)**:

هي نوع من أنواع الكربون المنشط تتميز بمسامات صغيرة وتوزيع دقيق في المسامات الماكروية حيث يتم تعديل بنية الكربون المنشط عن طريق طلاء أطراف المسامات المتفحمة بالبوليمرات، وبالتالي يتم الحصول على خصائص حركية أفضل ويكون السطح ذو خاصية قطبية. يمتاز هذا النوع بامتزاز الغازات والسوائل ذات التراكيز المنخفضة كامتزاز غاز الايثلين للحفاظ على الفواكه والخضار طازجة ،وأيضا يستخدم لفلترة الغازات الخطرة في محطات توليد الطاقة ،إلا أن أهم التطبيقات لهذا النوع من الكربون المنشط هو في نظام فصل الغازات (نظرية الامتزاز المتأرجح swing adsorption method) كاستخراج نتروجين عالي النقاء من الهواء باستخدام امتزاز سوينغ حيث أن حجم المسامات للـ **(CMS)** مماثلة لحجم الجزيئات الممتزة المتمثلة بجزيئات النتروجين. وبسبب انتشار الغازات الممتزة ضمن المسامات الماكروية فإن درجة الحرارة تتحكم بسرعة الامتزاز (الحرارة الأعلى تعطي امتزاز أسرع)



الشكل 5 : نوعي الكربون المنشط CMS

يبين الشكل 5 المرسوم من قبل Bergbau-Forschung النوع a CMSN2 ذو اختناقات 50 نانومتر الذي تم تشكليه بترسيب فحم الكوك في المسام، والنوع b CMSH2 الذي تم تشكيه بفعل البخار (redrawn from JEintgen et al. 1981) .

يعتبر استخدام مناخل الكربون الجزئي أكثر اقتصاديةً عند استخدامه لامتزاز النتروجين والهدروجين حين يكون معدل استهلاك الطاقة منخفضاً ، ودرجة الحرارة المستخدمة منخفضة وتكون التجهيزات المستخدمة أقل ما يمكن.

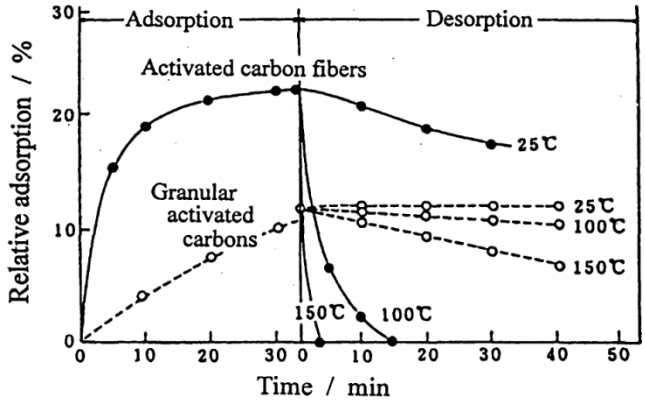
*1.3.7.2 ألياف الكربون المنشط (*Activated carbon fibres*):*

تم الوصول إلى هذا النوع من الكربون المنشط في العام 1994 .إن تكنولوجيا تصنيع ألياف الكربون المنشط هي عبارة عن مزيج لتكنولوجيا تصنيع ألياف الكربون وتكنولوجيا تنشيطها وذلك عندما لا تكون الخواص الميكانيكية المطلوبة عالية وعندما لا تستخدم سلائف من أنواع خاصة لإنتاج هذه الألياف حيث يفضل استخدام السلائف الناتجة عن الكربون غير المتبلور بما أن هذه السلائف أكثر قابلية للتنشيط (Suzuki1994). . تتضمن عملية إنتاج ألياف الكربون المنشط معالجة سلائف الكربون غير المتبلور حتى درجة حرارة تبلغ $1000\ ^{o}C$ ، وتتبع هذه الخطوة بالتنشيط بالبخار بدرجة حرارة بين $800\text{-}1000\ ^{o}C$ ، يمكن الوصول لألياف كربون بسطح نوعي حتى $2500\ m^2\backslash g$ ومسامات بحجم $1.6\ ml\backslash g$ (Suzuki 1994; Schmidt *et al* 1995; Mays 1999). . وبفضل بنيتها المسامية وسطحها النوعي الكبير تمتلك ألياف الكربون المنشط عدة استخدامات هامة .

بالمقارنة مع الكربون المنشط الحبيبي نلاحظ أن معدل وسرعة الامتزاز عبر ألياف الكربون المنشط أكبر منه عبر حبيبات الكربون المنشط إذا أن ألياف الكربون المنشط

تتميز بسرعة الوصول للمسامات الميكروية مباشرة بعد تماسها للسطح في حين أن جزيئات الغاز وخلال امتزازها بواسطة حبيبات الكربون المنشط تعبر المسامات الماكروية ثم المسامات الميزوية وصولا للمسامات الميكروية. ويوضح الشكل رقم (6) مقارنة بين نوعين من الكربون المنشط لامتزاز غاز التولوين ، ويبين تسارع امتزاز الغاز عند زيادة درجة الحرارة في حال استخدام ألياف الكربون المنشط.

كما تستخدم ألياف الكربون المنشط لامتزاز أكاسيد النتروجين وغاز SO_2 من غازات المداخن التي تحرق الفحم والبنزين وكذلك يستخدم لتنقية الهواء من المركبات العضوية الطيارة . (Daley *et al* 1997; Mochida *et al* 1997).



الشكل 6 : تسارع امتزاز الغاز عند زيادة درجة الحرارة في حال استخدام ألياف الكربون المنشط

1.3.7.3 المازات البوليميرية المتكربنة والراتنجية :

يمكن أن تتحول الراتنجات مثل الفينول والفورمالديهايدات والسترينات المسلفنة والبنزين وراتنجات التبادل الأيوني لمواد مازة مكربنة ذات مسامات ماكروية وميكروية وميزوية وسطح نوعي كبير يصل إلى ($1100\ m^2/g$) . يميل هذا النوع من المازات ليكون كارهاً للماء hydrophobic أكثر من حبيبات الكربون المنشط ،يستخدم هذا النوع من المازات أو الكربون المنشط لإزالة المركبات العضوية من الماء .

الفــصــل الثاني
الامتزاز

ترافقت عمليات التطور الصناعي بزيادة كمية الملوثات والفضلات السامة الناتجة عن هذا التطور والتي أصبحت تشكل خطراً حقيقياً على البيئة بكافة عناصرها وعلى المجتمع.

بينت الأبحاث العلمية أن أكثر الملوثات للمسطحات المائية هي أيونات المعادن الثقيلة ، وبسبب المخاطر الكبيرة التي يمكن أن تسببها هذه الأيونات وذلك لما لها من سمية لجميع العناصر البيئية من تربة ومياه وهواء حتى في حالات تواجدها بتراكيز قليلة. وقد تطور خطر هذه المواد مع التطور التكنولوجي الكبير ومع زيادة الحاجة لهذه الفلزات وتنوع استخداماتها سواء على شكل خامات أولية أو أشكال أخرى في الصناعات الحديثة ، مما دفع الهيئات والمنظمات التي تعنى بالحفاظ على البيئة إلى فرض قوانين صارمة على المعامل والمصانع المختلفة وأجبرتهم على إيجاد سبل لمعالجة الفضلات الصناعية قبل طرحها للبيئة بحيث لا تتجاوز المواد السامة فيها الحدود المسموحة [2]، وقد حث هذا الأمر العاملين في المجال البيئي على تشجيع الباحثين لتكريس جهودهم في إيجاد طرائق فعالة وغير مكلفة اقتصادياً لإزالة خطر هذا النوع من الملوثات .

تجري عمليات تنقية المياه من أيونات المعادن الثقيلة وغيرها من الملوثات الأيونية بتقنيات مختلفة كالتبادل الأيوني والتبادل الشاردي والتناضح العكسي ...الخ، إلا أن هذه الطرائق تعتبر ذات تكاليف باهظة ، مما دفع العلماء إلى البحث عن وسائل أقل تكلفة وأكثر فعالية والتوصل إلى تقنية الامتزاز على الفحم المنشط

2.1 تاريخ الامتزاز :

يُعتبر الامتزاز جزء لا يتجزأ من مجموعة واسعة من العمليات الفيزيائية والبيولوجية والكيميائية، وقد لعبت هذه العملية دوراً رئيساً في التحكم بتلوث الهواء ،كما أدت دوراً كبيراً في تنقية المياه من الشوائب المنحلة المختلفة .

[2] الحدود المسموحة لتراكيز المعادن الثقيلة في المياه موجودة في فصل الدراسة المرجعية

اكتشفت ظاهرة الامتزاز في النصف الثاني من القرن الثامن عشر عندما لاحظ العالم السويدي شيلي في عام 1773 والعالم الفرنسي فونتانا (Fontana) عام 1777 امتزاز الفحم للغازات كما قام العالم الروسي فوتيس(Fotis) في عام 1875 بملاحظة امتزاز الفحم للمواد العضوية في المحاليل المائية .

درس العالم زيلنيسي (Zellnesa)امتزاز الغازات على الفحم المنشط لصنع القناع الواقي من الغازات السامة حيث جرى امتزاز أبخرة المواد السامة من الهواء على طبقة من الفحم المنشط موضوعة ضمن فلتر القناع .

وبعدها دخل تطبيق هذه التكنولوجيا في مجالات واسعة من الصناعة والتحليل الكهربائي وأول من استخدم الامتزاز في تحليل مزيج من المواد هو العالم الروسي تسفيت(Tesfat) في عام 1903 حيث استعمل مواد مازة لفصل مركبات ملونة فعالة حيويا .

كما عرف مصطلح (sorption) في عام 1909 من قبل العالم J.W. McBain وذلك لوصف الانتقال الانتقائي لسطح صلب و/ أو إلى داخل هذا السطح ،كما يعبر عن امتزاز الغازات عبر السوائل و/ أو امتزاز السوائل عبر أغشية غير مسامية. Gregory Vovk (1997)

وحاليا يجري التركيز على عملية الامتزاز لفعاليتها واقتصاديتها في معالجة مياه الصرف الصحي والصناعي وتحسين نوعية المياه الطبيعية.

خلال عملية الامتزاز تنتشر الجزيئات أو الذرات أو الأيونات الموجودة في التيارات الغازية أو السائلة خلال سطح المادة المازة وترتبط بهذا السطح بفضل قوى فاندر فالس و/أو قوى التشتت التي تنشأ نتيجة الاستقطاب أو التفاعلات غير المنعكسة.

2.2 مصطلحات وتعاريف :

السطح أو المادة المازة (adsorbent): هي المادة أو السطح التي تنتشر ضمنها الجزيئات الواجب إزالتها لتنقية التيار السائل أو الغازي.

المادة الممتزة (adsorbate):هي الجزيئات المزالة من التيار السائل أو الغازي الواجب تنقيته والموجودة في مسامات المادة المازة.

الامتزاز(adsorpation) :هو عملية تجمع الجزيئات المراد إزالتها على سطح المادة المازة.

الانتزاز (desorption): هو عكس عملية الامتزاز وهو عبارة عن انفصال الذرات أو الجزئيات عن سطح المادة المازة وعودتها إلى النظام ويصاحب حدوث هذه العملية تحرر الطاقة الناتجة من كسر الروابط (أو قوى التجاذب) وعودتها إلى النظام . وهي العملية المعاكسة لعملية الامتزاز

$$\underset{(3)}{A} + \underset{(4)}{R} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} \underset{(5)}{A} - \underset{(6)}{R}$$

Where (1) adsorption.عملية الامتزاز

(2) desorption.:عملية الانتزاز

(3) solute.:المذيب

(4) and (6) adsorbent. :المادة المازة

(5) adsorbate.: المادة الممتزة

2.3 تعريفه الامتزاز وتصنيفه:

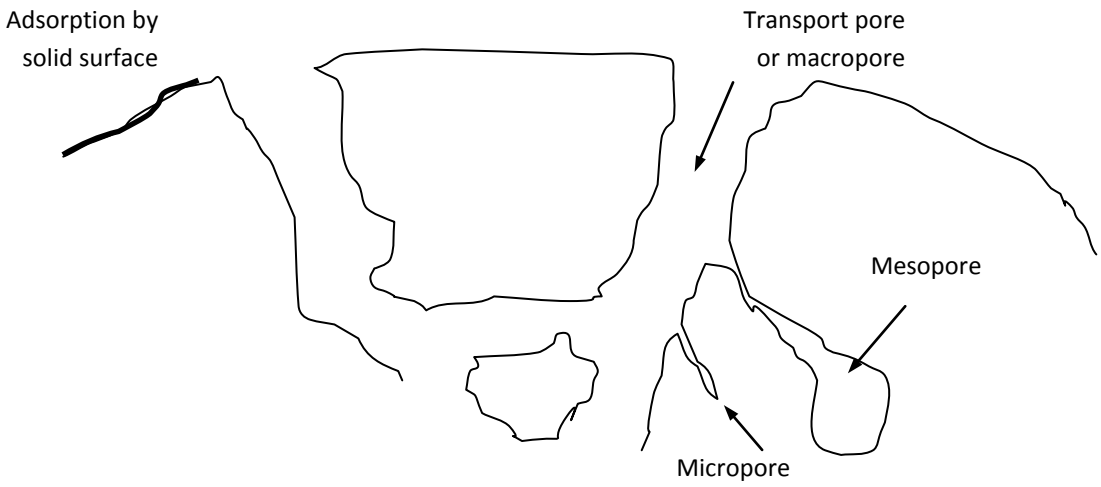
هو ظاهرة تجمع مادة غازية أو سائلة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات لمادة معينة يطلق عليها المادة الممتزة (adsorbate) على سطح مادة أخرى صلبة مسامية يطلق عليها اسم المادة المازة (adsorbent) ويحدث الارتباط بين جزيئات المادة الممتزة بالمساحات الفعالة للسطح الماز من خلال قوى فاندرفالس (Vander waals) الضعيفة وعندها يكون الامتزاز فيزيائياً ، أو من خلال تكوين روابط كيمائية مع الذرات النشطة على السطح الماز وعندها يكون الامتزاز كيمائياً. ويعد الامتزاز من التقنيات ذات الكفاءة والواسعة الاستخدام .

يزداد الامتزاز على سطح المادة المازة بازدياد سطحها ويسمى السطح الموافق لغرام واحد من المادة المازة بالسطح النوعي .

تملك العديد من المواد التجارية المتوفرة في الأسواق الخواص الامتزازية الجيدة متل (الفحم المنشط ، هلام السليكا ، الزيوليت ، الاطيان المسامية).

قد يقتصر الامتزاز على تكوين طبقة جزئية واحدة على السطح الماز، وتدعى هذه الظاهرة عندئذ بالامتزاز أحادي الطبقة Unimolecula Adsorption ويشمل الامتزاز أحياناً على تكوين طبقات جزئية عدة على السطح الماز وتسمى العملية عندئذ بالامتزاز متعدد الجزيئات Multimolecular Adsorption وكثيراً ما يرافق حدوث عملية الامتزاز تغلغل المادة الممتزة

في المسامات الموجودة على السطح الماز فيكون تسمية الامتزاز في هذه الحالة مضللا وليس دقيقا ويطلق عليه حينئذ بـ (Sorption) وغالباً ما تحدث هذه العملية على السطوح الصلبة المسامية وتكون انثالبية .



الشكل 7 : تمثيل لعملية الامتزاز خلال مسامات مادة صلبة

2.3.1 العوامل المؤثرة على الامتزاز :

2.3.1.1 السطح النوعي :

يرتبط معدل الامتزاز مع مساحة السطح النوعي الفعال حيث أن السطح النوعي الفعال هو نسبة من السطح الكلي المعد للامتزاز، إذ أن الجذب أحد آليات الامتزاز التي تحدث على السطوح الخارجية في المواقع غير المسامية .

2.3.1.2 درجة حرارة الامتزاز :

تعتبر عملية الامتزاز عملية تلقائية تترافق بنقص في الطاقة الحرة للسطح الذي تحدث عليه ويرافقه نقص في الانتروبي لأن الجزيئات التي تمتز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بالسطح الماز وبذلك تفقد بعض درجات حريتها وذلك بالمقارنة بالحالة التي كانت عليها سابقا .

ويترتب على ذلك نقص بالمحتوى الحراري:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ومن الجدير بالذكر أن حرارة الامتزاز تتناقص مع زيادة كمية المادة الممتزة وذلك لتواجد مساحات فعالة وأخرى غير فعالة للامتزاز على السطح الماز غير المتجانس وعندما تمتلئ المساحات الفعالة فإن امتزاز الجزيئات الأخرى يحدث على مناطق أقل فعالية وبالتالي تكون شدة الارتباط أقل .

2.3.2 انواع الامتزاز :

يصنف الامتزاز بالاعتماد على نوع وطبيعة القوى التي تربط جزيئات أو ذرات المادة الممتزة بالسطح الصلب وتتحدد هذه القوى حسب طبيعة المادة المازة فضلاً عن طبيعة السطح الماز من حيث نشاطه الالكتروني . وعليه يمكن أن يصنف الامتزاز على نوعين:

2.3.2.1 *الامتزاز الفيزيائي :*

ويطلق عليه عادة بالامتزاز الطبيعي أو امتزاز فاندرفالس(Vander waals adsorption) وهو عبارة عن قوى تجاذب طبيعية (على نمط القوى التي تسبب إسالة الغاز) والتي تحدث بين السطح الماز والذي يكون خاملاً بسبب التشبع الإلكتروني لذراته نتيجة للروابط التي ترتبط بها تلك الذرات مع الجزيئات أو الأيونات التي يتم امتزازها على سطح الذرات المجاورة للمادة نفسها . وتعد قيمة حرارة الامتزاز من أحسن المعايير المستخدمة للتمييز بين نوعي الامتزاز الفيزيائي والكيميائي إذ تكون قيمتها في الامتزاز الفيزيائي أقل من (40 kj\mol) وعليه فهو يحدث في الظروف الاعتيادية وعند الدرجات الحرارية المنخفضة أي أن طاقة تنشيطه منخفضة، وتكون للذرة أو الجزيئة الممتزة على السطح في هذا النوع قدرة على الحركة ضمن مساحة محددة ويمكن أن تتجمع المادة الممتزة بطبقات عدة على السطح الصلب ويسمى بذلك امتزاز متعدد الجزيئات أو تتجمع على طبقة واحدة ويسمى امتزاز أحادي الطبقة كما تم ذكره مسبقا.

