مقارنة امتزاز الأحمر المباشر DR23على الفحم الفعال التجاري والفحم المحضر من مخلفات معاصر الزيتون

الدكتورة: فاطمة السيجرية –جامعة حلب – كلية العلوم قسم الكيمياء

الملخص

أختبر في هذا البحث امتزاز الأحمر المباشر DR23 من المحاليل المائية عند الدرجة 298K على عينة الفحم التجاري وعينات الفحم المنتجة والمحضرة في مختبر الكيمياء الفيزيائية من مخلفات معاصر الزيتون والمنشط بكلوريد الزنك بنسب مختلفة (25-50wt%) والمفحمة عند الدرجة (600°C)، لوحظ ان منحنيات الامتزاز هي من النموذج اللانغمويري لجميع العينات المدروسة وتتعلق سعة الامتزاز بخصائص الفحم (المسامية) .

ثم تحديد pH سطح الفحوم الفعالة وبينت قياسات pH لجميع العينات المدروسة إنها ذات سطح حمضي وتنتمي للنوع L حيث كانتpH<7 وأن ذلك يتعلق بنسب التنشيط. وتم تحديد نقطة الشحنة الصفرية لجميع العينات المدروسة.

تم تحديد كمية وعدد المراكز الحمضية والأساسية ووجد أنها تتعلق بشكل كبير بنسب كاشف التنشيط وامرار غاز النتروجين وبطبيعة السطح.

درست حركية امتزاز DR23 من المحاليل المائية على عينة الفحم المنشطة بـ (50%) من كلوريد الزنك عند الدرجة 298K وعلى عينة الفحم التجاري ولوحظ أنّ حركية الامتزاز هي من المرتبة الثانية الظاهرية.

الكلمات المفتاحية: pH و DR23 و BET و pH_{ZPC}.

ورد البحث للمجلة بتاريخ \ \ 2022 .

قبل البحث بتاريخ \ \ 2022

Comparison of DR23 adsorption on commercial active carbon and active carbon prepared from olive waste

Dr . Fatima AL segaria from Aleppo niversity,Faculty Science, Chemistry Department .

Abstract

In This study ، the adsorption DR23 from aqueous solution was studied at 298 K by activated carbon prepared locally from olive stone . samples of carbon were activated by $Zncl_2$ at (25-50wt%) and were carbonized at ($600^{O}C$) and commercial active carbon(Merck)(CC) . The analysis of the adsorption data in dictates that the adsorption of the DR23 follow Langmuir model . The X_m values are related to the porosity of carbon . The pHs of all Samples are measured and the values indicate that the samples have acidic surface and belongs to the L type . pHs values depend on the activation percentage .Determination of pH_{ZPC} for all the studied samples indicates the values in the rang (6.00-6.66) .the amount of the acidic and basic centers were noted that it is related to the nature of carbon. Adsorption kinetics of the DR23 on samples OZ50N and CC were studied at (298K). The analysis of the kinetics data indicate that the adsorption of DR23 from aqueous solutions at 298K obeys the pseudo- second order kinetics .

Key words : pHs ; BET ; DR23;Ph_{ZPC}.

Received \ \ 2022

Accepted \ \ 2022

1- المقدمة:

إن للفحم الفّعال استخدامات كثيرة وتطبيقات واسعة حيث يعد من أهم المواد المازة من الطورين الغازي والسائل، فهو يستخدم في مختلف عمليات التنقية والفصل وإزالة الملوثات العضوية واللاعضوية المحضرة من المحاليل، وفي معالجة مياه الصرف الصحي والصناعي.. إلخ، بالإضافة إلى استخدامه كحفاز أو حامل للحفازا[1,2] ،لذلك تُعد المخلفات الزراعية من الخامات الجيدة لإنتاج الفحم الفعال، وذلك بتنشيطه فيزيائيا" أو كيميائيا" عند شروط مناسبة [3,4]. يعود الانتشار الواسع لاستخداماته لما يتمتع به من خصائص فيزيائية وكيميائية فريدة إذ يمتلك مساحة سطحية عالية وبنيه مسامية متطورة وكيميائية سطح متنوعة، وتعتمد هذه الخواص على المادة الخام المستخدمة وعلى طريقة وشروط التنشيط [1,3].

تؤثرpH المحلول و طبيعة السطح الكيميائية، والتي بدورها تعتمد على المجموعات الوظيفية السطحية والتي تحدد pH السطح ونقطة الشحنة الصفرية وكذلك تؤثر البنية النسيجية على تطبيقات الفحم الفعال من الطور السائل. بينت نتائج تنشيط المخلفات الزراعية (نوى المشمش ومخلفات معاصر الزيتون) بكلوريد الزنك وحمض الفوسفور أن العوامل الرئيسية التي تتحكم في تطور مسامية الفحم الفعال الناتج هي نسبة الليغينين / سيللوز في المادة الخام ونسبة التنشيط ودرجة حرارة التفحيم ومعدل التسخين، وتكون نسبة التنشيط المثلى في حالة كلوريد الزنك(50 wt%) عند درجة حرارة التفحيم (500-600°C) [2,4,5,6]. أما عند استخدام حمض الفوسفور فتكون نسبة التنشيط المثلى50 wt% ≤ ودرجة التفحيم 400-500°C [7,8,9,10].

أجريت عدة دراسات على استخدامات خامة مخلفات معاصر الزيتون [11] لإنتاج فحوم فعاله وحددت بعض خصائصها الفيزيائية وخاصة البنية النسيجية، كما تم اختبارها في امتزاز بعض المشتقات الفينولية من المحاليل المائية [12]، وبينت

هذه الدراسات أن خصائص البنية النسيجية وامتزاز الفينولات من المحاليل المائية تعتمد على نسبة الكاشف ونوعه وعلى خصائص الجزيئات الممتزة من المحاليل المائية وخاصة حجمها وانحلاليتها وحمضيتها ....إلخ.

2-أهمية البحث وأهدافه:

يستخدم الفحم الفعال في تنقية الغازات و إزالة الروائح من مياه الشرب وفي إعادة تنشيط مكونات الرائحة المرغوبة بصورة انتقائية في صناعة مسحوق القهوة [13]،وكذلك يستخدم في السيطرة على تلوث الهواء وذلك بامتزاز غازات أكاسيد الكبريت والنتروجين والكربون وكذلك يستخدم لإزالة الأيونات المعدنية الثقيلة الناتجة عن المخلفات الصناعية والمياه الملوثة التي لها تأثير سام على مختلف أشكال الحياة حيث أنها لا تتفكك إلى نواتج نهائية على خلاف التلوث العضوي الذي يتعرض في النهاية للتحلل الحيوي. لذلك عمدت معظم الأبحاث على إزالتها أو تخفيف تركيزها عن طريق امتزازها على فحوم فعالة مختلفة [14].

