



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة كربلاء
كلية العلوم – قسم الكيمياء

الدراسة الحركية و الترموديناميكية
لإمتزاز أيونات ($Ni^{+2}, Co^{+2}, Fe^{+3}, Cr^{+3}$) من
محاليلها المائية على سطح فوسفات
التيتانيوم

رسالة مقدمة إلى
مجلس كلية العلوم – جامعة كربلاء
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل

وفاء ناصر محمد سعيد

بكالوريوس علوم كيمياء – جامعة كربلاء 2006

بإشراف

أ.م.د. عباس مطرود باشي

أ.د. صالح مهدي حداوي

نيسان 2009

Republic of Iraq

Ministry of Higher Education &

Scientific Research

University of Karbala

1430 هـ



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قَالَ رَبِّ اشْرَحْ لِي
صَدْرِي وَيَسِّرْ لِي أَمْرِي
وَاجْلُلْ

عُقْدَةً مِّن لِّسَانِي
يَفْقَهُوا

قَوْلِي

صَدَقَ اللَّهُ الْعَلِيِّ الْعَظِيمِ

سُورَةُ طه الآيَةُ (٢٥-٢٨)

إقرار المشرفين

نقرر بأن إعداد هذه الرسالة قد جرى تحت إشرافنا في قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة كربلاء وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء (الكيمياء الفيزيائية).

التوقيع :
المشرف : د. عباس مطرود باشي
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
التاريخ : 2009/ /

التوقيع :
المشرف : د. صالح مهدي حداوي
المرتبة العلمية : أستاذ
التاريخ : 2009 / /

إقرار رئيس لجنة الدراسات العليا ورئيس القسم

بناءً على التوصيات المقدمة من المشرفين أرشح هذه الرسالة للمناقشة.

رئيس لجنة الدراسات العليا
ورئيس قسم الكيمياء

التوقيع :
الاسم : د. علاء فراك حسين
المرتبة العلمية : أستاذ
التاريخ : 2009 / /

إقرار المقوم اللغوي

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة :

الدراسة الحركية والثرموديناميكية لإمتزاز أيونات
(Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3}) من محاليلها المائية على سطح
فوسفات التيتانيوم

التي تقدمت بها الطالبة وفاء ناصر محمد سعيد
قد جرى تقويمها لغوياً بإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل درجة
الماجستير في الكيمياء .

التوقيع :

الاسم : د. منذر إبراهيم الحلّي

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية التربية / جامعة كربلاء

التاريخ : / / 2009

إقرار المقوم العلمي

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة :

الدراسة الحركية والثرموديناميكية لإمتزاز أيونات
(Ni⁺²,Co⁺²,Fe⁺³,Cr⁺³) من محاليلها المائية على سطح
فوسفات التيتانيوم

التي تقدمت بها الطالبة وفاء ناصر محمد سعيد
قد جرى تقويمها علمياً بإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل درجة
الماجستير في الكيمياء .

التوقيع :

الاسم : د. جعفر حسين علي

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية العلوم / جامعة كربلاء

التاريخ : 2009 / /

إقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعين أدناه بعد إطلاعنا على محتويات الرسالة المقدمة من قبل الطالبة (وفاء ناصر محمد سعيد) والموسومة (الدراسة الحركية والثرموديناميكية لإمتزاز أيونات $(Ni^{+2}, Co^{+2}, Fe^{+3}, Cr^{+3})$ من محاليلها المائية على سطح فوسفات التيتانيوم) وبعد مناقشتنا العلنية للطالبة فيما يتعلق بمحتويات الرسالة وما حولها وجدنا أن الرسالة جديرة بالقبول بتقدير (إمتياز) لنيل درجة الماجستير في الكيمياء الفيزيائية .

رئيس اللجنة

التوقيع:
الاسم : د. علي عبد الصاحب
المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : كلية العلوم / جامعة بابل
التاريخ : / / 2009

عضو اللجنة

التوقيع:
الاسم : د. عبد الله محمد علي
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان : كلية التربية / جامعة الكوفة
التاريخ : / / 2009

عضو اللجنة

التوقيع:
الاسم : د. علاء فراك حسين
المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : كلية العلوم / جامعة كربلاء
التاريخ : / / 2009

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:
الاسم : د. عباس مطرود باشي
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان : كلية العلوم / جامعة كربلاء
التاريخ : / / 2009

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:
الاسم : د. صالح مهدي حدادي
المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : كلية العلوم / جامعة كربلاء
التاريخ : / / 2009

مصادقة عمادة كلية العلوم

أصادق على ماجاء في إقرار لجنة المناقشة أعلاه .