2.3.2.2 *الامتزاز الكيميائي :*

يحدث هذا النوع من الامتزاز على السطوح النشطة غير المشبعة الكترونياً ، إذ تميل فيه السطوح إلى تكوين روابط كيميائية مع الذرات أو الجزيئات أو الأيونات التي يتم امتزازها على السطح ، ويمتاز الامتزاز الكيميائي بكونه أكثر خصوصياً (Specific) إذ أنه يمكن أن يحدث في ظروف معينة ولا يحدث على سطح آخر عند الظروف نفسها أو أنه قد لا يحدث على السطح نفسه عند تغير هذه الظروف وتصل حرارة الامتزاز الكيميائي إلى أكثر من (80 kj\mol) ويعد هذا النوع

من الامتزاز الخطوة الأولى في التفاعل الكيميائي لذا فإنه يحتاج إلى طاقة تنشيط عالية وتحتاج الدقائق الممتزة امتزازا كيميائياً إلى طاقة تنشيط ثابتة بالنسبة للسطح المتجانس في حين يمكن أن تتفاوت قيمة طاقة التنشيط من موقع إلى أخر على نفس السطح الماز عندما يكون غير متجانس من حيث توزع الطاقة. وتتكون في الامتزاز الكيميائي طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح كحد أقصى ويسمى هذا النوع من الامتزاز بآحادي الجزئية. وبناءً على ما تقدم فإن الامتزاز الفيزيائي يمكن أن يحدث في درجات حرارة تقترب أو تقل من درجة غليان المادة الممتزة عند توفر الظروف المناسبة ، أما الامتزاز الكيميائي فيحدث في درجات حرارة تزيد عن درجة غليان المادة الممتزة ، أي أن درجة الحرارة تؤدي دوراً مهماً في حدوث عملية الامتزاز إذ يمكن أن يحدث امتزاز فيزيائي في درجة حرارة منخفضة يتبعه حدوث امتزاز كيميائي عند درجات الحرارة العالية.

2.3.3 نقاط الاختلاف بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي :

تعتبر الأشعة الحمراء هي الطريقة المثلى للتفرقة بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي ، حيث ينشأ طيف الأشعة الحمراء نتيجة لاهتزاز الذرات داخل الجزيء، فعند امتزاز الجزيء فيزيائياً فإن طيف الأشعة الحمراء يبدي انزياحات قليلة عن الطيف الذي يظهر للجزيء وهو في الحالة الحرة حيث تحدث إزاحة للطيف لا تتعدى 1% ، أما في حالة الامتزاز الكيميائي فإن شكل طيف الامتزاز يختلف كليا عن الطيف في حالة الجزيء الحر إذ نحصل على طيف جديد من شدة الامتزاز.

ويمكن تميز الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي كما يلي :

- الاختيارية : يتميز الامتزاز الفيزيائي بأنه غير اختياري (non-specific) :

لذا فإن كل الغازات تستطيع أن تمتز على الأسطح المسامية الصلبة بأنواعها المختلفة، وبالعكس فإن الامتزاز الكيميائي يكون اختياريا فالغاز يمتز امتزاز كيمائياً فقط على الأسطح النشطة التي تتيح ارتبطاً كيمائياً معه.

- السرعة : يكون الامتزاز الفيزيائي لحظياً ولا يحتاج إلى وقت كبير لحدوثه ، أما الامتزاز الكيميائي فيحتاج إلى وقت كافي لحدوث التفاعل الكيميائي بين جزيئات المادة الممتزة وسطح الامتزاز. والجدير بالذكر أن الامتزاز الفيزيائي يمكن أن يحدث في جزء بالمائة من الثانية .

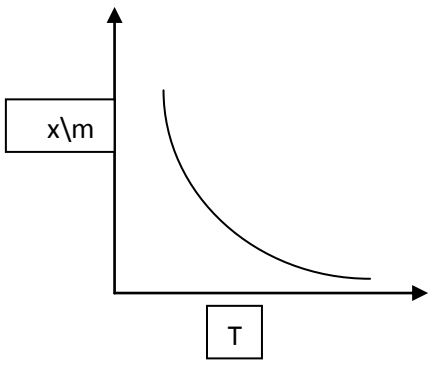
- الانعكاسية : في حالة الامتزاز الفيزيائي يكون الوصول إلى حالة الامتزاز لحظياً ويتم بطريقة انعكاسية أي أنه يمكن لجزيئات الممتز أن تتحول إلى الحالة الغازية الحرة دون تغير في خواصه الطبيعية ، أما الامتزاز الكيميائي فهو غير انعكاسي كما أن الطبقة الممتزة فيزيائيا من الغاز من السهل إزالتها بإجراء تغير في الضغط أو التركيز وعلى العكس من ذلك فإن إزالة الطبقة الممتزة كيمائيا تحتاج إلى ظروف صعبة مثل التسخين لدرجات حرارة مرتفعة .

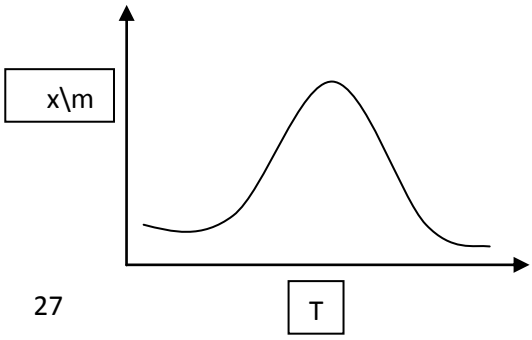
- حرارة الامتزاز :يتميز الامتزاز الفيزيائي بأن له درجة حرارة امتزاز صغيرة تقل عن (40kj\mol) ، أما الامتزاز الكيميائي فيتميز بأن حرارة الامتزاز مرتفعة تتراوح بين (40 – 400 kj\mol) والتي تقارب درجة الحرارة التي ترافق التفاعلات الكيميائية لذا فإن المحتمل أن جزيئات الغاز تكون مركبات كيمائية بالاتحاد مع ذرات السطح الماز .

- طبيعة المادة المازة والممتزة : إن عملية الامتزاز الفيزيائي مشابه تماماً لعملية تكثيف أبخرة السوائل شريطة توفر الظروف الملائمة من الضغط ودرجة الحرارة ، أما الامتزاز الكيميائي فلا يتم إلا إذا كانت هناك فرصة تكوين رابطة كيمائية بين الذرات الممتزة والسطح الماز .

- تأثير الضغط : إن زيادة ضغط المادة الممتزة تزيد من معدل الامتزاز الفيزيائي (تناسب طردي) بينما يؤدي زيادة ضغط المادة الممتزة إلى تناقص معدل الامتزاز الكيميائي (تناسب عكسي)

- تأثير درجة الحرارة : يحدث الامتزاز الفيزيائي بشكل ملحوظ عند درجات حرارة قريبة من درجة حرارة إسالة الغاز الممتز كما أن معدله يقل بزيادة درجة الحرارة . أما الامتزاز الكيميائي فغالباً يحدث عند درجات الحرارة العالية إلا في بعض الحالات التي يمكن عندها أن يزداد معدل الامتزاز الكيميائي في درجات الحرارة المنخفضة ولكن بالعموم الامتزاز الكيميائي يزداد بإزدياد درجة الحرارة إلى أن تصل إلى قيمة معينة ثم يقل مرة أخرى كما توضح المنحنيات التالية :





ايزوثيرم الامتزاز الكيميائي ايزوثيرم الامتزاز الفيزيائي

الشكل 8:يبين الشكل الفرق بين منحني الامتزاز الفيزيائي ومنحي الامتزاز الكيميائي

ويبين الجدول رقم (1) الفروق الأساسية بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي .

الامتزاز الفيزيائي	الامتزاز الكيميائي
الروابط بين الجزيئة الممتزة وسطح الامتزاز هي روابط طبيعية	الروابط بين الجزيئة الممتزة وسطح الامتزاز هي روابط كيمائية تتضمن انتقال للاكترونات
حرارة الامتزاز اقل من 40 kj\mol	حرارة الامتزاز تتراوح بين 400 – 40 kj\mol
يحدث مع كل الأنظمة الصلبة بشرط توفر الظروف المناسبة من الضغط ودرجة الحرارة وهو لا اختياري	يحدث فقط في حالة إمكانية الانتقال الالكتروني بين الغاز والسطح الصلب وهو اختياري
يتم بطريقة انعكاسية	يتم بطريقة لا انعكاسية
يكون ملاحظاً عند درجة الحرارة العالية والضغط المرتفع	يحدث عند درجة الحرارة العالية ويقل معدله بزيادة درجة الحرارة
يحتاج لوقت لحظي للوصول إلى حالة الإتزان	قد يكون سريعاً وقد يكون بطيئاً
يحدث على كامل مساحة سطح التبادل تقريباً	يحدث فقط في المساحات الفعالة من سطح التبادل

جدول 1: الفروقات بين الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي

2.4 المازات :

يوجد بعض الخواص التي يجب أن تتوافر في المادة المازة متل :

1- الانتقائية العالية وإمكانية الفصل الحادة.
2- ان تتميز بقدرة تكثيف عالية تقلل قدر الإمكان من كمية المادة المازة المستخدمة .
3- ان تمتلك خصائص حركية وانتقالية تؤمن سرعة امتزاز عالية.
4- الاستقرار الكيميائي والحراري ،وعدم الإنحلال في السائل المراد تنقيته ، وذلك للحفاظ على كمية المادة المازة وخصائصها .
5- الصلابة والقوة الميكانيكية تمنعها من التآكل والتكسر .
6- المقاومة العالية للقاذورات.
7- أن تمانع حدوث التفاعلات الكيميائية غير المرغوب فيها.
8- أن تكون من المواد التجارية المحلية مع إمكانية إعادة تنشيطها.
9- أن تكون قليلة التكلفة .

ويتم تقييم المواد المازة على أساس دراسة عدة برامترات منها:

2.4.1 تقييم مساحة السطح النوعي :

تعتبر مساحة السطح النوعي (S_g) أحد البارامترات الهامة التي يتم على أساسها تقييم المادة المازة وفعالية امتزازها كما يلجأ إلى هذا البرامتر لدى المقارنة ما بين مادتين ممتزتين

في عام 1936 قام العلماء (Brunauer, Emmett and Teller (BET)) من التحقق من امتزاز غاز النتروجين عند درجة غليان النتروجين والتي تقدر ب 195.8ºC أي ما يعادل 77K عبر عدد من المواد الصلبة ، وكانوا قادرين على توصيف عملية الامتزاز بعدد من الايزوثيرمات. بعدها اصبحت هذه الايزوثيرمات الدليل لتقييم عملية الامتزاز والمادة المازة. وسنأتي على ذكر هذه الايزوثيرمات لاحقاً.

2.4.2 المسامية :

يقاس توزع حجم المسامات (أو عرضها) على نسبة قياس المسامات الموجودة اعتمادا على حجم المسامات وفق ما يلي :

مسامات ماكروية: Mercury porosimetry

مسامات ميزوية : امتزاز غاز النتروجين .

مسامات ميكروية : بخار الامتزاز أو غربلة جزيئات الغاز.

تستخدم نظرية امتزاز النتروجين لتحديد توزع قياس المسام وتعتمد على افتراض هندسة المسام (مسامات طولية أو اسطوانية الشكل) بعد ضغط الغاز مما يقود إلى التكثف ليتحول النتروجين إلى سائل مشكلاً طبقة رقيقة فوق سطح المسامات وأخير تتحدد هذه الطبقة لتشكل عدسة سائلة تؤدي إلى ظاهرة التكثيف الشعري ،عند نسبة ضغط $p/p^0 = \approx 1.0$ يمتلئ الحجم الداخلي للمسامات عند الحد القياسي بالنتروجين السائل . وقد حدد العالم كلفين العلاقة ما بين ضغط غاز النتروجين وقطر المسام كما يلي :

$$\ln\left(p/p^0\right) = -\frac{4\sigma v_l \cos\theta}{RTd_p}$$ معادلة 1

حيث أن : p ضغط البخار عبر المسام و يقدر ب(mmHg)

p^0 ضغط اشباع البخار عند درجة الحرارة T و يقدر ب(mmHg)

σ التوتر السطحي للسائل ضمن المسام (Nm^{-1})

v_l عدد مول للسائل ضمن المسام ويقدر بالمول

وللنتروجين السائل تعطى هذه الثوابت بالقيم التالية :

p^0 = 760 mmHg at temperature – 195.8 °C;

σ = 0.00827 Nm^{-1} with θ = 0°; and,

v_l = 34.7 cm^3mol^{-1}.

2.5 بعض التطبيقات الصناعية لعملية الامتزاز

2.5.1 في مجال تنقية الغازات :

- إزالة المواد العضوية من التيارات الهوائية.
- إزالة SO_2 .
- إزالة مركبات الكبريت من التيارات الغازية .
- إزالة بخار الماء من الهواء وغيرها من الأبخرة الغازية .

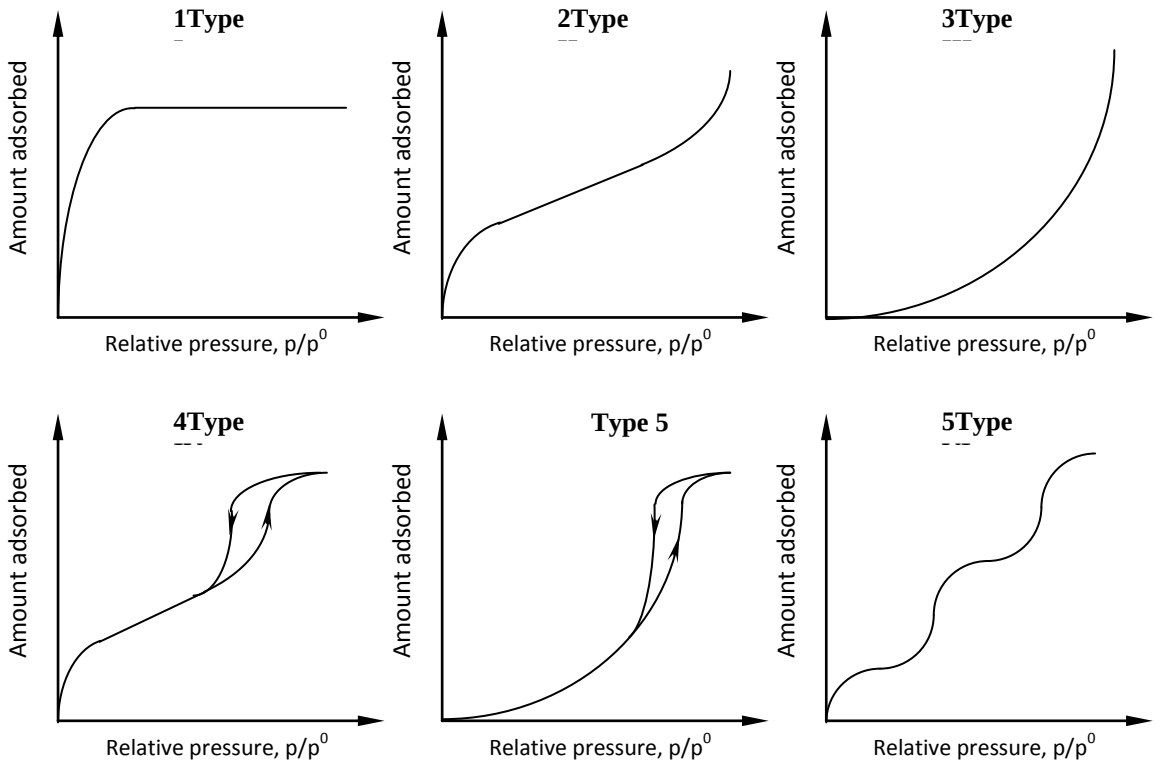
- إزالة NO_X من N_2.
- إزالة CO_2 من الغاز الطبيعي.

2.5.2 في مجال تنقية السوائل :

- إزالة H_2O من المحاليل العضوية .
- إزالة المركبات العضوية من H_2O.
- إزالة مركبات الكبريت من المحاليل العضوية.

2.6 تصنيف ايزوثيرمات الامتزاز للغازات

صنفت IUPAC الايزوثيرمات الأساسية لامتزاز الغازات وفق ستة ايزوثيرمات (Brunauer, Deming, Deming and Teller) موضحة بالشكل التالي:



الشكل 9: انواع ايزوثيرمات الامتزاز

وجد Brunauer et al. (1940), واستنادا إلى عدة دراسات أن معظم ايزوثيرمات الامتزاز تندرج ضمن خمسة أنواع كما هو موضح بالشكل رقم (9).

النوع الأول يشير إلى جود تكثيف قليل في المسامات الميكروية ،

النوع الثاني يعتبر من أكثر أنواع ايزوثيرمات الامتزاز شيوعاً ، وخاصة عندما يحدث الامتزاز على بودرة غير مسامية أو بودرة ذات مسامات قطرها أكبر من قطر المسامات الميكروية، وعادةً ما تحدث نقطة الانعطاف في ايزوثيرمات الامتزاز عند الانتهاء من مرحلة الامتزاز أحادي الطبقة ومع زيادة الضغط النسبي يتم الإنتهاء من الامتزاز على الطبقة الثانية حتى الوصول لدرجة الاشباع، يزيد الانحدار في هذا الايزوثيرم بوجود ضغط عالي.

النوع الثالث من ايزوثيرمات الامتزاز عندما يكون التفاعل ما بين المادة الممتزة والطبقة المازة أقوى من التفاعل الحاصل على سطح المادة المازة.

النوع الرابع غالباً ما يكون عندما يحدث الامتزاز في المسامات الميزوية.

النوع الخامس ينتج هذا النوع عندما يحصل تفاعل صغير ما بين المادة الممتزة و سطح الطبقة المازة adsorbate-adsorbent كما هو الحال في النوع الثالث كما يحصل ارتباط مع المسامات الميزوية كما في النوع الرابع .

كما تم التوصل فيما بعد لنوع سادس من ايزوثيرمات الامتزاز وهو نوع نادر جداً ويتألف من سلسلة من الخطوات (Şenel, 1994).