إن مخلفات النشاطات الصناعية والزراعية تحتوي على تشكيلة من الملوثات التي تصب بإضرارها على بيئتنا. هذه التأثيرات غير المرغوب بها للمواد الكيميائية الخطرة يمكن تفاديها وذلك بمعالجة المياه الملوثة قبل طرحها. لذلك كان هناك وعي متزايد من أجل تطوير عمليات المعالجة للتقليل من التأثير السام للمعادن الثقيلة [15]. ولقد استخدمت عدة تقنيات مختلفة من أجل إزالة ايونات الفلزات الثقيلة ومنها الترسيب والامتزاز والتبادل الأيوني والتناضح العكسي وتبين أن استخدام الكربون الفعال في عملية الامتزاز هو افضل طريقة بالنسبة للعمليات الأخرى البديلة [1].

أثبتت تجارب الامتزاز أنّ الأس الهيدروجيني له تأثير واضح على كفاءة الامتزاز وتكون أفضل عند pH <7 وتكون مثلى عند أس هيدوجيني pH=2 [16].

تم في هذا البحث استخدام الفحم الفعّال المحضر سابقاً في مخبر الكيمياء الفيزيائية من مخلفات معاصر الزيتون المتوفر في القطر بكثرة والذي تم تنشيطه كيميائياً بنسب مختلفة بوساطة كلوريد الزنك واستخدام الفحم التجاري .

يهدف هذا البحث إلى ما يأتي:

1- تحديد pH سطح الفحم الفعال المستخدم.

2- تحديد نقطة الشحنة الصفرية pH_{ZPC}

3- دراسة تطبيقية لقدرة الفحم الفعال على إزالة الصباغ DR23 من المحاليل المائية.

4- تحديد سعة الامتزاز المتقبلة لهذه الجزيئة وعلاقتها بنسبة التنشيط.

5- دراسة حركية الامتزاز.

3-القسم العملي

استخدمت في هذا البحث الفحوم الفعالة المحضرة في مختبر بحوث الكيمياء الفيزيائية من مخلفات معاصر الزيتون والمنشطة بكلوريد الزنك بنسب مختلفة (25- 50 wt%) والمفحمة عند الدرجة(600°C). ورمز للعينات بالرمز OZ حيث تدل O على الفحم الفعال الناتج من مخلفات معاصر الزيتون وZ تدل على التنشيط بكلوريد الزنك ويسبق برقم يدل على نسبة كاشف النشيط، أما العينات المنشطة بكلوريد الزنك والمفحمة بجو من النتروجين فرمزت بالرمز OZN وتدل Nعلى امرار غاز النتروجين ورمز لعينة الفحم التجاري(Merck) بالرمز CC.

1-3 تحديد pH سطح الفحوم الفعالة:

قيس pH سطح الفحوم الفعالة المستخدمة بوساطة مقياس pH نوع (WTW/INOLAB) وذلك بأخذ(0.5 g) من الفحم الفعال الجاف في أرلنماير سعة(100 ml) ثم نُضيف إليه(50 ml)من ماء ثنائي التقطير ويُسخن المعلق حتى الغليان لمدة 10 min، ثم يُبرد ويُرشح وتُعيّن pH المحلول بدقة 0.01.

2-3 تحديد نقطة الشحنة الصفرية:

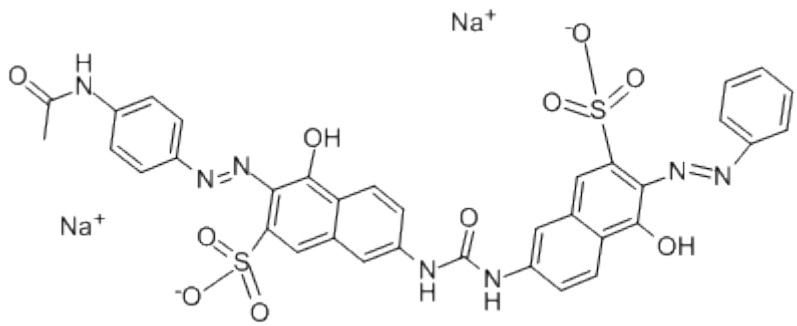
Determination of pH_{ZPC} Point of Zero Charge

تُعرّف pH_{ZPC} بأنها قيمة pH التي يكون بعدها السطح الكلي لجسيمات الفحم مشحونة سلباً, وتُحدد بطريقة pH الانسياق. يتم ذلك بأخذ(50 ml) من محاليل(0.01M) لكلوريد الصوديوم محضرة من ماء مقطر خالي من CO_2 ومضبوطة الـpH بشكل دقيق عند القيم 2, 4, 6,..., 12 وذلك باستخدام محاليل لحمض كلور الماء وهيدروكسيد الصوديوم, يُضاف لهذه المحاليل 0.2 gr من عينات الفحوم المدروسة (CC, OZN50 ,OZ25, OZ50) ثم تترك لمدة 48 ساعة, بعد ذلك يرشح الفحم وتقاس pH المحاليل النهائية. نرسم pH النهائية (pH_{fi}) للمحاليل بدلالة pH البدائية (pH_{ini}) وتكون pH_{PZC} هي نقطة تقاطع المنحني مع الخط المرسوم عندما

$$pH_{fi} = pH_{ini} .$$

3-3 امتزاز الأحمر المباشر DR23 :

أنجز امتزاز D R23الذي له الوزن الجزيئي (813.72 g\mol) و الصيغة الجزيئية $C_{35}H_{25}N_7Na_2O_{10}S_2$ من المحاليل المائية عند الدرجة 298 K



حيث أخذت(0.2 g) من كل عينة ووضعت في أرلينمايرات مصنفرة سعة (100 ml) وأضيف اليها(50 ml) من محلول الصباغ مختلفة التراكيز البدائية (100−1000 mg/l) ثم هزت العينات في هزاز كهربائي لمدة 72 h، بعدئذ رشح المحلول وحدد التركيز التوازني C بقياس الامتصاصية عند طول موجة 500 nm

باستخدام جهاز طيفي نوع Jasco v-630، وذلك باستخدام المنحني القياسي. حسبت الكمية الممتزة X(mg\ g) من العلاقة:

$$X = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (mg \setminus g) \qquad (1)$$

حيث: تمثل V حجم المحلول المضاف بـ L و m كتلة الفحم الفعال بـ g و C_0 التركيز الأولي mg\l و Cالتركيز النهائي(mg\l) رسمت منحنيات الامتزاز من رسم قيم x بدلالة C.

4-3 تحديد المجموعات الوظيفية السطحية :

تتأثر خصائص الفحم الفعال الامتزازية بشكل كبير بالمجموعات الأكسجينية الوظيفية الموجودة على السطح ، حيث إنَّه عند عملية تحضير الفحم فإنَّ جزءاً من الأكاسيد السطحية تتحطم حرارياً وتتطلق غاز CO_2 و CO وما يتبقى منها يشكل مراكز فعالة تملك إلى حد ما خصائص الجذور الحرة ، تكون المجموعات الأكسجينية الوظيفية ذات صفات حمضية مثل المجموعات الكربونيلية و اللاكتونية و الفينولية والكربوكسيلية ،أو ذات صفات أساسية مثل مجموعات البيرون أو شبيهة البيرون. تكسب هذه المجموعات سطح الفحم الفعال صفات حمضية أو أساسية تحدد بـpH السطح .

