



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي جامعة قاصدي

مرباح - ورقلة كلية العلوم التطبيقية قسم هندسة الطرائق
مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر اكايمي هندسة الطرائق

تخصص: هندسة الطرائق للبيئة

اعداد الطالبان:

رغدة خلود, ابي مولود سعيدة

تحت عنوان:

إزالة الفلوريد من مياه منطقة تقرت

بالامتزاز على طين من منطقة بلدة عمر

Défluoruration des eaux de la région de Touggourt par
adsorption sur une argile de la région de Blidet-Amor

نوقشت علنا يوم: 2022/06/11

امام اللجنة المكونة من :

رئيسا

(MCA) جامعة قاصدي مرباح_ ورقلة

د. شوقي مراد

مناقشا

(MCB) جامعة قاصدي مرباح_ ورقلة

د. مخبي ياسمينه

مؤطر

(P) جامعة قاصدي مرباح_ ورقلة

أ.د. بيه احمد عبد الحفيظ

الموسم الجامعي : 2022/2021

الاهداء

إلى الينبوع الذي لايمل العطاء إلى اعز الناس وأقولهم الى قلبي والدتي
وأستاذتي الغالية على قلبي أمي حبيبتي نصيرة. إلى من سعى وشقى لأنعم بالراحة
والهناء إلى والدي الحنون عبد العزيز الذي لم يبخل عليا بشيء.
الى من حبهم يجري في عروقي أخواتي رفقاء دربي سندس فلة وسجود اميمة سماح مفيدة.
وأخواني عبد الشكور وتقي ويوسف ربي أحفظهم لي جميعا.
الى من سرنا سويا ونحن نشق الطريق صديقاتي كل واحدة باسمها إلى أزواج أخواتي حسين
هارون وإسماعيل والى زوج خالتي عمي جمال عرعار رحمه الله.
والى كل العائلة الكريمة التي ساندتني من خالاتي زهرة ربيحة نزيهة وأخوالي مولود وعبد
الحفيظ
عماتي هجيرة سارة سهام ناجية دليلة فجرة وأعمامي جعفر إسماعيل ونبيل وبالأخص
جدي علي بوراس وجيلاني رعدة رحمهما الله وجدتي الحبيبة مريم عرعار.
إلى من أحبوني بصدق إلى عائلتي المستقبلية أمي عايدة وأبي السعيد وإخوتي ومن أحب
قلبي صهيب.
الى صديقتي ورفيقتي في المذكرة سعيدة.
الى كل استاذ قدم لي نصيحة من قريب او بعيد وعرف قدراتي في الدراسة اهديكم
هذا العمل راجية من المولى عز وجل ان يجد القبول والنجاح.

خلود

الأهداء

إلهي لا يطيب الليل إلا بشرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك ولا تطيب اللحظات

إلا بذكرك ولا تطيب الأخوة إلا بعفوك ولا تطيب الجنة إلا برويتك الله عز وجل إلى من

بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة إلى نبي الرحمة ونور العالمين سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم الحمد لله الذي خلقني وأنار بصيرتي وأعانني ووفقتي لإنجاز هذا العمل الذي أهديه:

إلى من تعلمت منها أسمى معاني الحب وأرقى معاني التضحية والوفاء إلى من أهدتها الحياة التعب والحرمان فأهدتني الدفء إلى الشمع التي تنور حياتي مليكة (ياما فضيلة) وإلى والدتي الغالية سعيدة رحمها الله وأسكنها فسيح جناته وإلى من عملوا وكدوا وعلموني معنى الحياة والكفاح وأوصلوني إلى ما أنا عليه.. فهم سندي ومثلي الأعلى في الحياة جدي عبد الرزاق وولدي نور الدين وأمي الثانية فوزية ، حفظهم الله . بدعوتهم وفقت والحمد لله..إلى جميع إخوتي يوسف، أمين، تقي وأخواتي سعاد، أحلام، سلسبيل، حبيبة وإلى زميلتي في المذكرة رعدة خلود.

وإلى كل عائلة أبي مولود والسايس كبيرا وصغيرا...، وإلى جميع صديقتي ايمان كريمة اسماء سندس إلى كل من وفاني بهذا الجهد المتواضع..إلى كل الاساتدة كلية العلوم التطبيقية وخاصة المشرف ببة احمد عبد الحفيظ لهم كل الاحترام والتقدير .

سعيدة

شكر و عرفان

قال عز شَكَرْتُمْ وِجَل: "لَئِن لَّا زِيدَنَّكُمْ"

الحمد لله والشكر لله رب العالمين الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله.

كما نشكر جامعة قاصدي مرباح ورقلة التي دوما تفتح ابوابها في وجه كل من أراد

الحصول على شهادة تؤهله بالحياة المهنية من مدير و عميد، دكاترة. وعمال وخاصة

اساتذة كلية العلوم التطبيقية فرع هندسة الطرائق إلى الذين لازموا عملنا

بالإرشادات والتوجيهات طيلة أشهر البحث فكانوا مثلا في الأمانة والإخلاص كما

نخص بالشكر والتقدير للاستاذ "ببه احمد عبد الحفيظ"

الذي قدم لنا كل التوجيهات والنصائح اللازمة فنشكره ونتمنى له كل التوفيق والسداد

من الله.

والشكر إلى طالبة الدكتوراء أسماء.

وإلى كل الأيادي الطيبة الخفية التي شاركت في بناء هذا العمل المتواضع

لكل عمال مركز البحث العلمي وماقدم لنا من الإمكانيات المادية والتقنية

داخل المخبر والشركة الجزائرية للمياه (محطة التحلية).

وإلى كل من أفادنا بمعلومة ومد لنا يد العون والمساعدة من قريب أو من بعيد

لتطبيق هدفنا المنشود ألا وهو نيل شهادة الماستر اختصاص هندسة الطرائق للبيئة

نقدم هذه الثمرة مع جزيل الشكر للجميع، ونسال الله الهداية والتوفيق.

سعيدة

خلود

ملخص :

تعاني منطقة تقرت من أمراض مرتبطة بفرط تراكيز الفلوريد تبلغ 1.71 مغ/لتر في مياه الشرب حيث تتجاوز ما توصى به منظمة الصحة العالمية ,مما يحتم تخفيضها. التقنيات التقليدية لإزالة الفلوريد (عمليات الأغشية، الترسيب، إلخ) باهظة الثمن ويصعب تنفيذها مما يحتم البحث عن طرق بسيطة التنفيذ وغير مكلفة اقتصاديا لتخفيض تركيزات الفلوريد. الهدف من هذه الدراسة هو المعالجة مياه منطقة تقرت بواسطة طين بلدة عمر بإستغلال ظاهرة الامتزاز. في البداية تمت تنقية الطين ثم قمنا باستعماله في نزع الفلوريدات ثم قمنا بإجراء دراسة لاختيار الظروف المثلى من أجل الحصول على أفضل كفاءة لتقليل الفلوريدات. تبين نتائج العمل بأن الطين هو أساسا من نوع إليت أما عملية المعالجة بينت أن الطين لها فعالية في تقوية نزع الفلوريدات حيث تم التوصل الى تركيز الفلوريد 0.68mg/l بمردود 60%. كما بينت الدراسة أن كل من سرعة الرج و زمن التماس و كتلة الماز لها تأثير على المردود.

الكلمات المفتاحية: إزالة الفلورايد ، الفلوريد ، الطين ، الامتزاز ، تقرت ، بلدة عمر

Résumé

La région de Touggourt connaît de maladies liées à des concentrations excessives de fluorure dans l'eau potable qui dépassent la norme recommandé par l'Organisation mondiale de la santé, d'où la nécessité de réduire ces concentrations. Les techniques classiques d'élimination des fluorures (membranes, sédimentation, etc.) sont coûteuses et difficiles à mettre en œuvre, ce qui nécessite la recherche de méthodes simples à mettre en œuvre et économiquement peu coûteuses pour réduire les concentrations des fluorures. Le but de cette étude est la défluoruration de l'eau de la région de Touggourt par adsorption sur une argile de la ville de Blidet Omar.. Dans un premier temps, l'argile a été purifiée puis nous l'avons utilisée pour éliminer les fluorures. Une étude de choix des conditions optimales afin d'obtenir le meilleur rendement a été réalisée. Une concentration en fluor de 0.68 mg/L a pu être obtenue ce qui correspond à un rendement d'élimination de 60%. L'étude a également montré que la vitesse d'agitation, le temps de contact et la masse de l'adsorbant ont un effet sur le rendement de défluoruration.

Mots clés : Défluoruration, Fluorure, Argile, adsorption, Touggourt, Blidet-Amor

Summary

The Touggourt region is experiencing illnesses linked to excessive concentrations of fluoride in drinking water that exceed the standard recommended by the World Health Organization, hence the need to reduce these concentrations. Conventional techniques for eliminating fluorides (membranes, sedimentation, etc.) are costly and difficult to implement, which necessitates the search for methods that are simple to implement and economically inexpensive to reduce fluoride concentrations. The purpose of this study is the defluoridation of water in the Touggourt region by adsorption on clay from the town of Blidet Omar. First, the clay was purified and then we used it to eliminate fluorides. A study of the choice of optimal conditions in order to obtain the best performance was carried out. A fluorine concentration of 0.68 mg/L was obtained, which corresponds to an elimination efficiency of 60%. The study also showed that the stirring speed, the contact time and the mass of the adsorbent have an effect on the defluoridation efficiency.

Keywords: *Defluoridation, Fluoride, Clay, adsorption, Touggourt, Blidet-Amor*

قائمة الاشكال

- الشكل-1: منحنى قوام التربة وفق لطريقة الترسيبية.....41
- الشكل-2: مخطط قيم حيود الأشعة السينية لعينة الطين.....42
- الشكل-3: طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه.....42
- الشكل-4: منحنى ايزوتارم النيتروجين لعينة الطين المدروسة.....43
- الشكل-5: صورة المجهر الإلكتروني الماسح MEB لعينة الطين المدروسة.....44
- أ- صورة MEB للاليت [14]44
- ب- صورة MEB للكاولينيت [15].....44
- الشكل-6: طيف الأشعة السينية المتشعبة EDX لعينة الطين.....44
- ### قائمة الجداول

- الجدول 1 نتائج معالجة المياه45
- الجدول 2 نتائج تأثير سرعة التحريك على ازالة الفلور.....46
- الجدول 3 نتائج تأثير زمن الالتماس على ازالة الفلورس.....47
- الجدول 4 نتائج المردود تحت تأثير كتلة الماز.....47

الفهرس

الصفحة	العنوان
I	الشكر والتقدير.....
II	قائمة الاشكال
III	مقدمة عامة
الفصل الاول: عموميات حول الفلورايد وتقنيات الازالة	
1	I -مقدمة.....
1	I -1 مصدر الفلوريدات.....
2	I-2 تأثيرات الفلورور.....
3	I-3 طرق تحديد الفلورور.....
5	I-3-1- طريقة قياس الامتصاص الجزئي.....
5	I-3-2- لطريقة عن طريق مطياف الامتصاص الجزئي.....
6	I-3-3- طريقة التدفق المستمر.....
6	I-4- طريقة قياس الجهد.....
7	I-5- طريقة الكروماتوغرافيا الأيونية.....
7	I 6- تقنيات ازالة الفلورايد الجديدة.....
7	تقنيات تخفيض الفلوريد.....
7	I 1-6- المعالجة الكيميائية بالترسيب.....
8	I 2-6- المعالجة بالامتزاز.....
10	I 3-6- المعالجة بتقنية الاغشية:.....
11	I 4-6- الديليزة الكهربائية (Donnan).....
12	I 5-6- المعالجة بتقنية التبادل الايوني.....
13	I 6-6- المعالجة بتقنية Nalgonda.....
الفصل الثاني: عموميات حول الطين وظاهرة الامتزاز	
17	II -مقدمة.....
17	II-2 مكونات المعادن الطينية.....
18	II-1- عائلة الكاولينيت او معادن من نوع (T-O)1/1.....
18	II-2- عائلة السمكتيت او معادن من نوع (T-O-T)1/2.....
18	إليت (illite).....
18	سميكتيت (smectite).....
19	فرميكليت (vermiculite).....

19 3-II عائلة الكلوريت او معادن من نوع 1/1/2 (T-O-T-O)
20 II 4- خصائص الطين
20 II 5- طرق تحديد الطين
20 II 6- مجالات استعمال الطين
21 II 7- تعريف الامتزاز
21 II 8- انواع الامتزاز
21 II 1-8- الامتزاز الفيزيائي
21 II 2-8- الامتزاز الكيميائي
21 II 9- العوامل المؤثرة على الامتزاز
21 II 1-9- طبيعة المادة الممتزة
21 II 2-9- طبيعة السطح الماز
24 II 3-9- سرعة الرج
22 II 4-9- درجة الحموضة pH
22 II 10- اهم المميزات
22 II 11- حركية الامتزاز
23 II 1-11- نموذج حركية شبه الرتبة الاولى
23 II 2-11- نموذج حركية شبه الرتبة الثانية
24 II 3-11- نموذج الانتشار داخل الجزيئات
24 II 12- ايزوثيرمات الامتزاز
25 II 1-12- ايزوثيرم الامتزاز لانجمير (Langmuir)
26 II 2-12- ايزوثيرم الامتزاز لفرندليش (Freundlich)
27 II 13- تطبيقات الامتزاز
الفصل الثالث: الطرق والادوات	
32 III 1- مقدمة
32 III 2- موقع اخذ العينة
32 III 3- تحديد قوام التربة
33 III 4- مرحلة تنقية الطين
33 III 5- حيود الاشعة السينية DRX
34 III 6- مطياف امتصاص الأشعة تحت الحمراء IRFT
35 III 7- مساحة السطح النوعي BET
36 III 8- المجهر الإلكتروني الماسح MEB
37 III 9- سعة التبادل الكاتيوني CEC

37	الجزء الثاني : اختيار عينة المياه المناسبة للدراسة.....
الفصل الرابع: النتائج والمناقشة	
41	III-1-تحديد خصائص الطين و نوعه.....
41	III-2-تحديد قوام التربة.....
42	III-3-تحديد الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للطين.....
42	III-4-نتائج تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعينة الطين.....
45	III-5-نتائج معالجة المياه بالطين.....
45	III-6-تأثير سرعة الرج.....
46	III-7-تأثير زمن الالتماس.....
47	III-8-تأثير كتلة الماز.....
50	الخاتمة
51	الملاحق



مقدمة



تعاني مناطق شمال الصحراء وخاصة الجنوب الشرقي (ورقلة ، تقرت ، الوادي و بسكرة) من فرط في مادة الفلوريد في الماء الموجه للأستهلاك البشري. بينت التحاليل أن مستويات الفلوريد في المياه غالبا ما تتجاوز المعايير المحددة من طرف المنظمة العالمية للصحة (OMS).

تصل كميات الفلوريد في بعض المياه إلى 3.7 (مغ / لتر) في حين أن القيمة الإرشادية التي أوصت بها منظمة الصحة العالمية هي 1.5 (مغ / لتر) وهذا بدون الأخذ بعين الاعتبار العادات الغذائية و العوامل المناخية.

النسب العالية من الفلوريد في مياه الشرب يضاف لها خصوصية النظام الغذائي للمنطقة من حيث الاستهلاك الكبير للشاي و التمر الغنيان بالفلوريدات. تؤدي إلى آثار سلبية على صحة سكان المنطقة. من أهم الأمراض المنتشرة الناتجة عن النسب العالية من الفلوريد تسوس الأسنان الذي يتميز باللون الأصفر لمينا الأسنان "خط الأرجون" أو الذي يظهر في شكل شرائح بيضاء على الأسنان و كذلك هشاشة العظام وظهور حالات تشوه.

وجود هذه الإثار السلبية على الصحة يحتم التفكير في تقليل من هذه الكميات المفرطة من الفلوريد، لكن الإشكالية هو أن التقنيات التقليدية لإزالة الفلوريد (عمليات الأغشية، الترسيب) باهظة الثمن ويصعب تنفيذها. يدخل هذا العمل في إطار إيجاد طرق بديلة لنزع الفلوريد بطرق غير مكلفة أقتصاديا و سهلة في تنفيذها و محافظة على البيئة تعتمد على استخدام الطين المحلي لإزالة فلورة مياه المنطقة. هذه التقنية بسيطة في تنفيذها واقتصادية. سيتم إجراء دراسة لاختيار الظروف المثلى من أجل الحصول على أفضل كفاءة لتخفيض من الفلوريد .

قد اخترنا منطقة تقرت نموذجا ، لدراسة إمكانية معالجة و نزع الفلوريد الزائد باستعمال طين بلدة عمر. وتنقسم هذه الدراسة الى قسمين جزء نظري و جزء تطبيقي .

