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

استخدام تقنية الامتزاز لإزالة الملوثات المائية

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

من قبل الطالبة
فرح حسين الرماحي

بإشراف
ا.م. احمد كاظم الحسناوي

2018م 1439هـ

(وترى الأرض هامدة فإذا أنزلنا
عليها الماء اهتزت وربت وأنبتت
من كل زوج بهيج)

صَدَقَ اللهُ العلي العظِيمُ

سورة الحج الآية (5)

الاهداء

الى بلدي الحبيب.....العراق

الى أرواح شهداء العراق

الى أرواح اخواني.....مجيد وعلي

الى ابي الغالي

الى مصدر الحب والحنان.....امي

الى ورود حياتي .....اخواتي

اهدي ثمرة جهدي المتواضع

فرح

الشكر والتقدير

الشكر لمن يستحق الشكر والثناء الواحد الاحد وهو به جدير وبالحمد والتسبيح عليم خبير. والصلاة والسلام على خاتم الانبياء والمرسلين محمد (ص) وعلى آل بيته الاطهار واصحابه الغر الميامين.

يطيب لي وقد اشرفت على اتمام رسالتي بأذن الله ان اتقدم بشكري الجزيل وتقديري الفائق وامتناني العميق الى استاذي الفاضل **الاستاذ المساعد احمد كاظم الحسناوي** لأشرافه الدؤوب وتوجيهاته السديدة التي كانت خير عون لي ومرشد على اتمام هذا العمل راجية من الله ان يمن عليه بالصحة والعافية والعمر المديد خدمة للعلم وطلابه.

واتوجه بالشكر الجزيل الى الكادر التدريسي والإداري في قسم الكيمياء لدعمهم المادي والمعنوي للبحث.

المحتويات

المقدمة 1

الفصل الأول 4

ملوثات الماء 4

1-1 نبذة عامة عن ملوثات الماء 4

2-1 أنواع الملوثات الكيميائية للماء. 5

1-2-1أصباغ الازو (تصنيفها، أهميتها، تحضيرها). 5

1-1-2-1 مميزات اصباغ الازو: 6

2-1-2-1 أصناف اصباغ الازو: 6

2-2-1 2المركبات الأروماتية المتعددة. 6

3-2-1 مركبات الفينول: - 8

4-2-1 التلوث بمياه الصرف الصحي: - 8

5-2-1 الملوثات النفطية: 9

1-5-2-1 أسباب التلوث النفطي: - 9

2-5-2-1أضرار التلوث النفطي: - 9

6-2-1 المخلفات الزراعية: - 10

1-6-2-1التأثيرات الصحية للمبيدات المذابة في المياه. 10

2-6-2-1التأثيرات الضارة للمخصبات الزراعية 10

7-2-1 المخلفات الصناعية: 10

الفصل الثاني 12

(الامتزاز) 12

1-2 تعريف الامتزاز 12

1-1-2 الامتزاز الفيزيائي: - 12

2-1-2 الامتزاز الكيميائي: - 12

2-2 انواع الموارد المازة 14

3-2 المواد الحيوية (المواد المازة الحيوية) 16

1-3-2 الكاربون 16

2-3-2 تحضير فحم منشط كمادة مازة جديدة من مصادر نباتية طبيعية 17

4-2 الامتزاز في المحلول: 18

1-4-2 امتزاز غاز على صلب 19

2-4-2 امتزاز سائل على صلب 20

1-2-4-2 دراسة عامل الرطوبة في امتزاز سائل على صلب 20

2-2-4-2 المعادلة العامة للامتزاز السائل على الصلب 22

5-2 ايزوثيرمات الامتزاز 23
1-5-2 أشكال ايزوثرمات الامتزاز 23
1-1-5-2 معادلة الانكماير 25
2-1-5-2 معادلة فريند لش للأمتزاز:- 26
3-1-5-2 معادلة BET للأمتزاز متعدد الطبقات 27
4-1-5-2 معادلة تمكن Timken Isotherm 30
6-2 التطبيقات الصناعية:- 31
7-2 التطبيقات البيئة 31
8-2 التطبيقات الطبية 32
المصادر العربية 33
المصادر الاجنبية 34

المقدمة

تكمن أهمية البحث في مواضـــيع الامتزاز في الكثير من الصـــناعات الكيميائية والبتروكيميائية بالإضـافة الى أهميته الكبيرة كأداة رئيسـية للعديد من النظم الصـناعية ودوره الحاسـم في تطوير التكنولوجيات الجديدة (العبيدي واخرون، 2012).

يهدف الامتزاز الى أمرين الغرض الاول هو التخلص من ملوثـات المـاء وجعلهـا صـــــالحـة للاستعمال والثاني يتعلق بمعالجة فضلات الماء الصناعية (الشمري،2006).

تعرف عملية الامتزاز على انها ظاهرة تجمع الجزيئات المواد على ســطح المواد الصـــلبة حيث تسـمى المواد الصـلبة بالمادة adsorbent أما الجزيئات المنجذبة على السـطح الصـلب فتدعى بالمادة الممتزةadsorbate . تظهر خواص الامتزاز ســلوكاً طارداً للحرارة ويمكن توقع مجموعة متنوعة من الظواهر التي تحدث خلال الامتزاز بسـبب طبيعية معقدة من التفاعلات في الامتزاز مع الممتزات (Liapis and Rippin, 1978) .

نشــأت عملية الامتزاز نتيجة لظهور حالة عدم الاشــباع او عدم التوازن للقوى الجزئية لســطوح المواد الصـــلبة والســـائلة وبهذا يمكن تعريف الامتزاز على انه عملية أشـــباع لهذه القوى الغير متوازنة(Daniels et.al, 1962) .

إذا كانت البيئة موطن الحياة فان اول ما يجب تحقيقه هو الحفاظ على البيئة من التلوث، ومن اهم موارد البيئة المعرضـة للتلوث هي المياه والتي تسبب بتلوثها خطرا كبيرا على البيئة والصـحة العامة للحيوان والانســان. احد أنواع ملوثات الماء الناتجة من مخلفات المصـــانع هي المخلفات والتي لها تأثير سمي على المياه (علوان واخرون ،2009).

كذلك تعتبر الاصـباغ من الملوثات الأخرى للمياه ومنها اصـباغ الأزو وهناك أيضـا العديد من الملوثات سـوف نطرق لها بالتفصـيل في الفصـل الأول. ولكون الماء هو سـر الحياة لذلك فان عملية الامتزاز التي تهدف الى التخلص من هذه الملوثات يعتبر من اهم البحوث التي تحافظ على البيئة والصحة (عرط واخرون، 2010).

في عام 1998 أسـتعمل (custashow)صـيغة الشـحنات لصـبغ خلايا الدم وصـبغ الطفليات وذلك لغرض تميز طفيلي الملاريا (custashaw, 1998).

في عام 2006 قام الشـمري بدراسـة حول طرق السـيطرة على الملوثات الماء(الشـمري،2006). وفي العام ذاته اسـتعمل الحسـني صـبغة الآيزو في التشـخيص السـريري للكشـف عن الامراض باستعمال الاشعة السينية X–ray ومن هذه الامراض مرض النسيان(الحسيني،2006).

في عام 2008 قام (Hassan,et.al) بدراسة بحثية حول ازالة الملوثات المائية باستخدام سطوح مازة تمتاز بقدرتها الكفؤة في تنقية المياه الملوثة بسـبب الاصـباغ ومنها الرماد والكاربون وقشـور اللوز ومخلفات الذرة الصفراء(Hassan.et.al,2008).

في عام 2009 قامت لقاء حسـين وآخرون بدرجة تأثير طبيعية المادة المازة على البنزوين حيث توصـــلت الى ان الكاربون المنشـــط له قابلية كبيرة على الامتزاز المواد الملوثة وبســـرعة عالية وثبتت نتائج هذا البحث على ان كمية المادة الممتزة تزداد بزيادة المحيط الحامضـــــي للمحلول بالإضافة الى تأثير الاواصر الهيدروجينية (علوان واخرون ،2009).

في عام 2002 اعد الدليمي دراسة حول حركية الامتزاز لبعض المركبات الالديها يدية والكيتونية على سطح من مسحوق الصخور السيليكية وتم التعرف من قبل الدليمي على معدل اللازم لازالة الملوثات من محيطها المائي (الدليمي، 2002).

في عام 2005 قام ALhaider باســتخدام بعض الاطياف من الاراضـــي العراقية مثل الكاؤلين وأعتمدها كمواد مازة لدراسة عملية امتزاز الكافيين والتيوفيلين حيث توصل في نتائج بحثية على أن هذه العملية قابلية امتزاز عالية(Alhaider, 2005) .

الفصل الأول

ملوثات الماء

1-1 نبذة عامة عن ملوثات الماء

يعرف التلوث المائي أنه أحداث تلف او فســـاد لنوعية المياه مما يؤدي الى حدوث خلل في نظامها البيئي مما يقلل من قدرتها على اداء دورها الطبيعي وفقدها لكثير من قيمتها الاقتصـادية وما يتعلق بموارده السمكية وغيرها من الاحياء المائية (مصيلي،2008).

