

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح – ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء

التخصص: كيمياء المياه

من إعداد: بوعش صليحة – داو علي أم الخير

بـعـنـوان:

**Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for
the adsorption of dyes from aqueous solutions**

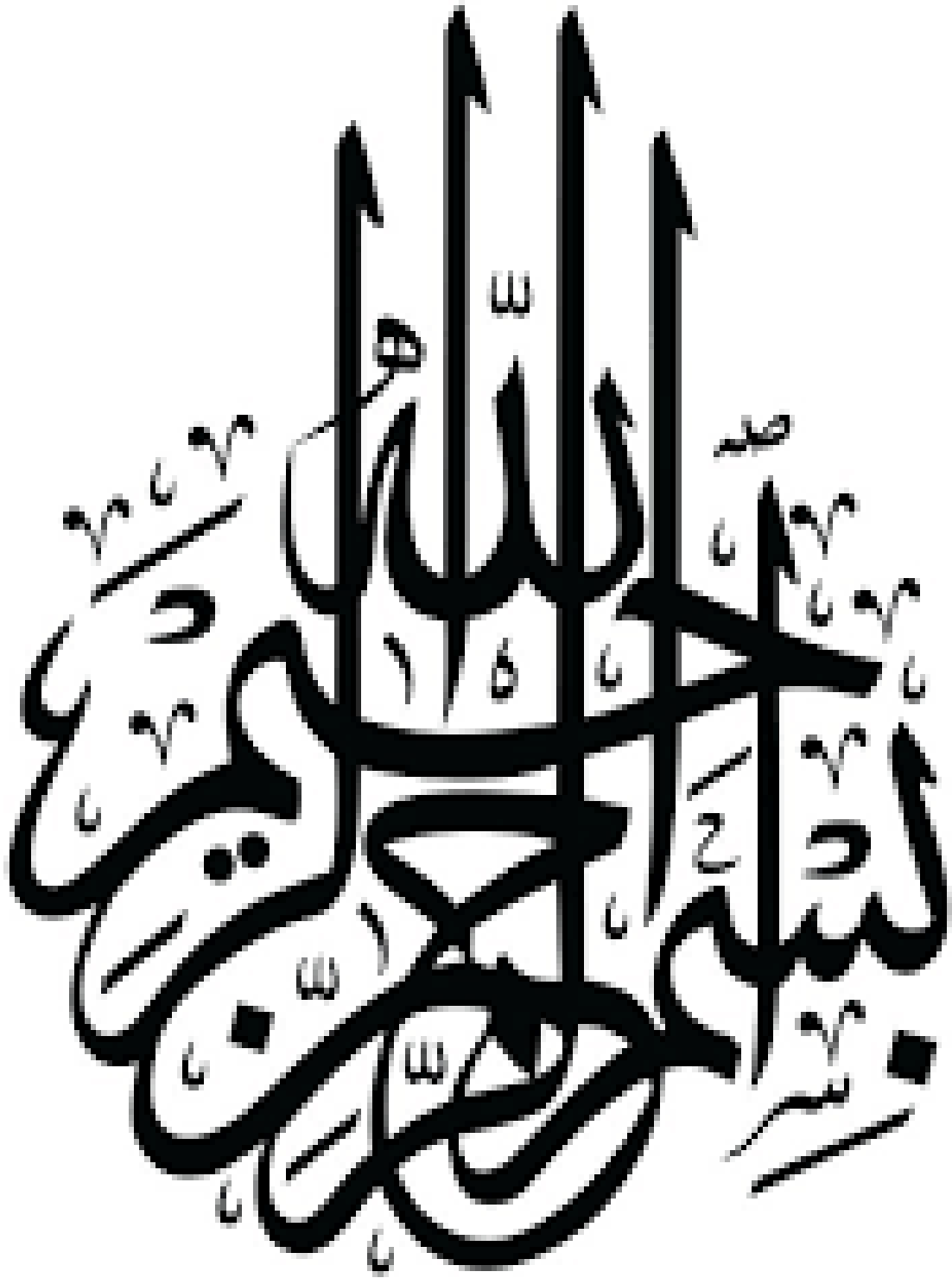
تحضير واستخدام الكربون المُنشط المحضّر انطلاقًا من الحمأة لإمتزاز أصباغ من محاليلها
المائية

نوقشت علنا يوم: 2020/09/30

أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح – ورقلة	أستاذ محاضر – أ.	كمرشو عباس
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح – ورقلة	أستاذة محاضرة – ب.	بودهان عائشة
مؤطرا	جامعة قاصدي مرباح – ورقلة	أستاذ محاضر – أ.	زبيدي عمار

الموسم الجامعي: 2020/2019



الإهداء

ولله نعماء علينا عظيمة ولله إحسان و فضل عطاء

(أبي العنابهة)

إلى أمي الغالية التي سهرت الليالي من أجل راحتي.

إلى أبي العزيز الذي تعب من أجل تعليمي و تربيتي.

إلى إخوتي سندي في الحياة.

إلى صديقاتي رفيقات دربي.

إلى كل من أعانني في مشواري بتعليم أو دعاء أو نصيحة.

إلى العائلة الكريمة وزملاء.

صليحة

الإهداء

نسير في دروب الحياة،

ويبقى من يسيطر على أذهاننا في كل مسلك نسلكه..

إلى الشمس

أبي (رحمه الله)

إلى القمر

أمي (حفظها الله)

وإلى العشر كواكب، الذين يطوفون في سمائي

إخوتي وأخواتي

إلى النجم الساطع

الجندي الذي أرسله الله لقلبي ل يحمل عبء وحدتي

إلى الغيمات

التي تفرح بفرحي وتحزن لحزني فتغرق الدنيا أمطارا لأجلي

الذكريات الجميلة، الروح الطيبة، الصداقة، الأمل، الجمال

إلى كل من فضل تدوين أمجاده في سماء كتابي لا بكتابه أسمائهم

وإلى كل من يحمل هم كوكبه المريض.

أم الخير

الشكر والتقدير

الحمد لله الذي وفقنا إلى إتمام هذا البحث، وأمدنا بالعون والتوفيق لإنجازه فنحمده سبحانه وتعالى أولاً وأخراً.
وننتقدم بوافر الشكر في حق من بدل معنا جهده، وأفادنا بخبرته وعلمه الواسع الأستاذ المشرف "زبيدي عمار" والذي زاد إشرافه علينا في رسالتنا جمالاً وشرفاً، ونسأل الله العظيم أن يجازيه عنا كل الخير ويجعل عمله في ميزان حسناته.

كما نشكر رئيس اللجنة الأستاذ "كمرشو عباس" على ترأسه لجنة المناقشة، ونوجه الشكر الجزيل للأستاذة "بودهان عائشة" لتحملها أعباء قراءة ومناقشة العمل وعلى قطع جزء من وقتهم الغالي للنظر فيما يصلح لهذه المذكرة، جعل الله جهدهم في ميزان حسناتهم.

وننتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى جميع أساتذتنا الكرام الذين علمونا الأدب قبل العلم، نسأل الله أن يبارك فيهم وفي علمهم وأن يرعاهم ويحفظهم بحفظه.

ونتوجه بجزيل الشكر لكل زملائنا الطلبة الذين أزرونا وساندونا في إتمام هذا البحث وفي المسار الدراسي ككل ولكل من ساعدنا في إخراج هذا البحث سواء بالإرشاد والنصح أو بالمراجعة، نسأل الله للجميع الإخلاص والتوفيق والسداد والقبول.

وصلى الله على محمد وعلى آله وصحبه وسلم

قائمة الاختصارات

الرمز	التسمية باللغة الأجنبية	التسمية باللغة العربية
BET	Brunauer – Emmett – Teller	/
Co	Cobalt	الكوبالت
Cu	Copper	النحاس
DB	Direct Blue6	صبغة الزرقاء المباشرة 6
DS	Dry Solids	المواد الصلبة الجافة
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy	المجهر الماسح الإلكتروني
FTIR	Fourier transform Infrared Spectroscopy	الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه
GAC	Granular Activated Carbon	الكربون المنشط الحبيبي
H ₂ SO ₄	SulpHuric Acid	حمض الكبريتيك
KCl	Potassium Chloride	كلوريد البوتاسيوم
KOH	Potassium Hydroxide	هيدروكسيد البوتاسيوم
LD50	Lethal Dose,50%	الجرعة المميتة للنصف 50%
MnCl ₂	Manganese(II)Chloride	كلوريد المنغنيز
MB	Methylene Blue	أزرق الميثيلين
Ni	Nickel	النيكل
OSAC	Activated Carbon from Oil Sludge	نفايات الحمأة النفطية
PAC	Powdered Actived Carbon	مسحوق الكربون المنشط
PH	Potential of hydrogen	الرقم الهيدروجيني
Pt	Platine	البلاتين
RB5	Black Reactive 5	الأسود التفاعلي 5
RR 24	Reactive Red 24	الأحمر التفاعلي 24
SAC	Sludge Actived Carbon	الكربون المنشط من الحمأة
SEM	Scanning electron microscopy	المجهر الإلكتروني الماسح

TS	Textile sludge	الحمأة النسيجية
TSAC	Textile Sludge Activated Carbon	الكربون المنشط من الحمأة النسيجية
TOC	Total Organic Carbon	مجموع الكربون العضوي
UV/Vis	Ultraviolet-Visible Spectroscopy	مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية
ZnCl ₂	Zinc Chloride	كلوريد الزنك

قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
الجدول(1.II)	مجموعات الكروموفور و الأكسوكروم الأساسية مصنفة حسب الشدة	16
الجدول(2.II)	المقارنة بين الإمتزاز الكيميائي والفيزيائي	21
الجدول(3.II)	توزيع مسام الكربون المنشط	36
الجدول(1.III)	الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة أزرق المثلين	50
الجدول(2.III)	الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة الأسود التفاعلي 5	51
الجدول(1.IV)	قيم λ_{max} للصبغتين	57
الجدول(2.IV)	المجموعات الوظيفية المميزة لأسطح المادة المدروسة	60
الجدول(3.IV)	الخصائص السطحية للمواد المدروسة	62
الجدول(4.IV)	يوضح نتائج إيزوترام Langmuir و Freundlich لإمتزاز صبغة MB و RB5 على TSAC.	65
الجدول(5.IV)	نتائج الحركية من الدرجة الأولى، الدرجة الثانية و نموذج الإنتشار داخل الجسيمات للأصباغ RB5 و MB.	66
الجدول (6.IV)	مقارنة أقصى سعة إمتزاز أحادية الطبقة للأصباغ على مواد ماصة مختلفة.	67

قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
الشكل (1.I)	رسم بياني يوضح عدد المنشورات للكربون المنشط القائم على الحمأة	8
الشكل (1.II)	مجالات وجود المذاب أثناء الإمتزاز على المواد ميكرومسامية	22
الشكل (2.II)	البنية التحتية لسطح الكربون	32
الشكل (3.II)	نموذج الوحدة للبنية القاعدية (U.S.B)	32
الشكل (4.II)	المخطط العام لتحضير الكربون المنشط	34
الشكل (1.III)	محطة التطهير لسعيد عتبة- ورقلة	47
الشكل (2.III)	التنشيط الكيميائي	49
الشكل (1.IV)	منحنى المعايرة لصبغة السوداء5 (RB5)	57
الشكل (2.IV)	منحنى المعايرة لصبغة أزرق المثلين (MB)	57
الشكل (3.IV)	يمثل أداء الأنواع الثلاثة المختلفة من الكربون المنشط المحضر لإزالة الأصباغ الأيونية RB5 والأصباغ الموجبة MB	58
الشكل (4.IV)	أطياف FTIR من TS(a) و TSAC(b).	59
الشكل (5.IV)	صور المجهر الإلكتروني الماسح ل TS(a) و TSAC(b).	60
الشكل (6.IV)	إيزوتارم لإمتزاز النيتروجين ل TS (a) و TSAC (b)	62
الشكل (7.IV)	تأثير التركيز الابتدائي لمحلول الصبغة على إمتزاز الأصباغ RB5(a) و MB(b)	63
الشكل (8.IV)	تأثير وقت الإمتزاز على إمتزاز الأصباغ RB5(a) و MB(b)	64

الفهرس

الصفحة

II.....	الإهداء
IV	الشكر
V	قائمة الإختصارات
VII.....	قائمة الجداول
VIII.....	قائمة الأشكال
01.....	مقدمة عامة

الجزء النظري

الفصل الأول: دراسات سابقة

07.....	1.I تمهيد
08.....	2.I تلخيص الدراسات
12.....	المراجع

الفصل الثاني: بحث توثيقي

15.....	1.II الأصباغ
15.....	1.1.II نبذة تاريخية
16.....	2.1.II تعريف الأصباغ
17.....	3.1.II تصنيف الأصباغ
19.....	4.1.II سمية الأصباغ
20.....	2.II الإمتزاز

20.....	1.2.II تعريف الإمتزاز
20.....	2.2.II أنواع الإمتزاز
21.....	1.2.2.II الإمتزاز الفيزيائي
21.....	2.2.2.II الإمتزاز الكيميائي
22	3.2.II وصف آلية الإمتزاز
22.....	4.2.II العوامل المؤثرة على عملية الإمتزاز
23	5.2.II إيزوتارم الإمتزاز
24	1.5.2.II نماذج الإيزوتارم
24.....	1.1.5.2.II إيزوتارم لانجمير (Langmuir)
25	2.1.5.2.II إيزوتارم فرندليش (Freundlich)
26	6.2.II حركية الإمتزاز
28.....	7.2.II الدراسة الترموديناميكية
29	8.2.II أنواع المادة المازة
29	1.8.2.II الأطيان
30.....	2.8.2.II الزيوليت
30.....	3.8.2.II الألومينا المنشط
30.....	4.8.2.II السيليكا جال
30.....	5.8.2.II الكربون المنشط
31	3.II الكربون المنشط
31	1.3.II لمحة تاريخية
31.....	2.3.II تعريف الكربون المنشط

32.....	3.3.II. تصنيع الكربون المنشط
32.....	1.3.3.II. نزع الماء
32.....	2.3.3.II. التفحيم
33	3.3.3.II. التنشيط
34	4.3.II. تصنيفه
35.....	1.4.3.II. مسحوق الكربون المنشط
35.....	2.4.3.II. الكربون المنشط الحبيبي
35.....	3.4.3.II. الكربون المنشط النسيجي
35.....	5.3.II. البنية والطبيعة الكيميائية لسطح الكربون المنشط
36	6.3.II. خصائص الكربون المنشط
36	1.6.3.II. الخصائص الفيزيائية
37	2.6.3.II. الخصائص الكيميائية
38.....	7.3.II. تجديد الكربون المنشط
38.....	8.3.II. استخدامات الكربون المنشط واستعمالاته
40	المراجع

الجزء العملي

الفصل الثالث: المواد و الطرق المستخدمة

47	1.III. الجزء الأول
47	1.1.III. منطقة أخذ العينة
47	2.1.III. تحضير الكربون المنشط

49.....	2.III. الجزء الثاني
49.....	1.2.III. البروتوكول التجريبي
50.....	2.2.III. تحضير المحاليل
52	3.2.III. دراسة أداء الكربون المنشط بعوامل منشطة مختلفة
52	4.2.III. دراسة خصائص TS و TSAC
53	5.2.III. دراسة العوامل المؤثرة لإمتزاز الصبغة بطريقة الدفعات
53	6.2.III. تعيين إيزوترام الإمتزاز
54	7.2.III. الدراسة الحركية

الفصل الرابع: تحليل النتائج و المناقشة

57.....	1.IV. بناء منحني المعايرة
58	2.IV. دراسة إمتزاز الكربون المنشط من عوامل تنشيط مختلفة
59	3.IV. خصائص الكربون المنشط
59.....	1.3.IV. تحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)
60	2.3.IV. مورفولوجيا السطح (Surface Morphology)
61.....	3.3.IV. قياس مساحة السطح النوعي بطريقة BET
62	4.IV. دراسة الإمتزاز بطريقة الدفعات ل TS و TSAC
62.....	1.4.IV. تأثير التركيز الصبغة الأولي
63.....	2.4.IV. تأثير زمن التلامس
64	5.IV. دراسة إيزوترام الإمتزاز

65.....	6.IV. دراسة حركية الإمتزاز
68	المراجع
71	الخاتمة
72.....	الملخص.....



مقدمة عامة



تعتبر حمأة مياه الصرف الصحي منتجًا ثانويًا لا مفر منه في محطة معالجة مياه الصرف الصحي. حيث أن معظم طرق التخلص منها مثل الإغراق في البحار، الرمي في النفايات، الحرق، واستخدامها كغُضار في الأراضي الزراعية، لها بعض القيود، ولا يتم التخلص من الكثير منها بشكل صحيح، مما يتسبب في نفايات خطيرة ومُلوثة. وبالتالي، من المهم البحث عن طرق مبتكرة للاستخدام المفيد لحمأة مياه الصرف الصحي [1].

الأصبغ هي نوع من المركبات العضوية التي يمكن أن تكون مواد مسرطنة وسامة للحياة المائية [2]. حيث تم استخدامها على نطاق واسع في صناعات مختلفة، مثل المنسوجات والجلود والورق والبلاستيك. فإن كميات كبيرة من مياه الصرف الصحي التي تحتوي على الأصباغ، يتم تصريفها في مجاري المياه كل عام [3]. ومع ذلك، هذه الأصباغ مستقرة في ظل التأثيرات البيئية، مثل الضوء ودرجة الحموضة والهجوم الميكروبي [4].

فهذا ينطبق بشكل خاص على صبغة أزرق الميثيلين (MB) والأسود التفاعلي 5 (RB5)، واللذان تكونان داكنتي اللون عند التراكيز العالية. هذا يمكن أن يؤدي إلى آثار كارثية على النظام البيئي المائي. بالإضافة إلى ذلك، تتعرض سلامة المأكولات البحرية للخطر بسبب التضخم البيولوجي وتأثيرات التراكم البيولوجي لجزيئات الأصباغ في النظام البيئي البحري. قد يؤدي نقل هذه المركبات إلى جسم الإنسان من خلال تناول المأكولات البحرية إلى تأثيرات غير مرغوب فيها ولا رجعة فيها على الجهاز العصبي للإنسان [5]. ومن ثم، فإن الاستخدام المكثف للأصباغ لا يسبب فقط قلقًا شديدًا على الصحة العامة ولكن أيضًا يسبب العديد من المشكلات البيئية الخطيرة بسبب ثباتها في الطبيعة وخصائصها غير القابلة للتحلل الحيوي [6].

وتشير تقارير منظمة الصحة العالمية إلى أن معظم الأمراض المنتشرة في الدول النامية ناتجة عن تلوث مياه الشرب لذا قام عدد من الباحثين باستخدام عدة طرق لمعالجة المياه الصناعية [7] فقد استعملت طرق عدة لمعالجة الملوثات العضوية الموجودة في المياه الصناعية وإزالتها. منها: طريقة الأكسدة الكيميائية، والأكسدة الضوئية، والتبادل الأيوني، والتناضح العكسي وطريقة الإمتزاز [8]. وتعد طريقة الإمتزاز على السطوح الصلبة المسامية من الطرق الشائعة في تنقية المياه الملوثة، حيث استخدم العديد من السطوح مثل الخشب والسليلوز [9] والكربون المنشط [10] ومخلفات القمح [11] وقشور الجوز [12] والكاولين [13] وبعض المواد البيولوجية ذات الأصول الحيوانية Chitin, chitosean [14] وغيرها. أظهرت العديد من الدراسات أن إزالة الأصباغ من مياه الصرف الصحي للنسيج عن طريق عدد كبير من الممتزات، خاصة تلك التي يتم تصنيعها من النفايات الزراعية [15, 16]

في هذا العمل، تم تقييم دراسة نتائج تأثير استخدام الكربون المنشط المحضر إنطلاقاً من حمأة النسيج وفقاً للدراسة " From Pollutant to Solution of Waste water Pollution : Synthesis of Activated carbon from textile Sludge for dyes Adsorption " وذلك من خلال دراسة أولية لمقارنة أداء الممتزات التي يتم تنشيطها كيميائياً بواسطة $(ZnCl_2, KCl, H_2SO_4)$ وتحديد الشروط المثلى لإزالة صبغتي (MB) و (RB5) من محاليلها المائية، ودراسة الحالة الترموديناميكية والحركية لهذا التفاعل وكذا إيزوترام الإمتزاز (لانجمير وفرندليش).
ولتحقيق الأهداف المذكورة سابقاً، اعتمدنا خطة عمل قسمت إلى جزئيين نظري وعملي تسبقهما مقدمة وتليهما خاتمة تتضمن بعض التوصيات.

● الجزء النظري:

- الفصل الأول تناولنا فيه بعض الدراسات ذات صلة بالموضوع.
 - الفصل الثاني كان عبارة عن بحث توثيقي تضمن عموميات حول الموضوع.
- الجزء العملي:
- الفصل الثالث يتحدث عن الطرق والأدوات المستخدمة خلال العمل التجريبي.
 - الفصل الرابع عرضنا فيه جميع النتائج المتوصل إليها وقمنا بتحليلها ومناقشتها.