الجزء النظري يتكون من فصلين :

الفصل الاول : عموميات حول الفلوريد وتقنيات ازالته .

الفصل الثاني : عموميات حول الطين و ظاهرة الامتزاز .

الجزء التطبيقي ينقسم الى فصلين :

الفصل الثالث : الطرق والادوات .

الفصل الرابع : معالجة النتائج ومناقشتها و في الأخير خاتمة.



الفصل الاول

عموميات حول معدن الفلورايد وتقنيات الازالة



مقدمة

يُعد عنصر الفلور الذي يُرمز له ب (F) من العناصر الكيميائية الأكثر تفاعلاً والأخف وزناً في عناصر الهالوجين، أو المجموعة 17 في الجدول الدوري. يمكن أن يُعزى نشاطها الكيميائي إلى قدرتها القصوى على جذب الإلكترونات (وهي العنصر الأكثر كهروسلبية) وإلى صغر حجم ذراتها. حيث يكون الفلور غازاً أصفر خفيفاً له رائحة مزعجة في درجة الحرارة العادية؛ ولكن استنشاق الغاز خطير. عند التبريد يتحول F إلى سائل أصفر، ولا يوجد سوى نظير ثابت واحد للعنصر هو F-19

نظراً لأن الفلور هو أكثر العناصر كهروسلبية، فإن التجمعات الذرية الغنية بالفلور غالباً ما تكون سالبة الشحنة . [1]

يجعل الحجم الصغير لذرة الفلور، من الممكن تعبئة عدد كبير نسبياً من ذرات الفلور أو الأيونات حول مركز تنسيق معين (ذرة مركزية)؛ حيث تشكل العديد من المجمعات المستقرة – على سبيل المثال - سداسي فلورو سيليكات hexafluorosilicate $(\text{SiF}_6)^{-2}$ و hexafluoroaluminate فلورو ألومينات $(\text{AlF}_6)^{-3}$

الفلور هو أقوى عنصر مؤكسد. وبالتالي لا توجد مادة أخرى قادرة على أكسدة أنيون الفلوريد إلى العنصر الحر، ولهذا السبب لا يوجد العنصر في الحالة الحرة في الطبيعة. [2]

1- مصدر الفلوريدات:

يوجد الفلور في الطبيعة فقط في شكل مركباته الكيميائية، باستثناء كميات ضئيلة من العنصر الحر في الفلورسبار الذي تعرض للإشعاع من الراديوم. إنه ليس عنصراً نادراً ، فهو يشكل حوالي 065.0 بالمائة من قشرة الأرض [3].

تحتوي مياه البحر عادة على حوالي 1 ملليجرام بينما تظهر الأنهار والبحيرات عموماً تركيزات أقل من 0.5 ملليجرام ومع ذلك يمكن ان تحدث تراكيز منخفضة او عالية في مياه الجوفية. [4]

كما يوجد الفلور في المياه حيث يتراوح مقدار الفلور في مياه الشرب العادية من 0.9 حتى 17 جزءاً من المليون ونقصد بكلمة جزء من المليون أي 1 (ملغ في اللتر الواحد).

و من المصادر الرئيسية للفلور كذلك الفلورسبار الذي يوجد رواسب منها في إينوي، ديربيشاير، جنوب ألمانيا، جنوب فرنسا، وروسيا والمصدر الرئيسي للفلور.

✓ الكريوليت (Na_3AlF_6) ، بشكل رئيسي من جرينلاند.

✓ فلورو أباتيت ($Ca_5 [PO_4]$) ، ($F [Cl_3]$) ، موزعة على نطاق واسع وتحتوي على كميات متغيرة من الفلور والكلور.

توباز (Al_2SiO_4) ، $[FOH]_2$ ، والأحجار الكريمة، وأيضًا الليبيدوليت، وهو ميكا وكذلك مكون من عظام وأسنان الحيوانات [2]

تحتوي معظم الأطعمة على الفلورايد ، وخاصة الأسماك والشاي

II- تاثيرات الفلور

تحتوي جميع مصادر المياه على كمية طبيعية من الفلورايد. تساعد الكمية المناسبة من الفلورايد في مياه الشرب على الحماية من تسوس الأسنان. تشمل مياه الشرب جميع المياه المستخدمة للشرب أو تحضير المشروبات (بما في ذلك حليب الأطفال) والمياه التي نستخدمها للطهي.

يفيد الفلورايد الأطفال والبالغين طوال حياتهم. بالنسبة للأطفال الذين تقل أعمارهم عن 8 سنوات ، يساعد الفلورايد في تقوية أسنان البالغين (الدائمة) التي تنمو تحت اللثة. بالنسبة للبالغين ، فإن شرب الماء بالفلورايد يدعم ميناء الأسنان ويحافظ على اسنان قوية وصحية.

هناك إرشادات تحدد أعلى مستويات الفلورايد في الماء والتي هي آمنة للشرب (تسمى الحد الأقصى الموصى به).

يساعد ذلك في حمايتنا من الآثار الصحية غير المرغوب فيها المحتملة التي يسببها الإفراط في تناول الفلورايد. اعتمادًا على التأثير الصحي والعمر، قد يكون من الآمن شرب الماء الذي يحتوي على مستويات فلورايد أعلى من الحد الأقصى الموصى به.

الحد الأقصى الموصى به من إرشادات مياه الشرب منظمة الصحة العالمية للفلورايد هو (1.5 مغ / لتر).

هذا المستوى يحمي الأطفال بعمر 8 سنوات فما دون من التسمم بالفلور (حالة تسبب خطوط بيضاء رقيقة على الأسنان الدائمة).

يمكن لأي شخص استخدام الماء الذي يحتوي على مستويات فلورايد أعلى من 1.5 ملجم / لتر لغسل الأطباق وغسيل الملابس وغسل اليدين والاستحمام لأن الفلورايد لا يستطيع اختراق الجلد.

وجدت العديد من الدراسات الوبائية في السنوات الأخيرة ارتباطات سلبية بين الفلورايد والتنمية المعرفية. [5] خلص إلى أن الأطفال في المكسيك لديهم معدل ذكاء أقل (Intelligence Quotient) إذا استهلكت أمهاتهم المزيد من الفلورايد أثناء الحمل [6]. توصل إلى نتيجة مماثلة في دراستهم على الأطفال الكنديين إذا شربت الأمهات المياه المفلورة. ارتبطت زيادة مقدارها 1 ملليغرام من الفلورايد بانخفاض قدره 4 نقاط حاصل ذكاء، حيث كان الارتباط العام مدفوعاً بالأولاد. كثفت هذه النتائج الجدل بين العلماء حول ما إذا كان الفلورايد سائماً للأعصاب. أصدرت الجمعية الأمريكية لطب الأسنان بياناً ترحب فيه بمزيد من الدراسات حول هذه المسألة. هذه النتائج تعكس النتائج السابقة للارتباط السلبي بين الفلورايد ومعدل الذكاء، استناداً إلى بيانات من الصين وإيران، خلص إلى أن التعرض لجرعات عالية من الفلورايد في الماء كان مرتبطاً بانخفاض ما يقرب من نصف الانحراف المعياري في معدل الذكاء بين الأطفال. اعتبرت العديد من الأوراق التي تمت مراجعتها مستويات تتجاوز توصية منظمة الصحة العالمية بأن الفلورايد يجب ألا يتجاوز 1.5 ملليغرام / لتر في مياه الشرب [7]. ومع ذلك ، ذكرت بعض الدراسات التي تمت مراجعتها ارتباطات سلبية مع التطور المعرفي لمستويات أقل من المستوى الموصى به. هذا يحفز المزيد من البحث ، بالنظر إلى أن هذه المستويات موجودة بشكل طبيعي أو اصطناعي في مياه الشرب في أجزاء كثيرة من العالم. [4]

من المعروف أن الفلورايد مميت في الجرعات العالية، كما أن تناول الفلورايد من الماء يُمتص وينتقل عبر نظام الدم [8]. علاوة على ذلك، فإن الارتباط السلبي بين الفلورايد والتطور المعرفي له أسباب في الأدبيات الطبية التجريبية. أجرى إحدى الدراسات الأولى التي تختبر الفرضية القائلة بأن الفلورايد له تأثيرات على الجهاز العصبي المركزي. عرض الباحثون الفئران للفلورايد ، بما في ذلك فلورة مياه الشرب ، ووجدوا أن أنسجة المخ تخزن الفلورايد وأنه يمر بحاجز الدم في الدماغ. تسببت التركيزات الأعلى في الدماغ في حدوث تغييرات سلوكية ، مما يشير إلى أن الفلورايد قد يعمل كسم عصبي. تم أيضاً إثبات الارتباط السلبي بين الفلورايد والإدراك بين الفئران في. يبقى السؤال ما إذا كانت مستويات الفلورايد الأقل من تلك الموجودة في التجارب قد يكون لها تأثير سلبي على البشر عند التعرض لها لفترة أطول. (5)

تثبت معظم المؤلفات العلمية فوائد تركيزات منخفضة من الفلورايد في منع تسوس الأسنان. ومع ذلك ، كمفارقة مفاجئة ، تم الإبلاغ عن حدوث تسمم بالفلور في الأسنان والهيكل العظمي والهيكل العظمي في الهند بمتوسط تركيزات فلورايد منخفضة تصل إلى 0.5 و 0.7 و 2.8 جزء في المليون على التوالي. تبين أن التسمم بالفلور هو أكثر الأمراض الجيوكيميائية انتشاراً في الهند ، حيث يصيب أكثر من 66 مليون شخص بما في ذلك 6 ملايين طفل دون سن 14 عاماً. على الرغم من أن الفلورايد قد انتشر في 36988 مسكناً وأن عدد الأشخاص الذين يقعون فريسة للتسمم بالفلورايد يتزايد باطراد، إلا أن العلاقة الدقيقة بين التعرض والصحة لم يتم توضيحها بشكل صحيح بعد. هناك علاقة أساسية بين الفقر والتسمم بالفلور حيث وجد أن سوء التغذية يلعب دوراً عدوانياً في شدته. [6]

في عام 1937، نشر كاج روهولم دراسته الكلاسيكية على 68 عاملاً من الكريوليت تعرضوا بشكل مزمن للفلورايد، 84% منهم يعانون من تسمم هيكلي بالفلور. 22% منهم يعانون من أعراض عصبية تشمل التعب المفرط، النعاس والتوعك والصداع والدوار [7]

وأعراض الضغط على النخاع الشوكي بما في ذلك الوخز والأحاسيس وفقدان الألم ودرجة الحرارة واللمس والإحساس بالاهتزاز في الأسفل الأطراف، وردود الفعل المتغيرة، والعجز الجنسي، وفقدان السيطرة على العضلة العاصرة ولكن مع القوى العقلية غير المنقوصة في عام 1961، ذكر سينغ وجولي أن 10% من المرضى الذين يعانون من التسمم الهيكلي بالفلور أصيبوا بأضرار في الجهاز العصبي. [3] أظهر أن مستويات الفلوريد في المخ تزداد مع زيادة التعرض للفلورايد، وقد تم نشر 4-5 دراسات أخرى على البشر، خاصة في الصين، يشير إلى وجود ارتباط بين المستويات الأعلى من شرب الماء بالفلورايد ومنخفض [7]

تم قياس حاصل الذكاء (Intelligence Quotient) في 512 طفل، تتراوح أعمارهم بين 8 و 13 عامًا، ويعيشون في قريتين في مقاطعة سيهونغ بمقاطعة جيانغسو، تختلف الصين في مستوى الفلورايد في مياه الشرب لديها. في قرية Wamiao عالية الفلوريد (فلوريد الماء: 0.79 ± 2.47 مغ/ لتر؛ النطاق: -0.57-4.50 مغ / لتر)، كان متوسط معدل الذكاء لدى 222 طفلاً أقل بكثير (13.00 ± 92.02 ؛ النطاق: -54-126) مما هو عليه في قرية Xinhuai ذات الفلورايد المنخفض (فلوريد الماء: 0.15 ± 0.36 مغ / لتر؛ النطاق: 0.18-76.0 ملغم / لتر)، حيث يبلغ متوسط معدل الذكاء 290 طفلاً كان أعلى (13.21 ± 100.41 ؛ النطاق: 60-128). لم تكن معدلات ذكاء الأطفال مرتبطة اليود البولوي أو دخل الأسرة أو مستوى تعليم الوالدين. ارتفاع الشرب ارتبطت مستويات فلوريد الماء بشكل كبير مع معدلات أعلى من العقلية التخلف (معدل الذكاء >70) والذكاء الحدودي (معدل الذكاء 70-79). المؤشر

التركيز (BMC) لعلاقة التركيز والاستجابة بين معدل الذكاء >80 وكان مستوى فلوريد مياه الشرب 2.32 مغ/ لتر، أخذ التسمم بالفلور الأسنان وغيرها من مصادر الفلوريد الغذائي في الاعتبار، تم حساب تركيز القيمة المرجعية (RfC) للفلورايد ليكون 0.925 مغ/ لتر. في مناطق التسمم بالفلور المتوطنة، قد تكون مستويات فلوريد مياه الشرب التي تزيد عن 1.0 مغ/ لتر سلبية تؤثر على تنمية ذكاء الأطفال. يمكن أن يسبب الفلورايد تسمم الأسنان بالفلور (بقع على المينا) للتركيزات بين 0.9 و 2.1 مغ / لتر. لوحظ تسمم الهيكل العظمي بالفلور (آلام العظام والمفاصل مصحوبة بتشوهات) عندما تحتوي مياه الشرب على 6-3 مجم فلوريد في اللتر. [8]

III- طرق تحديد الفلوريد**III-1- طريقة قياس الامتصاص الجزيئي**

تقنية بدون تقطير

● المبدأ

تتشكل أيونات الفلوريد مع الزركونيوم وفي وجود الإريوكروميسيانين R ، مركب قادر على تحديد الطيف غير المباشر.

III-2- طريقة مطياف الامتصاص الجزيئي مع نترات الإيزارين واللانثانم

● المبدأ

يعطي الفلور معقدا أليزارين و نترات اللانثانم ثلاثي قادر على تحديد الطيف

● معدات خاصة

- جهاز تقطير (حسب الرسم البياني السابق).

● الكواشف

- مياه نقية للغاية مخزنة في زجاجات البولي إيثيلين.

- حمض البيركلوريك (د = 1.615).

- محلول هيدروكسيد الصوديوم ، حوالي 40 N (جم / لتر) محضر بماء فائق النقاوة.

- 0.1% محلول كحولي من الفينول فتالين.

- كحول ايزاميل (تقطير 129-131 درجة مئوية).

- محلول الايزارين المعقد 0.0167 م.

قم بإذابة 0.643 جم من الإيزارين في 50 مل من الماء عالي النقاوة ، ثم أضف الأمونيا حتى الرقم الهيدروجيني 7. يجب تجديد هذا الكاشف بعد 15 يوماً.

- 0.0167 م محلول نترات اللانثانم:

III-3- طريقة التدفق المستمر

● المبدأ

يتم فصل أيونات الفلوريد بالتقطير عند 127 درجة مئوية في وجود حمض

يتشكل بقوة على مركب مخلّب السيريوم-أليزارين في وسط مخزن

الرقم الهيدروجيني 4.3 مركب ذو لون أزرق قابل للتحديد الطيفي.

• معدات خاصة

- حمام مائي عند 127 درجة مئوية مزود بفاصل طوري.

• الكواشف

- محلول عازل pH 4:

III-4- طريقة قياس الجهد

• المبدأ

قياس النشاط الأيوني للفلور تحت الظروف التجريبية يسمح تركيز أيون محدد جيداً ودرجة الحموضة وعامل التعقيد تحديد تركيز هذا العنصر في الماء باستخدام قطب كهربائي محدد.

III-5- طريقة الكروماتوغرافيا الأيونية

الطرق المرجعية

AFNOR NFT جودة المياه - مقايسة أيون الفلوريد

- طريقة قياس الجهد (مؤشر التصنيف T 90-004).

AFNOR NF EN ISO 10304-1 (يوليو 1995) جودة المياه - جرعة

الفلوريد المذاب ، الكلوريد ، النتريت ، الفوسفات ، البروميد ، النترات وأيونات الكبريتات

عن طريق اللوني الأيوني في الطور السائل - الجزء الأول: الطرق

تنطبق على المياه الملوثة قليلاً [9]

V- تقنيات ازالة الفلورايد الجديدة

للفلوريد تأثير على صالحية المياه إيجابا او سلبا حسب التركيز وهو مفيد و ضروري للجسم بنسب محدودة،

عند تجاوز هذه النسب يصبح من العناصر السامة التي لها تأثير خطير على صحة الانسان ، مع الاخذ في

الاعتبار النظام الغذائي و الظروف بالمناخية و لهذا فإن نزع أيون الفلوريد من المحاليل المائية المختلفة من

المسائل المهمة ، وفي هذا الفصل سنتطرق لبعض طرق تخفيض الفلوريد و هي :

✓ المعالجة بالترسيب (الجير، كبريتات الكالسيوم و كلوريد الكالسيوم).

