



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة القادسية- كلية العلوم
قسم علوم الكيمياء

التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الإمتزاز

بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم - قسم علوم الكيمياء
وهي جزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علوم الكيمياء

من قبل الطالبة :

زهراء أسماعيل حسن

بإشراف الأستاذ المساعد

أحمد كاظم الحسنواوي

2017 م

1438 هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿نَزَعُ دَرَجَاتٍ مَن نَّشَاءُ وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ عَلِيمٌ﴾

صدق الله العلي العظيم

سورة يوسف الآية [٧٦]

الإهداء

إلى منارة العلم وإمام المصطفى إلى الأمي .. إلى سيد الخلق إلى رسولنا
الكريم سيدنا محمد صلى الله عليه وآله وسلم ..

إلى من كلة الله بالهبة والوقار .. إلى من علمني العطاء بدون
انتظار.. إلى من أحمل أسمه بكل افتخار .. أرجو من الله أن يمد في
عمرك لترى ثماراً قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى كلماتك نجوم
أهتدي بها اليوم وفي الغد وإلى الأبد .. والدي العزيز

إلى ملاكي في الحياة .. إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان والتفاني .. إلى
بسمة الحياة وسر الوجود إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم
جراحي إلى أغلى الحبايب .. أمي الحبيبة

إلى من حبهم يجري في عروقي ويلهج بذكراهم فؤادي إلى .. أخوتي

إلى من سرنا سوياً ونحن نشق الطريق معاً نحو النجاح والإبداع .. إلى
زميلاتي وزملائي

إلى من علمونا حروفاً من ذهب وكلمات من درر وعبارات من أسمى
وأجلى عبارات في العلم إلى من صاغوا لنا علمهم حروفاً ومن فكرهم
منارة تنير لنا سيرة العلم والنجاح إلى أساتذتنا الكرام ..

كلمة شكر

أتقدم بأسمى آيات الشكر والامتنان والتقدير والمحبة إلى أستاذي
ومشرفي الاستاذ أحمد كاظم الحسناوي لما بذله في إخراج البحث
بالشكل الامثل ...

واشكر كذلك كل من رئاسة قسم الكيمياء وعمادة كلية العلوم
الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة
إلى جميع أساتذتي الأفاضل

قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع
٢٤-٧	الفصل الأول: ملوثات الماء
٨	١,١ مقدمة
١١	٢,١ أنواع التلوث المائي
١١	١,٢,١ تلوث طبيعي
١١	٢,٢,١ تلوث كيميائي
١١	٣,١ انواع الملوثات المائية
١١	١,٣,١ الاصباغ
١٣	١,١,٣,١ تصنيف اصباغ الازو
١٤	٢,١,٣,١ اهمية اصباغ الازو
١٤	٣,١,٣,١ تحضير اصباغ الازو
١٥	٢,٣,١ المركبات الاورماتية المتعددة
١٦	١,٢,٣,١ خصائص المركبات الأورماتية
١٧	٢,٢,٣,١ أمثلة للمركبات الأورماتية
١٨	٣,٣,١ مركبات الفينول
١٨	١,٣,٣,١ خواص الفينول
١٨	٢,٣,٣,١ محاذير التعامل مع مركبات الفينول
١٩	٤,٣,١ التلوث بمياه الصرف الصحي
١٩	٥,٣,١ الملوثات النفطية
٢٠	٦,٣,١ المخلفات الزراعية
٢١	١,٦,٣,١ تلوث الماء بالمبيدات
٢٢	٢,٦,٣,١ التلوث المائي بالمخصبات الزراعية
٢٣	٧,٣,١ التلوث المائي بالمخلفات الصناعية
٥٤-٢٥	الفصل الثاني : الامتزاز
٢٦	١,٢ نبذة تاريخية
٢٩	٢,٢ الأمتزاز Adsorption
٣٠	٣,٢ اهمية الامتزاز
٣١	٤,٢ أنواع الأمتزاز Types of Adsorption
٣٢	٥,٢ انواع المواد المازة
٣٢	١,٥,٢ الأطينان The Clays
٣٣	٢,٥,٢ الزيوليت Zeolite
٣٤	١,٢,٥,٢ انواع الزيوليت

٣٤	٢,٢,٥,٢ تصنيف الزيوليت
٣٥	٣,٢,٥,٢ طريقة تحضير الزيوليت
٣٧	٤,٢,٥,٢ استعمالات الزيوليت
٣٨	٣,٥,٢ الالومينا
٣٩	١,٣,٥,٢ التواجد الطبيعي
٣٩	٢,٣,٥,٢ الخصائص
٣٩	٣,٣,٥,٢ البنية البلورية
٤١	٤,٥,٢ التيتانيا TiO2
٤١	٥,٥,٢ زركونيا ZrO2
٤١	١,٥,٥,٢ خواص الزركونيا
٤٢	٢,٥,٥,٢ تحضير الزركونيا
٤٢	٣,٥,٥,٢ استخدامات الزركونيا
٤٣	٦,٥,٢ السليكا جل
٤٣	١,٦,٥,٢ تاريخ السليكا جل
٤٤	٢,٦,٥,٢ انواع السليكا جل
٤٤	٣,٦,٥,٢ تحضير السليكا جل
٤٤	٤,٦,٥,٢ تطبيقات السليكا جل
٤٥	٦,٢ الأمتزاز في المحلول Adsorption in Solution
٤٦	٧,٢ ايزوثيرمات الأمتزاز Adsorption Isotherm
٤٨	١,٧,٢ معادلة لاتكامير للامتزاز Langmuir Adsorption Equation
٥١	٢,٧,٢ معادلة فريندلش للامتزاز Freundlich Equation Adsorption
٥٢	٨,٢ طبيعة الماز والممتز Nature of Adsorbent and Adsorbate
٥٣	٩,٢ سعة الامتزاز Adsorption Capacity
٥٣	١٠,٢ الكاربون المنشط Activated Carbon
٥٥	١١,٢ مسحوق الكاربون المنشط Activated carbon powder
٥٥	١٢,٢ الكاربون المنشط الحبيبي Granular Activate Carbon
٥٥	١٣,٢ مميزات الكاربون المنشط
٥٦	١٤,٢ تصنيع الكاربون المنشط
٥٦	١٥,٢ استخدامات الكاربون المنشط
٥٨	١٦,٢ علاقة الامتزاز بالتركيب الكيميائي للكاربون المنشط

الفصل الأول:

ملوثات الماء

١,١ مقدمة:

يعد التلوث من المشاكل الكبيرة التي تواجه الانسان والبيئة خاصة بعد التطور التكنولوجي المرافق للحياة المعاصرة، ويحدث التلوث بأشكاله المختلفة سواء كان تلوث الهواء او الماء او التربة نتيجة وجود بعض المواد العضوية واللاعضوية الضارة او بسبب الازدياد او النقص في نسب بعض المكونات الاساسية في البيئة عن النسب الطبيعية لها، ويحصل ذلك من جراء تدخلات الانسان او بفعل بعض الظواهر الطبيعية.

ويعد خصيصاً تلوث المياه من اهم مشاكل التلوث لما للماء من دور كبير في الحياة اليومية، اذ ان الماء يكمن فيه سرّ الحياة لكل من دبّ على الارض وما يخرج من نبات فضلاً عن ان الماء يعد عنصراً اساسياً في الصناعة، اذ تحتاج الصناعات المختلفة كميات هائلة من المياه تتفاوت من حيث نوعيتها ودرجة نقاوتها لاعتبارات صناعية ومواصفات معينة تتطلبها كل صناعة.

وياخذ تلوث المياه صوراً متعددة كالتسمم بالفضلات اللاعضوية او المبيدات او المنظفات او التلوث الناتج عند الاثراء الغذائي او التلوث الحراري او التلوث بالمواد النفطية او غيرها الناتج من الصناعات المختلفة التي لا مجال لحصرها هنا.

وتعد الاصبغ من بين المواد العضوية المتعددة الملوثة للمصادر المائية ويعود السبب في ذلك إلى اهميتها الكبيرة واستخدامها الواسع في الصناعات المتنوعة فهي تستخدم في الصناعات النسيجية وفي الطباعة وفي الوان التصوير الفوتوغرافي وكمضافات في الصناعات النفطية فضلاً عن استخدامها في مجالات واسعة اخرى لا مجال لحصرها هنا.

وينتج من هذه الاصبغ سنوياً ما يقارب 10×7 طن في انحاء العالم كافة. ويستعمل في تحضيرها العديد من المركبات المختلفة التي يعتبر سلوكها البيئي غير معروف بصورة كبيرة (١). ويفقد ما يقارب ١٠-١٥% من هذه الأصبغ كمخلفات في المياه الناتجة عن الصناعات المختلفة (٢،٣) والتي تطرح الى مصادر المياه او التربة مسببة مشاكل كبيرة للنبات والحيوان والانسان.

وقد بدأ الاهتمام في دراسة السلوك البيئي للاصبغ بصورة فعلية بعد توارد الاتباء حول احتماليةسمية هذه المواد وخطورتها، وقد تزايد هذا الاهتمام بعد ادراك حقيقة ان الكثير من المواد الاولية

المستخدمة في تحضير هذه الاصباغ هي اصلاً من العوامل المسببة لأمراض السرطانية مثل البنزيدين والانلين وغيرها من المركبات الامينية والتلوينات التي يمكن ان يعاد تشكيلها كنتيجة لبعض التفاعلات الحيوية او نتيجة تحلل هذه الاصباغ (٥،٤)، وبالتالي فازرن وجودها في مياه الصرف هو امر غير مرغوب فيه وغير مرخص لذلك يفضل ازالة هذه المواد من المياه قبل دفعها الى البيئة ليس فقط لاسباب جمالية البيئة وانما لسمية هذه الاصباغ وتأثيراتها الطويلة الامد على البيئة والانسان(٦).

إن تصاعد مشكلة التلوث في العقود الاخيرة دفع العديد من الحكومات في مختلف انحاء العالم لاسيما المتقدمة منها الى تشكيل هيئات ووكالات لحماية البيئة(٧) والسيطرة على مصادر التلوث واصدار التشريعات التي تجبر المصانع المنتجة للمواد الكيميائية على الفحوصات والمعالجات اللازمة قبل طرح المخلفات المائية الى البيئة. هذا الامر دفع عددا من الباحثين الى التفكير في ايجاد السبل الملائمة لازالة هذا النوع من المركبات والذي اصبح من المشاكل الحقيقية خاصة عند مستويات وتراكيز قليلة.

ومن اهم التقنيات التي استخدمت في معالجة هذه المشكلة هو الامتزاز على الرواسب الطينية فضلاً عن بعض تقنيات الكيمياء الفيزيائية كالتخثر Coagulation والاندماج Flocculation والتشبع بالاوزون (ازونه) Ozonation والتناقد العكسي Reverse Osmosis والامتزاز على الكربون المنشط واوكسيد المغنيسيوم والسليكا والطين(٨،٩).

ويعد الامتزاز من اهم هذه التقنيات لكفاءته العالية في هذا المجال وبساطة التكنولوجيا المستخدمة لهذا الغرض مقارنة مع الطرائق الاخرى، فضلاً عن كلفته الاقتصادية الاقل .

وقد اتجه العديد من الباحثين حديثاً الى تطوير مواد مازة جديدة بالاستعانة ببعض المواد ذات المنشأ الطبيعي(١٠،١١). ولا تكاد تخلو أي صناعة في وقتنا الحاضر من وحدات معالجة مخلفات الحياة قبل طرحها الى البيئة.

تلوث المياه هو أي تغير فيزيائي أو كيميائي في نوعية المياه، بطريقة مباشرة أو غير مباشرة، يؤثر سلبياً على الكائنات الحية، أو يجعل المياه غير صالحة للاستخدامات المطلوبة. ويؤثر تلوث الماء تأثيراً كبيراً في حياة الفرد والأسرة والمجتمع، فالمياه مطلب حيوي للإنسان وسائر الكائنات الحية، فالماء قد يكون سبباً رئيسياً في إنهاء الحياة على الأرض إذا كان ملوثاً.

ينقسم التلوث المائي إلى نوعين رئيسيين، الأول هو التلوث الطبيعي، ويظهر في تغير درجة حرارة الماء، أو زيادة ملوحته، أو ازدياد المواد العالقة. والنوع الآخر هو التلوث الكيميائي، وتتعدد أشكاله كالتلوث بمياه الصرف والتسرب النفطي والتلوث بالمخلفات الزراعية كالمبيدات الحشرية والمخصبات الزراعية.

يأخذ التلوث المائي أشكالاً مختلفة، ويحدث تداعيات مختلفة، وبالتالي تتعدد مفاهيم التلوث المائي. فيمكن تعريفه بأنه إحداث تلف أو فساد لنوعية المياه، مما يؤدي إلى حدوث خلل في نظامها البيئي، مما يقلل من قدرتها على أداء دورها الطبيعي ويجعلها مؤذية عند استعمالها، أو يفقدها الكثير من قيمتها الاقتصادية، وبصفة خاصة ما يتعلق بموارده السمكية وغيرها من الأحياء المائية. (١٢) كذلك يُعرف التلوث المائي بأنه تدنيس لمجري الأنهار والمحيطات والبحيرات، بالإضافة إلى مياه الأمطار والآبار والمياه الجوفية، مما يجعل مياهها غير معالجة وغير قابلة للاستخدام، سواء للإنسان أو الحيوان أو النبات وسائر الكائنات المائية. (١٣) فوق الأسماك في المجاري المائية أحد نتائج التلوث المائي.

يعتبر المجرى المائي ملوثاً عندما يتغير تركيب أو حالة مياهه بشكل مباشر أو غير مباشر نتيجة عمل الإنسان، وبالتالي تصبح مياهه أقل صلاحية للاستعمالات في وضع حالتها الطبيعية. (١٤) والتلوث المائي أيضاً هو كل تغيير الصفات الطبيعية في الماء من خلال إضافة مواد غريبة تسبب تعكيره أو تكسبه رائحة أو لوناً أو طعماً، وقد تكون الميكروبات مصدراً للتلوث، مما يجعله مصدراً للمضايقة أو للإضرار بالاستعمالات المشروعة للحياة. (١٥) وتحتوي المياه الملوثة على مواد غريبة عن مكوناتها الطبيعية، قد تكون صلبة ذائبة أو عالقة، أو مواد عضوية أو غير عضوية ذائبة، أو مواد دقيقة مثل البكتيريا أو الطحالب أو الطفيليات، مما يؤدي إلى تغيير خواصه الطبيعية أو الكيميائية أو الأحيائية، مما يجعل الماء غير مناسب للشرب أو الاستهلاك المنزلي، كذلك لا يصلح استخدامه في الزراعة أو الصناعة. (١٦)

٢,١ أنواع التلوث المائي:

يمكن تصنيف التلوث المائي إلى :

١,٢,١ تلوث طبيعي

ويقصد به التلوث الذي يغير من الخصائص الطبيعية للماء، فيجعله غير مستساغ للاستعمال الآدمي، وذلك عن طريق تغير درجة حرارته أو ملوحته، أو ازدياد المواد العالقة به، سواء كانت من أصل عضوي أو غير عضوي. وينتج ازدياد ملوحة الماء في الغالب لازدياد كمية البخار لماء البحيرة أو النهر، خصوصاً في الأماكن الجافة دون تجديد لها، ويؤدي ذلك أيضاً لاكتسابه الرائحة الكريهة أو تغير لونه أو مذاقه. (١٤)

٢,٢,١ تلوث كيميائي

يعتبر التلوث الكيميائي للماء واحد من أهم وأخطر المشاكل التي تواجه الإنسان المعاصر (١٣)، حيث يصبح للماء بسببه - أي الإنسان - تأثير سام نتيجة وجود مواد كيميائية خطيرة فيه، مثل مركبات الرصاص، والزنك، والكاديوم، والزرنيخ، والمبيدات الحشرية. والتي يمكن تقسيمها إلى نوع قابل للانحلال، ونوع آخر قابل للتراكم والتجمع في الكائنات الحية التي تعيش في الماء، مما يمثل خطراً كبيراً عليها، كذلك على تناول الأسماك بسبب تلوثها.

٣,١ انواع الملوثات المائية :

١,٣,١ الاصباغ:

الاصباغ هي عبارة عن مواد ملونة تستطيع أن ترتبط بطريقة ما بالمواد المراد صبغها وتكسيبها لواناً زاهية بحيث لا تتأثر بالغسل والضوء والاكسجين والحوامض والقواعد (١٧). وتمتاز هذه الاصباغ باعطائها امتصاصات شديدة في المنطقة المرئية بسبب توفر الانظمة الاقترانية وعدم تمركز الكتلونات في تركيبها.

وتعد اصباغ الازو اكبر مجموعة من الاصباغ المحضرة صناعياً (١٨). وتمتاز باختوائها على المجموعة الكروموفورية -N=N- ، وتختلف اصباغ الازو في لوانها باختلاف تراكيبها من حيث عدد مجاميع الازو وطبيعة المجاميع المعوضة عليها (١٩). إذ أن زيادة المجاميع الكروموفورية (الحاملة للون) أو زيادة الوزن الجزيئي تؤدي إلى زيادة شدة اللون.

وتؤثر المجاميع المعوضة على حلقة البنزين الحاملة للمجموعة الكروموفورية على شدة اللون وتسمى هذه المجاميع بالمجاميع الاكسوكرومية، وتعني مقويات اللون وهي مجاميع دافعة للالكترونات وترتب حسب قوة تأثيرها كما يأتي:



وتمنح هذه المجاميع جزيئة الصبغة صفات حامضية أو قاعدية وبذلك تزيد من قدرتها على الاتصال بالمواد المراد صبغها (٢٠).