التوقيع:
الاسم : د. عامر عبد الأمير محمد علي
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان : كلية العلوم / جامعة كربلاء
التاريخ : / / 2009

الإهداء

إلى أنوار عرش الله قبل خلقهم وأحارت الأنام في وصفهم

محمد وآل بيته الطاهرين

إلى مَنْ رَبَّاني طفلة صغيرة وحُبّه لي صافي السريرة

أبي الحبيب

إلى التي نذرت شبابها من أجلي ومن أجل إخوتي من غير كلمات لا توفيهما حقها ولو كانت ملئ البحر

أمي الحبيبة

إلى أفق الأخوة والمحبة الوضّاء

أختي وأخوتي

إلى أساتذتي وكل القلوب المخلصة التي قدّمت لي يد العون والمساعدة

أهدي إليهم جميعاً جهدي المتواضع

وفاء

شكر وتقدير

الحمد لله حمداً يُبليغني رضاه، والصلاة والسلام على عبده ورسوله محمد
وعلى آله وصحبه أجمعين. (ρ) خير من إصطفاه

لايطيب لي وأنا أضع اللمسات الأخيرة لرسالتي إلا أن أشكر الله (Ψ) على كرمه وفضله وإحسانه
في إتمام هذا العمل وأتقدم بالشكر الجزيل والثناء الجميل لأستاذي المشرفين. على هذا البحث الأستاذ الدكتور
صالح مهدي حداوي والأستاذ المساعد الدكتور عباس مطرود باشي لإقتراحهما موضوع البحث وإشرافهما على
الرسالة ولأرائهما التي أغنت محتواها العلمي ولما أحاطاني به من توجيهات ونصائح وتشجيع في كتابة
البحث، ودعمهما المتواصل لي لما كان له الأثر البالغ في الوصول إلى غايته، أسأل الله أن يجزيهما عني
خير جزاء مع تمنياتي لهما دوام الموفيقية والعطاء المستمر.

كما أتقدم بخالص شكري وتقديري إلى عمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الكيمياء لما أبدوه من مساعدة في توفير
متطلبات إنجاز هذه الرسالة ولتوجيهاتهم السديدة خلال مدة البحث. كما أتقدم بوافر شكري إلى أساتذتي الأفاضل
في قسم الكيمياء الذين لم يبخلوا عليّ بإرشاداتهم القيّمة وأخص منهم بالذكر الدكتور عاشور حمود والدكتور عدنان
إبراهيم والدكتورة إيمان طالب والأستاذ حيدر حميد والأنسة مها قاسم وفقهم الله جميعاً.

كما أتقدم بخالص شكري وتقديري إلى الدكتور الفاضل عبد الله محمد علي في كلية التربية – جامعة الكوفة
لدعمه العلمي المتواصل وتشجيعه ورعايته فهو منبع لا ينضب من العلم والمعرفة وفقه الله لكل خير وسدد خطاه.

كما أتقدم بالشكر والإمتنان إلى عمادة كلية التربية – جامعة كربلاء ورئاسة قسم علوم الحياة وطلبة الدراسات
العليا في القسم لما قدّموه من عون ومساعدة وتوفير الأجهزة الضرورية لإكمال البحث.

كما أتقدم بخالص شكري وإمتناني إلى الأنسة إيناس في قسم علوم الحاسبات لما قدّمته من مساعدة.

كما أتقدم بالشكر إلى جميع زملائي وزميلاتي طلبة الدراسات العليا وأخص منهم بالذكر الأخت والصديقة
العزيزة (نداء عبد الأمير) ولكل من ساندني وعلّمني فجزاهم الله عني كل خير.

ووفاءً و عرفاناً بالإمتنان لا أنسى فضل أسرتي التي ساندتني وتحملت أعباءً كثيرة من أجل أن توفر لي
الجو المناسب للدراسة والبحث.

وفي الختام ماكان لهذا البحث أن يتم لولا عون الله سبحانه وتعالى فله الحمد أولاً وآخراً.