✓ الامتزاز بالامتزاز (الامتزاز على الكربون المنشط ، الامتزاز على الالومين المنشط، الامتزاز على

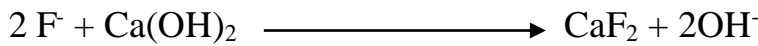
(الشب)

- ✓ المعالجة بتقنية الأغشية (التناضح العكسي، الديليزة الكهربائية، الديليزة الكهربائية المعكوسة، الترشيح المتناهي)
- ✓ المعالجة بتقنية التبادل الايوني (التبادل الايوني على الفوسفات ثلاثي الكالسيوم التبادل الايوني على الراتنج الاصطناعية).
- ✓ تقنية Nalgonda.

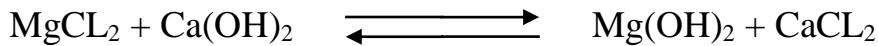
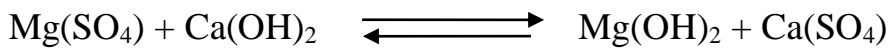
تقنيات تخفيض الفلوريد :

V-1- المعالجة الكيميائية بالترسيب الجير كبريتات الكالسيوم و كلوريد الكالسيوم
تكون المعالجة بترسيب أيونات الفلوريد في الماء باستعمال أيونات أملاح الكالسيوم و الالمونيوم في غالب الأحيان ، يتشكل ملح قليل الانحلال ، و بعد الخلط ثم الترشيح ، يتم فصل الراسب ، ولكن قد تبقى بعض الكواشف المستعملة ، مما يؤثر سلبا على عملية الترسيب ، لترسيب الفلوريد على شكل CaF_2 تستخدم أملاح الكالسيوم التالية : الجير (هيدروكسيد الكالسيوم) $(Ca(OH)_2)$ ، كبريتات الكالسيوم $(CaSO_4)$ و كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$.

لترسيب باستعمال الجير (هيدروكسيد الكالسيوم) $Ca(OH)_2$:
يتشكل ملح قليل الذوبان و فق المعادلة التالية :



تستهلك هذه الطريقة كمية كبيرة من المواد الكيميائية ولكن رغم ذلك تبقى ذوبانية $Ca(OH)_2$ قليلة ، و تبقى أيونات الفلوريد و لو بكميات قليلة ، لذلك فان هذه الطريقة فعالة عندما تحتوي المياه المعالجة على كميات ضعيفة من الفلوريد و تمتز أيونات F على هيدروكسيد المغنيزيوم المتشكل عند الترسيب وفق المعادلات التالية :



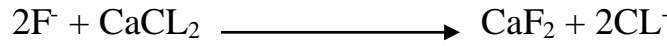
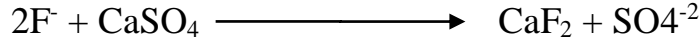
سعة الترسيب تتأثر بالمعايير التالية :

- يكون الأس الهيدروجيني للمياه المراد معالجتها بين 10 و 11، بالتزامن مع الأس الهيدروجيني لترسب $Mg(OH)_2$ الذي يكون بين 9.8 و 11.3 .
- تأثير تركيز المغنيزيوم .
- تأثير الرج (الخلط) .

ب - الترسيب باستعمال كبريتات الكالسيوم (Ca(SO₄)) و كلوريد الكالسيوم CaCl₂:

يتشكل راسب CaF₂ بعد التفاعل مع كل من كبريتات الكالسيوم (SO₄(Ca)) و كلوريد الكالسيوم CaCl₂ و
فقط

المعادلتين التاليتين:



- بعد إجراء عملية الترسيب يتم فصل الراسب بالترشيح .

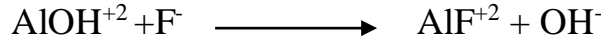
V-2- المعالجة بالامتزاز:

هي ظاهرة يتم فيها تثبيت جزيئات غازية أو سائلة على مسامات من سطح مواد صلبة مثل (الألومين النشط ، الطين ، الفحم النباتي المنشط، ...الخ) الجزيئات المدمجة تشكل مكونا ممتازا ، له القدرة على الجذب بين الجزيئات ، الفلوريد له خاصية الامتزاز في كل المركبات غير العضوية مثل الكربون النشط ومسحوق الفحم و كذا فحم العظام و الجير الغني بالمغنيسيوم .

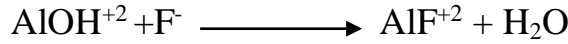
الامتزاز على الكربون المنشط :

يمكن إنتاج الكربون المنشط من مواد مثل الخشب والفحم وفحم الكوك ، وجوز الهند والمخلفات النفطية ، الكربون المنشط يستخدم لمعالجة المياه في المقام الأول وخاصة الناتجة من الفحم ، فحم الكوك أو اللينين (خشب متفحم) و يمكن للكربون المنشط أن يخفض الشوائب المثبتة والمتراكمة على سطح الماء ، لذلك يتطلب مساحة كبيرة لكل وحدة حجم على شكل مسامات لها خصائص امتزاز جيدة ، الجزء الأكبر من المساحة الماصة المتواجدة في مسامات و المتولدة من تنشيط الكربون ، يمكن القول أن هذا النوع من الشوائب الممتازة يتوقف على حجم المسامات ، لذلك فإن بعض الجزيئات لا يمكن امتزازها بمسامات صغيرة للغاية بالنسبة إلى حجمها . يمكن القيام بتفعيل الكربون المتحصل عليه انطلاقا من المواد الأولية المذكورة سابقا بالمعالجة بالبخار (750 إلى 950 درجة) ، هذه المعالجة الغرض الرئيسي منها حرق المخلفات داخل المسامات وتوسيعها . الفحم المنشط انطلاقا من خاماته الأولية المختلفة له القدرة على تخفيض الفلوريد في الماء الشروب بعملية الامتزاز والتي تعتمد اعتمادا كبيرا على الرقم الهيدروجيني أما عند الرقم الهيدروجيني المحايدة فمقدار تخفيض الفلوريد يضعف.

ب- الأمتزاز على الألومين المنشط : الأمتزاز على الألومين النشط هي طريقة ملائمة لإنتاج المياه الصالحة للشرب وهي الأكثر استعمال لفعاليتها في إزالة الفلوريد ، وخاصة في محطات التحلية بالألومين (Al₂O₃) مادة مسامية قادرة على الأمتزاز الفلوريد ، فعالية هذه التقنية تعتمد على تركيبة الماء المعالج وفقا للتفاعل التالي:



- هناك تحرير لأيونات هيدروكسيد وتثبيت لأيونات الفلوريد (pH de la solution >7).



لا يوجد تحرير أيونات (pH de la solution <6).

الأمترازية الانتقائية على الاباتيت أو الألومين النشط فإن درجة الحموضة تلعب دورا هاما، وبالتالي فإن قيمة الـ pH للمحلول تكون محصورة ما بين 5 و 6 ، لأنه إذا كان الـ pH أكبر من 6 ، تصبح كل من السيليس و الهيدروكسيد أقوى منافس لأيونات الفلوريد لمواقع التبادل على اللومين ، أما إذا كان pH أقل من 5 ، اللومين المنشط ينحل في الوسط الحمضي والذي يؤدي إلى خلل في عملية الامتزاز ، هذه التقنية فعالة شريطة أن ال يتجاوز التركيز في المياه الخام 10 ملغ/لتر، كما أن لها عمر منخفضا نسبيا، و لا يمكن استخدامها على نطاق واسع 23.

ج- الامتزاز على الشب (l'alun)

كبريتات الالومنيوم والبوتاسيوم أو شب البوتاسيوم ، وهي كبريتات مضاعفة لها الصيغة المفصلة $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ، وتكون على شكل بلورات شفافة عديمة اللون ، أضيف منها تركيز 315 ملغ/ل إلى مياه تحتوي على تركيز أيونات الفلوريد 6,3 ملغ/ل فخفض التركيز إلى 1 ملغ/ل

V-3- المعالجة بتقنية الاغشية :

تعتمد تقنية تحلية المياه بالأغشية على وجود قوة دفعة للماء أو الملح للانتقال عبر غشاء شبه نافذ يسمح بمرور إحدى المكونات مع ترك العنصر الأخر (الماء أو الملح) ، و تنقسم التحلية بالأغشية الى عدة طرق أهمها طريقة التناضح العكسي و الديلرة الكهربائية ، و تظهر كلتا الطريقتين القدرة على فصل الملح عن الماء بكفاءة ، و في كلتا الحالتين تم استخدام الاغشية بطريقة مغايرة.

أ-التناضح العكسي (Reverse Osmoses R.O) :

تعرف عملية التناضح العكسي (L'osmose inverse) بأنها عملية انتقال عكسي للماء العذب من المحلول الأكثر تركيزا إلى المحلول الأقل تركيزا (إذا فصل المحلولان بغشاء شبه نافذ).

والغشاء الشبه نافذ (Semi perméable) وهو الذي يسمح بنفاذ أو مرور عنصر دون آخر أي يسمح مثلا بمرور الماء دون الملح أو العكس فإذا وضعنا محلول ملحي في جانب الغشاء شبه النفاذ والجانب الآخر ماء عذب، فمن المعروف طبيعيا أن ينتقل (ينفذ) الماء العذب (الأقل تركيزا) إلى المحلول الملحي (الأكثر تركيزا)، وذلك لإحداث التوازن في عملية التركيز وهذا ما يعرف بعملية التناضح، ويستمر نفاذ الماء العذب في هذا الاتجاه و عليه يرتفع عمود المحلول الملحي بضغط أعلى نتيجة زيادة الماء بالمحلول باستمرار نفاذ

الماء العذب ، وبارتفاع عمود الماء يرتفع الضغط بجانب المحلول الملحي وتزداد لذلك مقاومة نفاذ ومرور الماء العذب حتى يصل ارتفاع الضغط إلى قيمة تمنع من نفاذ الماء العذب تماما ، عند هذا الضغط يحدث التوازن ويسمى هذا الضغط بالضغط الأسموزي .وتعتمد قيمة الضغط الأسموزي على عوامل عدة منها تركيز ملوحة الماء وعلى نوعية الأملاح الذائبة وعلى درجة الحرارة فمثلا يتراوح الضغط الأسموزي لماء ملوحته حوالي 5000 جزء من المليون حوالي 4.3 بار ولماء البحر ذو ملوحة 32000 جزء من المليون حوالي 22 بار

وتحتاج هذه التقنية لعمليات معالجة أولية دقيقة لماء التغذية لإزالة المواد العالقة كالطمي أو الرمال وغيرها وكذل إزالة وقتل الحياء المائية الدقيقة كالفطريات والبكتيريا والطحالب وذلك للمحافظة على وحدة التحلية من انسداد وتلف الأغشية ، كما يحتاج الماء المنتج إلى معالجة نهائية لضبط خواصه، وعليه فمحطة التحلية تتكون من ثلاثة نظم أساسية الأولى للمعالجة الابتدائية والثانية لفصل الماء العذب بمجمع الأغشية والثالثة للمعالجة النهائية .

وتعتمد قدرة الغشاء على فصل الاملاح على قطر المسام من 1 إلى 15 أنجستروم وهي أقل كثيرا من المرشحات الدقيقة (Microfiltration) والتي تمنع الأحياء الدقيقة بالترشيح، وتعتبر الأغشية قلب نظام أغشية التناضح العكسي وهي تتكون من مواد رقيقة بسم حوالي 0.04 إلى 1.0 ميكرون ومثبتة بمواد مسامية ليصل سمكها إلى حوالي 0.10 ملم وهي تختلف في قدرتها على مرور الماء العذب وطرد الاملاح والأغشية لها القدرة على منع مرور من 90 الى 99 %من المواد العضوية وحوالي 100% من المواد العضوية كالبكتيريا والفيروسات وغيرها و بمرر الماء العذب من خلال الفراغات بين الهيكل الجزيئي لمادة الغشاء عن طريق الانتشار وتستخدم مواد مثل أسيتات السليلوز ومركباتها والبوليميد كأساس للأغشية التجارية و لهذه التقنية بعض المحاسن و المساوئ

✓ **المحاسن** : تعمل عند درجات الحرارة المنخفضة وهذا للتقليل من التآكل و الترسبات, ملوحة الماء المنتج مقبولة عموما ,إنتاج ألف اللترات في اليوم, استعمال الطاقة الكهربائية فقط.

✓ **المساوئ** :معدل استهلاك الكهرباء كبير, ارتفاع تكلفة الإنتاج, نسبة الملوحة تتحكم في تكلفة الننتاج

ب- (الديليزة) الفصل أو الفرز:

عرفت الديليزة الكهربائية تجاريا منذ الستينات أي قبل التناضح العكسي، وقد وفر تطوير الديليزة الكهربائية أسلوب تكلفة فعال لتحلية المياه قليلة الملوحة (حتى 2000 جزء من امليون) وعملية الديليزة الكهربائية هي (عملية فصل الاملاح عن الماء كهربائيا) لذا تحتاج العملية إلى مصدر كهرباء لتيار مستمر وتعتمد تقنية الديليزة الكهربائية على أن أغلب الاملاح الذائبة في الماء متأينة إيجابيا أو سلبيا، وهذه الأيونات تنجذب نحو

القطب الكهربائي حسبما تحمله من شحنة ، كما تعتمد على إمكانية إنشاء أغشية تسمح تلقائياً بمرور الأيونات حسب شحنتها الكهربائية (سلباً أو إيجاباً) ولينتم فصل الاملاح من المياه من خلال هذه الظواهر فإنه توضع مجموعة من الأغشية التي تسمح بمرور أيونات من نوع واحد فقط ، وتوضع عادة الأغشية بين القطبين الكهربائيين ويتم وضع هذه الأغشية بطريقة متعاقبة ، أي غشاء واحد لانتقاء الأيونات ذات الشحنة الموجبة ثم غشاء آخر لانتقاء الأيونات ذات الشحنة السالبة ، مع وضع لوح فاصل بين كل غشاءين يسمح بانسياب الماء بين الغشاءين وهذا يؤدي إلى تخفيف تركيز أملاح قناة الماء المنتج وتمر الأيونات المشحونة سلبياً من خلال الغشاء الانتقائي لها ولكن ال تستطيع أن تمر خلال الغشاء الخاص بالأيونات الموجبة ، والذي يقفل خطها وتبقى الأيونات السالبة في الماء المالح (الرجع) وبالمثل فإن الأيونات الموجبة تحت تأثير القطب السالب تتحرك في الاتجاه المعاكس من خلال الغشاء المنتقي للأيونات الموجبة إلى القناة ذات الماء المركز في الجانب الآخر.

ويتكون زوج الخلية من المسارين حيث يهاجر من احدهما الأيونات (الخلية المخففة للماء المنتجة) وفي الأخرى تتركز الأيونات (الخلية المركزة لمياه الرجيع).وتتميز تقنية الديليزة الكهربائية ببعض الخصائص التي نلخصها فيمايلي

المقدرة على الاستخلاص العالية لأملاح (كثير من المياه المنتجة وقليل من مياه الرجيع)تناسب كمية الطاقة مع كمية الاملاح المزالة .القدرة على معالجة المياه التي تحتوي على عوالق أكثر مقارنة مع التناضح العكسي .عدم التأثير بالمواد غير المؤينة مثل السيلكا.