2.7 ثوابت توازن الامتزاز

خلال عملية الامتزاز يؤدي توازن الحالة الديناميكية إلى توزع المادة المذابة مابين الحالة الصلبة والسائلة، عادة ما يتم التعبير عن التوازن من حيث :

- التركيز إذا كانت المادة الممتزة سائل ،أو الضغط الجزئي إذا كانت المادة الممتزة غاز.
- تحميل المذاب على السطح الماز: والذي يعبر عنه بالكتلة أو بعدد المولات أو حجم المادة الممتزة على واحدة الحجم أو واحدة المساحة للمادة المازة. لا توجد نظرية تساعد في تحديد كيفية انتشار المادة الممتزة في المادة المازة كالنظرية التي تشرح التوزع ما بين الحالة البخارية – السائلة والسائلة – السائلة المتوازنة ، لهذا فإنه من الضروري تحيد بيانات التوازنات التجريبية للمذاب الجزئي أو الخليط المذاب أو/و المذيبان وعينة من المادة الصلبة الممتزة الفعلية. إذا أخذت البيانات عبر مجموعة من تراكيز السائل بدرجة حرارة ثابتة فإن الحمل المذاب على السطح الماز بمختلف التراكيز أو بمختلف قيم الضغط الجزئي فإن كل حالة تعطي ايزوثيرم امتزاز مختلف .

2.8 ايزوثيرمات الامتزاز

2.8.1 قانون هنري (الايزوثيرم الخطي) Henry's law (Linear isotherm)

يحدد قانون هنري كمية المادة الممتزة كعلاقة خطية مع الضغط أو الضغط النسبي المطبق :

$$q = Hp \quad or, \quad q = H\frac{p}{p^0}$$ معادلة 1

2.8.2 ايزوثيرم فريندلخ Freundlich isotherm

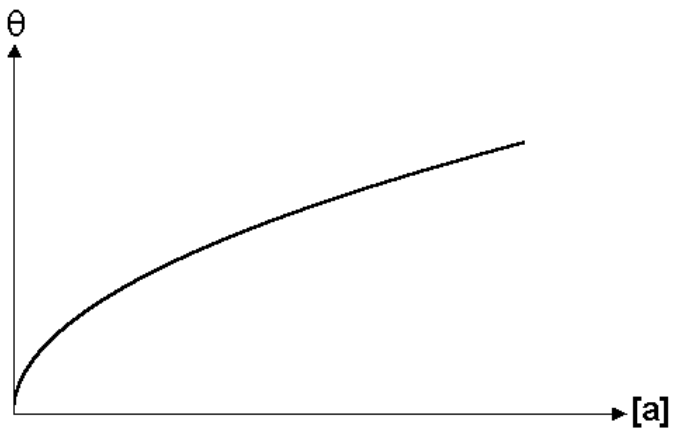
علاقة فريندلخ هي علاقة غير تجربيه وغير خطية مع الضغط ومع أنها نسبت لفريندلخ إلا أن زيلدوتخ هو الذي أعطاها الشكل التالي :

$$q = kp^{1/n}$$ معادلة 2

تتعلق الثوابت n,k بدرجة الحرارة حيث أن k يتعلق بجودة الامتزاز و(1\n) يتعلق بقوة الامتزاز، تتراوح قيمة n ما بين (1-5) عنما تكون n تساوي 1 تتحول العلاقة إلى علاقة هنري الخطية . نستطيع في الحقيقة تحليل بيانات الامتزاز بأخذ لوغاريتم طرفي العلاقة السابقة حيث يعطي التحليل البياني قيمة (1\n) ونقطة التقاطع هي K وبالرغم من أن شكل العلاقة خطي إلا أن الخط البياني الناتج هو منحني:

$$\ln q = \ln k + \frac{1}{n}\ln p$$ معادلة 3

ويجدر بالذكر أن قيمة K تنقص بزيادة درجة الحرارة في حين n تزداد بزيادة درجة الحرارة . يستخدم ايزوثيرم فريندلخ لتحليل نتائج دراسة امتزاز الغازات ،السوائل، والخلائط ، حيث أن التحليل الخطي هو الأكثر انتشاراً.



الشكل 10:الشكل النموذجي لايزوثيرم فريندليخ

(,Adsorption Processes, Kristian Keiding og Torben Snabe)

2.8.3 ايزوثيرم لانجميبور Langmuir isotherm:

تم التوصل إلى هذا الايزوثرم في عام 1960 لتقيم امتزاز الغازات على سطح مادة صلبة وتعتمد على اربع نظريات :

- سطح المادة المازة موحد أي أن الامتزاز هو نفسه في كل مواقع السطح الماز المستخدم.
- الجزئيات الممتزة لا تتفاعل مع بعضها .
- كل عمليات الامتزاز تتم وفق الميكانيزم نفسه.
- في أقصى حالات الامتزاز يتم تشكيل طبقة أحادية فقط (أي أن الجزيئات الممتزة لا تلتصق فوق بعضها في طبقات وإنما تلتصق فقط على السطح الماز).

يقتصر ايزوثيرم لانجميبور على وصف الامتزاز من النوع (I) من الشكل رقم (9) ، تم التوصل لهذه المعادلة من خلال تحليل mass-action kinetics تفاعلات الكتلة الحركية

بافتراض أن S^0 هو سطح الامتزاز في حين أن S هو المساحة من السطح والمعرضة لضغط الغاز P وبالتالي فإن السطح الشاغر هو (S^0- S) وبالاعتماد على النظرية الحركية يكون

معدل امتزاز المادة القابلة للامتزاز في الحالة الغازية تعطى بالعلاقة :

$$\text{Rate of desorption} = k_{des}S$$

معدل الامتزاز من خلال السطح الماز في الحالة الغازية تعطى بالعلاقة :

$$\text{Rate of adsorption} = k_{ads}p(S^0 - S)$$

يعطى التوازن المادي لهذه العلاقات بالشكل التالي :

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads}p(S^0 - S) - k_{des}S \qquad \text{معادلة 4}$$

عندما dq/dt يساوي الصفر تتحول معادلة لانجمبيور لتعبر عن كمية المادة الممتزة بفعل الضغط :

$$q = \frac{q_m Kp}{1 + Kp} \qquad \text{معادلة 5}$$

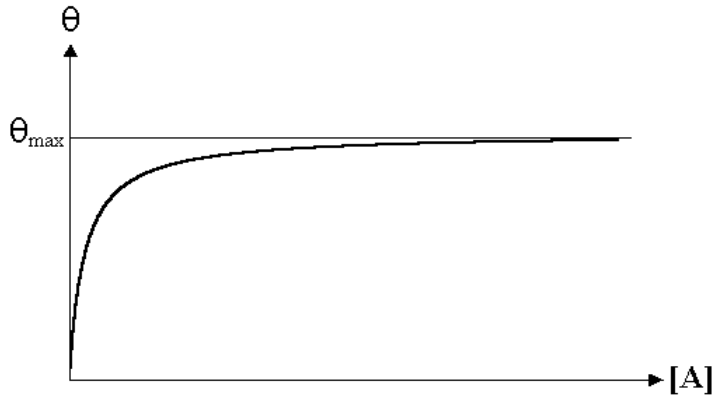
بإعادة كتابة العلاقة بالشكل الخطي نحصل على كمية الطبقة الأحادية المازة q_m وبأخذ القيمة ذاتها لثابت عمليتي الامتزاز والانتزاز K .

وبالتالي العلاقة الخطية لهذا الايزوثيرم والناتجة عن الافتراضات السابقة تكون بالشكل:

$$\frac{p}{q} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{p}{q_m} \qquad \text{معادلة 6}$$

حيث أن $K = k_{ads}/k_{des}$

في حالة الضغط المنخفض وعند $Kp << 1$ تصبح هذه المعادلة كقانون هنري ،وفي حالة الضغط المرتفع وعند $Kp >> 1$ كمية المادة الممتزة تساوي تقريبا q_m .



الشكل 11:الشكل النموذجي لايزوثيرم لانجمبيور

(,Adsorption Processes, Kristian Keiding og Torben Snabe)

2.8.4 نظرية BET BET equation

ادت دراسات BET إلى صياغة نظرية لقياس كمية المادة الممتزة على طبقة أحادية على سطح المادة المازة . تجربة امتزاز النتروجين تعبر عن القياس الحجمي بافتراض أن سلوك الغاز مثالي

إن نظرية تحليل بيانات الامتزاز تطبق عندما تكون درجة الضغط $0.05 \leq p/p^0 \leq 0.35$

الافتراضات الأساسية التي تعتمد عليها هذه النظرية :

1- سلوك الغاز مثالي .
2- الجزيئات الممتزة تتفاعل مع السطح الصلب فقط أي لا توجد تفاعلات ما بين الجزيئات الممتزة .
3- المحتوى الحراري للطبقة الأحادية للامتزاز يعادل حرارة الامتزاز.
4- الطبقة الثانية واللاحقة من الامتزاز تتشكل عند تسييل الطبقة الممتزة والمحتوى الحرارى يعادل الحرارة الكامنة للامتزاز .

توصلت الدراسة النظرية للعلاقة التالية :

$$\frac{p/p^0}{v(1-p/p^0)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{v_m c}\frac{p}{p^0}$$ معادلة 7

P ضغط الامتزاز المتوازن على السطح الصلب

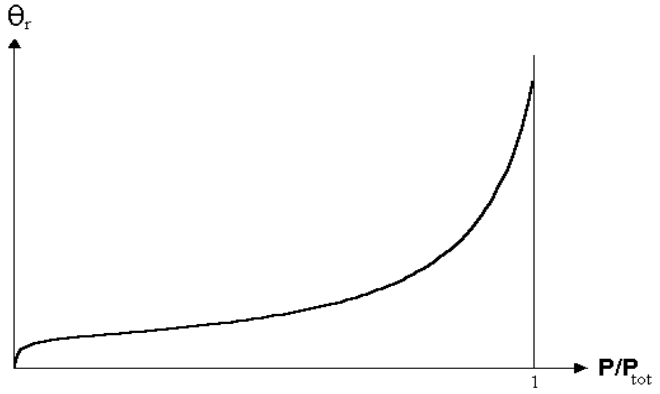
p^0 ضغط بخار الامتزاز المشبع عند درجة حرارة الامتزاز المقاسة

V حجم الغاز الممتز عند STP (0 °C and 760 mmHg)

v_m حجم المادة الممتزة والذي يعاد حجم الطبقة الأحادية

C ثابت متعلق بدرجة حرارة الامتزاز والذي يسأوي تقريبا

$\exp[(\Delta H_{cond} - \Delta H_{ads})/RT]$



الشكل 12:الشكل النموذجي لايزثيرم نظرية BET

(,Adsorption Processes, Kristian Keiding og Torben Snabe)

والجدير بالذكر أن منحني (BET) غالباً ما يستخدم لدراسة خواص الرطوبة(hygroscopic) للمواد أي دراسة امتزاز الماء وبالتالي اختبار امتزاز الماء للمواد المستخدمة في البناء.

الفصل الثالث
الدراسة المرجعية

3) الدراسة المرجعية :

تتسرب أيونات المعادن الثقيلة السامة إلى التيارات المائية كنتيجة للنشاطات الصناعية المختلفة كتعدين وصناعة الأسمدة والمبيدات الحشرية ،وصناعة البطاريات ،والدباغات وغيرها من الأنشطة التي تؤثر سلبا على البيئة . وأكثر المعادن الثقيلة ضرراً بالبيئة والإنسان نظراً لتراكمها المتتالي وثباتها بالطبيعة هي:

Cr, Fe, Se, V, Cu, Co, Ni, Cd, Hg, As, Pb, Zn…. Etc

(Friberg and Elinder, 1985; Garg et al.,2007; randall et al., 1974).

وضعت عدة هيئات وتنظيمات الحدود القصوى المسموح تواجداها لهذه العناصر في الأنظمة المائية كما هو وارد في الجدول 2 .

جدول 2: الحدود المسموحة لايونات المعادن الثقيلة في المياه

المادة الملوثة	الحدود المسموحة من قبل الهيئات الدولية(µg/L)		التأثيرات الصحية الجانبية
	WHO	USEPA	
Arsenic	10	50	معدن مسرطن وله تأثيره على الجهاز الهضمي ممكن ان يسبب أورام في الكبد والجلد
Mercury	0.1	0.2	يسبب تآكل والالتهاب بالجلد والأغشية العينية والعضلات ، فقدان للشهية ، تلف بالكلى ، الالام بالعضلات
Cadmium	0.3	0.5	يسبب نقص بالوزن وضيق تنفس وتلف بالرئة ، كما انه مادة مسرطنة
Lead	10	0.5	يسبب فقدان بالشهية وفقر دم ،الالم بالمفاصل والعضلات ، ممكن ان يسبب العقم ومشاكل في الكلى ، وارتفاع بضغط الدم
Chromium	50	100	يشتبه بأنه مسرطن ، يسبب أورام الرئة ،كما يسبب التهاب الجلد التحسسي

Nickel	—	—	يسبب التهاب الشعب الهوائية المزمن ،وله السبب في انخفاض وظائف الرئة بالإضافة إلى انه يسبب ضيق بالتنفس والتهاب بالجيوب الانفية
Zinc	—	—	يسبب الرق وعلى المدى القصير يسبب ظهور حمى دخان المعادن
Copper	—	1300	على المدى الطويل يسبب تهيج بالأنف والفم والعيون ، صداع .الالم معدة ، الدوخة والإسهال

كانت تتم عمليات تنقية التيارات المائية(وبخاصة من المعادن الثقيلة)عبر عمليات التناضح العكسي، التبادل الايوني ،والأكسدة الكيميائية وغيرها من الطرق ذات التكلفة العالية ،و الموثوقية المنخفضة، وظروف التشغيل الصعبة، بالإضافة ضرورة التخلص من كمية الحمأة الكبيرة الناتجة عن عملية المعالجة (Gardea-Torresdey et al.,1988;Patterson, 1985; zhang et al., 1998).(Ahluwalia and Goyal, 2005a).

توالت الدراسات وتم التوصل إلى تقنية جديدة لإزالة ايونات المعادن الثقيلة من الأنظمة والتيارات المائية وهي امتزاز هذه الايونات على الفحم المنشط .

(Horikoshi et al., 1981; Hosea et al., 1986).

إلا أن ارتفاع تكلفة الكربون المنشط وخسارته خلال عملية التجديد جعل مجالات استخدامه محدودة . وفي عام 1990 بدء البحث عن بدائل عضوية محلية أقل تكلفة من الكربون المنشط

(Bailey et al., 1999; Orhan and Bujukgungor, 1993; Rao and Parwate,2002; Vieira and Volesky, 2000).

تميز استخدام المخلفات الزراعية كبدائل محلية عن الكربون المنشط في امتزاز أيونات المعادن الثقيلة من التيارات والأنظمة المائية بما يلي:

1- أن هذه المخلفات متوفرة محليا وبكثرة.

2- معظم أنواع المخلفات الزراعية تعالج ببساطة وسهلة الاستخدام.

3- هذا النوع من الممتزات لا يتطلب تجديد بشكل دائم.

4- لا تتطلب نظام تشغيل معقد ، أو صيانة باستمرار.

إلا أن استخدامها ظل محدود وبخاصة في أنظمة الصرف الصحي نظراً لعدم تحديد تركيبة مياه الصرف الصحي بشكل دقيق وإلى ضرورة التخلص من هذه المخلفات بعد الاستخدام .

(Bailey et al., 1999; Hashem et al., 2005a,b, 2007).

تتضمن عملية امتزاز المعادن الثقيلة على المخلفات الزراعية طور صلب (المادة االمازة) وطور سائل (السائل المذيب) يتضمن جزيئات المادة المراد امتزازها

ونظرا لانجذاب المادة المازة لأيونات المعادن الثقيلة تنجذب لها هذه الايونات وترتبط معها من خلال عمليات معقدة تتأثر بعدة ميكانيزمات كالتبادل الايوني والامتزاز على السطح وضمن المسامات

(Basso et al., 2002; Sarkanen and Ludwig, 1971; Qaiser et al.,2007)

إن البنية التركيبية لهذه المخلفات الزراعية والحاوية على هيميسلولوز ،اللجينين ،الدهون ، البروتينات والسكريات البسيطة ،الهيدروكربونات بالإضافة إلى وجود الماء تساعد على عزل ايونات المعادن الثقيلة .

في عام 1990 بدأت فكرة استخدام المخلفات الزراعية المحلية كمازات تستخدم لتنقية التيارات المائية وبدائل منخفضة الكلفة للكربون المنشط التجاري، وتوالت الدراسات على المخلفات الزراعية المحلية لتشمل :

3.1 بذور الزيتون:

تمت دراسة هذه المادة في إطار البحث للحصول على بديل محلي للكربون المنشّط من بذر الزيتون (التمز) ، وتبين إمكانية استخدام هذه المادة المحلية المتوافرة في منطقتنا بكثرة كبديل للكربون المنشّط المستورد في معالجة المياه، مما يعطي منافع بيئية واقتصادية هائلة للاقتصاد الوطني ولصناعة الكربون.

وتوالت الدراسات لتحسين هذا البديل المحلي حيث قام الدكتور بسام العجي والدكتور محمود حديد بتحسين السطح النوعي لمادة البديل المحلي من خلال تحسين ظروف إنتاجها وقد تم الحصول خلال ذلك على كربون منشط (جرت تسميته BMC-1) بسطح نوعي مقداره $365.2 m^2/g$ ، وبهدف زيادة السطح النوعي للكربون تم تنشيطه كيمائيا باستخدام حمض كلور الماء بعد الاختيار التجريبي للنظامية الأمثلية لهذا الحمض (0.3 n)، فتم الحصول على كربون منشط يضاهي الأنواع التجارية (جرت تسميته BMC-2) يمتلك سطحاً نوعياً قدره 553.8 m^2/g. أي بزيادة قدرها 1.73 مرة من السطح النوعي للكربون BMC-1 وبزيادة قدرها 4.37 مرة من السطح النوعي للبديل المحلي الأولي.

إضافةً إلى ما سبق جرت دراسة التدرج الحبي للكربون المنشّط الجديد وتصوير مساماته باستخدام المجهر الالكتروني، ومقارنة ذلك بالعينات السابقة.