وفاء

(الخلاصة)

إن مياه الفضلات الصناعية وغيرها من المياه الملوثة بحاجة إلى معالجة تجعلها ممكنة التصريف في الأنهار أو إعادة إستعمالها، وإذ يأخذ الإمتزاز أهمية بين طرق إزالة الملوثات المختلفة في المياه، فإن الدراسة الحالية تهدف إلى دراسة قابلية سطح فوسفات التيتانيوم في إمتزاز بعض أيونات المعادن الثقيلة السامة وهي: $(Ni^{+2}, Co^{+2}, Fe^{+3}, Cr^{+3})$ ، وأوضحت النتائج أن أيزوثيرمات الإمتزاز مشابهة لأيزوثيرمات فريندلش ولانكماير ومن نوع (L,S) وفق تصنيف Giles.

وتمت دراسة تأثير الدالة الحامضية في عملية الإمتزاز وكانت النتائج كما يأتي:

إمتزاز أيون (Cr^{+3}) على سطح فوسفات التيتانيوم يتبع الترتيب الآتي:

$$pH = 5 > 4 > 6 > 3 > 2 > 1$$

أما إمتزاز أيون (Fe^{+3}) على سطح فوسفات التيتانيوم وجد أنه يتبع الترتيب الآتي:

$$pH = 4 > 5 > 3 > 2 > 6 > 1$$

وبالنسبة لإمتزاز أيوني (Ni^{+2}, Co^{+2}) على سطح فوسفات التيتانيوم فإنه يتبع الترتيب الآتي:

$$pH = 5 > 7 > 9 > 3$$

وتم دراسة تأثير تغير درجة الحرارة ضمن المدى التجريبي (293 – 323) كلفن في عملية إمتزاز الكاتيونات على سطح فوسفات التيتانيوم وأوضحت النتائج أن إمتزاز أيوني (Fe^{+3}, Cr^{+3}) على سطح فوسفات التيتانيوم يقل بزيادة درجة الحرارة أي أن التفاعل باعث للحرارة (Exothermic) أما إمتزاز أيوني (Ni^{+2}, Co^{+2}) على سطح فوسفات التيتانيوم فهو يزداد بزيادة درجة الحرارة أي أن التفاعل ماص للحرارة (Endothermic). وبينت نتائج الدراسة أن كمية إمتزاز الكاتيونات الأربعة على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن تتبع التسلسل الآتي:

$$Fe^{+3} > Cr^{+3} > Ni^{+2} > Co^{+2}$$

كما تم دراسة تأثير تغير وزن المادة المازة وتركيز الأيون الممتز في عملية الإمتزاز وكان أفضل وزن للمادة المازة هو: (0.1) غرام وأفضل تركيز للأيون الممتز هو: (50)ppm.

وقد تمت دراسة حركيات الامتزاز وفق معادلة Lagregran ذات الرتبة الاولى الكاذبة والرتبة الثانية الكاذبة لمعرفة رتبة التفاعل وقد أوضحت النتائج أن إمتزاز جميع الكاتيونات على سطح فوسفات التيتانيوم يتبع معادلة Lagregran من الدرجة الثانية الكاذبة.

كما تم دراسة تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل (The Liquid Film Diffusion Effect) وتأثير معدل سرعة التنافذ (Intraparticle Diffusion Rate Effect) للأيونات الممتزة في حركية الامتزاز وبينت النتائج أن سرعة الإمتزاز تزداد بزيادة تركيز الأيون الممتز.

المحتويات

الصفحة	العنوان	ت
الفصل الأول / الجزء النظري		
١	المقدمة	١-١
٣	مصادر تلوث المياه	٢-١
٣	الملوثات المنزلية	١-٢-١
٣	الملوثات الزراعية	٢-٢-١
٣	الملوثات الصناعية	٣-٢-١
٤	الملوثات الحرارية	٤-٢-١
٤	الملوثات الإشعاعية	٥-٢-١
٤	طرائق معالجة تلوث المياه	٣-١
٥	الأكسدة الكيميائية	١-٣-١
٥	التبادل الأيوني	٢-٣-١
٥	التناضح العكسي	٣-٣-١
٥	الإمتزاز	٤-٣-١
٦	التلوث بأيونات المعادن الثقيلة السامة	٤-١
٧	إزالة المعادن الثقيلة السامة من المياه	٥-١
٨	أنواع الإمتزاز	٦-١
٩	الإمتزاز الفيزيائي	١-٦-١
٩	الإمتزاز الكيميائي	٢-٦-١
١٠	العوامل المؤثرة في عملية الإمتزاز	٧-١
١٠	تأثير درجة الحرارة	١-٧-١
١١	تأثير الدالة الحامضية	٢-٧-١
١١	طبيعة السطح الماز	٣-٧-١
١١	طبيعة المادة الممتزة	٤-٧-١
١١	تأثير المذيب	٥-٧-١
١٢	تأثير التركيز	٦-٧-١
١٢	الإمتزاز من المحاليل المخففة	٨-١
١٣	أيزوثيرمات الإمتزاز	٩-١
١٥	معادلة لانكماير للإمتزاز	١-٩-١
١٧	معادلة فريندلش للإمتزاز	٢-٩-١
١٨	حركيات الإمتزاز	١٠-١
٢٠	المادة المازة	١١-١
٢١	فوسفات التيتانيوم	-١١-١ ١
٢٢	مراجعة الأدبيات	١٢-١
٢٦	الهدف من البحث	١٣-١