ج- الديليزة (الفصل أو الفرز المعكوسة الكهربائية Dialysais-Electro) ظهرت في السبعينات عملية الديليزة الكهربائية المعكوسة على أساس تجاري، وتقوم وحدة الديليزة الكهربائية المعكوسة عموماً على نفس الأساس التي تقوم عليها وحدة الديليزة الكهربائية، غير أن كمال من قناتي الماء المنتج والماء المركز متطابقتان في التركيب الإنشائي وعلى فترات متعددة من الساعة الواحدة بين 15 و 20 دقيقة تنعكس قطبية الأقطاب الكهربائية وعليه ينعكس الانسياب أنياً بحيث تصبح القناة المنتجة هي قناة المياه المركزة ، و قناة المياه المركزة هي قناة المياه المنتجة ، والنتيجة هي أن الأيونات تنجذب في الاتجاه المعاكس عبر مجمع الأغشية وبمجرد انعكاس القطبية والانسياب فإن كمية وافية من المياه المنتجة تطرد حتى يتم غسيل خطوط مجمع الأغشية ويتم الحصول على نوعية المياه المرغوبة ، وتستغرق عملية الغسيل هاته بين 1-2 دقيقة ثم تستأنف عملية إنتاج المياه ، ويفيد انعكاس العملية في تحري وغسيل القشور والمخلفات الأخرى في الخلية ، قبل تراكمها وتسببها لبعض مشاكل التشغيل كانسداد الأغشية

4-V- الديليزة الكهربائية لـ(Donnan) تحت فقط على إزالة الكربونات والكبريتات من الماء وإنما أيضاً يؤدي إلى زيادة تركيز الكلوريد، هذه العملية المثلى التي تسمح بصيانة الملوحة ، وفي المقابل بالنسبة لمعظم الكاتيونات (باستثناء الصوديوم) ويتم تخزين المحتويات الأصلية 27. في هذه العملية محلول التغذية يتدفق

عبر ممر وحيد يسمح بمعالجة المياه الملوثة ، للحد من استهلاك المحلول الالكتروليتي، نمط المعالجة يتم بكميات محفزة لمحلول الاستقبال ، في هذه الحالة إضافة مواد الامتزاز مثل ZrO_2 و Al_2O_3 قادرة على تشكيل مركبات ذات تنسيق أقوى من مكونات الفلوريد ، يجب القيام بها للحفاظ على تركيز الفلوريد الحر في محلول لاستقبال لقيمة منخفضة .

د- الترشيح المتناهي (Filtration Nano) : الترشيح المتناهي يعتبر مرحلة وسطى بين التناضح العكسي والترشيح الدقيق ، ويعد من بين أحد التقنيات التي تستعمل فيها الأغشية، ولها عدة تطبيقات من بينها معالجة مياه الشرب ومياه الصرف الصحي، يستخدم الترشيح المتناهي لفصل الجزيئات ذات وزن جزيئي صغير نوعا ما، فهو أقل احتباساً للأيونات أحادية التكافؤ مقارنة بالتناضح العكسي ، ومقارنة أيضاً بالتناضح العكسي فالترشيح المتناهي يستخدم تحت ضغط أقل ويستهلك طاقة أقل حوالي خمس (1/5) الطاقة المطبقة على التناضح العكسي. في الترشيح المتناهي استبقاء الأيونات يكون بألية مزدوجة الاحتفاظ الجزئي للمذبيات على أساس حجمها، مزيد من الأيونات الثقيلة .

الذوبان الانتشار: له عالقة بطاقات التحلل وعامل التوزيع، بالإضافة للأيونات الأقل حجماً فيحتفظ به .

الترشيح الدقيق جداً يمكن أن تعتبر كالتناضح العكسي تحت ضغط منخفض وتتميز بما يلي :

حجم الجزيئات المستهدفة (من 1 إلى 10 نانومتر) ضغط التشغيل 3 إلى 15-20 بار في ظل ظروف معينة الترشيح الدقيق جداً، ليس فقط لإزالة التلوث البكتيري الكلي ولكن أيضاً تفضيلاً لإزالة أيونات بقاء تمعدن كميات كافية من الماء (تخفيفاً جزئياً) لجعلها آمنة والمباشرة للشرب، وبتكلفة أقل من التناضح العكسي.

5-V- المعالجة بتقنية التبادل الأيوني

التبادل الأيوني أو الشاردي عملية كيميائية يحدث خلالها تبادل أيونات (شوارد) في محاليل مادة تحتوي على أيونات حرة تشكل وسطاً ناقلاً للكهرباء ومركب وكيميائي ويستخدم التبادل الأيوني في التنقية وفصل الشوائب من المياه والسوائل الأخرى بواسطة مبلمر أو مركبات التبادل الأيوني . ومن المبادلات الأيونية الشائعة الراتنج (resin) و المبلمرات المسامية الزيوليت والطفلة والتربة الطينية ، و قد تكون مبادلات الأيونات من النوع الذي يقوم بفصل الشحنات الموجبة ، التبادل الموجب (cations) أو الشحنات السالبة من المحلول ، التبادل السالب (Anions) كما توجد أنواع في قدرتها عزل الأيونات السالبة والأيونات الموجبة على السواء، ويتم فصل الأيونات عن طريق تمرير المحلول في خليط من مبدلات الأيونات أو تمرير المحلول عبر عدة طبقات من المبدلات الأيونية ، لامتناس الأيونات غير المرغوب فيها وتبادلها مع أيونات أخرى مرغوب فيها. فمن أجل إزالة أيون الفلوريد تستخدم الراتنجات التي لها صلة بهذا الأنيون كالراتنجات التي تحوي مجموعة وظيفة أمونيومية ، أيونات الفلوريد تستبدل أيونات كلوريد المتواضعة على الراتنج كما يلي :

هذه العملية تسمح بخفض التركيز من 10 إلى أقل من 1 ملغ/ل ، عندما تستخدم اثنين من أزواج التبادلات الايونية .

V-6- المعالجة بتقنية Nalgonda :

وهي تقنية تعمل على إزالة الفلوريد من مياه الشرب ، سميت نسبة الى قرية نالقوندا في الهند ، وهي في الأساس تقنية (التخثير - التليد) ، تم تطويرها لإزالة الفانض من أيونات الفلوريد، وتعتمد هذه الطريقة كخطوة أولى على إضافة الجير من أجل ترسيب أيون الفلوريد على شكل CAF₂ و كبريتات الألمنيوم من أجل إحداث التخثير يعمل الجير على جعل درجة الحموضة محايدة في المياه المعالجة و الناتجة من كبريتات الألمنيوم و ذل قصد ترسيب كامل أيونات الامونيوم و يعمل كذل كعامل مساعد لتسهيل التليد .

لا يمكن استخدام هذه الطريقة إل بتوفر بعض الخصائص في المياه المعالجة للمنطقة و هي :

✓ عدم وجود مياه تحتوي على نسب منخفضة من الفلوريد في المنطقة أو بالقرب منها.

✓ مجموع المواد الصلبة الذائبة الكلية تقل عن 1500 ملغ/ل.

✓ عندما تكون القساوة أكبر من 250 ملغ/ل و أقل من 600 ملغ/ل تتطلب ترسيباً خفيفاً.

✓ قيمة ال-pH من 5.6 إلى 5.8 في المياه المعالجة .من بين محاسن هذه التقنية.

✓ سهولة الاستخدام .

✓ توفر المواد المستخدمة .

✓ ملائمة للاستعمال المحلي .

✓ معالجة عدة كميات كبيرة في يوم .

✓ سهولة التصميم و الصيانة .

✓ الكفاءة العالية في إزالة الفلوريد من 5,1 الى 20 ملغ/ل حسب المستويات المرغوبة.

✓ إزالة اللون الرائحة ، والعكرة البكتيريا والملوثات العضوية.

✓ كفاءة إزالة الفلوريد ترتبط عادة بقلوية الوسط.

✓ الرواسب قابلة لإعادة الاستعمال.

✓ ال تتطلب إمكانيات ميكانيكية وكهربائية كبيرة

كما أن لها مساوئ و هي :

✓ وجود بقايا من الألمنيوم ناتجة عن المعالجة مضرّة بالصحة.

✓ تتطلب إضافة 150 ملغ من كبريتات الألمنيوم و 7 ملغ من الجير لإزالة 1 ملغ من الفلوريد.

✓ كمية الطمي (الوحل) الناتج كبيره [11].

المراجع باللغة الاجنبية:

- [1] Fluoride in Drinking Water: Wong MCM, Clarkson J, Glenny AM, Lo ECM, Marinho VCC, Tsang BWK, et al. Cochrane studies on the benefits / risks of toothpastes containing fluoride. J. Mark Rees, 2011.
- [2] Fluoride in Drinking Water: Cagetti MG, Campus G, Milia E, Lingström P. Systematic survey of fluorinated nutrition in caries prevention. Acta Odontol Scand, 2013 The Effects of Fluoride in Drinking Water Petersen B, Lennon MA, A viable use of fluorides to avoid dental caries during the twenty
- [3] Fluoride in Drinking Water: first century: a WHO approach. Community Mark Verbal Epidemiol, 2004
- [4] Fluoride in Drinking Water: ADA (American Dental Association). 2019. "ADA Statement on Study in JAMA Pediatrics." <https://www.ada.org/en/press-room/news-releases/2019-archives/august/ada-statement-on-study-in-jama-pediatrics>.
- [5] Fluoride in Drinking Water: Almond, D., and J. Currie. 2011. "Human Capital Development before Age Five." In *Handbook of Labor Economics*, vol. 4B, edited by O. Ashenfelter and D. Card, 1315–486. Amsterdam: Elsevier.
- [6] Fluoride in Drinking Water: A Review on the Status and Stress Effects
- [7] Roholm K. Fluorine intoxication; a clinical-hygienic study with a review of the literature and some experimental investigations. London: HK Lewis;1937. p138.
- [8] Fluoride in Drinking Water: Shortt HE, McRobert GR, Barnard TW, Nayar ASM. Endemic fluorosis in the Madras Presidency. Indian J Med Res 1937 3 Singh A, Jolly SS. Endemic fluorosis with particular reference to fluor tic
- [9] book Analyse de l'eau Roïder 2009 .
- [10] L'élimination du fluor dans l'eau destinée à la consommation humaine.



الفصل الثاني

عموميات حول الطين وظاهرة الامتزاز



I- مقدمة :

الطين مادة خام طبيعية ، اكتشفت منذ العصور القديمة كان يشيع استخدامه للعلاج في ذلك الوقت في الشرق الأقصى هو المادة الرئيسية في صناعة الخزف الصيني ، وكذلك في صناعة السيراميك ، وصناعة الطوب والبلاط في الحضارات الأخرى كما يمكن استخدام الطين في تطبيقات مختلفة. إلى جانب تصنيع مواد البناء وجود الطين في مناطق مختلفة لما له من خصائص عديدة في اللدونة ،المقاومة والانكماش والاندماج والمسامية ، وبفضل خصائصها في امتصاص المواد العضوية السامة والمذابة ، فقد أصبحت تستخدم في معالجة المياه الملوثة ، خاصة أنها مادة طبيعية وغير مكلفة .

تأتي كلمة الطين من اللاتينية (Argilla) أرجيلا و تستمد هذه الكلمة من اللغة اليونانية و التي تعني ارجيلوز (argillos) ، و يعرف بأنه حجم الجسيمات الناتجة عن التحليل الميكانيكي للصخور الرسوبية ، عند الجيولوجيين حجم الجسيمات هي الحبيبات الأقل من 4 ميكرومتر، و في دراسة التربة هي الجسيمات ذات قطر أقل أو يساوي 2 ميكرومتر [1]، الخصائص المميزة للطين تكتسب من المادة الطينية والمعادن الطينية [2]

المعادن الطينية تشير إلى مجموعة من ألومينوسيليكات المائية التي تسود جزء من الطين في التربة بأحجام أقل من 2 ميكرومتر هذه المعادن مماثلة في التركيب الكيميائي و الهيكلي للمعادن الأولية التي تنشأ من قشرة الأرض ، تشكل المعادن الطينية المكونات الرئيسية للمواد الطينية فهي فيلوسيليكات الالمنيوم المائية ، تحتوي احيانا على كميات متفاوتة من الحديد والمغنسيوم والمعادن القلوية والقلوية الترابية وغيرها من الكاتيونات [3].

II- مكونات المعادن الطينية :

يتكون الطين أساساً من جسيمات صغيرة جدا صفائحية الشكل من الألومينا والسيليكا مرتبطة معاً بالماء . [4] ومجموعة من العائلات :

II-1- عائلة الكاولينيت او معادن من نوع 1/1 (T-O) :

تضم مجموعة من المعادن الطينية من بينها الكاولينيت (kaolinite) هالويسيت (halloysite)الديكيت (dickite) و ناكرت (nacrite) لها بنية من الشكل 1/1 (T-O) حيث تتكون من تجمع طبقة رباعية الأوجه مع طبقة ثمانية الأوجه تقابل هاتان الطبقتان في المركز لتعطي طبقة من مجاميع الهيدروكسيل إلى أحد الأسطح و أخرى من الأكسجين على السطح الآخر [5]، يمتلك الكاولينيت الديكيت و ناكرت الصيغة الكيميائية العامة $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ، في هاته المجموعة يكمن الفرق في الطريقة التي تتكدس فيها الطبقات

فوق بعضها البعض يوضح تركيبة معدن الكاولينيت ويقدر سمك الطبقة الواحدة 7 انغستروم ، أما الهاوليسيت الرطب يضم في تركيبته جزيئات الماء صيغته الكيميائية من الشكل $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8.4H_2O$

II-2- عائلة السمكتيت او معادن من نوع (T-O-T) 1/2 :

تضم مجموعة من المعادن الطينية وهي من عائلة فيلوسيليكات (سيليكات الصفائحية phyllosilicate) من النوع 1/2 يتشكل هذا النوع من طبقة ثمانية الأسطح (أوكتاهدرات) محصورة بين طبقتين رباعية الأسطح (تتراهدرات) ، سمك هذه الطبقة بين 9.4 إلى 10 انغستروم ، ويتوقف هذا على حسب المحتويات البينية إذا تجمعت هذه الطبقات الثلاث في ما بينها فقط يكون سمكها حوالي 9.4 انغستروم و تكون متعادلة الشحنة ، أما إذا ضمت أيون M^+ بين الطبقات يصبح سمكها في حدود 10 انغستروم و تصبح لها شحنة ، هذا النوع يتوافق مع مجموعات التالك (talc) السمكتيت (smectite) الفيرميكوليتس (vermiculite) و ميكاس (mica) [6] .

إليت $(illite (K,H_2O)_2 Si_8(Al, Fe, Mg)_4.6O_{20},(OH)_4)$ [7]: هيكل إليت يتكون من تكرار طبقة رباعية الأوجه (تيتراهدرات)، طبقة ثمانية الأوجه (أوكتاهدرات) و طبقة رباعية الأوجه (تيتراهدرات) (T.O.T) في طبقة واحدة، الفضاء بين الطبقات يحتل من قبل أيونات K^+ ، ومن المرجح أيضا أن تضم جزيئات الماء.

سمكتيت $(smectite Al_2-yMg^{2+})(Si_4 - xAlx)O_{10}(OH)_2M^{x+y})$: سمكتيت هو الاسم المستخدم

لمجموعة من أنواع الفلوسيليكات المعدنية من النوع (T-O-T)، وأهمها

مونتموريلونيت (montmorillonite) بيديليت (beidellite)، نوترونيت (nontronite) سابونيت

(saponite) وهكتوريت (hectorite)، وتختلف هذه الأنواع و أنواع أخرى أقل شيوعا عن طريق

الاختلافات في التركيب الكيميائي التي تنطوي على بدائل Al و Si في مواقع الموجبة رباعية السطوح و

Mg، Fe، Al و Li في مواقع كاتيون ثنائي السطوح ، طين السمكتيت له شحنة سلبية متغيرة ، وهو

متوازن بواسطة Mg ، Ca ، Na خارجا على السطوح أو بين الطبقات تمثل الصيغة الهيكلية

للسمكتيت $(Al_2-yMg^{2+y})(Si_4 - xAlx)O_{10}(OH)_2M^{x+y}nH_2O$ من الأنواع الألمنيوم ثنائي السطوح حيث

M^+ هو كاتيون التبادل البيئي أحادي التكافؤ ، و على الترتيب تمثل x و y كميات من بدائل رباعي السطوح

و ثنائي السطوح ، إذا كانت $y > x$ يسمى مونتموريلونيت (montmorillonite) ، أما إذا كانت $y < x$ يعرف

عندها بيديليت (beidellite) حيث يكون الحديد فيه هو المهيمن في ورقة ثنائي السطوح بدلا من الألمنيوم

و المغنيسيوم. [8]

فرميكليت (vermiculite) $(Mg, Ca)_{0,7}(Mg, Fe, Al)_6(Al, Si)_8O_{22}(OH)_4 \cdot 8H_2O$ [7]

يتم تشكيل معدن الفيرميكليت من خلال ترطيب إما البيوتيت أو فلوغوبيت تحت تأثير التجوية أو تغيير لحرارة المائية [9]، هذه العملية يتم فيها تغيير البيوتيت الأم أو فلوغوبيت و التي تمثل معادن الميكا عن طريق تأثير السوائل المائية (المياه الساخنة في الغالب). خلال هذه العملية يتشكل الفيرميكليت حيث ترتبط معادن الميكا معاً من قبل تجميع قوي من الروابط و يكون لها محتوى رطوبة منخفضة، ويحدث إعادة ترتيب طفيف لذرات (تبادلات الموجبة) داخل البنية البلورية، فيتم استبدال أيونات البوتاسيوم البينية (K) من الميكا الأم من قبل الكاتيونات الأخرى مثل Ca^{+2} ، Mg_2 أو مزيج منها . يحتوي الفيرميكليت المنتج من هذه العملية على مساحة رطبة بيئية ويرتبط بعضها ببعض بروابط فاندير فالز الضعيفة ضعف الروابط ووجود المياه في الفضاء البيني يسبب قدرته على الانتفاخ. [10]

II-3- عائلة الكلوريت او معادن من نوع (T-O-T-O)1/1/2 :

تنتمي عائلة الكلوريت لنوع (T-O-T، 1/2) ، حيث يتكون هيكله من طبقات مكدسة بشكل

منتظم و يحتوي على متغير x و صفيحة بينية من الهيدروكسد ، و يشار إليها كذلك بالنوع (T-O، 1/1/2)- (T-O) يمكن أن تكون الأوراق الثماني السطوح على حد سواء ثنائي ثماني السطوح أو ثلاثية ثماني السطوح أو مختلطة ، كما قد تكون صفائح الهيدروكسيد البينية ذات شحنة موجبة ، وبالتالي فإن أبسط وحدة هيكلية من الكلوريت تتكون من وتكرار طبقة 1:2.