حيث يعتبر المجرى المائي ملوثاً عندما يتغير تركيب او حالة مياهه بشـــكل مباشـــر او غير مباشـر نتيجة عمل الانسـان وبهذا تصـبح المياه اقل صـلاحية للاسـتعمالات في وضـع حالته الطبيعية (كولاس، 1981)

ومن جانب المفهوم الكيميائي يعرف التلوث على انه هو كل تغيير بالصـفات الطبيعية في الماء من خلال أضـــافة مواد غريبة تســـبب تعكير او تكســـبه رائحة او لوناً او طعماً وقد تكون الميكروبات مصدراً للتلوث مما يجعله مصدراً للأضرار بالاستعمالات المشروعة للحياة (النجار، 1999).

ينقسم التلوث المائي حسب سبب التلوث الى نوعين: -

التلوث الطبيعي: -وتظهر في تغير درجة حرارة الماء او زيادة ملوحته او زيادة المواد العالقة نتيجة تغير الخصائص الطبيعية للماء حيث يصبح غير صالح الاستعمال من قبل الانسان.

يأتي ازدياد ملوحة الماء في الغالب نتيجة ازدياد كمية بخار ماء البحيرة او النهر خصـوصـاً في الاماكن الجافة (كولاس، 1981).

التلوث الكيميائي: –هو النوع الاخطر الذي يواجها الانسـان وذلك لأن تأثيره يصـبح سـام نتيجة وجود مواد كيميائية خطرة فيها، مثل مركبات الرصـــاص والزئبق والكادميوم والزرنيخ والمبيدات الحشرية. التي يمكن نقسمها الى نوع قابل للانحلال ونوع أخر قابل للتراكم والتجمع في الكائنات الحية التي تعيش في الماء مما يمثل خطراً كبيراً عليها كذلك على تناول الاسماك بسبب تلوثها.

2-1 أنواع الملوثات الكيميائية للماء.

1-2-1أصباغ الازو (تصنيفها، أهميتها، تحضيرها).

تعتبر الاصـباغ احد الملوثات الماء حيث أنها تلوث الماء بسـبب منعها لأشـعة الشـمس من النفاذ خلال مياه الانهار وبذلك تقل عملية البناء الضـوئي فضـلاً عن ذلك فأن بعض انواع الاصباغ تكون مسرطنة وسامة (Maddhinni et al., 2006).

من أهم انواع الاصـباغ هي الاصـباغ الازوية وهي مركبات ملونة ترتبط بالمواد المراد تصـبغها وتعطيها اللون المميز ومن صفات هذه الاصباغ انها لا تتأثر بالضوء او الاوكسجين او القواعد والحوامض او الغسل بالرغم من أهميتها في صـبغ الانسـجة الى ان الاصـباغ الازوية تعتبر من اهم ملوثات الماء(الاسدي،2010).

عرف الباحثون صـبغة الازو منذ زمن طويل 1858 بأنها مركبات عضـوية تمتلك الوان خاصـة عند امتصـاصـها الضـوء من طيف المنطقة المرئية والفوق البنفسـجية وتعطي ألواناً في المنطقة المرئية بسبب عدد الاواصر المزدوجة(Yamada and Konima, 1974).

تتكون اصـــباغ الازو من مجموعتين متجانســتين او غير متجانســتين هذه المجموعتين ترتبط بتفاعلات الازدواج <Coupling reactions (Al- Hameed, 1989).

سميت أصباغ بهذا الاسم لوجود مجموعة (N– = N –) حيث يتم ارتباط ذرات النتروجين بذرات الكاربون ذرات التهجين SP^2عند مفاعلة الامينات الاروماتية مع حامض النتروز فأن النتروجين لا يتحرر اذا كـان المحلول بـارداً نتيجـة لهـذا التفـاعـل تم اكتشـــــاف أصـــبـاغ الازو الاروماتية(Zollinger, 1991).

1-1-2-1 مميزات اصباغ الازو:

هي اكبر مجموعة من المركبات العضوية الملونة والمحضر صناعياً قادرة على تكوين الالياف.

تعتبر من المركبات المسرطنة للجلد والجهاز المناعي.

2-1-2-1 أصناف اصباغ الازو:

تصنف على اساس عدد مجاميع الازو الى:–

أصباغ أحادية الازو.

اصباغ ثنائية الازو.

اصباغ ثلاثية الازو.

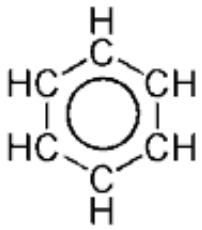
اصباغ متعددة الازو.

أن لهذه الاصـباغ أهمية في مجالات متعدة منها تلوين المركبات العضـوية في مجال الصـناعية (تلوين الانسـجة والقطن والالياف ومسـتحضـرات التجميل) (Abrahart, 1968; Bras et.al, 2005).

1-2- 2المركبات الأروماتية المتعددة.

الاروماتية كمصطلح كيميائي خاصية كيميائية يكون بها الجزيء جزئياً في شكل الحلقة وهذه الحلقة تكون عادة سداسية الشكل تتكون من ستة ذرات من الكاربون مرتبطة بعضها ببعض

وفي نفس الوقت ترتبط كل ذرة كاربون بذرة هيدروجين. يعتبر البنزين من الجزيئات العضـــوية (الأروماتية) وصيغته الكيميائيةC_6H_6.



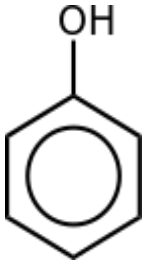
الشكل (1-1) حلقة بنزين

للمركبات الاروماتية خصائص وهي: -

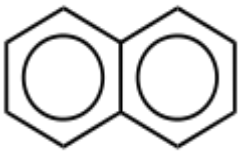
لها نظام الكترونات غير متمركزة تتبادل فيما بينها الروابط الاحادية والثنائية المسطحة.

تحتوي على حلقة واحدة على الاقل. عدد الالكترونات الغير متمركزة n+24. وهذا ما يعرف بقاعدة هوكل.

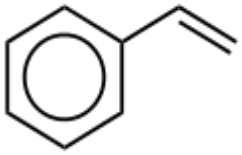
ومن المركبات الارومانية البنزين والتولين (أورثور بارا) والتي يتم انتاجها من تقطير الفحم ويتم استخدامها للإنتاج الشير من الكيمياويات والبوليمرات ومنها الستيرين والفينول والاينلين والبولي أستر النايلون.



(ج)



(ب)



(أ)

الشكل (1-2): امثلة للمركبات الاروماتية (أ) ستيرين. (ب) نفثاتولين.

3-2-1 مركبات الفينول: -

وهو مركب صـلب بلوري عديم اللون ذو رائحة لطيفة صـيغته الكيميائيةc_6H_6O ويمكن ان تكتب بالشـكل المفصـلC_6H_5OH والبنية عبارة عن زمرة الهيدروكسـيل مرتبطة بحلقة فنينيل وبهذا فهو مركب عطري ومن خواص الفينول محدود الذوبان بالماء (8,3غم/100مل). حامض بعض الشـئ. ولجزئية الفنينول ميل ضـعيف لفقد +H من زمرة الهيدروكسل. معطية الفنينوكسيد العالية الذوبان في الماءC_6H_5O.

تظهر الفنينول حموضـــة اعلى من الكحول الالفاتي بكثير ويتفاعل مع المحلولNa oH ليفقد +H حيث ان الكحول الالفاتي لا يتفاعل ويأتي ســـبب هذه الزيادة في الحموضـــة نتيجة اسـتقرار الرئيسـي لانبوب للمينوكسـيد في الحلقة العطرية وكذلك نتيجة تداخل المدارات بين زوج الاوكسجين الوحيد والنظام العطري (Hanny,1976).

درجة الحرارة الحرجة الخاصة بمحلول الفينول والماء هي66,8 مئوية

4-2-1 التلوث بمياه الصرف الصحي: -

هذا النوع من المياه الملوثة تشـمل العديد من الملوثات الخطرة سـواء كانت عضـوية او مواد كيمياوية (الصـــابون والمنظفات الصـــناعية) وبعض انواع البكتريا والميكروبات الضـــارة، وكذلك المعادن الثقيلة السامة والمواد الكربوهيدرات (مصلحي، 2008).

توجد انواع كثيرة من البكتريا المرضـية في مياه الصـرف الصـحي والتي تسـبب امراضـا عديدة مثل بكتريا السـالمونيلا والتي تسـبب الاصـابة بمرض التيفوئيد او النزلات المعوية. كذلك تسـبب بكتريا الشـجيلا أمراض الاسـهال كما تسـبب بكتريا الإسـشـيرشـيا كولاي القيء الاسـهال وتسبب الجفاف عند الاطفال. أما امراض التهاب الكلى والجهاز العصبي المركزي فيسبب بكتريا اللينوسبيرا وبكتريا الفنيبريو فيسبب مرض الكوليرا.