- [1]Wen-Hong Li, Qin-Yan Yue, Bao-Yu Gao, Zuo-Hao Ma, Yan-Jie Li, Hai-Xia Zhao, Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions ,Chemical Engineering Journal 171, 2011, p320–327.
- [2]M. Yusuf, M.A. Khan, M. Otero, E.C. Abdullah, M. Hosomi, A. Terada, S. Riya, Synthesis of CTAB intercalated graphene and its application for the adsorption of AR265 and AO7 dyes from water, J. Colloid Interface Sci, 493 , 2017,p 51-61.
- [3]E.N.EL-Qada, S.J.Allen, G.M.Walker, Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: a study of equilibrium adsorption isotherm, Chemical Engineering Journal, 124 , 2006, p103–110.
- [4]O. Gulnaz, A. Kaya, S. Dincer, The reuse of dried activated sludge for adsorption of Reactive dye, J. Hazard. Mater, 134, 2006,p190–196.
- [5]M.Oz, D.E.Lorke, M.Hasan, G.A.Petroianu, Cellular and molecular actions of Methylene Blue in the nervous system, Med Res Rev, 31(1), 2011, p93-117
- [6]X. Xu, B.Y. Gao, Q.Y. Yue, Q.Q. Zhong, Preparation and utilization of wheat strawbearing amine groups for the sorption of acid and reactive dyes from aqueous solutions, J. Hazard. Mater,182 , 2010, p 1–9.
- [7]Zheng, Y. M.; Zhao, Q. B.; Yung , H. I.; Adsorption of Cationic dye onto aerobic granules, Proc. Biochem, 2005, p 3777-3782.
- [8]Huang, R.; Liu, Q.; Huo, J.; Yang, B.; Adsorption of methyl orange onto protonated cross linked chitosan, Arabian Journal of Chemistry, 10, 2017 ,p24–32.
- [9] Schaffner, L.brugger, S.Nyffenegger, R.Walter, Surfactant Mediated adsorption of negatively charged Latex particles to a cellulose surface.

Colloides and surfaces A:pHysic .chem. Eng, Aspects 286 ,2006, p39-50.

[10]Abdul-Hameed, H. M, Adsorption of Cd(II) and Pb(II) Ions from Aqueous Solution by Activated Carbon, Al-Khwarizmi Engineering Journal, 5, 2009, p13-17.

[11]Wang , Y.; Yu- Gao, B; Wen Yue ,W.Yan Yueg ,Q. , Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto Modified wheat residue colloids and surfaces A:pHysicochem.Engineering,Aspects,308,2007,p1-5.

[12]Abdelrahman, B.; Fadhil, M.; Deyab, M.; Conversion of some fruit stones and shells into activated carbons, The Arabian Journal for science and Engineering, 33, 2007, p175 – 184.

[13]Shahmohammadi-Kalalagh, S.; Babazadeh, H. A.; Nazemi, H.; Manshour, M.; Isotherm and Kinetic Studies on Adsorption of Pb, Zn and Cu by Kaolinite, Caspian Journal of Environmental Sciences, 9, 2011, p 243-255.

[14] Kumar and M. N. V. R. ;A review of chitin and chitosan applications. React. Funct . Polym, 46(1), 2000.

[15] R. Pradhananga, L. Adhikari, R. Shrestha, M. Adhikari, R. Rajbhandari , K . Ariga ,L.Shrestha, Wool Carpet Dye Adsorption on Nanoporous Carbon Materials Derived fromAgro-Product,C3(2) ,2017,p12.

[16]A.A.Spagnoli, D.A.Giannakoudakis, S.Bashkova, Adsorption of Methylene Blue on Cashew nut shell based carbons activated with Zinc Chloride: the role of surface and structural parameters, J. Mol. Liq, 229 2017, p465-471.

الجزء النظري



الفصل الأول: دراسات سابقة



1.1. تمهيد:

تتشكل الحمأة من النفايات التي يتم إنتاجها بكميات كبيرة في محطات معالجة مياه الصرف الصحي: على سبيل المثال في الاتحاد الأوروبي يتم إنتاج أكثر من 10 ملايين طن سنويًا للمواد الصلبة الجافة (dry solids) (DS) من حمأة الصرف الصحي المعالجة [1]، وفي الجزائر حسب التقارير السنوية للديوان الوطني للتطهير يتجاوز الإنتاج السنوي 142000 طن (DS) سنويًا [2]، وبالتالي فإن التعامل معها والتخلص منها مسألة ذات أهمية خاصة [3].

في الوقت الحالي، يتم إعادة تدوير 60% من الحمأة إلى الأراضي الزراعية، لكن استخدام حمأة الصرف الصحي كسماد كان محدودًا بفعل فرض التشريعات في السنوات الأخيرة. حاليًا، البدائل الأساسية لاستخدامات الأراضي هي الحرق ودفن النفايات، لكن كلاهما يعوقهما سوء صورتها العامة [4]. في اليابان، على سبيل المثال، يُقال إن محطة معالجة مياه الصرف الصحي الواقعة بالقرب من العديد من الشركات المصنعة للمعدات الدقيقة قد استخرجت ما يقارب 2Kg من الذهب لكل طن من الرماد في حرق الحمأة. في غضون ذلك توقع باحثون بجامعة ولاية أريزونا أن طناً من الحمأة يحتوي على 16.7g من الفضة و 0.33g من الذهب [5].

أدى تراجع أو فقدان طرق التخلص التقليدية من حمأة الصرف الصحي إلى زيادة الطلب على بدائل أكثر فعالية من حيث التكلفة وغير ضارة بالبيئة. أحد الخيارات التي تُظهر وعدًا خاصًا نظرًا لقدرتها على تثمين الحمأة، هو تحويل الحمأة إلى مواد ممتزجة، خاصة الكربون المنشط [6].

من بين العديد من أنواع الممتزجات، فإن الكربون المنشط هو الأكثر استخدامًا، نظرًا لقدرته العالية على الإمتزاز ورخص ثمنه. ترتبط خصائصها الامتصاصية بمساحة سطحها الكبيرة، ومسامية دقيقة عالية، ووجود مجموعات وظيفية سطحية. بناء على ذلك، يتم استخدام الكربون المنشط لإزالة الملوثات العضوية وغير العضوية من المياه وتيارات مياه الصرف، زاد الطلب على الكربون المنشط بشكل كبير كعامل لتنقية المياه لتقليل المخاطر البيئية الناجمة عن تلوث المياه في جميع أنحاء العالم [7].

حيث وجدنا تزايد كبير لعدد المنشورات المتعلقة خاصة بالكربون المنشط القائم على الحمأة (Sludge-based Activated Carbon)، حيث عند بحثنا في محرك البحث لقاعة البيانات (ScienceDirect)، في خلال العشر سنوات الماضية كان عدد المقالات حوالي 31979 مقالا وعام 2020 فقط 5529 مقالا (حتى شهر سبتمبر 2020).



الشكل (1.I): رسم بياني يوضح عدد المنشورات للكربون المنشط القائم على الحمأة

(<https://www.sciencedirect.com/Septembre 2020>)

2.I. تلخيص الدراسات:

- بينت دراسة عام (J.H. Tay and al., 2001) أن مقارنة حمأة مياه الصرف الصحي المهضومة لاهوائية (DS) و حمأة الصرف الصحي غير المهضومة (الولايات المتحدة) كمصدر في تحضير الكربون المنشط، من خلال تعزيز قدرتها بالتنشيط الكيميائي بكلوريد الزنك ($ZnCl_2$)، حيث بالمقارنة مع DS، كان لدى الولايات المتحدة محتوى كربون أعلى ومحتوى رماد أقل ، وبالتالي أنتجت كربوناً نشطاً أفضل مع مساحة سطح BET أعلى، وحجم مسام، ومحتوى كربوني ، وقدرة إمتزاز الفينول [8].
- كما درس الباحثون (Xiaoge Chen and al., 2002) فحص الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكربون المنشط المحضر من حمأة الصرف الصحي لإعطاء فهم أساسي لهيكله، من خلال تحضير الكربون المنشط عن طريق تنشيط حمأة الصرف الصحي المهضومة لاهوائية مع

كلوريد الزنك ($ZnCl_2$)، تم فحص قدرتها على الإمتزاز للفينول المائي. أشارت النتائج إلى أن الكربون المنشط المحضر من حمأة الصرف الصحي له مساحات سطحية ذات مسام صغير وقدرات إمتزاز ملحوظة للفينول ورابع كلوريد الكربون، بالمقارنة مع الكربون المنشط التجاري، كانت خصائصه الفيزيائية والكيميائية مميزة [9].

• كما بينت الأوراق البحثية (F. Rozada and al., 2003) أن الكربونات المنشطة الناتجة من حمأة الصرف الصحي عن طريق التنشيط الكيميائي والانحلال الحراري، أن لها قدرة على إمتزاز أزرق المثلين والسافرينين، حيث كان إمتزاز الأزرق المثلين بشكل أسرع من السافرينين، ويفضل امتزازه عند معالجة المحاليل الثنائية من خلال دراسة اختبارات الإمتزاز في المرحلة السائلة [10].

• كما درس الباحثون (Sebastien Rio and al., 2005) منهجية التصميم التجريبي لتحسين الظروف التجريبية لإنتاج المواد الماصة الكربونية من حمأة الصرف الصحي، التي تسمح بإزالة أيون النحاس والفينول والأصباغ (Acid Red 18 and Basic Violet 4) من المحلول المائي وكذلك المركبات العضوية المتطايرة من الطور الغازي، من خلال تعزيز قدرته بالتنشيط الكيميائي مع حمض الكبريتيك (H_2SO_4)، و الظروف المثلى التالية (1.5g من H_2SO_4 من الحمأة، $700^\circ C$ و 145 min) هي الأكثر ملائمة لاستخدام الكربون المنشط من الحمأة في معالجة المياه والغاز [11].

• وقد أشار (Wen-Hong Li and al., 2011) أن الكربون المنشط القائم على الحمأة (SAC) من حمأة الصرف الصحي لمصنع الورق، ومن خلال استخدام SAC في إزالة الميثيلين الأزرق (MB) والأحمر التفاعلي 24 (RR 24)، وجد أن السعة القصوى للإمتزاز تقدر بـ (263.16 mg/g لـ MB و 34.36mg/g لـ RR 24)، ومنه فإن كفاءة التجديد العالية والتكلفة المنخفضة (365 US\$/t) لـ SAC دليلاً قويا على إمكانات SAC لإزالة الأصباغ من المحاليل المائية [12].

- كما بينت الدراسة من قبل (S.Ramya and al.,2014) منهجية التصميم التجريبي لتحسين الظروف التجريبية لإنتاج الكربون المنشط من حمأة محطة معالجة مياه الصرف الصحي، عن طريق التنشيط الكيميائي مع كلوريد الزنك ($ZnCl_2$)، ثم تم تمييز الكربون المنشط وتحليل خصائصه كدالة للظروف التجريبية (درجة حرارة التنشيط، ووقت التنشيط، وتركيز كاشف التنشيط)[13].
- وقد وضح (Syieluing Wong and al, 2017) سلوك الإمتزاز لـ 5 Black Reactive و (RB5) و Methylene Blue (MB) على الكربون المنشط الناتج من الحمأة النسيجية (TSAC)، إذ كشف الفحص الأولي أن TSAC الذي تم تصنيعه عبر التنشيط بـ H_2SO_4 أظهر سلوك إمتزاز أعلى من TSAC المنشط بواسطة KCl و $ZnCl_2$ ، وتم العثور على قدرة إمتزاز TSAC لتكون $11.98mgg^{-1}$ (RB5) و $13.27mgg^{-1}$ (MB) معتمدا على وقت الإمتزاز وتركيز الصبغة الأولي، ولكن هناك حاجة إلى المزيد من الدراسات لتحديد مدى قابلية المادة المازة المركبة لمعالجة مياه الصرف المحتوية على الأصباغ السامة من صناعة النسيج [14].
- كما بينت الدراسة عام (Xiaoyu Lia and al.,2019) أنه يمكن تصنيع كربون منشط مسامي جديد من نفايات الحمأة النفطية (OSAC) بطريقة سهلة، و يمتلك OSAC الناتج خصائص ملائمة مثل مساحة السطح المحددة العالية ($324.98 g^{-1} m^2$)، والمجموعة الوظيفية تحتوي على الأكسجين السطحي بوفرة، والتي تساهم في قدرات الإمتزاز للأصباغ الميثيلين الأزرق (MB، $316.02 mg g^{-1}$) و Direct Blue 6 (DB، $124.24 mg g^{-1}$)، ترتبط قدرة الإمتزاز OSAC ارتباطاً وثيقاً بـ pH للمحلول الأولي، كلما إرتفعت قيم pH زادت سعة الإمتزاز MB بينما تنخفض قدرة DB، حيث تم دراسة إيزوتارم الإمتزاز، الحركية والترموديناميكية[15].
- كما أشار (Md Shafiquzzaman2019) ، أن الكربون C-600 المشتق من مياه الصرف الصحي هو الأفضل من بين الكربونات (C-500، C-600، C-700 و C-800) المحضرة

ببساطة عن طريق الانحلال الحراري للحمأة عند (500C° -8000) دون المزيد من التنشيط الكيميائي، حيث تم فحص الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكربون المنتج من خلال مساحة سطح BET التي تبلغ ($207\text{m}^2/\text{g}$)، والفحص المجهر الإلكتروني، والتحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة، وأظهر تصور SEM أن لديه مسامية أفضل. وتم الحصول على أعلى نسبة للإمتزاز من TOC عند pH (7.0 - 6.0) [16].

المراجع باللغة الأجنبية:

- [1]Frank Laternus, Karin von Arnold, Christian Gron, Organic contaminants from sewage sludge applied to agricultural soils – false alarm regarding possible problems for food safety?, Environmental Science and Pollution Research, vol14 (1), 2007 ,p 53–60.
- [2]Ladjel Farid & Abbou Sonia, Perspectives de valorisation agricole et énergétique des boues issues des STEP en Algérie ,O N A, Oran, 2014.
- [3]Fytili Despoina, Zabaniotou Anastasia, Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods – a review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol12 (1), January 2008, p116–140.
- [4]European Union, Council Directive 1999/31/EC, Official Journal of the European Communities L182, 1999, p 1–19.
- [5]ONA, Normalisation des réseaux d’assainissement , Un Guide technique édité. Newsletter Presse, 2016, N°05, p 5.
- [6]K.M. Smith, G.D, Fowler, S. Pullket, N.J.D. Graham, Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications, water research vol 43, 2009, p 2569 – 2594.
- [7]Nwabanne, J.T. and Igbokwe P.K., Preparation of Activated Carbon from Nipa Palm Nut: Influence of Preparation Conditions, Research Journal of Chemical Sciences, Vol 1(6), 2011, p53-58.
- [8]J.H. Tay , X.G. Chen , S. Jeyaseelana, N. Graham, A comparative study of an aerobically digested and undigested sewage sludges in preparation of activated carbons,Chemosphere 44, (2001),p53-57.
- [9]Xiaoge Chen, S. Jeyaseelan, N. Graham,Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge,Waste Management 22, 2002,p755–760.

[10] F. Rozada, L.F. Calvo, A.I. García, J. Martín-Villacorta, M. Otero, Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems, *Bioresour. Technol*, 87 , 2003, p221–230.

[11] Sebastien Rio, Catherine Faur-Brasquet, Laurence Le Coq, Philippe Courcoux , Pierre Le Cloirec , Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation—application to air and water treatments, *Chemosphere* 58 ,2005, p423–437.

[12] S.Ramya, Varsha Chandarlal, Jithin Jose, Preparation of Sludge Based Activated Carbon, Conference Paper, 2014.

[13] Wen-Hong Li, Qin-Yan Yue, Bao-Yu Gao, Zuo-Hao Ma, Yan-Jie Li, Hai-Xia Zhao, Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal* 171 ,2011, p 320–327.

[14] Syieluing Wong, Nurul Atiqah Najlaa Yac’cob, Norzita Ngadi, Onn Hassan¹, Ibrahim M. Inuwa, From Pollutant to Solution of Wastewater Pollution: Synthesis of Activated Carbon from Textile Sludge for Dyes Adsorption, Faculty of Chemical and Energy Engineering, University Teknologi Malaysia, Skudai , Johor, Malaysia, 81310.

[15] Xiaoyu Lia, Dong Hanb, Mingyang Zhangb, Bin Lib,d, Zhenbo Wangb, Zhiqiang Gongb, Peikun Liua, Yuekan Zhanga, Xinghua Yanga, Removal of toxic dyes from aqueous solution using new activated carbon materials developed from oil sludge waste, *Colloids and Surfaces A* 578 ,2019.

[16] Md Shafiquzzaman, Carbon derived from sewage sludge: Characterization and application in grey water treatment, *Journal of Chemistry And Environment*, 2019.



الفصل الثاني : بحث توثيقي

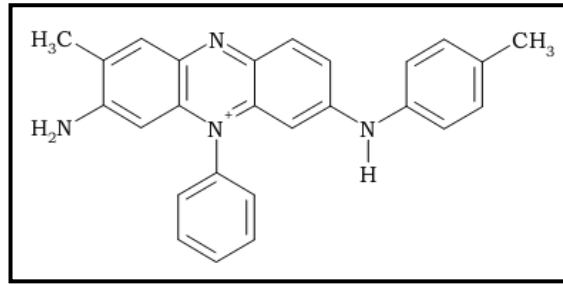


1.II. الأصباغ:

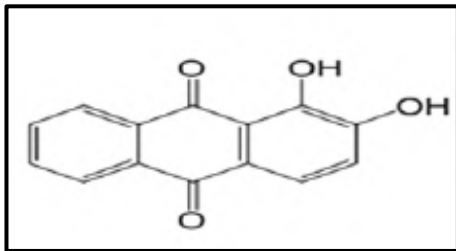
1.1.II نبذة تاريخية:

استخدمت البشرية الأصباغ منذ آلاف السنين ويعتقد أن الإنسان البدائي هو أقرب من استخدم أحد الملونات قبل حوالي 180000 سنة، وأول استخدام لملون عضوي معروف كان تقريبا قبل 4000 سنة، عندما تم العثور على النيلة الصبغة الزرقاء في أغلفة المومياء داخل المقابر المصرية. في أواخر القرن التاسع عشر، كانت جميع الأصباغ عبارة عن أصباغ طبيعية من مصادر مثل: النباتات، الرخويات والحشرات، وتم إعدادها بشكل عام على نطاق صغير.

وعام 1856م، تم اكتشاف أول صبغة صناعية من طرف الكيميائي وليام بركن "*William Perkin*"، أطلق عليها اسم "الأرجواني" "*Mauveine*" تم تصنيعها صناعيا و في نطاق واسع [1].



وفي عام 1858 م، بدأت صناعة أصباغ قوس قزح ، صبغة اللون الأرجواني وأصباغ الأزرق، و في عام 1962 تم صناعة أول صبغة نتروجينية من طرف *P. Griess* عن طريق diazotation



في 1869م ، كان أول توليف حقيقي لصبغة طبيعية Alizarine (صبغة حمراء) مستخرجة من زهرة تسمى "Garance" بواسطة *G. Liebermann* و *G. Graebe*

وفي عام 1876م حصل *H. Karo* على البراءة الأولى لتصنيع "صبغة أزرق المثيلين".

وعام 1878م التوليف الكلي للنيلة من تأليف "أ. دي باير".

التوليف الطوعي الأول للمنتج الطبيعي " أدولف فون بايير" (1835-1917) [2].

2.1.II. تعريف الأصباغ:

الأصباغ هي مواد ذات ألوان شديدة تستخدم لتلوين مواد أخرى، من خلال إرتباطها مع المادة المراد صبغها إذ تكسبها ألوانا متباينة لا تتأثر بالغسل و الضوء و الأوكسجين و الحوامض و القواعد [3].

وهي نوع من المركبات العضوية التي يمكن رؤيتها بشكل كبير ويمكن أن تكون مسرطنة و سامة للحياة المائية في الماء، وقد تم استخدامها على نطاق واسع في صناعات مختلفة مثل: المنسوجات والجلود والورق والبلاستيك [1].

حيث تتميز الأصباغ بقدرتها على إمتصاص إشعاع الضوء في الطيف المرئي من (400-700 نانومتر) [2]. و تتكون جزيئاتها من مكونين رئيسيين: Chromophores المسؤولة عن إنتاج اللون، و Auxochromes التي تثبته وأيضا تجعله قابلا للذوبان داخل الماء [1]. كما هو موضح في الجدول (1.I).

الجدول (1.II): مجموعات الكروموفور و الأكسوكروم الأساسية مصنفة حسب الشدة [4].