يمكن تحديد المجموعات الوظيفية السطحية بطرائق مختلفة ، ومن الطرائق الشائعة الاستخدام طريقة المعايرة حمض / أساس لبوهيم [17] ،حيث يعاير ايتوكسيد الصوديوم و هو من الأسس القوية جداً المجموعات الكربونيلية و الفينولية و اللاكتونية والكربوكسيلية، أي المجموعات الحمضية الكلية بينما يعاير هيدروكسيد الصوديوم المجموعات الفينولية واللاكتونية والكربوكسيلية ، أما الكربونات فتعاير المجموعات اللاكتونية والكربوكسيلية فقط ، و من أجل تحديد المجموعات الأساسية يمكن استخدام طريقة المعايرة بمحلول قياسي من حمض كلور الماء .

أ- تحديد المجموعات الوظيفية الحمضية .

نأخذ(0.2 g) من عينة الفحم الفعال وتُوضع في أرلنماير مصنفر سعةml (100) ويضاف إليها(25 ml)من محلول ايتوكسيد الصوديوم المحدد تركيزه بدقة (0.1) المحضر في الإيتانول النقي،و تُوضع العينة لمدة 24 hعند الدرجة 298 K في هزاز كهربائي .بعدها يُرشح المحلول ثم نأخذ منها(5 ml) ونضيف إليها (10 ml)من محلول حمض كلور الماء 0.1N . يُعاير فائض الحمض (معايرة عكسية) بمحلول ايتوكسيد الصوديوم السابق باستخدام المشعر المناسب لتحديد نقطة نهاية المعايرة . يُحسب تركيز محلول إيتوكسيد الصوديوم التوازني من علاقة مور،ثم بطرحه من تركيز المحلول الابتدائي نحصل على الكمية المستهلكة وهي تُعادل المجموعات الوظيفية التي يعايرها ايتوكسيد الصوديوم .

نُجري العمل ذاته باستخدام محاليل مائية لهيدروكسيد الصوديوم ثم لكربونات ولبيكربونات الصوديوم ،وبما أنَّ محلول بيكربونات الصوديوم يعاير المجموعات الكربوكسيلية فقط فإنَّه بطرحها من الكمية المستهلكة عند المعايرة بالكربونات من الكمية اللازمة عند المعايرة بهيدوكسيد الصوديوم يمكن تحديد المجموعات الفينولية،هذه الكمية بدورها عند طرحها من الكمية المستهلكة عند المعايرة بايتوكسيد الصوديوم يمكن تحديد المجموعات الكربونيلية.

ب- تحديد المجموعات الوظيفية الأساسية .

نأخذ(0.2 g) من عينة الفحم الفعال و توضع في ارلنماير مصنفر سعة (100 ml) ويضاف إليها 25 ml من محلول مائي لمحلول حمض كلور الماء المحدد تركيزه بدقة (0.1N) ، وتُوضع في هزاز كهربائي لمدة 24 h عند الدرجة 298K. بعدها يُرشح المحلول ثم نأخذ منها(5 ml)و نعاير بمحلول هيدروكسيد الصوديوم(0.1N)باستخدام مشعر الفينول فتالئين . يُحسب تركيز

محلول حمض كلور الماء التوازني وهو يُعادل المجموعات الوظيفية الأساسية الكلية الموجودة على سطح الفحم .

5-3 دراسة حركية امتزاز DR23 من المحاليل المائية

تتم دراسة حركية إمتزاز DR23 بأخذ حجم(500 mL) ذي تركيز مناسب (800mg\l)ويضاف إليه (0.5 g) من الفحم الفعال ونسجل الزمن عند بدء الإضافة ثم نهّز جيداً، ونضع المحاليل في منظم حراري عند الدرجة 298 K، نأخذ عينة (~2 mL) من المزيج عند فواصل زمنية معينة ونحدد تركيزها بالطريقة الطيفية، وفي كل مرة يتم تحديد الكمية الممتزةX_t, وعند الزمن t .تُدرس المعطيات الناتجة لاستنتاج علاقة الحركية المناسبة.

4-النتائج والمناقشة:

تطرح العديد من مصانع الصناعات الصيدلانية والكيميائية والمعدنية والأقمشة والسيراميك والدهانات والورق وغيرها من الصناعات مخلفات في مجاري الصرف مما تسبب تلوثا كبيرا للمياه بالمواد العضوية والأصبغة والمعادن، وهذا يؤدي إلى أضرار بالغة للبيئة والحياة حيث هذه الملوثات سامة ومسببه لأمراض خطيره [16,18,19,20 ,21].

تم في مختبر البحوث الكيمياء الفيزيائية تحضير فحم فعال من مخلفات معاصر الزيتون منشط بكلوريد الزنك بنسب وزنية (25-50 Wt) والمفحمة عند الدرجة 600°C، وتم تحليل البيانات الامتزازية بطريقة BET الناتجة عن امتزاز غاز النتروجين عند الدرجة(77K).كما تم استخدام الفحم الفعال التجاري والمحددة مساحته السطحية وبعض الخصائص السطحيه ومبين ذلك في الجدول(1).

يبين الجدول (1) خصائص البنية النسيجية للعينات المحضرة وهي المساحة السطحية النوعية والمساحة الخارجية وحجم المسام الكلي v_tونصف قطر المسام الوسطي r_a وحجم المسام الدقيقة v_0 [22,23] ويبين خصائص الفحم الفعال التجاري.

1-4 تحديدpH:

أوضحت قياست pH سطح الفحوم الفعالة المختارة أن جميعها ذات خواص حمضية، كما يوضح العمود 7 من الجدول (1)، إذ إن pH للفحوم O Z تقع في المجال (4.11-4.17) وتزداد مع درجة التنشيط ومع إمرار غاز النتروجين في أثناء التفحيم وتكونpH للفحم الفعال التجاري(4) وهذا ما يتوافق مع ما وجدته Mahtab وزملائها[16] كذلك أكد حسين بأن عملية الامتزاز لصبغة الأوزو تتأثر بشكل كبير بالأس الهيدروجيني بسبب تأثيره على مواقع الربط السطحية للمواد الماصة وتأين جزيئات الصبغة [24] .

الجدول (1) خصائص البنية النسيجية للفحم الفعال الناتج من مخلفات معاصر الزيتون والمنشط بكلوريد الزنك والفحم التجاري و pHs السطح

pH	pHzpc	V_0 (ml\g)	r_a (nm)	V_T (ml\g)	SBET (m^2\g)	العينة
4	6				800	CC
4.11	6.04	0.1201	0.90	0.1343	299	O Z25
4.13	89.3	0.1379	0.91	0.1545	341	OZ40
4.17	6.38	0.1860	0.95	0.2150	454	O Z50
4.74		0.1444	0.90	0.1593	355	OZN25
4.64		0.2341	0.95	0.2669	564	OZN40
4.46	6.66	0.3982	0.95	0.3506	738	OZN50

Specifications	
Iodine number	≥ 1050 mg/g
AOX (as chloride)	≤ 0.0015 %
Particle size (50 - 150 µm)	≥ 80 %
Specific surface area (BET)	≥ 800 m²/g

الجدول (2) كمية المجموعات السطحية المختلفة (meq/g) على سطح الفحوم الفعالة المحضرة من مخلفات معاصر الزيتون المنشطة كيميائيا" و الفحم التجاري