5-2-1 الملوثات النفطية:

وهي من أكبر مصـــادر التلوث المائي انتشــارا وتأثيرً ويرجع ســبب التلوث بالنفط نتيجة ترسـب المواد النفطية الى المسـطحات المائية وخاصــة البحرية منها التي تقتصـر على المناطق الســاحلية فقط بل تمتد لتصــل الى ســطح مياه المحيطات وطبقات المياه العميقة (عبد العزيز، 1999).

1-5-2-1 أسباب التلوث النفطي: -

- حوادث ناقلات النفط ومنتجاتة وحوادث استخراج النفط من الابار البحرية (خاصـة أثناء عمل فصل الماء عن الزيت).
- تسرب النفط من الابار المجاورة الى الشواطئ البحرية.
- تلف انابيب نقل النفط من آبار البحرية للشواطئ.
- حوادث القاء النفايات والمخلفات النفطية في البحر من ناقلات النفط.
- التدمير المتعمد لأبار النفط البحرية والبرية.

2-5-2-1 أضرار التلوث النفطي: -

التأثير الســـام للنفط على كائنات البحرية عندما تمتصـــه فتتجمع المواد الهيدروكربونية المكونة للنفط في الانســـجة الدهنية والكبد وبنكرياس الاســـماك والتي تقتل بدورها الانســـان بعد اصابته بالسرطان. يمتد تأثير التلوث السلبي على المنتجات السياحية الشاطئية. ازدياد كلفة الحد من التأثيرات الســـلبية للنفط او ما تدفعه الشـــركات الملاحية من تعويضـــات نتيجة التلوث (مصيلحي، 2008)

1-2-6 المخلفات الزراعية: -

الاســـمدة والمبيدات التي يجري تصـــريفها الى المجاري المائية اذا ما تركت دون ترمى والتي تؤدي الى تلوث المياه بالأحماض والقلويات والاصـباغ ومركبات الهيدروكاربونية والاملاح السامة والدهون والدم والبكتريا.

ويضـم هذا النوع من المخلفات خليطا من الملوثات الكيميائية والمبيدات الحشـرية والمخصـبات الزراعية.

1-2-6-1التأثيرات الصحية للمبيدات المذابة في المياه.

ظهور اعراض مظاهر الحساسية الصدرية والربو وتصلب الشرايين واعراض السرطان. تضخم الكبد وظهور الامراض الجلدية وامراض العيون وحدوث اضطرابات بالمعدة. فقدان الذاكرة وبعض مظاهر والخمول تدمير العناصر الوراثية في الخلايا والاجنة المشوهة.

1-2-6-2 التأثيرات الضارة للمخصبات الزراعية

استمرار في التربة وذلك لأنه تصف الكيميائي وبهذا لا تستطيع النباتات ان تمتص كل ما يضـاف الى التربة سـمية المخصـبات الزراعية التي تؤثر على الانسـان والحيوان.النمو الزائد للطحالب وبعض النباتات المائية على المسطحات المائية المغلقة كالبحيرات (اسلام، 1990).

1-2-7 المخلفات الصناعية:

وهي كافة المخلفات المختلفة عن الانشـطة الصـناعية خاصـة الصـناعات الكيميائية والتعدين والتصـنيع الغذائي تعتبر كل من الصـناعات التحويلية والتعدينية مصـدران رئيسـيان لملوثات المياه بالفلزات الثقيلة والكيمياويات والمنظفات الزراعية.

يمثل التلوث بالصناعات التعدينية ذات العلاقة بأنتاج الفلزات الثقيلة كالزئبق والرصاص والكادميوم والزنك مشكلة كبرى وذلك لقدرتها على التراكم في الانسجة الحية خاصة الزئبق الذي

يعد أكثر انتشـــاراً وأشـــدها ســـمية وقدرة على التراكم في الانســـجة بينهم العديد من الصـــناعات التحويلية كالصـــناعات الكيميائية ومعامل تكرير النفط والصـــناعات الدوائية وصـــناعة الحديد الصلب والصناعات الورثية والغذائية في التلوث المائي مما يترتب على ذلك الاضرار بسلسلة الغذاء من خلال اصابة الاحياء المائية من الاسماك والثديات المائية بالسرطان.

يسبب القاء المواد البلاستيكية في المسطحات المائية الى قفل الاسماك والطيور والثديات البحرية مما يؤدي الى الضرر بالكائنات والثروة الحيوانية (القادر الفقي، 2006).

الفصل الثاني

(الامتزاز)

1-2 تعريف الامتزاز

يصـــنف الامتزاز بالاعتماد على نوع وطبيعة القوى التي تربط جزيئات او ذرات المادة الممتزة للسطح الصلب وكذلك بالاعتماد على قوة وطاقة التفاعل الذي يحصل بين جزيئات المادة السائلة والصلبة الى نوعين (Saleh, 1980).

الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي: –

1-1-2 الامتزاز الفيزيائي: -

يعرف الامتزاز الفيزيائي بالامتزاز الطبيعي او امتزاز فاندر فالز (Vander Waals adsorption) وهو عبارة عن قوى تجاذب طبيعية وتحدث بين السطح الماز والذي يكون خاملاً بسـبب التشـبع الالكتروني لذرته نتيجة للأواصـر التي ترتبط بها تلك الذرات مع الجزيئات أو الايونـات التي تم امتزازهـا بتكوين عـدة طبقـات جزئيـة على سـطح الامتزاز (Daniels et.el,1962).

2-1-2 الامتزاز الكيميائي: -

ويعرف بالامتزاز النشط activated ومن مميزاته انه يقوم بتكوين كيميائية بين السطح والذرات او الجزئيات الممتزة عليه ويصـاحب هذا النوع من الامتزاز تكوين طبقة أحادية الجزئية على السطح الماز. بحدث هذا النوع من الامتزاز على السطوح النشطة غير المشبعة الكترونياً. أذ تميل فيه السـطوح الى تكوين أواصـر كيميائية مع الذرات او الجزيئات او الايونات التي يتم امتزازها على السـطح. من اهم ما يميز هذا النوع من الامتزاز انه يحدث في ظروف معينة ولا

يحدث في سطح آخر عند الظروف نفسها او انه قد لا يحدث على السطح نفسه عند تغيير هذه الظروف(Liapis and Rippin, 1978) .

يحتاج الامتزاز الكيميائي الى طاقة تنشيط ثانية بالنسبة للسطح المتجانس Homogeneous وذلك لأنه يعتبر الخطوة الاولى في التفاعل الكيميائي ولكن ممكن ان تتفاوت قيمة هذه الطاقة من موقع الى اخر على نفس السطح الماز عندما يكون غير متجانس (Heterogeneous) وعلى عكس الامتزاز الفيزيائي فأن الامتزاز الكيميائي يكون طبقة واحدة من المادة الممتزة على سطح لذلك يسمى بامتزاز أحادي الجزيئة الاختلاف بين الامتزاز الكيميائي والامتزاز الفيزيائي توجد عدة اختلافات بين النوعين بالاعتماد وعلى عدة اعتبارات منها:-

- **القوى بين المادة المازة والمادة الممتزة: -**

في الامتزاز الفيزيائي وتكون هذه القوى قوة تجاذب جزئية تعرف بقوى فاندر فالس (تشبه قوى إسالة الغاز)، في حين أن القوى في الامتزاز الكيميائي تكون قوى تجاذب من نوع الروابط الكيميائية التي بين الذرات وهي اقوى من قوى فاندر فالس(Barrow,1988) .

- **حرارة الامتزاز: -**

تكون حرارة الامتزاز الفيزيائي منخفضة أقل من 40KJmol وهي تقترب من حرارة تسيل بعض الغازات على عكس الامتزاز الكيميائي تكون حرارة الامتزاز عالية أكبر من 80KJmolوتصل الى حجم حرارة التفاعل الكيميائي (Sharma and Sharma, 1986).

- **طاقة التنشيط: -**

في الامتزاز الفيزيائي تكون الطاقة منخفضـــة وذلك لان عملية الامتزاز الفيزيائي عكســية حيث يمكن فصـل المادة الممتزة برفع درجة الحرارة او خفض الضـغط بشـكل معتدل بينما في الامتزاز الكيميـائي تكون الطـاقـة أعلى بكثير من الامتزاز الفيزيـائي وذلك لأن عمليـة الامتزاز الكيميـائي غير عكسية اذ من الصـعب فصـل المادة الممتزة الأ بأسـتخدام ضـغوط عالية أو أسـتخدام طرق التحليل الكهربائي (Osick and Cooper, 1982).

- **كمية الغاز: -**

تنخفض كمية الغاز الممتزة في الامتزاز الفيزيائي بأرتفاع درجة الحرارة وتزداد بأزدياد ضـــغط الممتزة بينما في الامتزاز الكيميائي بأرتفاع درجة الحرارة وتنخفض بزيادة الضغط.

- **التغيير الكيميائي: -**

لا تتأثر المادة الممتزة كيميائياً لأنها لا يمكن أن تنفصـل في حالة الامتزاز الفيزيائي بينما المادة الممتزة في حالة الامتزاز الكيميائي تتأثر كيميائياً(Sharma and Sharma, 1986).