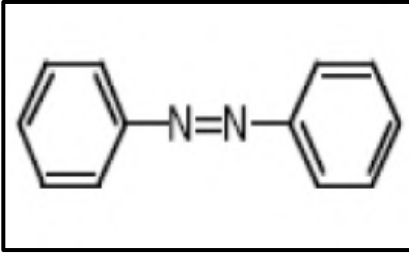
مجموعات الكروموفور (Chromophores)	مجموعات الأكسوكروم (Auxochromes)
- الأزو (-N=N-)	- الأمين (-NH ₂)
- نيتروزو (-NO ou -N-OH)	- ميثيل الأمين (NHCH ₃)
- كربونيل (=C=O)	- ثنائي (-N(CH ₃) ₂)
- فينيل (-C=C-)	- ميثيل الأمين
- نيترو (-NO ₂ ou =NO-OH)	- هيدروكسيل (OH)
- Sulfure (>C=S)	- Alkoxy (-OR)
	- مجموعة مانحة للإلكترونات

3.1.II. تصنيف الأصباغ:

تظهر الأصباغ تنوعا هيكليا كبيرا و يمكن تصنيفها من خلال تركيبها الكيميائي وتطبيقها على نوع الألياف، و أيضا على أساس قابليتها للذوبان [1].

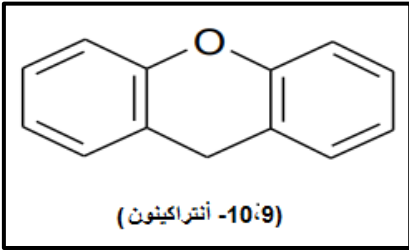
1.3.1.II. التصنيف الكيميائي:

• أصباغ الأزو (Azo Dyes):



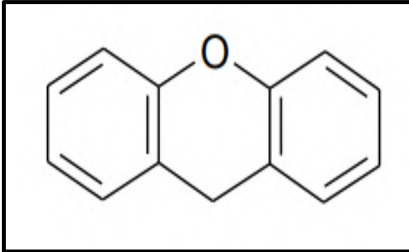
تتميز بوجود المجموعة الجزيئية الأزوية (-N=N-) تربط بين نواتين من بنزن. حاليا هذه الفئة هي الأكثر تطبيقا، حيث تمثل (60-70%) من إنتاج العالمي لمواد التلوين [5].

• أصباغ الأنثراكينون (Anthraquinone Dyes):



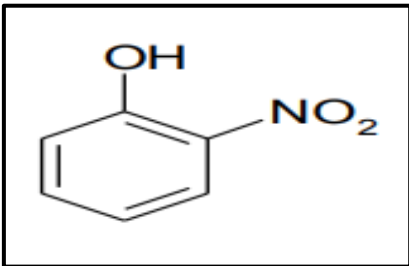
هي الأكثر أهمية بعد أصباغ الأزو، صيغتها العامة مستمدة من الأنثراسين، أن الكروموفور هو نواة الكينون التي يمكن أن ترتبط بها مجموعات هيدروكسيل أو أمينية .

• أصباغ الزانثين (Xanthene Dyes):

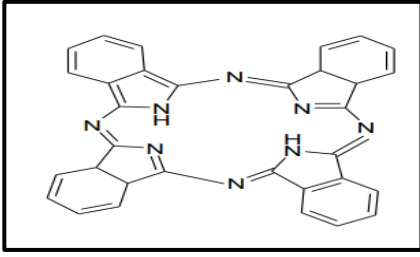


الممثل الرئيسي لهذه العائلة هو فلوريسئين، يتم استخدام القليل منها كصباغ، تستخدم لتحديد العلامات في الحوادث البحرية أو تعقب التدفق للأنهار الجوفية و مجاري النفايات وغيرها .

• أصباغ نيترو و نيتروزو (Nitro and Nitroso Dyes):

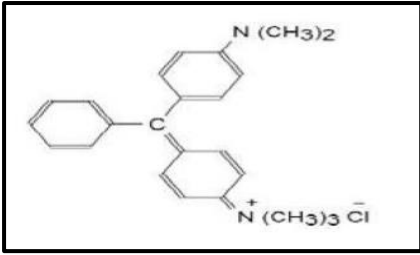


تشكل فئة من الأصباغ محدودة العدد وقديمة نسبيا، لاتزال تستخدم حاليا نظرالسعرها المعتدل جدا المرتبط ببساطة بنيتها الجزيئية التي تتميز بوجود مجموعة نيترو (NO_2^-) في موضع أورثو لمجموعة مانحة للإلكترون (مجموعات هيدروكسيل أو أمينية).



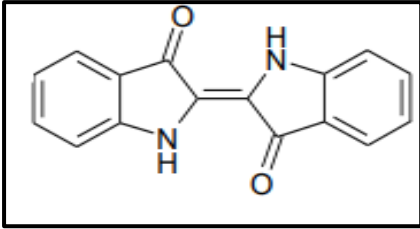
• أصباغ فثالوسانين (phthalocyanine Dyes):

له هيكل معقد مع ذرة معدنية مركزية، يتم الحصول عليها من خلال تفاعل dicyanobenzene في وجود هاليد معدني (Pt،Co،Ni،Cu... إلخ) [6].



• أصباغ ثلاثي فنيل مثيل (thriphenylmethaneDyes):

وهو عبارة عن هيدروكربون له ثلاث حلقات فنيل مرتبطة بالكربون المركزي، وتشكل أقدم فئة من الأصباغ الإصطناعية، يتم استخدامها في صناعات الورق والنسيج وصبغ النايلون والصوف و الحرير والقطن وكذلك في المجال الطبي.



• أصباغ النيل (Indigoid Dyes):

الأصباغ النيلية مشتقة من لونها النيل نفسه، يتم استخدامها في المنسوجات والحلويات وصناعة الأدوية وكذلك في التشخيص الطبي [7].

2.3.1.II. تصنيف الأصباغ حسب مجال الاستخدام: يوضح هذا التصنيف على أساس قابليتها للذوبان

إلى صنفين كل صنف يحتوي على عدة أنواع كل نوع يميز على حسب تطبيقه على نوع الألياف [1].

• الأصباغ القابلة للذوبان :

• تستخدم للنايلون، الصوف، الحرير، الورق، مستحضرات التجميل	أصباغ حامضية
• تستخدم الورق، الحرير والصوف، بولي أكريلونيتريل، النايلون والبولستير المعدل ..	أصباغ كاتونية (أساسية)
• تستخدم في المواد البلاستيكية والبنزين ومواد التشحيم والزيت والشموع	أصباغ معدنية
• تستخدم في صباغة القطن والحرير والصوف،الجلد	أصباغ مباشرة
• تستخدم للقطن والسيلولوزات الأخرى، الصوف والنايلون .	أصباغ متفاعلة

• الأصباغ غير قابلة للذوبان:

أصباغ كبريتية

• تستخدم للقطن والحريير، ألياف بولي اميد، الجلد، الورق و الخشب

أصباغ أحواض

• تستخدم للقطن في الياف السليلوز، الصوف

أصباغ منتشرة

• تستخدم أساسا على البولستير، النايلون، سليلوز، اسيتات السليلوز

II.4.1. سمية الأصباغ:

إن تصريف النفايات السائلة من صناعات المنسوجات والأصباغ أصبح مصدر قلق للعالم، بسبب التلوث الكبير الذي تعززه هذه النفايات السائلة على الموارد المائية [5]. حيث يؤدي التخلص منها في النظم البيئية المائية إلى إنخفاض تغلغل أشعة الشمس مما يقلل بدوره من نشاط التمثيل الضوئي، وتركيز الأوكسجين المذاب، ونوعية المياه ويصور الآثار السامة الحادة على النباتات والحيوانات المائية [8].

وفقا للعديد من الدراسات، فإن لأصباغ أزو وتأثيرات مسرطنة على البشر، يرجع هذا التأثير المسرطن بشكل أساسي إلى تكوين الأمينات العطرية عن طريق كسر روابط الأزو الكيميائية أو الإنزيمية، ويمكن إمتصاص هذه الأمينات العطرية عن طريق الجلد، عن طريق إستنشاق الغبار و ربما عن طريق الإبتلاع. يزداد خطر إمتصاص هذه المركبات من خلال حقيقة أنها كلها قابلة للذوبان في الدهون.

تتفاقم سمية الأصباغ الأزو ومشتقاتها عن طريق الإستبدال في النواة العطرية، ولاسيما من مجموعة الميثيل والنيثرو والهالوجين ومن ناحية أخرى، ينخفض في وجود بدائل أخرى مثل: مجموعات السلفونات (SO_3H) يقلل من سميتها [7].

يتم تصنيف بعض الأصباغ الأزو القاعدية والحامضية والمباشرة إلى سامة جدا أو سامة للأسماك والقشريات والطحالب والبكتيريا، في حين أن الأصباغ التفاعلية تكون سامة فقط بتركيزات عالية جداً (مستويات التركيز الفعال $< 100 \text{ mg/L}$)، وبالتالي، مستبعدة من النظر سامة للكائنات المائية،

إن السمية الحادة لأصباغ الأزو، التي تحددها معايير الاتحاد الأوروبي لتصنيف المواد الخطرة، منخفضة جداً، وقليل منها فقط يحتوي على قيم LD50 أقل من 250mg/kg من وزن الجسم. ومع ذلك، فقد تم إظهار الحساسية المهنية لأصباغ أزو في صناعات النسيج منذ عام 1930م، مثل بعض الأصباغ المشتتة (Monoazo أو Anthraquinone) التي شاركت في تفاعلات الحساسية بسبب الخصائص السامة والمطفرة والمسببة للسرطان لهذه الأصباغ وخصائصها [9].

يمكن أن تتسبب الأصباغ النيلية في تهيج الجلد والعينين والجهاز التنفسي وتلغا دائما للقرنية و الغشاء الداخلي الذي يربط العين بالجفون، خاصة أثناء التعامل مباشرة . غالبا ما تتم ملاحظة تفاعلات الربو الجلدي أو التهاب الأنف من أصل مهني، من ناحية أخرى، تمثل مشتقات ثلاثي فينيل الميثان خطراً لا يقل أهمية عن الأصباغ الأخرى المذكورة أعلاه. تسبب اضطرابات الأكزيما والمعدة و التعرض المتكرر لها يسبب تأثيرات مسرطنة، لذلك من المهم معالجة النفايات السائلة الملونة لإزالة الأصباغ [7].

2.II. الإمتزاز:

1.2.II. تعريف الإمتزاز:

الإمتزاز هو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى. والأمثلة على الإمتزاز كثيرة نذكر منها إمتزاز حمض الخليك على الفحم الحيواني وفيه تتجمع جزيئات الحمض على سطوح دقائق الفحم [10].

أما المفهوم الأساسي للإمتزاز هو بوصفه بالإمتزاز متساوي الحرارة، وهو علاقة توازن بين كمية المواد الممتزة والضغط (إذا كان غاز) أو التركيز (إذا كان سائلا) في درجة حرارة ثابتة.

يتعلق الإمتزاز بقوى التجاذب والطبيعة والشدة المسؤولة عن تماسك الأطوار المتكاثفة (السائلة أو الصلبة). سطح الطور الذي يجذب مكونات الطور الأخر يسمى بالماز (Adsorbent)، وتسمى الجزيئات الممتزة بالمتز (Adsorbat)، وبالتالي يحدث الإمتزاز إذا سمحت شروط الطاقة الحركية للجزيء بالالتصاق على سطح الطور الماز [11].

2.2.II. أنواع الإمتزاز:

التجاذب بين المادة الممتزة والمادة المازة يسمح بتقديم نوعين للإمتزاز [12]:

1.2.2.II. الإمتزاز الفيزيائي:

ويطلق عليه عادة بالإمتزاز الطبيعي أو إمتزاز فاندر فالس (Vander waals) وهو عبارة عن قوى تجاذب طبيعية والتي تحدث بين السطح الماز و المادة الممتزة دون تغير كيميائي للجزيئات الممتزة و يملك حرارة إمتزاز ضعيفة تقدر ب(40KJ/mol) [11].

2.2.2.II. الإمتزاز الكيميائي:

ويطلق عليه عادة بالإمتزاز النشط ويتميز هذا النوع من الإمتزاز بتكوين روابط كيميائية بين السطح والذرات أو الجزيئات الممتزة عليه.

وتعد قيمة الحرارة من أحسن المعايير المستخدمة بين نوعي الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي إذ تكون قيمتها في الإمتزاز الفيزيائي أقل [12].

يمكن التمييز بين نوعين الإمتزاز باستخدام العديد من المعايير بالجدول (1.II)[13][14].

الجدول (2.II): المقارنة بين الإمتزاز الكيميائي والفيزيائي [11].

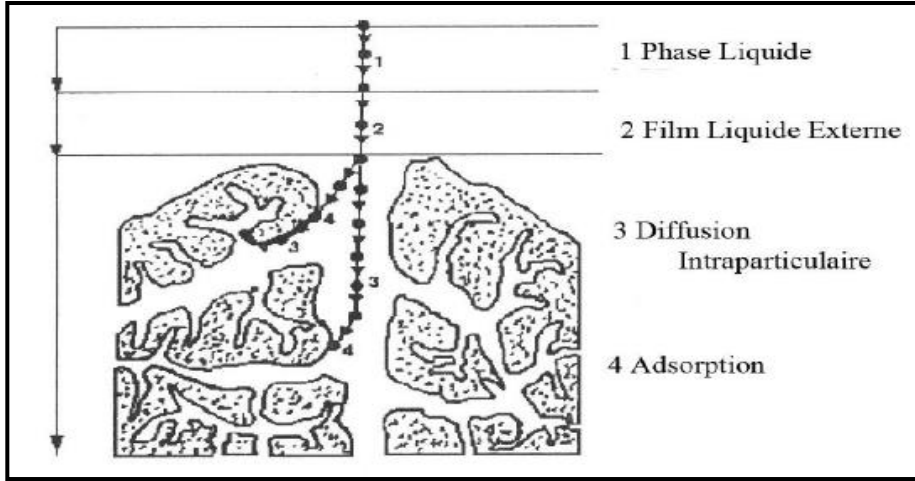
الإمتزاز الفيزيائي	الإمتزاز الكيميائي
طاقة التنشيط منخفضة بإعتبار أن عملية الإمتزاز هنا عكسية حيث يمكن فصل المادة الممتزة برفع درجة الحرارة أو خفض الضغط بشكل معتدل.	طاقة التنشيط هنا أعلى بكثير من مثيلتها في الإمتزاز الفيزيائي، فعملية الإمتزاز هنا غير عكسية، إذ من الصعب فصل المادة الممتزة إلا باستخدام ضغوط عالية أو استخدام طرق التحليل الكهربائي.
حرارة الإمتزاز منخفضة أقل من 40kj/mol	حرارة الإمتزاز عالية أكبر من 80kj/mol
تنخفض كمية الغاز الممتز بإرتفاع درجة الحرارة وتزداد مع زيادة ضغط المادة الممتزة.	تزداد كمية الغاز الممتز بإرتفاع درجة الحرارة وتنخفض بزيادة الضغط
تتكون أكثر من طبقة واحدة ممتزة إذ يحدث الإمتزاز على هياكل طبقات جزيئية متعددة.	يؤدي الإمتزاز في الغالب إلى تكوين طبقة واحدة فقط إذ يحدث الإمتزاز على هيئة ذرات وبطاقة كافية لكسر الرابطة الجزيئية.
لا تتأثر المادة الممتزة كيميائياً إذ يمكن عكس التفاعل دون أن تتغير كيميائياً	تتأثر المادة الممتزة كيميائياً إذ لا يمكن عكس التفاعل

3.2.II. وصف آلية الإمتزاز

يوجد عدة آليات لإمتزاز المذاب على سطح الصلب، من بين هذه الآليات نذكر [11]:

- الإمتزاز بالتبادل الأيوني
- الإمتزاز باستعمال زوج إلكتروني
- الإمتزاز بإستقطابية جسور الهيدروجين
- الإمتزاز بالتجاذب الكهروستاتيكي

يحدث الإمتزاز بشكل رئيسي في أربع خطوات، الشكل (1.II) يمثل مختلف المجالات التي يمكن فيها تواجد الجزيئات العضوية أو غير العضوية القادرة على التفاعل مع المادة المازة الصلبة.



الشكل (1.II): مجالات وجود المذاب أثناء الإمتزاز على المواد ميكرومسامية، التي يسهل اختراقها

قبل الإمتزاز، فإن المذاب يمر بعدة مراحل:

1. إنتشار الممر في الطور السائل الخارجي نحو الممتز المتواجد بجوار سطح الماز.
2. إنتشار المادة خارج الحبيبات (إنتقال المذاب عبر طبقة سائلة نحو سطح الحبيبات).
3. إنتقال المادة داخل الحبيبات (إنتقال المادة في البنية المسامية للسطح الخارجي للحبيبات نحو المواقع الفعالة).
4. تفاعل الإمتزاز عند الإتصال بالمواقع الفعالة، عندها يعتبر الجزيء غير حركي.

4.2.II. العوامل المؤثرة على عملية الإمتزاز:

ظاهرة الإمتزاز تتأثر بالعديد من العوامل:

1.4.2.II. عوامل خاصة بالماز:

قدرة الإمتزاز تكون في علاقة طردية مع السطح النوعي للمادة المازة، حركية التفاعل تتأثر بحجم المسامات وشكلها وتوزعها [15].

2.4.2.II. عوامل خاصة بالمتنز:

- تأثير طبيعة المادة على ظاهرة الإمتزاز تكتب وفقا لقاعدة لين دليوس: "أدنى ما ينحل من المادة، أقصى ما يمتز" [16].

- المادة الممتازة القطبية سوف تكون أكثر ألفة بالنسبة للمذيب أو المادة المازة بحسب قوة قطبيته [17].

- بصفة عامة المادة الغير منحلة أو المعتدلة تكون أحسن إمتزازا من المادة المتأينة [18].

3.4.2.II. عوامل مرتبطة بالفيزيو كيميائية للمحلول:

- درجة الحرارة: الإمتزاز الفيزيوكيميائي ناشر للحرارة (طارد للحرارة)، هذا يجعل نسبة الإمتزاز

تكون جيدة عند درجة الحرارة المنخفضة، من أجل إمتزاز نشط (الإمتزاز الكيميائي) بلوغ حالة

توازن يكون بطيء و منه درجات الحرارة المرتفعة تساعد على الإمتزاز [11][18].

- الـ (pH): كل تغيرات الـ pH تفضل نقصان الذوبانية للمادة الممتازة في محلول معين، ينتج عنه

زيادة في الإمتزاز [19]. درجة الحموضة في بعض الأحيان لها تأثير كبير على خصائص

الإمتزاز و في معظم الحالات يتم الحصول على أفضل النتائج في أدنى قيمة لـ (pH)، هذه

الخاصية تنطبق بشكل خاص على المواد الحمضية [11].

5.2.II. إيزوتارم الإمتزاز:

الإيزوتارم هو علاقة بين متغيرين في العملية أو التفاعل عند ثبوت درجة الحرارة، هذا الإيزوتارم هو

عبارة عن منحنى يمثل العلاقة بين كمية المذاب و تركيزه في المحلول، ويتم الحصول على هذا المنحنى

من نتائج الفحص المخبري لدرجة حرارة ثابتة، للقيام بذلك يتم إدخال كميات معروفة من المادة المازة في

كميات المياه التي يتم معالجتها وبعد وقت إتصال معين يتم قياس تركيز المذاب المتبقي [19].

يمكن حساب كمية المادة الممتازة إنطلاقا من العلاقة التالية [14]:

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} = q_0 \dots \dots \dots (1. II)$$

حيث:

C₀: التركيز الابتدائي للممتز في المحلول (mg/L).

C_e : التركيز النهائي للممتز في المحلول (mg/L).

q_e : كمية المذاب الماز عند التوازن بوحدة الوزن للمادة المازة (mg/g).

V : حجم المحلول (L).

X : كمية المادة الممتزة (mg). $X = (c_0 - C_e) \cdot V$

m : كتلة المادة (g).

1.5.2.II. نماذج الإيزوتارم:

قام العديد من الباحثين بوضع نماذج نظرية أو أمبيرية من أجل كتابة علاقة بين كمية المادة الممتزة في وحدة كتلة من الماز وتركيز المادة الممتزة في المحلول. النماذج الأكثر استعمالاً في دراسة الإمتزاز صلب- سائل هي [14][20]:

1.1.5.2.II. إيزوتارم لانجمير (Langmuir):

هذا النموذج اقترح سنة 1918م إستناداً للفرضيات التالية [11] [21][22]:

- السطح يكون متجانس طاقياً.
 - كل موقع نشط يمتز بوحدة واحدة.
 - فعالية موقع معين لا تتأثر بالمواقع المجاورة.
 - المركبات الممتزة لا تتفاعل فيما بينها.
 - الإمتزاز بطبقة واحدة على سطح الماز.
- تكتب المعادلة بالشكل التالي:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \dots \dots \dots (2. II)$$

حيث:

q_m : الكمية العظمى للإمتزاز (mg/g).

K_L : ثابت إتران لانجمير (mg/L).

وبإجراء تعديلات في مواضع متغيرات المعادلة تعطى بالشكل:

$$\frac{C_e}{q_m} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \dots \dots \dots (3. II)$$

q_m : الكمية العظمى للإمتزاز (mg/g).