المحتويات

الصفحة	العنوان	ت
الفصل الثاني / الجزء العملي		
٢٧	الأجهزة	١-٢
٢٨	المواد الكيميائية	٢-٢
٢٩	تحضير فوسفات التيتانيوم	٣-٢
٣١	تحضير المحاليل القياسية	٤-٢
٣٢	تعيين الطول الموجي الأعظم ومنحني المعايرة	٥-٢
٣٤	تحديد وزن المادة المازة والزمن اللازم لحدوث الإتران	٦-٢
٣٤	تعيين أيزوثيرمات الإمتزاز	٧-٢
٣٥	تأثير درجة الحرارة في الإمتزاز	٨-٢
٣٥	تأثير الدالة الحامضية في الإمتزاز	٩-٢
٣٥	الدراسات الحركية	١٠-٢
الفصل الثالث / النتائج والمناقشة		
٣٦	أيزوثيرمات الإمتزاز	١-٣
٤٢	تأثير الدالة الحامضية في الإمتزاز	٢-٣
٤٤	تأثير درجة الحرارة في الإمتزاز	٣-٣
٤٩	تأثير وزن المادة المازة في الإمتزاز	٤-٣
٥٢	تأثير تركيز الأيون الممتز في الإمتزاز	٥-٣
٥٢	منحنيات زمن التماس	٦-٣
٥٥	حركات الإمتزاز	٧-٣
٦٠	تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل	٨-٣
٦٣	تأثير سرعة التنافذ في عملية الإمتزاز	٩-٣
الفصل الرابع / الإستنتاجات والتوصيات		
٦٧	الإستنتاجات	١-٤
٦٨	التوصيات	٢-٤
٦٩	المصادر	
	الخلاصة باللغة الانكليزية	

قائمة الجداول

رقم الجدول	عناوين الجداول	الصفحة
١-٢	المركبات الكيميائية المستعملة وبعض خصائصها الفيزيائية	٢٨
١-٣	امتزاز أيون Cr^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٣٧
٢-٣	امتزاز أيون Fe^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٣٧
٣-٣	امتزاز أيون Co^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٣٨
٤-٣	امتزاز أيون Ni^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٣٩
٥-٣	قيم لو غارتيم كل من C_e, Q_e لأيون Cr^{+3} بدرجة حرارة (303) كلفن	٤٠
٦-٣	قيم لو غارتيم كل من C_e, Q_e لأيون Fe^{+3} بدرجة حرارة (303) كلفن	٤٠
٧-٣	قيم لو غارتيم كل من C_e, Q_e لأيون Co^{+2} بدرجة حرارة (303) كلفن	٤١
٨-٣	قيم لو غارتيم كل من C_e, Q_e لأيون Ni^{+2} بدرجة حرارة (303) كلفن	٤١
٩-٣	قيم ثوابت فريندلش ولانكماير للأيونات الممتزة على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن	٤٢
١٠-٣	تأثير درجة الحرارة في امتزاز أيون Cr^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وفي المدى التجريبي (٢٩٣-٣٢٣) كلفن	٤٥
١١-٣	قيم $1/T, \log X_m$ لإمتزاز أيون Cr^{+3} وفي المدى التجريبي (٢٩٣-٣٢٣) كلفن	٤٦
١٢-٣	تأثير درجة الحرارة في امتزاز أيون Fe^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وفي المدى التجريبي (٢٩٣-٣٢٣) كلفن	٤٦
١٣-٣	قيم $1/T, \log X_m$ لإمتزاز أيون Fe^{+3} وفي المدى التجريبي (٢٩٣-٣٢٣) كلفن	٤٧
١٤-٣	تأثير درجة الحرارة في امتزاز أيون Co^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وفي المدى التجريبي (٢٩٣-٣٢٣) كلفن	٤٧
١٥-٣	قيم $1/T, \log X_m$ لإمتزاز أيون Co^{+2} وفي المدى التجريبي (٢٩٣-٣٢٣) كلفن	٤٨
١٦-٣	تأثير درجة الحرارة في امتزاز أيون Ni^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وفي المدى التجريبي (٢٩٣-٣٢٣) كلفن	٤٨
١٧-٣	قيم $1/T, \log X_m$ لإمتزاز أيون Ni^{+2} وفي المدى التجريبي (٢٩٣-٣٢٣) كلفن	٤٩
١٨-٣	قيم $\Delta S, \Delta G, \Delta H$ للأيونات الممتزة على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٤٩
١٩-٣	تأثير وزن المادة المازة في امتزاز أيون Cr^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٥٠
٢٠-٣	تأثير وزن المادة المازة في امتزاز أيون Fe^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٥٠
٢١-٣	تأثير وزن المادة المازة في امتزاز أيون Co^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٥١
٢٢-٣	تأثير وزن المادة المازة في امتزاز أيون Ni^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٥١