وعادة ما تتكون الكلورينات من ثلاثية السطوح مع Fe^{+3} ، Fe^{+2} ، Al^{+3} ، Mg^{+2} في مواقع ثماني السطوح ، الشكل (1) . و نادرا ما تحتل ثماني السطوح من قبل Cu^{+2} ، V^{+3} ، Ni^{+2} ، Mn^{+3} ، Li^{+} و Cr^{+3} ، Zn^{+2} . الكاتيونات رباعي السطوح هي Al^{+3} و Si^{+3} في أربعة مواقع رباعي السطوح ، كما يمكن أحيانا استبدال B^{+3} أو Be^{+2} ، Zn^{+2} ، Fe^{+3} ، Si^{+4} [11].

III - خصائص الطين:

تمتلك للمعادن الطينية خصائص فيزيائية و كيميائية مهمة ، ويرجع ذلك إلى صغر حجمها و التركيبة البنائية لهيكلها وشحنتها السالبة التي تحملها و أهمها :

- ✓ سعة التبادل الكاتيوني.
- ✓ تنقية المياه عن طريق الامتزاز.
- ✓ الشكل والسطح النوعي.

✓ وفرته في الطبيعية. [12]

IV- طرق تحديد الطين :

حيود الأشعة السينية DRX : تسمح هذه التقنية بالحصول عن الخلية الأولية و البنية البلورية للطين.

مطياف امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه IRFT : هي تقنية لتحليل المواد الكيميائية, يعتمد مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء على التداخل بين هذه الأشعة و الروابط الكيميائية للمواد و التي من خلالها يتم الكشف عن هوية المادة.

مساحة السطح النوعي BET : الهدف منها هو تحديد مساحة السطح المحددة (تحديد كمية من كثف أو غازات الامتزاز المطلوبة لتغطية الأسطح الخارجية و المسامية الداخلية).

سعة التبادل الكاتيوني CEC : لتحديد سعة التبادل الكاتيوني للطين.

V- مجالات استعمال الطين :

في المجال الصناعي : في صناعة الأواني الفخارية، و الخزفية ، صناعة السيراميك، و الفخار، و البورسلين، صناعة قوالب الخزف، و الطوب، و الفخار، و بلاط الإسمنت. صناعة المواد العازلة للكهرباء، و أدوات التسخين الكهربائي، و أدوات التدفئة. صناعة المطاط، و الورق المصقول. تنقية الزيوت [13].

في المجال الزراعي : امتصاص مادة النشادر(الأمونيا)، و غيرها من الغازات، التي تساعد في نمو النباتات. يساعد التربة في المحافظة على المخصبات القادمة من الأسمدة. يساعد التربة في الحفاظ على خصوبتها عام بعد آخر. يمنع حركة الماء، و التربة من خلال التربة ، و يزيد من صلابة الأرض [13].

استعمالات الطين الطبية : يدخل في صناعة بعض الأدوية، التي تعالج الأمراض الجلدية، و بعض الالتهابات. يمتلك القدرة على مقاومة السموم و الجراثيم ، و التطهير. صناعة العديد من مستحضرات التجميل ، التي تحافظ على البشرة نضرة جيدة. و يجعل الأسنان قوية ، و يحمي اللثة من الالتهاب [13].

في البناء : يستخدم الطين و الطوب كمواد بناء خام ، حيث يتكون الطوب من مواد أرضية بنسبة 100 % تشمل الطمي الصلصال و التربة الانتقائية ذات الحبيبات الدقيقة ، يمكن أن تساهم المعادن الطينية الصخور الكلسية الطبيعية أو في الصلصال أو الصخر الزيتي من الحجر الجيري في أن تساهم التربة $SiO_2 Al_2O_3$ وربما الحديد ، المعادن القاعدية ، و القاعدية الترابية ، اعتمادا على هوية المعادن الطينية المستخدمة في

تصنيع الأسمنت البورتلاندي ، يعد الكاولينايت الأفضل و الأكثر مناسبة لتصنيع الأسمنت البورتلاندي الأبيض [13].

في مجال البيئة : يدخل الطين بمختلف أنواعه و حسب قدرته على الامتزاز في مجال البيئة حيث يستخدم في تنقية مياه الشرب لتحسينها ، كما يدخل في معالجة المياه المستعملة للتقليل من الملوثات العضوية [13].

I- تعريف الامتزاز :

الامتزاز هو ظاهرة فيزيوكيميائية سطحية تلقائية للتكثيف وتجمع جزيئات او ذرات مادة معينة وتحدث عموما للمواد السائلة او الغازية [14] والتي تكون في احتكاك مع مادة صلبة وتسمى المادة التي يحدث لها الامتزاز على السطح بالامتزاز (Adsorbent) ويسمى السطح الذي يتم عليها الامتزاز بالماز (Adsorbent) [15].

II- انواع الامتزاز :

يمكن تصنيف الامتزاز استنادا إلى نوع الارتباط بين الجزيئات او الذرات او الأيونات الممتزاه مع سطح المادة المازة والحرارة التي تصاحب عملية الامتزاز إلى نوعين هما :

II-1- الامتزاز الفيزيائي :

الإمتزاز الفيزيائي يطلق عليه عادة بالامتزاز الطبيعي أو إمتزاز فاندروالس (Vander waals) وهو عبارة عن قوى تجاذب طبيعية تحدث بين السطح الماز والمادة الممتزة دون تغير كيميائي للجزيئات الممتزة و يملك حرارة امتزاز ضعيفة تقدر بـ (40 KJ / mol) .

II-2- الإمتزاز الكيميائي :

في حالة الإمتزاز الكيميائي ، العملية ناتجة عن تفاعل كيميائي حيث تتشكل روابط كيميائية بين الجزيئات الممتزة و سطح الماز . [16] تحدث تغيرات في البنية الجزيئية و تتحرر طاقة تقدر ما بين (40- 200Kj/mol) [17].

III- العوامل المؤثرة على الامتزاز :

III-1- طبيعة المادة الممتزة : يتأثر التداخل بين السطح الماز والدقائق الممتزة بطبيعة المادة الممتزة من حيث الشكل والحجم ونصف القطر والاستقطابية ووجود مجاميع فعالة و الوزن الجزيئي والذوبانية ويؤدي وجود اكثر من مكون في المحلول الامتزاز إلى الامتزاز الانتقائي لأحدى مكونات المحلول دون الآخر. وان

زيادة الوزن الجزيئي للمادة الممتزة يسهل عملية امتزازها على السطح بسبب زيادة احتمالية ارتباطها مع السطح بأكثر من موقع وان وجود تعدد الحلقات الأروماتية في تركيب المادة الممتزة يجعلها تعمل على زيادة كفاءة الامتزاز على السطوح المازة المختلفة [18].

III-2- طبيعة السطح الماز: يتأثر الامتزاز بطبيعة السطح الماز ونوع المجاميع القطبية على السطح والمساحة السطحية وحجم المسامات وتوزيعها على السطح من حيث طبيعته الأنتظام او التجانس و عدمه اذ ان كفاءة الامتزاز تعتمد على الخواص الفيزيائية والكيميائية وحجم الجسيمات للمادة المازة ولذلك فإن معدل الامتزاز يزداد مع نقصان حجم الجسيمات [19].

III-3- سرعة الرج : تساهم سرعة الرج في توزيع المادة الممتزة على السطح الماز حيث تعتبر سرعة الرج عامل مهم في عملية الامتزاز [20].

III-4- درجة الحموضة pH : درجة الحموضة لها تأثير كبير على خصائص الامتزاز أي عندما تكون درجة حموضة اقل تعطي افضل نتائج وهذه الخاصية تنطبق على المواد الحمضية [21]

IV- اهم المميزات :

IV-1- الكربون المنشط : يستخدم الكربون المنشط لامتزاز المواد العضوية وغير الممتزة القطبية وكذلك يستخدم عادة لمعالجة غازات النفايات (ومعالجة المياه). فهو يعد من المازات الأكثر استعمالا. وتأتي فائدتها بشكل رئيسي من إمكانية التحكم في حجم المسام والتحكم في مساحة السطح الفعال فيها عند تصنيع الفحم المنشط. [22]

IV-2- الطين: يتميز الطين بقدرة امتزاز عالية و هذا راجع إلى مساحة سطحه النوعي و قدرة التبادل الكاتيوني تتفاوت على حسب نوع معدن الطين المشكل له ، واستغلت خاصية الامتزاز له في العديد من المجالات تم تناولها في الفقرة. [13]

IV-3- هلام السليكا: يستعمل هلام السليكا كمجفف شائع في حفظ الاغذية ، والتحكم في الرطوبة ، والعديد من الاجهزة الطبية. ، يعمل التنشيط على تحرير مساحة السطح الداخلية الكبيرة وحجم المسام، مما يتيح الامتصاص المادي فهو يستعمل كمتز للكحول الايثيلي [23]، تستخدم السليكا لتجفيف عملية الهواء (مثل الأوكسجين، والغاز الطبيعي) وامتزاز المواد الهيدروكربونية (القطبية) الثقيلة من الغاز الطبيعي.

IV-4- الزيولايت : يعرف الزيولايت على انه سيليكات الالمنيوم ، يحتوي على السيليكات والألومنيوم ، كثير المسام. قطبي في طبيعته. وكان قد صنع بواسطة التوليفات الهيدروحرارية من ألومينوسيليكات

الصوديوم أو بواسطة مصدر سيليكات آخر يدخل في العديد من المجالات كالصناعة و الزراعة و البيئة و الطب حيث يستخدم :كمحفز كمتنر .التبادل و الفصل الايوني يستعمل في معالجة المياه.

V- حركية الامتزاز:

عدة نماذج حركية يمكن استعمالها للتعبير عن ثوابت سرعة المذاب على الصلب.

V-1-1- نموذج حركية شبه الرتبة الاولى :

اقترح العالم (Lagergren) نمودجا حركيا شبه الرتبة الاولى :

$$d_{qt}/dt=k_1(q_e-q_t).....(7)$$

تكامل هذه المعادلة يعطينا : [24]

$$\ln(q_e-q_t)= \ln q_e-k_1t.....(8)$$

حيث :

q_t : سعة الامتزاز عند اللحظة t بوحدة (mg/g) .

q_e : سعة الامتزاز عند التوازن بوحدة (mg/g) .

K_1 : ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الاولى (min^{-1}) .

V-1-2- نموذج حركية شبه الرتبة الثانية : سرعة تفاعل شبه الرتبة الثانية متعلق بالكمية الممتزة على

السطح الماز والكمية الممتزة عند التوازن [25].

حركية شبه الرتبة الثانية تكتب بالعلاقة :

تكامل هذه المعادلة يعطينا :

$$d_q/dt=k_2(q_e-q_t)^2.....(9)$$

$$t/q_t=(1/q_e)t+1/k_2q_e^2.....(10)$$

حيث :

K_2 : ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الثانية ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) .

q_t : سعة الامتزاز عند اللحظة بوحدة (mg/g).

q_e : سعة الامتزاز عند التوازن بوحدة (mg/g).

V-1-3- نموذج الانتشار داخل الجزيئات :

الامتزاز بين السطوح صلبسائل حركيا له ثلاثة مراحل مهمة اذا استثنينا نقل المذاب في المحلول

انتقال المادة الممتزة من المحلول الى السطح الخارجي للمادة المازة وتتوضع على الطبقة الحدية هذه المرحلة تتاثر بسرعة التحريك.

انتقال المادة الممتزة من الطبقة الحدية الى المواقع النشطة متوغلة عبر المسامات تتاثر هذه المرحلة بحجم الجزيئات ودرجة الحرارة.

تثبيت المادة الممتزة على المواقع النشطة وهي تمثل المرحلة الاساسية في الامتزاز وتتاثر بدرجة الحرارة.

يتم تحديد معامل الانتشار داخل الجسيمات عن طريق نموذج Weber و Morris يتناسب الجزء المذاب طرديا مع الجذر التربيعي للزمن \sqrt{t} , خلال المرحلة الاولى من الحركية لا تزال كمية الامتزاز اقل من 20% من السعة القصوى. ويمثل نموذج الانتشار داخل الجسيمات بالمعادلة التالية :

حيث:

$$q_t = k_{int} \cdot \sqrt{t} + c_i \dots (11)$$

k_{int} : ثابت الانتشار داخل الجسيم ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$).

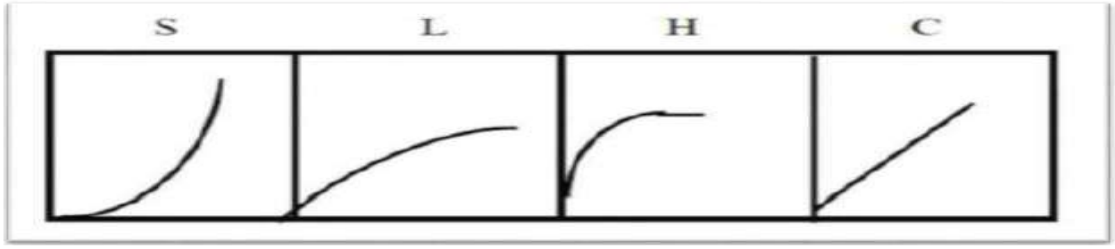
q_t : الكمية الممتزة عند اللحظة ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

c_i : قيمة سمك الطبقة الحدية ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

t : الزمن (min) (Elovich J ,1959).

VI- ايزوثيرمات الامتزاز :

تم تصنيف ايزوثيرم الامتزاز الى اربع انواع موضحة في الشكل التالي [13] :



الشكل (1): أنواع مختلفة من إيزوثيرمات الامتزاز [26]

- ✓ يشير الصنف S إلى أن المذيب قد يعاني إمتزازاً شديداً على السطح الماز ويكون توجه الجزيئات الممتزة فيه بشكل عمودي أو مائل على السطح الماز.
- ✓ أما الصنف L فيكون توجه الجزيئات الممتزة بصورة أفقية على السطح كما أن الامتزاز يكون أحادي الطبقة.
- ✓ ويلحظ الصنف H في المحاليل المخففة جدا وكذلك عند إمتزاز جزيئات كبيرة مثل البوليمرات.
- ✓ يشير الصنف C إلى حصول إمتزاز كيميائي إذ يوجد في هذا الصنف حاجز ثابت بين المادة الممتزة من جهة وبين المحلول مع السطح الماز من جهة أخرى.

VI-1- إيزوثرم الامتزاز لانجمير (Langmuir): هذا النموذج اقترح سنة 1918م استنادا للفرضيات التالية :

- ✓ السطح متجانسة طاويا .
- ✓ كل موقع نشط يمتز وحدة واحدة .
- ✓ فعالية موقع معين لاتتأثر بالمواقع المجاورة .
- ✓ المركبات الممتزة لاتتفاعل فيما بينها .

معادلة النجمير تكتب كما يلي :

$$q_e = (q_m k_L C_e / (1 + k_L C_e)) \dots (1)$$

q_e : كمية المادة الممتزة (g/mg).

C_e : التركيز عند الاتزان (l/mg).

q_m : الكمية العظمى للامتزاز (mg/g).

K_L : ثابت اتران النجمير (mg/l).

و بإجراء تعديلات في مواضع متغيرات المعادلة تصبح المعادلة : [26]

$$1/q_e = (1/q_m k_L) 1/c_e + 1/q_m \dots (2)$$

$$C_e/q_e = 1/q_m k_L + (1/q_m) C_e \dots (3)$$

هذا النموذج مميز بعامل اتزان R_L

$$R_L = 1/(1+k_L C_0) \dots (4)$$

$R_L=0$: تفاعل غير عكوس.