كما جرت دراسة امتزاز بعض أيونات المعادن الثقيلة (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+} and Cu^{2+}) من مياه الصرف الصناعي باستخدام الكربون المنشّط المنتج محلياً BMC-2 ، وتم تحديد علاقات الامتزاز وثوابتها، ورسم ايزوثيرمات الامتزاز لهذه الأيونات. جرى استخدام تلوث محاك هو عبارة عن الأملاح المائية لأيونات المعادن السابقة $MnSO_4.H_2O$; $FeSO_4.7H_2O$; $NiSO_4.7H_2O$ and $CuSO_4.5H_2O$ كممتزات ، بينما جرى استخدام الكربون المنشّط المنتج محلياً BMC-2 كمادة مازة.

وكنتيجة لهذه الدراسة تم التوصل إلى أنه كلما صغر القطر الأيوني للمعدن الثقيل، كلما كانت إمكانية دخوله المسام الميكروي أكبر، وكلما كان امتزازه أفضل.

كما أكدت النتائج أن لامتزاز أيونات المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصناعي على الكربون المنشّط BMC-2 الفعالية المرضية لهذه العملية حتى خلال التراكيز المنخفضة لهذه الأيونات في المياه ($n \succ 1$ من أجل الأيونات الأربعة).

وأعطت النتائج أن فعالية امتزاز الأيونات (Mn2+, Fe2+, Ni2+ and Cu2+) من مياه الصرف الصناعي على الكربون المنشّط BMC-2 تعطى ضمن السلسلة التالية:

$$Mn^{2+} \prec Fe^{2+} \prec Ni^{2+} \prec Cu^{2+}$$

(Al Aji , Hadid, (2009))

3.2 قشور الأناناس:

تتم زراعة الأناناس في البلدان الاستوائية وبخاصة الصين والهند وتايلاند واندونسيا وتايوان ، حيث يتم حصاد ما يقارب 440طن سنويا وعادة ما تترك قشور الأناناس في الأراضي الزراعية ليتم تحويلها إلى لسماد أو ليتم حرقها مما سبب مشكلة كبيرة في تلوث للهواء في تلك البلدان.

تم إجراء عدة دراسة و تجارب لإمكانية الاستفادة من قشور الأناناس وتحويلها إلى مازات منخفضة التكلفة .

جرت الدراسة على امتزاز الميثلين الازرق (حيث يستخدم الميثلين الازرق عادة في المجالات الطبية وفي صناعة المنسوجات وفي صناعات الطباعة)

وقد شملت الدراسة التحقق من عدة برامترات ممكن أن تؤثر على عملية الامتزاز كالتركيز الأولي للمثلين الازرق ، سرعة التهيج ، القوة الايونية ، درجة الحموضة ،ودرجة الحرارة.

وتوصلت الدراسة إلى أن امتزاز الميثلين الأزرق بواسطة قشور الأناناس يزداد بزيادة الـ pH أي بدرجات الحموضة العالية ،ودرجة حرارة منخفضة وقوة ايونية متدنية .

وصلت القدرة الامتزازية القصوى لقشور الأناناس التي تم التوصل إليها بموجب الدراسات إلى 8.88×10^{-4} mol/g at pH 7.5 and 24°C,
أثبتت هذه الدراسة أنه يمكن اعتبار قشور الاناناس أحد المازات منخفضة التكلفة والتي يمكن الاعتماد عليها في إزالة الميثلين الأزرق من المحاليل المائية ويمكن الاعتماد عليها كبدائل منخفضة التكلفة عن المازات التجارية خاصة في البلدان الاستوائية المنتجة للأناناس .

(Chih-HuangWeng,, Yao-Tung Lin, Tai-Wei Tzeng,2009)

ايدت هذه الدراسة من قبل :

This work was supported by the National Science Council of R.O.C. (Grant No. NSC 96-2221-E-214-013-MY3). The authors express their thanks to the fellows of MANALAB, I-Shou University for supporting the SEM and EDS analyses.

3.3 بذور التمر:

جرت دراسة على بذور التمر تبين إمكانية استخدمها كمادة مازة وقد تم الاستعاضة عن الأفران بأشعة المايكروف حيث تم تقليل زمن المعالجة اللازمة للوصول إلى مادة مازة نشطة ، كما تم تقليص حجم المعدات وكمية الطاقة المستخدمة .

تم تحضير العينات كما يلي :

- غسل العينات للتخلص من الأتربة والغبار التي قد تكون عالقة بالبذور، وتسخينها لدرجة حرارة 70°C
- يتم نخل العينات المسخنة بمنخل قياس (1-2 mm)
- حرق العينات بدرجة حرارة 700°C وبوجود غاز النتروجين النقي ضمن أنبوب
- اشباع العينات بماءات البوتاسيوم بنسبة Char : KOH 1:1,75 .
- وضع العينات المشبعة بماءات البوتاسيوم بأنبوب ومن ثم وضعها بالمايكروف(600W) لمدة 8دقائق

- بعدها تغسل العينة بماء منزوع الايونات وحمض الهدروكلوريك 0,1 M لتصبح PH ماء الغسيل مابين 7-6 درجة .

وتم إجراء مسح بالمجهر الالكتروني للبنية الهيكلية للعينة المدروسة قبل وبعد التنشيط

وكما جرى تجريب العينات لامتزاز المثيلين الازرق حيث بلغت كفاءة امتزازه 316.11 mg/g, وبلغت المساحة السطحية حسب نظرية BET $856.23m^2/g$ أما المسامية فبلغت $0.4680cm^3/g$.

(B.H. Hameed, F.B.M,2011)

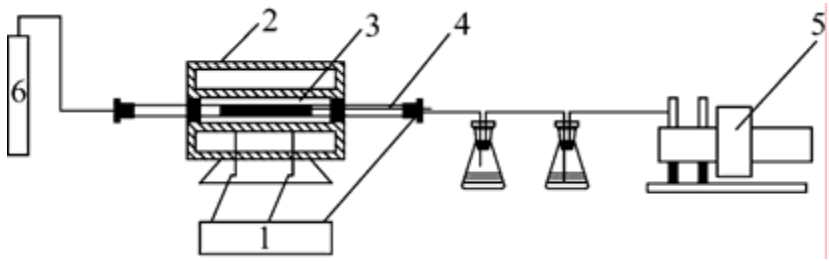
3.4 قشور الفستق السوداني:

تنتج الصين ما يقارب 4500 الف طن من قشور الفستق السوداني بالسنة ،وقد أثبتت الدراسات أنه يمكن لهذه المادة أن تكون بديلاً اقتصادياً وذو كفاءة عالية عن الكربون المنشط حيث توصلت الدراسات إلى أن الكربون المنشط المنتج من قشور الفستق السوداني والمعالج بحمض الفوسفوريك بدرجة حرارة (400-500 ^oC) يمتلك سطح نوعي كبير ومسامية عالية ، وقدرة كبيرة على امتزاز ايونات المعادن الثقيلة كالنحاس والزنك والرصاص والنيكل .

تضمنت الدراسة :

- طحن قشور الفستق السوداني لقياس (0.85-2 mm) بحيث تمر على منخل قياس (10-20) .
- يضاف إلى قشور الفستق السوداني حمض الفوسفوريك ذو التركيز 85% لمدة ساعتين
- بعدها يتم وضع المزيج بأنبوب من الستانلس ستيل قطره 5 cm وطوله 80 cm ومثبت ضمن انبوب تسخين .
- تسخن هذه العينة الجافة ضمن الأنبوب لمدة 10 min وبوجود النتروجين الجوي بعدما تضبط درجة الحرارة لـ 550 ^oC لمدة ساعتين
- بعدها تبرد العينات تدريجيا لدرجة حرارة الغرفة ،ثم يتم طحن القشور التي تم تنشيطها إلى أقل من 1mmوتغسل بمحلول 0.1 mol L^{-1} HCL لإزالة الغبار السطحي.
- بعدها يغسل الكربون الناتج بماء مقطر للتخلص من حمض الهيدروليك وتجفف في فرن تجفيف بدرجة حرارة 150 ^oC طلية ليلة تم تترك لتبرد لمدة 24h .

المتبقي من قشور الفستق السوداني المعالج بهذه الطريقة يقدر بحوالي 40%



الشكل 13:جهاز تجريبي لإعداد الكربون المنشط

1- مؤشر الحرارة 2- اسطوانة التسخين 3- اسطوانة ستانلس ستيل 4-وحدة حرارية مزدوجة 5- مضخة الضغط 6- اسطوانة النتروجين

بعدها تتم عملية التنشيط الكيميائي لهذه العينات بمحلول HNO_3 بتركيز مختلفة (5%, 20%, 50%) وتثبت عند درجة حرارة $90\ ^oC$ حتى ينطلق غاز NO_2 وهو غاز يعرف بلونه البني تستغرق هذه العملية حوالي الساعتين .

ويوضح الجدول (3) مقارنة بين أربع عينات من قشور الفستق السوداني المعالجة (PAC).

جدول 3:مقارنة بين اربع عينات من قشور الفستق السوداني

Sample	Conditions of preparation and modification
PAC	impregnation with 58% (by mass) H3PO4 in acid/precursor ratio of 1 and heat treated for 2 h at 550°C
PAC-N1	PAC treated with 5% HNO3
PAC-N2	PAC treated with 20% HNO3
PAC-N3	PAC treated with 50% HNO3

جدول 4: قيم السطح النوعي لاربع عينات من قشور الفستق السوداني المعالجة

Carbon	S_{Bet} m^2/g^{-1}	V_{total} cm^3/g^{-1}
PAC	1019	0.754
PAC-N1	910	0.693
PAC-N2	867	0.621
PAC-N3	559	0.377
GAC	1057	0.639

بينت الدراسة فعالية واقتصادية استخدام قشور الفستق السوداني بعد تحويلها لكربون منشط فيزيائيا وكيمائيا بامتزاز Pb+2 من التيارات المائية ومياه الصرف الصحي .

(Dursun O¨ zer, Gu¨lbeyi Dursun, Ahmet O¨ zer,2007)

3.5 قشور جوز الهند:

أثبتت الدراسات فعالية معالجة قشور جوز الهند وتحويلها إلى كربون منشط ليتم الاستفادة منها في معالجة المياه وإزالة ايونات المعادن الثقيلة خصوصاً من المياه الصناعية.

وتعود القدرة الامتزازية لقشور جوز الهند إلى وجود مجموعات وظيفية من الهيدوكسيل والكاربوكسيل والأكتين ، والتي تمتع بحساسية عالية تجاه ايونات المعادن وتم تطوير معالجة قشور جوز الهند في السنوات الأخيرة ليتم التوصل إلى مجموعات من الكربون المنشط ذو سعة امتزاز عالية وبالتالي كفاءة عالية في تنقية التيارات المائية بالإضافة إلى اقتصاديته مقارنة بالكربون المنشط التجاري .

ويتم تحضير الكربون المنشط من قشور جوز الهند وفق الخطوات التالية:

- تغسل قشور جوز الهند بالماء لإزالة الغبار والماء ثم تجفف بعدها في فرن طيلة ليلة درجة حرارة الفرن .105 ◦C .

- ثم تقطع القشور المجففة وتطحن لتمر على منخل قياس (1-2 mm) وتوضع في انبوب ستانليس ستيل المقاوم للصدأ ومثبت ضمن فرن انبوبي.

- لتتم بعدها عملية التنشيط الفيزيائي حيث توضع العينة في فرن درجة حرارته 700°C وترفع هذه الحرارة تدريجيا بمعدل 10°C\min ولمدة ساعتين وبوجود تيار من غاز النتروجين النقي (99.99%) وبمعدل تدفق $150cm^3\backslash min$.

- ومن ثم تبدأ عملية التنشيط الكيميائي حيث يتم نقع العينات المنشطة فيزيائيا ب KOH المذاب بماء مقطر حيث تمت دراسة نسب تشريب مختلفة (IR):

$$IR=\omega_{KOH}\backslash\omega_{char}$$

حيث أن ω_{KOH}: الوزن الجاف لهيدروكسيد البوتاسيوم مقدرا بـg

ω_{char} : الوزن الجاف للفحم

- بعد عملية التشريب بماءات البوتاسيوم توضع العينات بالفرن درجة حرارته 105°C طيلة ليلة واحدة وذلك للتخلص من الرطوبة .
- ثم توضع في فرن درجة حرارته 700°C وبوجود تيار من غاز CO_2 .
- بعدها تبرد العينات إلى درجة حرارة مساوية لدرجة حرارة الغرفة وبوجود تيار من النتروجين بعدها تغسل بماء ساخن منزوع الايونات مع حمض الهيدوروكلوريك (0.1mol) حتى تصل PH ماء الغسيل إلى درجة بين 7-6 .

تمت دراسة عينات من قشور جوز الهند بالنسبة لثلاث متغيرات :

1- درجة حرارة التنشيط.

2- زمن التنشيط .

3- زمن التشريب بـKOH.

وكانت النتيجة أنه يتم التوصل إلى أفضل كربون من قشور جوز الهند باستخدام درجة حرارة تنشيط 750°C لمدة 2.29 h ونسبة تشرب ب KOH بلغت 2.91 فكان مردود الكربون 20.16% ونسبة الامتزاز لثلاثي كلور الفينيل بلغت 191.73mg/g.

كما شملت دراسات أخرى على عدة مواد محلية يمكن الاستفادة منها كمازات ذات كفاءة عالية في إزالة المعادن الثقيلة وتكلفة منخفضة ومن هذه المواد :

3.6 دراسات أخرى:

3.6.1 الشيتوزان

هو من المازات البيولوجية ، يمتلك الشيتوزان نفس البنية الجزيئية التي يمتلكها السليللوز.

يتم إنتاج الشيتوزان من (القلوية N دي أسيتيليشن \ alkaline N-deacetylation\) من الكيتين \حيث أن الكيتين هو من البوليميرات الحيوية الطبيعية الأكثر وفرة بعد السيللوز\

حيث وجدت على نطاق واسع بالهيكل الخارجي من المحار والقشريات ، إن الحاجة المتزايدة لمازات منخفضة التكلفة بالإضافة إلى مشكلة التخلص من الهياكل الخارجية للقشريات والمحار جعلت من هذه المادة إطار بحث لإمكانية الاستفادة منها في معالجة مياه الصرف الصحي .

تعود القدرة الامتزازية للشيتوزان :لبنيته الجزيئية الحاوية على :

- مجموعات من الهيدروكسيل في بنيته التركيبية.
- وجود مجموعات نشيطة من الأمينات الأساسية في بنيته الجزئية .
- الهيكيلة المرنة لسلسلة البوليمرات المتضمنة في الشيتوزان والتي تجعل من تركيبه مادة مناسبة لامتزاز المعادن الثقيلة .(O.S. AmudaA.A. Giwa, I.A. Bello,2007)

في عام 1988 تمت دراسة الشيتوزان كمادة مازة قادرة على امتزاز معدن الكادميوم Cd^{+2} وقد حقق سعة امتزاز بلغت 5.93 mg of Cd^{+2} \ g من الشيتوزان عند درجة PH (4-8.3)

دراسات أخرى قيمت امتزاز الشيتوزان لبعض المعادن الثقيلة حيث بلغ امتزازه لكل من Hg^{2+},CU^{2+},Ni^{2+},Zn^{2+} كانت 815, 222, 164, and 75 mg/g على الترتيب .

بعدها توالت الأبحاث حول قدرة الشيتوزان على امتزاز ايونات المعادن الثقيلة وتم التوصل إلى النتائج المدرجة في الجدول رقم (5):

جدول 5: قدرة امتزاز الشيتوزان لبعض ايونات المعادن الثقيلة مقدرا ب mg/g

	Cr^{6+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Hg^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pt^{6+}
Chitosan	273			815	75	222	5.93	
chitosan beads							250	
Non-crosslinked chitosan	80					85		
crosslinked chitosan	50					86		
crosslinked chitosan with GD						60		280
EC						62		
EGDE						46		

3.6.2 الزيوليت :

يتواجد في الطبيعة بكثرة حيث يوجد أكثر من 40 نوع من الزيوليت الطبيعي يتضمن الزيوليت مجموعة واسعة متل (clinoptilolite and chabazite. Clinoptilolite)، يتشكل طبيعياً خلال تشكل سيليكات الأمنيوم وهو عبارة عن اطار من جزيئات رباعية السطوح مرتبطة مع بعضها البعض عبر ذرات مشتركة من الأوكسجين .

خلال عام 1970 بدأ الزيوليت الطبيعي يجذب نظر العديد من العلماء بسبب قدرة التبادل الايوني العالية التي يمتلكها تجاه المعادن الثقيلة غير المرغوب فيها وبخاصة الستريونيوم والسيزيوم .بالإضافة إلى رخص ثمنه في المناطق المتواجد بها متل الولايات المتحدة الامريكية ،مما جعله مفيد الاستخدام في معالجة التيارات المائية .

في عام 1990 تمت دراسة انتقائية الكلينوبتلوليت (clinoptilolite) للمعادن الثقيلة وبينت النتائج أن قيمة تحميل التبادل الايوني تتراوح بين 1.6 mg/g بالنسبة لـ Pb^{2+} و 0 mg/g بالنسبة لــ Cr^{3+} ، وتوضح السلسة التالية تدرج انتقائية الكلينوبتلوليت للمعادن الثقيلة:

$$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$$

تتعلق كفاءة امتزاز المعادن الثقيلة على الزيوليت بطريقة المعالجة إذ أن تنشيط الزيوليت كيمائياً بواسطة هيدوركسيد الصوديوم (NaOH) تحسن من كفاءة الامتزاز حيث تمت معالجة الكلينوبتلوليت والتشابازيت بهيدروكسيد الصوديوم فأبدت تبادل ايوني أفضل مع Pb^{2+} و Cd^{2+} تجاوزت 100mg/g . ويبين الجدول رقم(6) قدرة الامتزاز التي يبديها الزيوليت تجاه بعض ايونات المعادن الثقيلة .