وترتبط الاصباغ بالمواد المراد صباغتها إما مباشرة أو بمساعدة مواد تسمى المثبتات. وتتم عملية الارتباط بميكانيكيات مختلفة منها الامتزاز الفيزيائي أو الاحتفاظ الميكانيكي بالصبغة أو قد ترتبط معها بواسطة اواصر تساهمية أو تكون معقدات مع الاملاح أو الفلزات أو بواسطة تكوين المحاليل معها. (٢١)

ويطلق عادة كلمة صبغة على مصطلحين هما (٢٢) (Pigments, Dyes) وتعرف كلمة (Pigments) بانها الصبغات التي تحتفظ بتركيبها البلوري أو الجزيئي خلال عملية استخدامها.

أما كلمة (Dyes) فتطلق على الصبغات التي تفقد صفاتها التركيبية خلال عملية استخدامها.

ويستخدم مصطلح (Dye) على الاصباغ المستخدمة لتلوين المواد الغذائية والصناعات النسيجية أما (Pigments) فتطلق على الاصباغ المستخدمة في صناعة الحبر ومواد الطلاء ومستحضرات التجميل (٢٠).

ويوجد نوعان من الاصباغ هما: الاصباغ الطبيعية والصناعية وتعرف الاصباغ الطبيعية على إنها مواد ملونة يتم الحصول عليها من مصادر طبيعية من اصل نباتي أو حيواني أو بصورة مباشرة وتمتاز بضعف ارتباطها بالانسجة وصعوبة فصلها واستخلاصها من مصادرها الطبيعية (٢٠، ١٧).

أما الاصباغ الصناعية فتحضر من مصدرين اساسيين هما الفحم والبتترول (٢١)، وتمتاز هذه الصبغات بنباتها وسهولة استعمالها وقابليتها الكبيرة على التلوين كما إنها ارخص ثمناً وأكثر

تنوعاً (٢٣) . وتنتج هذه الاصباغ سنوياً بكميات كبيرة وبانواع عديدة تقدر بـ (١٠٠٠٠٠) نوع تختلف في تركيبها ومكوناتها، وهي تستخدم بشكل واسع في العمليات الصناعية المختلفة لذلك فان مياه الفضلات الصناعية تحتوي على تراكيز عالية من هذه الاصباغ (٢٤).

وتعد نواتج تحلل هذه الاصباغ خاصة المشتملة على مجموعة الامين (NH_2) أو بشكل معقدات فلزية من الخطورة على الصحة والبيئة ما يجعل عملية ازلتها ومعالجتها من المهام الحيوية.

١،١،٣،١ تصنيف اصباغ الازو:

بسبب التوسع الهائل في تخليق الاصباغ وتنوع تركيبها الكيماوي وطرق الحصول عليها ومجالات استخدامها فقد دفعت الحاجة إلى وجود نظام متفق عليه عالمياً لتصنيفها وتسميتها. وبذلك تم تصنيف هذه الاصباغ بالاعتماد على طريقتين رئيسيتين:

الأول يعتمد على التركيب الكيماوي وهو يستخدم من قبل المصنعين للصبغة والثاني يعتمد على طبيعة استخدام الصبغة، وهذا النظام يستخدم من قبل المستهلك، وبذلك يصبح لكل صبغة نظام تصنيف رقمي يمثل الصيغة الكيماوية للصبغة ونظام اسمي يمثل استخدام الصبغة (٢١،٢٤،٢٥) .

وكذلك تصنف اصباغ الازو أيضاً حسب عدد مجاميع الازو كأن تكون احادية الازو (mono-azo) أو متعددة الازو (Poly-azo) (٢٥).

أو قد تصنف حسب طبيعة المجاميع الاكسوكرومية الموجودة فيها إلى اصباغ حامضية إذا احتوت على مجاميع حامضية مثل ($OH, SO_3H, COOH-$) واصباغ قاعدية إذا احتوت على مجاميع قاعدية مثل (NR_2-NRH, NH_2). أما في حالة احتواء الصبغة على كلا النوعين من المجاميع فيعتمد تصنيفها في هذه الحالة على عدد وقوة هذه المجاميع (١٧،٢٦).

كما يمكن أيضاً أن تصنف هذه الاصباغ حسب طريقة الاستعمال إلى اصباغ مباشرة واصباغ مثبتة واصباغ مظهرة (١٧).

١,٣,١,٢ أهمية اصباغ الازو:

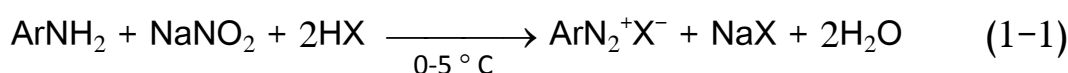
تشكل اصباغ الازو اكثر من نصف الاصباغ المستعملة في الوقت الحاضر وهي تستخدم في مجالات عدة منها في مجال التخليق العضوي وككاشف في قياس الشدة الضوئية في عملية التحليل اللاعضوي. كذلك تستخدم بوصفها دلائل في عمليات التسحيح من نوع (حامض-قاعدة) مثل صبغة الميثيل البرتقالي والمثيل الاحمر. . . الخ. وفي صباغة الصوف والحريير والخشب(٢٧،٢٨). وفي صبغ القطن أما مباشرة أو باستخدام مواد مثبّة مثل الـ (10)(Tannine). وقد وجد أن لمعدّات الاصباغ دوراً مهماً في تكنولوجيا صناعة اصباغ الطلاء(٢٠). وكذلك استخدمت بعض الاصباغ في الصناعات الغذائية(٢٩). إلا أن استخدامها توقف بسبب مضارها الصحية.

وقد تم استخدام عدد من اصباغ الازو حديثاً من قبل عدد من الباحثين(٣٠) في تنقية وسحب ايونات المعادن الثقيلة من المياه الملوثة بواسطة امتزازها على سطح الفحم المنشط بعد تكوينها معدّات معها. وقد اثبتت هذه الدراسة فعالية اصباغ الازو وكفاءتها في العملية.

١,٣,١,٣ تحضير اصباغ الازو:

تحضر اصباغ الازو عادة من خلال املاح الدايزونيوم والتي تعد من المواد المهمة لتحضير عدد كبير من المركبات والمواد العضوية بشكلها النقي والتي يكون تحضيرها بحالتها النقية امراً صعباً بالطرائق العضوية الاخرى(٣١،٣٢).

ويحضر ملح الدايزونيوم حسب المعادلة التالية:



اذ أن:



يدعى تفاعل تكوين اصباغ الازو بتفاعل الاقتران (Coupling) ، ويجري الاقتران بين مركبين احدهما ملح الدايزونيوم والآخر فينول أو امين اروماتي وتحدث عملية الاقتران بين الفينولات

والامينات مع املاح الديازونيوم وفقاً لقواعد محددة(١٧). إذ أن التفاعل على الاغلب يحدث في الموقع بارا بالنسبة إلى مجموعة الامين أو مجموعة الفينول وفي حالة كون هذا الموقع مشغولاً فان مجموعة الازو تدخل الموقع اورثو وفي حالة كون هذا الموقع مشغولاً ايضاً فلا يحدث التفاعل(١٧).

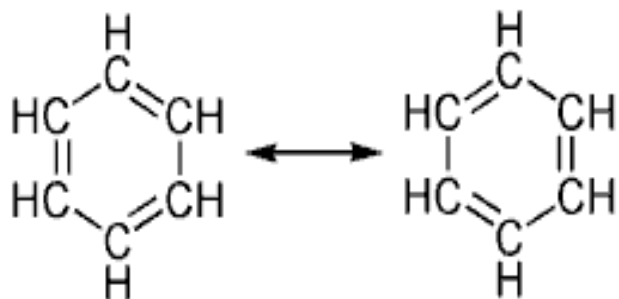
اما في حالة المركبات ثنائية الامين أو الهيدروكسيل فيكون الامتزاز اسهل ويحدث في الموقع اورثو لاحدى المجموعتين وبارا للمجموعة الاخرى.

وفي حالة كون مجموعة الهيدروكسيل أو الامين في موقع (١) في النفتالين فان مجموعة الازو تدخل في الموقع (٤) أما إذا كانت مجموعة الهيدروكسيل أو الامين في الموقع (٢) في النفتالين فان مجموعة الازو تدخل في الموقع (١)(١٧). وفي حالة كون هذا الموقع مشغولاً لا يحدث التفاعل.

٢,٣,١ المركبات الاورماتية المتعددة:

في الكيمياء تعنى كلمة العطرية أو الأروماتية, هي خاصية كيميائية يكوّن بها الجزيء جزيئاً في شكل حلقة . الحلقة تكون عادة سداسية الشكل حيث تتكون من ستة ذرات من الكربون مرتبطة ببعضها البعض ؛ وفي نفس الوقت ترتبط كل ذرة كربون بذرة هيدروجين . أبسط الجزيئات العطرية هو البنزين وصيغته الكيميائية (C6H6) .

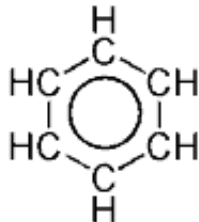
وهذا يقال أنه يحدث بسبب حرية دوران الإلكترونات حول ترتيب دائري من الذرات, وتتبادل فيما بينها الوضع الأحادي والثنائي للرابطة التساهمية. (لتوضيح أكثر, هذه الروابط يمكن أن تلاحظ كتهجين بين الروابط الأحادية والثنائية, فكل رابطة في الحلقة تكون متطابقة مع الأخرى.) وهذا هو التصور العام للحلقات العطرية الذي تم اقتراحه بواسطة كيكولة. ويتكون هذا التصور للبنزين من شكلان بهما رنين, وهما يمثلان تبادل الوضع للروابط الأحادية والثنائية. ويكون البنزين أكثر ثباتاً من "الهيكسا ترايين الحلقي", وهو جزيء نظري.(٣٣)



الشكل (١-١) حلقتان بنزين يمثلان تبادل الوضع للروابط الاحادية والثنائية

ويمثل السهم ذو الرأسين هنا عملية الرنين. وهندسيا فإن البنزين شكل سداسي تام. وبصفة عامة فإن الرابطة $C=C$ أقصر من $C-C$, ولا يجب أن يخلط بين الشكلين حيث أن طول الرابطة $C-C$ يتذبذب.

ويوجد تمثيل أفضل لحلقة البنزين، وهو وضع دائرة حيث تتوزع الكثافة الإلكترونية من الرابطة باي أسفل وأعلى الحلقة. وهذا التمثيل للحلقة أفضل في تمثيل الكثافة الإلكترونية في الحلقة.



الشكل (٢-١) حلقة بنزين

١, ٢, ٣, ١ خصائص المركبات الأروماتية :

معظم المركبات الأروماتية لها الخواص الآتية:

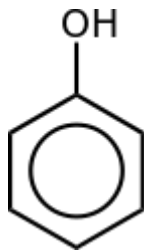
١. بها نظام إلكترونات باي غير متمركزة تتبادل فيما بينها الروابط الأحادية والثنائية. مسطحة.
٢. تحتوي على حلقة واحدة على الأقل.
٣. عدد الإلكترونات باي غير المتمركزة يساوي $n+24$ وهذا ما يعرف بقاعدة هوكل.

وبالرغم من أن البنزين عطري، فإن البيوتاديين حلقي غير عطري، حيث أن عدد إلكترونات باي غير المتمركزة يساوي ٤، وهذا لا ينتج أى رقم صحيح عند تطبيق قاعدة هوكل. ولكن أيون البيوتاديين الحلقي (-٢) عطري.

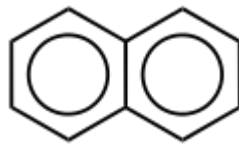
والجزيئات غير العطرية يقال عليها أليفاتية. وتمثل الجزيئات العطرية شكل محسن من الثبات الكيميائي، بمقارنته بالجزيئات غير العطرية المماثلة. وبسبب دوران الإلكترونات باي في الجزيء الأروماتي توليد مجال مغناطيسي موضعي، ويمكن التعرف عليه بواسطة الرنين النووي المغناطيسي. الجزيئات المستوية التي تحتوى على حلقة وحيدة بها إلكترونات باي عددها $n \pm 4$ يقال عليها ضد أروماتية، أو موببوس، وغالبا ما تكون غير ثابتة. سيكلو أوكتا تيترا بين (Cyclooctatetraene COT) لا تعانى من عدم الثبات عن طريق تغيير شكلها المسطح.

١، ٢، ٣، ٢ أمثلة للمركبات الأروماتية:

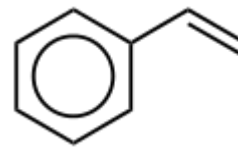
أكثر الهيدروكربونات الأروماتية التي لها أهمية إقتصادية البنزين، التولوين، (أورثو، بارا) زيلين. ويتم إنتاج ما يقرب من ٣٥ مليون طن من هذه المواد سنويا. ويتم الحصول عليهم من المخاليط الناتجة من تقطير قطران الفحم، ويتم استخدامهم لإنتاج كثير من الكيماويات والبوليمرات، ومنها الستيرين، الفينول، الأنيلين، البولي إستر، النايلون.



c) phenol



b) Naphtalene



a) Styrene

الشكل (١-٣)

١,٣,٣,١ مركبات الفينول :

الفينول هو مركب صلب بلوري عديم اللون ذو رائحة قارئة لطيفة، وغالبًا ما يشار إليها برائحة المشافي. صيغته الكيميائية المجملية C_6H_6O ، والتي يمكن أن تكتب بالشكل المفصل C_6H_5OH . وبنيتة عبارة عن زمرة الهيدروكسيل مرتبطة بحلقة فينيل، ف فهو مركب عطري.

تستخدم كلمة الفينول أيضا للإشارة إلى أي مركب يحتوي على حلقة عطرية ذات ست عناصر، مرتبطة مباشرة إلى زمرة الهيدروكسيل (OH^-). في الواقع، تعتبر الفينولات فئة من المركبات العضوية التي تحتوي الفينول كعضو أساسي.

١,٣,٣,١ خواص الفينول :

الفينول محدود الذوبان في الماء (٨,٣ غ/١٠٠مل). وهو حامضي بعض الشيء. ولجزيء الفينول ميل ضعيف لفقد شاردة H^+ من زمرة الهيدروكسيل، معطياً شاردة الفينوكسيد العالية الذوبان في الماء $C_6H_5O^-$. بالمقارنة مع الكحول الأليفاتي، يظهر الفينول حموضة أعلى من الكحول بكثير، بل ويتفاعل مع محلول $NaOH$ ليفقد H^+ ، في حين أن الكحول الأليفاتي لا يتفاعل. إحدى التفسيرات لزيادة الحموضة هي استقرار الرنين (resonance stabilization) لأنيون الفينوكسيد في الحلقة العطرية. وبهذه الطريقة، الشحنة السلبية على الأكسجين تتقاسمها ذرات الكربون الأثر والنظيرة (5)[para]. بتفسير آخر، زيادة الحموضة هي نتيجة لتداخل المدارات بين زوج الأكسجين الوحيد والنظام العطري (٦). درجة الحرارة الحرجة الخاصة بمحلول الفينول والماء هي $66,8^\circ C$.

١,٣,٣,٢ محاذير التعامل مع مركبات الفينول :

من أشهر خصائص الفينول أنه مادة سامه و أكالة ولذلك لايد من ارتداء اللباس الواقي أثناء الاستخدام والحرص الشديد على عدم للمس و الإستشاق نظرا لخطورته الشديدة على الجلد

و الجهاز التنفسي و العيون والتعرض لتركيز عالي منه يسبب حرقاً خطيرة. كما تستخدم مادة الفينول في الحد من انتشار نيماتودا تعقد الجذور في زراعات الموز.

٤,٣,١ التلوث بمياه الصرف الصحي:

أصبحت قضية التخلص من مياه الصرف الصحي (المجاري) من أكبر المشكلات التي تواجه العالم بأسره، لما يترتب على ذلك من أخطار صحية واقتصادية جمة. فهذا النوع من المياه الملوثة يشتمل على العديد من الملوثات الخطرة، سواء كانت عضوية أو مواد كيميائية (كالصابون والمنظفات الصناعية)، وبعض أنواع البكتيريا والميكروبات الضارة، إضافة إلى المعادن الثقيلة السامة والمواد الكربوهيدراتية. (١٢)

تحتوي مياه الصرف الصحي على بكتيريا كثيرة جداً تسبب أمراضاً عديدة، فمثلاً في الجرام الواحد من مخرجات الجسم (عرق أو بول أو براز) يحتوي على ١٠ مليون فيروس، بالإضافة إلى مليون من البكتيريا (١٣). مثال ذلك بكتيريا السالمونيلا التي تؤدي إلى الإصابة بمرض حمى التيفوئيد والنزلات المعوية. وتسبب بكتيريا الشيغلا أمراض الإسهال، كما تسبب بكتيريا الإشييرشيا كولاي القيء والإسهال، وقد تؤدي إلى الجفاف خاصةً عند الأطفال. أما بكتيريا اللبتوسيرا فيترتب عليها أمراض التهابات الكبد والكلى والجهاز العصبي المركزي، أما بكتيريا الفيبريو فتسبب مرض الكوليرا.