قائمة الجداول

رقم الجدول	عناوين الجداول	الصفحة
٢٣-٣	تأثير زمن التماس في امتزاز أيون Cr^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٥٣
٢٤-٣	تأثير زمن التماس في امتزاز أيون Fe^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٥٣
٢٥-٣	تأثير زمن التماس في امتزاز أيون Co^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٥٤
٢٦-٣	تأثير زمن التماس في امتزاز أيون Ni^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٥٤
٢٧-٣	قيم معادلة الدرجة الاولى الكاذبة في امتزاز أيون Cr^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٥٥
٢٨-٣	قيم معادلة الدرجة الثانية الكاذبة في امتزاز أيون Cr^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٥٦
٢٩-٣	قيم معادلة الدرجة الاولى الكاذبة في امتزاز أيون Fe^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٥٦
٣٠-٣	قيم معادلة الدرجة الثانية الكاذبة في امتزاز أيون Fe^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٥٧
٣١-٣	قيم معادلة الدرجة الاولى الكاذبة في امتزاز أيون Co^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٥٧
٣٢-٣	قيم معادلة الدرجة الثانية الكاذبة في امتزاز أيون Co^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٥٨
٣٣-٣	قيم معادلة الدرجة الاولى الكاذبة في امتزاز أيون Ni^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٥٨
٣٤-٣	قيم معادلة الدرجة الثانية الكاذبة في امتزاز أيون Ni^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٥٩
٣٥-٣	تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل لأيون Cr^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٦٠
٣٦-٣	تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل لأيون Fe^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٦١
٣٧-٣	تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل لأيون Co^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٦٢
٣٨-٣	تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل لأيون Ni^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٦٢
٣٩-٣	تأثير سرعة التنافذ لأيون Cr^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٦٤
٤٠-٣	تأثير سرعة التنافذ لأيون Fe^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٦٤
٤١-٣	تأثير سرعة التنافذ لأيون Co^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٦٥

	حرارة (303) كلفن	
٦٦	تأثير سرعة التنافذ لأيون Ni^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن	٤٢-٣