جدول 6: قدرة امتزاز الزيوليت لبعض ايونات المعادن الثقيلة مقدرا بـ mg/g

	Cd^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{6+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
Clinoptilolite	2.4		2.4	1.42	0.84	0.5	1.64	1.6
Chabazite	6.7		3.6	5.8	4.5	5.5	5.1	6
Chabazite–phillipsite		7.1			0.56	0.04	0.37	

ومن الجدير بالذكر أن الأبحاث لازالت مستمرة لتحسين البدائل الأنفة الذكر لتصبح أكثر كفاءة وفعالية واقتصادية في تنقية المياه فمثلا كفاءة قشور جوز الهند بالامتزاز تعتبر ضعيفة أو غير اقتصادية مقارنة بغيرها من البدائل إلا أن الدمج ما بين قشور جوز الهند و الشيتوزان يمكن أن يعطي نتائج أفضل بكثير .

(Sandhya Babel, Tonni Agustiono Kurniawan,2003)

أخيراً وليس أخراً في حال تم تعزيز استخدام هذه البدائل المحلية بشكل واسع فإن الفوائد من هذا الاستخدام لا تقتصر على الاقتصاد والصناعة فقط وإنما الفائدة الأكبر من استخدمها هو الاستدامة البيئية وبالتالي حماية البيئة المحيطة من خلال تخفيف تراكيز المعادن الثقيلة التي تنتج عن النشاطات الصناعية المختلفة، بالإضافة إلى التخلص السليم من هذه البدائل والتي كانت تعتبر بالأساس نفايات ويجب التخلص منها.

الفصل الرابع
القسم العملي

4) الدراسة العملية :

تم إحضار عينات من قشور اللوز على دفعتين خلال الأشهر (12-9) /2014/ من منطقة القصير بالقرب من مدينة حمص ، حيث يتم ترك هذه القشور في الأراضي كمخلفات زراعية وممكن في بعض الأحيان الاستفادة من هذه القشور في عمليات التدفئة المحلية وتشغيل الأفران وتعامل المخلفات الناتجة عن عمليات الحرق كنفايات .

4.1 تحضير العينات ومراحل الدراسة :

1- غسل العينات لتخلص من الأتربة والغبار ، ومن ثم إجراء عملية حرق لكي تتطاير المواد القابلة التطاير منها.

2- قياس السطح النوعي لأقطار مختلفة من المادة الخام قبل المعالجة.

3- نبدأ عملية التنشيط الفيزيائي وفق طريقتين :

- حرق عينات بدرجة 600°C مباشرة وتثبيتها لمدة (1,2.3) ساعة ، وبالتالي سينتج لدينا ثلاث عينات (A_1 , A_2 , A_3) ،
- حرق العينات تدريجيا 50°C لمدة 15 min ، ثم 100°C لمدة 30 min ، ثم 150°C لمدة 30 min ، ثم 600°C لمدة ساعتين ، وبالتالي سنحصل على العينة (B).

4- قياس السطح النوعي للعينات (B , A_1 , A_2 , A_3) بعد المعالجة.

5- إجراء عملية التنشيط الكيميائي وقياس السطح النوعي للعينة بعد التنشيط .

6- اختبار القدرة الامتزازية للكربون المنشط الحبيبي المعالج وتحديد العلاقة الرياضية التي يتبع لها هذا النوع من الامتزاز وذلك لصبغة أزرق الميثلين وللنترات على اعتبار أنها أحد الملوثات التي يمكن أن تتواجد بنسب عالية في المياه الجوفية وفي المياه الناتجة عن الصرف الصحي .

7- مقارنة القدرة الامتزازية للكربون المنشط الحبيبي المعالج ونوع من الكربون التجاري الحبيبي .

4.2 قياس السطح النوعي لأقطار مختلفة من العينات الخام قبل المعالجة:

بعد أن تم غسيل قشور اللوز جرى تجفيفها في فرن التجفيف بدرجة حرارة 80°C وذلك لمدة 20 ساعة ، ثم جرى تدرج حبي لها ومن ثم قياس السطح النوعي لأقطار مختلفة من العينة وذلك حسب BET لامتزاز N_2 ، حيث تم العمل في مخبر الامتزاز في كلية العلوم بجامعة دمشق على جهاز قياس السطح النوعي ماركة (micromeritics Gemini 3) مبدأ عمل الجهاز هو التخلية بوجود أنبوبين ، يمرر الغاز بضغط معين أقل من ضغط الاشباع لأن P/P_s تتراوح بين (0.5- 0.9) ، حيث أن P_s ضغط الاشباع ويساوي (1) بحالة الآزوت أما درجة الحرارة التي يتم فيها الامتزاز هي 196°C وهي درجة الغليان للآزوت السائل . ويمكن تلخيص عمل الجهاز بأنه عندما يجري الامتزاز على سطح المادة الصلبة ، سينخفض ضغط الغاز بأحد الأنبوبين بالمقارنة مع هذا الضغط في الأنبوب الأخر ،هذا الانخفاض في الضغط يحسب منه حجم الآزوت الغازي الممتز في الشرطين النظاميين نسبة إلى واحد غرام من المادة المازة ،وبذلك يتم معرفة الكمية الممتزة في المادة عند كل قيمة للضغط النسبي P/P_s ومن خلال قيم P/P_s وقيم حجوم الغاز الممتزة يتم حساب السطح النوعي لكربون قشور اللوز حسب نظريتي BET و Langmuir .

ولدى قياس السطح النوعي لأقطار مختلفة من المادة كانت النتائج كالتالي :

1- أكبر سطح نوعي كان للعينة ذات القطر (0.443mm) وكان مساوياً ($16.35g/m^2$).
2- كان للعينة ذات القطر (0.221mm) سطح نوعي قريب جداً من العينة السابقة وكان مساوياً لـ($15.91g/m^2$).
3- أما العينات ذات الأقطار الصغيرة(mm0.055) فكان لها سطح نوعي صغير جداً ، وربما كان السبب في ذلك أن أغلب المسامات في تلك الحبيبات الناعمة أصغر من جزئ النتروجين N_2وبالتالي فهي لا تسمح بدخوله إليها وامتزازه .
4- العينة ذات القطر الكبير نسبياً (3.54mm) كان لها سطح نوعي صغير جداً وهذا لا يتنافى مع قاعدة السطح النوعي للكربون المنشط والتي تقول (أنه كلما ازداد حجم الحبيبات أدى ذلك إلى سطح نوعي أقل).
5- باقي العينات ذات الأقطار (1.77mm, 0.885mm,0.111mm) كان لها سطوح نوعية متناسبة نوعاً ما مع أقطارها فكانت على التتالي m^2/g(9.81 , 11.42 ,10.31).

وذلك موضح في الجدول(7).

جدول 7: نتائج قياس السطح النوعي لأقطار مختلفة من المادة الخام

السطح النوعي	المار	المحجوز الكلي	المحجوز الجزئي		فتحة المنخل	
m²/g	%	%	%	Gram	القطرmm	رقم الفتحة
3.73	98.33	1.67	1.67	10	3.54	4
9.81	89.17	10.837	9.167	55	1.77	8
11.42	31.5	68.507	57.67	346	0.885	16
16.35	13.33	86.677	18.17	109	0.443	30
15.91	7.67	92.347	5.67	34	0.221	50
10.31	4.33	95.677	3.33	20	0.111	100
6.77	2.17	97.847	2.17	13	0.055	200
6.88	—	100	2.17	13	—	القاعدة

4.3 معالجة العينات الخام وتنشيطها:

4.3.1 بدء عملية التنشيط الفيزيائي:

تم إجراء عملية التنشيط الفيزيائي (الحرق) للمادة الخام بعد أن تم تجفيفها في فرن التجفيف بدرجة حرارة 80°C وذلك لمدة 20hour بدرجة حرارة وفق ما يلي :

- حرق عينات بدرجة 600°C مباشرة وتثبيتها لمدة (1,2.3) ساعة وبالتالي سينتج لدينا ثلاث عينات (A_1 , A_2 , A_3) ،
- حرق العينات تدريجيا 50°C لمدة 15 min ، ثم 100°C لمدة 30 min ، ثم 150°C لمدة 30 min ، ثم 600°C لمدة ساعتين ، وبالتالي سنحصل على العينة (B).

وقد تم الحرق في آواني من الفخار بعد أن تم إغلاقها بالطين أي في جو خامل فكانت النتائج :

- بالنسبة للعينات (A_1 , A_2 , A_3):

1- مدة الحرق ساعة : عند درجة الحرارة 600°C بلغت قيمة السطح النوعي بحسب BET لامتزاز N_2 (26.5 $m^2\backslash g$)

2- مدة الحرق ساعتين : عند درجة الحرارة 600°C بلغت قيمة السطح النوعي 50.88$m^2\backslash g$.

3- مدة الحرق ثلاث ساعات : عند درجة الحرارة 600°C بلغت قيمة السطح النوعي (48.99$m^2\backslash g$).

- بالنسبة للعينة (B) التي تم حرقها تدريجيا وصولا لدرجة حرارة 600°C بلغت قيمة السطح النوعي 60.8 $m^2\backslash g$.

لوحظ أن قيم السطح النوعي كانت منخفضة ، فجرى إعادة التجربة ورفع درجة الحرارة من 600°C إلى 800°C مع اتباع نفس الطريقة السابقة بالحرق من حيث الفترات الزمنية .

فكانت النتائج كما يلي :

1- مدة الحرق ساعة : عند درجة الحرارة 800°C بلغت قيمة السطح النوعي (37.8 $m^2\backslash g$).

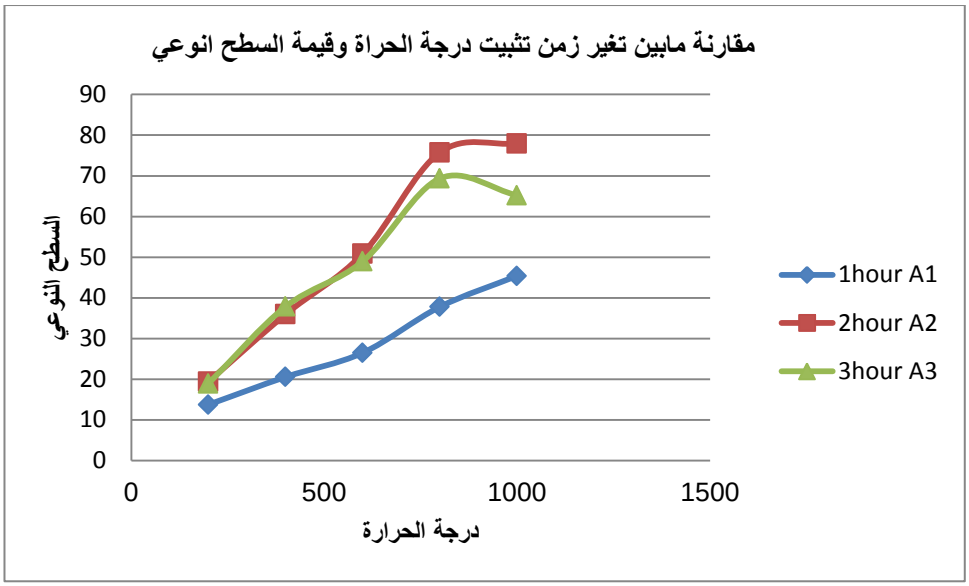
2- مدة الحرق ساعتين : عند درجة الحرارة 800°C بلغت قيمة السطح النوعي (77.75 $m^2\backslash g$).

3- مدة الحرق ثلاث ساعات : عند درجة الحرارة 800°C بلغت قيمة السطح النوعي (69.37 $m^2\backslash g$).

وبالتالي فإن مدة الحرق ساعتين عند درجة حرارة 800°C كانت الأكثر فعالية وأعطت القيمة الأكبر للسطح النوعي.

جدول 8: تغير قيمة السطح النوعي مع تغير درجة الحرارة ومدتها

المدة / درجة الحرارة	1	2	3
200	13.76	19.43	18.96
400	20.56	35.98	37.86
600	26.5	50.88	48.99
800	37.8	75.77	69.37
1000	45.41	77.98	65.21



الشكل 14: تغير قيمة السطح النوعي بعد المعالجة الفيزيائية بتغير درجة الحرارة ومدة تثبيتها

من الشكل (14) نلاحظ أنه بالنسبة للعينة A_1 والتي تم تثبيت درجة الحرارة لها مدة ساعة واحدة ازدادت قيمة السطح النوعي بزيادة درجة الحرارة حيث وصلت قيمة السطح النوعي إلى 37.8 $m^2\backslash g$ عند درجة الحرارة 800°C ، أما عند تثبيت نفس درجة الحرارة لمدة ساعتين للعينة A_2 ازدادت قيمة السطح النوعي بشكل ملحوظ لتصل إلى 77.75 $m^2\backslash g$ ،في حين أن تثبيت درجة الحرارة لمدة ثلاث ساعات أدى إلى تناقص قيمة السطح النوعي إلى 69.37 $m^2\backslash g$ ويرجح سبب التناقص في قيمة السطح النوعي إلى أن زيادة المدة الزمنية التي تتعرض فيها العينة للحرارة أثرت على الرابطة $C\text{-}CO_2$ كما أن استمرار الحرارة أسفر إلى تحويل المسامات الميكروية إلى مسامات ميزوية وماكروية .

- بالنسبة للعينة (B) :

1- حرق العينات حتى درجة الحرارة 50°C لمدة 15 min : بلغت قيمة السطح النوعي (20.71 $m^2\backslash g$)

2- بعد استمرار حرق العينات حتى درجة حرارة 100°C لمدة 30 min : بلغت قيمة السطح النوعي (35.6$m^2\backslash g$)

3- بعد استمرار حرق العينات حتى درجة حرارة 150°C لمدة 30 min : بلغت قيمة السطح النوعي (56.98$m^2\backslash g$)

4- حرق العينات حتى درجة حرارة 800°C لمدة ساعتين ، بلغت قيمة السطح النوعي (97.4 $m^2\backslash g$) .

وهكذا تكون انتهت مرحلة التنشيط الفيزيائي بالحصول على سطح نوعي يصل إلى ($97.4\ m^2\backslash g$).

ومن الجدير بالذكر أن تغيير درجة الحرارة والنظام المتبع في رفع درجات الحرارة في المرمدة من العوامل التي تلعبت دوراً هاماً في التأثير على القيمة النهائية للسطح النوعي للعينة كما أن قيمة السطح النوعي تتعلق بنوعية المرمدة المستخدمة.

صورة 1:صورة العينات بمرحلة التنشيط

4.3.2 إجراء التنشيط الكيميائي وقياس السطح النوعي :

جرت عملية التنشيط الكيميائي في مخبر البيئة في كلية الهندسة المدنية في جامعة دمشق للعينة (B) الناتجة عن عملية التنشيط الفيزيائي وفق ما يلي:

في البداية تم تحضير محاليل متعددة النظاميات من حمض كلور الماء (0.7, 0.5, 0.3, 0.1 N (,0.9, 1

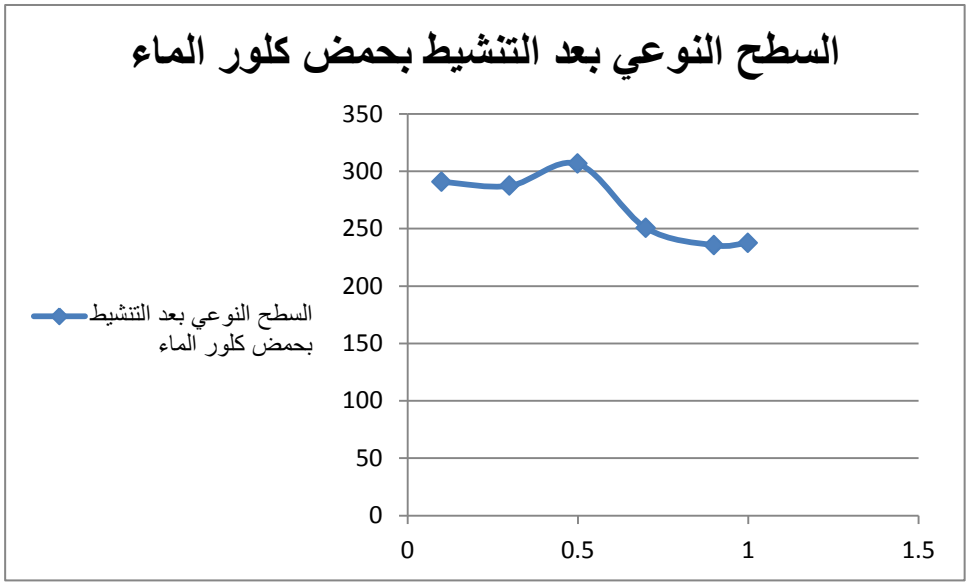
ثم نقعت 6 مكعبات متساوية من عينة (الكربون) في تلك المحاليل مختلفة النظاميات وذلك بغمر العينات بشكل كامل بالحمض لمدة 24 ساعة ،بعد ذلك تم غسل عينات الكربون من حمض كلور الماء بالماء المقطر مع التسخين حتى الغليان عدة مرات حتى أصبح PH=6.5

لماء غسيل الكربون من ثم جففت العينات الستة في فرن تجفيف بدرجة 80°C لمدة 20 ساعة ، ثم تم حرقها في المرمدة بنفس الطريقة التي تم تنشيط العينة (B) فيزيائيا بها.

بعد ذلك تم القيام بقياس السطح النوعي (حسب BETلامتزاز N_2) للعينات الستة فكانت النتائج موضحة كما في الجدول رقم (9) .