العينة	كربوكسيلية	لاكتونية	فينولية	كربونيلية	حمضيةكلية	أساسيةكلية
CC	0.1009	0.0514	0.2130	0.0405	0.4058	0.207
O Z25	0.1338	0.0153	0.0215	0.1661	0.3367	0.074
O Z40	0.0868	0.0411	0.0773	0.1513	0.3565	0.089
O Z50	0.1573	0.0082	0.0323	0.1686	0.3664	0.114
O ZN 25	0.1385	0.0129	0.0216	0.1538	0.3268	0.084
OZN40	0.0821	0.0599	0.0657	0.1488	0.3565	0.099
OZN50	0.1573	0.0035	0.0320	0.1686	0.3614	0.101

ينتج من تحديد كمية وعدد المراكز الحمضية والأساسية أنها تتعلق بشكل كبير بنسبة كاشف التنشيط وامرار غاز النتروجين، ويتبين من الجدول (2) النقاط الرئيسية التالية:

1- يلاحظ من أجل الفحوم O Z و OZN أن كمية المجموعات الكربوكسيلية والكربونيلية تكون صغرى عند التنشيط 40 wt% ,أما المجموعات اللاكتونية والفينولية فتكون عظمى عند هذا التنشيط وعند الفحم التجاري. أما المجموعات اللاكتونية فتزداد بشكل واضح بازدياد التنشيط.

2- تزداد كمية الحمضية السطحية الكلية بالتدريج بازدياد التنشيط للفحوم OZ و OZN ولكنها تكون أقل من الحمضية السطحية للفحم التجاري.

3- تزداد كمية المراكز الأساسية الكلية الفحم الفعال بازدياد نسبة التنشيط.

4- يؤدي امرار النتروجين في أثناء عملية التفحيم إلى تغير طفيف في كمية المجموعات الوظيفية .

5- يلاحظ ارتفاع كمية المجموعة الفينولية للفحم الفعال التجاري بسبب ارتفاع مساحتة السطحية

2-4 تحديد نقطة الشحنة الصفريةpH_{ZPC} :

Determination of Zero Point Charge

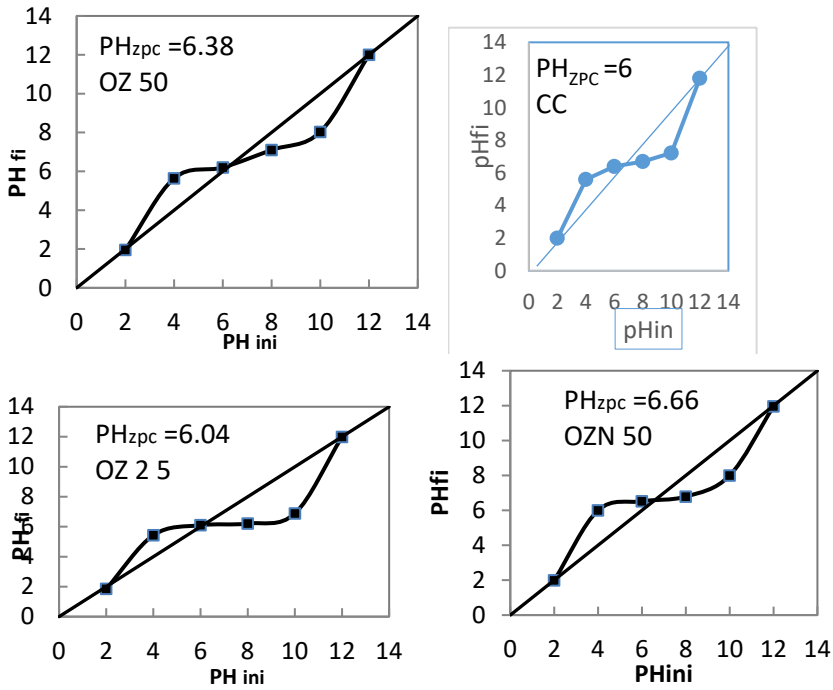
إن سطح الفحم يحتوي على مجموعات وظيفية مختلفة فإنه من الضروري معرفة pH التي يكون عندها سطح الفحم معدوم الشحنة، وهذه تُعرف بـ pH_{ZPC}. تُقاس pH_{ZPC} بطريقة pH الانسياق باستخدام محاليل كلوريد الصوديوم (0.01M) عند pH مختلفة(12–2) ومضبوطة بدقة وإضافة كمية محددة(0.2g)من عينات الفحم الفعال المدروسة إليها [7]، كما شُرح في الجزء العملي. تُعرّف pH_{ZPC} بأنها قيمة pH التي بعدها يكون السطح الكلّي لجسيمات الفحم مشحونة سلباً وقبلها يكون سطح الفحم مشحوناً إيجابياً.

حددت pH_{ZPC} للعينات المختارة من الفحوم الفعالة, ويبين الشكل (1) رسومات تحديد نقطة الشحنة الصفرية وتبيّن إن قيم pH_{ZPC} للفحوم المختارة تقع في المجال (6–6.6) ويلاحظ من هذه القيم ما يلي:

1– تزداد pH_{ZPC} للفحوم OZ بالتدريج بازدياد نسبة كلوريد الزنك

2– لا يؤدي إمرار النتروجين أثناء عملية التفحيم للعينه OZN50 إلى تغير يذكر في نقطة الشحنة الصفرية.

3– pH_{ZPC} للفحم التجاري تكون أقل من عينات الفحم المحضرمن مخلفات الزيتون.



الشكل (1) رسومات نقطة الشحنة الصفرية لعينات الفحوم الفعالة المحضرة من مخلفات معاصر الزيتون و المنشطة بكلوريد الزنك والفحم الفعال التجاري.

3-4 الامتزاز من المحاليل:

لتحديد خواص الفحوم الفعالة وتوصيفها ندرس الامتزاز من المحاليل وهو طريقة مهمة ووسيلة مفيدة في معالجة المياه من الأصبغة والملوثات الكيميائية [12,21] وعلى الرغم من أنّ الامتزاز من المحاليل يعتمد على تقنية بسيطة وسريعة إلا أنّه يمتاز بصعوبة كون المحل يدخل في تأثيرات مهمة مع المادة الممتزة ومع سطح الماز.