وتسبب تلك أنواع البكتيريا وغيرها الأمراض المختلفة نتيجة للتعامل مع المياه الملوثة بالصرف الصحي، سواء بالشرب أو الاستحمام أو حتى تناول الأسماك التي تم اصطيادها من هذه المياه، عوضاً عن الإقامة بالقرب من المسطحات المائية الملوثة، فإنه يمكن الإشارة إلى أمراض شلل الأطفال والحمى الصفراء والجرب والملاريا. (٣٤)

٥,٣,١ الملوثات النفطية:

تعتبر الملوثات النفطية من أكبر مصادر التلوث المائي انتشاراً وتأثيراً رغم حداتها، ويحدث التلوث بالنفط عندما تتسرب المواد النفطية إلى المسطحات المائية خاصةً البحرية منها والتي لم تقتصر على المناطق الساحلية فقط، بل تمتد لتصل إلى سطح مياه المحيطات وطبقات المياه العميقة. (٣٤)

تتعدد أسباب التلوث النفطي للمياه، لتتضمن حوادث ناقلات النفط ومنتجاته، وحوادث استخراج النفط من الآبار البحرية، خاصةً أثناء عملية فصل الماء عن الزيت فصلاً كاملاً، أو نتيجة تسرب النفط من الآبار المجاورة للشواطئ البحرية، أو بسبب تلف أنابيب نقل النفط من آباره البحرية للشواطئ، وأيضاً حوادث إلقاء النفايات والمخلفات النفطية في البحر من ناقلات النفط أثناء سيرها؛ خاصةً تلك المخلوطة بالمياه التي استخدمت في غسل خزاناتها؛ وخاصةً تلك المصاحبة لتفريغ مياه توازن السفن (١٢). أو غرق الناقلات النفطية المحملة بالنفط أو اصطدامها بالسفن الأخرى. يحدث التلوث بالنفط كذلك عند التدمير العمدي لآبار النفط البرية والبحرية، كما في حربي الخليج الأولى والثانية، مما أدى لتلوث مياه الخليج العربي بالبترول، وقد دلت دراسات أن التلوث بالنفط في الخليج يبلغ أكثر من ٤٧ مرة التلوث على المستوى العالمي بالنسبة إلى وحدة المساحة. ويأتي ٧٧% من التلوث من عمليات الإنتاج البحري والناقلات.

ومن أضرار التلوث النفطي نجد الآتي:

- للنفط تأثير سام على الكائنات البحرية عندما تمتصه، فتتجمع المواد الهيدروكربونية المكونة للنفط في الأنسجة الدهنية وكبد وبنكرياس الأسماك، والتي تقتل بدورها الإنسان بعد إصابته بالسرطان. كما تؤثر سلباً على اللافقاريات والعوالق والمحار والثدييات والطيور البحرية والشعاب المرجانية.
- يمتد تأثير التلوث السلبي على المنتجات السياحية الشاطئية.
- تزداد كلفة الحد من التأثيرات السلبية للنفط، أو ما تدفعه الشركات الملاحية من تعويضات نتيجة للتلوث. (١٢)

٦,٣,١ المخلفات الزراعية:

المخلفات الزراعية هي الأسمدة والمبيدات التي يجري تصريفها إلى المجاري المائية إذا ما تركت دون تدوير، والتي تؤدي إلى تلويث المياه بالأحماض والقلويات والأصباغ والمركبات الهيدروكربونية، والأملاح السامة والدهون والدم والبكتيريا، وبالتالي يضم هذا النوع من المخلفات خليطاً من الملوثات الكيميائية والمبيدات الحشرية والمخصبات الزراعية.

١,٦,٣,١ تلوث الماء بالمبيدات:

تستخدم المبيدات الحشرية في مجالات الزراعة والصحة العامة للقضاء على الآفات والحشرات، وبصفة عامة يؤدي استخدام المبيدات إلى اختلال التوازن البيئي من خلال تلويث عناصر البيئة المختلفة من تربة وماء ونبات وحيوان بشكل يصعب إعادة توازنها. وتشمل المواقع المعرضة للتلوث بالمبيدات، عن طريق المياه الجوفية والآبار والينابيع والأنهار والبحيرات والخزانات المائية والبرك. وتتلوث مياه الشرب بالمبيدات بأكثر من وسيلة، منها الانتقال العرضي من المناطق المجاورة أثناء عملية الرش، أو من جراء التسرب من الأراضي التي تتعامل مع مبيدات بالتزامن مع حركة الماء، أو يحدث التلوث المباشر باستخدام المبيدات في القضاء على نبات ورد النيل مثلاً الذي ينتشر على صفحة نهر النيل في مصر، وبالتالي تمثل مخلفات المبيدات مشكلة خطيرة سواء بالنسبة لصحة الإنسان؛ من حيث تأثيره على الجهاز التنفسي والجلد والعين، أو باعتباره مهلك للأسماك وضار بالزراعات؛ خاصةً نبات القطن عند ريه بمياه تم التعامل معها بتلك المبيدات في حالة القضاء على ورد النيل مثلاً. كما أنه ضار بالحيوانات المنتجة للبن عند شربها لمياه ملوثة. (٣٥)

هناك تأثيرات صحية ضارة للمبيدات المذابة في المياه التي قد تنتقل إلى التربة وينتج عنها زراعة نباتات ملوثة أو نتيجة تناول الحيوانات لنباتات تمت سقايتها بالماء الملوث أو شربها من الماء الملوث مباشرةً، وهي:

- ظهور أعراض مظاهر الحساسية الصدرية والربو وتصلب الشرايين، وظهور أعراض السرطان.
 - تضخم الكبد، وظهور الأمراض الجلدية وأمراض العيون، وحدوث اضطرابات في المعدة.
 - فقدان الذاكرة وبعد مظاهر التبدل والخمول.
 - تدمير العناصر الوراثية في الخلايا، وتكوين أجنة مشوهة.
- ورغم المآسي التي تحيط بالتعامل مع المبيدات، إلا أنه لا يمكن الاستغناء عنها كلياً، لأن ذلك يعني انتشار الحشرات والآفات بصورة مخيفة. ويمكن الامتناع عن استخدام بعض المبيدات لأكثر من ١٠ سنوات في بعض الأراضي، إلا أن أي نبات يزرع في هذه الأراضي ما زال يحتوي علي بقايا هذه المبيدات.

١,٣,٦,٢ التلوث المائي بالمخصبات الزراعية:

أما بالنسبة للتلوث المائي بالمخصبات الزراعية، سواء كانت آزوتية أو فوسفاتية أو بوتاسية ، والتي يتزايد استخدامها نظراً لمحدودية التربة الصالحة للزراعة (٣٦)، والاتجاه نحو التوسع في الزراعة الكثيفة لزيادة إنتاجية الزراعة من الغذاء مع النمو المضطرد للسكان. فمثلاً ينشأ التلوث المائي بالمخصبات الزراعية في حال استخدامها بطريقة غير محسوبة، مما يؤدي إلى زيادتها عن حاجة النبات، فتذوب في مياه الري التي يتم التخلص منها في المصارف، أو تتراكم بمرور الزمن لتصل إلى المياه الجوفية التي ترتفع فيها نسبة مركبات النترات والفوسفات، كما تلعب الأمطار دوراً في حمل ما تبقى منها في التربة ونقلها إلى المجاري المائية المجاورة.

تعد المركبات الفوسفاتية من أهم الملوثات المائية، حيث يترتب على زيادة نسبتها في المياه إلى الإضرار بحياة كثير من الكائنات الحية التي تعيش في المياه، وينجم عن الإفراط في المركبات الفوسفاتية آثاراً ضارة، منها:

١. يتصف هذا النوع من المخصبات بثباته الكيميائي، يبحث يجعله يستمر في التربة لفترة طويلة، فالنباتات والمحاصيل لا تستطيع أن تمتص كل ما يضاف منها إلى التربة. فضلاً عما تتصف به من سمية يجعلها من المغالاة في استخدامها ضرراً على كل من يتعامل من المياه شرباً وزراعة (الإنسان والحيوان)، مما يستوجب عدم زيادة مركبات الفوسفات في مياه الشرب عن حدود معينة تقررها السلطات المحلية المعنية بالأمر.
٢. تعمل المركبات الفوسفاتية على النمو الزائد للطحالب وبعض النباتات المائية في المسطحات المائية المغلقة كالبحيرات، والتي تستقبل في أغلب الأحيان مياه الصرف الصحي، حتى تصل لحالة تشبع غذائي يؤدي بمرور الزمن إلى خلوها من الأكسجين، وبالتالي القضاء على ما بها من أسماك وكائنات بحرية أخرى.

تسهم مياه الصرف الزراعي ومياه الأمطار والمياه الجوفية بنسبة مركبات فوسفورية إلى المجاري المائية تفوق بكثير تلك التي تحمله مياه الصرف الصحي والملوثات الصناعية. (٣٦)

أما التلوث المائي بمركبات النترات يعتبر من أكبر وأخطر مشكلات التلوث في العالم، ويأخذ أحد عدة أشكال:

- يؤدي الإسراف في استخدام الحمضيات النيتروجينية في التربة إلى زيادة تركيزها في المجاري المائية لودود فائض عن حاجة النباتات، وتتسرب مع مرور الوقت إلى المياه الجوفية، أو تجرفها مياه الأمطار معها إلى المجاري المائية التي يستخدمها الإنسان.
- وجود نسبة عالية من النترات في عديد من النباتات التي تستخدم في تحضير طعام الإنسان. (١٢)
- التوسع في استخدام مركبات النترات والنيتريت كمادة حافظة، سواء في المعلبات الغذائية، أو في بعض أنواع اللحوم المملحة والمحفوظة، انطلاقاً مما تتصف به من خواص مضادة للجراثيم وإضافتها لوناً خاصاً ورائحة مميزة.
- توجد مركبات النترات بنسبة عالية في بعض أنواع المشروبات مثل الجعة، نتيجة شمول جزء كبير من أيون النترات المستخلص من الشعير إلى أيون النيتريت السام، أثناء تحضير الشراب عن طريق التخمر.

٧,٣,١ التلوث المائي بالمخلفات الصناعية:

يُقصد بالمخلفات الصناعية كافة المخلفات المتخلفة عن الأنشطة الصناعية، خاصةً الصناعات الكيميائية والتعدين والتصنيع الغذائي. وتمثل مخلفات الصناعة خطراً حقيقياً على كافة عناصر البيئة الذي يعد الماء أهم عناصره، وقد ظهر هذا النوع من التلوث بوضوح في سبعينات القرن العشرين. وتعتبر كل من الصناعات التحويلية والصناعات التعدينية المصدران الرئيسيان لموثات المياه بالفلزات الثقيلة والكيماويات والمنظفات الصناعية. فالمياه تستخدم في الصناعة بصفة رئيسية في تبريد وتنظيف الآلات ومعالجة المواد الخام أو الطعام وغيرها من العمليات التصنيعية المختلفة، مما ينجم عنه ذلك تلويث المياه بمستويات متباينة، ويتم تصريف كميات هائلة من المياه الصناعية يومياً.

يمثل التلوث بالصناعات التعدينية ذات العلاقة بإنتاج الفلزات الثقيلة -كالزئبق والرصاص والكاديوم والزنك- مشكلة كبرى، نظراً لقدرتها على التراكم في الأنسجة الحية، خاصةً الزئبق الذي يعد أكثرها انتشاراً وأشدّها سميّة وقدرة على التراكم بالأنسجة، فضلاً عن دورها في استهلاك قدر

كبير من الأكسجين يزيد ٤ أمثال ما تستهلكه مخلفات الصرف الصحي، وهذا بدوره يؤدي لمزيد من قتل الكائنات الحية بالمياه التي تلقى فيها هذه المخلفات.

أسوأ بالفلزات الثقيلة، تسهم عديد من الصناعات التحويلية الأخرى في التلوث المائي، مثل الصناعات الكيميائية وعامل تكرير النفط، والصناعات الدوائية وصناعة الحديد والصلب، والصناعات الورقية والصناعات الغذائية، بجانب محطات توليد الكهرباء. وما يترتب على ذلك من الإضرار بسلسلة الغذاء، من خلال إصابة الأحياء المائية من الأسماك والثدييات المائية بالسرطان، الذي بدوره ينتقل إلى الإنسان، فضلاً عن التأثير السلبي لهذا التلوث على إنتاجية المسطحات المائية من الأسماك. وبصفة عامة تتضح سلبيات التلوث المائي بمخلفات الصناعات التحويلية في الدول المتقدمة أكثر من الدول النامية، وخاصةً الصناعات التعدينية، بالإضافة إلى المناطق المتقدمة صناعياً مثل دول شرق آسيا.

كذلك تؤدي إلقاء المواد بلاستيكية في المسطحات المائية إلى قتل الأسماك والطيور والثدييات البحرية، أو إلحاق ضرر بها. فصغار السلاحف البحرية -على سبيل المثال- تلتهم الأكياس البلاستيكية العائمة ظناً منها إنها قناديل البحر التي تُشكل وجبات لذيذة لها، ومن ثم تموت نتيجة انسداد أمعائها بهذه الأكياس التي لا تهضم. كما أن الطيور البحرية تصطدم -عن طريق الخطأ- بالخيوط البلاستيكية المستعملة في أدوات صيد الأسماك، مما يتسبب في موتها شنفاً. (١٣)

الفصل الثاني:

الامتزاز

١,٢ نبذة تاريخية:

ادى استمرار التعامل مع الكربون واتساع مجالات استخدامه الى بروز الصفات الامتزازية له مما زاد من اهميته بشكل كبير، وكانت اولى التطبيقات الصناعية لعملية الامتزاز في بريطانيا نهاية القرن الثامن عشر وبالتحديد عام ١٧٩٤م ، إذ استخدم في قصر السكر وازالة الالوان منه.

وعند اندلاع الحرب العالمية الاولى وظهر الاسلحة الكيميائية واستخدام الالمان الغازات السامة في هذه الحرب، ظهرت الحاجة إلى مواد ذات صفات امتزازية عالية ، وهنا برزت اهمية الامتزاز بواسطة الكربون في هذا المجال(٣٧،٣٨).

وفي عام ١٩٦٧ درس امتزاز بعض اصباغ الازو الاحادية الانيونية وبعض معقدات الصبغة- فلز المحضر بنسبة (M:2L1) باستخدام بعض المواد البوليمرية كمادة مازة(٣٩).

واستخدم الكربون المنشط والكربون الخام في عام ١٩٧١ كمادة مازة لازالة بعض الاصباغ الحامضية والقاعدية من المحاليل المائية(٤٠).

وقد وضح Hamoda أن مياه الفضلات الصناعية غالباً ما تكون مسرطنة ولها سمية عالية، لذلك فان ازالة المواد الملوثة منها اصبح ضرورة حتمية، وقد تم استخدام مواد مازة مختلفة لهذا الغرض (٤١).

وتستخدم اغلب انظمة الامتزاز التقليدية الكربون المنشط كمادة مازة. لقد اثبت Robert (٤٢) أن السبب في كفاءة استخدام الكربون المنشط كمادة مازة لازالة المواد المذابة في الماء يعود إلى الاعداد الكبيرة من المسامات السطحية التي تجعل المساحة السطحية المعرضة للامتزاز واسعة نسبة إلى الحجم الفعلي المؤثر فضلاً عن امكانية استعادته. إذ أن كفاءة الامتزاز تتناقص بمرور الزمن، وبذلك يتطلب استبدال الكربون المنشط أو اعادة تنشيطه بواسطة الحرارة أو التركيز وان سعة الامتزاز تتناقص مع زيادة درجة الحرارة.

وقد توسع الاهتمام بالامتزاز بالكربون المنشط بشكل كبير حديثاً ففي دراسة جديدة(٤٣).تم تطوير نوع آخر من الكربون المنشط يدعى الكربون المغناطيسي، وحضر هذا النوع من

الكاربون عن طريق تحميل جسيمات صغيرة من الكاربون المنشط على سطح كبريتات الحديد المائية كمادة سائدة. كان الهدف من تطوير هذه المادة المازة عزل المواد ذات الصفات المغناطيسية، اثبتت الدراسة أن لهذا النوع من الكاربون المنشط كفاءة عالية في امتزاز انواع مختلفة من المركبات العضوية الذائبة في المحاليل المائية. واستخدم الباحثون بعض اصباغ الازو الذائبة في الماء كنموذج للدراسة.

لقد دفعت الحاجة العديد من الباحثين إلى تحضير مواد مازة جديدة لاستخدامها في الاغراض البحثية المختلفة وكان الهدف من تحضير هذه المواد الحصول على مواد مازة يمكن استعمالها في تطبيقات خاصة أو مواد مازة من مصادر طبيعية رخيصة الثمن.

فقد قام مجموعة من الباحثين (٤٣) بتحضير مادة مازة جيدة عن طريق صهر أحد المركبات البوليمرية المعروفة بـ (بولي اوكسي ٦،٢-ثنائي الميثيل-٤،١-فنلين) مع مركب n-كابرولاكتام بوجود بعض الجسيمات المغناطيسية الدقيقة واستخدمت هذه المادة في امتزاز اصباغ الازو المحضرة من مركبات الثلاثي فنيل ميثان وبعض المركبات الحلقية غير المتجانسة من المحاليل المائية. اثبتت الدراسة أن هناك تفاوتاً كبيراً في امتزاز الصبغات المختارة، وقد اظهرت الصبغات المحضرة من المركبات الحلقية غير المتجانسة امتزازاً أقل.

وفي دراسة أخرى (٤٤) لجأ بعض الباحثين إلى تحويل الكاربون المنشط عن طريق تكوين مركبات اوكسجينية على سطوح انواع متعددة من الكاربون باستخدام عوامل مؤكسدة مختلفة تستخدم لهذا الغرض وقد استخدم الكاربون المحور بهذه الطريقة لازالة بعض ايونات الفلزات من مخلفات المياه الصناعية عن طريق الامتزاز.

ودرس اخرون (٤٥) امتزاز بعض الاصبغ الفعالة على مواد مازة لاعضوية هي البوكاسيت المنشط وبعض الاطيان المحضرة. اظهرت المواد المازة المستخدمة كفاءة امتزاز عالية فضلاً عن امكانية استعادة للمادة المازة بكفاءة مقاربة لما يظهره الكاربون المنشط عند (pH=5.5) .

واستخدم باحثون اخرون (٤٦) نوع من الرماد الطائر Fly ash وبعض انواع الاطيان

الرملية ذات المحتوى الواطئ من المواد العضوية في امتزاز مجموعة من الاصبغ التجارية العالقة في المحاليل المائية بطريقة الدفعة الواحدة (Batch) .

وقد انجز البحث في ظروف التوازن وفي مدى من التراكيز يتراوح بين (٥-٦٠) ملغم/لتر. اظهرت نتائج الدراسة أن سعة الامتزاز تتناقص مع ازدياد تركيز المحلول، كما اعطت النتائج علاقات خطية جيدة عند تطبيق معادلة فرنديخ.