K_L : ثابت التوازن للانجمير (l/mg).

C_e : التركيز عند التوازن (mg/L).

يمكن أيضا تحديد قابلية الإمتزاز إنطلاقا من عامل الفصل اللابيدي R_L :

$$R_L = \frac{1}{b C_0} \dots \dots \dots (4. II)$$

بحيث:

- إذا كان $R_L < 1$ شروط الإمتزاز غير مفضلة.
- إذا كان $R_L > 1$ شروط الإمتزاز مفضلة.
- إذا كان $R_L = 0$ الإمتزاز غير عكوس.

2.1.5.2.II. إيزوتارم فرندليش (Freundlich):

هذا النموذج اقترح سنة 1924م، يشير إلى سطح غير متجانس عكس نموذج لانجمير أين المواقع النشطة متكافئة طاقويا، إمكانية التجاذب بين الجزيئات الممتازة لا تؤدي إلى التنبؤ بالحدود العظمى للإمتزاز، هذا النموذج قليل النجاعة بالنسبة للتراكيز الكبيرة، لكن يمثل الإمتزاز جيدا في المحاليل المخففة، تعطى المعادلة الأمبيرية لهذا النموذج كمايلي [11] [14] [22]:

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \dots \dots \dots (5. II)$$

الشكل الأكثر استخداما، هو السلم اللوغارتمي لتغيرات q_e بدلالة C_e

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \dots \dots \dots (6. II)$$

K_F : ثابت يتعلق بسعة الإمتزاز ووحدته $(\text{mg})^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$.

C_e : تركيز الغاز عند التوازن (mg/L).

q_e : (mg/g).

n : ثابت (اللابيدي) يعطي مؤشرا على شدة الإمتزاز.

العلاقة بين K_F والسعة العظمى للإمتزاز (q_m) هي:

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^n} \dots \dots (7. II)$$

عموما :

- $1 < n$ الإمتزاز مناسب ترموديناميكيا.
- $0,5 < n < 1$: الإمتزاز جيد.
- $n > 0,5$: الإمتزاز معتدل.
- $n = 1$: الإمتزاز خطي.
- $n > 1$: الإمتزاز ضعيف.

6.2.II. حركية الإمتزاز:

هنالك عدة نماذج حركية يمكن استعمالها للتعبير عن توأبث سرعة المذاب على الصلب [11].

1.6.2.II. النموذج الحركي لشبه الرتبة الأولى (Lagergren)

في حالة التفاعل شبه الرتبة الأولى، سرعة الإمتزاز تتناسب طرديا مع $(q_e - q_t)$ وبالتالي يمكن وصفها بالعلاقة التالية:

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (8. II)$$

حيث:

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

q_t : سعة الإمتزاز عند اللحظة t بوحدة (mg.g^{-1}) .

q_e : سعة الإمتزاز عند التوازن بوحدة (mg.g^{-1}) .

نكامل العلاقة من أجل شروط محددة: $q_t=0$ عند $t=0$ و $q_t=q_e$ عند $t=t$ تصبح :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \dots \dots (9. II)$$

بعض الكتاب اقترحوا تحديد ثابت السرعة الإجمالي إنطلاقا من المعادلة التالية :

$$\ln \left[1 - \frac{(C_0 - C_t)}{(C_0 - C_e)} \right] = -K_0 t \dots \dots (10. II)$$

C_0 : التركيز الابتدائي (mg.L^{-1}).

C_e : التركيز عند التوازن (mg.L^{-1}).

C_t : التركيز عند اللحظة t ($mg.L^{-1}$) , t : الزمن (min).

K_0 : ثابت السرعة الإجمالي (min^{-1}).

II.2.6.2. نموذج الحركي شبه الرتبة الثانية :

سرعة تفاعل الرتبة الثالثة متعلقة بالكمية الممتزة على سطح الماز والكمية الممتزة عند التوازن. حركية شبه الرتبة الثانية تكتب بالعلاقة.

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (11. II)$$

حيث :

K_2 : ثابت سرعة الإمتزاز لنموذج شبه الرتبة الثانية ($g.mg^{-1}.min^{-1}$).

q_t : سعة الإمتزاز عند اللحظة t .

q_e : سعة الإمتزاز عند التوازن.

تكامل العلاقة من أجل شروط محددة : $q_t=0$ عند $t=0$ و $q_t=q_t$ عند $t=t$ تصبح :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = K_2 t + \frac{1}{q_e} \dots \dots \dots (12. II)$$

II.3.6.2. نموذج التشبت داخل الجسيمات

بصفة عامة هناك أربع خطوات في عملية الإمتزاز للمواد الصلبة المسامية وهي كما يلي:

- نقل المذاب من المحلول نحو طبقة محدودة محيطة بالجسيمات.
- نقل المذاب من طبقة محدودة نحو سطح الماز.
- نقل المذاب إلى مواقع المواز: نشره في الميكرو والماكرو وبولا.
- التفاعلات بين جزيئات المذاب ومواقع السطح النشطة: الامتزاز، التعقيد والترسيب.

أ. معامل الانتشار

يتم تحديد معامل الإنتشار داخل الجسم عن طريق نموذج (Morris وWeber). وهي تنشأ تجريبيا عندما يتم التحكم في الإمتزاز عن طريق الإنتشار داخل الجسيمات، يتناسب جزء المذاب الممتز طرديا مع الجذر التربيعي للزمن \sqrt{t} ، خلال المرحلة الأولية من الحركية لا تزال كمية الإمتزاز أقل من 20% من السعة القصوى. ويمثل نموذج الإنتشار داخل الجسيم بالمعادلة التالية:

$$q_t = K_{int} \cdot \sqrt{t} + X_t \dots \dots \dots (13. II)$$

حيث:

K_{int} : ثابت الانتشار داخل الجسيم Weber بوحدة $(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2})$

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

X_i : هي قيمة سمك الطبقة الحدية.

T : الزمن (min).

ب. نموذج إلفيش (Elovich):

معادلة إلفيش تصنف أساسا الإمتزاز الكيميائي على الممتزات غير المتجانسة جدا هذا النموذج يعبر عليه بالمعادلة التالية [11]:

$$\frac{dp}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \dots \dots \dots (14. II)$$

نكامل العلاقة من اجل شروط محددة: $q_t=0$ عند $t=0$ و $q_t=q_t$ عند $t=t$ و $t \ll \alpha\beta$ فتصبح:

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \dots \dots \dots 15. II$$

حيث: α : معدل الإمتزاز الابتدائي ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$).

β : ثابت متعلق بالسطح الخارجي وبطاقة تنشيط الإمتزاز الكيميائي ($g \cdot mg^{-1}$).

7.2.II. الدراسة الترموديناميكية

على العموم، تغير أو تحول نظام يرافقه تغير في الطاقة الحرة لجيمس (ΔG°)، هذا التغير يتعلق بالحالة الابتدائية والنهائية [11].

$$\Delta G^\circ = \text{الطاقة الحرة في الحالة النهائية} - \text{الطاقة الحرة في الحالة الابتدائية}$$

في حالة تفاعل الجزيئات على السطح، طاقة جيبس مكونة من مصطلحين، مصطلح الأنتالبي (ΔH°) الذي يعبر عن طاقة التفاعل بين الجزيئات و سطح الماز، ومصطلح الانتروبي (ΔS°) الذي يعبر عن ترتيب وتعديل الجزيئات في الطور السائل على السطح، الأهمية النسبية لهذه المصطلحات متعلقة بالنظام ماز- ممتز المتوقع.

قابلية التفاعل تعرف ب ΔG بوحدة ($Kj \cdot mol^{-1}$)، والتي تتوافق مع تغير الأنتالبي، نظام الديناميكية الحرارية يتطور دائما بشكل تلقائي نحو مستوى طاقة أقل. لكي يتحقق التفاعل يجب أن يكون ($\Delta G < 0$).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \dots \dots \dots (16. II)$$

ΔG° : التغير في الأنتالبي الحرة ($Kj \cdot mol^{-1}$) و ΔS° : التغير في الانتروبي ($Kj \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

بشكل عام، ظاهرة الإمتزاز مصحوبة دوماً بعملية حرارية يمكن أن تكون طاردة للحرارة ($\Delta H^\circ < 0$) أو ماصة للحرارة ($\Delta H^\circ > 0$).

قياس حرارة الإمتزاز ΔH° في المعيار الأساسي الذي يسمح بتمييز الإمتزاز الكيميائي والفيزيائي تغيير الطاقة الحرة في الإمتزاز الفيزيائي تتراوح بين (-20Kj.mol^{-1}) و (0Kj.mol^{-1}) ، أما الإمتزاز الكيميائي تتراوح بين $(-40020\text{Kj.mol}^{-1})$ و (-80Kj.mol^{-1}) ، العوامل الحرارية توضح تأثير درجة الحرارة، والتي نستطيع تعيينها من العلاقة الحرارية. وعلاقة فان ت هوف (Vant Hoff):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k \dots \dots \dots (17. II)$$

نتحصل على معادلة (Eyring):

$$\ln k = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \dots \dots \dots (18. II)$$

K: ثابت توزيع الإمتزاز .

R: الثابت العام للغاز المثالي ($R= 8. 314 \text{ j.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T: درجة الحرارة ($^\circ\text{K}$).

ΔS° : التغير في الانتروبي.

8.2.II. أنواع المادة المازة :

وتتميز المواد الصلبة التي تعمل كمتزازات ببنية صغيرة متطورة، مما يمنحهم سطحاً نشطاً كبيراً جداً لكل وحدة كتلة، الممتزازات المستخدمة سواء كانت عضوية (نباتية أو حيوانية) أو معدنية بطبيعتها، يتم استخدامها على هذا النحو أو بعد علاج التنشيط الذي يهدف إلى زيادة المسامية [23]. أكثر الممتزازات استخداماً في التطبيقات الصناعية هي: [23][24].

1.8.2.II. الأطيان:

من بين المواد الطبيعية، يعتبر الطين ممتازاً جيداً بسبب تكلفته المنخفضة، وتوافره بوفرة، وقبل كل شيء بفضل خصائص الإمتزاز الجيدة. هناك أنواع مختلفة من الصلصال مثل البنتونيت، الطين المشترك، طين حراري، أرض فولر والكاولينيت [25]. يتم الحصول على الطين المنشط عن طريق إضافة الماء لصفات معينة من الطين (البنتونيت، الكاولينيت، أرض فولر، إلخ)، ثم يتم دمجها في العجين وبالتالي الحصول على كمية معينة من حمض الهيدروكلوريك، تليها الغسل والتجفيف. تُستخدم عادةً لتبييض وتنقية الزيوت المعدنية [23].

II.2.8.2. الزيوليت:

هو نوع من أحجار سيليكات الألومنيوم، وهي اجسام صلبة تتواجد على شكل مسحوق أبيض ويمكن أن يتغير اللون إذا استبدل الأيون الموجب بأحد العناصر الانتقالية. حيث تتكون بنية الزيوليت من ارتباط رباعيات الوجوه (SiO_4, AlO_4) لتشكل بنية الفراغية تمتاز باحتوائها على شحنة سالبة (AIO_4^-) والتي تعوض من قبل أيونات العناصر القلوية والقلوية الترابية مثل (Na, K, Ca, Mg) القابلة للإستبدال. تلقى الزيوليتات الطبيعية استخداماً واسعاً كمبادلات أيونية، نظراً إلى رخص ثمنها ووفرته وسهولة الحصول عليها، كما أنها خالية من المركبات التي يكون لها تأثير سلبي في البيئة، كما أنها تتمتع بقدرة عالية على استبدال الأيونات دون إحداث أي تغيير في تركيبها الكيميائي. فقد أظهرت الزيوليتات قدرات متباينة في التبادل الأيوني للكاتيونات كالألمونيوم وأيونات المعادن الثقيلة، كما أظهرت الزيوليتات المعدلة بالمواد الفعالة سطحياً القدرة على امتزاز الأنيونات اللاعضوية وكثير من المواد العضوية من المحاليل المائية المختلفة. من هنا يأتي تفوق الزيوليت الطبيعي والمُعدل على ماعده من المبادلات الأيونية والمواد المازة الصناعية. [26]

II.3.8.2. الألومينا المنشط:

للألومنيوم المنشط سطح من ($200-500m^2/g$) مع مسام ($20-140^\circ C$) [23].

يتم الحصول عليها عن طريق التجفيف الحراري لأكسيد الألومينا، فهي محبة للماء للغاية ولها صلة حقيقية بالماء وغالبا ما تستخدم لتجفيف الغازات المختلفة [27].

II.4.8.2. السليكا جل:

يتواجد جل السليكا (nH_2O, SiO_2) فيشكل حبيبات مسامية صلبة بسطح معين ($600-800m^2/g$)، ويختلف حجم المسام من ($20-50 \text{ \AA}$)، يتم الحصول عليها عن طريق عمل حمض الهيدروكلوريك على محلول سيليكات الصوديوم [23]. يتم استخدامها لإزالة المياه من الغازات المختلفة، وأحيانا لفصل الهيدروكربونات أيضا [27].

II.5.8.2. الكربون المنشط:

يزيل الكربون المنشط الشوائب من الماء عن طريق تثبيتها وجميعها على سطحها، وهذا هو السبب في أن السطح الكبير لكل وحدة حجم وشكله المسامي هما أهم خصائص الكربون المنشط، يعتمد تثبيث الشوائب على حجم مسام الكربون المنشط. وبالتالي، لا يمكن إمتزاز جزيئات معينة بواسطة المسام التي تكون صغيرة جداً بالنسبة إلى حجمها.

تعتمد صفات إمتزاز الكربون المنشط على المواد الخام وعمليات التنشيط و يمكن إنتاج هذا النوع من الممترات من مواد مختلفة مثل الخشب والفحم [28].

3.II. الكربون المنشط

1.3.II. لمحة تاريخية:

تم استخدام الكربون المنشط أولاً في عام 1550م قبل الميلاد من قبل الورق البردي المصري القديم وبعد ذلك من قبل أبقراط وبليني الأكبر في الأغراض الطبية أساساً .

بعد قرن من الزمان، قام الهندوس القدماء في الهند بتنقية مياه الشرب عن طريق الترشيح بالكربون، وبدأ الإنتاج الصناعي للكربون المنشط في القرن التاسع عشر لصناعات تكرير السكر [29].

في بداية القرن العشرين، تم تطوير العمليات الأولى لإنتاج الكربون المنشط بخصائص محددة جيداً على نطاق صناعي. كان التنشيط البخار (R. V. Ostreijko, 1900 - 1901) وعمليات التنشيط الكيميائي (Bayer, 1915)، في ذلك الوقت يمكن أن ينتج مسحوق الكربون المنشط فقط.

خلال الحرب العالمية الأولى، تم تطوير التنشيط البخاري لقذائف جوز الهند في الولايات المتحدة لتستخدم في أقنعة الغاز، هذا النوع من الكربون المنشط لديه القدرة على تطوير مسامية دقيقة مناسبة بشكل خاص لتطبيقات المرحلة الغازية. و بعد الحرب العالمية الثانية ، تمكنت الشركات الأمريكية في تطوير الكربون المنشط المكتظ بالفحم إلى الشكل الحبيبي ببنية مجهرية، ومقاومة ميكانيكية جيدة.

أما حالياً أصبح الإمتزاز على الكربون المنشط عملية تستخدم في مجالات عدة مثل: المواد الكيميائية الدقيقة، البتروكيماويات، صناعة المواد الغذائية، وأيضاً في التطبيقات المرتبطة بالبيئة مثل معالجة النفايات السائلة [30].

2.3.II. تعريف الكربون المنشط (Activated Carbons):

يعرف الكربون بأنه مادة مسامية كربونية، يتكون من الكربون و الهيدروجين و الأوكسجين و كميات قليلة من الكبريت و النتروجين. تأتي أولاً في شكل مسحوق اسود أكثر غرامة أو عديم الرائحة.

كما يعرفه المجلس الأوروبي لإتحاد الصناعة الكيميائية (C.EFIC) على النحو التالي: "الكربونات الفعالة هي مواد كربونية تتمتع ببنية مسامية ذات سطح ملامس داخلي كبير جداً، يمكن لهذه المواد من

العمليات الصناعية أن تمتص مجموعة واسعة من المواد التي ترتبط بسطوحها الداخلية، و بالتالي فهي تسمى المواد الممتزة [31].

3.3.II. تصنيع الكربون المنشط:

يمكن تحضير الكربون المنشط من مواد كربونية مثل: الفحم، الخشب، العظام، قشور الجوز واللوز، المنتجات الزراعية الثانوية أو النفايات [32][33]. يمر تصنيع الكربون غالبا بثلاث مراحل هي:

✓ نزع الماء

✓ التفحيم (Carbonization)

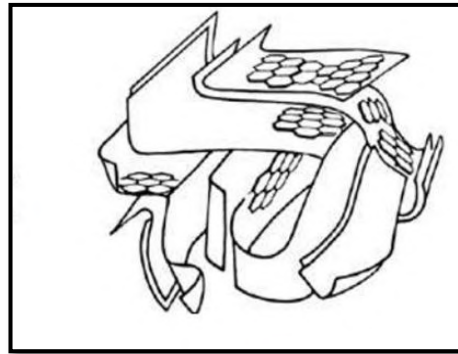
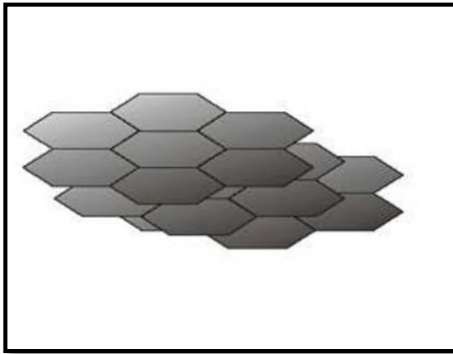
✓ التنشيط (Activation)

1.3.3.II. نزع الماء:

الهدف منها تخفيض درجة رطوبة المادة الكربونية، وهي معالجة بسيطة تتم بتسخين المادة الكربونية في درجة حرارة تتراوح بين (170°C - 100) [34].

2.3.II. التفحيم (Carbonization):

الإنحلال الحراري أو الكربنة هو التحلل الحراري لمادة عضوية تحت فراغ أو جو خامل (يستخدم النتروجين عموما) في درجات حرارة تتراوح بين (400°C و 1000)، يتم التخلص من الذرات غير المتجانسة (الأوكسجين و النيتروجين) تحت تأثير درجة الحرارة، للحصول على مادة كربونية قوية. وتتواجد ذرات الكربون على شكل أوراق عطرية ذات بنية مستوية معينة، يتم ترتيب هذه الأوراق بشكل غير منتظم، و بالتالي ترك الفجوات بينهما. هذه الفجوات تدل على المسامية الأولية للمنتج المتفحم.



الشكل (2.II): البنية التحتية لسطح الكربون. الشكل (3.II): نموذج الوحدة للبنية القاعدية (U.B.S)

السمات المختلفة التي تحدد جودة وخصائص وإنتاجية الكربونات هي:

- سرعة تسخين الفرن.

- درجة حرارة الانحلال الحراري النهائية.

- زمن التسخين بالفرن.

- طبيعة المادة الأولية.

إلا أن المنتج المتفحم يحتوي على مسامية ضعيفة و لا يمكن استخدامه كمتص بدون معالجة التنشيط (المرحلة الأخيرة) مما يؤدي إلى زيادة كبيرة في سطحه المحدد [35].

1.3.3.II. التنشيط (Activation):

الهدف من هذه المرحلة زيادة حجم المسامات و توسيعها، كما أن طبيعة المادة الأولية المستخدمة أثناء التفحيم تؤثر على بنية و سعة المسامات.