$0 < R_L < 1$: التفاعل ملائم تيرموديناميكيا.

$R_L=1$: إمتزاز خطي.

$R_L > 1$: التفاعل غير ملائم تيرموديناميكيا.

VI-2- ايزوثرام الامتزاز لفريندليش (**Freundlich**) : هذا النموذج اقترح سنة 1924م، يشير إلى سطح غير متجانس أين المواقع النشطة متكافئة طاقياً، إمكانية التجاذب بين الجزيئات الممتزة لا تؤدي إلى التنبؤ بالحدود العظمى للامتزاز، هذا النموذج قليل النجاعة بالنسبة للتراكيز الكبيرة (كمرشو عباس، 2017) تعطى المعادلة لهذا النموذج كما يلي [27]:

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \dots (5)$$

حيث :

q_e : كمية المادة الممتزة (mg/g).

C_e : التركيز عند التوازن (mg/l).

K, n : ثوابت فريندليش العددية.

بأخذ لوغاريتم الطرفين تصبح المعادلة بالشكل الآتي:

$$\ln q_e = \ln k_f + (1/n) \ln C_e \dots (6)$$

VII - تطبيقات الامتزاز:

تنطبق مبادئ الامتزاز في مجالات مختلفة جدًا. في العالم الصناعي ، أحد أكثر استخداماته شيوعًا هو :

- ✓ امتزاز الابخرة العضوية وتكرير المنتجات البترولية.
 - ✓ تجفيف الغازات وتنقيتها وازالة الروائح الكريهة منها.
 - ✓ استعادة المذيبات المتطايرة والكحول في عملية التخمير .
 - ✓ امتزاز المعادن الثقيلة الموجودة في التربة والمياه الجوفية والصرف الصناعي.
 - ✓ التخلص من المركبات العضوية الموجودة في الصناعة , النفايات السائلة والتربة .
 - ✓ امتزاز الغاز(الهيدروجين النيتروجين الاكسجين الميثان اول اكسيد الكربون الالاسيتيلين الايثيلين الايثان).
 - ✓ تنقية المياه والتخلص من الروائح أو الألوان أو النكهات في منتجات معينة مثل (شراب السكر والزيوت)
- لتلبية معايير الصناعة .- معالجة مياه الصرف الصحي، والتي تنفذ إجراءات بيولوجية وكيميائية وفيزيائية مختلفة للتخلص من الملوثات الناتجة عن الاستخدام البشري.

المراجع باللغة العربية :

- [4] شفيق إبراهيم عبد العالي، محمد عبد العزيز طه ضيف ، كيمياء الأراضى ، دار النشر القاهرة ، مصر ، ص48 ، 49 .
- [18] اسلام حسن ومالك (2004) " ازالة النحاس من المخلفات الصناعية بالامتزاز " معهد اينفرت للعلوم الهندسية الجامعة الوطنية للعلوم والتكنولوجيا جامعة تاميز يودين ، باكستان ص1-8.
- [19] جاو، سون ، وي زاهولي وهاو(2009)"حجم خواص عملية الى(defluoridation) المستقلة للهيدروكسوبيئات التركيبي"، مجلة فلورين للكيمياء ، الجزء 130 ص550-556 والكيمياء من المواد الصلبة، المجلد. 3، ص. 95-101 .
- [22] سوزان فرج جبار البدان ، تحضير الكربون المنشط بواسطة التنشيط الكيميائي بحامض الفوسفوريك المركز ، باستخدام نوى البمبر كمادة أولية ، مجلة أبحاث البصرة (العلميات) العدد39 الجزء 4 ، ص99 ، (2013)

المراجع باللغة الاجنبية :

- [1] RE. Grim Clay mineralogy , McGraw-Hill , New York , 384 pp , (1953)
- [2] CD. Barton , A.D. Karathanasis , clay minerals , Encyclopedia of Soil Science, pp187-192 , (2002) .
- [3] Al-Ani . Thair , Dr . Olli Sarapää , clay and clay mineralogy physical – chemical properties and industrial uses , geologian tutkuskeskus ,1pp , (2008) .
- [5] M.F.brigatti.A.Mottana, layered mineral structures and their application in advanced Technologies , european mineralogical union and the mineralogical society of great britain Volume 11 , pp14 , (2011) .
- [6] F.hubert , modelisation des diffractogrammes de mineraux argileux en assemblages Complexes dans deux sols de climat tempere. implications mineralogique et pedologique , these de doctorat , Ecole doctorale :« ICBG » . pp28, (2008) .
- [7] C.Truche , Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles laboratoire et du terrain , these de doctorat Université Paul Sabatier – Toulouse , 58 pp , (2010) .

- [8] I.E .Odom , Smectite clay minerals : properties and uses , Phil .Trans . R . Soc . Lond . A 311, pp 391- 409 , (1984) .
- [9] W. A . basset , The Geology of Vermiculite Occurrences , Clays and Clay Minerals 10 pp 61-93 (1963) .
- [10] O. Folorunso , microwave processing of vermiculite , Thesis submitted to the University of Nottingham for the degree of Doctor of Philosophy,10, pp 11 , (2015).
- [11] A.medjnoun , Analyse , caractérisation , prevision et modélisation du comportement Des argiles gonflantes , these de doctorat , genie civil , Université de Mouloud Mammeri de Tizi - Ouzou , pp9 , (2014) .
- [12] T . chouchane , synthese , caracterisation et application de materiaux catalytiques these de doctorat , chimie physiqu , universite badji mokhtar annaba , pp66 , (2009) . [18] P.
- [13] S.O.Obaje , J. I. Omada , U. A . Dambatta , Clays and their Industrial Applications Synoptic Review International Journal of Science and Technology, Volume 3, pp 264-270 (2013).
- FT-IR Spectroscopy Applied for surface Clays Characterization , Journal of surface Engineere Material and Advanced Technology ,V 3, pp 275-282 , (2013).
- [15] H.H.Murray , Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties , Applied Clay Mineralogy , Volume 2 , pp7-31 , (2006) .
- [16] L. Leonard, Carcinogenicity and Mutagenicity of Chromium, Mutation Research, 1980, 76(3), pp. 227-239.
- [17] T.F. Mancuso, Consideration of chromium as an industrial carcinogen. Int. Con. Heavy Metals Environment. Toronto, Ont., Canada, 1991, 27-31, pp.343-356.
- [21] W.J. Masschelein, processus unitaires du traitement de l'eau potable. Ed. CEBEDOC Sprl , Liège , 1996.

- [20] O.Chegaar W.Djeribiai, JI organique une phénole Polluant organique(phénol)par adsorption sur argile naturelle ,diplôme de Master Université Echahid Hamma LakhdarEl Oued , P24, (2017/2018).
- [23] S. masamune, J. M. smith , Adsorption of Ethyl Alcohol on Silica Gel , A.1.Ch.E.journal Vol. 11 , No.1 , pp 41-45 , (1965) . [53] E. Matoso , L.T. Kubota , S. Cadore , Use of silica gel chemi
- [24] S. A. Khan, R. Rehman, M. A. Khan, Adsorption of chromium(III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite, Waste Management, 1995, 15, pp.271-282.
- [25] S. Hoy. G. McKay, Kinetic model for lead (II) sorption onto peat, Advertising Science and Technology, 1998, 16, pp.943-955. A. Lopez, A. Igluaz
- [26] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solid sand liquids, part I. solids, J. Am. Chem Soc , 1916, 38(11), pp. 2221-2295. I. Ravina .
- [27] H. Freundlich, Kapillarchemie, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig , 2000 .



الفصل الثالث
الطرق والادوات



III-مقدمة:

يمكن تعريف تنقية المياه بأنها عملية تُزال من خلالها المركبات الكيميائية، والمواد العضوية، وغير العضوية، والملوثات الحيوية من الماء من أجل مياه نظيفة بطرق عدة من بينها الطين لذلك قبل كل هذا يجب علينا أولاً استخلاصه بصورة نقية من التربة وفق خطوات.

III-1-موقع اخذ العينة:

تم اخذ الطين بالقرب من منطقة بلدة عمر التابعة لولاية تقرت عن بعد 25 كم جنوب بين دائرة عرض 27 56 32° شمالاً و خط الطول 5 54 5° شرقاً.

III-2-تحديد قوام التربة:

كإجراء اعتيادي وعند التعامل مع التربة في أي مجال يستحسن تحديد قوام التربة ، في هذا العمل قمنا بتحديد قوام التربة من أجل معرفة نسبة الطين في عينة التربة المدروسة، لهذا الغرض استعملنا الطريقة الهيدرومترية المعيار ("Mai 92" NFP 94-057) وفق الخطوات التالية [2,3,4]

الخطوة 1: تجفيف عينة التربة

من أجل تجفيف العينة نضعها في إناء من الألمنيوم و ندخلها في فرن درجة حرارة 105م° حتى يجف .

الخطوة 2: الفصل الأولي لحبيبات التربة الخشنة

✓ نزن 1 كلغ من الطين المجفف سابقاً ونضعه في إناء من الألمنيوم و نغمره بالماء ونتركه يتفكك مدة ساعة تقريباً .

✓ نقوم بغربلته في غربال 0.08 ملم ، ونحركه بواسطة فرشاة حتى ينزل و نستعين بالماء في الغربلة بعد ذلك نأخذ ما تبقى فوق الغربال وندخله في فرن في درجة حرارة 105م° حتى يجف. نضع سلسلة من الغربال فوق بعضها البعض من الأكبر إلى الأصغر (5-2-1-0.4-0.2-0.081.0-ملم) و نجري الغربلة للجزء المجفف، ثم نزن ما علق في كل غربال .

الخطوة 3: الطريقة الهيدرومترية

- ✓ من أجل تحديد النسب المكونة للجزء المار من الغربال 0.08 ملم ، نجففه عند 105م° و نطحه حتى يصبح رطبا ونأخذ منه 40غ لتحليله بالطريقة الهيدرومترية.
- ✓ نضع هذه الكمية في كأس المخالط ونضيف عليها 30 سم³ من محلول هكسا- ميتا فوسفاتات الصوديوم (5%) (hexa-méta-phosphate de sodium) و نكمل إلى خط العيار بالماء المقطر، ثم ندخل الكأس في المخالط الكهربائي (électro agitateur) و نرج مدة 5 دقائق .
- ✓ نسكب محتوى الكأس في أنبوب اختبار سعته 1000ملل, ونكمل بالماء المقطر إلي غاية خط العيار نتركه 24 ساعة.
- ✓ بعد انقضاء المدة نرج يدويا ثم نقيس درجة الحرارة ونضع جهاز الهيدرومترى و نأخذ القراءة عبر ازمنة مختلفة .

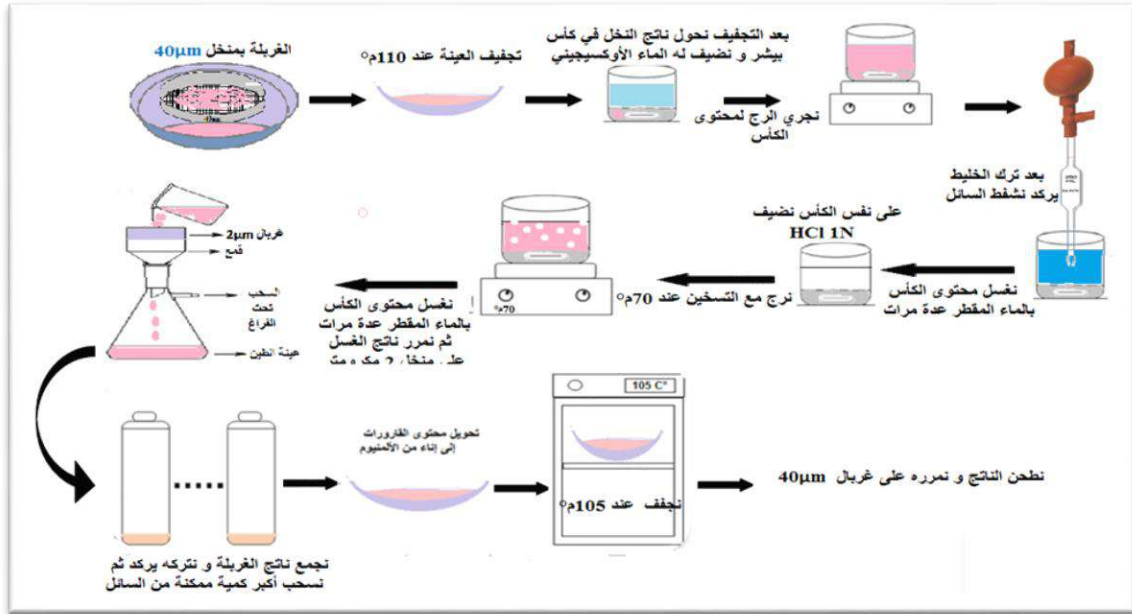
الخطوة 4: جمع البيانات

- بعد جمع نتائج الخطوة 2 و 3 ندخلها في برنامج من أجل الحصول على منحنى بياني يمكننا من تحديد قوام التربة و معرفة النسب المئوية لمكونات التربة و تحديد صنفها.

III-3-مرحلة تنقية الطين:

للحصول على طين نقي نمر بالخطوات التالية:

- ✓ يتم طحن عينة الطين وغمرها في الماء لمدة 24 ساعة.
- ✓ نقوم بسكب مزيج الماء والطين في اكواب ونضعها تحت التحريك لمدة 5 دقائق مما يضمن خلط حبيبات الطين مع الماء بشكل جيد.
- ✓ بعد الخلط يتم تمرير الخليط من خلال منخل 40 µm لازالة الطمي ثم الى الغربال ذي القطر 2µm للحصول على حبيبات الطين النقية , يتم وضع المنخل على دورق Erlenmeyer مزود بمضخة تفريغ يحرك بالفرشاة لتسريع العملية.
- ✓ يتم الحصول على الكمية وتركها راکدة لمدة 24 ساعة , ثم نتخلص من الماء الزائد ونضعها في فرن عند درجة حرارة 105 درجة مئوية لمدة 24 ساعة حتى تتبخر كل المياه لتتحصل على طين جافة.
- ✓ نضع الطين الناتج في المطحنة لسهولة الغربلة. ثم نقوم باعادة غربلته لضمان تساوي حجم حبيبات الطين النقي.



البروتوكول الخاص بتنقية الطين

III-4-تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لعينة الطين :

من أجل تحديد التركيبة المعدنية للطين و تحديد نوعه استعملنا مجموعة من الاختبارات والتي تتمثل في :

حيود الأشعة السينية DRX : حيود الأشعة السينية هي طريقة تستخدم عالمياً لتجديد طبيعة هيكل المواد المتبلورة . في الواقع هذه الطريقة تنطبق فقط على الأوساط البلورية (الصخور، البلورات، المعادن، الطين). والتي تملك خصائص الحالة البلورية هذا يعني الترتيب الدوري وفي المستويات ثلاثية الأبعاد لشبكة الذرات المكونة. وبالتالي فان الذرات تنتظم على شكل مستويات شبكية قليلة أو كثيرة التكاثر التي يتم تحديدها بواسطة احداثياتها (h. k. l) في معلم الفضاء يتضح من الشكل انه لا يمكن رصد الأشعة المنعرجة في الاتجاه الذي يشكل θ مع اتجاه الأشعة الواردة الا اذا حققت الزاوية علاقة براغ التالية :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots (1)$$

n : مرتبة الحيود λ : الطول الموجي d : المسافة البينية

طبقتنا تقنية انعراج الأشعة السينية وفق طريقة المسحوق (طريقة ديبياي – شيرر) ، حيث تم وضع العينة المطحونة سابقا و المنخولة بغربال 2 ميكرومتر في حامل بشكل قرص دائري سميك تم ضغطها بصفيحة زجاجية لتثبيتها من أجل الحصول على سطح مستوي ، بعد ذلك يتم إدخال القرص في الجهاز الذي يتم ضبطه. ولتحديد أطراف الأشعة السينية استعملنا جهاز

Xpert PRO Panalytical ، وفق الشروط التالية : طول موجة $\lambda_{CuK\alpha 1}=1.540598\text{\AA}$ ، توتر المهبط المستعمل من النحاس 40 kv و شدة التيار 40 mA .