استخدم البنتونايت المنشط (٤٧) (Activated Bentonite) في دراسة امتزاز ايونات النحاس والنيكل من المحاليل المائية وباستخدام ظروف تجريبية مختلفة. وقد تضمنت الدراسة تأثير كل من التركيز والذالة الحامضية ودرجة الحرارة على سعة الامتزاز. اثبتت الدراسة أن امتزاز هذه الايونات يقل مع زيادة درجة الحرارة من (٢٥-٤٥ م) ويزداد مع ازدياد الذالة الحامضية للمحلول من (٣ إلى ٥).

ولجأ اخرون (٤٨) إلى استخدام بعض الطحالب والحلزونات البحرية الموجودة في سواحل شمال غرب اسبانيا (Galician Coast) كمواد مازة حيوية لازالة الكاديوم. واشتمل البحث على دراسة تأثير كل من الذالة الحامضية والتركيز ودرجة الحرارة، فضلاً عن دراسة حركية الامتزاز. واطهرت الدراسة أن الامتزاز يتبع حركياً التفاعل من المرتبة الثانية الكاذبة. واعطت البيانات العملية علاقات خطية لعدد من الايزوثيرمات كفرنديخ ولانكمير وتوث فضلاً عن ايزوثيرم فرنديخ-لانكمير.

ودرس الجرجري (٤٩) العوامل المؤثرة على امتزاز عدد من اصباغ الازو المحضرة مختبرياً وبعض معقداتها على الفحم المنشط واشتملت هذه العوامل على كل من التركيز والذالة الحامضية ودرجة الحرارة. ووضحت الدراسة أن سعة الامتزاز لمحاليل الاصباغ والمعقدات المدروسة تتناقص مع زيادة درجة الحرارة. واعطت البيانات العملية المحصل عليها من الدراسة معادلات خطية جيدة عند تطبيق ايزوثيرمي فرنديخ ولانكمير فضلاً عن ذلك فقد تم حساب عدد من الابعاد الهندسية والكثافة الالكترونية للصبغات المدروسة ودراسة علاقتها بكفاءة الامتزاز.

٢,٢ الأمتزاز Adsorption :

يعد الأمتزاز من أهم الحقول في كيمياء السطح (Surface Chemistry)، إذ أضحى الأمتزاز والعامل المساعد حالياً علمين بالغى الأهمية، لا تكاد تخلو أية صناعة من الصناعات القائمة في عصرنا الحالي من الاستفادة منهما، كما وان صناعات البترول والزيوت والألبان والأصباغ خير مثال على أهمية الأمتزاز والفعل المساعد في نموها وتطورها (٥٠).

إن الاستفادة من تطبيقات الأمتزاز لا تقتصر على الجانب الصناعي وإنما تتعدى إلى جوانب أخرى من أهمها التلوث البيئي و المجالات الطبية وما يتعلق منها في معالجة حالات التسمم و تحضير العقاقير.

وهو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى. والأمثلة على الأمتزاز كثيرة نذكر منها امتزاز حامض الخليك على الفحم الحيواني وفيه تتجمع جزيئات الحامض على سطح دقائق الفحم، وأمتزاز الهيدروجين على أسطح بعض الفلزات كالنيكل والحديد (٥١،٥٢).

تسمى المادة التي تعاني الأمتزاز على السطح بالمادة الممتزة (Adsorbate) ، كما يدعى السطح الذي يتم عليه الأمتزاز بالسطح الماز (Adsorbent).

قد يقتصر الأمتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز، وتدعى عندئذ بالأمتزاز الأحادي الجزيئية (Unimolecular Adsorption). ويشمل الأمتزاز أحياناً على تكوين عدة طبقات جزيئية على السطح الماز وتسمى العملية عندئذ بالأمتزاز متعدد الجزيئات (Multimolecular Adsorption) (٥٣).

يصحب الأمتزاز عادة نقصان في الطاقة الحرة ΔG (Free Energy) للسطح الماز (Adsorbent)، كما يرافقه نقص في الأنتروبي Entropy (ΔS) لان الجزيئات التي تعاني الأمتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بذرات السطح، وبذلك تفقد بعض من درجات حريرتها قياساً بالحالة التي كانت عليها قبل الأمتزاز. ويترتب على تناقص الطاقة الحرة ΔG

والانثروبي ΔS في وقت واحد تناقص المحتوى الحراري (ΔH) (Heat Content) بموجب العلاقة الترموديناميكية التي تربط الكميات الثلاث معاً في درجة حرارة معينة:-

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-2)$$

٣,٢ أهمية الامتزاز:

على الرغم من أن الامتزاز يعد من التقنيات القديمة فإنه يمتلك من الأهمية ما يجعل أي صناعة في الوقت الحاضر لا تستغني عنه في تطبيقاتها واستخدامها، فهو يستخدم في صناعات البترول والاصباغ والصناعات الغذائية كالزيوت والالبان وغيرها من الصناعات التي لا مجال لحصرها هنا(٥٤،٥٥). وتكفي الإشارة إلى أنه تكاد لا توجد صناعة قائمة في الوقت الحاضر على الصعيدين المدني والعسكري خالية من عمليات الامتزاز.

وتستخدم عملية الامتزاز لانجاز العديد من عمليات الفصل(٥٦) خاصة تلك التي يتعذر انجازها أو أن انجازها يكون غير عملي وغير مجد باستخدام الطرق التقليدية مثل عملية التقطير أو الامتصاص أو حتى باستخدام النظم ذات الأساس الغشائي(٥٧). وربما تكون أكثر التطبيقات المعروفة لعملية الامتزاز شيوعاً هي عملية معالجة وتنقية المياه(٥٨). خاصة تلك الناتجة من العمليات الصناعية المختلفة ومياه الصرف الصحي وذلك لإزالة أي أثر للمواد الملوثة ذات الخطورة السمية الكبيرة على البيئة والمجتمع فضلاً عن معالجة اللون والطعم والرائحة الناتجة عن التلوث.

وقد توسعت عمليات تطبيق الامتزاز في الآونة الأخيرة في هذا المجال بسرعة كبيرة جداً بسبب الحاجة المتزايدة إليها وارتفاع المتطلبات البيئية بصورة واسعة كماً ونوعاً.

وقد سهل هذه التطبيقات التطور التكنولوجي الكبير في تحضير وتوفير العديد من المواد المازة المتنوعة وساعد هذا الأمر بدوره على انجاز الكثير من التطبيقات المهمة في عمليات الامتزاز وللاغراض المختلفة(٥٧).

وعلى مدى فترة طويلة من الزمن حاول العديد من الباحثين بناء مفهوم وتصور واضح حول الميكانيكية التي تحصل بها عملية الامتزاز، وفي الحقيقة قاد هذا التطور إلى تصميم وصياغة العديد من المعادلات الرياضية التي تصف عمليات الامتزاز للاستخدامات المختلفة بصورة شبه تجريبية.

وأخيراً أصبح من الممكن حل هذه المعادلات الرياضية ذات العلاقة بالامتزاز باستخدام التحليل العددي، وقد مكّن تطور البرمجيات وتوفر الحاسبات المتطورة إلى تحديد ودراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز مباشرة دون الخوض في مجالات مضللة.

٤,٢ أنواع الأمتزاز : Types of Adsorption

تتم عملية الامتزاز على سطوح بعض المواد خاملة بسبب التشبع الالكتروني لذراتها ، وذلك نتيجة للأواصر التي ترتبط بها تلك الذرات مع الذرات المجاورة للمادة نفسها ، إذ يتم الأمتزاز على هذه السطوح من خلال قوى التجاذب الطبيعي، ويدعى هذا النوع من الأمتزاز بالأمتزاز الطبيعي أو الفيزيائي (Physical Adsorption) وفي بعض الأحيان يسمى بامتزاز فاندرفالز (Vander Waals Adsorption) (٥٠) ويكون الأمتزاز الفيزيائي شبيهاً في طبيعته وميكانيكته بظاهرة تكثف بخار مادة على سطح سائل المادة نفسها. ترتبط جزيئات المادة الممتزة على سطح المادة المازة بوساطة قوى فاندرفالز التداخلية الضعيفة نسبياً ، إذ يحدث على كل السطوح ولا توجد سطوح مختصة بهذا الأمتزاز فعلى سبيل المثال يمكن لغاز النتروجين أن يعاني امتزازاً فيزيائياً على سطح أي مادة صلبة شرط أن تكون درجة الحرارة اقل من نقطة غليان المادة الممتزة.

وهناك سطوح أخرى تعد نشطة في عملية الأمتزاز وذلك لعدم تشبع ذراتها الكترونياً، وتبقى ذرات هذه السطوح غير مشبعة الكترونياً رغم الأواصر التي تكونها مع الذرات المجاورة إذ تميل هذه السطوح إلى تكوين أواصر كيميائية مع الذرات أو الجزيئات التي يتم امتزازها على السطح. و يدعى مثل هذا النوع من الأمتزاز بالأمتزاز الكيميائي

(Chemical Adsorption) ويحدث هذا النوع من الأمتزاز على سطوح معينة في ظروف معينة وقد لا يحدث على سطوح أخرى عند توفير الظروف نفسها أو على السطوح نفسها عند تغير الظروف المناسبة (٥٩).

يمكن إجمال الفروق بين الأمتزاز الكيميائي والفيزيائي بالاتي:-

١. تعد قيمة حرارة الأمتزاز الكيميائي عالية مقارنة مع الأمتزاز الفيزيائي فالأواصر الكيميائية التي تتكون في الأمتزاز الكيميائي تكون عادة أقوى من قوى التجاذب الطبيعي.
٢. يعد الأمتزاز الكيميائي الخطوة الأولى في التفاعل الكيميائي لذا فإنه يحتاج إلى طاقة تنشيط، أما الأمتزاز الفيزيائي فإنه لا يحتاج إلى طاقة تنشيط (٦٠).
٣. الأمتزاز الكيميائي يتميز بالخصوصية (Specificity) إذ يحدث عند ظروف معينة وقد لا يحدث عند تغير الظروف، أما الأمتزاز الفيزيائي فلا يمتلك مثل هذه الخصوصية (٦١).
٤. تتكون في الأمتزاز الكيميائي طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح الماز وذلك كحد أقصى لعملية الأمتزاز ، أما الأمتزاز الفيزيائي فقد يتعدى الطبقة الواحدة (٦٠).

٥,٢ أنواع المواد المازة :

The Clays الأتبان ١,٥,٢

الأتبان هي من المواد والمعادن واسعة الانتشار والتي استعملت من قبل الإنسان منذ القدم حيث تم تصنيف الأتبان إلى ثلاث أصناف هي :-

- الأتبان المتبقية Residual Clays
- الأتبان المتغيرة Alteration Clays
- الأتبان المنتقلة Transported Clays

وقد توصل العالم (٦٢) (lowenstein) في بداية القرن العشرين إلى فرضية تنص على أن " المادة الطينية تتكون من حبيبات صغيرة جداً تعود إلى عدد محدد من المعادن المتبلورة " تعد

المعادن الطينية من أكثر المعادن شيوعاً وقد تتكون المادة الطينية من معدن واحد أو قد تحتوي على كميات متفاوتة من المعادن غير الطينية مثل الكوارتز وغيرها من المعادن (٦٣).

كما إن الكثير من الأطيان تحتوي على مواد عضوية وأملاح قابلة للذوبان في الماء وبهذا فإن المعادن الطينية المتبلورة تعد المكونات الأساسية للمواد الطينية ، أي إن مكوناتها هي التي تحدد بشكل كبير خواص المواد الطينية، كما إن الكثير من المواد الطينية تمتلك تراكيب كيميائية متشابهة لكنها تختلف في التركيب البلوري ويكشف عنها من خلال حيود الأشعة السينية كأفضل طريقة تشخيصية(٦٤).

Zeolite

٢,٥,٢ الزيوليت

نوع من أحجار سيليكات الألومنيوم، وهي مجموعة من المركبات المتكونة أساساً من السيليكات والألومينات المميهة.

المعادن القلوية والمعادن الأرض القلوية، وهي اجسام صلبة تتواجد على شكل مسحوق أبيض ويمكن أن يتغير اللون إذا استبدل الايون الموجب باحد العناصر الانتقالية.

عالية المسامية، وتستخدم كثيراً في عمليات الادمصاص الكيميائية ، ويرجع تلك التسمية إلى العالم الجيولوجي السويدي أكسل فريدريك كرونستيد عام ١٧٥٦ عند ملاحظته عند إعادة تسخين مادة ستلبت المعدنية انبعث كمية كبيرة من بخار الماء كانت مدمصة به.

قام العلماء حتى عام ٢٠٠٨ بدراسة ١٧٥ نوع من أنواع الزيوليت، منها نحو ٤٠ توجد طبيعياً. والزيوليت عالي المسامية قادر على الاحتفاظ بالأيونات الموجبة مثل $+Na$ و $+K$ و $+Ca_2$ و $+Mg_2$ وغيرها. وتدمص (تعلق) الأيونات الموجبة الشحنة في مسام هيكل الزيوليت وعلى سبيل المثال فالناتروليت وهو أحد مركبات الزيوليت له التركيب الكيميائي.



وينشأ الزيوليت الطبيعي عندما يتفاعل الرماد البركاني مع مياه قلوية. كما يتبلور الزيوليت عبر عزم قد يبلغ عدة آلاف من السنين.

و الزيوليت هو مجموعة من العناصر الكيميائية متكونة أساسا من السيليكات والاليمينات المميهة. للمعادن القلوية والمعادن الأرض القلوية، وهي اجسام صلبة تتواجد على شكل مسحوق أبيض ويمكن أن يتغير اللون إذا استبدل الايون الموجب باحد العناصر الانتقالية(٣٣).

١,٢,٥,٢ انواع الزيوليت:

• الزيوليت الطبيعي:

تتواجد الزيوليتات في الحالة الطبيعية في الحجارة البازلتية وفي الرواسب ،فقد تكونت عبر العصور الغابرة تحت تاثير المياه المعدنية الساخنة ،أغلبيتها سميت على حسب اسم مكتشفها. ان إنتاج العالم السنوي للزيوليت الطبيعي هو ٤ مليون طن.٣ مليون طن منها تشحن إلى الأسواق الصينية، والدول الرائدة في إنتاج الزيوليتات الطبيعية في أوروبا الشرقية، أوروبا الغربية ،آسيا، أستراليا. هناك ٤٥ نوع من الزيوليتات الطبيعية قد تم اكتشافها.

• الزيوليت الاصطناعي

نظرا لندرة الزيوليتات الطبيعية لجا العلماء إلى محاولة إلى صنع زيوليت له نفس خواص الزيوليت الطبيعي. يوجد ١٥٠ نوع من الزيوليتات الاصطناعية، وهي الأكثر استعمالا في الصناعة، منها ما له نظير في الزيوليتات الطبيعية، وهناك بعض منها بدون بنية هيكلية كاملة.

٢,٢,٥,٢ تصنيف الزيوليت:

للزيوليتات بنية منظمة ذات أسطح متناسقة مشكلة بذلك أجسام رباعية الأوجه متصلة ببعضها البعض بذرات اوكسجين موجودة على الزوايا ،تشكل هذه الأخيرة باشتراكها ببعضها البعض وحدات تركيبية متماثلة "وحدة بنيوية ثانوية".

ان نوعية الرابطة الموجودة بين المجسمات الرباعية الأوجه تختلف من زيوليت لآخر، هذا ما جعل العالم"ماير" يقترح تصنيفا للزيوليت على أساس البنية الهيكلية له ،ينكون هذا التصنيف من ٨ مجموعات.

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

- رباعيات الاوجة المشكلة من الاكسيجين ،الألمنيوم والسيليسيوم.
- الأقفاص الأولية:

١. الموشور المكعب : يحتوي على أربعة مجسمات رباعية الاوجة.

٢. الموشور السداسي : يحتوي على ستة مجسمات رباعية الاوجة.

- الاقفاص الثانوية والقنوات: هناك ما يسمى بالقفص "الفا" والقفص "اقراق" تشكل هذه

الاقفاص نتيجة ضم الاقفاص الأولية اما القنوات فلها فتحات تتراوح ما بين (٠,٨-٣,٠)

نانومتر.

٣,٢,٥,٢ طريقة تحضير الزيوليت:

يحضر الزيوليت تحت شروط معينة وهي درجة الحرارة، التركيز، PH، طبيعة الشوارد،

المكونات، الخلط التفاعلي ومصادر السيلييس والالمن. عادة يتم تحضير الزيوليت في وسط

ذو $PH > 11$ أي وسط قاعدي.

ان ارتفاع PH يؤثر على ارتفاع سرعة التبلور وانخفاض نسب ALO_3 و SiO_2 في البلورة.

تقام عملية التبلور تحت درجة حرارة ما بين ٦٠ درجة مئوية إلى ٣٠٠ درجة مئوية. -هناك

ثلاث طرق لتحضير الزيوليتات :

١. طريقة التبلور المباشر:

هذه الطريقة تعتمد على تحضير هلام تفاعلي ،يحتوي هذا الهلام على سيلسكات الألمنيوم

الصلبة غير المبلورة والالومين النقي (الوميئات الصوديوم) ،يتعرض الهلام إلى عملية تسخين

وهذا راجع لدرجة تبلور تتراوح ما بين (c60-c200)، تحت ضغط معين ومدة زمنية تقدر ببضعة أشهر.

٢. طريقة الزرع:

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

٣. طريقة التنويه:

تنقسم هذه الطريقة إلى ثلاث خطوات:

• الخطوة الاولى:

يحضر الهلام " أ " يحتوي عادة على السيليس ومصدر الألمنيوم أو على سيليكات الألمنيوم الطبيعية مثل الطين NaOH أو قاعدة امين رباعي والماء غير المشرد كمذيب، مع إضافة عامل بنيوي.