2-2 انواع الموارد المازة

- **الالومينا**

أوكسـيد الالمنيوم هو أ,كسـيد أمفوتيري للألومنيوم صـيغته الكيميائية Al_2o_3 ويشـيع الاشـارة اليه بأسـماء الالومينا أو الزفير أو الالوكسـيد aloxite5 في اوسـاط التعدين السـيراميك. ويتم انتاجها بعد عملية باير من اليوكسيت.

يعتبر أنتاج فلز الالمونيوم من أهم أستخدامات الالمونيا الا انها تستخدم كمزيل لصلادتها وكمادة حرارية لارتفاع نقطة انصهارها.

من خصـائص الالونيا أنها عالية النقاوة المنتجة بعملية باير متاحة بصـورة متفاعلة أو متكلسـة. توجد الالمونيا في أشكال بلورية متعددة حيث أن الصيغة الكيمياوية لهذه الاشكال تكون متشابهة لكنها تختلف في انتظام ذرات الالومنيوم والاوكسـجين ويمكن تغيير هذه الاشـكال المتنوعة من شـكل لأخر عن طريق تسـخينها لدرجة حرارة معينة. يوجد على شـكل نمطين وهما النمط الفا والنمط كاما اللذان يختلفان بالخصـائص الفيزيائية والكيميائية أوكسـيد الالمنيوم يكون على شـكل بلورات بيضـاء قاسية لا تنحل لا بالأحماض ولا الأسس وتنتج من تسخين هيدروكسيد الالمنيوم فوق 1100س^0

$$Al(OH)_3 \rightarrow Al_2o_3 + 3H_2O$$

γأوكسـيد الالمنيوم ينتج من نسـختين هيدوكسـيد الالمنيوم الى حوالى 400س. وهو مسـحوق أبيض ناعم للرطوبة ينحل في كل من الحموض والاسس على العكس من

ومن الجدير بالذكر يتحول γأكسيد الالمنيوم الىα عند تسخينه فوق 950س

- **ثاني أوكسيد التيتانيوم (Titanium dioxide)**

ثاني أوكسيد التيتانيوم صيغته الكيميائية TiO_2 ويسمى ايضا أكسيد التيتانيوم الرباعي أو تيتانيا وهو أوكسيد يتكون طبيعياً للتيتانيوم. عندما يستخدم كخضاب، فإنه يسمى التيتانيوم الأبيض، الأبيض الصابغ رقم 6 (Pigment White 6) CI 77891. ولثاني أكسيد التيتانيوم استخدامات الكثيرة بدئاً من الدهان وواق من الشمس إلى استخدامه في تلوين الطعام لذلك فهو مشهور جدا. وعند استخدامه كملون في الطعام يكون له رقم(E171).

- **زركونيا أوكسيد الزركونيوم الرباعي (أو ثنائي أوكسيد الزركونيوم)**

صيغته الكيميائية ZrO_2 ويسمى أيضاً باسم زركونيا ويكون على شكل مسحوق بلوري أبيض. تكون حالة أكسدة الزركونيوم في هذا المركب +4. إن الشكل البلوري المكعب من المركب يعرف باسم الزركون ويستخدم في مجال الأحجار الكريمة كبديل رخيص الثمن للألماس.

- **السيليكا (ثاني أكسيد السيليكون)**

هلام السيليكا هي مادة حبيبية، لها بريق زجاجي، مسامية وهي شكل من أشكال ثاني أكسيد السيليكون تخلق اصطناعيا من سيليكات الصوديوم. هلام السيليكا صعب وقاسي. وهو أكثر صلابة من هلام السيليكا المنزلية الشائعة ومن صورها الجيلاتين. وهو معدن طبيعي حيث يتم تنقيته ومعالجته وتحويله إلى أي شكل سوى كان حبيبات أو خرز. ونتيجة لجفافه، فإنه لديه متوسط حجم المسام من 2.4 نانومتر، ولها صلة قوية بجزيئات الماء. و هلام السيليكا أكثر شيوعا في الحياة اليومية نحو الخرز الصغير السيليكا جل يتكون من مادة السيليكا 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 الالكترونية 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 السيليكا ليحميها من الرطوبه التي تؤثر عليها بشكل ضار، إلا أن هذه المادة تبقى سامة نوعا ما لذا وجب إبعادها عن متناول الأطفال. (Feldman and Desrochers, 2003)

3-2 المواد الحيوية (المواد المازة الحيوية)

1-3-2 الكاربون

الكاربون المنشط هو نوع من انواع الكاربون تم تصنيعه من مواد ذات اصول كاربونية وتنشطه بطرق الكاربون المنشط خاصة للحصول على مساحة سطحية كبيرة ($g/m^2$1500−500) وتركيب مسامي وسطح نشط ومتفاعل ويعتمد عمل الكاربون والتي فيها جزيئات من السائل او

الغاز اساسا على ظاهرة تحدث طبيعيا تسمى الامتزاز على سطح مادة صلبة وهي متشابهة نوعا ما بطريقة جذب المغناطيس لبرادة حديد وذلك نظرا لكون الكاربون المنشط يمتلك مساحة سطحية عالية وسطح مسامي ونشط فانه يعتبر مادة مثالية للامتزاز (Wood and Earnshaw, 1986).

وعادة تعتمد كفاءة الامتزاز على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكاربون المنشط وطبيعية وتركيز المادة الملوثة المراد ازالتا ودرجة الحموضة ووقت التماس بين الكاربون المنشط الذي يستخدم في أمتزاز الغازات والابخرة والمادة الملوثة وللكاربون المنشط تشكلات شكل الحبيبات الذي يستخدم في امتزاز السوائل وهذه الخواص الفريدة التي يتمتع بها الكاربون المنشط يدخل في البودرة صناعات عديدة حيث يدخل في الصناعات الغذائية والدوائية وصناعة المشروبات الغازية السامة كما يستخدم في تنقية المياه الخاصة بالشرب وكذلك في تنقية الهواء من مداخن المصانع وفي التنظيف والاصلاح البيئي(الدبوني، 1991).

2-3-2 تحضير فحم منشط كمادة مازة جديدة من مصادر نباتية طبيعية

هذه الدراسة تتضمن تحضير وتشخيص مادة مازة جديده من مصادر نباتية طبيعية واذا شخصت بواسطة تقنيات مختلفة مثل مطيافية الانسجة الحمراء وصيود الاشعة السينية ومجهز القوى الذرية والمجهر الالكتروني الماسح حيث بنيت نتائج طيف الاشعة عن الحمراء ان الفحم المنشط المحضر لا يحتوي على اي مجموعة فعالة اي انه فاعل كيميائيا وبينت النتائج كل من صيود الاشعة السينية ومجهر القوى الذرية والمجهر الالكتروني الماسح المستوى البلوري للفحم المحضر وحجم الدقائق وشكل المسامات على سطح الفحم المنشط المحضر بالإضافة الى دراسة قابلية امتزاز الفحم المحضر صبغات ذات اوزان جزئية عالية كصبغة المثيلين الزرقاء وكذلك حساب نسبة الرطوبة التي بلغت (0.2%) وبكثافة عالية وهي (0.495 $glcm^3$)

وكذلك وجد ان الدالة الحامضية للفحم المنشط متعادلة وبمحتوى رماه(0.0112g) حيث ظهرت النتائج الى الفحم المنشط المحضر له مواصفات مطابقة لمواصفات الفحم المنشط التجاري او العالمي.

يمكن تعرف الفحم المنشط على انه مادة تتكون من الكاربون ذات لون اسود تمتلك صبغات مسامية وتكون صلبة وعديمة الطعم ان الفحم المنشط هو اسم لعائلة كبيرة من المواد الفحمية ليس لها تركيب معين ويمكن معرفة كل نوع من انواع الفحم المنشط من خلال خواصها الاقتصادية اومن خلال خصائصها السطحية او المسامية ويمكن تصنيعه من عدة مواد وبطرائق مختلفة (Pala, et.al, 2003).

ان تاريخ الفحم المنشط يرجع الى المصريين القدماء فقد تم استخدامه في تطهير الماء اثناء العمليات الجراحية وكذلك استخدام لأول مرة كبديل للفحم الحيواني في عملية تكرير السكر.

استخدام في الحرب العالمية الأولى عن طريق وضعه في اقنعة واقية للحماية من الغازات السامة وتزايد استخداماته حتى وقتنا الحاضر.

ان الاهتمام المتزايد لعملية الامتزاز جاء نتيجة كفاءتها العالية في امتزاز السموم والاصباغ والملوثات العالية وكلفتها القليلة حيث هناك اصناف عديدة من المواد استخدمت كمواد مازة.

4-2 الامتزاز في المحلول:

ان حالات المادة التي تمتلك سطوح محدودة في الفضاء هي الحالة الصلبة والحالة السائلة لذلك فان مجالات التماس السطحي التي تؤدي الى حصول الامتزاز هي أنظمة:

صلب – سائل.

صلب – غاز.