مطياف امتصاص الأشعة تحت الحمراء IRFT:

هي تقنية لتحليل المواد الكيميائية، شائعة الاستخدام تظهر فائدة هذه التقنية من خلال تطور هذه الطريقة في العديد من مجالات العلوم التطبيقية يتم استخدام هذه التقنية لتحديد هياكل بعض الجزيئات البسيطة والمجموعات الوظيفية في الجزيئات العضوية كما توفر معلومات عن طبيعة الروابط الكيميائية والتي يمكن من خلالها تحديد المركبات الغير معروفة.

يعتمد مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء على التداخل بين هذه الأشعة و الروابط الكيميائية للمواد، فعندما تمتص هذه الأشعة من طرف الجزيئات تحدث إثارة لذراتها فتظهر على شكل اهتزاز بالنسبة لبعضها البعض في الجزيئي مما يؤدي إلى تغير في طول الروابط أو الزوايا بينها، فتنتقل الرابطة الكيميائية من مستوى اهتزازي منخفض إلى مستوى أعلى، فينجم عن ذلك زيادة في الحركة الاهتزازية او الدورانية للجزيئات، ثم تعود إلى وضعية الاستقرار و تشع عنها الطاقة الممتصة و التي من خلالها يتم الكشف عن هوية المادة .

تم استخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء من نوع SHIMADZU IR Affinity-1, في الملحق كان نطاق الطول الموجي 400-4000 سم⁻¹ تم الضغط على كريات العينة تحت ضغط 80 كيلو نيوتن تحتوي على خليط من 1 % من الطين مع KBr الجاف.

مساحة السطح النوعي BET : تقنية BET (طريقة Brunauer Emmett et Teller) مهمة لتحديد مساحة السطح المحددة ، تتضمن الطريقة تحديد غازات الامتزاز المطلوبة لتغطية الأسطح الخارجية والمسامية الداخلية التي يمكن الوصول إليها من مادة صلبة ، مع أحادي الطبقة الكامل من الادمصاص. يمكن حساب هذا المقدار احادي الطبقة من ايزوتارم الامتزاز باستخدام معادلة BET.

يتم تحضير عينات موزونة سابقا وتفرغها من الهواء وذلك بتطبيق مزيج من الحرارة والتفريغ كي تزال الملوثات الممتزة سابقاً من السطح و المسام، ثم يتم تبريد العينات إلى درجة التجميد، يتم إدخال غاز الامتزاز (عادة N₂) إلى أنبوب العينة بزيادات محكمة. بعد كل جرعة، يتم السماح للضغط بالتوازن ويتم حساب كمية الغاز الممتز، ويعرف حجم الغاز الممتز عند كل ضغط الامتزاز المتساوي، تتميز قوام المسامية للعينات عن طريق إجراء متساوي الاضمحلال N₂ عند 77 كلفن، ثم حساب المساحة السطحية النوعية الكلية باستخدام معادلة BET متعددة النقاط في نطاق الضغط النسبي (P / P₀ 0.3-0.05) واعتماد قيمة $\Delta 16.2$ لمنطقة السطح الجزيئي للنيروجين.

استخدمنا جهاز من نوع ASAP 2020 V_{4.03} (V_{4.03J}) تم تحديد مساحة السطح المحددة من خلال قياس الامتزاز وامتصاص النتروجين عند 77.123 كلفن ، و 10 دقيقة من الفاصل الزمني للموازنة والوقت الذي استغرق 12 ساعة، و كان الضغط النسبي (p/p₀) وبتبني القيمة 0.02-0.29 وبتبني القيمة 0.1620 نانومتر للمساحة السطحية لجزيء النيروجين.

المجهر الإلكتروني الماسح MEB : يتكون المجهر الإلكتروني الماسح من عمود البصرات الإلكترونية ووحدة تحكم إلكترونية توضع عينة SEM المغلفة في حجرة العينة، في عمود البصرات الإلكترونية ويتم إخلاؤها بتطبيق فراغ عالي (حوالي 2×10^{-6} mmHg)، يتم تشكيل صورة MEB بواسطة شعاع إلكترون داخلي المنشأ، يتم إنشاء هذا الشعاع عن طريق تسخين "خيوط التنغستين" في المدفع الإلكتروني حتى تنبعث شعيرات الإلكترونات، يتم تسريع الإلكترون عبر العمود بجهد تسارع يتراوح بين 5 إلى 30 كيلوفولت، يتم تجزئته وتركيزه من خلال سلسلة من العدسات الكهرومغناطيسية في حزمة ذات تركيز دقيق، والتي تقذف العينة ، القطر النهائي للحزمة هو عادة 100 انغستروم في معظم MEB التجارية.

يتم أخذ عينة الطين المسحوقة و المنخولة بمنخل 40 ميكرومتر بملقعة و ذرها على ملصق كربوني مزدوج الوجه، بعدها يتم إزالة الجسيمات الزائدة باستخدام وحدة تفريق الجسيمات، هذا سوف يسمح لتوزيع متجانس للعينة على الملصق، ننتظر مدة ساعة تقريبا من أجل الاستقرار أو حتى يجف لمنع انجراف العينة .

سعة التبادل الكاتيوني CEC: في هذه الدراسة نتبع الإجراء الموضح في المعيار الفرنسي AFNOR -130 NFX 31 , لتحديد سعة التبادل الكاتيوني تشبع العينة اولا بايونات الامونيوم بواسطة ترشحات متتالية بمحلول اسيتات الامونيوم كالتالي :

نضع في كاس 10g من الطين المنقى , نضيف له 40 ملل من محلول اسيتات الامونيوم (1M) نرج المزيج ميكانيكيا لمدة 5د بعدها يغطى ويترك ليلة كاملة .

يرج ميكانيكيا في الصباح لمدة 15 د. ثم يصفى بالترشيح تحت الفراغ باستعمال ورق ترشيح 45.0 ميكرومتر .

يغسل الطين وذلك بسكب 30 ملل من محلول أسيتات الامونيوم السابق، تكرر عملية الغسل 4مرات للتأكد من إتمام عملية التبادل الكاتيوني .

ثم يغسل ب40 ملل من إيزو بروبانول للتخلص من بقايا أسيتات الامونيوم 3مرات . بعد ذلك نجري عملية الغسل بسكب 50 ملل من محلول KCl نكرر الغسل أربع مرات . الهدف من هذه المرحلة هو طرد الأيون الذي أحدث التبادل الكاتيوني NH_4^+ .

توضع الرشاحة في حوالة معيارية سعتها 250ملل ثم نكمل الحجم بمحلول KCL حتى العلامة, نرج المحلول 20 مرة يدويا , نأخذ 60ملل ونحدد التركيز المولي لايونات بالطريقة اللونية باستعمال جهاز DR3900 والكاشف LCK 303

تحدد قيمة سعة التبادل الكاتيوني (CEC) بالعلاقة التالية

$$CEC (mEq /100g) = C \times V \times 100 /18 \times m$$

V : حجم الرشاحة التي تحوي أيون الامونيوم (250ملل) .

m: تركيز أيون الامونيوم (ملغ/ل) .

C: كتلة عينة الطين .

الجزء الثاني : اختيار عينة المياه المناسبة للدراسة

في هذا الجزء من العمل سوف نسرد بعض التقنيات و العمليات التي تمت على مستوى المخبر من أجل تحديد الشروط المثلى و التي تتمثل في سرعة الرج و زمن التماس و كتلة الطين المضافة المطبقة لنزع معدن الفلور من المياه باستعمال الطين وذلك قصد الحصول على الشروط الافضل للتخفيض .

تم اخذ عينة من المياه في اربعة مناطق مختلفة من تقرت (تبسبست , النزلة , الزاوية العايبديية , ذراع البارود), ثم قياس قيمة الفلور المتواجدة في كل عينة منهم باستخدام جهاز (Spectrophotomètre de paillasse UV-VIS DR 6000)

المواد والادوات المستعملة :

- ✓ 5 دوارق مخروطية سعة 100ml.
- ✓ انبوب مدرج سعة 100ml.
- ✓ قضيب مغناطيسي.
- ✓ عينة المياه المدروسة.
- ✓ طين نقي.
- ✓ ماء مقطر.
- ✓ ماصة.
- ✓ كاشف (Reactif spadns pour le fluoride).

الاجهزة المستعملة :

جهاز مقياس الطيف الضوئي (Spectrophotomètre de paillasse UV-VIS DR 6000)

Agitateur magnétique

Centrifugeuse

طريقة العمل :

- ✓ نقوم بوزن 100مل من المياه بواسطة انبوب مدرج ونضعها في 5 اكواب ذات سعة 100 مل.
- ✓ نقوم بوزن 0.1 g من الطين النقي 5مرات ونضيفه في كل كوب.
- ✓ نقوم بوضع الاكواب الخمسة على الخلاط المغناطيسي لعملية الرج مدة 30 دقيقة مع تغيير السرعة كما هو موضح في الصورة.
- ✓ بعد الرج تترك العينات راکدة لمدة 1ساعة . ثم توضع العينات في جهاز الطرد المركزي لفصل الماء عن الطين المتبقي لمدة 20 د.
- ✓ بعد ذلك نأخذ 10 مل من كل عينة .ونضعها في بياشر مختلفة . ثم نضيف في كل بياشر 2مل من كاشف الفلور (Reactif spadns pour le fluorue) , نضع المحلول في قارورة القياس الخاصة و ندخله في

جهاز (spectrophotomètre de paillasse -uv) ونقوم بقراءة النتيجة , نعيد التجربة حتى انتهاء جميع العينات.

تتم قراءة قيم الامتصاص على مقياس الطيف الضوئي

المرحلة الاولى يتم تغيير سرعة التحريك وتثبيت الزمن والكتلة

المرحلة الثانية يتم التغيير في زمن الالتماس مع تثبيت سرعة التحريك والكتلة

المرحلة الثالثة نقوم بتغيير الكتلة و تثبيت سرعة التحريك وزمن الالتماس



الفصل الرابع

النتائج والمناقشة



يشتمل هذا الفصل على جزائيين. الجزء الأول خصصناه لتحديد خصائص الطين و نوعه و الجزء الثاني لمعالجة المياه بالطين.

1-IV- تحديد خصائص الطين و نوعه

لمتابعة امتزاز الملوثات في الماء المستعمل على أسطح الطين يتوجب علينا أولاً معرفة خصائص الطين المستعمل في هذه العملية. للقيام بذلك، بدأنا بدراسة خواص الصلصال المستخدم لتحديد خصائصه و أستفدنا بشكل خاص من عمل الدكتور سراوي [13] الذي استخدم نفس الطين من نفس المنطقة.

أجرينا مجموعة من الاختبارات الفيزيائية و الكيميائية والتي تتمثل في :

تحديد قوام التربة :

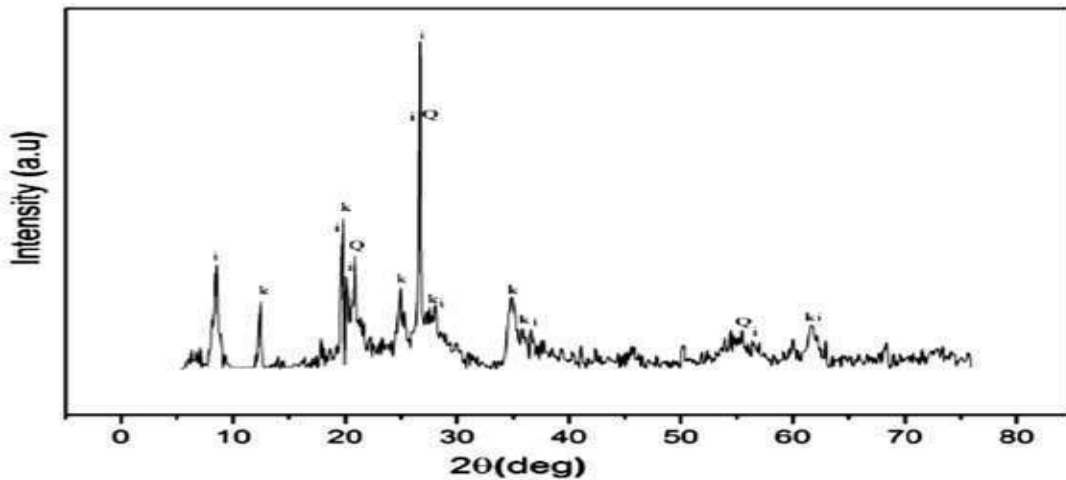
أعطت نتائج الطريقة الترسيبية (الهيدرومترية) أن التربة تحوي على 52% طين و 20.5% طمي و 18% رمل ناعم كما يوضحه الشكل (1)، أي أن التربة من نوع تربة طينية رملية، ومن خلال هذه النتيجة يتبين أن حبيبات الطين الموجودة في عينة التربة ذات الاقطار $0.5 - 2 \mu\text{m}$ ، أما الحبيبات الأقل قطر من $0.5 \mu\text{m}$. غير موجودة، لهذا السبب كان مجموع النسب المتحصل عليها أقل من 100%.



الشكل-1: منحنى قوام التربة وفق لطريقة الترسيبية

IV-2- تحديد الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للطين:

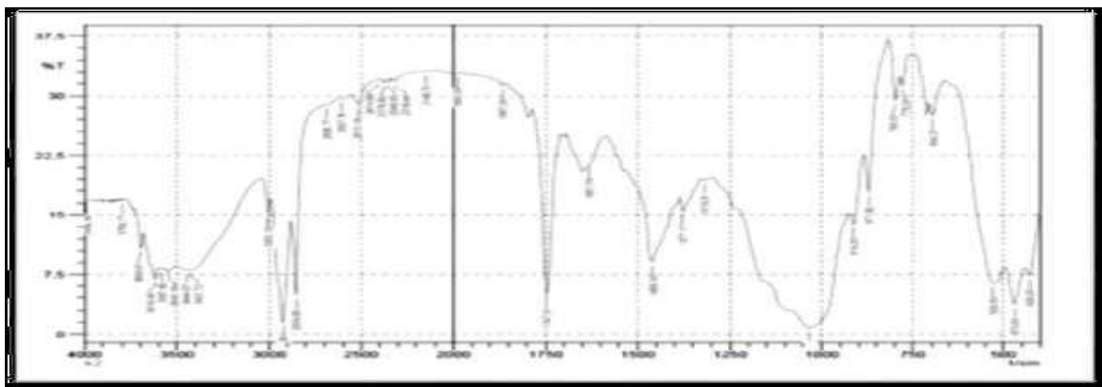
حيود الأشعة السينية DRX: أعطت نتائج تحليل الأشعة السينية لعينة الطين مجموعة من الأطياف و التي عولجت ببرنامج Match2! حيث تحصلنا من خلاله على المنحنى المبين في الشكل (2)، فتبين من نتائج التحليل أن عينة الطين المخصص لدراسة تحوي على 65.5%إليت ، 21.8%كاولينيت، 12.7%كوارتز.



الشكل-2:مخطط قيم حيود الأشعة السينية لعينة الطين

مطياف الأشعة تحت الحمراء IRFT :

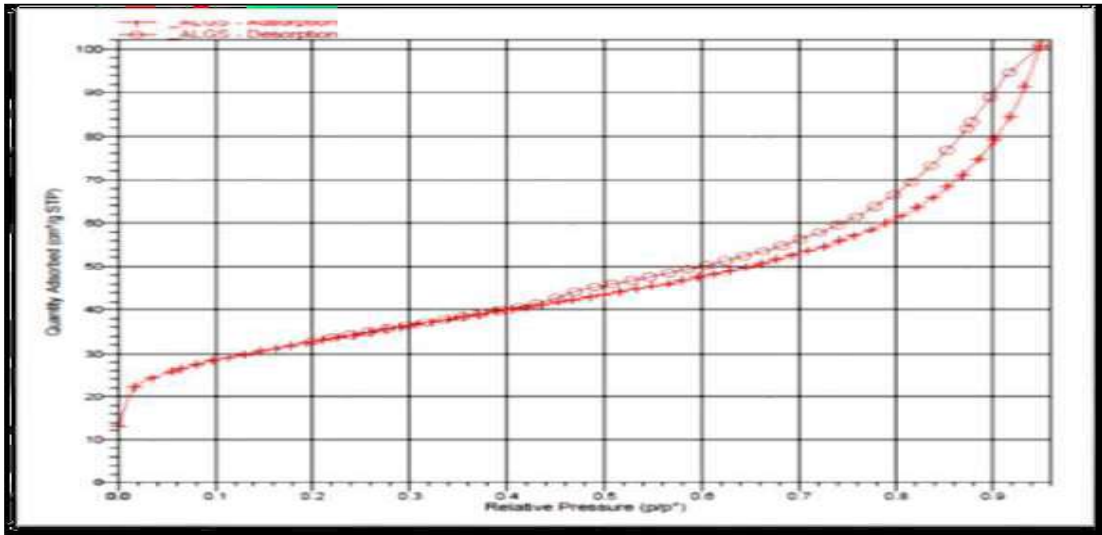
من أجل تحديد طبيعة الروابط و نوعها، نجري اختبار مطيافية الأشعة تحت الحمراء، و بمقارنة النتائج المتحصل عليها و المبينة في الشكل (3)، الذي يعطي طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه و تحليل قيم هذه الأطياف، مع نتائج سابقة دونت في مراجع معتمدة تعزز و تؤكد النتائج المتحصل عليها من حيود الأشعة السينية، و التي بينت أن عينة الطين تحوي كل من الاليت و الكاولينيت و الكوارتز.