التنشيط يزيل البنية الكربونية المنظمة على شكل أوراق عطرية، وهناك طريقتان للتنشيط :

• التنشيط الفيزيائي (Physical Activation)

• التنشيط الكيميائي (Chemical Activation)

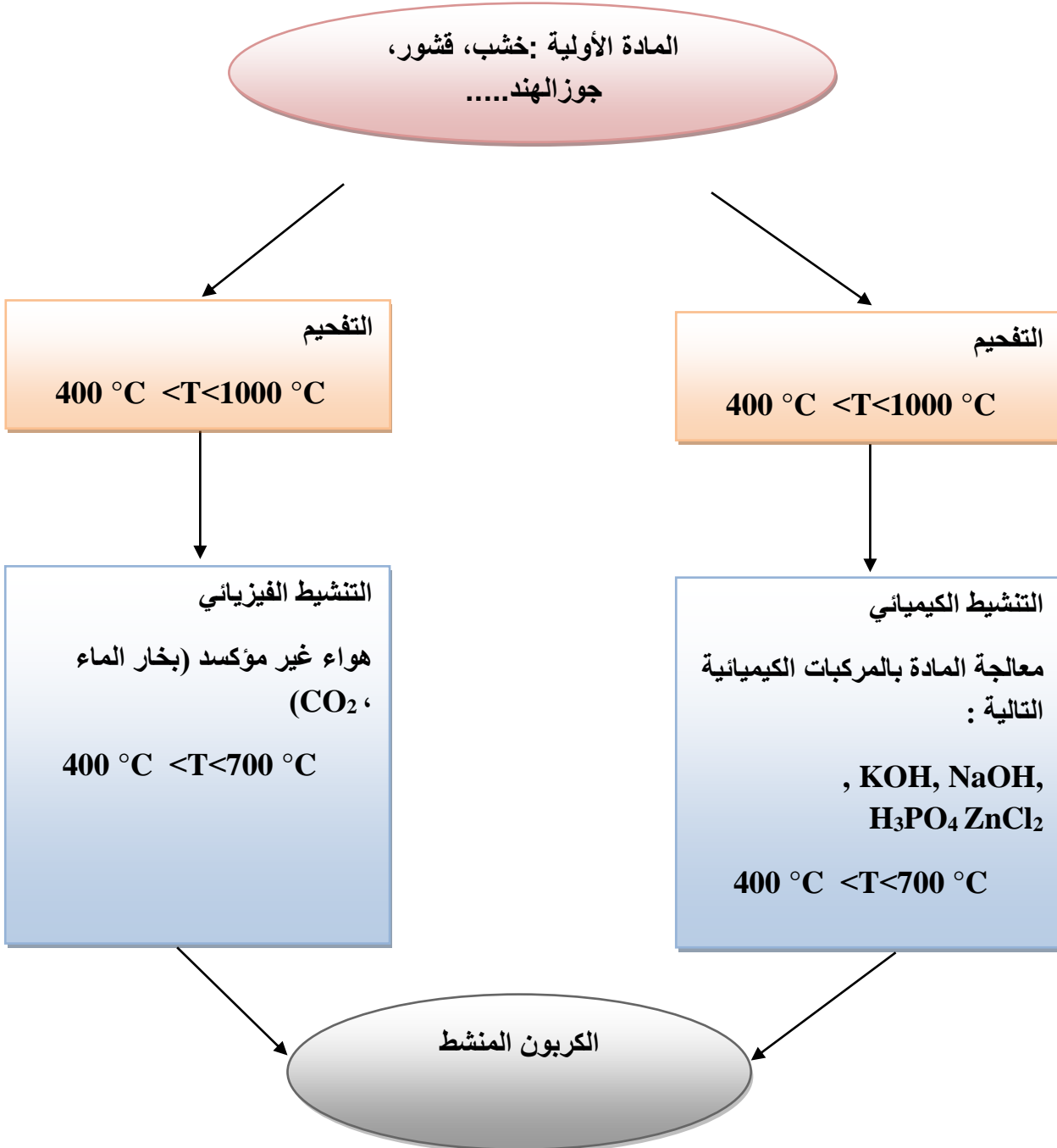
أ. التنشيط الفيزيائي:

يرتكز على الأكسدة في درجات حرارة مرتفعة بين ($750 - 1000^{\circ}\text{C}$) وبوجود أكاسيد غازية، و الغاز المستعمل في هذه المرحلة هو: الهواء وبخار الماء و ثاني أكسيد الكربون على شكل الخليط، مستوى الحرارة يلعب دورا كبيرا في عملية التنشيط وتحديد تجانس و توزيع المسامات.

ب. التنشيط الكيميائي:

يتم التنشيط الكيميائي بغسل المادة المتفحمة، وهي المرحلة التي تعتبر شرطا لإتمام الأكسدة باستعمال: حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) أو كلور الزنك (ZnCl_2)، أو هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH)، أو حمض الكبريتيك (H_2SO_4)، وتعرض المادة لدرجة حرارة منخفضة مقارنة بالتنشيط الفيزيائي من أجل إعادة تنظيم بنية المادة الكربونية المنشطة .

بعد التنشيط تغسل المادة الكربونية بالماء المقطر جيدا لإزالة بقايا و آثار المواد الكيميائية، المعالجة الكربونية بهذه الشروط تحسن من زيادة البنية المسامية [34].



الشكل (4.II): المخطط العام لتحضير الكربون المنشط

4.3.II تصنيفه:

تم تصنيف الكربون المنشط حسب حجم دقائق الحبيبات المكونة له إلى:

- ✓ مسحوق الكربون المنشط (PAC)
- ✓ الكربون المنشط الحبيبي (GAC)
- ✓ الكربون المنشط النسيجي (TAC)

1.4.3.II. مسحوق الكربون المنشط (GAC):



الكربون المنشط المسحوق هو عبارة عن كربون منشط مطحون أو ذات حجم أقل من 100mm وأقطار تتراوح بين (10-25 um) تتميز بسطح داخلي كبير ومساحة نشر صغيرة [36].

و يستخدم عادة في قصر و إزالة الألوان للدهون و الزيوت و الغليسيرين و السكر و السوائل العضوية و التحضيرات الدوائية و غيرها [37].

2.4.3.II. الكربون المنشط الحبيبي (PAC):



يتميز الشكل الحبيبي للكربون بحجم جسيم أكبر من 1mm، وقطر مسام صغير، و سطح داخلي كبير و سطح خارجي صغير نسبياً. و نتيجة لذلك، تكتسب ظاهرة الانتشار داخل المسام أهمية كبيرة في عملية الإمتزاز [36].

يستخدم لإمتزاز الغازات و الأبخرة السامة مثل الفوسجين و الخردل لذا يستخدم في الأقتعة الواقية من الغازات إضافة إلى استخدامات صناعية أخرى [37].

3.4.3.II. الكربون المنشط النسيجي (TAC):



يكون بشكل أسطواني بأقطار تتراوح من 0.8mm إلى 5mm. يتم استخدامه بشكل رئيسي لتطبيقات المرحلة الغازية، وقوته الميكانيكية العالية و محتواها المنخفض من الغبار [36].

5.3.II. البنية و الطبيعة الكيميائية لسطح الكربون المنشط:

البنية و الطبيعة الكيميائية للكربون المنشط تتحدد بتقدم مرحلتي التفحيم و التنشيط.

- سير البلمرة (Polymerization) و (polycondensation) تبدأ في نحو 400°C حيث يكون الكربون على شكل حلقات عطرية كثيفة .

- إرتفاع درجة الحرارة يسهل توضع المادة العضوية وتقودها إلى بنية مسامية، نواصل في رفع درجة الحرارة فتزداد البنية المسامية .
- عند 1000°C نصل إلى بنية بلورة الغرافيت [34].

6.3.II. خصائص الكربون المنشط:

1.6.3.II. الخصائص الفيزيائية:

- السطح النوعي (Specific Area): هو سطح المسام أو السطح لكل وحدة من الكتلة، يعبر عنه ب m^2/g .
بالنسبة للكربون المنشط تتراوح بين المنطقة $500 m^2/g$ و $1500 m^2/g$ ، يتم تحديد السطح النوعي باستعمال نظرية (BET) [38].
- المسامية (Porosity): للكربون المنشط بنية مثيلة للغرافيت، تظهر كتجمعات لطبقات مستوية من ذرات الكربون سداسية منتظمة، هذه البنية تحدد المسامات الداخلية للكربون المنشط، وفقاً لتصنيف I.U.P.A.C (الإتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية)، يتم تقسيم أحجام المسام إلى 3 مجموعات حسب الجدول (2.II):

جدول (3.II): توزيع مسام الكربون المنشط

مايكرو مسام	ميزو مسام	ماكرو مسام	
1.8 >	2 . 1.8	100 . 50	القطر (nm)
0.5 . 0.15	0.1 . 0.02	0.8 . 0.2	الحجم (mg/L)
السطح الكلي % 95	75 . 25	2 . 0.5	السطح النوعي (m^2/g)

- قياس أبعاد الحبيبات (Granulometry): بمعنى قياس أبعاد حبيبات الكربون، حيث أنها تحوي عينة واحدة من الكربون المنشط على حبيبات مختلفة الأبعاد، لأن هذه الأبعاد تؤثر على الإمتزاز.
- التفتت (Friability): نقول عن الكربون أنه يملك خاصية التفتت إذا ترك آثار على الأصابع وتعطى بالعلاقة التالية:

$$\text{Friability: } 10/9 \text{ (X-10) } \dots\dots\dots(19.II)$$

X : نسبة من كتلة المادة، وتبين المادة المفقودة بعد الطحن، تحدد من البيان (Granulometry) قبل و بعد الطحن.

- معامل الوحدة (Coefficient of Uniformity): وهو المساواة بين الطول الموافق للنسبة 60، و الموافقة للنسبة 10، (تحدد انطلاقاً من البيان) " Granulometry " ويستعمل كثيراً في حالة الكربون الحبيبي.

$$CU = \frac{\text{Taille de 60\%}}{\text{Taille de 10\%}} \dots\dots\dots (20.II)$$

يفضل استخدام الكربون المنشط الحبيبي ذو معامل الوحدة الكبير أي Granulometry متجانس حيث كلما كان معامل الوحدة كبير كانت جهة ذروة الإمتزاز قريبة من قيمتها النظرية، وعموماً يستخدم الكربون المنشط ذو قيمة معامل الوحدة من رتبة 1.6.

- الرطوبة وإحتواء الرماد (Moisture and Ash Content): هذان البعدان مهمان في إختيار الكربون المنشط، حيث تكون الرطوبة المنتشرة أقل من 5% في حين إحتواء الرماد منعدم تقريباً يجب ألا يتجاوز 10% فالـ pH قد يصل إلى قيم عالية ويسبب ترسب كربونات الماء على الكربون وبالتالي تفقد إلى قدرة إمتزاز منخفضة [34].

2.6.3.II. الخصائص الكيميائية :

تعتمد أساساً على قدرة الإمتزاز للكربون المنشط و المادة الممتزة، في بعض الدول الأوروبية وخاصة فرنسا تستعمل الدلالة FINAD للتعبير عن خمسة مواد ملوثة هي : الفينول (F)، اليود (I)، الفينازون (A)، المنظفات (D)، إندول (N)، وتحدد غالباً بالدلالة FND.

- دلالة الفينول (PHenol Index): ويستعمل لتقدير فعالية الكربون المنشط في معالجة ملوثات الذوق و الروائح .
- دلالة اليود (Iodine): ويستعمل لتحديد فعالية الكربون المنشط تنقية مركبات ذات الكتلة الجزيئية الضعيفة [34].
- نسبة الرماد للمواد المعدنية (Ash Content): يعد مؤشراً جيداً لجودة الكربون المستخدم في تطبيقات الصرف الصحي للمياه، يمكن أن يكون محتوى الرماد المرتفع دليل على ترسب الكالسيوم أو الألمنيوم أو المنغنيز أو الحديد على الكربون المنشط أو وجود الرمل [39].
- المواد المتطايرة للمواد العضوية (volatile matter): هو مقياس نسبي لمدى الكربنة في الكربون المنشط ومدى تحميل المادة المتطايرة على الكربون المنشط [40].

7.3.II. تجديد الكربون:

الكربون المنشط منتج باهظ الثمن نسبياً، بمجرد تشبع جميع مواقع الإمتزاز، يقال أن الكربون المنشط مشبع أو شديد التشبع، وهذا هو السبب في أنه يتم تجديده في كثير من الأحيان. تتكون إعادة التنشيط، التي تسمى أيضاً التجديد، من إمتصاص الجزيئات التي يلتقطها الكربون المنشط، يعتبر الكربون المنشط المشبع من النفايات الخطرة ويجب معالجته من قبل خدمات داخلية متخصصة أو من خلال دعوة الشركات المختصة.

و توجد أربع طرق للتجديد هي:

أ. **التجديد بالبخار:** تطبق هذه الطريقة في حالة كون المواد الممتازة على الكربون المنشط طيارة، ويكون مفيداً في فتح سطح حبيبات الكربون، تسخين الكربون المنشط يكون سريعاً جداً، تقوم جزيئات الماء بامتصاص الجزيئات الموجودة وإخراجها. حيث يؤدي تبريد التيار الخارج في درجة حرارة الغرفة إلى تكثيف البخار والمركبات الممزوجة [41].

ب. **التجديد الحراري:** يجرى بعملية تفكيك حراري وحرق للمواد العضوية الممتازة على سطح الكربون المنشط، يسخن عند 800°C تقريباً تحت ضغط متحكم فيه، وهذه الطريقة الأكثر استخداماً.

ت. **التجديد البيولوجي :**

يتكون من استخدام البكتيريا، ولكن لم يتم تطبيق طريقة التجديد هذه حتى الآن على نطاق صناعي [42].

ث. **التجديد الكيميائي:** تستخدم هذه العملية مذيب يعمل عند درجة حرارة 100°C لتقليل خسائر الكربون المنشط (1%). ثم يتم تدمير الملوثات عن طريق الحرق.

يتجدد مسحوق الفحم (PAC) بسهولة أقل من الفحم الحبيبي (GAC). عندما يتم الاحتفاظ بجزيء ممتز بقوة، يكون من الصعب أيضاً امتصاصه أثناء التجدد، إن إحتراق المواد الممتازة يؤكسدها ويولد أحماض يمكن العثور عليها في ماء الغسيل ويجب تحييدها [43].

8.3.II. استخدامات الكربون المنشط واستعمالاته:

أ. ممتز: الكربون المنشط عبارة عن ممتز جيد يستعمل في مجالات عدة:

- معالجة مياه الشرب.
- المعالجة الثالثة للنفايات .
- معالجة مياه الصرف الصناعي.

- التنقية الصناعية للمنتجات الصيدلانية أو الكيميائية أو الغذائية (سكر، زيوت نباتية، الخ).
- ب. محفز : يمكن أن يعمل الكربون المنشط كمحفز في التفاعلات المختلفة بفضل خصائصه، ومن أهم التطبيقات الصناعية للكربون المنشط في هذا المجال هي إنتاج الفوسجين وأكسدة الغازات الضارة.
- ت. مجالات أخرى:
 - أقمعة الغاز.
 - مرشحات السجائر.
 - الفلاتر المستخدمة في تركيبات التهوية ذات الدوائر المغلقة .
 - استخراج الذهب من معادنه.
 - تخزين الهيدروجين(ألياف النانو بالكربون المنشط).
 - علاج التسمم الغذائي [41].

مراجع الفصل الثاني:

المراجع باللغة العربية:

- [10] أ.د.محمد وجدي واصل، أسس كيمياء السطوح، أكاديمية الحديثة للكتاب، الكتاب الجامعي، مكتبة النيل العربية للنشر و التوزيع، 2007، ص177.
- [11] عطيه جمال، إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية، (رسالة دكتوراه)، جامعة قاصدي مرباح- ورقلة، الجزائر، 2018، ص19-21، 24-28.
- [12] محمد بن علي العتيبي، تحديد الجرعات الفعلية من الفحم النشط في معالجة حالات التسمم الدوائي الحاد، (رسالة ماجستير)، جامعة نايف العربية للعلوم الأمنية:الرياض، 2013، ص13-15.
- [14] كمرشو عباس، استعمال كربون نشط محضر من مشتقات نخيل التمر(نواة ثمرة دقلة نور)، (رسالة دكتوراه)، جامعة قاصدي مرباح- ورقلة، الجزائر، 2017، ص51-57، 51-59.
- [21] نصر الحايك، مدخل إلى كيمياء السطوح، دار البعث: قسنطينة، 1989، ص90.92.96.100.
- [34] كمرشو عباس، نزع الفلورير من الماء بواسطة الكربون المنشط المحضر انطلاقا من خشب النخيل المتمر : العوامل المؤثرة، رسالة ماجستير، كيمياء تحليلية ومراقبة المحيط، جامعة قاصدي مرباح- ورقلة، الجزائر، 2009، ص55-57 .
- [37] عمر موسى رمضان، قيدير سالم جرجيس، رغيد يوسف غزال، تحضير الكربون المنشط من مخلفات أشجار الكوكس باستخدام الكربنة المحورة و التنشيط الحراري الكيماوي، قسم الكيمياء /كلية التربية، جامعة الموصل، 2005، ص162.

المراجع باللغة الأجنبية :

- [1] V.K.Gupta, Suhas, Application of low-cost absorbents for dye removal – A Review, Journal of Environmental Management , 2009, N° 902313-2342, p1.
- [2]Belbachir Ihssane, Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds, Thèse de Doctorat, Université Abou-beker belkaid-Telemcen, 2018, p31-36 .

[3]Wen-Hong Li, Qin-Yan Yue, Bao-Yu Gao, Zuo-Hao Ma, Yan-Jie Li, Hai-Xia Zhao, Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions, Chemical Engineering Journal, 2011, N°171, p 320–327.

[4]ATTOUTI Salima, Activation de deux Algues Méditerranéennes par diverses Méthodes pour l'élimination de colorants, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis -Mostaganem, 2013.

[5] E. J. R. Almeida, C. R. Corso, Decolorization and removal of toxicity of textile Azo dyes using fungal biomass pelletized, International Journal of Environmental Science and Technology, Islamic Azad University (IAU), 2018, p2.

[6] Hadi benMansour, O. Boughzala, d.Dridi, d.Barillier, L.Chekir-Ghedira, R.Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau :Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol(24)3,2011, p209–238.

[7]Bentahar Yassine, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université De Nice-SopHia Antipolis-UFR, 2016, p22-23-28-29.

[8] R.G. Saratale, G.D. Saratale, D.C. Kalyani , J.S. Chang ,S.P. Govindwar, Enhanced decolorization and biodegradation of textile azo dye Scarlet R by using developed microbial consortium-GR, Bioresour Technol, 100(9).2009, p2493-500.

[9] Bruna de Campos Ventura- Camargo, Maria Aparecida Marin-Morales, Azo Dyes: Characterization and Toxicity– A Review, Textiles and Light Industrial Science and Technology (TLIST), Vol 2, 2013, p87-90.

[13] A.R.West, Solid State Chemistry and its applications John Wiley& Sons Ltd. Crystal research et technology, vol 21(1),1985.

[15] Spain.N, Etude comparative de l'activation chimique d'un compose ligno cellulosique local (noyaux d olives) par le chlorure de zinc et l'hydroxyde de potassium, Mémoire de Magistère, Université de U.S.T.H.B Alger, p20.

[16] Krishnan.K.A.et al, Kinetic and equilibrium modeling of Cobalt(II) adsorption onto bagasse pith based sulphurised activated carbon Chemical Engineering Journal,137 , 2008,p257-264.

[17] Gicquel, L et al, Adsorption of Atrazine by Powdered Activated Carbon: Influence of Dissolved Organic and Mineral Matter of Natural Waters Adsorption, Environmental Technology 1997 - Taylor & Francis, 2008.

[18] Bamba, D., et al, Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron , J,Soc. Ouest-Afr. Chim 028, 2009, p41 – 52.

[19] SEDIRA Nora, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magistère , université Mohamed Chérif Massaadi Souk-Ahras , 2013, P 36_38.

[20] Hazourli, S., et al, Valorisation d'un résidu naturel lingo –cellulosique en charbon actif (des noyaux de dattes), Revue des Energies Renouvelables exemple ICRES D , 2007,p 187-192.

[22] MESSROUK HOURIA, Etude de l'effet du taux d'adjuvant sur la capacité d'adsorption d'un charbon actif préparé à partir de noyaux de dattes locales (GHARS),102.(20/10/20),p 12_14.

[23]E.Koller, «Génie chimique», Edition Dunon, 2001.

- [24] M. Minceva, R. Fajgar, L. Markovska, V. Meshko, Comparative Study of Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} Removal From Water Solution Using Natural Clinoptilolitic Zeolite and Commercial Granulated Activated Carbon Equilibrium of Adsorption, *Separation Science and Technology*, 43, 2008, p 2117–2143.
- [25] S. Kushwaha H. Soni, V. Ageetha et P. Padmaja, An Insight into the production, characterization, and mechanisms of action of low-cost adsorbents for removal of organics from aqueous solution, *critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43, 2013, p 443–549.
- [26] Shaobin wang, y. peng, 2010. Natural Zeolites as effective adsorbents in water and wastewater, Treatment, *chemical engineering journal*, V 156, p11-24
- [27] J.L. Humphrey, « procédés de séparation », édition DUNON, 1997.
- [28] C. Cordot, « le traitement des eaux », Edition Ellipses, 1999.
- [29] Roop Chand Bansal, Meenakshi Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, 2005, p2-3.
- [30] Ladjal Naziha, *Elaboration caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques*, Mémoire de Magistère, Université de M'sila, Algérie, 2013, p9-10.
- [31] F.R. Reinoso et al, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon* 36, 1998, p 159 - 175.
- [32] Ekpete O.A, Horsfall M. JNR, Preparation and Characterization of Activated Carbon derived from Fluted Pumpkin Stem Waste (*Telfairia occidentalis* Hook F), *Research Journal of Chemical Sciences*, Vol1(3), 2011.
- [33] Juan F. Gonzalez, Silvia Roman, Carmen M. Gonzalez-Garcia, J. M. Valente Nabais, Luis Ortiz, Porosity Development in Activated Carbons Prepared from Walnut Shells by Carbon Dioxide or Steam Activation, *Industrial Engineering Chemistry et Research*, Vol 48(16), 2009, p7474–7481.