جدول 9: قيمة السطح النوعي لعدة نظاميات من حمض كلور الماء

السطح النوعي للعينة الناتجة $M^2\backslash g$	نظامية الحمض المستخدم HCL
290.76	0.1
287.4	0.3
306.49	0.5
250.54	0.7
235.61	0.9
237.46	1



الشكل 15: قيمة السطح النوعي عند استخدام عدة نظاميات من حمض كلور الماء في عملية التنشيط الكيميائي

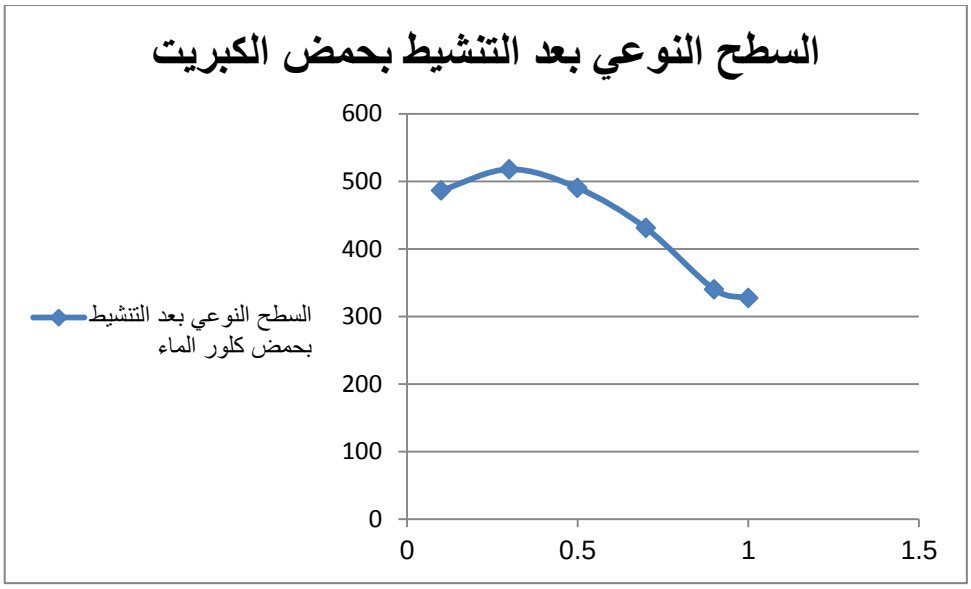
نلاحظ من الجدول السابق أنه عند استخدام النظامية (n=0.5) تم الحصول على أكبر سطح نوعي للعينة وهو ($306.49m^2\backslash g$) ، بعد ذلك مع ازدياد نظامية الحمض بدأ رقم السطح النوعي لعينة الكربون ينخفض تدريجيا حتى الوصول إلى ($235.46\ m^2\backslash g$).

ومن أجل رفع قيمة السطح النوعي الناتج عن مرحلة التنشيط الكيميائي تم إعادة هذه التجربة وجرى في هذه المرة التنشيط الكيميائي على مرحلتين وبنوعين مختلفين من الأحماض إذ تم التنشيط بحمض كلور الماء بنظامية (n= 0.5) ومن ثم تم غسيل العينة للتخلص من حمض كلور الماء، وبعدها تم التنشيط بحمض الكبريت كمرحلة ثانية من عملية التنشيط الكيمائي.

حيث تم تحضير محاليل متعددة النظاميات من حمض الكبريت 0.1 ,0.3 ,0.5 ,0.7 ,0.9,1 N بعدها جرى نقع ست مكعبات من العينة (D) لمدة 24ساعة بحمض الكبريت ثم جرى غسل العينة من الحمض بالماء المقطر مع التسخين حتى الغليان عدة مرات حتى أصبح PH=6.5 للماء الناتج عن عملية الغسيل ، ثم جففت في فرن التجفيف بدرجة حرارة 80 C لمدة 20ساعة ثم تم حرقها في المرمدة بنفس الطريقة التي تم تنشيط العينة (B) فيزيائيا بها.، ثم قمنا بقياس السطح النوعي للعينة فكانت النتيجة كما هي موضحة في الجدول رقم (10) والشكل رقم(16) .

جدول 10: قيمة السطح النوعي لعدة نظاميات من حمض الكبريت

السطح النوعي للعينة الناتجة $M^2\backslash g$	نظامية الحمض المستخدم H_2SO_4
486.66	0.1
517.97	0.3
490.43	0.5
430.87	0.7
340.14	0.9
327.42	1



الشكل 16: قيمة السطح النوعي عند استخدام عدة نظاميات من حمض الكبريت في عملية التنشيط الكيميائي

نلاحظ من الشكل رقم (16) أن أعلى قيمة كانت عند النظامية (0.3) لحمض الكبريت (بعد التنشيط بحمض كلور الماء ذو النظامية (0.5)) حيث بلغت القيمة $517.97\ m^2\backslash g$ ، وأن أخفض قيمة كانت عند النظامية (1) حيث وصلت إلى $327.42 m^2\backslash g$ ، والأغلب أن هذا الانخفاض بقيمة السطح النوعي يعود إلى تخريب بنية المسامات المكروية .

صورة 2:جهاز قياس السطح النوعي الموجود في كلية العلوم

4.4 اختبار القدرة الامتزازية للكربون المنشط الناتج :

تم اعتماد العينة ذات السطح النوعي الأكبر الناتج من التجارب السابقة وهي العينة ذات السطح النوعي $517.97\ m^2\backslash g$.

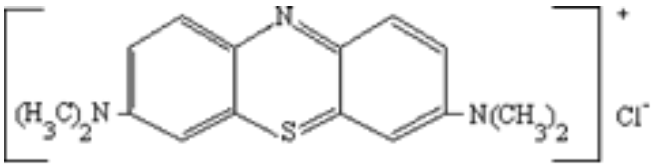
تم إجراء اختبارين على العينات : اختبار امتزاز صبغة أزرق الميثلين ، اختبار امتزاز النترات .

4.4.1 اختبار امتزاز صبغة أزرق الميثلين (MB) :

4.4.1.1 أزرق الميثلين :

أزرق المِـثـيـلين Methylene blue هو مركب كيميائي عطريheterocyclic ، صيغته الكيميائية .C16H18ClN3S: له استعمالات عديدة في مجالات كيمائية، بيولوجية. يكون شكله في درجة حرارة الغرفة عبارة عن مادة صلبة على شكل مسحوق أخضر داكن عديم الرائحة، يعطى محلولا أزرق عندما يذاب في الماء، الصيغة المائية تحوى 3 جزيئات من الماء لكل جزئ من أزرق المثيلين.

يقدر الوزن الجزئي للميثلين الازرق ب 373.9 g ، أما شكل جزئي الميثلين الأزرق يمتلك الشكل التالي :



الشكل 17:شكل جزيء ازرق الميثلين

(Dursun O¨ zer, Gu¨lbeyi Dursun ∗, Ahmet O¨ zer, 2006)

4.4.1.2 صبغة أزرق الميثلين

صبغة أزرق الميثيلين هي عبارة عن ملح كلوريد الميثيلين الأزرق حيث أن الأيون الموجب الشحنة هو أزرق الميثيلين الذي يعطي اللون الأزرق ، والأيون السالب الشحنة هو الكلوريد الذي لا لون له . فعند تعريض المادة أو النسيج المراد الكشف عنه بهذه الصبغة يحدث اتحاد كيميائي بين الصبغة والمادة من خلال ترابط الملح (الأيون الموجب الشحنة الأزرق ميثيلين) مما ينتج عنه لون متوقع يلون الأجزاء الحامضية للنسيج أو المادة.

تُعتبر صبغة الميثلين الأزرق من الصبغات القاعدية، ولا تعتبر مادة سامة ، إلا أنها ذو آثار ضارة على الاستنشاق فقد تسبب ضيق تنفس ، أما ابتلاعها عن طريق الفم يسبب حرقة ، غثيان ، إقياء ،والتهاب في المعدة .

تم اختيار صبغة أزرق الميثلين بسبب خاصية امتزازاها القوي على المواد الصلبة .

4.4.1.3 *دراسة تأثير الزمن وتركيز صبغة الميثلين الأزرق على امتزاز الكربون الناتج :*

تم إجراء عدة تجارب لتراكيز مختلفة من صبغة أزرق الميثلين (100-500 mg /l) وعند درجة حرارة(30 °C)

تم قياس تركيز اللون المتبقي من صبغة الميثلين الأزرق قبل وبعد الامتزاز بواسطة أشعة مزدوجة من الأشعة الطيفية الفوق بنفسجية باستخدام جهاز اسبكتروفتومتر (spectrophotometer) الموجود بمخبر كلية العلوم بجامعة دمشق على طول موجة 680nm

أجريت تجربة الامتزاز بدوارق مخروطية سعة 250ml بعد تم تحضر (200ml) من صبغة أزرق الميثلين بتراكيز مختلفة (100-500 mg /l) وبعد أن وضعنا كل تركيز بدورق وأضفنا (0.2 g) من الكربون المنشط المطحون قمنا بهز العينات ، ثم تم تركها لمدة حوالي (4 hour) للوصول إلى نقطة التوازن حيث يتم تحديد ايزوثيرم الامتزاز عندما تتحقق شروط التوازن .

،ثم تم تحضير عينات مماثلة للعينات السابقة من حيث تركيز صبغة أزرق الميثلين ولكن بدون إضافة كربون منشط وذلك للمقارنة. تمت التجربة تحت درجة حرارة ثابتة.

تم حساب كمية المادة الممتزة من صبغة الميثلين الأزرق بواسطة الكربون المنشط من العلاقة رقم (10) التالية :

$$qe = \frac{Ce - Co}{w} \quad \text{معادلة } 8$$

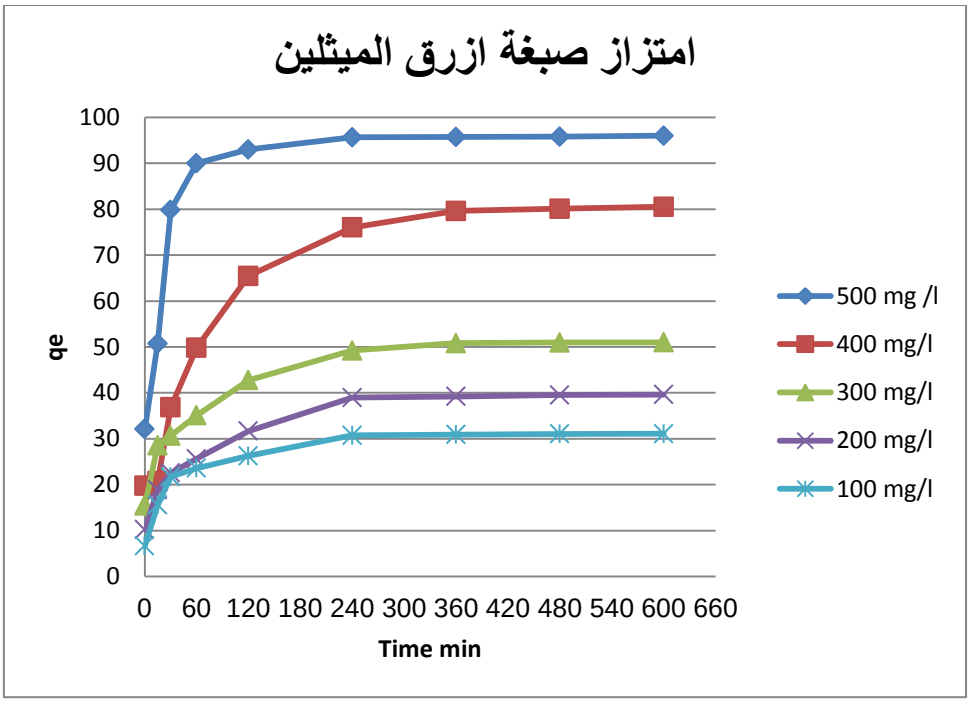
حيث أن : q_e تركيز توازن الامتزاز في الحالة الصلبة .

Ce : تركيز الصبغة بعد الوصول لحالة التوازن وتقدر mg\l.

C_o : تركيز الصبغة الابتدائي في الحالة السائلة وتقدر mg\l.

W : هي كمية المادة المازة وتقدر ب g.

وبالتالي كانت النتيجة كما هو موضح بالشكل رقم (18) :



الشكل 18 : تغير تركيز المتبقي من صبغة أزرق الميثلين مع تقدم الزمن وذلك لعدة تراكيز من الصبغة

نلاحظ من الشكل رقم (18):

أن هناك تقارب ما بين منحني امتزاز صبغة أزرق الميثيلين الذي تم التوصل إليه وما بين نموذج لانجمبيور للامتزاز.

كما نلاحظ أن كفاءة الامتزاز لأزرق الميثلين ازدادت مع زيادة الفترة الزمنية للاتصال ، ففي البداية كانت كمية صبغة أزرق الميثلين التي تكثفت على سطح الكربون المنشط مرتفعة وتزداد بشكل سريع بازدياد زمن التماس لحين الوصول إلى نقطة ما من الزمن تباطأت بعدها العملية وبدأت كفاءة الامتزاز بالانخفاض .

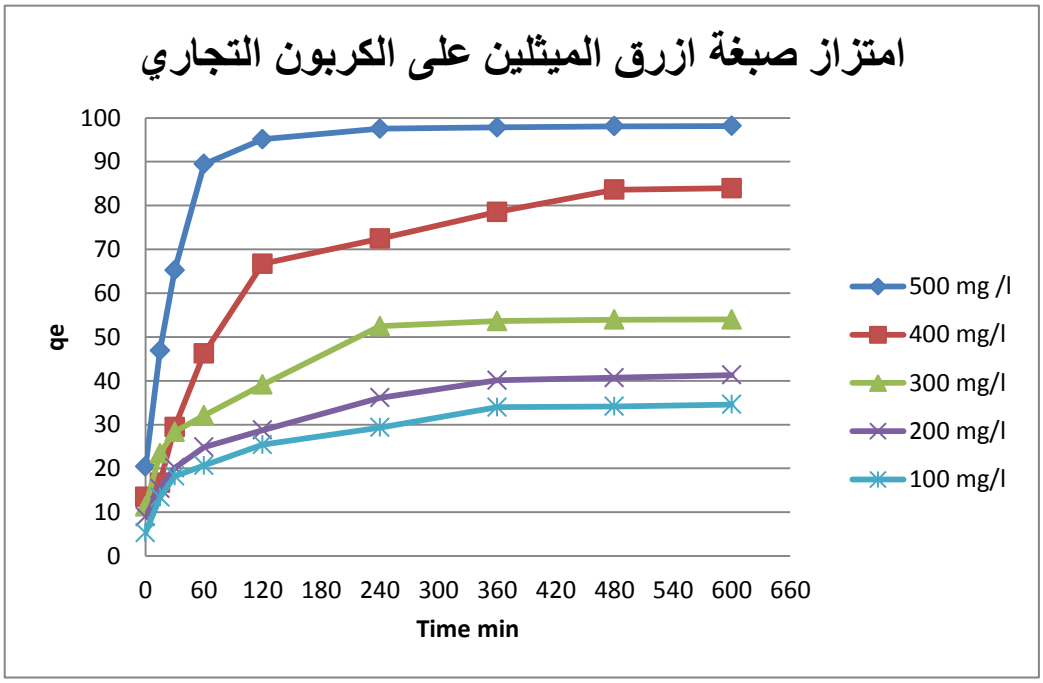
حيث نلاحظ من الشكل رقم (18) أن الزمن اللازم للوصول للتوازن عند التراكيز (300-500 mg /l) هو (6 hour) ، أما عند التراكيز (100-200 mg /l) هو (4 hour)، كما أن كفاءة الامتزاز ازدادت من (30%) إلى (90%) عند زيادة تركيز الصبغة من (100mg/l) حتى (500 mg/l).

4.4.1.4 مقارنة القدرة الامتزازية للكربون المنشط الناتج من الدراسة ونوع من الكربون التجاري :

تم استخدام نوع من الكربون التجاري يسمى (calgon carbon U.S.A) والذي يستخدم كمادة ملء في أنواع من فلاتر المياه ،ولاختبار القدرة الامتزازية للكربون الناتج من تجربتنا تم إعادة تجربة الامتزاز بإعادة تحضير دوارق مخروطية سعة 250ml بعدها تم تحضر (200ml) من صبغة أزرق الميثلين بتراكيز مختلفة (100-500 mg /l) وضعنا كل تركيز بدورق وأضفنا (0.2 g) من الكربون التجاري المطحون قمنا بهز العينات ، ثم تم تركها لمدة حوالي (4 hour) للوصول إلى نقطة التوازن ،ثم تم تحضير عينات مماثلة للعينات السابقة من حيث تركيز صبغة أزرق الميثلين ولكن بدون إضافة كربون وذلك للمقارنة. تمت التجربة تحت درجة حرارة ثابتة. ، وأيضا تم قياس تركيز اللون المتبقي صبغة الميثلين الأزرق بعد الامتزاز بواسطة أشعة مزدوجة من الأشعة الطيفية الفوق بنفسجية باستخدام جهاز اسبكتروفتومتر (spectrophotometer) الموجود على طول موجة 680nm .

فكانت النتائج بعد أن تم حساب كمية المادة الممتزة من الصبغة باستخدام المعادلة رقم (10) ،

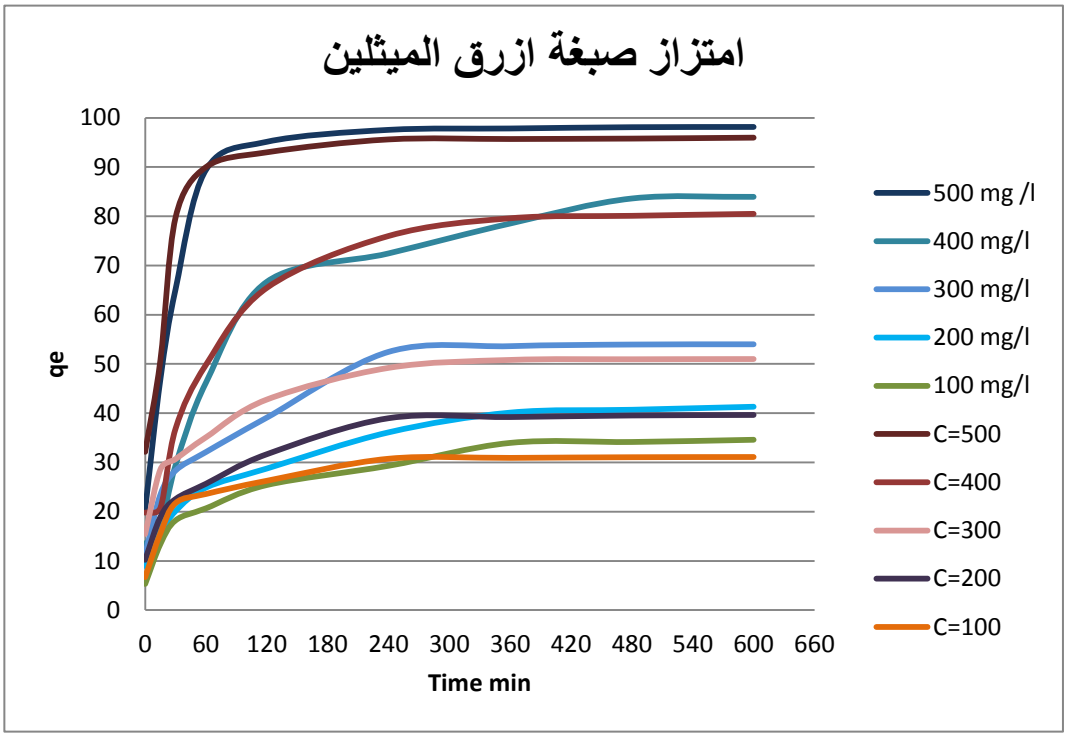
كما هو موضح بمنحني الامتزاز لصبغة أزرق الميثلين على الكربون التجاري الشكل رقم (19).