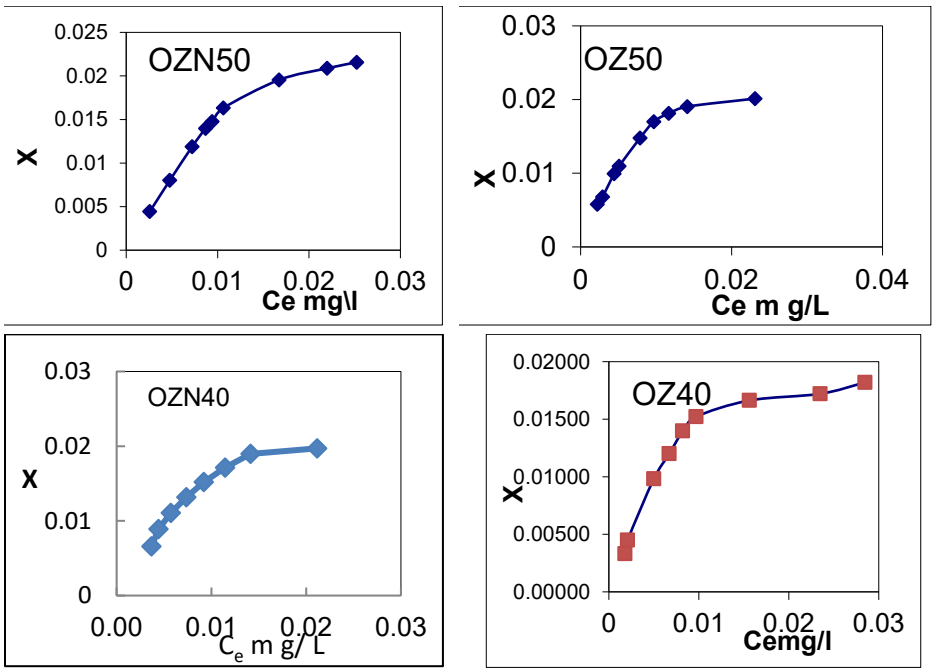
أنجز امتزاز DR23 من المحاليل المائية عند الدرجة(298K) باستخدام محاليل ذات تراكيز أولية مختلفة،وحدد التركيز التوازني بالطريقة الطيفية، حسبت الكمية الممتزه X بواحدة mg/g من العلاقة (1). حللت البيانات بتطبيق علاقة لانغمير الخطية العلاقة:

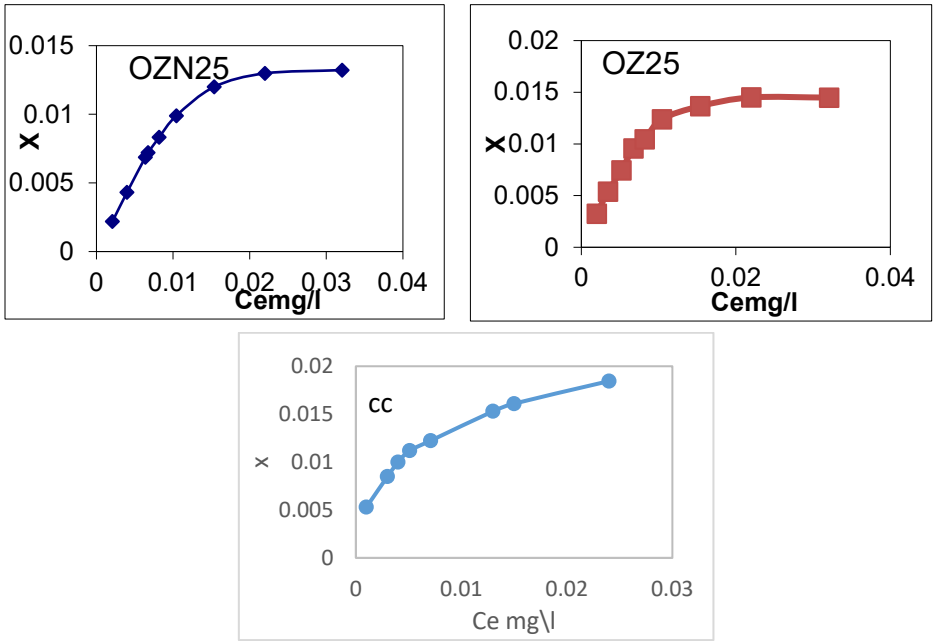
$$\frac{1}{BXm}+\frac{C}{Xm}=\frac{C}{Xm} \qquad (2)$$

حيث تمثل X_m سعة الطبقة الأحادية و B ثابت لانغمويز.

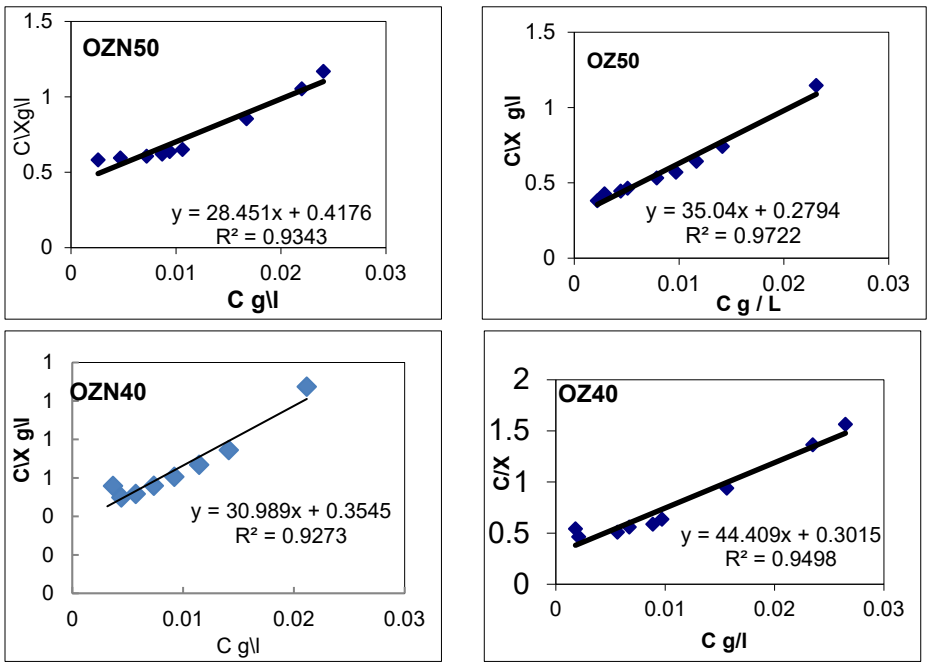
يبين الشكل (2) نموذجا لمنحنيات امتزاز DR23 على بعض العينات حيث تكون جميعها من الشكل اللانغمويري L وفقا لتصنيف جيلس ورفاقه [25], مما يدل على أن الامتزاز فيزيائي .تزداد الكمية الممتزه بشكل تدريجي مع ازدياد التركيز التوازني في البداية، وعند التراكيز العالية يصبح مقدار الازدياد طفيفا.