[35] ATHEBA, Grah Patrick. Traitement Des Eaux Par Action Combinée De La Photo catalyse Solaire Et De L'adsorption Sur Charbon Actif : Conception Et Réalisation Du Procédé, Thèse De Doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, 2009, p. 106-171.

[36]N .Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxy apatite et charbon actif , Mémoire de magistère, Université de Tizi Ouzou, Algérie, 2012.

[38]T.G Lamond, H. Marsh, The surface properties of Carbon II, III, Carbon, 1964, p 281-307.

[39]Ash content, détermination ,

<http://WWW.desotec.com/en/carbonology/carbonolgy>, academy/18 Spet 2020,(23:10)

[40]CEFIC, Test method for activated carbon, European Council of Chemical Manufactures, Federations, 1986.

[41] F. Versini, Le charbon de bois activé, rouge et vert édition, 1991.

[42] Nîmes, Épuration digestive lors des intoxications digestives, 1992.

[43] F. Edeline, L'épuration physico-chimique des eaux, théorie & technologie, édition Liège Cebedoc Paris Lavoisier, 1992, p 262-263.

الفصل العملي



الفصل الثالث : المواد والطرق المستخدمة



1.III. الجزء الأول:

في هذا الجزء سنتطرق إلى طريقة تحضير الكربون المنشط من حمأة مياه الصرف الصحي لمحطة التطهير "سعيد عتبة".

1.1.III. منطقة أخذ العينة:

أخذت العينات من محطة معالجة مياه الصرف الصحي بمنطقة سعيد عتبة شمال شرق ورقلة يدويا وهي عبارة عن حمأة جافة مع مراعاة كافة الشروط كما هو موضح في الشكل :



الشكل(1.III): الموقع الجغرافي لمحطة التطهير بسعيد عتبة- ورقلة

◀ طريقة أخذ العينات:

تم أخذ العينات بتاريخ 05/02/2020 على الساعة 09:16 بكمية 1kg بالشروط التالية:

- إرتداء القفازات والكمامة
- أخذ العينات بالمجرفة
- وضع العينات داخل اكياس معقمة وغلقها بإحكام.

2.1.III. تحضير الكربون المنشط:

◀ الأجهزة والمواد المستعملة :

- جهاز الرج المغناطيسي.
- جهاز الـpH.
- جهاز الطرد المركزي.

- جهاز UV/Vis.
- جهاز هاون
- ميزان إلكتروني حساس.
- فرن حرق، فرن التجفيف .
- كؤوس بيشر (250ml, 100ml, 50ml).
- مخبار مدرج، ماصة (10ml, 5ml)، حاوية (بوتقة)، قضيب مغناطيسي (04) من نفس الحجم.

المواد:- هيدروكسيد البوتاسيوم KOH يحضر بإذابة (28.05g) منه في (250ml) ماء.

- كلور الزنك $ZnCl_2$ يحضر بإذابة (34.07g) منه في (250ml) ماء.
- حمض الكبريتيك H_2SO_4 يحضر بأخذ (13.33ml) و يكمل حتى (250ml) ماء.
- $MnCl_2$ يحضر بإذابة (49.47g) منه في (250ml) ماء.
- الحمأة الخام
- ماء مقطر.

◀ طريقة العمل (مراحل تحضير الكربون المنشط إنطلاقاً من الحمأة):

التفحيم: قمنا بتعريض العينات لأشعة الشمس لمدة 72 ساعة (3 أيام) مباشرة بعد أخذها من المحطة.

- بعدها تم تفحيم الحمأة في فرن حرق عند درجة $(800-600)^\circ C$ لمدة 1h و 30min (في مخبر جيولوجيا - مركز البحث العلمي)
- بعد الحرق قمنا بسحق الحمأة وحفظها في قارورة زجاجية .

التنشيط الكيميائي (Chemical Activation): لتنشيطها كيميائياً أخذنا 3g من الكربون و قمنا بإضافة 9ml من كل المحاليل المنشطة ($MnCl_2$, H_2SO_4 , $ZnCl_2$, KOH) إليها.



الشكل(2.III): التنشيط الكيميائي

- بعد ذلك قمنا بتسخين الخلائط عند 105°C لمدة 24 ساعة .
- بعد 24 ساعة، نقوم بغسل العينات بحمض كلور الماء (HCl, 1N) بمعدل (1/2) حيث 1g من الكربون ل 2ml من الحمض .
- ثم قمنا بعملية الغسل بالماء المقطر بمعدل (1g :20 ml) حيث 1g من الكربون ل 20mL من الماء المقطر لتعديل الأس الهيدروجيني ($\text{pH}=7$)، و في كل مرة نقوم بإختبار الـpH للماء المغسول بجهاز pH-mètre حتى يقرأ مقياس pH (6.5 - 7.5) ننهي عملية الغسل .
- بعد كل عملية غسل نقوم بالتأكد من خلو أيونات الكلوريد من خلال الطرد المركزي أو الترشيح ($0.45\ \mu\text{m}$) ، بعد ذلك قمنا بتجفيف العينات عند 110°C لمدة ساعة في مجفف كهربائي عادي، وغربلتها وتخزينها في قارورة زجاجية لتكون جاهزة لدراسة خصائص الكربون المنشط.

2.III. الجزء الثاني:

للظروف الحالية القاهرة بسبب جائحة كورونا قمنا باختيار هذا المقال « **From Pollutant to**

Solution of Wastewater Pollution : Synthesis of Activated carbon from

textile Sludge for dyes Adsorption, 2017» كدراسة مكملة لموضوع المذكرة.

سيتم في هذا البحث دراسة قابلية الكربون المنشط المحضر من حمأة النسيج (TSAC) كمادة مازة لإزالة

الصبغة الموجبة المتمثلة بأزرق الميثيلين (« **Methylene Blue «MB** ») والصبغة السالبة الأسود

التفاعلي 5 (« **Reactive Black « RB5** ») من محاليلها المائية.

أجريت في البداية، دراسة أولية لمقارنة أداء الممتزات التي تم تنشيطها بواسطة (ZnCl_2 , KCl,

H_2SO_4)، واستعملت طريقة الدفعات لتحديد أفضل نسبة إمتزاز من خلال دراسة العوامل المؤثرة على

كفاءة إمتزازها (تركيز الصبغة، زمن التلامس، درجة الحرارة) كما تمت دراسة حركية و ديناميكية

الإمتزاز.

1.2.III. البروتوكول التجريبي:

◀ تحضير الكربون المنشط المحضر من الحمأة النسيجية :

في المقال المختارة للدراسة، تم الحصول على الحمأة النسيجية "TS" (Textile Sludge) من صناعة النسيج في ماليزيا، Batu Pahat، Johor. تم تجفيف الحمأة عند 105°C لمدة 24 ساعة، ثم طحنها و غربلتها للحصول على جسيمات بمتوسط حجم 0.5 مم .

◀ تنشيط الكربون المنشط من الحمأة النسيجية :

تم تنشيط (TS) كيميائيا بحمض الكبريتيك (H_2SO_4) كعامل منشط وكانت نسبة كتلة حامض الكبريتيك من TS (1:1) لمدة 48 ساعة عند درجة حرارة الغرفة (30°C). بعد ذلك تم تجفيف العينات في فرن عند 105°C لمدة 24 ساعة إلى وزن ثابت.

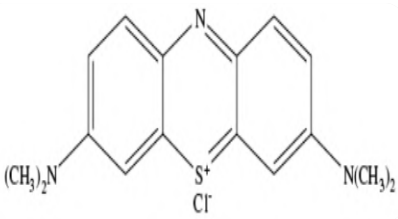
تم تقحم العينات في فرن مع تدفق النيتروجين بمعدل تسخين من $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ إلى 650°C لمدة 30 دقيقة. بعد ذلك، يتم شطفها بـ 10 wt% محلول حمض الهيدروكلوريك للتخلص من عوامل التجفيف الزائدة و الرماد القابل للذوبان. وأخيرا تم شطف العينة بالماء المقطر و تجفيفها في فرن عند 80°C لمدة 24 ساعة. و أيضا تم تحضير الكربون المنشط باستخدام عوامل التنشيط ZnCl_2 و KCl (1:1) لغرض المقارنة من حيث أداء الإمتزاز.

2.2.III. تحضير المحاليل:

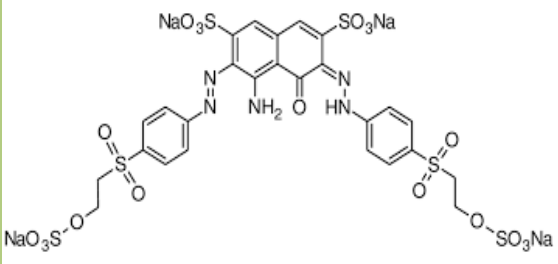
تم تحضير محاليل الأصباغ القياسي لRB5 و MB بتركيز ($150\text{mg}/\text{L}$)، و تخزينها في مكان مظلم قبل استخدامها.

الجدول (1-III): الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة أزرق المثلين.

الأزرق المثلين	الإسم الشائع
3,7-bis(Dimethylamino)- PHenazathionium chloride Tetramethylthionine chloride, Trihydrate	الإسم النظامي
Methylene Blue	الاسم الشائع
صبغة قاعدية (كاتيونية)	النوع

	بنيته الجزيئية
$C_{16}H_{18} N_3ClS$	الصيغة الإجمالية
$M=319.85 \text{ g/mol}$	الكتلة المولية
0.98	الكثافة
50g/l في (20°C)	الذوبانية في الماء

الجدول (III-2): الخصائص الفيزيوكيميائية لصبغة الأسود التفاعلي 5 .

الاسم الشائع	الأسود التفاعلي 5
الإسم النظامي	Tetrasodium;4-amino-5-hydroxy-3,6-bis[(E)-[4-(2-sulfooxyethylsulfonyl)pHenyl]azo] napHthalene-2,7-disulfonic acid)
الإسم الشائع	Reactive Black 5
النوع	صبغة حامضية (أنيونية)
بنيته الجزيئية	
الصيغة الإجمالية	$C_{26}H_{21}Na_4N_5O_{19}S_6$
الكتلة المولية	$M= 991.88 \text{ g/mol}$
الكثافة	/
الذوبانية في الماء	160g/L في (20°C)

• بناء منحنى المعايرة:

تم قياس إمتصاصية محلول الصبغة القياسي باستعمال مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية أحادي الشعاع (UV/VIS Spectrophotometer v4.60) بعد تثبيت الطول الموجي الأعظمي λ_{max} الخاص بكل صبغة.

يتم رسم العلاقة بين الامتصاصية و التركيز حيث يحسب تركيز الصبغة بوحدة (mg/L) وبعد معالجة النتائج بطريقة المربعات الصغرى Least Square method $Y = a X + b$

حيث: **b**:نقطة التقاطع (Intercept), **a**:الميل (Slope)

$$Dye \left(\frac{mg}{L} \right) (Ce) = \frac{Abs - Intercept}{Slope} \dots \dots (1. III)$$

3.2.III. دراسة أداء الكربون المنشط المعالج بعوامل منشطة مختلفة:

تمت دراسة إمتزاز الأصباغ MB و RB5 على الكربون المنشط (activated carbons) "AC" المعالج بعوامل تنشيط مختلفة ($ZnCl_2, KCl, H_2SO_4$) بطريقة الدفعات. حيث تم خلط 0.1g من AC ب 50ml من محلول الصبغة بتركيز 100mg/L في حوالة ذات حجم 125ml. وبعد رج الخلائط 200r/min لمدة 60min، تم ترشيح المادة المازة وتحديد تركيز الأصباغ المتبقية في المحاليل المرشحة بالرجوع إلى منحنى المعايرة وباستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية UV/VIS ويتم حساب نسبة الإمتزاز بالعلاقة:

$$R\% = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \dots \dots (2. III)$$

حيث:

R%: نسبة المادة الممتزة.

C₀: التركيز الابتدائي لمحلول الصبغة (mg/L)

C_e: التركيز غير ممتز المتبقي (mg/L)

4.2.III. خصائص TS و TSAC:

أ. مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR):

تعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أبسط أساليب التحليل الطيفي وأقلها تكلفة في دراسة المواد، تسمح هذه التقنية بتحديد الروابط الكيميائية الداخلة في التراكيب الجزيئية للمواد العضوية و غير عضوية، البلورية و غير بلورية، دون التأثير على خصائصها .

تم إجراء تحليل الأشعة تحت الحمراء للكربون المنشط لتمييز المجموعات الوظيفية، باستخدام جهاز (FTIR) من نوع (IR Tracer-100 Spectrophotometer, Shimadzu Cooperation, japan)، حيث سجلت الأطياف من $(4000-400 \text{ cm}^{-1})$.

ب. مورفولوجيا السطح (Surface Morphology):

لملاحظة الشكل السطحي للكربون المنشط قمنا باستخدام جهاز المجهر الإلكتروني الماسح (FESEM) من النوع (Hitachi SU8020) .

حيث يبدأ المسح يقوم باستكشاف سطح العينة في خطوط متتالية ونقل إشارة الكاشف إلى شاشة الكاثود التي يتم عندها مزامنة المسح بدقة مع الشعاع الوارد. المجهر الماسح الضوئي يستخدم شعاع دقيق جدا يمسح سطح العينة نقطة بنقطة .

ت. قياس السطح النوعي بطريقة (BET):

قياس عدد الجزيئات N_2 الممتزة اللازمة لتغطية سطح العينة بطبقة أحادية، يعطي المعلومات اللازمة لحساب مساحة السطح، و التي تم حسابها من قبل الجهاز، وزنت تقريبا 0.2026 من العينة ثم حملت في أنبوب زجاجي لـ BET . تم تفريغ العينات من الغاز عند 100 درجة مئوية لمدة 12 ساعة. تم إجراء التحليل بواسطة جهاز (Hitachi SU8020) (FESEM) عند درجة حرارة النترجين السائل 77 كلفن. حيث تم حساب المساحة السطحية لـ BET و قطر/ حجم المسام تلقائيا بواسطة الجهاز باستخدام إيزوتارم N_2 .

III.5.2. دراسة العوامل المؤثرة لإمتزاز الصبغة بطريقة الدفعات:

من أجل دراسة تأثير زمن التلامس، تم تحضير المحاليل لـ MB و RB5 ذوا التركيز 50mg/L بحجم 20ml وإضافة إليه عينة من الكربون المنشط في درجة حرارة 30°C، بعد الرج لمدة 200 دقيقة ، تم قياس امتصاصية الراشح باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية عند الطول الموجي الأعظمي ومنه يتم حساب تركيز الصبغة المتبقي بالرجوع إلى منحنى المعايرة.

كما تم إجراء هذه التجربة أيضا لدراسة تأثير التركيز الابتدائي للأصباغ (10-200 mg/L) ودرجة الحرارة (30-60°C)

تم حساب قدرة الإمتزاز للأصباغ في نظام الإمتزاز، تم حساب q_e بالمعادلة (2):

$$q_e = \frac{(c_o - c_e)v}{m} \dots \dots \dots (3. III)$$

حيث: m : كتلة الممتز بـ (g) و v : هو حجم المحلول بـ (L).

6.2.II. تعيين إيزوتارم الإمتزاز (Adsorption isothermes):

تم دراسة إيزوتارم الإمتزاز عند 30، 50 و 60 درجة مئوية على التوالي باستخدام أصباغ MB و RB5 بتركيز من 10 إلى 200 mg/L .

رسمت العلاقة بين C_e و Q_e وكذلك العلاقة بين $\log C_e$ و $\log Q_e$ للتطبيق في المعادلة الخطية لفراندليش (Freundlich)، كما رسمت العلاقة الخطية للانجمير (Langmuir)

رُسمت العلاقة بين C_e و Q_e وكذلك العلاقة بين $\ln C_e$ و $\log Q_e$ للتطبيق في المعادلة الخطية Freundlich و Langmuir على الترتيب:

$$\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots (4. III)$$

وعند رسم $\ln Q_e$ مقابل $\ln C_e$ نحصل على خط مستقيم له ميل $\frac{1}{n}$ الذي يكون مقياسا لشدة الإمتزاز أما التقاطع 1

$n K_f$ يعتبر مقياسا لسعة الإمتزاز

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_{max} + K_L} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e \dots \dots \dots (5. III)$$

حيث K_L ثابت Langmuir و q_{max} تمثل أقصى كمية من المادة الممتزة، التي يمكن الحصول عليها

برسم $\frac{C_e}{Q_e}$ مقابل C_e نحصل على خط مستقيم ميله $1/q_{max}$ و تقاطعه $1/q_{max} \cdot K_L$.

7.2.II. الدراسة الحركية:

من أجل التحقيق في آلية الإمتزاز، تم استخدام النماذج الحركية من الدرجة الأولى والدرجة الثانية بالإضافة إلى استخدام نموذج الإنتشار داخل الجسيمات لإختبار البيانات التجريبية الديناميكية.

يتم وصف النموذج الحركي من الرتبة الأولى وفق المعادلة التالية :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \dots (6. III)$$

حيث q_t (mg/g)كمية المادة الممتزة في أي وقت، و k_1 هو ثابت معدل الإمتزاز لإمتزاز الدرجة الأولى.

يتم تحديد الدرجة الثانية وفق المعادلة التالية :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots (7. III)$$

حيث k_2 (mg/g.min) هو ثابت معدل الإمتزاز لإمتزاز الدرجة الثانية.

يتم التعبير عن نموذج الإنتشار داخل الجسيمات بواسطة المعادلة :

$$q_t = k_p t^{1/2} \dots (8. III)$$

حيث $t^{1/2}$ (min^{1/2}) هو نصف العمر بالثانية، و k_p هو ثابت معدل الإنتشار داخل الجسيمات

(mg/g.min^{1/2})



الفصل الرابع : تحليل النتائج و المناقشة

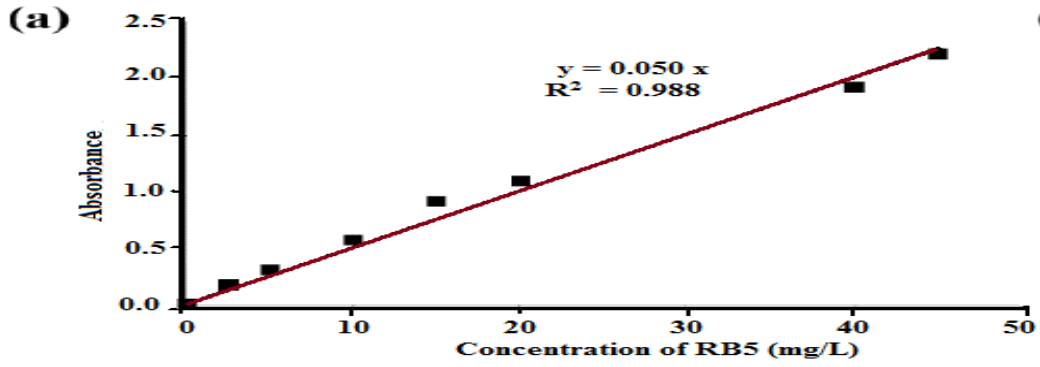


1.IV. بناء منحنى المعايرة:

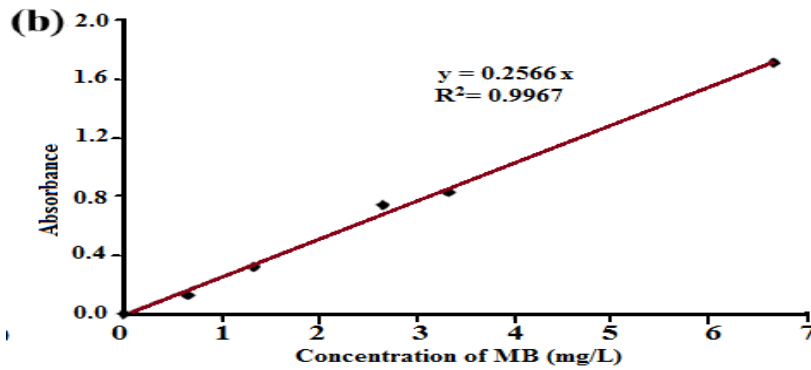
قيمة معامل الخطأ لصبغتي (MB) و (RB5) هي ($R^2=0.99$) حيث يوافقا قانون بيرلمبير لأنهما يشكلان خط مستقيم كما هو موضح في (الشكل 1.IV) (الشكل 2.IV)

الجدول (1.IV): قيم λ_{max} للصبغتين

الصبغة	$\lambda_{max}(nm)$	
	القيمة النظرية	القيمة التجريبية
أزرق المثلين (MB)	665	630
الأسود التفاعلي 5 (RB5)	593	598



الشكل (1.IV): منحنى المعايرة لصبغة الأسود التفاعلي 5 (RB5)



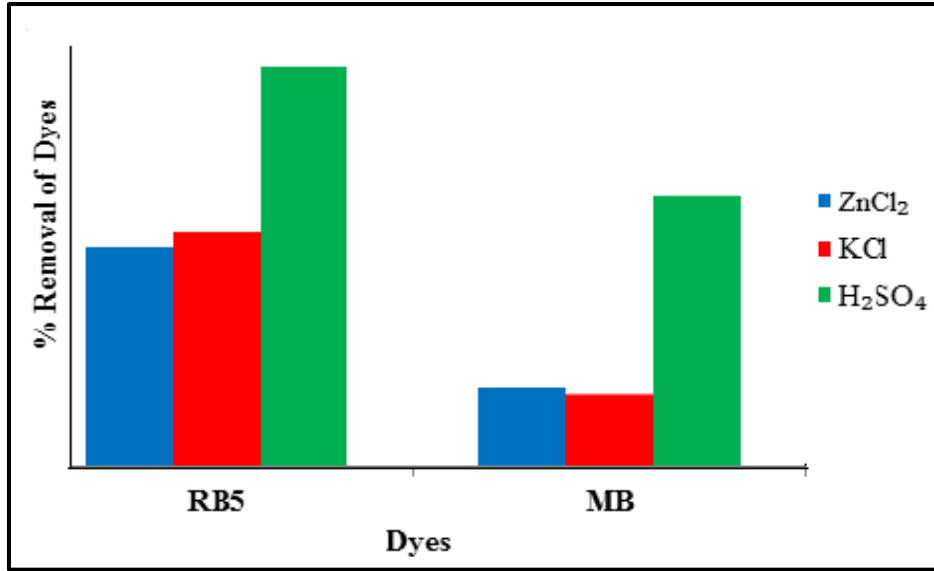
الشكل (2.IV): منحنى المعايرة لصبغة أزرق المثلين (MB)

2.IV. دراسة إمتزاز الكربون المنشط من عوامل تنشيط مختلفة:

يوضح (الشكل 3.IV) أداء ثلاثة عوامل تنشيط مختلفة أعدت على إزالة أصباغ (RB5) الأيونية و (MB) الكاتيونية. حيث يتضح من المنحنى البياني أدناه أن الكربون المنشط بحمض الكبريتيك (H_2SO_4) يمتلك أعلى نسبة إزالة مقارنة ب ($ZnCl_2, KCl$) من RB5 و MB. يعود التأثير الأعلى للكربون المنشط ب (H_2SO_4) إلى تكوين معقدات C-O المستقرة أثناء التنشيط، مما يعزز تطوير المسامات الداخلية للكربون المنشط [1]. بصفة عامة، يلعب عامل التنشيط دورًا حاسمًا في التأثير على إنتاجية الكربون و أداء الإمتزاز لممترات الكربون [2]. علاوة على ذلك، فإن دمج (H_2SO_4) في الكربوني TS أثناء التنشيط يؤخر تكوين القطران و يعزز إدخال وظائف الأوكسجين ووفقا للتفاعل التالي [3]:



بينت الأوراق البحثية (Martin-Lara et al) أن تحسين قدرة الإمتزاز للأصباغ على الكربون المنشط ب H_2SO_4 هو نتيجة إدخال المجموعات الأوكسجينية على السطح [3]. كما يُعد استخدام H_2SO_4 كعامل تنشيط كيميائي أكثر ملائمة لأنه يعطي تأثيراً أقل على البيئة [4]. لذلك تم استخدام TSAC عبر تنشيط H_2SO_4 في الجزء الثاني من الدراسة .