الشكل 19 : امتزاز صبغة زرق الميثلين على الكربون التجاري

وبالمقارنة ما بين منحنيي امتزاز صبغة أزرق الميثلين على الكربون المنشط وعلى الكربون التجاري الشكل رقم (20) نلاحظ أن هناك تقارباً في سلوك نوعي الكربون مع بعض التميز

للكربون المنشط الناتج من هذه التجربة حتى الدقيقة (120) ليتفوق بعدها الكربون التجاري وخاصة عند تركيز الصبغة (100,200,300 mg/g)، أما عند التراكيز (400,500 mg\g) يتفوق الكربون المنشط الناتج من الدراسة حتى الدقيقة (60) في حين يبدي الكربون التجاري خواص أفضل من بعد الدقيقة (60).



الشكل 20: مقارنة امتزاز أزرق الميثلين على الكربون التجاري والكربون الناتج من الدراسة

4.4.2 اختبار امتزاز النترات :

4.4.2.1 النترات :

هي مركبات عضوية ممكن أن تتواجد في مصادر المياه بشكل طبيعي أو ممكن أن تصل للمياه من النشاطات البشرية المتعددة ، هذه المركبان تتضمن (النترات ، النتريت، الأمونيا) يمكن أن تكون خطرة على صحة الإنسان وبخاصة الأطفال إذ أنها تسبب ظاهرة methemoglobinemia الطفل الأزرق حيث تقل قدرة الكريات الحمراء على حمل الاوكسجين كما أنها تسبب سرطان الأمعاء عند البالغين ، كما يعتبر تواجدها مؤشراً على وجود تلوث بكتيري . تعتبر المركبات الآزوتية وبخاصة الأمونيوم مركبات سهلة الانحلال بالماء مما يجعل انتقالها إلى طبقات التربة أسرع وهناك أي في طبقات التربة وبواسطة البكتريا يتم تحويلها إلى نترات في درجات الحرارة فوق 50 فهرنهايت وبغض النظر سواءً كان المصدر النتروجين عضوي أم غير عضوي فبمجرد إضافته

للتربة يصبح جزء من دورة النتروجين في الطبيعة عند زيادته عن حاجة النباتات ينحل ما تبقى منه بالماء ويرشح خلال طبقات التربة وصولاً للمياه الجوفية. لا بد من إجراء تحليلات دقيقة للكشف عن النترات نظراً لضرورة إزالتها لما لها من تأثيرات جانبية على الصحة العامة . إن تحليل العينات المائية مخبرياً هو الطريقة الوحيدة للكشف عن النترات إذ أن النترات لا طعم لها ولا لون ولا رائحة .

4.4.2.2 دراسة تأثير الزمن وتركيز النترات على امتزاز الكربون الناتج :

تم تحضير عدة عينات من مياه تحتوي على النترات بتراكيز مختلفة (80 ,70,60,50,40,3,20)% وتم إضافة 2gr من الكربون المنشط لكل (1 L) من المياه الحاوية على النترات . تمت دراسة تغير نسبة امتزاز النترات على الكربون المنشط وذلك لعدة تراكيز أولية من النترات ولعدة فترات زمنية بواسطة جهاز الامتصاص الطيفي (HACH DR890) الموجود بمخبر البيئة في كلية الهندسة المدنية في جامعة دمشق. فكانت النتائج كما هي موضحة في الجدول رقم (11).

يقوم جهاز الامتصاص الطيفي بتحليل تركيز شوارد العناصر والمركبات المحتوات في المادة السائلة اعتماداً على طيف العنصر(تحليل لوني للشاردة)وبوجود كواشف تحليل(كيتات)مرفقة بالجهاز والخاصة بالمركب أو الشاردة المراد تحديد تركيزها في العينة .يتميز الجهاز بتحليل الشوارد الموجبة والسالبة والجذور والمركبات والمادة المعلقة .

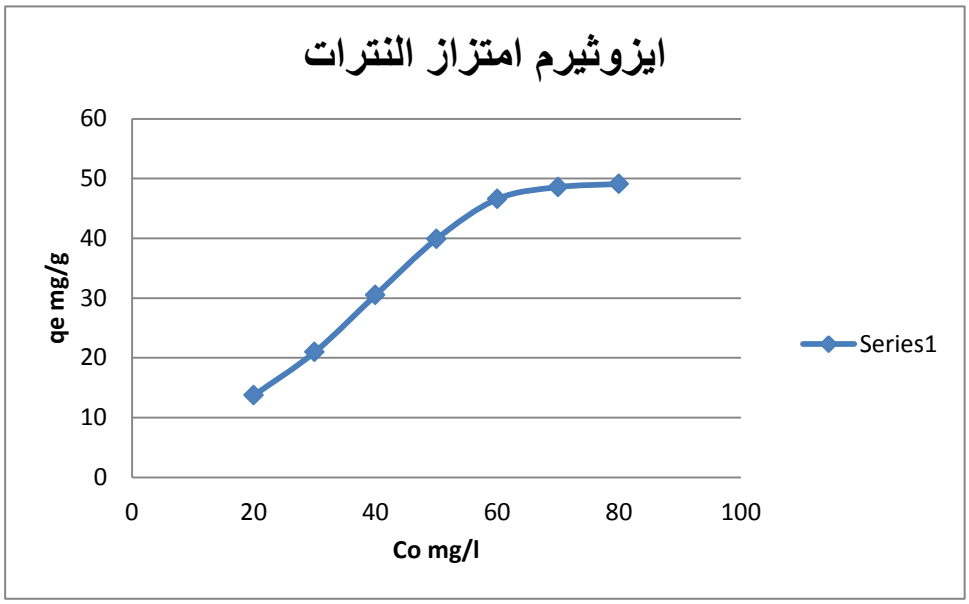
يتميز الجهاز بصغر حجمه وعمله بالبطارية ,مما يتيح استعماله على المصدر المائي مباشرة دون الحاجة لنقل العينات إلى المخبر

آلية العمل:

- يتطلب إجراء عمليات التحليل على الجهاز وجود العينة الشاهدة , blank وهي العينة الخالية من العنصر المراد تحليله والتي يطلب إدخالها للجهاز قبل إجراء عملية التحليل(,وتؤخذ عادة مياه مقطرة.)
- يتطلب إدخال رقم البرنامج الخاص بالشاردة أو المركب والمبين بالجدول المرفق مع الجهاز
- يتطلب وجود الكواشف الخاصة بالشوارد والمرفقة مع الجهاز

جدول 11: العلاقة ما بين تركيز النترات الابتدائي وتركيزه بعد إضافة الكربون المنشط

العينة	تركيز النترات الأولي mg/l	كمية الكربون المنشط g/l	كمية النترات بعد الامتزاز mg/g
A	80	2	49.1
B	70	2	48.57
C	60	2	46.59
D	50	2	39.89
E	40	2	30.51
F	30	2	20.97
G	20	2	13.71



الشكل 21: ايزوثيرم امتزاز النترات

نلاحظ من الشكل رقم (11) أن منحني الامتزاز الناتج من تجربة امتزاز النترات أقرب لمنحني لانجمبيور.

تعطى معادلة لانجمبيور كما ذكر في القسم النظري من هذا البحث بالعلاقة:

$$x/m = \frac{x_m.k.C}{1+k.C}$$ معادلة 9

أما الشكل الخطي لايزوثيرم امتزاز النترات على الفحم الناتج من هذه تجربة فقد تم رسمه بالاستعانة بالمعادلة رقم (11):

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{x_m}C + \frac{1}{x_m.k}$$ **معادلة 10**

يُعبر عن الخصائص الأساسية لايزوثيرم لانجمبيور بمعامل التوازن (R_L) حيث أن (R_L) يعطى بالعلاقة :

$$R_L = \frac{1}{1+kC}$$ **معادلة 11**

حيث أن :K : هي ثابت لانجمبيور

C: أعلى تركيز للنترات ويقدر ب (mg\l)

تتراوح قيمة (R_L) بحسب نوع الايزوثيرم الناتج في حين :

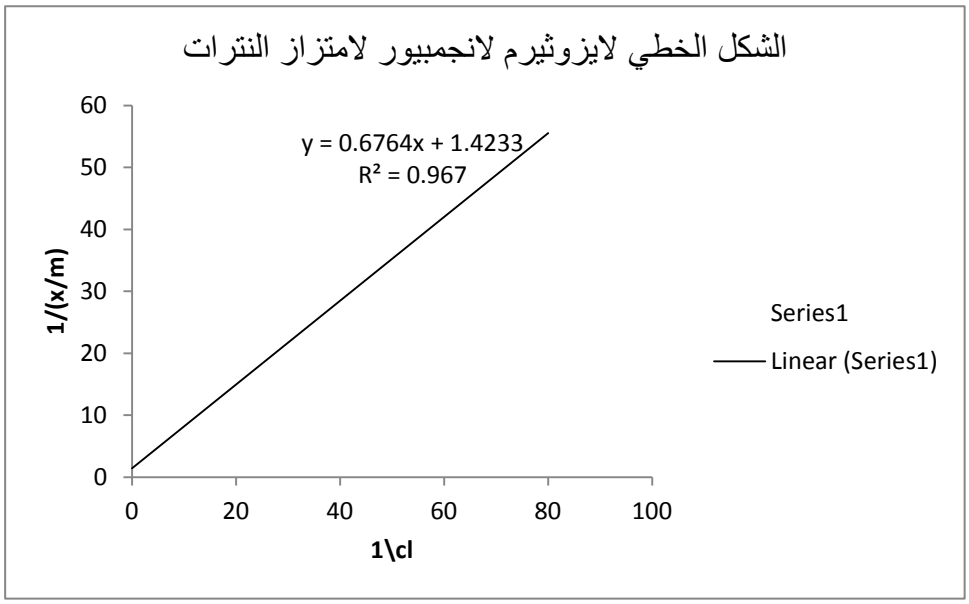
($R_L>1$): غير مناسب

($R_L=1$): خطي

($0<R_L<1$) : مناسب

($R_L=0$) : ملغي

نرسم الشكل الخطي لايزوثيرم لانجمبيور لامتزاز النترات بواسطة منتجنا من الفحم المنشط كما بالشكل رقم (22).



الشكل 22: الشكل الخطي لامتزاز النترات على الكربون المنشط

ثوابت معادلة لانجمبيور مدرجة في الجدول رقم (12).

Energy coefficient	Maximum Adsorption capacity	Correlation coefficient
K=0.7025	Xm=2.104	R^2=0.967

جدول 12: يبين قيم ثوابت معادلة لانجمبيور لامتزاز النترات

يعبر معامل الارتباط (R^2) عن مدى اقتراب ايزوثيرم العينة الناتج من نموذج ايزوثيرم لانجمبيور حيث أن تدني قيمة (R^2) تعبر عن اقتراب النموذج المدروس من نموذج لانجمبيور.

صورة 3:صور للعينات أثناء اختبار النترات في مخبر كلية الهندسة المدنية

صورة 4:صورة للعينات أثناء قياس نسبة النترات على جهاز الهاش في كلية الهندسة المدنية

4.4.2.3 دراسة علاقة تغير نسبة النترات في العينة بعد إضافة الكربون المنشط مع الزمن :

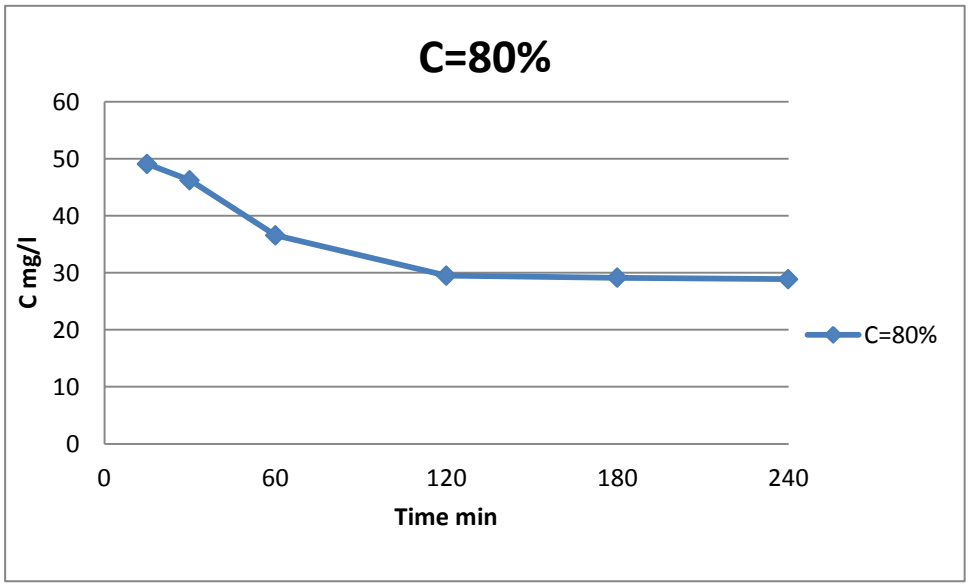
تم قياس نسبة النترات الموجودة في العينة ذات التركيز الأولي للنترات (80mg/l) خلال فترات زمنية متتالية (15min ,30min ,60min ,120min ,180 min ,240min) فكانت النتائج كما في الجدول رقم (13).

جدول 13: تغيير كمية النترات في العينة مع الزمن

العينة	تركيز النترات الاولي	15min	30	60	120	180	240
A	80 mg/l	49.1	46.23	36.59	29.51	29.13	28.87

نترجم النتائج بمنحني بياني يربط بين الزمن وكمية النترات المتبقية بالعينة .

نلاحظ من الشكل رقم (23) أن كمية النترات انخفضت مع بداية تماسها للكربون المنشط حيث أنه عند الدقيقة (15) كان التركيز (49.1 mg\l) ومع استمرار التماس ما بين المياه الحاوية على النترات والكربون المنشط استمرت كمية النترات بالانخفاض لتصل إلى (29.51mg\l) بعد ساعتين من الزمن ، بعدها ثبتت كمية النترات في المياه. أي تم الوصول إلى نقطة التوازن بعد ساعتين من الزمن .



الشكل 23:مخطط يبين تغيير كمية النترات الممتزة مع الزمن

4.4.2.4 مقارنة القدرة الامتزازية للكربون المنشط الناتج من الدراسة ونوع من الكربون التجاري :

تم استخدام نوع من الكربون التجاري يسمى (calgon carbon U.S.A) والذي يستخدم كمادة ملء في أنواع من فلاتر المياه ، حيث تم إعادة تحضير عدة عينات من مياه تحتوي على النترات وبتراكيز مختلفة (80 ,70,60,50,40,3,20)% وتم إضافة 2gr من الكربون التجاري لكل (1 L) من المياه الحاوية على النترات .

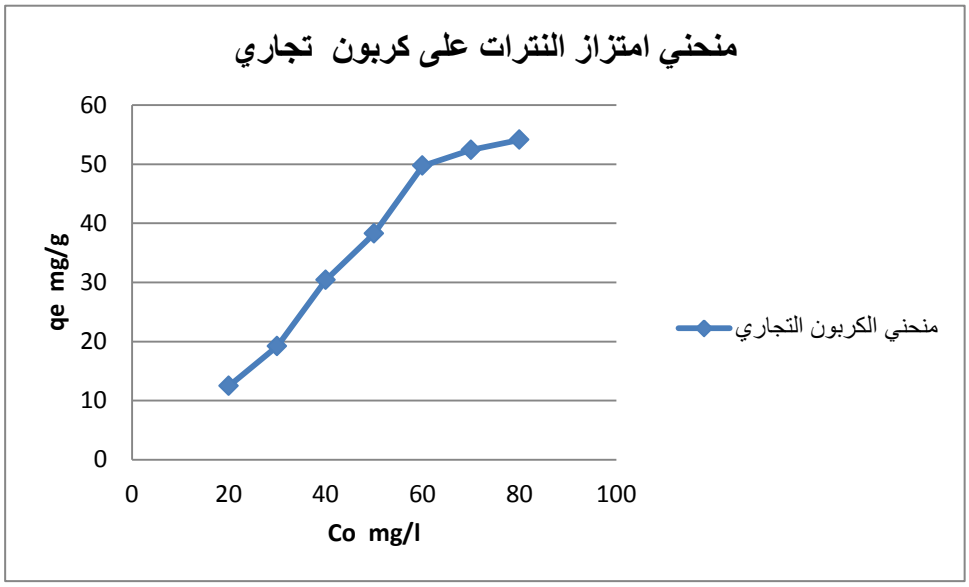
وبعدها تم قياس المتبقي من نسبة النترات في المياه وأيضا بواسطة جهاز الهاش (HACH)

فكانت النتائج في الجدول رقم (14)كما يلي :

العينة	تركيز النترات الاولي %	كمية الكربون التجاري g/l	تركيز النترات بعد الامتزاز
A	80	2	54.12
B	70	2	52.4
C	60	2	49.72
D	50	2	38.23
E	40	2	30.4
F	30	2	19.2
G	20	2	12.47

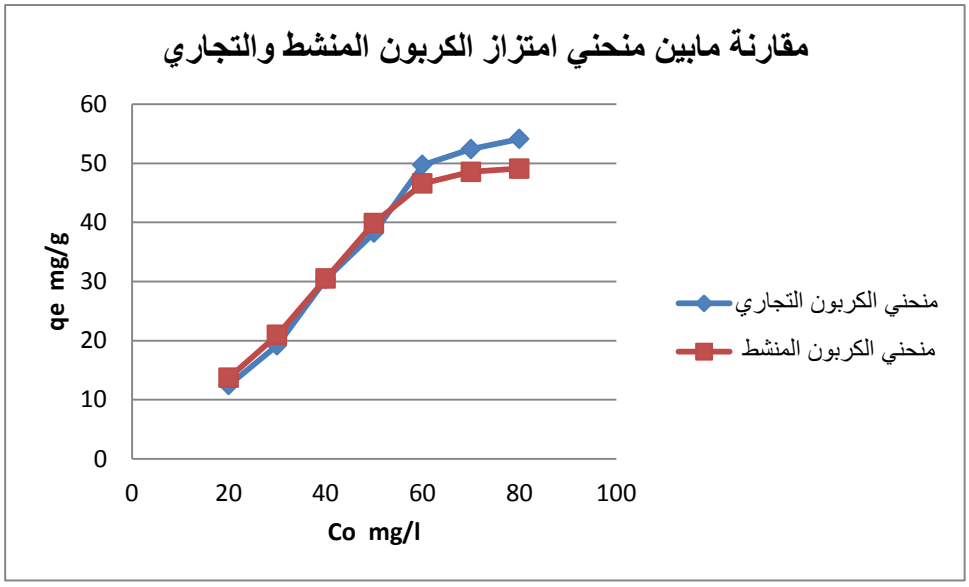
جدول 14: يبين العلاقة ما بين تركيز النترات الابتدائي وتركيزه بعد اضافة الكربون التجاري

أما منحني امتزاز النترات على الكربون التجاري يكون كما في الشكل رقم (24).