الشكل-3: طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه

تحديد مساحة السطح النوعي S_{BET} :

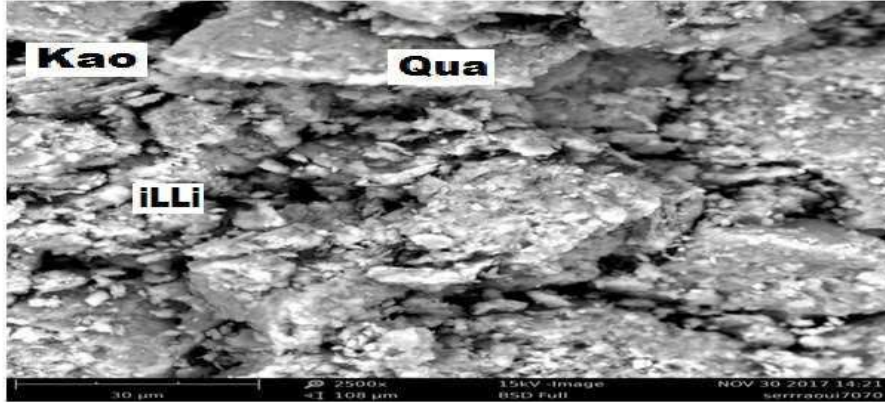
من خلال النتائج المتحصل عليها عند معالجة عينة الطين من أجل امتزاز - إنترزاز بالنيتروجين عند 77 K باستخدام تقنية BET نتحصل على قيم النتائج، حيث مساحة السطح النوعي م 113.7622 م²/غ و متوسط حجم الحبيبات النانوية 527.416 انغستروم، من خلال تحليل منحى ايزوتارم الامتزاز الممثل في الشكل (4) و بالمطابقة بأشكال الامتزاز الموضحة في الشكل (4) الفصل الأول، يتضح انه ينتمي لازوتارم من النوع الرابع حسب تصنيف سينغ.



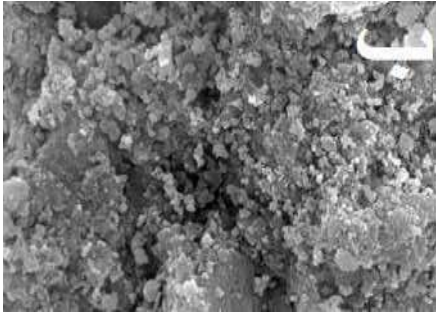
الشكل-4: منحى ايزوتارم النيتروجين لعينة الطين المدروسة

تحديد مرفولوجية العينة بالمجهر الإلكتروني الماسح EDX/ MEB :

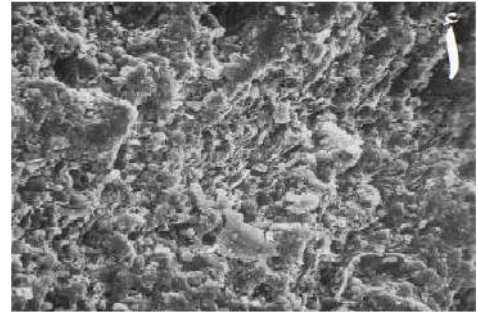
يوضح الشكل (5) المتحصل عليها مرفولوجية عينة الطين باستخدام المجهر الإلكتروني و بمقارنتها بنتائج المتحصل عليها في الصورة (5)، لصورة كل من الاليت و الكاولينيت، أن العينة المدروسة تحوي كل الاليت و الكاولينيت و الكوارتز، و هذا ما يعزز النتائج المتحصل عليها في كل من الأشعة السينية و تحت الحمراء. أعطت نتائج الأشعة السينية المتشتتة EDX لعينة الطين النسب المئوية لمكونات الخليط و التي تشمل على الأوكسجين و السيلكون و الألمنيوم بنسب مئوية على الترتيب 53.9% ، 17.2% ، 8.9% مع وجود عناصر أخرى بنسب متفاوتة و الموضحة في الشكل(4).



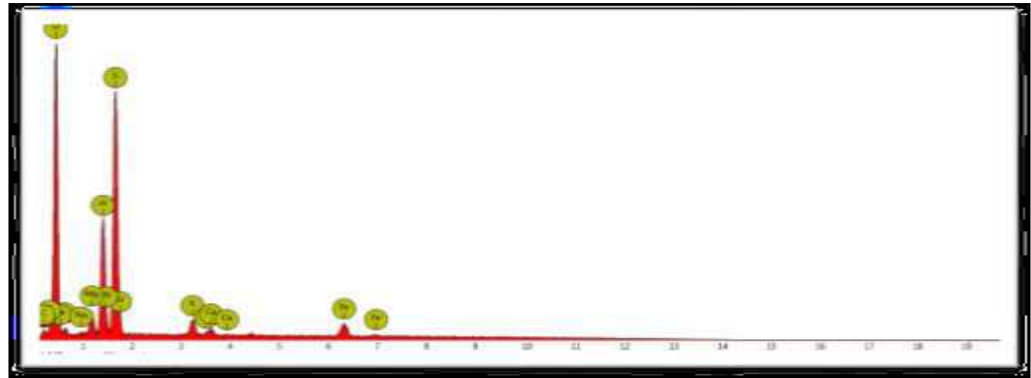
الشكل-5: صورة المجهر الإلكتروني الماسح MEB لعينة الطين المدروسة.



ب- صورة MEB للكاولينيت [15]



الشكل-5:أ- صورة MEB لللايت [14]



الشكل -6: طيف الأشعة السينية المشتتة EDX لعينة الطين

تحديد سعة التبادل الكاتيوني CEC :

أعطت نتائج التجريبية بتطبيق المعيار الفرنسي AFNOR NFX31-130، سعة التبادل الكاتيوني لعينة الطين و التي تساوي 20 ملي مكافئ/100 ملغ (20mEq/100 mg), وهي قيمة منطقية لان الكاولينيت

النقي سعة التبادل الكاتيوني له 3-15 ملي مكافئ%100 ملغ ، للايليت 10-40 ملي مكافئ %100 ملغ [16] وهذا راجع لان عينة الطين المدروسة هي خليط من الايليت و الكاولينيت.

3-IV- نتائج تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعينة الطين

تتكون تربة منطقة بلدة عمر من كمية كبيرة من الطين تصل إلى %20 يتكون طين هذه المنطقة حسب نتائج سراوي [13] من %45 كاولين و %40 إيليت.

4-IV- نتائج معالجة المياه بالطين :

في هذه المرحلة تم دراسة مجموعة من العوامل المؤثرة على الامتزاز و تكمن في تأثير كل من سرعة التحريك و زمن الالتماس و كتلة الماز المستعمل (الطين النقي) قصد الحصول على أحسن مردود للإزالة. الجدول-1- يوضح لنا النتائج المتحصل عليها وهي كالآتي :

مياه ذراع البارود	مياه الزاوية العابدية	مياه النزلة	مياه تبسبست	
0.39mg/l	1.71mg/l	0.27mg/l	0.73mg/l	نسبة الفلور F ⁻

بعد الدراسة التي قمنا بها لاختيار المياه وجدنا ان منطقة الزاوية العابدية تحتوي على اعلى نسبة

من معدن الفلور و عليه ستجري دراستنا على مياه منطقة الزاوية العابدية

تأثير سرعة الرج

في هذه العملية نقوم بتثبيت كل من كتلة الماز و زمن الالتماس ونغير من سرعة التحريك يوضح الجدول ادناه النتائج المتحصل عليها من عملية المعالجة عند تثبيت سرعة التحريك تحت الشروط :

كتلة الماز m=0.1g , زمن الالتماس t=30 min

جدول 2 : نتائج تأثير سرعة التحريك على ازالة الفلور

Vitesse (tr/min)	Concentration avant traitement	Concentration après traitement	R%
250	1.71	1.64	4.09
400	1.71	1.26	26.32
550	1.71	1.19	30.41
700	1.71	1.04	39.18
850	1.71	1.59	7.02

حسب النتائج المتحصل عليها ، فإن مردود الإزالة يتزايد مع سرعة الرج إلى أن يصل إلى مردود يبلغ 39.18% عند 700 د/د ثم يتناقص المردود بعد ذلك. لعل زيادة المردود في البداية تعود لزيادة التماس بين الفليور و سطح الطين مع زيادة سرعة الجسيمات مما زاد من عملية الامتزازو بالتالي زيادة في مردود امتصاص الطين للفليور. أما التناقص بعد 700 د/د فقد يعود لعملية الإنتزاز بعدما يحدث تشبع على مستوى المسام.

يتبين أن سرعة التحريك تلعب دوراً في تحسين مردود إزالة معدن الفليور لحدود مستوى معين. فوفقاً للنتائج المتحصل عليها لتأثير سرعة التحريك كان احسن مردود عند السرعة 700 د/د ومنه نعتبرها السرعة المثلى للتحريك .

تأثير زمن الالتماس :

في هذه العملية نقوم بتثبيت كل من كتلة الماز(نفس الكتلة المستعملة في الجدول-2) و سرعة التحريك المثلى التي حددت من الجدول -2- و نغير من زمن الالتماس كانت نتائج مردود الازالة كالآتي كما هو موضح في الجدول-3-.

الجدول -3- نتائج تأثير زمن الالتماس على ازالة الفلور

Temps de contact (min)	Concentration avant traitement	Concentration après traitement	R%
30	1.71	1.04	39.18
50	1.71	0.96	43.86
60	1.71	0.89	47.95
70	1.71	0.83	51.46
75	1.71	0.84	50.88

وفقا للنتائج المتحصل عليها من الجدول-3- نجد ان مردود الازالة يزداد بازدياد وقت الالتماس إلى غاية 70 دقيقة حيث وصل المردود ل 51.46% عند الزمن 70 دقيقة وهذا يعود هذا لأن الزمن يعطي وقت كافي لالتماس سطح الطين مع المياه و تصل الجسيمات إلى مواقع الإمتزاز الداخلية وحدث عملية الامتزاز بفاعلية أكثر. نلاحظ شبه أستقرار في المردود بعد ذلك.

تأثير كتلة الماز :

في هذه العملية نقوم بتثبيت كل من سرعة التحريك و زمن الالتماس المثلى وفق ما اخترناه في المرحلتين السابقتين مع التغيير في كتلة الماز المضافة, نتحصل على نتائج مردود الازالة وفق الجدول التالي.

الجدول-4- نتائج المردود تحت تأثير كتلة الماز

Masse de l'adsorbant (g)	Concentration avant traitement	Concentration après traitement	R%
0.05	1.71	0.99	42.11
0.1	1.71	0.68	60.23
0.15	1.71	0.88	48.54
0.20	1.71	0.92	46.20
0.25	1.71	0.96	43.86
0.40	1.71	1.10	35.67

من خلال النتائج المتحصل عليها، يتبين أن زيادة كتلة الماز تزيد من مردود امتزاز الفليور لكن سرعنا يتناقص الجردود. وصلنا لإحسن مردود 60.23% عند كتلة للماز تناسب 0.1 غ و هذا راجع لزيادة مساحة السطح المخصصة للامتزاز و زيادة في مواقع الإمتزاز المتاحة. بعد ذلك يتناقص المردود و هذا قد يعود تجمع جسيمات الطين بعد كتلة معينة مما يعمل مفعول عكسي و يقلل المساحة المتاحة.



خاتمة



من خلال هذه الدراسة حاولنا التعرف على اعلى نسبة تركيز الفلوريد في مياه منطقة تقرت حيث له تأثير كبير على صحة الانسان و بيئته، هذا العنصر الكيميائي لا يتواجد في المياه فقط، بل نجده في أغلب الأغذية الواسعة الاستهلاك في الجنوب الشرقي الجزائري عموما و في منطقة تقرت خصوصا، يؤثر الفلوريد تأثيرا سلبيا على الانسان و البيئة إذا لم تحترم المعايير المحددة من طرف منظمة الصحة العالمية (OMS) و التي حددت التركيز المناسب ب 1,5 ملغ/ل. بناء على دراستنا هذه، و بالرجوع الى الدراسات السابقة في نفس المجال ، يلاحظ أن تركيز أيون الفلوريد لأغلب مياه منطقة تقرت عموما يتجاوز التراكيز المسموحة، و عليه يجب تخفيضها الى الحد الذي لا يؤثر على الانسان وصحته.

استعملنا طين بلدة عمر لازالة الفلوريد وهذا بعد تنقيته وتحديد خواصه الفيزيوكيميائية. أظهرت الأعمال السابقة أن نسبة الطين في التربة هي % 52.2 وأن توصيفه بواسطة DRX و FTIR يظهر أنه خليط من الاليت والكاولينيت. ومساحة السطح المحدد الذي تحدده تقنية BET يساوي 113.7622 م³/غ.

أظهرت نتائج معالجة المياه الحصول على مردود يتعدى الـ60% وتركيز يقدر ب 0.68mg/l من الفلوريد، تظهر نتائج دراسة تأثير سرعة التحريك والزمن والكتلة أن هذا يؤثر على كفاءة ازالة معدن الفلوريد. يمكن تحسين كفاءة إزالة الفلوريد من المياه من خلال تنفيذ مجموعة من التقنيات التي تزيد من قدرة امتصاص الطين. وكحلول ناجعة يمكن تعديل الخواص الفيزيائية والكيميائية للطين عن طريق تفعيلها باستخدام الأحماض أو القواعد، أو بالتسخين على درجة حرارة عالية لتحسين السطح المحدد لزيادة قدرة الامتزاز.



العلاق





الصورة(ه):جهاز الطرد المركزي Agitateur magnétique



الصورة (و):جهاز الرج Centrifugeuse



الصورة(م): كاشف (Reactif spadns pour le fluoride)



الصورة (ي): عينات الطين المستخدم في التجربة.

o TABLEAU DE SYNTHÈSE POUR LE FLUOR

Méthodes	Capacité / dose	pH	Interférences	Avantages	Inconvénients	Coût relatif
Précipitation						
Sulphate d'aluminium (Alun)	150 mg / mg F	pas spécifique	-	Procédé rodé	Production de boues Acidification Présence Al résiduel	Moyen - Elevé
Chaux	30 mg / mg F		-	Procédé rodé	Rejet de boues Alcalinisation	Moyen - Elevé
Alum + Chaux (Naigonda)	150 mg alum + 7 mg chaux / mg F	pas spécifique optimal 5.5	-	Procédé rodé Faible technicité	Rejet de boues Quantité de réactifs Présence résiduelle Al	Moyen - Elevé
Gypse + fluorite	5 mg gypse + < 2 mg fluorite / mg F	pas spécifique	-	Simple	Formation du personnel Faible efficacité Présence de Ca, SO ₄	Faible - Moyen
Adsorption / échange ionique						
Charbon actif	Variable	< 3	Nombreuses	-	Modifications importantes du pH avant et après traitement	Elevé
Carbone végétal	300 mg F / kg	7	-	Disponible localement	Nécessite trempage dans de l'hydroxyde de potassium	Faible - Moyen
Zeolites	100 mg F / kg	pas spécifique	-		Faible capacité	Elevé
Defluoron 2	360 g F / m ³	pas spécifique	Alcalinité		Débouchés pour les produits utilisés lors de la régénération de la résine	Faible - Moyen
Argiles	80 mg F / kg	pas spécifique	-	Disponible localement	Faible capacité Lent	Faible - Moyen
Alumine activée	1200 g F / m ³	5.5	Alcalinité	Efficace Procédé rodé	Formation du personnel Réactifs pas toujours disponibles	Moyen
Os	900 g F / m ³	> 7	Arsenic	Disponible localement	Pas toujours localement accepté	Faible
Autres						
Electrodialyse	Grande	pas spécifique	Turbidité	Peut éliminer d'autres ions Utilisé pour salinité élevée	Personnel qualifié Coût élevé Pas très utilisé	Très élevé
Osmose inverse	Grande	pas spécifique	Turbidité	Peut éliminer d'autres ions Utilisé pour salinité élevée	Personnel qualifié Coût élevé	Très élevé

Tableau de synthèse des techniques d'élimination du Fluor
(British Geological Survey et Wateraid, 2002)