• الخطوة الثانية:

بنفس مفاعلات الهلام " أ " نقوم بتحضير هلام " ب "، دون إضافة العامل البنيوي.

• الخطوة الثالثة:

نضيف ٢٥ بالمئة من الهلام "أ" إلى الهلام " ب "، الخليط الناتج بعد عملية التجنيس عند درجة حرارة عادية، نقوم بوضعه عند درجة حرارة تبلوره، وتحت ضغط عادي، ونتركه لمدة بضعة ساعات إلى أيام. هذه الطريقة لها الايجابيات التالية :

- نسبة النقاوة كبيرة للمواد الناتجة.

- نسبة كبيرة للتبلور.

٢, ٥, ٢, ٤ استعمالات الزيوليت:

الخصائص المتنوعة للزيوليتات جعلتها تملك أهمية كبيرة وقد تم تصنيفها بجدارة صديقة البيئة واستعمالاتها الكبيرة في مجال الصناعة اكدت قيمتها في السوق العالمية. ومن بين استعمالاتها :

١. الزراعة

يعمل الزيوليت على تثبيت الامونيا الناتجة في التربة ويغنيها بالازوت ويرجع ذلك لقدرته على التبادل الشاردي، فهو يستعمل كاسمدة. إضافة إلى هذا خاصية الزيوليت المتمثلة في امتصاص وفقد الماء التي تجعله يمتص الماء الزائد من التربة ليعطيه للنبات عند احتياجه له. فهذا يساعد النبات على التكيف مع البيئة الجافة أو الرطبة إذ يحافظ على مستوى ثابت للرطوبة.

٢. الصناعة

يستعمل الزيوليت في صناعة المنضفات حيث يدخل كمحفز لانه يملك الخواص المهمة، مقارنة بالمحفزات الكلاسيكية غير المبلورة ونلخصها فيما يلي:

- مواضع تحفيز كبيرة.
- بما أن الزيوليتات مبلورة، فيمكن استعماله عدة مرات.
- مساحة داخلية كبيرة، حيث يمكن للفجوات ان تستقبل عددا من الجزيئات يفوق ١٠٠ مرة.
- لا تتغير نسبة المحفز الزيوليتي كثيرا بعد استعماله في تفاعلات تحفيزية.
- ما استقبلنا نفس الكمية من المحفز غير المبلور.

٣. تربية الحيوانات

ان خاصية التبادل الشاردي في الزيوليت تطبق في بيوت الحيوانات وزرائب الأبقار والغنم والدواجن والخيول، فهو يسيطر على غاز النشادر والرطوبة إذ يمتص النشادر أربع مرات أكثر من المواد الغضارية.

٤. معالجة المياه

إن كل من الزيولينات الطبيعية والاصطناعية قادرة على ترشيح الماء ونزع المواد والشوائب العالقة كتنظيف مياه المسابح. كما يستعمل لنزع الامونيак والمواد الملوثة تحت ايطار معالجة المياه المستعملة.

إن خاصية التبادل الشاردي في الزيوليت تعطيه أهمية كبيرة في عملية تحلية المياه. إن العديد من التفاعلات الكيميائية، مثل عمليات الترسيب، تعتمد في الأساس على التفاعل بين الأيونات المختلفة في المحاليل. و عند تمرير المياه على بعض المواد الصلبة تتبادل الأخيرة أيوناتها مع أيونات المواد الصلبة الذائبة في المياه. و قد تم رصد ظاهرة التبادل الأيوني أولاً في بعض المعادن (الزيوليت zeolites) و خاصة سليكات صوديوم الألومنيوم (sodium (aluminum silicates . وعند تخلل المياه الخام لطبقة متدرجة من الزيولينات يتم إحلال أيونات الصوديوم محل أيونات الكالسيوم و المغنسيوم و بالتالي تنخفض درجة عسر المياه. و بمرور الوقت تستنفذ أيونات الصوديوم في الزيوليت و تتحول الطبقة إلى زيوليت الكالسيوم و المغنسيوم. و من الممكن استعادة طبقة زيوليت الصوديوم عن طريق المعالجة بمحلول قوي من كلوريد الصوديوم (brine) .

٣,٥,٢ الألومينا :

أكسيد الألومنيوم هو أكسيد أمفوتيري للألومنيوم، صيغته الكيميائية Al_2O_3 . ويشيع الإشارة إليه بأسماء الألومينا أو الزفير أو ألوكسيت [aloxite5] في أوساط التعدين والسيراميك و علم المواد. ويتم إنتاجها عبر عملية باير من البوكسيت. أهم استخداماتها هو إنتاج فلز الألومنيوم، إلا أنها تستخدم أيضاً ككاشط لصلادتها وكمادة حرارية لارتفاع نقطة انصهارها.

٢, ٥, ٣, ١ التواجد الطبيعي:

الكورندم هو أكثر الصيغ البلورية شيوعاً لأكسيد الألومنيوم، الياقوت والزفير هما صيغ أقل شيوعاً بكثير للكورندم ويأخذوا ألوانهم المميزة من الشوائب. وتوجد أيضاً مع مواد أخرى، في خام البوكسيت الذي يعد مصدراً رئيسياً للألومينا التي يصنع منها المنتجون الألومنيوم (٦٥).

٢, ٣, ٥, ٢ الخصائص:

الألومينا عالية النقاوة المنتجة بعملية "باير" متاحة في صورة متفاعلة أو متكلسة، وتباع الأخيرة تحت الاسم التجاري "ألومينا صفيحية". والألومينا المصهورة متاحة أيضاً كمنتج مصنع من البوكسيت، الذي رُكِّز أثناء الصهر بإزالة الحديد والسليكا في صورة حديد سليكوني (فروسليكون). وقد تصنع رُتَب خاصة من الألومينا من منتجات عملية باير. يوضح شكل ١ رسم تخطيطي لعملية "باير"، ويوضح شكل ٢ منتجاتها واستخداماتها المختلفة. وفي العموم تستخدم الألومينات المتكلسة لتعزيز ترابط الحرايات أثناء التصنيع أو الاستخدام، بينما تشكل المنتجات الصفيحية والمصهورة ركامات شديدة الاستقرار. وتتكون الألومينا الصفيحية بالتكليس في ١٩٢٥ م، بينما تتكون الألومينا المصهورة الأكثر كثافة بالصهر الكلي ثم التجميد السريع. وبالإضافة إلى ذلك فحبيبات الموليت المصهورة عالية النقاوة المصنوعة من خلاط الألومينا عالية الجودة والسليكا متاحة أيضاً. يوضح جدول ٨ خصائص الألومينات المختلفة. [٦]

٢, ٥, ٣, ٣ البنية البلورية:

توجد الألومينا في أشكال بلورية متعددة. ولهذه الأشكال الصيغة الكيميائية نفسها، ولكنها تختلف في انتظام ذرات الألومنيوم والأكسجين. ويمكن تغيير هذه الأشكال المتنوعة من شكل إلى آخر عن طريق تسخينها لدرجة حرارة معينة. يوجد على شكل نمطين يختلفان عن بعضهما في البنية البلورية، وبالتالي يختلفان أيضاً في الخصائص الفيزيائية والكيميائية بالإضافة إلى التطبيقات، وهما النمط ألفا α والنمط غاما γ .

• α -أكسيد الألمنيوم

الخواص:

يكون α -أكسيد الألمنيوم على شكل بلورات بيضاء قاسية، لا تتحلل لا في الأحماض ولا الألس، ولا تظهر أي شغف للرطوبة (استرطاب).

التحضير:

يتم الحصول على α -أكسيد الألمنيوم من تسخين هيدروكسيد الألمنيوم فوق 1100°C



الاستخدامات:

تستخدم الألومينا المنقاة استخدامًا واسعًا كمادة كاشطة، تستخدم للطحن أو التلميع. وتقاوم الألومينا درجات الحرارة العالية. وهي موصل رديء للكهرباء، ولهذا فهي تستخدم في تبطين الأفران وفي العوازل الكهربائية. يستخدم المنتجون صلصاً أبيض يسمى الكاولين، وهو يتركب من الألومينا والسليكا والماء، في صناعة أواني الخزف الصيني. ويستخدم الكاولين أيضاً في إنتاج الدهان والورق ومنتجات أخرى.

نظراً لصلابة مركب α -أكسيد الألمنيوم (قساوة 9 على مقياس موس) فإنه يستخدم في معدات صقل وتلميع المعادن. كما يستخدم المركب في صنع الأجهزة المخبرية المعدة لتحمل درجات حرارة عالية مثل البواتق.

• γ -أكسيد الألمنيوم

يتشكل γ -أكسيد الألمنيوم من تسخين هيدروكسيد الألمنيوم إلى حوالي 400°C ، فنحصل على مسحوق أبيض ناعم شغوف للرطوبة، ينحل في كل من الحموض والألس. بالتسخين فوق 950°C يتحول γ -أكسيد الألمنيوم إلى النمط ألفا. يتميز γ -أكسيد الألمنيوم بأن لديه قابلية

كبيرة لامتصاص، لذلك يستخدم في الكروماتوغرافيا، في عمليات التجفيف، وفي إزالة ألوان المحاليل.

٢,٥,٤ التيتانيا : TiO₂

ثاني أكسيد التيتانيوم (Titanium dioxide) أو أكسيد التيتانيوم الرباعي أو تيتانيا هو أكسيد يتكون طبيعياً للتيتانيوم، وله الصيغة الكيميائية TiO₂. عندما يستخدم كخضاب، فإنه يسمى التيتانيوم الأبيض، الأبيض الصابغ رقم ٦ (Pigment White 6) CI 77891. وثاني أكسيد التيتانيوم مشهور بسبب استخداماته الكثيرة بدءاً من الدهان وواق من الشمس إلى استخدامه في تلوين الطعام. وعند استخدامه كملون في الطعام يكون له رقم (E171) (٣٣).

٢,٥,٥ زركونيا : ZrO₂

أكسيد الزركونيوم الرباعي (أو ثنائي أكسيد الزركونيوم) والذي يعرف أيضاً باسم زركونيا عبارة عن مركب كيميائي له الصيغة ZrO₂، ويكون على شكل مسحوق بلوري أبيض. تكون حالة أكسدة الزركونيوم في هذا المركب +٤. إن الشكل البلوري المكعب من المركب يعرف باسم الزركون ويستخدم في مجال الأحجار الكريمة كبديل رخيص الثمن للألماس (٦٥).

٢,٥,٥,١ خواص الزركونيا :

يعد أكسيد الزركونيوم من أحد أكثر المواد السيراميكية التي جرت الأبحاث عليها. يكون لأكسيد الزركونيوم النقي بنية بلورية أحادية الميل عند درجة حرارة الغرفة. يحدث تحول في البنية إلى النظام البلوري الرباعي وإلى النظام المكعب عند رفع درجة الحرارة. بالمقابل فإن توسع الحجم الناتج عن التحول من النظام المكعب إلى النظام الرباعي ثم إلى النظام أحادي الميل عند التبريد يؤدي إلى حدوث إجهاد كبير على البلورة مما يسبب التشقق. أضيفت عدة أكاسيد أخرى إلى الزركونيا من أجل تثبيت الأطوار الرباعية والمكعبة، مثل أكسيد المغنسيوم (MgO) وأكسيد الإتريوم الثلاثي (Y₂O₃) وأكسيد الكالسيوم (CaO) وأكسيد السيريوم الثلاثي (Ce₂O₃) بالإضافة إلى أكاسيد أخرى.

يملك أكسيد الزركونيوم المكعب (الزركون) ناقلية حرارية ضعيفة جداً، مما مكن من استخدامه على شكل طلاء الحاجز الحراري Thermal barrier coating في المحركات النفاثة ومحركات الديزل وذلك كي تعمل عند درجات حرارة مرتفعة.

إن فجوة النطاق لأكسيد الزركونيوم معتمدة على الطور (أحادي الميل أو رباعي أو مكعب) وعلى طريقة التحضير، وإن كانت قيمتها تتراوح بين ٥ إلى ٧ إلكترون فولت.

يوجد أكسيد الزركونيوم في الطبيعة على شكل معدن باديليت Baddeleyite.

٢,٥,٥,٢ تحضير الزركونيا:

يحضر صناعياً من سيليكات الزركونيوم والتي تؤلف معدن الزركون، وذلك بإجراء عمليات غسل للمعدن وتنظيفه من الشوائب ثم بإجراء عملية تكليس. نحصل من العملية على أكسيد الزركونيوم بنقاوة ٩٩%.

٣,٥,٥,٢ استخدامات الزركونيا:

- يستخدم أكسيد الزركونيوم كمادة حاجبة للحرارة وفي مجال العزل الحراري وفي صناعة مواد السحج.
- يستخدم الزركونيا في صناعة سكاكين السيراميك لما يعرف عنه من صلابة.
- تستخدم الزركونيا المثبتة في حساسات الأكسجين وفي تركيب أغشية خلايا الوقود وذلك لقدرتها على السماح أيونات الأكسجين أن تتحرك بحرية عبر الشبكة البلورية عند درجات حرارة مرتفعة. إن هذه الناقلية الأيونية العالية تجعل المادة من أحد المواد السيراميكية الإلكترونية Electroceramics أهمية.
- يستخدم أكسيد الزركونيوم في مجال التعويضات السنية من أجل بناء هياكل التيجان والجسور، والتي تغطي فيما بعد بالخزف.
- من الاستخدامات الحديثة لأكسيد الزركونيوم ما قامت شركة أبل بوضع براءة اختراع له عام ٢٠٠٦ وذلك في مجال تغليف أجهزة الهاتف المحمول بمادة الزركونيا. حيث أن استعمال السيراميك المصنوع من الزركونيا بدلا من أغلفة الألومنيوم يحسن من انتقال أمواج الراديو دون الحاجة لاستخدام هوائي خارجي، بل يكون داخل الجهاز.

٢,٥,٦ السليكا جل :

هلام السليكا هي مادة حبيبية، لها بريق زجاجي، مسامية وهي شكل من أشكال ثاني أكسيد السيليكون تخلق اصطناعيا من سيليكات الصوديوم. هلام السليكا صعب وقاسي. وهو أكثر صلابة من هلام السليكا المنزلية الشائعة ومن صورها الجيلاتين أو الأجار. وهو معدن طبيعي حيث يتم تنقيته ومعالجته وتحويله إلى أي شكل سوى كان حبيبات أو خرز. ونتيجة لجفافه، فإنه لديه متوسط حجم المسام من ٢,٤ نانومتر، ولها صلة قوية بجزيئات الماء. و هلام السليكا أكثر شيوعا في الحياة اليومية نحو الخرز الصغير ،

السليكا جل يتكون من مادة السليكا و هي مادة شديدة الإمتصاص للرطوبة ، و ذات درجة حموضة عالية ، الأمر الذي يبين لنا الغرض من وضعها في الأحذية ،حقائب اليد، و كذا داخل علب الأجهزة الإلكترونية و ذلك للحفاظ على هذا النوع من السلع لمدة أطول لكونها معرضة للتلف من الرطوبة خاصة السلع الجلدية الإلكترونية و الغذائية ايضا، إذ يتم اضافته بنسب مدروسة الى بعض المواد الغذائية بحيث لا يسبب اي أمراض أو تسمم ،كما ان بعض حبوب الأدوية تحوي على كمية من جل السليكا ليحميها من الرطوبة التي تؤثر عليها بشكل ضار، إلا أن هذه المادة تبقى سامة نوعا ما لذا يجب إبعادها عن متناول الأطفال. (٦٦)

٢,٥,٦,١ تاريخ السليكا جل :

ظهر هلام السليكا الى حيز الوجود في وقت مبكر من عام ١٦٤٠م بواسطة الفضول العلمي. تم استخدامها في الحرب العالمية الأولى من أجل امتزاز الأبخرة والغازات في اقنعة الغازات و للدموع. كان ذلك بعد براءة اختراع التوجيه الاصطناعي لإنتاج هلام السليكا التي كتبها أستاذ الكيمياء والتر A. باتريك (Walter A. Patrick) في جامعة جونز هوبكنز في عام ١٩١٨. في الحرب العالمية الثانية، كان هلام السليكا لا غنى عنه في المجهود الحربي للحفاظ على البنسلين والمعدات العسكرية الجافة حماية من التلف بالرطوبة. في الحرب العالمية الثانية، كان هلام السليكا لا غنى عنه في المجهود الحربي للحفاظ على البنسلين والمعدات العسكرية الجافة حماية من التلف بالرطوبة ، كسائل تكسير كيميائي حفاز لإنتاج اوكتان عالي الجازولين،

وكدعم حافظا لتصنيع بوتادين من الايثانول، في البرامج المغذية المستخدمة في إنتاج المطاط الصناعي .

٢,٥,٦,٢ انواع السليكا جل :

النوع A - فيه الكريات واضحة، قطر المسام التقريبي: ٢,٥ على & nbsp؛ نانومتر، وخصائص يستخدم في التجفيف وواقى من الرطوبة ، ويمكن أن تستخدم كناقلات للمواد الحافزة، وماصة، وفواصل مكثف الضغط المتغير .

النوع B - فيه الكريات بيضاء شفافة، قطر المسام: ٤,٥ - ٧,٠ & nbsp؛ نانومتر، وهي ممتازات سائلة وحاملات العطور الأكثر جفافا و، ويمكن أيضا أن تستخدم كناقلات محفزة، وفي حاويات القمامة.

النوع C - شفافة، بنية مسامية دقيقة، المواد الخام اللازمة لإعداد هلام سيليكات حاويات القمامة. بالإضافة إلى ذلك تجفف، وتفحص، وأنها تشكل هلام السيليكات المسامي الصغير الذي يستخدم كمجفف، ممتز وناقل للمواد الحافزة.