الشكل (3.IV): يمثل أداء الأنواع الثلاثة المختلفة من الكربون المنشط المحضر لإزالة الأصباغ الأيونية RB5 والأصباغ الموجبة MB

3.IV. خصائص الكربون المنشط:

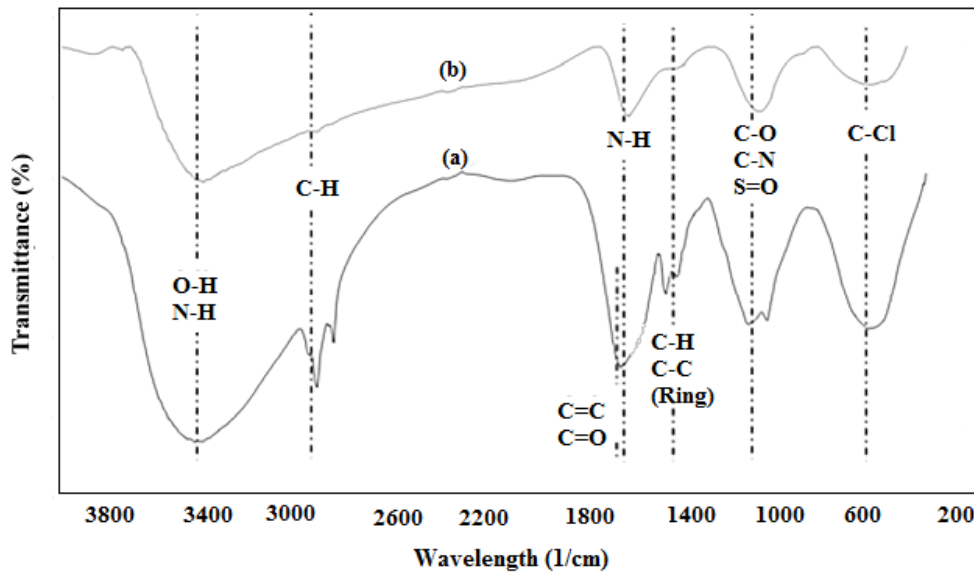
1.3.IV. تحليل الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR):

أظهرت أطياف TS و TSAC نمطاً مماثلاً من أشرطة الإمتصاص (الشكل 4.IV). ومع ذلك، لوحظت العديد من الاختلافات في طيف TSAC مقارنة بالطيف TS بإنخفاض شدة الذروة. يمكن أن تعود هذه الاختلافات إلى اهتزاز التمدد من عملية تنشيط TS.

أظهرت عينات TS و TSAC أشرطة قوية وواسعة قد يتم تعيينها ليمتد الترابط بين وداخل الهيدروجين (O-H) الذي يرتبط بمجموعات الهيدروكسيل التي يمكن العثور عليها في الفينولات والكحول والهياكل الكربوكسيلية. تم تعيين شريط قوي لوحظ عند النطاق (C-H) غير المتماثل، الموجود في مجموعات الألكيل وتمدد (C = C) المنسوب إلى العصابات العطرية (C-C) و (COO-) التمدد غير المتماثل.

أظهر طيف TSAC أيضاً تمدد (C-C) في الحلقة شريط يعود إلى المجموعة القوية من تمدد (C-O) و (C-N)، و التمدد (S=O). يظهر وجود مجموعة (S=O) أنه تم تعديل الكيمياء السطحية لـ TSAC أثناء تنشيط سلائف الكتلة الحيوية مع H_2SO_4 .

علاوة على ذلك، أظهرت الذروة الواسعة لتمدد (C-Cl) ربما يرجع وجود الكلور في التيار المتردد إلى استخدام الأصباغ ومواد التبييض في عملية تصنيع المنسوجات.



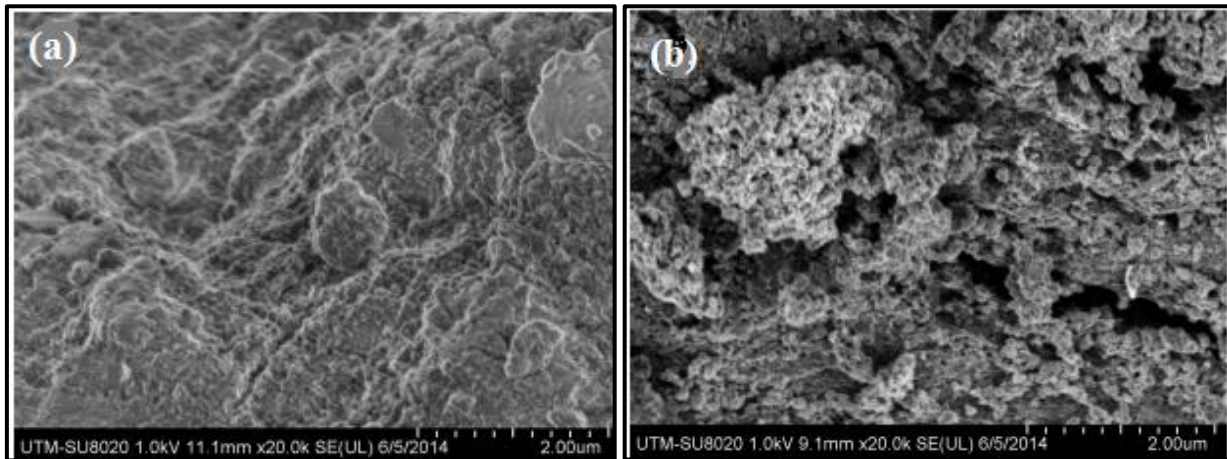
الشكل (4.IV): أطياف FTIR من TS (a) و TSAC (b).

الجدول(2.IV): المجموعات الوظيفية المميزة لأسطح المادة المدروسة

(C-Cl)	(C-O) (C-N) (S=O)	(C-C)	(C=O)	(C-H)	(O-H) (N-H)	الروابط العدد الموجي
616	-1116 1035	-1458 1409	1651	2850-2921	3434	TS (cm ⁻¹)
617	1068	1403		2918	3400	TSAC (cm ⁻¹)
[11]	[10-8]	[8,7]		[7]	[6, 5]	المرجع

2.3.IV مورفولوجيا السطح (Surface Morphology) :

ينقل جهاز FESEM مورفولوجيا مختلفة لسطوح TS وTSAC. حيث أظهر الفحص الأولي للحمأة النسيجية TS سطحاً غير مستو بدون مسام. من ناحية أخرى، لوحظ وجود سطح غير متساو مع فتحات المسام على سطح TSAC. تشير هذه الملاحظات إلى أن التنشيط الكيميائي بواسطة H₂SO₄ وعمليات الكربنة عند درجة حرارة عالية أدت إلى تطوير المسامات على سطح TSAC. هذه الخاصية السطحية لـ TSAC ستثبت بالتأكيد زيادة قدرة الإمتزاز لأصباغ MB وRB5 على TSAC.



الشكل(5.IV): صور المجهر الإلكتروني الماسح لـ TS(a) وTSAC(b).

3.3.IV. قياس مساحة السطح النوعي بطريقة BET:

BET هو إمتداد لمعالجة لانجمير (Langmuir) للإمتزاز متعدد الطبقات على سطح مستو ومتجانس، ومن المهم أن تكون أنظمة غاز- صلب مرتبطة بالتكثيف [9].

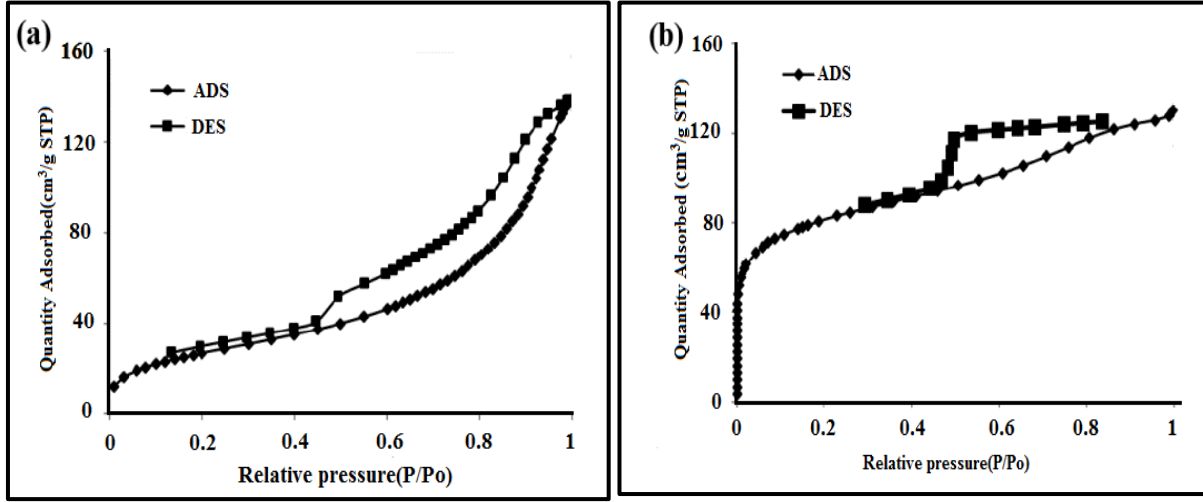
لتحديد S_{BET} نرسم المنحنى $1/Q(P_0/P-1)$ بدلالة P_0/P عند مجال لنسبة الضغط (P_0/P) من 0.05 إلى 0.35 وذلك لتحديد الميل α و قيمة β عند التقاطع مع محور الترتيب .

من الشكل (6.IV (a) (b))، تم الحصول على دراسة إمتزاز- انتزاز (N_2 adsorption- desorption) على الكربون المنشط المدروس عند درجة حرارة (77K) الذي أظهر أن الإيزوتارم (TS) من نوع (V)، الذي يشير إلى تفاعل إمتزاز صغير ويرتبط بالمسام في نطاق 1.5 إلى 100 nm، حيث يكون تفاعل الممتز مع طبقة ممتزة أكبر من التفاعل مع السطح الممتز.

بالنسبة لـ TSAC، تم امتزاز كمية كبيرة من N_2 عند ضغط أعلى نسبياً، حيث أظهر المنحدر زيادة امتصاص الممتز عند ضغط عالي عند تكون المسامات مملوءة. وصلت نقطة الإنعطاف قرب اكتمال من الطبقة الأحادية الأولى، يشير النوع إيزوتارم V أيضاً إلى البنية المسامية لـ TSAC في حدود 1.5 إلى 100nm.

تغطي الخصائص السطحية للمواد المدروسة في الجدول (3.IV)، من البيانات نلاحظ أن مساحة سطح BET لـ TS و TSAC $90.65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ إلى $221.52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ على التوالي. لوحظت زيادة في مساحة سطح معينة TSAC بعد الكربنة عند 650°C و التنشيط الكيميائي H_2SO_4 . علاوة على ذلك، كان لدى TSAC مساحة سطح محددة أكبر من الكربون المنشط التجاري ($122.30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)، مما يشير إلى إمكانية إمتزاز السطح.

من جهة أخرى حسب ما أشار إليه (Wen-Hong Li et al, 2011) أن قيمة مساحة سطح BET ($130-140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) للكربون المنشط المحضر من حمأة النسيج و المنشط فقط بالكربنة [12]. وفقاً لسميث وآخرون [4]، يمكن أن تؤدي درجة الحرارة العالية للكربنة إلى زيادة مساحة BET. كما أدى الغسل ب HCl في نهاية تصنيع TSAC أيضاً إلى زيادة مساحة سطح TSAC، لأنه يقلل من المكونات غير العضوية للمادة الكربونية من خلال إدراك التحلل الجزئي للجزء غير عضوي [4].



الشكل (6.IV): إيزوترام إمتزاز النيتروجين لـ (a) TS و (b) TSAC

الجدول (3.IV): الخصائص السطحية للمواد المدروسة

الخصائص السطحية		TS	TSAC
مساحة السطح الاجمالي ($S_{BET}/m^2.g^{-1}$)	BET	90.65	221.52
مساحة السطح لماكرو مسام ($S_{BET}/m^2.g^{-1}$)	<i>t</i> -plot	N.A.	124.48
مساحة السطح لمايكرو مسام ($S_{BET}/cm^2.g^{-1}$)	<i>t</i> -plot	N.A.	0.1832
مساحة المسام لميزو مسام ($S_{BET}/cm^2.g^{-1}$)	BJH adsorption	0.1988	0.1075

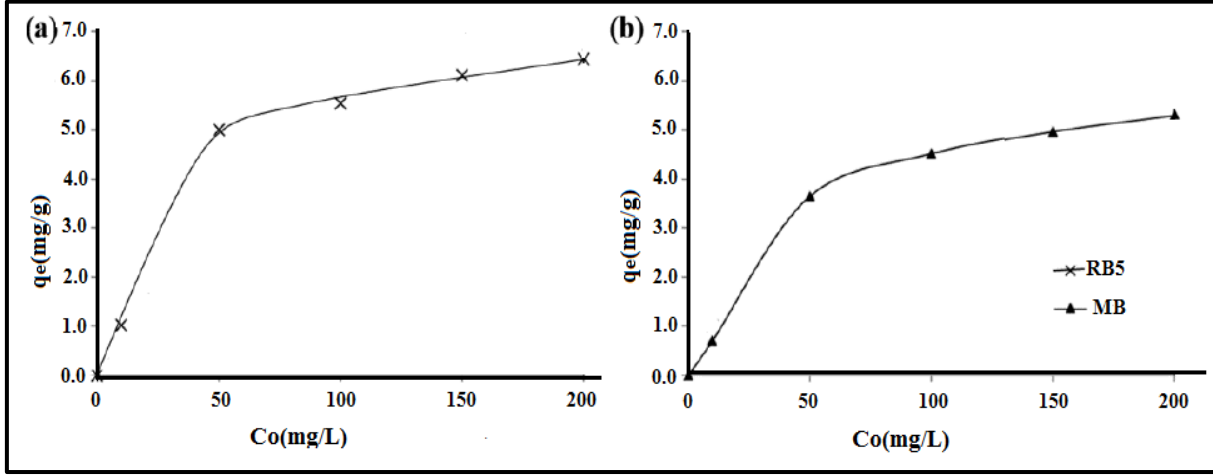
4.IV. دراسة الإمتزاز بطريقة الدفعات لـ TS و TSAC:

1.4.IV. تأثير تركيز الصبغة الإبتدائي:

يوضح الشكل (7.IV) تأثير التركيز الإبتدائي لمحلول الصبغة على الكمية الممتزة (q_e) من أصباغ RB5 و MB على TSAC. يشير المنحنى إلى أن قيم q_e تزداد مع زيادة تركيز الصبغة الإبتدائي.

تم رصد زيادة سريعة في كمية الأصباغ الممتزة على مادة الإمتزاز TSAC عند التركيز الإبتدائي لمحلول الصبغة. ثم أظهرت عمليات الإمتزاز تغيراً طفيفاً فقط عند التركيز الإبتدائي على محلول الصبغة.

وتعود هذه النتائج إلى زيادة القوة الدافعة لجزء الأصباغ بسبب تدرج التركيز [12] ، مما أدى إلى زيادة عدد التصادمات بين جزيئات الأصباغ RB5 و MB مع سطح TSAC الممتز. وبالتالي، تمت زيادة قدرة إمتزاز كل من الأصباغ.



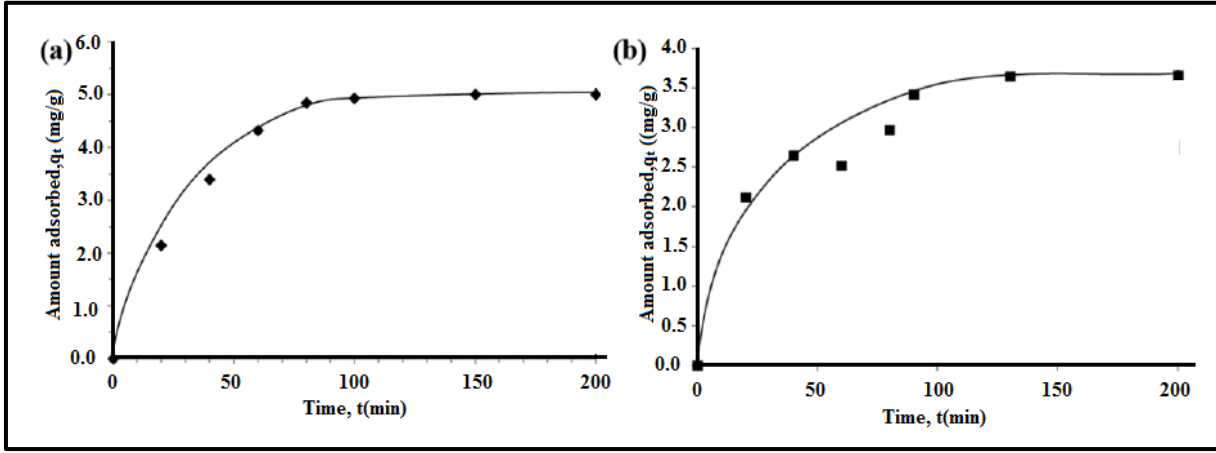
الشكل (7.IV): تأثير التركيز الابتدائي لمحلول الصبغة على إمتزاز الأصباغ (a) RB5 و (b) MB

(0.2g من TSAC؛ مدة الإمتزاز 2 ساعة؛ 20ml من المحلول المائي؛ pH=6.5 pH الأصلي للمحلول المائي لـ RB5) pH=6.2 (المائي لـ MB) pH الأصلي للمحلول المائي لـ MB).

2.4.IV. تأثير زمن التلامس:

يظهر في الشكل (8.IV(a)) آثار وقت التلامس وتركيز الصبغة الأولي على إمتزاز MB و RB5 على تم تحليل إمتزاز محلول RB5 ذو تركيز قدره (50mg/L) بوضع 0.2g من TSAC في 20ml منه وفي درجة حرارة الغرفة (30°C)، وقد لاحظنا أن كمية الأصباغ RB5 الممتزة تزداد مع زمن التفاعل حتى الوصول إلى التوازن. في البداية، زاد معدل الإمتزاز بسرعة قبل ظهور خط ثابت (qe=5mg/g) في مدة 90 دقيقة. كانت الزيادة السريعة في الإمتزاز بسبب زيادة المواقع الخالية في الأسطح المتاحة من خلال المرحلة الأولى من عملية الإمتزاز.