قائمة الأشكال

الصفحة	عناوين الأشكال	رقم الشكل
١٠	انتقال الامتزاز من فيزيائي الى كيميائي بزيادة درجة الحرارة	١-١
١٣	أنواع مختلفة من أيزوثيرمات الامتزاز وفق تصنيف (Giles)	٢-١
١٤	تصنيف (Brunauer) لأيزوثيرمات الامتزاز	٣-١
١٧	(a) أيزوثيرم Langmuir (b) الصورة الخطية للأيزوثيرم	٤-١
١٨	(a) أيزوثيرم Freundlich (b) الصورة الخطية للأيزوثيرم	٥-١
٢٩	طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لسطح فوسفات التيتانيوم المحضر	١-٢
٣٠	منحنيات التحليل الحراري الوزني (TG) والتحليل الحراري الوزني التفاضلي (DTG) لسطح فوسفات التيتانيوم المحضر	٢-٢
٣٣	منحني المعايرة للمحلول المائي لأيون Cr^{+3}	٣-٢
٣٣	منحني المعايرة للمحلول المائي لأيون Fe^{+3}	٤-٢
٣٣	منحني المعايرة للمحلول المائي لأيون Co^{+2}	٥-٢
٣٣	منحني المعايرة للمحلول المائي لأيون Ni^{+2}	٦-٢
٣٧	أيزوثيرمات الامتزاز لأيون Cr^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم عند الدوال الحامضية المختلفة وبدرجة حرارة (303) كلفن	١-٣
٣٨	أيزوثيرمات الامتزاز لأيون Fe^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم عند الدوال الحامضية المختلفة وبدرجة حرارة (303) كلفن	٢-٣
٣٩	أيزوثيرمات الامتزاز لأيون Co^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم عند الدوال الحامضية المختلفة وبدرجة حرارة (303) كلفن	٣-٣
٣٩	أيزوثيرمات الامتزاز لأيون Ni^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم عند الدوال الحامضية المختلفة وبدرجة حرارة (303) كلفن	٤-٣
٤٠	مستقيم فريندلش لامتزاز أيون الكروم (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن	٥-٣
٤٠	مستقيم لانكماير لامتزاز أيون الكروم (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن	٦-٣
٤٠	مستقيم فريندلش لامتزاز أيون الحديد (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن	٧-٣
٤٠	مستقيم لانكماير لامتزاز أيون الحديد (3) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن	٨-٣
٤١	مستقيم فريندلش لامتزاز أيون الكوبلت (2) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن	٩-٣
٤١	مستقيم لانكماير لامتزاز أيون الكوبلت (2) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن	١٠-٣

٤١	مستقيم فريندلش لامتزاز أيون النيكل (2) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن	١١-٣
----	--	------

قائمة الأشكال

الصفحة	عناوين الأشكال	رقم الشكل
٤١	مستقيم لانكماير لامتزاز أيون النيكل (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن	١٢-٣
٤٢	تأثير الدالة الحامضية في امتزاز أيون الكروم (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم عند تراكيز مختلفة وبدرجة حرارة (303) كلفن	١٣-٣
٤٣	تأثير الدالة الحامضية في امتزاز أيون الحديد (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم عند تراكيز مختلفة وبدرجة حرارة (303) كلفن	١٤-٣
٤٣	تأثير الدالة الحامضية في امتزاز أيون الكوبلت (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم عند تراكيز مختلفة وبدرجة حرارة (303) كلفن	١٥-٣
٤٣	تأثير الدالة الحامضية في امتزاز أيون النيكل (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم عند تراكيز مختلفة وبدرجة حرارة (303) كلفن	١٦-٣
٤٥	تأثير درجة الحرارة في امتزاز أيون الكروم (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم وفي المدى التجريبي (٢٩٣ - ٣٢٣) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$	١٧-٣
٤٦	يبين العلاقة بين $1/T$ و $\text{Log } X_m$ لإمتزاز أيون الكروم (٣)	١٨-٣
٤٦	تأثير درجة الحرارة في امتزاز أيون الحديد (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم وفي المدى التجريبي (٢٩٣ - ٣٢٣) كلفن وعند $\text{pH} = ٤$	١٩-٣
٤٧	يبين العلاقة بين $1/T$ و $\text{Log } X_m$ لإمتزاز أيون الحديد (٣)	٢٠-٣
٤٧	تأثير درجة الحرارة في امتزاز أيون الكوبلت (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم وفي المدى التجريبي (٢٩٣ - ٣٢٣) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$	٢١-٣
٤٨	يبين العلاقة بين $1/T$ و $\text{Log } X_m$ لإمتزاز أيون الكوبلت (٢)	٢٢-٣
٤٨	تأثير درجة الحرارة في امتزاز أيون النيكل (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم وفي المدى التجريبي (٢٩٣ - ٣٢٣) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$	٢٣-٣
٤٩	يبين العلاقة بين $1/T$ و $\text{Log } X_m$ لإمتزاز أيون النيكل (٢)	٢٤-٣
٥٠	تأثير وزن المادة المازة في امتزاز أيون الكروم (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$	٢٥-٣
٥٠	تأثير وزن المادة المازة في امتزاز أيون الحديد (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٤$	٢٦-٣
٥١	تأثير وزن المادة المازة في امتزاز أيون الكوبلت (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$	٢٧-٣
٥١	تأثير وزن المادة المازة في امتزاز أيون النيكل (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$	٢٨-٣
٥٣	تأثير الزمن في امتزاز أيون الكروم (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$ وزمن التماس (١٢٠) دقيقة	٢٩-٣
٥٣	تأثير الزمن في امتزاز أيون الحديد (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٤$ وزمن التماس (١٢٠) دقيقة	٣٠-٣