صلب – صلب. (Adamson and Gast, 2001)

الامتزاز في المحاليل له اهمية كبيرة في ازالة الالوان والملوثات من المياه وعوادم الصـــناعة قبل الصـرف الصـحي الامن وذلك بعد امتزاز هذه المواد على مادة مازة قوية مثل الفحم المنشـط او السيليكيا وكثير ما نصادف تحقق ايزوثيرم لانكماير او تمكن عند دراسة امتزاز مواد مثل حامض الخليك على الفحم او عند دراسة تنشيط تأكل المعادن بمواد شديدة الامتزاز على سطح المعادن مثل امتزاز الامينات طويلة السلسة على النحاس ولعل اشهر ايزوثرم الامتزاز المواد الذاتية في المحاصيل على مواد مازة عديدة هو أيزوثيوم فريند ليش reundlich isotherm

$$W_a = KC^{1/n}$$

حيث ان C تركيز الاتزان (تركيز مادة ممتزة في المحلول بعد عملية الامتزاز)

W_a = وزن المادة الممتزة لكل غرام من المادة المازة.

n,k = ثابتان يعتمدان على المادة المازة والممتزة.

1-4-2 امتزاز غاز على صلب

أهمية الامتزاز في هذا النوع منه واســـعة حيث تدخل في صـــــناعة المواد الحافزة Catalysts الضـــرورة لتصـــنيع كثير من المواد مثل الامونيا والبلمرات والمهدرجات والاحماض المعدنية وفي عملية أمتزاز غاز على صلب يجب الانتباه الى ان الغاز لا يخترق الصلب والا كانت العملية اقتصـاصـا وليس امتزازاً وقد تتكون طبقة ممتزة واحدة او اكثر على سطح الصـلب حسب نوع الامتزاز سواء كان كيميائي او فيزيائي (Abdo, et.al, 1997).

ان كثير من المواد الصلبة يمكنها امتزاز الغازات فوق سطحها ويتوقف ذلك على مساحة سطح المادة الصلبة ومثال ذلك فان مواد مثل السيليكا جل silica gel والفحم الناتج من الأخشاب أو العظام الحيوانية تستطيع أن تمتز الغازات فوق سطوحها بدرجة كبيرة نظراً لطبيعتها المسامية والتي تزيد من مساحة السطح الذي يحدث علية الامتزاز.

عملية الامتزاز تزداد عن طريق تنشيط سطح المادة الصلبة وذلك بالتسخين وعملية التنشيط تتضمن التخلص من الشوائب الموجودة على السطح وبذلك يصبح السطح خالياً وفي ظروف جيدة لعملية الامتزاز .وعملية الامتزاز تتأثر تأثراً كبيراً بالحرارة وعلى ذلك فان زيادة درجة الحرارة يؤدي الى نقص في كمية الغاز الممتزة والعكس صحيح. ومثال ذلك فعند ضغط 600مم زئبق فان واحد جرام من الفحم يمتز 10سم3 من غاز النيترجين عند درجة الصفر المئوي .

2-4-2 امتزاز سائل على صلب

عملية امتزاز سائل – صلب تتضمن تماس سطحي الطورين الصلب والسائل مع بعضها اذ ان الطور السائل اما ان يكون نقياً او ان يحتوي مادة او أكثر مذابة فيه.

1-2-4-2 دراسة عامل الرطوبة في امتزاز سائل على صلب

هناك العديد من الأمثلة على الخواص المرغوبة والغير مرغوبة التي تنتج من مستويات متنوعة للرطوبة المرتبطة مع مادة صلبة محددة أو تركيبة لمزيج من المواد الصلبة.

التدفق والرص والتكتل والتفتت والانحلالية والقساوة والثبات الكيميائي هي فقط بعض الخواص التي تتأثر بوجود الرطوبة. بسبب تواجد كتلة الماء على شكل سائل أو كبخار عند درجة رطوبة نسبية بشكل فعلي في جميع مراحل تصنيع المواد الصلبة (مكونات فعالة و سواغات) وتخزينها ومعالجتها إلى تركيبة وتعبئة المنتج النهائي ولذلك من الضروري الفهم الأساسي لدور الماء في التأثير على خواص المواد الصلبة والعكس بالعكس.

على الرغم من أن خواص المواد الصلبة المنفردة وأداء الأشكال الصيدلانية الصلبة يعتمد على الرطوبة فإن وصف تأثر الماء التحتي بالمواد الصلبة غالبا ما يكون غير واضحا. وكمثال على ذلك فإن العديد من المواد الصلبة توصف على أنها محبة للرطوبة بدون الإشارة فيما وكم هذا يكون مرتبطا بمعدل أو كمية امتصاص الرطوبة كتابع للرطوبة النسبية أو درجة الحرارة. ولتوضيح هذا الغموض اعتبر أن المواد البلورية غير القابلة للتميه والمنحلة في الماء ككلوريد الصوديوم تمتص كميات قليلة جدا من الرطوبة (أقل من 0,1 %) تحت رطوبتها النسبية الحرجة حيث أن الصلبة منها قادرة في الواقع على الانحلال في تلك الرطوبة الممتزة. من جهة أخرى تستخدم بعض السواغات النموذجية قي الأشكال الصيدلانية الصلبة كالنشاء والسيللوز والمحافظ الهلامية تمتص كميات معتبرة من الرطوبة (من 20-50%) وعلى الرغم من ذلك فهذه المواد لا تنحل في الماء بل يطرأ عليها عند رطوبة نسبية عالية تغييرات ذات أهمية تتعلق بالشكل (الانتباج). تعتمد سرعة امتصاص المواد للرطوبة على الرطوبة النسبية للوسط المحيط ومحتوى المادة الصلبة من الرطوبة المعتمد على الزمن. من أجل الحالات التي تكون فيها الرطوبة النسبية للوسط المحيط مختلفة بشكل كبير عن الرطوبة التي كان فيها السواغ(كالجيلاتين) سابقا في حالة توازن فإن معدل امتصاص أو فقدان الرطوبة الأولية سيكون ذو أهمية ولكنه سوف سيتناهى إلى الصفر مع مرور الزمن. ومن جهة أخرى فإن للمواد البلورية غير القابلة للتميه والمنحلة في الماء (ككلوريد الصوديوم) معدل امتصاص أو فقدان للرطوبة منخفض جدا سوف يتناقص إلى الصفر إذا بقيت الرطوبة النسبية للوسط المحيط تحت درجة الرطوبة النسبية الحرجة. ولكن إذا كانت الرطوبة النسبية فوق الدرجة الحرجة فإن معدل امتصاص الرطوبة سيكون كبيرا ومستمرا نسبيا حتى تمام انحلال المادة الصلبة، تحدث بشكل واضح للعينات المختلفة آليات متعددة لامتصاص أو امتزاز الماء. على ضوء ذلك, فإن وصف كلوريد الصوديوم أو النشاء كمادة محبة للماء يعطي فهما قليلا للتأثيرات الحاصلة بين الماء والمادة الصلبة التي قد تؤثر على صفاته الكيميائية والفيزيائية. توضح هذه الأمثلة الحاجة إلى فهم الآليات الدفينة لامتصاص الأجسام الصلبة للرطوبة. لذا في هذا الخصوص تقدم عنونة الأسئلة التالية قواعد لدراسة آليات متعددة للتأثيرات بين الماء والمادة الصلبة:

- ما هي كمية الماء وما هي فعالية الماء المتوافقة للضغط النسبي أو النسبة المئوية للرطوبة النسبية؟
- ما هي حركية امتصاص أو فقدان الرطوبة وما هو ثابت السرعة أو التغير خلال الزمن؟
- أين يقع الماء (هل هو ممتز على السطح الخارجي للبلورة أو ممتص داخل البلورة كماء إماهة محدد أوغير محدد أو ممتص داخل مناطق لابلورية أو متكثف ضن المسامات الخ؟

- ما هي حالة الرطوبة المرتبطة مع الجسم الصلب كتلة الماء أو ماء الإماهة أو الماء الممتص فيزيائيا إلخ؟
- ما هو شكل الجسم الصلب المتواجد (حجم الجسيم وشكله والأصناف المتعددة الأشكال ودرجة التبلور وحالة الإماهة) وهل هو ثابت ترموديناميكيا ضمن درجة حرارة ونطاق رطوبة نسبية وبأي شكل يتوقع وجوده؟

2-2-4-2 المعادلة العامة للامتزاز السائل على الصلب

$$\Delta n = \frac{\Delta PV}{RT}$$

حيث أن V هو الحجم النهائي و R ثابت الغازات و Tدرجة الحرارة المطلقة.