يظهر نمط مماثل في إمتزاز MB على TSAC كدالة لوقت الإمتزاز (الشكل 7.IV(b)). كان معدل الإمتزاز في البداية يتزايد بسرعة قبل أن يصبح ثابتا عندما كان التوازن وصلت (qe=3.65mg/g). أظهر وقت التوازن أن TSAC وصلت إلى التشبع في حوالي 120 دقيقة. لذلك، تم ضبط وقت التوازن بشكل متحفظ عند 120 دقيقة لمزيد من التجارب في إمتزاز كل من أصباغ MB، تم إطالة زمن التوازن لإمتزاز RB5 إلى 120 دقيقة لتوحيد الحالة التجريبية.



الشكل (8.IV): تأثير وقت الإمتزاز على إمتزاز الأصباغ (a) RB5 و (b) MB

0.2g من TSAC؛ 20ml من المحلول المائي؛ درجة حرارة الغرفة؛ PH=6.5 (PH الأصلي للمحلول المائي لـ RB5) PH=6.2 (PH الأصلي للمحلول المائي لـ MB).

5.IV. دراسة إيزوتارم الإمتزاز:

يلخص الجدول (4.IV) نتائج Langmuir و Freundlich المحسوبة من عملية إمتزاز الأصباغ RB5 و MB على TSAC. تمت ملاحظة معاملات الإرتباط العالي R^2 لنموذج متساوي الحرارة Freundlich عند درجات حرارة مختلفة لكل من الأصباغ.

أن معامل الإرتباط لإيزوتارم Freundlich ($R^2=0,99$) أعلى من معامل الارتباط لإيزوتارم Langmuir وهذا يشير أن إيزوتارم Freundlich أكثر ملائمة لوصف إيزوتارم إمتزاز الأصباغ RB5 و MB على TSAC في ظروف العمل التي لدينا. تؤكد هذه النتائج إلى أن آلية إمتزاز الصبغة على سطح TSAC هو عبارة عن إمتزاز متعدد الطبقات [13].

تم حساب قيم ثوابت فرندليش (K_f adsorption capacity) وكانت قيمة (K_f) لصبغة RB5 أكبر من MB وهذا يعني أن سعة الإمتزاز لصبغة RB5 تكون أحسن إمتزازًا على سطح TSAC. كما تم حساب قيمة (n Coefficient adsorption) وكانت ألفة إمتزاز صبغة RB5 على TSAC على البقاء في المذيب أفضل ما تمتز على السطح أكبر ما هي عليه صبغة MB. من جهة أخرى تم حساب ثوابت لانجمير (R_L) (0,904 , 0,906 , 0,919) من خلال التجربة وجد أن قيمة (R_L) لصبغة MB على سطح TSAC أعلى من صبغة RB5 مما يدل على أن الإمتزاز يكون أفضل لصبغة MB على سطح TSAC. أيضا تم حساب (K_L) (0,001 , 0,007 , 0,014) وكانت قيمة (K_L)

لصبغة RB5 أعلى من صبغة MB مما يدل على أن ثابت الإمتزاز عند الإمتزاز لصبغة RB5 تكون أفضل على سطح TSAC. تم الإبلاغ عن نتائج مماثلة لإمتزاز أصباغ MB و (RR222) على حبيبات مركبة وطين منشط وحبيبات شيتوزان (chitosan)[14].

علاوة على ذلك، كانت قيم قدرة الإمتزاز القصوى q_{max} للصبغتين RB5 و MB على التوالي التي تم العثور عليها من مخطط Langmuir نظريًا (10.32, $q_{max}=9.017\text{mg/g}$) أكبر من تلك الموجودة تجريبياً ($q_{max}=5\text{ mg/g}$, 3.66 mg/g).

الجدول (4.IV): يوضح نتائج إيزوتارم Freundlich و Langmuir لإمتزاز صبغة MB و RB5 على TSAC.

Temperature		Langmuir				Freundlich			
Dyes	(K)	K_L	Q_0	R_L	R^2	K_F	1/n	n	R^2
RB5	303	0.014	9.017	0.890	0.992	0.260	0.636	1.573	0.969
	323	0.007	17.953	0.886	0.791	0.168	0.817	1.224	0.942
	333	0.001	90.090	0.890	0.680	0.134	0.932	1.073	0.997
MB	303	0.009	10.320	0.919	0.941	0.141	0.752	1.331	0.965
	323	0.006	16.639	0.906	0.969	0.165	0.781	1.280	0.983
	333	0.006	17.825	0.904	0.954	0.163	0.794	1.259	0.981

6.IV. دراسة حركية الإمتزاز:

من الجدول (5.IV) نلاحظ أن نموذج شبه الرتبة الثانية في دراسة حركية الإمتزاز RB5 و MB على سطح TSAC قدم لنا أفضل معامل ارتباط ($R^2=0.98$)، تم تصنيفها على أنها إمتزاز كيميائي كخطوة لتحديد المعدل، والتي تتضمن قوى التكافؤ للإلكترونات بين الماز والممتز.

إضافة إلى هذا نجد تقارب في كمية الإمتزاز النظرية و التجريبية لصبغة RB5 و MB على سطح TSAC على التوالي ($q_{e(cal)}=5.78$, $q_{e(exp)}=5$; $q_{e(cal)}=4.15$, $q_{e(exp)}=3.66$)، ومنه نستنتج أن نموذج شبه الرتبة الثانية الزائفة أكثر ملائمة لوصف حركية الإمتزاز لصبغة RB5 و MB على سطح TSAC مقارنة بنموذج شبه الرتبة الأولى .

في النتائج المدرجة أعلاه في الجدول (5.IV) و الخاصة بالانتشار داخل الجسيمات يمكن الوصول إلى أن في الصبغتين على سطح TSAC تكون قيم C معتبرة. أي لم يكن التقاطع C صفراً، فسيتم الانتشار الخارجي في عملية الإمتزاز بالإضافة إلى الانتشار داخل الجسيمات [15]. أيضاً قيم (K_p) معتبرة، حيث أن القيم العالية لـ (K_i) تعطي توضيحاً على أن هناك تعزيز في سرعة الإمتزاز وأن عملية الإمتزاز هي عملية انتشار مسيطر عليها [16]. فقد كانت قيمة (K_p) على صبغة RB5 قليلة بالمقارنة مع التي هي MB على سطح TSAC وهذا يشير إلى انخفاض سرعة انتشارها على دقائق الجسيمات، وأن الأفضل انتشاراً يكون على MB على سطح TSAC. يمكن التحكم في عملية الإمتزاز عن طريق الانتشار داخل الجسيمات [17]

الجدول (5.IV): نتائج الحركية من الدرجة الأولى، الدرجة الثانية و نموذج الانتشار داخل الجسيمات للأصباغ RB5 و MB.

Kinetic equation	RB5	MB
$q_{e(\text{exp})}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	5.00	3.66
Pseudo-first order		
$K_1(\text{min}^{-1})$	4.44E-02	4.12E-02
$q_{e(\text{theor.})}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	6.850	5.973
R^2	0.9704	0.8198
Pseudo-second order		
$K_2 / \text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	7.13E-03	9.52E-03
$q_e (\text{theor.})/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	5.784	4.156
R^2	0.9879	0.9835
Intraparticle Diffusion Model		
$k_p / \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	4.49E-02	1.18E-01
$C/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	4.458	2.307
R^2	0.91	0.99

يوضح الجدول (6.IV) مقارنة السعة القصوى لإمتزاز الأصباغ على مواد مازة مختلفة. حيث قدم TSAC المحضر قدرة إمتزاز منخفضة نسبياً لأصباغ RB5 و MB، في حين أن القيمة قابلة للمقارنة مع الممتزات الأخرى المذكورة في عدة دراسات. ومع ذلك، فإن تطبيق TSAC هو خيار مثير للإهتمام لصناعة النسيج عند النظر في إلغاء تكلفة معالجة TS كنفائيات مجدولة. علاوة على ذلك، يُظهر البحث السابق حول استخدام التيار المتردد لإمتزاز السترونتيوم بواسطة Kaçan و Kütahyalı (2012) مساحة سطح ($S_{BET} = 135 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) وقد تم الإبلاغ عن قدرة إمتزاز على $12.11 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. وبالتالي، فإنه يوضح أن TSAC الذي تم إعداده في هذه الدراسة قد تم تحسينه عن البحث السابق مع S_{BET} أعلى تبلغ $221.52 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

الجدول (6.IV): مقارنة أقصى سعة إمتزاز أحادية الطبقة للأصباغ على مواد مازة مختلفة.

Adsorbent Reference	Dyes	qe/mg ·g-1	Reference
work TSAC	RB5	11.98	This
	MB	13.27	This work
AC from medical cotton القطن الطبي	MB	476.2	[3]
AC from Plantain peels قشور لسان الحمل	MB	47.3	[42]
AC from Karanj (Pongamia Pinnata) fruit hulls قشر فاكهة كارنج (بونجاميا بيناتا)	MB	154.8	[43]
AC from the edible fungi residue بقايا الفطريات الصالحة للاكل	RB5	172.43	[44]
AC from sewage sludge حمأة مياه الصرف الصحي	Acid Red18 Basic Violet 4	52 91	[45]

مراجع الفصل الرابع:

المراجع باللغة العربية:

[16] خليل إبراهيم النعيمي، إبراهيم يونس محمد، صفوان عبد الستار الدبوني، دراسة لإمتزاز الإيزوثيرمي لبعض الحوامض ثنائية الكربوكسيل باستخدام ثنائي أكسيد المنغنيز، جامعة الموصل-كلية التربية، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة. المجلد الثامن، العدد الأول لسنة 2014، ISSN: 1991-8941، ص95.

المراجع باللغة الأجنبية:

- [1] K.Y.Foo, B.H. Hameed, Coconut Husk derived activated carbon via microwave induced activation: Effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance, Chemical Engineering Journal, 184, 2012, p57-65.
- [2] A.Malaika, M.Kozłowski, Modification of activated carbon with different agents and catalytic performance of products obtained in the process of ethylbenzene dehydrogenation coupled with nitrobenzene hydrogenation, Chemical Engineering Journal, 171, 2011, p1348–1355.
- [3] M.A. Martin-Lara, I.L.R. Rico, I.D.A. Vicente, G.B. Garcia, M.C. de Hoces, Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing lead from aqueous solutions, Desalination 256 (1-3), 2010, p58-63.
- [4] K.M. Smith, G.D. Fowler, S. Pullket, N.J. Graham, Sewage sludge-based adsorbents: a review of their production, properties and use in water treatment applications, Water Res. 43 (10), 2009, p2569-2594.
- [5] K.S.A. Sohaimi, N. Ngadi, H. Mat, I.M. Inuwa, S. Wong, Synthesis, characterization and application of textile sludge biochars for oil removal, Chem Eng. j5 (2), 2017, p 1415-1422.

- [6] S.H. Md Arshad, N. Ngadi, A.A. Aziz, N.S. Amin, M. Jusoh, S. Wong, Preparation of activated carbon from empty fruit bunch for hydrogen storage, *J Energy Storage*, 8,2016, p257-261.
- [7] S. Wong, N. Ngadi, T.A.T. Abdullah, I.M. Inuwa, Catalytic Cracking of LDPE Dissolved in Benzene Using Nickel-Impregnated Zeolites, *Ind. Eng. Chem. Res*, 55 (9), 2016, p2543-2555.
- [8] B. Nabgan, W. Nabgan, T.A. Tuan Abdullah, M. Tahir, Y. Gambo, M. Ibrahim, W. Syie Luing, Parametric study on the steam reforming of pHenol-PET solution to hydrogen production over Ni promoted on Al₂O₃-La₂O₃ catalyst, *Energy Convers. Manage*, 142,2017, p127-142.
- [9] I.M. Inuwa, R. Arjmandi, A.N. Ibrahim, M.K.M. Haafiz, S.L. Wong, K. Majeed, A. Hassan, Enhanced Mechanical and Thermal Properties of Hybrid Graphene Nanoplatelets/Multiwall Carbon Nanotubes Reinforced Polyethylene Terephthalate Nanocomposites, *Fiber Polym*, 17 (10), 2016, p1657-1666.
- [10] B.A. Marekha, K. Sonoda, T. Uchida, T. Tokuda, A. Idrissi, T. Takamuku, A TR-IR spectroscopic observation on intermolecular interactions in mixtures of imidazolium-based ionic liquids C_n mimTFSA (n = 2–12) with DMSO, *J. Mol. Liq*, 232, 2017, p431-439.
- [11] C.-L. Huang, Y.J. Wang, Y.C. Fan, C.L. Hung, Y.C. Liu, The effect of geometric factor of carbon nanofillers on the electrical conductivity and electromagnetic interference shielding properties of poly (trimethylene terephthalate) composites: a comparative study, *Journal of Materials Science*, 52 (5),2016, p2560-2580.
- [12] Wen-Hong Li, Qin-Yan Yue, Bao-Yu Gao, Zuo-Hao Ma, Yan-Jie Li, Hai-Xia Zhao, Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal* 171, 2011, p 320–327.

[13] E. Altıntığ, H. Altundag, M. Tuzen, A. Sarı, Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent, Chem. Eng. Res. Des, 122,2017,p151-163.

[14] M.Y. Chang, R.S. Juang, Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay, J. Colloid Interface Sci. 278 (1) ,2004,p18-25.

[15]Jenan A. Al-Najar, Removal of Dyes from Synthetic Wastewater by Agricultural waste, Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering Vol.18 No.3 ,2017,p42.

[17] S.Dawood, T.K.Sen, Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone Powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, Kinetics, mechanism and process design, Water Res, 46(6), 2012 p1933-1946.

خلاصة عامة:

تم تصنيع TSAC بنجاح من TS كبديل للممتازات منخفضة التكلفة، وكانت النتائج المتحصل عليها كالآتي:

- أظهر TSAC الذي تم تحضيره عبر معالجة H_2SO_4 أداءً ممتازاً أعلى من TSAC المعالج بـ KCl و $ZnCl_2$.
- أكدت نتيجة FTIR وجود مجموعات وظيفية مهمة من الهيدروكسيل والكاربوكسيل في TSAC والتي لا توجد في TS.
- تمت الإشارة إلى زيادة المسامية على سطح TSAC بنسبة 144% من سطح TS من نتيجة تحليل BET.
- تعود الخاصية ميكرومسامية الذي تسهل اختراقه لـ TSAC إلى عملية التنشيط أثناء عملية التصنيع.
- كما أشارت المقارنة لمورفولوجيا السطح من خلال FESEM إلى تطور المسامية على TSAC أثناء التنشيط الكيميائي.
- أظهرت نتائج دراسة الإمتزاز أن الظروف المثلى لوقت التوازن للإمتزاز كانت مختلفة لأصباغ RB5 و MB. ولوحظ سلوك إمتزاز مماثل لكل من الأصباغ الأنيونية RB5 والكاتيونية MB كاستجابة لتركيز الصبغة الأولي.
- أظهر إيزوتارم الإمتزاز أن إمتزاز أصباغ RB5 و MB على TSAC يتناسب بشكل جيد مع نموذج Freundlich، بينما أظهرت الدراسات الحركية تطابقاً مع النموذج الحركي للرتبة الثانية الوهمية.

وأخيراً، توضح هذه الدراسة إمكانية تحويل TS كمصدر للتلوث إلى مادة مازة للأصباغ من مياه الصرف الصحي، ولكن مازال هناك حاجة إلى المزيد من الدراسات لتحسين أداء الإمتزاز لـ TSAC.

بعض التوصيات والافاق المستقبلية لهذا العمل:

- دراسة مقارنة للخواص الفيزيوكيميائية الكربون المنشط المحضر من الحمأة والمستخرجة من أنواع مختلفة من المعالجات.
- تحسين خصائص الكربون المنشط المحضر من الحمأة وذلك من خلال دراسة تغيير خصائصه الفيزيوكيميائية بواسطة التنشيط الكيميائي والفيزيائي مما يزيد في سطحه النوعي وبالتالي الزيادة في كمية المادة الممتزة.

- دراسة أنواع أخرى من الكربون المنشط المحضر من مخلفات زراعية (أوراق الشجار، قشور الفواكه، مخلفات القهوة...) أو مخلفات حيوانية (الكيتين (Chitin) والشيتوزان (Chitosean)...) لها القدرة على إزالة الملوثات العضوية واللاعضوية من مياه الصرف الصحي.
- استخدام الكربون المنشط في معالجة مياه الفضلات الحضرية من خلال إزالة الملوثات الأزوتية والفسفورية والمعادن الثقيلة، وذلك لما أظهره من كفاءة عالية في إزالة الأصباغ اللونية التي أشير لها في هذا البحث.

المخلص

تهدف دراستنا هذه إلى البحث في سلوك الإمتزاز لكل من الأسود التفاعلي 5 (RB5) والأزرق الميثيلين (MB) على الكربون المنشط الناتج من حمأة النسيج (TSAC). حيث تم تصنيع الكربون المنشط من خلال التنشيط الكيميائي يليه الكربنة عند 650 درجة مئوية تحت تدفق النيتروجين وذلك للتحقق من كفاءته في إزالة الأصباغ. قمنا بدراسة تحليلية للمادة المازة بواسطة الأشعة تحت الحمراء ومورفولوجيا السطح وقياس السطح النوعي بطريقة BET، و تم دراسة مختلف العوامل المؤثرة على كفاءة إمتزازها (تركيز الصبغة، زمن التلامس، درجة الحرارة) كما تمت دراسة حركية الإمتزاز.

كشفت الفحص الأولي أن TSAC المنشط بحمض الكبريتيك H_2SO_4 أظهر سلوك إمتزاز أعلى من TSAC الذي تم تنشيطه بواسطة $ZnCl_2$ و KCl . واعتمادا على وقت الإمتزاز وتركيز الصبغة الأولي أظهرت النتائج لكل من الأصباغ أنها تتوافق مع نموذج Freundlich وأن حركية الإمتزاز توصف بشكل جيد من قبل نموذج الدرجة الثانية. كما قدمت السعة القصوى للإمتزاز لـ MB (13.27mg/g) و لـ RB5 (11.98mg/g) وكفاءة التجديد العالية والتكلفة المنخفضة دليلا قويا على إمكانيات TSAC لإزالة الأصباغ من المحاليل المائية.

الكلمات الرئيسية: الكربون المنشط؛ حمأة النسيج ؛ الأسود التفاعلي 5 ؛ الميثيلين الأزرق؛ الإمتزاز

Abstract:

This study investigated the adsorption behaviour of Reactive Black 5 (RB5) and Methylene Blue (MB) onto activated carbon produced from textile sludge (TSAC) by chemical activation of precursor followed with carbonization at 650°C under nitrogen flow. The morphology of TSAC was investigated by using field emission – scanning electron microscopy (FE-SEM), specific surface area and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Adsorption experiments were conducted as function of initial concentration and contact time. Different types of adsorption isotherms and kinetic models were used to describe (MB) and (RB5) adsorption behavior.

According to the results, preliminary screening revealed that TSAC synthesized via H_2SO_4 activation showed higher adsorption behaviour than TSAC activated by KCl and $ZnCl_2$. The adsorption capacity of TSAC was found to be 11.98 mg.g⁻¹ (RB5) and 13.27 mg.g⁻¹ (MB), and is dependent on adsorption time and initial dye concentration. The experimental results fitted the Freundlich model and the pseudo-second-order kinetic models well.

Keywords: Activated carbon; textile sludge; Reactive black 5; Methylene blue; adsorption

Résumé :

Cette étude a étudié le comportement d'adsorption du noir réactif 5 (RB5) et du bleu de méthylène (MB) sur du charbon actif produit à partir de boues textiles (TSAC) par activation chimique suivie d'une carbonisation à 650 ° C sous flux d'azote. La morphologie du TSAC a été étudiée en utilisant l'émission de champ - microscopie électronique à balayage (MEB), la surface spécifique et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Des expériences d'adsorption ont été menées en fonction de la concentration initiale et du temps de contact. Différents types d'isothermes d'adsorption et de modèles cinétiques ont été utilisés pour décrire le comportement d'adsorption (MB) et (RB5).

Selon les résultats, un dépistage préliminaire a révélé que le TSAC synthétisé via l'activation de H_2SO_4 présentait un comportement d'adsorption plus élevé que le TSAC activé par KCl et $ZnCl_2$. La capacité d'adsorption du TSAC s'est avérée être de 11,98 mg · g⁻¹ (RB5) et 13,27 mg · g⁻¹ (MB), et dépend du temps d'adsorption et de la concentration initiale du colorant. Les résultats expérimentaux ont bien adapté le modèle de Freundlich et les modèles cinétiques du pseudo-second ordre.

Mots clés: Charbon actif; Boues textiles; Noir réactif 5; Bleu de méthylène; Adsorption