قائمة الأشكال

الصفحة	عناوين الأشكال	رقم الشكل
٥٤	تأثير الزمن في امتزاز أيون الكوبلت (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$ وزمن التماس (٢٤٠) دقيقة	٣١-٣
٥٤	تأثير الزمن في امتزاز أيون النيكل (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$ وزمن التماس (١٨٠) دقيقة	٣٢-٣
٥٦	معادلة Lagergran من الدرجة الاولى الكاذبة في امتزاز أيون الكروم (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$	٣٣-٣
٥٦	معادلة Lagergran من الدرجة الثانية الكاذبة في امتزاز أيون الكروم (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$	٣٤-٣
٥٧	معادلة Lagergran من الدرجة الاولى الكاذبة في امتزاز أيون الحديد (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٤$	٣٥-٣
٥٧	معادلة Lagergran من الدرجة الثانية الكاذبة في امتزاز أيون الحديد (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٤$	٣٦-٣
٥٨	معادلة Lagergran من الدرجة الاولى الكاذبة في امتزاز أيون الكوبلت (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$	٣٧-٣
٥٨	معادلة Lagergran من الدرجة الثانية الكاذبة في امتزاز أيون الكوبلت (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$	٣٨-٣
٥٩	معادلة Lagergran من الدرجة الاولى الكاذبة في امتزاز أيون النيكل (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$	٣٩-٣
٥٩	معادلة Lagergran من الدرجة الثانية الكاذبة في امتزاز أيون النيكل (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$	٤٠-٣
٦١	تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل في سرعة امتزاز أيون الكروم (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$	٤١-٣
٦١	تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل في سرعة امتزاز أيون الحديد (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٤$	٤٢-٣
٦٢	تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل في سرعة امتزاز أيون الكوبلت (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$	٤٣-٣
٦٣	تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل في سرعة امتزاز أيون النيكل (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$	٤٤-٣
٦٤	تأثير سرعة التنافذ الى داخل الحبيبات في سرعة امتزاز أيون الكروم (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$	٤٥-٣
٦٥	تأثير سرعة التنافذ الى داخل الحبيبات في سرعة امتزاز أيون الحديد (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٤$	٤٦-٣
٦٥	تأثير سرعة التنافذ الى داخل الحبيبات في سرعة امتزاز أيون النيكل (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = ٥$	٤٧-٣
٦٦	تأثير سرعة التنافذ الى داخل الحبيبات في سرعة امتزاز أيون الكوبلت (٢)	٤٨-٣

المصطلحات العلمية

Desorption	الإبتزاز
Porous Clays	الأطيان المسامية
Chemical Oxidation	الأكسدة الكيميائية
Adsorption	الامتزاز
Biosorption	الامتزاز الحيوي
Physical Adsorption	الامتزاز الفيزيائي
Chemical Adsorption	الامتزاز الكيميائي
High Adsorption Affinity	الامتزاز ذو الانجذاب العالي
Sorption	الامتصاص والامتزاز معاً
Selectivity	الإنقائية
Ion Exchange	التبادل الأيوني
Reverse Osmosis	التناضح العكسي
Pore Volume	الحجم المسامي
Specifity	الخصوصية
Osmotic Pressure	الضغط الأزموزي
Adsorbent	المادة المازة
Adsorbat	المادة الممتزة
Homogeneous	المتجانسة
Monolayer Adsorption	امتزاز احادي الطبقة
Vander Waals Adsorption	امتزاز فاندر فالز
Multilayer Adsorption	امتزاز متعدد الطبقات
Regenerability	إمكانية الإستعادة
Adsorption Isotherm	أيزوثيرم الامتزاز
Exothermic	باعث للحرارة
Liquid Film Diffusion	ثنائي الطبقة داخل السائل
Constant Partition	حاجز ثابت
Intraparticle Diffusion	سرعة التنافذ
Adsorption Capacity	سعة الامتزاز
Methylene Blue	صبغة المثلين الزرقاء
Activation Energy	طاقة التنشيط
Diffusion Phenomena	ظاهرة الإنتشار
Condensation Process	عملية التكثيف
Heterogeneous	غير المتجانسة
Endothermic	ماص للحرارة
Bulk fluid	محيط التفاعل
Molecular Sieves	مناخل جزيئية