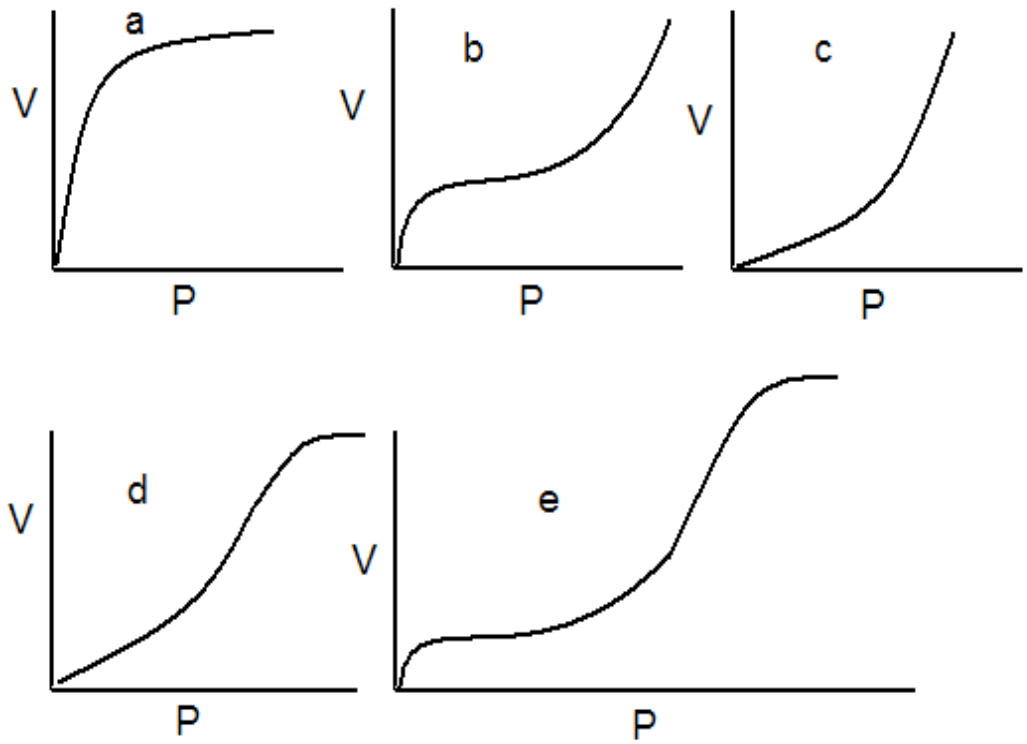
يمتز الماء على سطح الأجسام الصلبة المتشكلة غير المتميهة عند رطوبة نسبية منخفضة. وبزيادة الرطوبة النسبية يتوقع ميل لحصول امتزاز متعدد الطبقات. سوف يبدأ الجسم الصلب بالانحلال في الطبقة الرقيقة الممتصة للماء عند رطوبة نسبية (خاصة للمادة المعطاة) سوف نحصل على الأغلب على محلول مشبع للمادة المنحلة، وهذا سوف يؤدي إلى تناقص ضغط البخار فوق الطبقة الرقيقة الممتصة للماء بشكل نسبي مع الماء النقي وأن يكون ثابتا ومساويا للضغط فوق المحلول المشبع للمادة. يمكن أن يعبر عن ضغط البخار كرطوبة نسبية حرجة RH0إذا كانت الرطوبة النسبية في الجو أكبر من الرطوبة النسبية فوق المحلول المشبع (RH0)فإن الماء سوف يتكثف بشكل تلقائي فوق الطبقة الرقيقة المائية. هذا سوف يمدد الطبقة الرقيقة مما يسمح للمادة الصلبة أن تنحل مما يؤدي بدوره إلى الحفاظ على تدرج الضغط. سوف تستمر عملية امتصاص الماء إلى أن تنحل كل المادة الصلبة وإلى أن يحدث المزيد من تمدد المحلول. فقط عندما تزداد الرطوبة النسبية فوق المحلول لتساوي الرطوبة النسبية للجو فإن عملية الامتصاص سوف تنتهي. تسمى هذه الظاهرة بالميوعة. على الرغم من أن المادة المميهة تخضع لتحول الحالة الصلبة عن طريق الانتقال من الحالة الغير مميهة إلى الحالة المميهة كما هو الحال في الانتقال من أنواع حالة مميهة إلى أخرى. يلاحظ أيضا سلوك مشابه لذلك الموصوف سابقا للمواد المميهة عند رطوبة نسبية حرجة للمواد المميهة وفوقها. تتواجد في الأنظمة الصيدلانية أنواع منحلة في الماء بكثرة في الأشكال الصيدلانية. لذلك من الضروري فهم الشروط المسؤولة عن الميوعة و فهم الحالات الجزيئية التي تحدث عند رطوبة نسبية تحت نقطة التميع.

5-2 ايزوثيرمات الامتزاز

تعرف العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح معين وتركيز الاتزان للمادة الممتزة عنده درجة الحرارة ثابتة بأيزوثيرم الامتزاز. يستفاد من الايزوثيرم باستخراج معلومات مفيدة عن طبيعة عملية الامتزاز وظروفها وذلك لأنه يعتمد على درجة حرارة وكما يستفاد من الايزوثيروم في الحصول على القسم الثرموديناميكية الخاصة بعملية الامتزاز.

1-5-2 أشكال ايزوثرمات الامتزاز

تلخص الحالات المختلفة الايزوثرمات الامتزاز بخمس اشكال في ادناه



الشكل (2−1) اشكال ايزوثيرمات الامتزاز

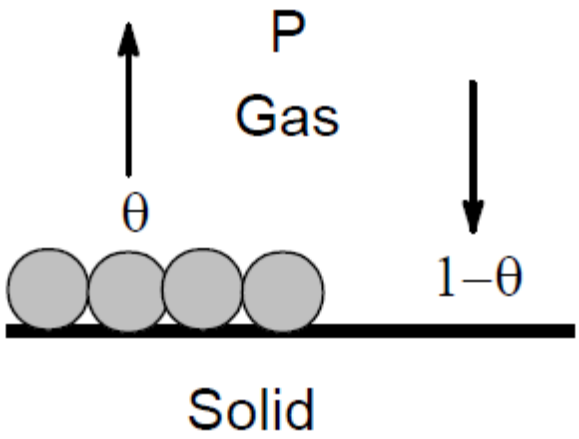
لهذه الانواع المختلفة من الامتزاز ثلاثة اسباب رئيسة:-

امتزاز الطبقة الواحدة morolayer وهو النوع الكيميائي كما مبين في الشكل(a).

امتزاز الطبقات المتعددة على سطح وصمت non –porous وهو النوع الفيزيائي أشكال (d–c).

امتزاز الطبقات المتعددة على سطح مسامي porous وهو من النوع الفيزيائي أشكال(d–e) وهويشمل التكثيف في المسام والانابيب الشعرية.

كما يبدو في الشكلين B,E يظهران كلا من الامتزاز الكيميائي في المرحلة الاولى والامتزاز الفيزيائي فيما بعد كما يتضح من الشكل a أن الامتزاز الكيميائي يؤدي الى حالة تشبع مع ارتفاع الضغط حيث لا تزيد كمية الغاز الممتز بعد الوصول الى حالة التشبع وتسمى الواحدة



الشكل (2–2): الاتزان الديناميكي لعملية الامتزاز وفقا لمعادلة لانكماير

ولها أهمية كبرى في تقدير مساحة سطح المواد المجزئة تجزئة دقيقة في صورة المسحوق

أحد نماذج تفسير الامتزاز الكيميائي هي معادلة لانكماير

2-5-1-1 معادلة الانكماير

فرضيات معادلة لانكماير

1. سمك الطبقة الممتزة على سطح الصلب الماز لاتزيد عن طبقة واحدة غير متحركة.
2. عملية الامتزاز هي عملية أتزان ديناميكي يتساوى فيحقق معدل الامتزاز على الجزء الغاري من السطح مع معدل تبخر الغاز الممتز من الجزء المغطى من السطح.
3. حرارة الامتزاز لا تعتمد على كمية الغاز الممتز.

في عام 1918 اقترح العالم لانكماير معادلة لتفسير ظاهرة الامتزاز اعتمادا على افتراضيات نظرية تتضمن على ان الامتزاز يتكون من طبقة واحدة وقد استعيد حدوث تفاعلات بين الدقائق الممتزة والسطح وبسبب التهيج الحراري تزداد كمية المادة الممتزة سريعا في بداية الامتزاز ثم تبدأ بالثبات تدريجيا وهذا مايعرف بالامتزاز Desorption وهو عملية معاكسة للامتزاز

$$A=\frac{Ka}{Kd}$$

في حالة التوازن بان سرعة الامتزاز R تساوي سرعة الامتزاز Rd واذا كان الجزء المغطى من السطح بجزيئات المادة الممتزة نسبة الى السطح الكلي للمادة المازة (o) فان الجزء غير المغطى في اي وقت (1−o) وبهذا تكون سرعة الامتزاز تعتمد على الضغط p في حالة امتزاز الغازات على المادة الصلبة وعلى تركيز المحلول عند الاتزان mg/LC_e في حالة الامتزاز الغازات على المواد الصلبة وكذلك يعتمد على المواقع الفعالة غير المغطاة (1−

N(O حيث ان N تمثل العدد الكلي للمواقع الفعالة واذا فرضنا الثابت سرعة الامتزاز Ko ,

وثابت السرعة الامتزاز Kd فان:-

$$(Ra) = Ka\ PN\ (1-O) \quad \ldots\ldots (2-1)$$

$$(Rd) = Kd\ NO \quad \ldots\ldots (2-2)$$

$$Kd\ PN\ (1-O) = Kd\ NO \quad \ldots\ldots (2-3)$$

$$O = \frac{aP}{1+aP} \quad A = \frac{ka}{kd}$$

تتناسب الكمية الممتزة بالنسبة الى وحدة المساحة او الكتلة المادة الممتزة Y مع الجزء المغطى وكالاتي (الجبوري،2001).