٣,٦,٥,٢ تحضير السليكا جل :

تحضر عن طريق تحمض محلول مائي من سيليكات الصوديوم لإنتاج راسب هلامي ثم يتم غسله، ثم تجفيفه لإنتاج السيليكات جل عديمة اللون. عندما باتباع الدلالة الواضحة لمحتوى الرطوبة من هلام السيليكات، رباعي كلورو كوبالت الأمونيوم $(NH_4)_2CoCl_4$

٤,٦,٥,٢ تطبيقات السليكا جل :

• المجففات

توجد هلام السليكا في المنتجات الآتية :

المنتجات الجلدية وكذلك بعض الأطعمة وذلك لأنها تقلل من الرطوبة وبالتالي تقلل من مستوى النمو للفطريات وتقلل أيضاً من التلف والتعفن

بعض الأدوات الإلكترونية ذلك لأنها تمنع عملية التكثف . والذي من الممكن أن يتلف هذه الأدوات .

قوارير الادوية والفيتامينات وسبب وجودها . نعلم بأن قوارير الادوية وخاصة الفيتامينات يتطلب عادةً حفظها في مكان بارد . فلو كان هناك نسبة معينة من الرطوبة ومن ثم وضعت هذه القوارير في مكان بارد فقد يتكثف بخار الماء . وبالتالي تُتلف الحبوب لذلك دائماً ما نجد السيلكا جل موجودة في أي مُنتج يتأثر بالرطوبة أو التكثف. وتعتبر السيلكا جل غير ضارة . فنحن نجدها أحياناً في الأطعمة. وهي عبارة عن ثاني أكسيد السيلكون الموجود في الكوارتز .وتحتوي السيلكا جل على العديد من الحبيبات المسامية التي تمتص الرطوبة . ويمكن أن تمتص ٤٠ % من وزنها من الرطوبة . ولكن ماذا يحدث لو تشبعت السيلكا جل بالرطوبة .

• الكيمياء

كروماتوغرافيا الفصل بالطبقة الرقيقة (TLC) هي تقنية تستخدم ل فصل مخاليط من المكونات. تستخدم في الطور الثابت: ويكون ذلك على لوح مغلف بطبقة رقيقة من المواد الممتزة على لوح من البلاستيك ، اوالزجاج ، أو رقائق الألومنيوم، وهي وعادة السيلكا جل وهي نفسها المادة المدمصة في كروماتوغرافيا الاعمدة.

Adsorption in Solution

٦,٢ الأمتزاز في المحلول

إن حالات المادة التي تمتلك سطوح محددة في الفضاء هي الحالة الصلبة و حاله السائلة لذلك فان مجالات التماس السطحي التي تؤدي إلى حصول الأمتزاز هي أنظمة

(صلب- سائل، صلب- غاز، سائل- سائل، سائل- غاز واخيراً صلب- صلب)(٦٧).

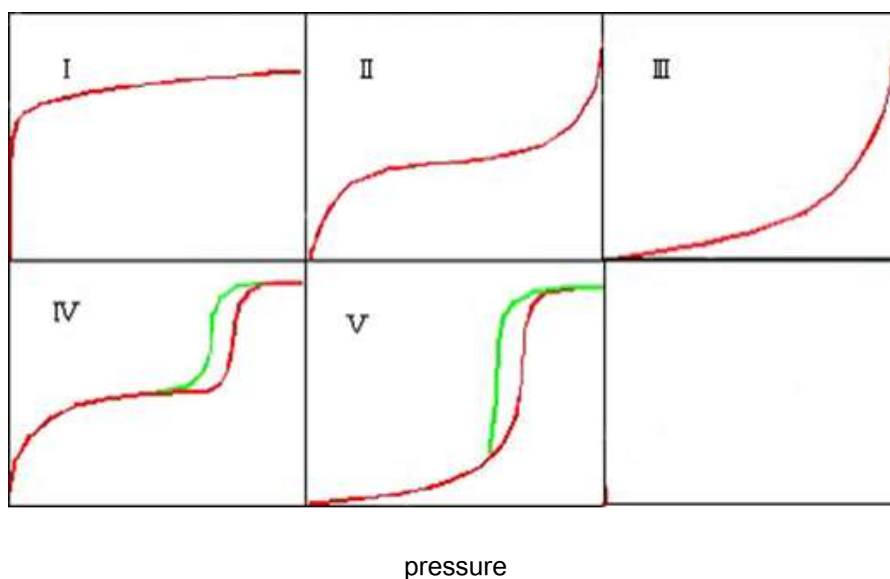
إن عملية الأمتزاز في نظام (صلب- سائل) تتضمن تماس سطحي الطورين الصلب والسائل مع بعضها إذ إن الطور السائل أما أن يكون نقياً أو أن يحوي مادة أو أكثر مذابة فيه. إن العملية المعاكسة لعملية الأمتزاز هي الانتزاز وتسمى في بعض الأحيان المجر (Desorption) وهي عملية انفصال الدقيقة الملتصقة بالسطح الماز وعودتها إلى الطور المنتشر فيه، ويحدث الانتزاز عادةً عند ارتفاع درجات الحرارة لحد يكفي لكسر قوى الترابط بين الماز والممتز(٦٨). إما عملية

تغلغل الدقيقة الممتزة داخل السطح الماز وانتشارها فيه تسمى الامتصاص (Absorption), وفي بعض الأحيان يحدث الأمتزاز والامتصاص مع بعضهما وفي هذه الحالة يطلق عليه (Sorption) .

٧,٢ ايزوثيرمات الأمتزاز Adsorption Isotherm

أن رسم العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح ما مقابل تركيز أو ضغط هذه المادة عند الاتزان مع ثبات درجة الحرارة يعطي منحنياً هو منحنى الأمتزاز، أو ما يطلق عليه ايزوثيرم الأمتزاز (61). صنفت ايزوثيرمات الأمتزاز إلى تصنيفين رئيسيين هما :-

تصنيف Brunauer وجماعته (69) إذ صنف ايزوثيرمات الأمتزاز تبعاً إلى خمسة أصناف كما مبين في الشكل (١-٢).



الشكل (١-٢) تصنيف Brunauer لايزوثيرمات الامتزاز (٧٠)

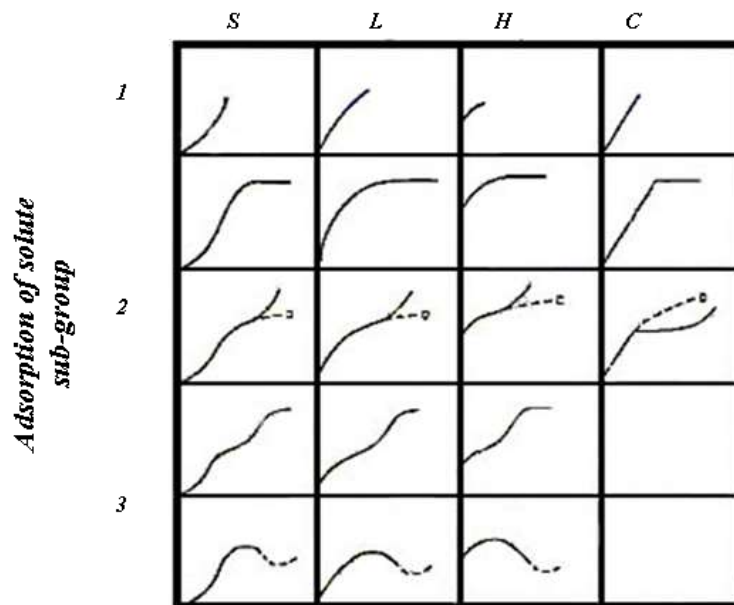
يبين الصنف (I) إن كمية المادة الممتزة من قبل كمية محددة من المادة المازة تزداد بشكل كبير جداً بازدياد التركيز وتتوقف هذه الزيادة عندما يغطي السطح الماز بجزيئات المادة الممتزة ، إما الصنف (II) فيكون الأمتزاز عنده متعدد الطبقات وغالباً ما يحدث عند امتزاز الغازات إذ يشير إلى إن الأمتزاز يزداد زيادة كبيرة جداً عندما يبدأ تكاثف الغاز.

الصنف (III) يكون التداخل فيه بين الطبقة الأولى وبين المادة الممتزة أضعف بكثير من تداخل مع الطبقة الثانية، أما الصنف (IV) فهو يحتوي على حدين لكمية المادة الممتزة بدل الحد الواحد الموجود في الصنف (I). الصنف (V) فهو اقتراح مشترك للصنفين (I) و (II) وعلى العموم يكون الأمتزاز الكيميائي من النوع (I) بينما الأمتزاز الفيزيائي محتمل أن يمثل الأنواع الخمسة.

أما العالم [Giles12] فلقد صنف ايزوثيرمات الأمتزاز إلى أربعة أصناف رئيسة هي

(S, L, H, C) وتوجد ضمن هذه الأصناف الرئيسية مجاميع ثانوية هي (1, 2, 3, 4, max)

كما موضح في الشكل (٢-٢).



Equilibrium Concentration of Solution

الشكل (٢-٢) أنواع مختلفة من ايزوثيرمات الامتزاز وفق تصنيف (Giles)

يشير الصنف (S) إلى أن المذيب قد يعاني امتزازاً شديداً على السطح الماز ويكون توجه الجزيئات الممتزة فيه بشكل عمودي أو مائل على السطح الماز، إما الصنف (L)

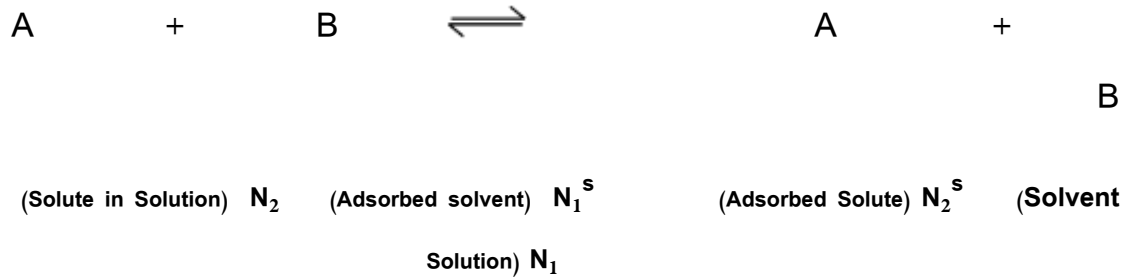
فيكون توجه الجزيئات الممتزة بصورة أفقية على السطح كما إن الأمتزاز يكون أحادي الطبقة. ويلحظ الصنف (H) في المحاليل المخففة جداً وكذلك عند امتزاز جزيئات كبيرة مثل البوليمرات، وأخيراً يشير الصنف (C) إلى حصول امتزاز كيميائي إذ يوجد في هذا الصنف حاجز ثابت

(Constant partition) بين المادة الممتزة من جهة وبين المحلول مع السطح الماز من جهة أخرى.

Langmuir Adsorption Equation : ١,٧,٢ معادلة لانكماير للامتزاز

وضع العالم Langmuir معادلة خاصة بالامتزاز اعتماداً على افتراضات نظرية ، إذ وضعت المعادلة أساساً لتفسير امتزاز الغازات على سطوح المواد الصلبة. افترض Langmuir أن الغازات الممتزة لا يمكن أن تكون أكثر من طبقة واحدة أحادية الجزيئية كما انه صور عملية امتزاز الغازات بأنها عمليتان متعاكستان وهي تكاثف الحالة الغازية على السطح وتبخر الجزيئات من السطح إلى الحالة الغازية(٦٢).

عندما يبدأ الأمتزاز فان أي جزيئة تصطدم بالسطح سوف تمتز عليه وباستمرار عملية الأمتزاز يصبح من غير الممكن أن تمتز كل جزيئة تصطدم بالسطح بل إن الجزيئية التي تمتز هي التي تصطدم بموقع فارغ فقط(٧١). كذلك يمكن تطبيق معادلة Langmuir لامتزاز المواد المذابة في الطور السائل على سطوح المواد الصلبة، إذ يمكن التوصل إلى معادلة لانكماير التي تعبر عن عملية الأمتزاز من المحاليل بالمعادلة الآتية(٧٢):



إذ إن كل من N_1 و N_2 يعبران عن الكسر المولي للمذيب والمذاب على التوالي ، إما N_2^s, N_1^s يعبران عن الكسر المولي للمذيب والمذاب الممتزة على سطح الطور الصلب عند الاتزان.

يمكن كتابة ثابت الاتزان (k) بالشكل الآتي:-

$$K = \frac{N_2^s \cdot N_1}{N_1^s \cdot N_2} \Rightarrow K = \frac{N_2^s \cdot a_1}{N_1^s \cdot a_2} \quad (3-2)$$

إذ إن a_1 و a_2 يعبران عن فعالية المذيب والمذاب على التوالي ، كما انه في المحاليل المخففة يمكن التعويض عن a_2 بالتركيز عند الاتزان (Ce) فتصبح معادلة (1-2) بالشكل الآتي:-

$$K = \frac{N_2^s \cdot a_1}{N_1^s \cdot C_e} \quad (4-2)$$

كما يمكن عد (a_1) مقداراً ثابتاً وذلك لان الأمتزاز في المحاليل المخففة ، وإذا اعتبر وان $N_1s + N_2s = 1$ فان تعويض هذه الكميات في معادلة (1-3) ينتج :-

$$N_2^s = \frac{b \cdot C_e}{1 + bC_e} \quad (5-2)$$

ولما كان

$$N_2^s = \frac{n_2^s}{n^s} = \theta \quad (6-2)$$

إذ إن n_s يمثل عدد مولات مواقع الأمتزاز للغرام الواحد وان θ هي جزء السطح المشغول بواسطة الجزيئات الممتزة وتعويض (1-5) في (1-4) نحصل على:

$$\theta = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (7-2)$$

وبما إن كمية المادة الممتزة (Qe) تتناسب مع جزء السطح المشغول ، فإنه يمكن كتابة المعادلة أعلاه بالشكل الآتي :-

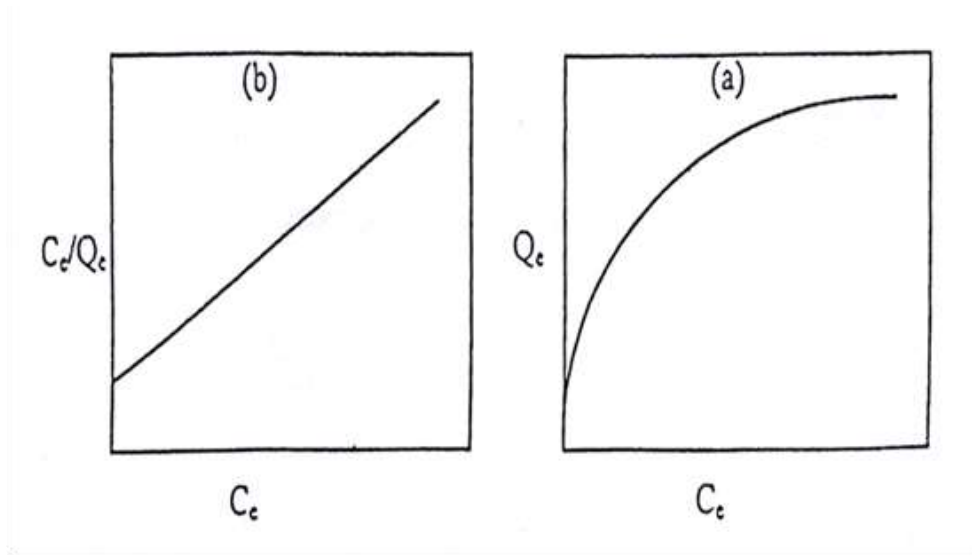
$$Q_e = \frac{abC_e}{1+bC_e} \quad (٨-٢)$$

تمثل معادلة (١-٧) معادلة لانكماير للامتزاز من المحاليل إذ إن (a) و (b) ثوابت لانكماير التجريبية و Qe كمية المادة الممتزة (mg/g) و Ce تركيز المادة الممتزة عند الاتزان (mg/L).

يمكن التعبير عن المعادلة الأخيرة بالصورة الخطية فتصبح بالشكل الآتي :-

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{a} \quad (٩-٢)$$

والشكل (٣-٢) يوضح رسم قيم $\frac{C_e}{Q_e}$ مقابل قيمة Ce إذ نحصل على خط مستقيم له ميل مقداره $(\frac{1}{a})$ وتقاطع مقداره $(\frac{1}{ab})$.



الشكل (٣-٢) (a) أيزوثيرم Langmuir (b) الصورة الخطية للأيزوثيرم

٢,٧,٢ معادلة فريندلش للامتزاز Freundlich Equation Adsorption

وضع العالم الألماني Freundlich معادلة وصفية مهمة في الامتزاز (61) تعالج الامتزاز على السطوح الصلبة غير المتجانسة وكذلك الامتزاز الذي لا يتحدد بطبقة جزيئية واحدة وإنما متعدد الطبقات (Multilayer) (٥٣). إن هذه المعادلة خاصة بالامتزاز من المحاليل على السطوح غير المتجانسة (Heterogeneous Surfaces) هي :-

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (١٠-٢)$$

حيث إن Q_e = كمية المادة الممتزة بوحدة (mg/g).

C_e = التركيز عند الاتزان بوحدة (mg/L).

K, n = ثوابت Freundlich العددية والتي تعتمد على طبيعة كل من الممتز والماز

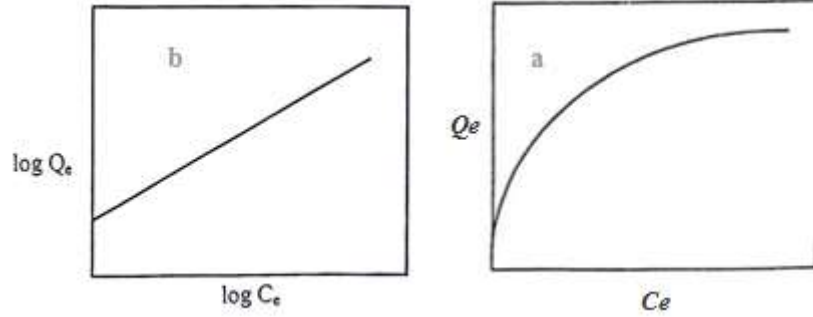
ودرجة الحرارة.