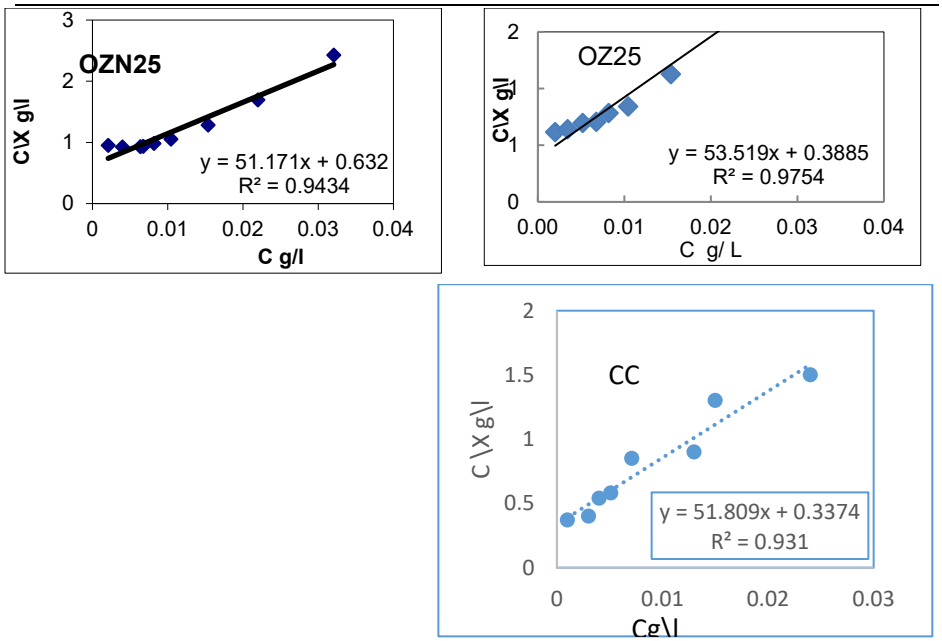
يبين الشكل (3) الرسومات الخطية لعلاقة لانغمويز للبيانات الامتزازية، وبمعامل ارتباط($R^2 \geq 0.927$)، حسب الثابت B وسعة الطبقة الأحادية X_m من ميول الخطوط المستقيمة والتقاطع مع المحور C/X. ونلاحظ من البيانات الامتزازية بأنها تنطبق على علاقة لانغمويز.





الشكل (2) منحنيات امتزاز RD23 على الفحوم الفعالة المحضرة من مخلفات معاصر الزيتون والفحم التجاري





الشكل (3) تحويلات لانغمويز الخطية لامتزاز DR23على الفحم الفعال المحضر من مخلفات معاصر الزيتون والفحم الفعال التجاري

يبين الجدول (3) البيانات الامتزازية لـ DR23 على عينات الفحم الفعال المحضر عند الدرجة 298K والفحم التجاري. نلاحظ من العمود (3) أنّ قيم ثابت لانغمويز الذي يعكس التأثير المتبادل ماز/ممتز تقع ضمن المجال \l 68.12-153.55) .mg)

كما يبين العمود (2)أن قيم X_m تزداد مع ازدياد نسبة كاشف التنشيط وتبلغ قيمة عظمى عند نسبة تنشيط(50 W_t%). كما نلاحظ أنّ امرار غاز النتروجين في أثناء عملية التفحيم لتحضير الفحم الفعال يؤدي الى ازدياد X_m ويلاحظ أنّ X_m للفحم التجاري تقارب OZ25 ولكن قيمة B تكون أكبر للفحم التجاري.

الجدول (3) يبين عوامل امتزاز DR23 على عينات الفحم الفعال

العينة	X_m l\mg	B mg\g
OZ50	0.028	127
OZ40	0.022	147
OZ25	0.019	137.75
OZN50	0.035	86.127
OZN40	0.033	87.16
OZN25	0.020	80.966
CC	0.019	153.554

3-4 دراسة حركية الامتزاز:

إن دراسة حركية امتزاز الملوثات على سطح الفحم مطلوبة لفهم الآلية التي تتحكم بعملية الامتزاز. تُعبّر سرعة الامتزاز dX/dt عن كمية المادة الممتزة التي يمكن أن تمتز من الطور السائل على الماز الصلب في واحدة الزمن، ويمكن معرفتها من حساب الميل عند كل نقطة من المنحني X_t- t.

تُستخدم لدراسة حركية الامتزاز من المحاليل عدّة نماذج أو علاقات والتي أهمها نموذج المرتبة الأولى الظاهرية والمرتبة الثانية الظاهرية ونموذج الانتشار داخل الجسيمات (25,26).

تُعطى علاقة سرعة حركية التفاعل من المرتبة الأولى الظاهرية بالعلاقة الأتية:

$$\frac{dX_t}{dt} = k_1(X_e - X_t) \qquad (3)$$

حيث تمثل k_1 ثابت سرعة التفاعل من المرتبة الأولى الظاهري (min^{-1})، X_t الكمية الممتزة عند الزمن t وX_e الكمية الممتزة عند التوازن (mg/g). بتطبيق الشروط الابتدائية عند الزمن($t = 0$) تكون($X_t = 0$)وبالتالي يعطي تكامل العلاقة (3) ما يلي:

$$\log (x_e - x_t) = \log x_t - (\frac{K_1}{2.303})t \qquad (4)$$

برسم العلاقة بين $\log (X_e - X_t)$ والزمن t ينتج مستقيم ميله ($k_1/2.303$)– وتقاطعه $\log X_t$ ومنه يحسب k_1.

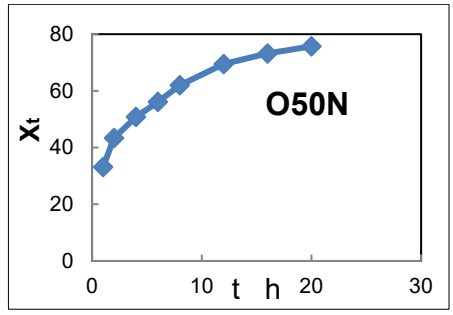
أما علاقة سرعة التفاعل من المرتبة الثانية الظاهرية والتي تعتمد على سعة الإمتزاز فتُعطى بالعلاقة التفاضلية الأتية:

$$\frac{dX_t}{dt} = k_2 (X_e - X_t)^2 \qquad (3\text{-}4)$$

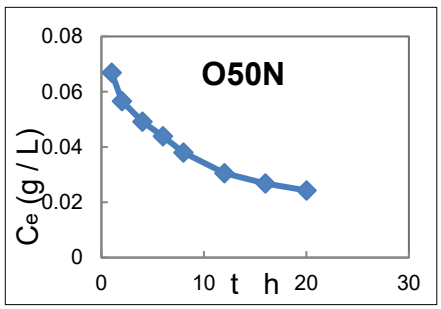
حيث تمثل k_2 ثابت سرعة التفاعل من المرتبة الثانية الظاهرية (g/mg.min)، وبتطبيق الشروط الابتدائية و تكامل العلاقة (3-4) وتحويلها الى الشكل الخطي تصبح على الشكل التالي:

$$\frac{t}{X_t} = \frac{1}{k_2 X_e^2} + (\frac{1}{X_e})t \qquad (4\text{-}4)$$

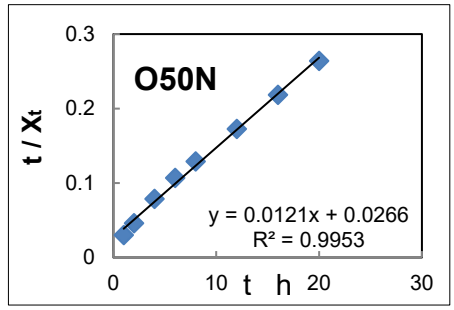
وبرسم العلاقة بين t/X_t والزمن t ينتج مستقيم ميله $1/X_e$ وتقاطعه $1/k_2.X_e^2$ ويُعبّر $v_0=k_2.X_e^2$ عن سرعة الامتزاز الأولي (mg/g.min). يبيّن الشكل (4) تغيّر الكمية الممتزة X_t بواحدة (mg/g) بدلالة الزمن لامتزاز DR23 على العينات المختارة من الفحم الفعال. نلاحظ من الشكلان(4,5) أنّ إمتزاز هذه المادة على عينة الفحم الفعال OZ50N والفحم التجاري CC يُمكن تقسيمه إلى ثلاث مراحل: المرحلة الأولى (الجزء الحاد) وهي تُعبر عن الامتزاز المباشر عند تماس المادة الممتزة مع الماز أو الامتزاز على السطح الخارجي، المرحلة الثانية (الجزء المنحني) وتُعبر عن الإمتزاز المتدرّج حيث يكون انتشار الجزيئات مفيدا، المرحلة الثالثة (العتبة) حيث يُصبح انتشار الجزيئات بطيئاً جداً بسبب انخفاض تركيز المادة الممتزة المتبقية في المحلول.