$$Y = ko = \frac{kap}{Hap}$$

$$K = Ka$$

حيث يعتبر (k,a ثوابت لانكماير)

2-1-5-2 معادلة فريند لش للأمتزاز:-

وضع العالم الالماني فريند لشن معادلة وصيغة مهمة في الامتزاز تعالج الامتزاز على السطوح الصلبة غير المتجانسة وكذلك الامتزاز الذي لايتحدد بطبقة جزئية واحدة وانما متعدد الطبقات (Levine, 1988). أن هذه المعادلة خاصة بالامتزاز من المحاليل على السطوح غير المتجانسة هي:

$$Qe = Kf\ Ce^{\frac{1}{n}} \quad \ldots\ldots (2-4)$$

حيث أن Qe :- كمية المادة الممتزة بوحدات (mg/g)

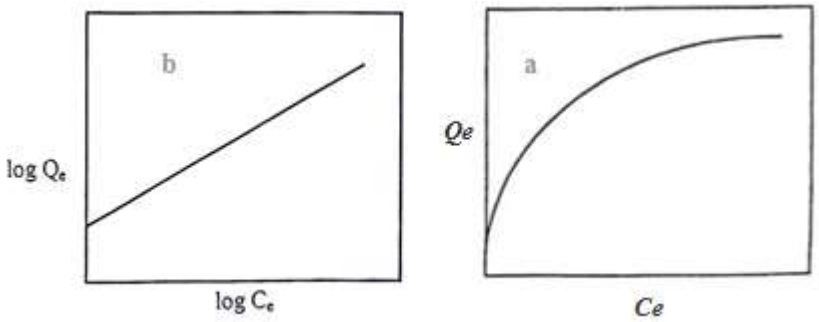
Ce :- التركيز عند الاتزان بوحدات (mg/L)

K,n :- ثوابت فريند لش العددية والتي تعتمد على طبقة كل من الممتز والماز ودرجة الحرارة

وبأخذ لوغارتم للطرفين تصبح المعادلة بالشكل الاتي:

$$\text{Log Qe}=\text{logkf}+\frac{1}{n}\text{logce}$$

وبرسم (log Qe) مقابل (log ce) نحصل على خط مستقيم فيله $(\frac{1}{n})$ يمثل شدة الامتزاز وتقاطع (logkf) يمثل لسعة الامتزاز كما بشكل (2-3):



الشكل (2-3): (a) ايزوثيرم فريندليش. (b) الصورة الخطية للايزوثيرم

3-1-5-2 معادلة BET للأمتزاز متعدد الطبقات

كل جزئي في طبقة الامتزاز الاولى يســتخدم كموقع الامتزاز جزئية جديدة في الطبقة الثانية وبشكل متتابع اللطبقات الأخرى.

حالة اتزان دينامكية لكل طبقة جزئية تماما كما في نظرية لانكماير الامتزاز طبقة واحدة (كيميائية).

حرارة الامتزاز لكل طبقة بعد الطبقة الاولى مســـاوية لحرارة التبخر او التميع حرارة الامتزاز للطبقة الاولى مساوية لحرارة الامتزاز في حالة الامتزاز الكيميائي.

$$\frac{p}{v(p^{\circ}-p)} = \left(\frac{C-1}{V_{mc}}\right)\frac{p}{p_0} + \frac{1}{V_{mc}}$$

v– حجم الغاز الممتز عند الظروف القياسيه STp.

P°:– الضـــغط البخاري للغاز او الســـائل المشـــبع الممتز عند درجة الحرارة T ويمثل الحد الادنى للضغط وعند هذا الضغط يرتفع منحني الامتزاز راسيا حيث يحدث التكثيف.

Vm:–حجم الغاز الممتز عندما يتغطى السطح بطبقة كاملة احادية الجزئية من الغاز

C :– ثابت عند أي درجة حرارة معطاة ويساوي تقريبا

C =exp$(\Delta Hads - \Delta Hliq)lrt$

$\Delta Hads$: حرارة امتزاز الطبقة الأولى.

$\Delta Hliq$: حرارة تميع او أسالة الغاز.

في حالة الامتزاز من النوع الاول تكون $\Delta Hads > \Delta Hliq$

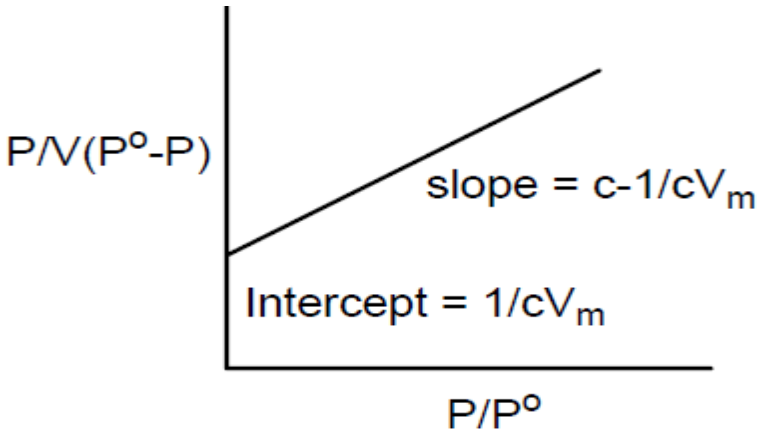
في حالة الامتزاز من النوع الثاني تكون$\Delta Hliq > \Delta Hads$

الميل $M=\frac{c-1}{cvm}$ و B=$\frac{1}{cvm}$ التقاطع

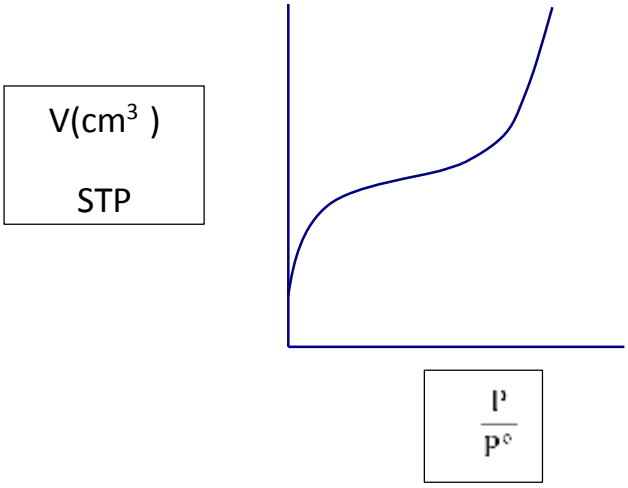
فتصبح

Vm=$\frac{1}{m+b}$.....(2–5)

$$C = +1 \frac{m}{b} \quad \text{.....} (2-6)$$



الشــكل (2-4): منحني الامتزاز الايزوثيرمي لغاز النتروجين على الســليكا



الشكل (2-5): المعادلة الخطية لنموذج BET

4-1-5-2 معادلة تمكن Timken Isotherm

علاجا لفرضية لانكماير التي اعتمدها في اشتقاق ايزوثيرمه والتي تفترض ان الحرارة ثابتة ولاتعتمد على كسر السطح المغطى وان الجزيئات الممتزة لا تتحرك ، اشتق تمكن ايزوثيرم يأخذ ادناه(2−7)بنظر الاعتبار اعتماد حرارة الامتزاز على كسر السطح المغطى وكما في المعادلة (Dada et.al, 2012) :

$$Q = \Delta H^0(1-\beta\theta) \quad \text{.....} (2-7)$$

حيث ان ΔH^0 هي المتغير في الانثالبي القياسي للامتزاز و β ثابت حسب الافتراض يجب ان تقل حرارة الامتزاز كلما زاد كسر السطح المغطى و بإدخال التعديل تصبح المعادلة :

$$V_b = K_b\theta\, exp\{-\Delta H^0\,(1-\beta\theta)/RT\} \quad \text{.....} (2-8)$$

وكما في ايزوثيرم لانكماير $V_f = V_b$ نحصل على

$$K_f P(1-\theta) = K_b\theta\, exp\{-\Delta H^0\,(1-\beta\theta)/RT\} \quad \text{.....} (2-9)$$

وبتبسيط المعادلة(2−9) أعلاه نجمع المقادير الثلاثة في ثابت واحد فنحصل على

$$DP = \{\theta/(1-\theta)\} * e^{C\theta} \quad \text{.....} (2-10)$$

$$D = K_f/K_b\, exp\{\Delta H^0/RT\} \quad \text{.....} (2-11)$$

$$C = \Delta H^0\beta/RT \quad \text{.....} (2-12)$$

عند درجات امتزاز متوسطة ، يمكن اعتبار ان $\theta/(1-\theta) \approx 1$ ، وتصبح المعادلة (2−12) بعد اخذ لوغارتم للطرفين كما يأتي:

$$\theta = (1/C)\ell nP + G \quad \text{.....} (2-13)$$

حيث ان:

$$G = (1/C)\ell nD \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2-14)$$

والمعادلة (2−14) هي ايزوثيرم تمكن حيث نلاحظ ان θ تزداد خطيا مع P وتتطبق عند درجات امتزاز متوسطة حوالي $\theta \approx 0.5$ (Dada et.al, 2012).