الشكل 24:منحني امتزاز النترات على الكربون التجاري

وبالمقارنة ما بين منحنيي امتزاز النترات على الكربون المنشط وعلى الكربون التجاري نلاحظ أن هناك تقارباً في سلوك نوعي الكربون مع بعض التميز للكربون التجاري وخصوصاً عند التراكيز العالية للنترات (80,70,60 mg/g) في حين أن الكربون المنشط الناتج عن الدراسة تميز ولو بشكل طفيف على الكربون التجاري عند التراكيز(50,40,30,20mg/g) حتى أنه يكاد يكون متطابق عند التركيز (40mg/g) كما هو موضح بالشكل (25).



الشكل 25:مخطط يبين مقارنة ما بين منحني امتزاز النترات على الكربون التجاري والكربون الناتج من الدراسة

وهذا ما يدعو للقول بأن هناك تقارباً كبيراً جداً في سلوك النوعين من الكربون سواء على امتزاز صبغة أزرق الميثلين أو على امتزاز النترات ،وبذلك يكون قد تم الحصول على كربون منشط معالج له قدرة امتزازية عالية تقارب القدرة الامتزازية للكربون المنشط التجاري ، علماً بأنه قد تم تصنيعه من معالجة مخلفات زراعية رخيصة ومتوفرة في بلدنا .

النتائج و التوصيات

1- تبين عند قياس السطح النوعي للعينات الخام أن العينة ذات القطر (0.443mm) تمتلك أكبر سطح نوعي وكان مساوياً ($16.35g/m^2$) كما كان للعينة ذات القطر (0.221mm) سطح نوعي قريب جداً من العينة السابقة وكان مساوياً لـ($15.91g/m^2$).

2- أدت عملية التنشيط الفيزيائي لدرجة حرارة (600°C) إلى ارتفاع قيمة السطح النوعي ($60.8\ m^2\backslash g$) أي بزيادة 3.5ضعفاً ، وذلك نتيجة حرقها تدريجياً 50°C لمدة 15 min ، ثم 100°C لمدة 30 min ، ثم 150°C لمدة 30 min ، ثم 600°C لمدة ساعتين ، في حين وصلت قيمة السطح النوعي إلى ($50.88\ m^2\backslash g$) وذلك نتيجة تثبيت درجة الحرارة (600°C) لمدة ساعتين.

3- أدت زيادة الحرارة إلى (800°C) في مرحلة التنشيط الفيزيائي الى ارتفاع قيمة السطح النوعي إلى ($97.4\ m^2\backslash g$) أي بزيادة (1.66) ضعفاً من الحرق بدرجة حرارة (600°C) ،وذلك باتباع نفس أسلوب الحرق (أي الحرق تدريجيا) ، في حين وصلت قيمة السطح النوعي إلى $77.75\ m^2\backslash g$ وذلك نتيجة تثبيت درجة الحرارة (800°C) لمدة ساعتين وبالتالي يمكن القول بأن نظام الرفع الحراري ، وطريقة التنشيط يمكن أن تكون من العوامل التي تلعب دوراً أساسياً في تحديد خواص المادة مثل السطح النوعي وشكل منحني التدرج الحبي ، مع التنويه إلى إمكانية إجراء دراسات مستقبلة إضافية متعلقة في هذا المجال للبحث في تأثير نظام الحرق وطريقة الرفع الحراري المستخدمة على الخواص الامتزازية للكربون المنشط .

4- أدت عملية التنشيط الكيميائي للعينة بعد عملية التنشيط الفيزيائي إلى زيادة سطحها النوعي إلى (306.49m2\g) أي بزيادة مقدارها حوالي 3.8 ضعفاً وذلك باستخدام حمض كلور الماء وبنظامية تساوي 0.5.

5- أدت عملية التنشيط الكيميائي بحمض الكبريت كمرحلة ثانية لعملية التنشيط إلى زيادة قيمة السطح النوعي إلى 517.97 m2\g أي بزيادة بلغت حوالي 1.7 ضعفا وذلك عند النظامية 0.3 لحمض الكبريت ، مع التنويه إلى إمكانية حدوث تغيرات في مواصفات المادة عند استخدام أساليب أخرى من التنشيط الكيميائي أو الغازي وترك هذا الموضوع مفتوح من أجل الدراسات المستقبلة .

6- كان نموذج لانجمبيور للامتزاز هو النموذج الأكثر ملائمة لنتائج تجربة امتزاز صبغة ازرق الميثلين وذلك عند اختبار القدرة الامتزازية للكربون المنشط الناتج عن الدراسة .

7- كان نموذج لانجمبيور للامتزاز هو النموذج الأكثر ملائمة لنتائج تجربة امتزاز النترات وذلك عند اختبار القدرة الامتزازية للكربون المنشط الناتج عن الدراسة وكانت عوامل الارتباط الناتجة عن الدراسة الكنتيكة (K=0.7025)،(Xm=2.104)، (R^2=0.967) ،حيث أن تطبيق هذه المعادلة أي معادلة لانجمبيور يؤدي إلى افتراض أن الامتزاز وحيد الطبقة (أي أن الجزيئات الممتزة لا تلتصق فوق بعضها في طبقات وإنما تلتصق فقط على السطح الماز) ، سطح المادة المازة موحد أي أن الامتزاز هو نفسه في كل مواقع السطح الماز المستخدم ، الجزئيات الممتزة لا تتفاعل مع بعضها

وأن كل عمليات الامتزاز تتم وفق الميكانيزم نفسه .

8- لدى إجراء مقارنة ما بين الكربون المنشط الذي حصلنا عليه نتيجة هذا البحث وأحد أنواع الكربون المنشط التجاري (calgon carbon U.S.A) والذي يستخدم كمادة ملء في أنواع من فلاتر المياه تبين أن هناك تقارباً بشكل كبير في سلوك نوعي الكربون وذلك في اختبار امتزاز صبغة أزرق الميثلين وفي اختبار امتزاز النترات .

9- هذه الدراسة أثبتت بالطرائق العلمية المعتمدة أنه تم الحصول على كربون منشط معالج كمادة امتزاز ذات سطح نوعي عالي نسبيا وقدرة امتزازية عالية (تقارب القدرة الامتزازية للكربون المنشط التجاري) ومناسبة لاستخدامها في تكنولوجيا معالجة المياه ،علما أنه قد تم تصنيع هذا الكربون من معالجة مادة تعامل كنفاية ومتوفرة بشكل كبير في بلدنا وهذا ما يعطي البحث أهمية علمية بالغة

كما تأتي أهمية البحث كونه يؤكد على:

- تعزيز امكانية الاستفادة من المخلفات الزراعية في معالجة التلوث البيئي حيث يتم التخلص منها كملوث بيئي بالمرتبة الأولى ويتم الاستفادة منها كمادة مازة تستخدم في معالجة التلوث الهوائي والمائي بالمرتبة الثانية
- الحاجة الملحة لإنتاج الكربون من مواد خام متوفرة محليا خاصة في ظل تزايد الاهتمام بالصحة العامة ، وتنامي النشاط الصناعي المترافق غالبا بكميات تلوث عالية تحتم علينا إيجاد تكنولوجيات للتحكم بهذا التلوث
- التوصل الى بدائل محلية ، منافسة للمنتجات الأجنبية بطرق إنتاج بسيطة واقتصادية مما يعكس أثارا إيجابية على الاقتصاد العام وتوفير في القطع الاجنبي المصروف على استيراد الكميات الكبيرة من الكربون المنشط

المراجع

- [1]A.K. Monanty, P.C. Tripathy, M. Misra, S. Parija, S. Sahoo, Natural fiber pineapple chemical modification of pineapple leaf fiber: graft copolymerization of acrylonitrile onto defatted pineapple leaf fibers, J. Appl. Polym. Sci. 77 (2000)
- [2] Ahluwalia, S.S., Goyal, D., 2005a. Removal of heavy metals from waste tea leaves from aqueous solution. Eng. Life Sci. 5, 158–162.
- [3] Aygün, A., Yenisoy-Karakaş, S., Duman, I., "Production of Granular Activated Carbon from Fruit Stones and Nutshells and Evaluation of Their Physical, Chemical and Adsorption Properties", Microporous and Mesoporous Materials, 66, pp. 189-195. (2003)
- [4] Baçaoui, A., Yaacoubi, A., Dahbi, A., Bennouna, C., Phan Tan Luu, R., Maldonado- Hodar, F.J., Rivera-Utrilla, J. and Moreno-Castilla, C., "Optimization of Conditions for the Preparation of Activated Carbons from Olive-Waste Cakes", Carbon Vol. 39, pp.425-432. (2001)
- [5] Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water Res. 33, 2469–2479.
- [6] Balcı, S., Doğu, T. And Yücel, H., "Characterization of Activated Carbon Produced from Almond Shell and Hazelnut Shell", J. Chem. Tech. Biotechnol. Vol.60, pp.419-426. (1994)
- [7] Balcı, S., PhD Dissertation, METU, Ankara (1992)
- [8] Bassam Al Aji, Mahmoud Hadid, (2009), Adsorption of Some Heavy Metal Ions from Industrial Wastewater by Locally Produced Activated Carbon BMC-2, Damascus – Journal "Basel AL-Assad" 25, 107-128.
- [9]Basso, M.C., Cerrella, E.G., Cukierman, A.L., 2002. Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater.Chem. Res. 41, 3580–3585.
- [10] B.H. Hameed, F.B.M,Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: Application

for methylene blue adsorption, Chemical Engineering Journal 170 (2011) 338–341

- [11] Chih-Huang Weng,, Yao-Tung Lin, Tai-Wei Tzeng, Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder, Journal of Hazardous Materials 170 (2009) 417–424
- [12] C. Ng, J.N. Losso,W.E. Marshall, R.M. Rao, Physical and chemical properties of selected agricultural by products based activated carbons and their ability to adsorb geosim, Bioresour. Technol. 84 (2000) 177–185.
- [13] DaleyMA et al 1997 Adsorption of SO2 on to oxidised and heat treated active carbon fibres. Carbon 35: 411–417
- [14] Demirbas, E., Kobya, M., Oncel, S., Sencan, S., 2002. Removal of Ni II from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies. Biores. Technol. 84, 291–293.
- [15] Dursun O¨ zer, Gu¨lbeyi Dursun, Ahmet O¨ zer, 'Department of Chemical Engineering, Firat University, 23279 Elazig, Turkey', Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull, Journal of Hazardous Materials 144 (2007) 171–179.
- [16] Faust, S. D. and Aly, O. M., Chemistry of Water Treatment, Butter Wort Pub., Woburn. (1983)
- [17] Franklin, R. E., “Crystallite Growth in Graphitizing and Nongraphitizing Carbons”, Proc. Roy. Soc. (London) A 209, 196-218. (1951)
- [18] Friberg, L., Elinder, C.G., 1985. Encyclopedia of Occupational Health,third ed. International Labor Organization, Geneva.
- [19] Gardea-Torresdey, J.L., Gonzalez, J.H., Tiemann, K.J., Rodriguez, O.,Gamez, G., 1998. Phytofilteration of hazardous cadmium, chromium,lead, and zinc ions by biomass of Medicago sativa (alfalfa). J. Hazard. Mater. 57, 29–39.
- [20] Garg, U.K., Kaur, M.P., Garg, V.K., Sud, D., 2007. Removal of hexavalent Cr from aqueous solutions by agricultural waste biomass.J. Hazard. Mater. 140, 60–68.

- [21] Gregory Vovk, Masters of Science. 1997, ADSORPTION STUDIES OF TlN CHALCOGENIDES, Depamnent of Chernistry. University of Toronto
- [22] Gregg, S. J. and Sing, K.S.W., Adsorption, Surface and Porosity, New York Academic Press. (1967)
- [23] Hashem, A., Akasha, R.A., Ghith, A., Hussein, D.A., 2005b. Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: Areview. Energy Edu. Sci. Technol. 19, 69–86.
- [24] Hassler, J. W., Purification with Activated Carbon, Chem. Pub. Co., New York. (1974)
- [25] Horikoshi, T., Nakajima, A., Sakaguchi, T., 1981. Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems, XIX:accumulation of uranium by microorganisms. Eur. J. Appl. Microbiol.Biotechnol. 12, 90–96.
- [26] Hosea, M., Greene, B., McPherson, R., Henzl, M., Alexander, M.D.,Darnall, D.W., 1986. Accumulation of elemental gold on alga Chlorella vulgaris. Inorg. Chim. Acta 123, 161–165.
- [27] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,J. Am. Chem. 57 (1918) 1361‑1403.
- [28] Kermit, W., Hong, Y., Chung, W.S., “Seclet metal adsorption by activated carbon made from peanut shells”, *Bioresour. Technol.*, ***97,*** 2266-2270 (2006)
- [29] Kristian Keiding og Torben Snabe ’ Adsorption processes’
- [30] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves, Adv. Colloid Interface Sci. 149 (2009)
- [31] Lozano-Castello, D., Lillo-Rodenas, M.A., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., “Preparation of Activated Carbons from Spanish Anthracite, I. Activation by KOH”, Carbon, 39, pp. 741-749. (2001)
- [32] M.A. Haque, M. ShamsUd-Din, M. Haque, The effect of aqueous extracted wheat bran on the baking quality of biscuit, Int. J. Food Sci. Technol. 37(2002) 453–462.
- [33] Mays T 1999 Active carbon fibres. In Carbon materials for advanced technologies (ed.) T Burchell (Pergamon) pp 95–125

- [34] Manocha, S. M. (2003). Porous carbons. Sadhana, 28(1-2), 335-348.Department of Materials Science, Sardar Patel University, Vallabh Vidyanagar 388 120, India, February/April 2003
- [35] Mochida I et al 1997 High catalytic activity of pitch based activated carbon fibres of moderate surfacearea for oxidation of NO and NO2. Fuel 76: 543–548
- [36] Orhan, Y., Bujukgungor, H., 1993. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. Water Sci. Technol. 28, 247–255.
- [37] O.S. AmudaA.A. Giwa, I.A. Bello, Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon , Biochemical Engineering Journal 36 (2007) 174–181
- [38] Patterson, J.W., 1985. Industrial Wastewater Treatment Technology, second ed. Butterorth Publisher, Stoneham, MA.
- [39]Qaiser, S., Saleemi, A.R., Ahmad, M.M., 2007. Heavy metal uptake by
  agro based waste materials. Environ. Biotechnol. 10, 409–416.
- [40] Randall, J.M., Hautala, E., Waiss, Jr. A.C., 1974. Removal and recyclingof heavy metal ions from mining and industrial waste streams withagricultutral by-products. In: Proceedings of the Fourth Mineral Waste Utilization Symposium. Chicago.
- [41] Rao, M., Parwate, A.V., Bhole, A.G., 2002. Removal of Cr and Ni from aqueous solution using bagasse and fly ash. Waste Manage. 22, 821–830.
- [42] Rodriguez Reinoso, F., Controlled Gasification of Carbon and Pore Structure Development, Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity, pp. 533-571. (1991)
- [43] Roop Chand Bansal,' Activated Carbon Adsorption', Published by CRC Press 2005(Fairford, United Kingdom)
- [44] Sandhya Babel, Tonni Agustiono Kurniawan, A review: Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water, Journal of Hazardous Materials B97 (2003) 219–243
- [45]Sarkanen, K.V., Ludwig, C.H., 1971. Lignins-Occurance, Formation,
  Structure and Reactions. Wiley-Interscience, New York, 1.
- [46] S.C. Saha, B.K. Das, P.K. Ray, C.M. Pandey, K. Goswami, Infrared spectra of rawand chemicallymodified pineapple leaf fiber (annanus comosus), J. Appl. Polym. Sci.43 (1991) 1885–1890.
- [47] Şenel, G. İ., PhD Dissertation, METU, Ankara (1994)
- [48] Smisek, M. And Cerny, S., Active Carbon Manufacture, Properties and Aplications, Elsevier Pub., Comp., New York. (1970)

- [49] Suzuki M 1994 Active carbon fibre: fundamentals and applications. Carbon 32: 577–586 Tanahashi I et al 1990 Carbon 28: 477
- [50] Vieira, R.H.S.F., Volesky, B., 2000. Biosorption: a solution to pollution.Int. Microbiol. 3, 17–24.
- [51] Wang Y-G et al 2001 Modification of synthetic mesophase pitch with iron oxide. Carbon 39: 1627–1634
- [52] Wigmans, T., Carbon and Coal Gasification. (Edited by Figueriedo, J. L. and Moulijn, J. A.,), pp.559-601, Martinus Nijhoff Pub., Lancaster. (1985)
- [53]. Wigmans, T., “Industrial Aspects of Production and Use of Activated Carbons”, Carbon, Vol. 27, pp. 13-22. (1989)
- [54] Zhang, L., Zhao, L., Yu, Y., Chen, C., 1998. Removal of lead from aqueous solution by non-living Rhizopus nigricans. Water Res. 32,1437–1444.