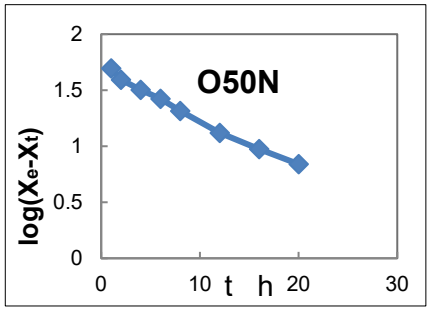
الشكل (4)تغيرات Xt مع الزمن



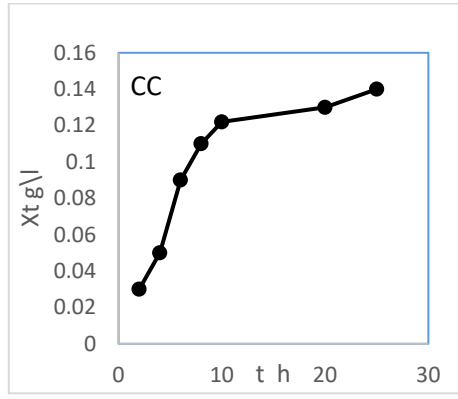
الشكل (5)تغيرات Ceمع الزمن



الشكل (6) حركية تفاعل من المرتبة الثانية



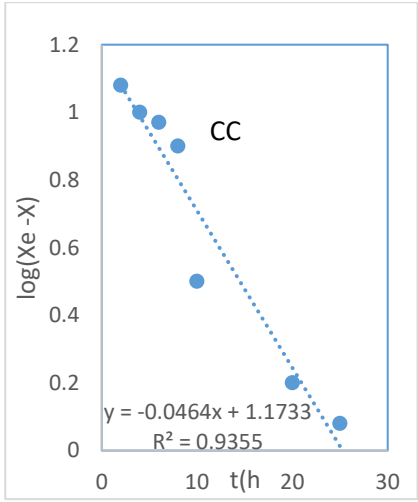
الشكل (7) حركية تفاعل من المرتبة الأولى



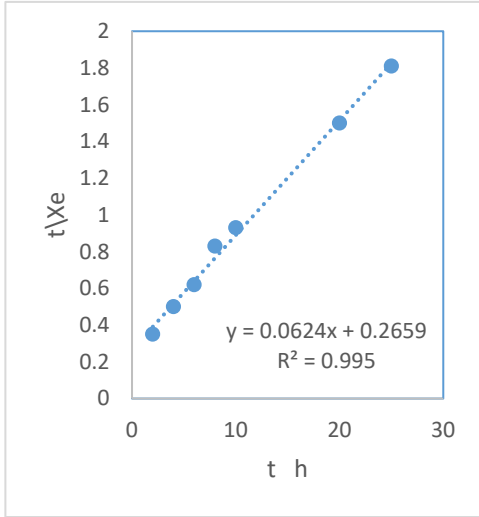
الشكل (8) تغيرات Xt للفحم التجاري مع الزمن

كما يبيّن الشكل (5) تغيّر التركيز التوازني C_e بواحدة g/l بدلالة الزمن.

يُبيّن الشكل (7) تطبيق علاقة المرتبة الأولى الظاهرية لامتزاز هذه المواد عند الدرجة (25°C) ، نلاحظ بكل وضوح أنّ العلاقة لا تكون خطية وبالتالي لا يتبع امتزازها حركية تفاعل من المرتبة الأولى. بينما عند تطبيق علاقة المرتبة الثانية الظاهرية



يتضح



الشكل (9)حركية تفاعل مرتبة الأولى الشكل (10)حركية تفاعل مرتبة ثانية

بجلاء أن الرسومات خطية وبمعامل ارتباط ($R^2 > 0.9953$)، الشكلان (7)(6)، ومن الميل والتقاطع يُحسب ثابت السرعة الظاهري k_2 بواحدة($g.mg^{-1}.h^{-1}$) وهذا ما وُجد من أجل فحوم فعالة مختلفة [25,28]. يُوضّح الجدول (4) بيانات حركية التفاعل من المرتبة الثانية لإمتزاز DR23 على عينة الفحم الفعال المختارة والفحم التجاري. إن معادلة الحركية من الدرجة الثانية تعتمد على الامتزاز الكيميائي

المتوازن، حيث أنها تتنبأ بالسلوك العام على طول المجال المدروس، وهذا يتفق مع أن عملية الامتزاز الكيميائي هي المحددة للسرعة [27,29].

تعتمد كيميائية السطح أساساً على الذرات غير المتجانسة الموجودة على سطح الفحم والتي تشكل المعقدات الأكسجينية السطحية، وهذه المعقدات تحدد شحنة السطح وعدم إلفته للماء والكثافة الإلكترونية لطبقات الغرافين. فعندما يُغمس الفحم في محلول مائي فإنه يطور شحنة السطح والتي تأتي من تأين المجموعات السطحية أو من امتزاز الأيونات من المحلول والتي تعتمد على pH المحلول وعلى مميزات سطح الفحم [19].

تُؤثّر المعقدات الأكسجينية على عدم إلفة السطح للماء والتي تُحدّد التأثيرات المتبادلة الكارهة للماء، وهذه التأثيرات تصف التجاذب القوي غير الطبيعي بين الجزيئات الممتزه الكارهة للماء وسطوح الفحوم الكارهة للماء [29]، ويؤدي ازدياد المحتوى الأكسجيني للفحم إلى تناقص الربط الكاره للماء. كما تُؤثّر المعقدات الأكسجينية السطحية على الكثافة الإلكترونية للطبقات الغرافينية، والتي بدورها ستؤثر على التأثيرات المتبادلة التشتُتية بين سطح الفحم والجزيئات الممتزة [29].

الجدول (4) يوضح بيانات حركية التفاعل من المرتبة الثانية لامتزاز DR23 على الفحم الفعال

العينة	Xe (mg\g)	K_2 g\mg.h	R_2
OZN50	82.64463	0.005504135	0. 9953
CC	15.432	0.2437	0.995

الاستنتاجات :

أوضحت نتائج دراسة كيميائية سطوح الفحوم المختارة والمنشطة كيميائيا" بكلوريد الزنك النقاط التالية :

1- إن سطوح الفحوم تكون حمضية، وتتأثر pH السطح بنسبة التنشيط ودرجة حرارة التفحيم.