6-2 التطبيقات الصناعية:-

يستخدم الكاربون المنشط في العديد من التطبيقات الصناعية وذلك بتنقية المواد في كافة مراحل الانتاج بدءا من تنقية المواد الأولية وانتقاء بتحسين جودة المنتج النهائي حيث يدخل في صناعة السكر لتنقية محلول السكر من الشوائب والالوان والحصول على بلورات نقية وكذلك يستخدم في صناعة الطلاء الكهربائي لتنقية محاليل الطلاء واعادة استخدامها وفي استخلاص المعادن وتنقية الفضة والذهب واسترجاع المذيبات وفي التكنولوجيا النووية وتكرير البترول وفي إزالة اللون وتنقية العديد من المواد المستخدمة في الصناعات الغذائية والدوائية والكيميائية وازالة الروائح والابخرة الزيتية وغيرها من الهيدروكاربونات من الهواء المضغوط (Pala, et.al, 2003)

7-2 التطبيقات البيئة

لاستخدام الكاربون المنشط في معالجة مياه الشرب ومعالجة المياه في برك السباحة وفي مرشحات السامة وازالة الروائح من البيئات المغلقة مثل المشافي والمطاعم والمطارات والسيارات والثلاجات ويستخدم بشكل واسع لامتصاص انبعاثات الزئبق من محطات الطاقة العاملة بالفحم ومحارق النفايات الطبية ويستخدم في ازالة المركبات العضوية المتطايرة من غرف التنظيف الجاف والدهن وفي تنظيف واعادة تأهيل المواقع الملوثة ومعالجة التسرب الكيميائي وتنظيف المياه الجوفية ومعالجة المياه العادمة الصناعية والتحكم في تلوث الهواء عن طريق أزاله

الغازات والأبخرة الضـــارة وإزالة بعض الملوثات المعقدة مثل المبيدات الفينول والزيوت المعدنية والمركبات العضوية ومركبات الكبريت العضوية من المياه.

8-2 التطبيقات الطبية

لقد عرف الكاربون النشط قديما كمادة مضادة للسموم الطبية المشخصة مثل مرشحات الغســيل الكلوي وفصـــل المركبات الدوائية وتنقيتها كمادة حاملة لبعض الادوية فيعالج الانتفاخ المعوي الناشــئ عن سـوء الهضـم كما يسـتخدم كمجموعة مضـادة للتسـمم الدوائي او الكيميائي الطارئ نتيجة خطا الاســـتعمال بجرعة زائدة او التخلص من ســـموم الافلاتوكينات في المواد الغذائية (Saleem, 1997).

المصادر العربية

1. ألشمري ،رفاه حمد.،(2006).دراسة ثرموديناميكية لامتزاز بعض الصبغات على بعض الأنسجة الصناعية والقطنية.أطروحة ماجستير. جامعة الكوفة.كلية التربية للبنات.(ص 66) .
2. العبيدي، حميد مجيد، (2012). دراسة استعمال ألياف ساق الموز الكاذب في إزالة بعض أصباغ تلوث المياه. مجلة الكوفة للعلوم الزراعية./ المجلد (4) .العدد (1).
3. علوان، لقاء حسين واخرون.(2009). دراسة تأثير طبيعة المادة المازة على البنزدين.مجلة جامعة كركوك، المجلد (4)، العدد(2).
4. عرط، عبد الأمير خلف واخرون.(2010). أستقصاء تأثير درجة حرارة والدالة الحامضية على أمتزاز بعض الصبغات من محاليلها المائية على سطح البولي ستايرين. مجلة كلية التربية الأساسية/ جامعة بابل
5. الحسيني ، هيفاء جاسم .(2006). امتزاز بعض الصبغات على سطوح اكاسيد الحديد والنحاس والزنك والألمنيوم . أطروحة ماجستير. جامعة الكوفة . كلية التربية للبنات ، ص(33 - 35)
6. الدليمي، ع.ص.(2002). دراسة حركية امتزاز بعض المركبات الالديهايدية والكيتونية على سطح من مسحوق الصخور السيليسة، رسالة ماجستير، جامعة بغداد.
7. مصـــيلحي، ف.م(2008). الجغرافيا الصـــحية والطبية، دار الماجد للنشـــر والتوزيع، القاهرة
8. كولاس، ر.(1981). تلوث الماء، ترجمة: محمد يعقوب، منشورات عويدات، بيروت
9. النجار، م.س.(1999). تلوث البيئة في مصـــر المخاطر والحلول، الهيئة المصـــرية العامة للكتاب، القاهرة
10. الاســدي، حوراء خليل.(2010).تحضــير ودراســة تحليلية لبعض الاصــباغ الازوية الزئبقية ومعقداتها مع النحاس الثنائي.رسالة ماجستير.جامعة البصرة
11. عبد العزيز، م.ك. (1999)الصحة والبيئة - التلوث البيئي والخطر الداهم على صحتنا، الهيئة المصرية العامة للكتاب، القاهرة
12. إسلام، أ.م.(1990).التلوث مشكلة العصر، سلسلة عالم المعرفة (152)، الكويت
13. القادر الفقي،م.ع.(2006). البيئة مشـــاكلها وقضـــاياها وحمايتها من التلوث، الهيئة المصرية العامة للكتاب، القاهرة

14. الدبوني،ع. ع.(1991)، "مقدمة في البتروكيمياويات"، ط 1، جامعة الموصل، ص 307 – 322.

المصادر الاجنبية

15. Liapis, A. I. and Rippin, D.W. (1978). Chem. Eng. Sci., 33, 593.
16. Daniels,F., Williams, J. W., Bender, P. and Alberty, R. A. (1962). Experimental Physical Chemistry, MeGraw – Hill, New York .
17. Custashaw,K. (1991). Chrom some stain,in The Actcytogentics Lab. Sec.ed New York.
18. Hassan , S .H ., Singh , K ., Prakash , O . and Talat , M . (2008) . Removal of Cr(III) from aqueous solutions using agricultural waste maize brane . Journal of Hazardous materials 152 .P . 356 – 365 .
19. Alhaider L.S.,(2005). Astudy of Adsorption of Caffeine and Theophylline from Aqueous solution on selected Iraqi surfaces clays , M.Sc. University of Baghdad.
20. Maddhinni,V. L. Vurimindi ,H. B. and Yerramilli, A. J. .(2006)Indian. Sci.,Vol. 86 , p.507.
21. Al- Hameed, N. A. (1989). "M. Sc. Thesis " Basrah university, Iraq.
22. Zollinger, H. (1991).color chemistry, Synthesis, properties and Application of organic Dyes and pigments, VcH.
23. Yamada, H. and Meed Konima, T. (1974). Anal chem., Vol. 72, p.426.
24. Abrahart, E. N. (1968). Dyes and their Intermediates, 1st Ed.
25. Bras, R., Gomes, A., Ferra, M. I., Pinheiro, H. M. and Gon calves, I. C. (2005). Journal of Biotechnology 115, p. 59.
26. Hanny, N.B. (1976). Treatise on solid state chemistry, Vol. 68, Surface II, p.

27. Saleh, J. M.(1980). Surface Chemistry. 1st edition, Baghda d University press, Baghdad.

28. Daniels, F., Williams, J. W., Bender P. and Alberty, R. A. (1962). Experimental Physical Chemistry. MeGraw – Hill, New York.
29. Barrow, G. M. (1988). Physical Chemistry. 5th edition, MeGraw-Hill, New York.
30. Osick J., and Cooper, I. L. (1982) Adsorption. Wiley, New York.
31. Sharma, K. K., and Sharma, L. K.(1986). A Text Book of Physical Chemistry. 8th edition, Vina Education, India.
32. Feldman, M. and Desrochers, P. (March 2003). "Research Universities and Local Economic Development: Lessons from the History of the Johns Hopkins
33. Adamson, A. W. and Gast, A. P. (2001). Physical Chemistry of Surfaces", 6th edition, Wiley, New York.
34. Abdo, U., Nasier, S. and Eltawil, Y. J. (1997). Environ. Sci. and Health. 32, 1159.
35. Wood, N.G. and Earnshaw, A.(1986). Chemistry of elements. McGraw–Hill, New York, U.S.A., pp 296–304.
36. Pala, A., Tokat, E. and Erkaya, H. (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.
37. Saleem, F.F. (1997). Production of activated carbon from local raw materials/ effect of structural modifications on physical and mechanical properties. Ph.D. Thesis, Mosul university.

38. Levine, N. I.(1988). Physical Chemistry. 3rd edition, MeGraw- Hill, Singapore.

39. Dada, A.O, Olalekan, A.P, Olatunya, A.M., DADA, O.(2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn2+ Unto Phosphoric Acid Modified ice Husk. Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC), PP 38-45.