وبأخذ لوغاريتم الطرفين تصبح المعادلة (9-1) بشكلها الآتي :-

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (١١-٢)$$

وبرسم $\log(Q_e)$ مقابل $\log(C_e)$ نحصل على خط مستقيم ميله $(1/n)$ يمثل شدة الامتزاز

وتقاطع $(\log K_f)$ يمثل سعة الامتزاز كما موضح بالشكل (٤-١).



الشكل (٢-٤) (a) أيزوثيرم Freundlich (b) الصورة الخطية للأيزوثيرم

٨,٢ طبيعة الماز والممتز : Nature of Adsorbent and Adsorbate

• طبيعة المادة الممتزة : Nature of Adsorbate

أن عملية الأمتزاز تتأثر بطبيعة المادة الممتزة من حيث خصائصها الفيزيائية، فيزداد الأمتزاز بزيادة الوزن الجزيئي (٦٢)، وكذلك تتأثر بخصائصها الكيميائية من حيث وجود المجاميع الفعالة في تركيب المادة الممتزة ومن عدم وجودها، إذ إن السطح الماز يميل إلى امتزاز المكون الأكثر قطبية في المحلول (٧٣). كذلك تزداد سعة الأمتزاز بزيادة تركيز المادة الممتزة (٥٢) (٦١).

• طبيعة المادة المازة : Nature of Adsorbent

أن أهم ما يميز المادة المازة من حيث تأثيرها على عملية الأمتزاز هو قطبية السطح إذ إن السطوح التي تتضمن مجاميع قطبية تميل إلى المكونات الأكثر قطبية في المحلول كما أن وفرة المسامات على السطح يرفع من كمية وانتقائية العملية (٧٤) هذا من جهة ، ومن جهة أخرى فإن زيادة المساحة السطحية للماز تؤدي إلى زيادة سعة الأمتزاز.

تعرف سعة الامتزاز على إنها كمية المادة الممتزة لكل وحدة كتلة (أو حجم) من المادة المازة. وتعتمد سعة الامتزاز على تركيز المادة الممتزة في الطور السائل ودرجة الحرارة وظروف أخرى مثل الدالة الحامضية.

وتقدر سعة الامتزاز عادة عند درجة حرارة ثابتة وتراكيز مختلفة من المادة الممتزة، وترسم البيانات العملية للامتزاز على شكل ايزوثيرم (كمية المادة الممتزة مقابل التركيز عند درجة حرارة ثابتة). ويمكن التعبير عن سعة الامتزاز بوساطة وسائل اخرى كالايزوستير (Isostere) أو علاقة تماثل الضغط (٥٧) (Isobars) والتي يمكن الحصول عليها من رسم كمية المادة الممتزة كدالة لدرجة الحرارة مقابل تراكيز أو ضغوط جزئية معلومة أو بوساطة طرائق اخرى (٧٥) هي خارج نطاق دراستنا هذه. وبصورة عامة تزداد سعة امتزاز المادة المازة مع زيادة مساحتها السطحية (٧٦). إن المساحة السطحية هي مصطلح نسبي يعبر عن مقدار تغطية سطح المادة المازة بوساطة المادة الممتزة المعلومة الكثافة والابعاد الجزئية. والقيم المحصل عليها تعطي اشارة إلى سعة الامتزاز على الرغم من انها لا تمثل المقياس المثالي لاختيار المادة المازة (٧٧).

يعد الفحم المنشط من الانواع الخاصة من الكربون وينتج بكميات قليلة مقارنة بالفحم الحجري وفحم الكوك واسود الكربون ويختلف الفحم المنشط قليلاً عن غيره من انواع الفحم من ناحية التركيب والمساحة السطحية الهائلة والتي تقترب من (٣٠٠-٢٠٠٠) م^٢/غم (٧٨).

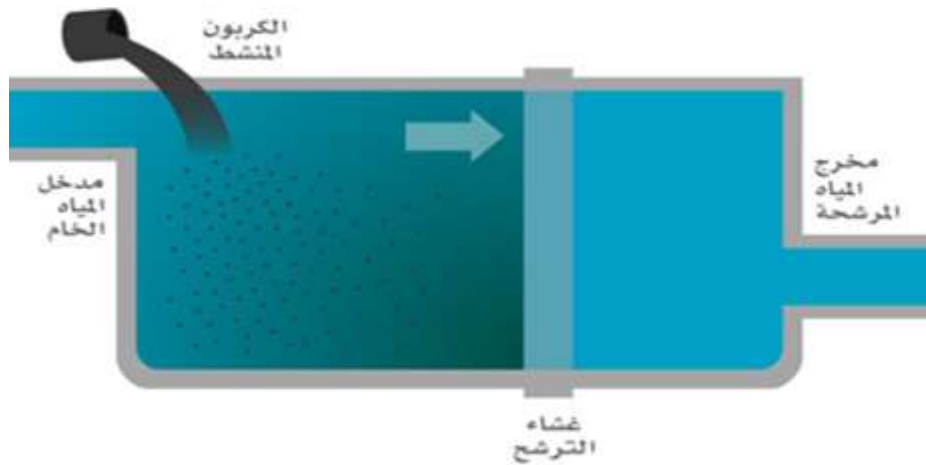
ويعرف الكربون المنشط بانه مائة مسامية على هيئة متبلمرة تعاني اثناء انتاجها خللاً في تركيبها البلوري ونقصاً في هيدروجينها ويؤدي هذا الخلل إلى ظهور مسامات غير مستقرة من ناحية

محتواها من الطاقة أو الفعالية وتوجد هذه المسامات في الغالب على السطوح الخارجية لحبيبات الكربون المنشط وفي بعض الاحيان تكون داخلية ويفوق حجم هذه المسامات حجم مسامات انواع عديدة من الفحم الاعتيادي ونتيجة لذلك تزداد قدرته على الامتزاز (٧٩،٨٠).

يختلف الكربون المنشط عن بقية المواد المسامية مثل السليكا جل والالومينا ببعض الصفات كاحتوائه على جميع انواع الثغور (Pores) من الكبيرة (Macro) التي يمكن ملاحظتها بسهولة عن طريق المجهر الالكتروني وحتى الدقيقة (Micro) والتي تشترك في الامتزاز فضلاً عن الطبيعة غير القطبية (Non-Polar) للكربون المنشط والتي تجعل الارتباط في عملية الامتزاز تعتمد إلى حد كبير على طبيعة التراكيب المسامية فيه (Porosity).

وعلى الرغم من الاختلافات الكبيرة بين الانواع المحضرة من الفحم المنشط من ناحية مساحته السطحية وفاعلية وقابلية امتزازه للمواد الملوثة من محاليلها المائية أو الهوائية أو الغازات الصناعية فانها تصنف بحسب المفهوم العام للكربون المنشط الى صنفين رئيسيين (٨١) هما: الكربون الحبيبي (Granular) ومسحوق الكربون (Powdered) ولكل من هذين النوعين مواصفاته واستخداماته الخاصة.

مسحوق كربون المنشط



الشكل (٢-٥) مسحوق الكربون المنشط

١١,٢ مسحوق الكربون المنشط: Activated carbon powder

ويستخدم في ازالة الالوان من المحاليل المائية للصبغ في الصناعات

النسيجية(٨٢،٨٣). ويعتمد اختيار نوع الكربون على الحالة التي يتطلب التعامل معها، اذ يفضل استخدام الكربون المنشط الحبيبي في الامتزاز في الطور الغازي في حين يتطلب الاختيار بين استخدام الكربون الحبيبي او المسحوق بعض التأني. ويكون استخدام الكربون المسحوق اكثر طوعية من الكربون الحبيبي اذ يمكن تغيير مواصفات المسحوق والتعامل معه بسهولة اكبر لغرض الحصول على بعض المواصفات المطلوبة.

١٢,٢ الكربون المنشط الحبيبي: Granular Activated Carbon

ويستخدم هذا النوع لامتزاز المواد الغازية والابخرة وينتج على شكل حبيبي ليسهل عملية مرور او نفاذ الغازات خلال طبقاته(٨١). وكذلك له القابلية على امتزاز الملوثات العضوية وغير العضوية الموجودة بتراكيز قليلة والذائبة في المحاليل المائية مثل النيتروجين والكبريت والمعادن الثقيلة المتخلفة في مياه الصرف الصحي ومياه الفضلات الصناعية(٨٤).

١٣,٢ مميزات الكربون المنشط:

يتميز بقدرته العالية لامتزاز (ادمصاص) الغازات والسموم الموجودة حولة ولذلك يستخدم كدواء معالج لأمراض التسمم والغازات والمغص وأي مرض تنتشر فيه غازات سامة في الجهاز الهضمي. كما يستخدم الفحم المنشط في صناعة الكمامات وغيره من أدوات السلامة التي يستخدمها رجال الإطفاء والعاملين في مناجم. كما يستخدم لتنقية المياه الملوثة ومياه الصرف الصحي للاستخدام للشرب وللزراعة وللصناعة. ويستخدم أيضا في قتل البكتيريا وإزالة الروائح الكريهة. والمعروف حاليا أن الفحم النشط هو أفضل المميزات وأكثرها استخداما في كافة المجالات.

١٤,٢ تصنيع الكاربون المنشط:

يتضمن التصنيع مرحلتين:

- الكربنة :تتضمن تجفيف وتسخين المواد الأولية للتخلص من المواد الأخرى الجانبية الاضافية كالفطران والمواد الهيدروكربونية الأخرى وأيضا للتخلص من أي غازات ناشئة وتحريرها، وتتم عملية التسخين عند درجة حرارة ٤٠٠-٦٠٠ C° في ظروف تكون فيها كمية الأكسجين قليلة جدا للحيلولة دون حدوث احتراق للفحم
- تنشيط الحبيبات المكارنة : بتعريضها لمادة مؤكسدة وعادة تكون بخار أو ثاني أكسيد الكربون عند درجات حرارة عالية. هذه العوامل المؤكسدة تحرق المواد التي تسد مسامات بنيته والتي نتجت أثناء عملية الكربنة بحيث تتكون مسامات داخل الشبكات البلورية للجرافيت ، وهذا ما يعمل على زيادة السطح الفعال فيه . ويعتمد حجم المسامات المتكونة أثناء عملية "التنشيط" على الوقت المستهلك لهذه العملية؛ فكلما كان زمن التنشيط طويلا كلما كان حجم المسامات كبيرا . أشهر أنواع الفحم المنتج لهذا الغرض هو النوع الذي ينتج من الفحم القاري من الأسفلت نظرا لصلابته ومقاومته للكشط والاحتكاك و توزيع المسامات البينية، ورخص تكلفته ، لكن تبقى كفاءته معلقة بنوع الاستخدام الذي صنع من أجله.

١٥,٢ استخدامات الكاربون المنشط:

ربما تكون اولى التطبيقات الصناعية لاستخدام الكاربون المنشط في عام (١٧٩٤) في بريطانيا عندما استخدم في قصر السكر وازالة الالوان منه ثم تلا ذلك استخدامه للوقاية من الغازات السامة التي استخدمها (٨٥،٨١) الالمان في الحرب العالمية الاولى. ثم دعت الحاجة الى توفر مواد ذات صفات امتزازية عالية دفعت الى استخدام الكاربون المنشط في تطبيقات واسعة ومتنوعة، فقد ادى دوراً كبيراً في الصناعة كما في السيطرة على التلوث وفي التحفيز. وقد اتسع مجال استخدام الكاربون المنشط بسبب مواصفات الامتزازية العالية فضلاً عن امكانية استعادة فعالية الكميات الكبيرة منه المتخلفة في العمليات الصناعية المتنوعة الامر الذي اعطى دعماً اقتصادياً لاستخدامه. وغالباً ما تعتمد طريقة الاستعادة على طبيعة المادة الممتزة على سطح الكاربون المنشط. وتكون عملية اعادة التنشيط اما باستخدام الحرارة او المحاليل القلوية او

الحامضية او باستخدام مذيبات مختلفة. ولا يقتصر استخدام الكربون المنشط على جانب محدود في الصناعة او في الحياة اليومية بل يتسع ليشمل مجالات عديدة، ومن هذه الاستخدامات هو استخدامه في:

• امتزاز الغازات والابخرة:

يستخدم الكربون المنشط في تنقية الهواء من الغازات وازالة الروائح من مياه الشرب(٨٦) وفي اعادة تنشيط مكونات الرائحة المرغوبة بصورة انتقائية في صناعة مسحوق القهوة(٨٧). وكذلك يستخدم في السيطرة على تلوث الهواء وذلك بامتزاز غازات اكاسيد الكبريت والنيتروجين والكربون(٨١) وفي ازالة غاز (NO₂) من غازات الاحتراق(٨٨). وغاز (H₂S) من الغازات الطبيعية(٨٩). ويستخدم ايضاً في ازالة الروائح غير المرغوبة في اجهزة التبريد وفي ازالة الكميات الصغيرة من الملوثات ذات النشاط الاشعاعي المستخدمة في المفاعلات النووية(٧٨) فضلاً عن تطبيقات اخرى كثيرة(٩٠).

• ازالة الالوان وتنقية السوائل:

ومن الامثلة على ذلك هو ازالة اللون من محاليل السكر(٨٦) وازالة ايونات الفلزات الثقيلة من مياه الصرف الصحية(٨٦،٩١). وكذلك امتزاز الاصباغ والملوثات العضوية الذائبة في مياه الصرف الصحي(٩٢) وازالة المبيدات السامة في عملية معالجة مياه الشرب(٨٦) فضلاً عن ازالة الكلورامين من المحاليل المائية(٩٣). وتطبيقات اخرى لا مجال لحصرها هنا(٩٤،٩٥).

• استخدامه كسائد للحفازات:

ان السبب الرئيسي في استخدام الكربون المنشط في هذا المجال ناتج عن الصفات الكيمياوية والميكانيكية الممتازة التي تتوفر فيه مثل الخمول تجاه الكيمياويات ومقاومته للتآكل والتلف وصلابته العالية بالاضافة الى قدرته على تحمل الضغط العالي ومساميته العالية التي تزيد من قابلية امتزازه للمواد(٨١). وتحوي الادبيات على تطبيقات كثيرة للكربون المنشط في هذا المجال(٩٦،٩٧).

• استخداماته الطبية:

ويستعمل الكربون المنشط للاغراض الطبية ايضاً اذ يستخدم في الطب الباطني لامتناز الغازات والسموم والاشياء الخطرة وفي امتزاز الروائح من الجروح والتقرحات(٩٨). ويستخدم كذلك لازالة المعادن الثقيلة الممتزة حيويأً بوساطة الكربون المنشط الحبيبي المعامل ببعض الاغشية البايولوجية عن طريق امتزاز ايزوثيرمي. ويعتمد هذا الامتناز على تركيز ايون الفلز(٩٩). ويستعمل ايضاً في معالجة سرطان المعدة وذلك بتحميله بمادة (Methortexate) وحقنه بالاستعانة بالناظور (Endoscopic) (١٠٠).

١٦,٢ علاقة الامتناز بالتركيب الكيميائي للكربون المنشط:

إن عملية الامتناز على الكربون المنشط لا تعتمد على المساحة السطحية للكربون فحسب بل تعتمد على تركيبه الكيميائي أيضاً الذي يتفاوت بالاعتماد على خلفيته (المادة الاولية المستخدمة في تحضيره) وظروف تحضيره وتنشيطه.

ولعملية الامتناز علاقة طردية مع زيادة نسبة التراكيب المسامية في المادة المازة بشكل عام والكربون المنشط بشكل خاص، فضلا عن ما يحتويه الكربون من املاح لاعضوية.

ويعتمد الامتناز بصورة اساسية على طبيعة المادة الممتزة والطور الماز الصلب فضلاً عن المساحة السطحية للاخير. وفي مثل هذه الحالة تصبح معرفة الطبيعة الكيميائية للمجاميع الفعالة على سطح المادة المازة امراً ضرورياً، إذ قد يقود عدم انتظام التركيب البلوري المجهري للكربون المنشط إلى تغيير نظم السحابات الالكترونية في هيكل الكربون وهذا يؤدي إلى ظهور الكترونات غير مزدوجة تؤثر بصورة كبيرة على خاصية الامتناز تجاه المواد القطبية وغير القطبية.

إن احتواء الكربون المنشط على بعض الذرات الهجينية مثل الاوكسجين أو النتروجين أو الكبريت يؤدي إلى تغيير خواص الامتناز للكربون المنشط بشكل كبير، إذ يمكن لهذه العناصر

أن تتداخل مع ذرات مواد أخرى أو تكون اواصر كيميائية معها مما يفسح المجال إلى امكانية امتزاز هذه المواد على سطح الكاربون المنشط.

ويؤدي وجود بعض الاملاح اللاعضوية في الكاربون المنشط إلى التأثير بشكل واضح على قابلية الكاربون المنشط وعلى امتزاز المواد الالكتروليتية، إذ تزداد قابلية امتزاز المواد القطبية بزيادة قطبية المادة المازة.

وقد لجأ عدد من الباحثين حديثاً إلى استغلال هذه الخاصية عن طريق تحميل الكاربون المنشط على سطح بعض املاح الفلزات الانتقالية بطرائق معينة واستغلالها في زيادة انتقائية امتزاز انواع معينة من المركبات العضوية.

ويرجع سبب كفاءة استعمال الكاربون المنشط في عملية الامتزاز بالاضافة إلى مساحته السطحية إلى خموله الكيميائي العالي في الظروف الطبيعية من درجة حرارة وضغط وباستقراره الحراري وعدم انصهاره تحت الضغط الجوي الاعتيادي مهما كانت درجة الحرارة المسلطة عليه فضلاً عن امكانية استخدامه في مدى واسع للدالة الحامضية (pH).