2- يلاحظ من أجل الفحوم O Z وOZN أن كمية المجموعات الكربوكسيلية والكربونيلية تكون صغرى عند التنشيط 40wt% أما المجموعات اللاكتونية والفينولية فتكون عظمى عند هذا التنشيط. أما المجموعات اللاكتونية فتزداد ثم تتناقص بشكل واضح بازدياد التنشيط . تزداد كمية الحمضية السطحية الكلية بالتدريج بازدياد التنشيط للفحوم OZ و OZN أما الفحم التجاري فتكون كمية المجموعات الفينولية عظمى.

3- تزداد كمية المراكز الأساسية الكلية للفحم الفعال بازدياد نسبة التنشيط.

4- يؤدي امرار النتروجين في أثناء عملية التفحيم إلى تغير طفيف في كمية المجموعات الوظيفية السطحية .

5- تكون منحنيات امتزاز DR23 من المحاليل المائية عند الدرجة(298K) من النموذج اللانغمويرالمميز للامتزاز أحادي الطبقة.

6- تتعلق سعة الامتزاز الأعظمي X_e بنسبة التنشيط فهي عظمى عند نسبة (50Wt%) الجدول (3)

7- إن امرار غاز النتروجين يؤدي الى ازدياد في X_e مع ازدياد نسبة التنشيط.

8- تكون علاقة حركية الامتزاز من المرتبة الثانية الظاهرية هي الأنسب لتوصيف حركية امتزاز DR23 من المحاليل المائية عند الدرجة (298K)على الفحم الفعال.

References

1- MONSER L.; ADHOUM N., 2002 - **Modified activated carbon for the removal of copper, zinc,chromium and cyanide from wastewater** , *Separation and Purification Technology,* 26,137-146.

2- ZHONGHUA H.; LIN L.; YIJIU L.; YAMING N.,2003 - **Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution**, *Separation and Purification Technology*, 31,13-18.

3- JAIN M.;GARG V.K.;KADIRVELU K.,2009 - **Chromium(VI) removal from aqueous system using Helianthus annuus (sunflower) stem waste**, *Journal of Hazardous Materials,* 162,365-372.

4- BANSAL R.C.; DONNET J.B.; STOECKLI F., 1988- "***Active Carbon*", Marcel Dekker Inc., New York, Ch.1, p.6-26; p. 119.**

5- MARSHH.; HEINTZE.A.; RODRIGUEZ-REINOSO F.,1997- ***Introduction to Carbon Technology*, Univ. Alicante, Alicante, Espain.**

6- LILLO-RODENAS M.A.; JUAN-JUAN J.; CAZORLA-AMOROS D.; LINRES-SOLANO A., 2004- **About reactions occurring during chemical activation with hydroxides**, *Carbon*, 42(7), 1365-1369.

7- BANSAL R.C.; DONNET J.B.; STOECKLI F., 1988- "***Active Carbon*", Marcel Dekker Inc., New York, Ch.1, p.6-26; p. 119.**

8- PASTOR A.; RODRIGUEZ-REINOSO F.; MARSH H.;MARTINEZ M., 1999- **Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I.** *Carbonization procedures*. Carbon, 37, 1275-1283.

9- FRANKLIN R. E., 1951- **The structure of graphitic carbons**. *Acta Crystallogr*., 4, 252-261.

10- SMITH T. D.,1952- **Amorphous carbon**. *J. Chem. Soc*., 923-92-20>

11- AMAYA A.; MEDRO N.; TANCREDI N.; SILVA H.; DEIANA C., 2007- **Activated carbon briquettes from biomass materials**, *Bioresource Tech*., 98(8), 1635-1641

12- DUBININ M.M.; STOECKLI H.F., 1980- **Homogeneous and heterogeneous micropore structure in carbonaceous adsorbents**, *J.Colloid Interface Sci*., 75(1), 34-42.

13- Guo, J .,Luo, Lua , A.C., Chi, R.A.,Chen, Y.L.,Bao.T.,Xiong,S.X.(2007). **Adsorption of hydrogen Sulphide (H_2S) by active d carbons derived from oil-palmshell . carbon** , 45(2),330-336.

14- TEKER M.;IMAMOGLU M.,1999 - **Adsorption of Copper and Cadmium lons by Activated Carbon From Rice Hulls**, *Turk J Chem*,23,185-191.

15- KHAN N A.;SHAABAN G.;JAMIL Z.,2003 - **chromium removal from wastewater through adsorption process**, *Prosiding Seminar Penyelidikan Jangka Pendek*, 42,1-5.

16- Seyedh Mahtab Pormazar .; Arash Daivand . Korean j . **Chem Eng. 2020.**

17- BOEHM, H.P., **2002-Surfacr oxide on carbon and their analysis:a critical assessment, Carbon,**40(2),145-149

18- EL-NABARAWY Th.; MOSTAFA M.R.; YOUSSEF A.M.,1997- **Activated carbons tailored to remove different pollutants from gas streams and from solutions**, *Adsorp. Sci. Technol.*, 15(1), 59-68.

19- RADOVIC L.R.; MORENO-CATILLA C.; RIVERA-UTRILLA J., 2000- **Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions**, In: "*Chemistry and Physics of Carbon*", Vol. 27, Ed. Radovic L.R., Marcel Dekker Inc., New york, 227-405.

20- ODA H.; KISHIDA M.;YOKOAWA C., 1981- **Adsorption of benzoic acid and phenol from aqueous solution by activated-carbons: Effect of surface acidity, Carbon**, 19(4), 243-248; 1983- Adsorption of aromatic amines and o-substituted derivatives of phenol from organic solutions by activated carbons: *Effect of surface acidity, Carbon*, 21(5), 485-498.

21- SUZUKI, M., 1991- Water Sci. Tech., 23, 1649

22- SAMAN M., 2009- **Production and characterization of activated carbon from cotton stalks and their application on adsorption of some dyes and phenols from aqueous solutions**, *Ph. D.Thesis,* Faculty of Sciences, Aleppo Univ., Syria.

23- EL-SEJARIEH F., 2001- **Development of the texture and adsorption power of the activated carbons obtained from agricultural by-products**, *Ph. D.Thesis,* Faculty of Sciences, Aleppo Univ., Syria.

24- R.A.Fideles,G.M.D.Ferreira,F.S.Teodero,O.E.H.Adarme L.H.M. daSilva,L.V.A.Gurgel,J.Colloid Inter face Sci., 515, 172 (2018).

25- WANG S.; ZHU Z.H.; COOMES A.; HAGHSERESHT F.; LU G.Q., 2005- **The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater**, *J. Colloid Interface Sci.*, 284(2), 440-446.

26- TAN I.A.W.; HAMEED B.H.; AHMAD A.L., 2007- **Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fiber activated carbon**, *Chemical Eng. J.*, 127(1-3), 111-119.

27- TSENG R.L.; TSENG S.K., 2005- **Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob**, *J.Colloid Interface Sci*., 287(2), 428-437.

28- TAN I.A.W.; AHMAD A.L.; HAMEED B.H., 2008- **Adsorption of basic dye on high-surface area activated carbon preparted from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies**, *J. Hazardous Materials*, 154, 337-346

29- HO Y.S.; MacKAY G., 2000- **The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat**, *Water Res.*, 34(3), 735-742.