ويمتاز الكاربون أيضاً بصفات توصيل حراري وكهربائي تتفوق على كثير من العناصر الفلزية وبمعامل تمدد حراري صغير جداً مما يكسبه مقاومة كبيرة تجاه الصدمات الحرارية ويجعله ملائماً للاستخدامات في مجالات كثيرة ومتنوعة تتفاوت في طبيعتها واستخداماتها. (١٠١،١٠٢)

المصادر

1. E.A. AL-Hyali, O.M. Ramadhan and S.A. AL- Dobone, (2005), "Effect of substituents type on the adsorption of aromatic carboxylic acid and their relation to concentration, temperature and pH", Raf. Jour. Sci., Vol. 16, No. 3, pp. 68-78.
2. U. Gurses, A. Danis and N. Canpolat, (1998), "Removal of some azo dyes from wastewater for using PAC as adsorbent", 1st International Workshop on Environmental Quality and Environmental Engineering in the Middle East Region, Konya, Turkey.
3. L. Young and Yu Jian, (1997), "Ligninase-catalyzed decolorization", Wat. Res., 31, 5, 1187-1193.
4. E.A. Clarke and R. Anliker, (1980), "Organic dyes and pigments. In. The handbook of environmental chemistry", Vol. 3, Part A, Anthropogenic Compounds, Hutzinger, O. [Ed], Spriner-Verlag, Heidelberg, 181-215.
5. G. Baughman and T.A. Perenich, (1988), "Fate of dyes in aqueous systems : solubility and partitioning of hydrophobic dyes and related compounds", Environ. Toxicol. Chem., 7, 183-199.
6. N.B. Hanny, (1976), "Treatise on solid state chemistry", Vol. 68, Surface II, p. 14.
7. M.M. Aslam, I. Hassan, M. Malik and Asif Matin, (2003), "Removal of copper from industrial effluent by adsorption with economical viable material", Institute of Environmental Sciences and Engineering (IESE), National University of Sciences and Technology (NUST). Tamiz-Ud-Din Road Raqalpindi Cantt. Pakistan, E-mail: masud 92 pak@hotmail.com pp. 1-8.
8. M.M. Mortland, S. Shaobai and S.A. Boyd, (1986), "Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols", Clays and Clay Minerals, 34, 581-585.
9. P. Mavros, A.C. Daniilidou, N.K. Lazaridis, and L. Stergiou, (1994), "Color removal from aqueous solutions", Part I, Flotation. Environ. Technol., 15, 601-616.

10. T.A. Al-Banis, D.G. Hela, T.M. Sakellarides and T.G. Danis, (2000), "Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques", *Global Nest., The Int. J.*, 2, 3, 237–241.
11. F. Banat, S. Alasheh and L. Abu-Aitah, (2003), "Examination of the effectiveness of physical and chemical activation of natural bentonite for the removal of heavy metal-ions from aqueous solution" *Abstracts from Adsorption Science and Technology*, Vol. 20, No. 1, pp.
12. ف.م. مصيلحي، الجغرافيا الصحية والطبية، دار الماجد للنشر والتوزيع، القاهرة، ٢٠٠٨
13. م.ع. القادر الفقي، البيئة مشاكلها وقضاياها وحمايتها من التلوث، الهيئة المصرية العامة للكتاب، القاهرة، ٢٠٠٦
14. ر. كولاس، تلوث الماء، ترجمة: محمد يعقوب، منشورات عويدات، بيروت، ١٩٨١
15. م.س. النجار، تلوث البيئة في مصر المخاطر والحلول، الهيئة المصرية العامة للكتاب، القاهرة، ١٩٩٩
16. م.ن. سويلم، التلوث البيئي وسبل مواجهته، الهيئة المصرية العامة للكتاب، القاهرة، ١٩٩٩
17. ع.م. رمضان، خ.أ. الغنام و أ.ع. ذنون، (١٩٩١)، "الكيمياء والتلوث الصناعي"، مطبعة دار الحكمة للطباعة والنشر، الموصل.
18. R.F. McMeeking and D. Parking, (1996), "Cambridge structural database", *J. Chem. Inf. Compound Sct.*, Vol. 36, p. 746.
19. S. Anderson, W. Clegg and H.L. Anderson (1998), "Crystal structure of an azo dye rotaxane", Pergamon Press, Oxford, p. 37.
20. Anon, (1971), "The colour index", 3rd ed., Society of Dyers and Colourists, English and American Association of Textile Chemists and Colourists.
٢١. ج. ك. الخفاجي، (١٩٩٩)، "الكيمياء الصناعية"، ط ٢، جامعة بغداد، ص ١٦٧-٢٢٥.
22. T. Papenfuhs, (1976), "Mixtures of azo methine and diazomethine pigment", *Chem. Abst.*, Vol. 84.
23. T.A. Al-Banis, D.G. Hela, T.M. Sakellarides and T.G. Danis, (2000), "Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques", *Global Nest., The Int. J.*, 2, 3, 237–241.
24. A. Pala, E. Tokat and H. Erkaya, (2003), "Removal of some reaction dyes from textile processing wastewater using powdered activated carbon", *Processing of the First International Conference on Environmental Research and Assessment*, Bucharest, Romania, pp. 114–122.

25. H. Zollinger, (1961), "Azo and diazo chemistry aliphatic and aromatic compounds", Interscience, New York, pp. 10–18, 200, 216–219.
26. E.N. Abrahart, (1968), "Dyes and their intermediates", Pergamon Press Ltd, 1st ed., Britain.
27. V. Rencanathan, (1995), "Phenolic azo dye oxidation by laccase from *pyricularia oryzae*", Amer. Soc. for Microbiology, 61, 12, 4374–4377.
28. T. Cannon and M. Cannon, (1994), "Dye plants and dyeing", The Herbert Press Ltd, London, Published in Association with the Royal Botanic Gardens, p. 128.
29. T.K. Chung, (1983), "The significance of azo-reduction in the mutagenesis carcinogenesis of azo dyes", Mutation Res., Vol. 114, No. 3, p. 269.
30. J.K. Lee, G. Park, S.K. Pyu and J.H. Kim,(2003), "Effect of two-step surface modification of activated carbon on the adsorption characteristics of metal ions in waste water II. dynamic adsorption", Carbon Science, Vol. 4, No.1, pp.14-20.
31. R. Michael and D.W. Tim, (1999), "Synthesis of cyclodextrin azo dye[3] rotaxane as a single isomer", Chem. Commun., pp. 1537-1538.
32. R.T. Morrison and R.N. Boyd, (1973), "Organic chemistry", Allyn and Bucon, Inc., 3rd ed., Boston, pp. 750, 765, 772–773.
33. الموسوعة العلمية الحرة ويكيبيديا <https://ar.wikipedia.org>
34. م.ك. عبد العزيز، الصحة والبيئة - التلوث البيئي والخطر الداهم على صحتنا، الهيئة المصرية العامة للكتاب، القاهرة، ١٩٩٩
35. م. السيد أرناؤوط، الإنسان وتلوث البيئة، الهيئة المصرية العامة للكتاب، القاهرة، ١٩٩٩
36. أ.م. إسلام، التلوث مشكلة العصر، سلسلة عالم المعرفة (١٥٢)، الكويت، أغسطس ١٩٩٠
37. A. M. Samuel and B. Land Jerom, (1974), "Fundamental of physical chemistry", 1st edition, London, p. 753.
38. R.N. Shreve, J.A. Brink and B.Jr, (1976), "Chemical Process Industries", 4th ed., New York, pp. 163–166.
39. B. G. Ferrini and H. Zollinger, (1967), "Textile chemistry studies. XV. Role of amino groups in fibers for the sorption of anionic dyes: tests with amino and hydroxypolypropylene", Helv. Chim. Acta., 50, 3, 897–906.
40. S. P. Nandi, P. L. Walker and Jr, (1971), "Adsorption of dyes from aqueous solution by coals, chars, and active carbons", Fuel., 50, 4, 345–366.

41. A. Hamza and M.F. Hamoda, (1980), "Industrial waste conference", Purdue university, Indiana, p. 151.
42. C.H. Robert, (1996), Class Notes, CE 4104 Water and Wastewater Design, Virginia Tech., 37, 48.
43. I. Safarik, K. Nymburska and M. Safarikova, (1997), "Adsorption of water soluble organic dyes on magnetic charcoal", J. Chem. Tech. Biotechnol., 69, 1-4
44. G. I. Park, (2000), "Development of the removal technology for toxic heavy metal ions by surface-modified activated carbon", KAERI/RR-2085/00, Korea Atomic Energy Research Inst., Daejeon, Korea.
45. S.D. Lambert, N.J.D. Graham and C.J. Sollars, (1999), "Potential of inorganic adsorbents for dye adsorption and chemical regeneration", 6th Intern. Conference on Environmental Science and Technology, Samos, Greece, 30 August- 2 September.
46. T.A. Al-Banis, D.G. Hela, T.M. Sakellarides and T.G. Danis, (2000), "Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques", Global Nest., The Int. J., 2, 3, 237-241.
47. F. Banat, S. Alasheh and L. Abu-Aitah, (2003), "Examination of the effectiveness of physical and chemical activation of natural bentonite for the removal of heavy metal-ions from aqueous solution" Abstracts from Adsorption Science and Technology, Vol. 20, No. 1, pp.
48. B. Cordero, P. Lodeiro, R. Herrero and Manuel, (2004), "Biosorption of cadmium by focus spiralis", Environmental Chemistry, Vol. 1, No. 3, pp. 180-187.
49. أ.ع.م. الجرجري، (٢٠٠٥)، "دراسة العوامل المؤثرة على امتزاز بعض اصباغ الازرو ومعدناتها"، رسالة ماجستير، جامعة الموصل.
50. J. M. Saleh, " Surface Chemistry", 1st edition, Baghdad University press, Baghdad (1980).
51. A. I. Liapis and D.W. Rippin, Chem. Eng. Sci., 33, 593(1978).
52. F. Daniels, J. W.. Williams, P. Bender and R. A. Alberty, " Experimental Physical Chemistry", McGraw – Hill, New York (1962).
53. N. I. Levine, " Physical Chemistry", 3rd edition, McGraw- Hill, Singapore (1988).
54. T.O. Ryabukhova, S. Arzamaa, A.B. Okishevana and S.N. Konovalova, (2000), "Adsorption of alcohol's from binary solution on activated carbons", Russian J. of Physical Chemistry, 74,2,281-283.

55. J.R. Brown and G. Deschenes, (1993), "Characterization of the gold complex adsorption on activated carbon from chloride, Cyanide and thiourea solution", J. Fuel Processing Technology, 86, 67. 79–87.
٥٦. ر. ك. يوسف، (١٩٨٨)، "تحضير الفحم المنشط من تفاعل المخلفات النفطية الثقيلة مع الفضلات الصناعية الناتجة من تنقية كبريت المشراق"، رسالة ماجستير، جامعة الموصل.
57. S. Knaebel Kent, (2003), "Adsorbent selection", Adsorption Research, Inc., Dublin, Ohio, 43016, pp. 1–23.
58. F. H. Frimmel, (2000), "Water chemistry at the EBI", Annual Report of the Water Chemistry Division, Engler–Bunte–Institute, pp. 1–15.
59. G. M. Barrow, "Physical Chemistry", 5th edition, McGraw- Hill, New York (1988).
60. J. Osick and I. L. Cooper, "Adsorption", Wiley, New York (1982).
61. K. K Sharma and L. K. Sharma, "A Text Book of Physical Chemistry", 8th edition, Vina Education, India (1986).
62. K. M. Banat, "Principle of Clay Mineralogy", Baghdad University Press, Baghdad (1980).
63. R. E. Grim, "Clay Mineralogy", 2nd edition, McGraw- Hill, New York (1968), P. 31.
64. D. Caroll and H. B. Milner, "The Clay Minerals", 3rd edition, George Allen and Unwin, 1980.
65. الموسوعة العلمية المعرفة <http://www.marefa.org>
66. M. Feldman and P. Desrochers (March 2003). "Research Universities and Local Economic Development: Lessons from the History of the Johns Hopkins
67. A. W. Adamson and A. P. Gast, "Physical Chemistry of Surfaces", 6th edition, Wiley, New York (2001).
68. U. Abdo, S. Nasier and Y. Eltawil, J. Environ. Sci. and Health. 32, 1159 (1997).
69. S. Brunauer and P. H. Emmett, J. Amer. Chem. Soc, 66, 309, (1938).
70. S. Brunauer, "The Adsorption of gases and vapours", Vol. 1, Princeton University Press, Princeton (1974).
71. نجيب ، ليلي محمد (الكيمياء الفيزيائية)، جامعة الموصل (١٩٨٩)
72. I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc., 40, 1361(1918).
73. M. Thomas and P. Robert, J. Agr. Food Chem., 13(4), 334 (1965).

74. Y. Gerasimov, "Physical Chemistry", vol. 1, Mir Publishers, Moscow (1974).
75. K.A. Aweed, (2003), "Study of the effect of structural modifications on the production of activated carbon from heavy crude oil residues by chemical treatment", Ph.D. Thesis, Mosul University.
76. R.N. Smith, D.A. Young and R.A. Smith, (1966), "Infrared study of carbon oxygen surface complex", *Trans-Faraday Soc.*, 62, 2280.
77. A. Wheeler and P. H. Emmett, (1955), "Catalysis", Vol. 11, Chap. 2, New York.
78. K. Othmer, (1964), "Encyclopedia of chemical technology", 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, Vol. 4, pp. 149–156.
79. K. Othmer, (1974), "Encyclopedia of chemical technology", 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, Vol. 2, pp. 121–210.
80. N.G. Wood and A. Earnshaw, (1986), "Chemistry of elements", McGraw-Hill, New York, U.S.A., pp 296–304.
٨١. ع. ع. الدبوني، (١٩٩١)، "مقدمة في البتروكيمياويات"، ط ١، جامعة الموصل، ص ٣٠٧ - ٣٢٢.
82. A. Pala, E. Tokat and H. Erkaya, (2003), "Removal of some reaction dyes from textile processing wastewater using powdered activated carbon", *Processing of the First International Conference on Environmental Research and Assessment, Bucharest, Romania*, pp. 114–122.
83. F.F. Saleem, (1997), "Production of activated carbon from local raw materials/ effect of structural modifications on physical and mechanical properties", Ph.D. Thesis, Mosul university.
84. U.S. EPA CHEM-BANKTM, (1997), "Integrated risk information system (IRIS)", Compact disc SP-018-039, Silver Platter International N. V., IRIS, No. 135, Latest Revision, 02/01/95.
85. H.W. Daridson and D.K. Wiggs, (1968). "Manufactured Carbon", 1st ed., London, pp. 80–89.
86. V.H. Chipofya and G.L. McConnachie, (2000), "Characterization of activated carbon produced from agricultural waste materials for taste and odour removal in drinking water supplies", 1st Warfsa/Water Net Symposium : Sustainable use of Water Resources, Maputo, 1–2 November, pp. 1–4.
87. S. Lucas and M.J. Cocero, (2003), "Study and modeling of furfural adsorption on activated carbon under supercritical conditions", Available on E- Mail: Susana@iq.uva.es.

88. S.N. Ahmed, J.M. Stencel, F. J. Derby and R. M. Baldwin, (1993), "Activated carbon for the removal of nitric-oxide", *J. Fuel Processing Technology*, 34, 29, 123–136.
89. A.M. Youssef, A.M. Elawakil, K. Tollan and T. Elonabaraway, (1990), "Removal of hydrogen-sulfide as a pollutant in gas streams by modified activated carbons", *Afinidad*, 147, 429, 336–340.
90. J.L. Par and B. Zingg, (1995), (Department VRU, Koch International, Fr.), *Int. Chem.* 372 pp. 88–91, France.
91. J. K. Lee, G. Park, S. K. Ryu and J. H. Kim, (2003), "Effect of two – step surface modification of activated carbon on the adsorption characteristics of metal ions in waste water II. dynamic adsorption", *Carbon Science*, 4, 1, 14–20.
92. I. Safarik, K. Nymburska and M. Safarikova, (1997), "Adsorption of water soluble organic dyes on magnetic charcoal", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 69, 1–4.
93. S. Vivekanadam, S. Jaya and Lakmis, (1999), "Adsorption of chloroamine on activated carbon", *Indian J. of Chemistry Section A- Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical and Analytical Chemistry*, 38, 7, 708–711.
94. T.O. Ryabukhova, S. Arzamaa, A.B. Okishevana and S.N. Konovalova, (2000), "Adsorption of alcohol's from binary solution on activated carbons", *Russian J. of Physical Chemistry*, 74,2,281–283.
95. J.R. Brown and G. Deschenes, (1993), "Characterization of the gold complex adsorption on activated carbon from chloride, Cyanide and thiourea solution", *J. Fuel Processing Technology*, 86, 67. 79–87.
96. R.S. Rao, R.T.K. Baker and M.A. Vannice, (1991), "Furfural hydrogenation over carbon supported copper", *Catalysis Letters*, 60, (1-2), 51–57.
97. A.S. Merenov, A. Nelson and M.A. Abraham, (2000), "Support effect of nickel on activated carbon as a catalyst vapor phase methanol carbonylation", *J. Catalysts Today*, 55, (1-2), 91–101.
98. R.N. Shreve, J.A. Brink and B.Jr, (1976), "Chemical Process Industries", 4th ed., New York, pp. 163–166.
99. J.A. Scott and A.M. Karanjkar, (1995), "School chemistry engineering university. Bath BA27AY, U.K", *Biotechno., Lett.*, 17 (N), 1267–1270.

100. T. Ohyama, J. Yamasaki and T. Lmanishi, (1995), "School medicine, Kyoto, Prefect Univ., Japan", *Gan to Kagaku Ryoho*, 22, 11, 1632–1634.
101. S.J. Gregg and K.S. Sing, (1982), "Adsorption surface area and porosity", 2nd ed., London, pp. 1-2.
102. H.B. Crockford and H.B. Knight, (1964), "Fundamental of physical chemistry", 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc., p. 339.