Carcinogenic	مواد مُسرطنة
Localized	موقعي
Compatibility	التعريف
	الرمز

قائمة الرموز

التغير في طاقة جيبس الحرة	ΔG
الكسر المولي للمذاب في طبقة الإمتزاز	X_2^S
الكسر المولي للمذيب في طبقة الإمتزاز	X_1^S
عدد مولات مواقع الإمتزاز المشغولة بدقائق المذاب	n_2^S
العدد الكلي لمواقع الامتزاز	n^S
التغير في الإنثالبي	ΔH
التغير في الإنتروبي	ΔS
ثوابت لانكماير	a , b
برونر – إيميت – تيلر	B.E.T
المتطلب الباثولوجي للأوكسجين	BOD
ثابت معادلة فانن هوف	C
التركيز الابتدائي للمادة الممتزة	C_0
تركيز المادة الممتزة في المحلول عند الإتزان	C_e
تمثل $\frac{q_t}{q_e}$	F
ثوابت فريندلش التجريبية	K_f , n
ثابت سرعة الإمتزاز	K_{fd}
ثابت سرعة التنافذ	K_i
وزن المادة المازة	m
الأوكسجين المذاب	OD
مجموعة الكيل – فوسفات – إيثر	OPRR
الدالة الحامضية	pH
جزء بالمليون جزء	ppm
كمية المادة الممتزة في المحلول عند الإتزان	q_e
كمية المادة الممتزة في المحلول عند الزمن t	q_t
ثابت الغازات العام	R
معامل الارتباط	R^2
دورة لكل دقيقة	rpm
درجة الحرارة المطلقة	T
الزمن	t
فوسفات التيتانيوم	TiP
الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة	V_{sol}
الكسر المولي للمذيب	X_1
الكسر المولي للمذاب	X_2
أعظم كمية ممتزة	X_m
الجزء المغطى من السطح	θ
الطول الموجي الأعظم للإمتصاص	λ_{max}

الفصل الاول : المقدمة

Introduction

1-1 المقدمة

Introduction

تحتوي المياه الطبيعية على تراكيز معينة من العديد من المواد العضوية واللاعضوية الذائبة وغير الذائبة والعالقة ويختلف نوع هذه المواد وتراكيزها بحسب طبيعة المياه ومناطق تواجدها. ويحدث التلوث إذا إختل تركيز هذه المواد عن التراكيز المسموح بها والتي تقع ضمن المواصفات الوطنية والعالمية.

ظهرت مشكلة التلوث بوصفها واحدة من أهم المشاكل البيئية في بداية القرن العشرين فقد أدى التقدم الصناعي الهائل الذي رافق الثورة الصناعية إلى إحداث ضغط هائل على كثير من الموارد الطبيعية، كما ظهرت أصناف جديدة من الموارد الطبيعية والموارد الكيميائية لم تكن تعرفها البيئة من قبل، فتصاعدت الأبخرة والغازات الضارة من مداخن مئات المصانع ولوثت الهواء. وألقت هذه المصانع نفاياتها الكيميائية السامة في المجاري والأنهار، وبسبب تفاقم مشكلة تلوث البيئة والاهتمام العالمي الذي تحظى به والضغوط التي تتعرض لها الصناعة من منظمات حماية البيئة قد أوجب مساهمة الصناعة في حل هذه المشكلة، فبدأت المشاريع الصناعية تخطط لإنشاء وحدات خاصة لمعالجة مياه الفضلات الصناعية مما يجعلها مناسبة لإعادة إستعمالها مرة أخرى، ويجب النظر بجدية للمركبات الكيماوية الضارة والسامة الناتجة من الصناعة وضرورة التخلص منها في المنبع، أو خلال عمليات المعالجة بعد التجميع النهائي، خاصة أن هذه المواد لها تأثير يدمر البيئة ويضر بالصحة العامة. (٢-١)

يزداد الأمر تعقيداً مع تنوع وتعدد الملوثات ومصادرها نتيجة للإستخدام السيئ للصناعات وكذلك الزراعة ومياه الصرف الصحي فضلاً عن إستخدام المركبات الكيميائية بكميات هائلة ولأغراض مختلفة كالمبيدات والأسمدة والمنظفات بشتى أنواعها وقيام عدد من الدول بإجراء تفجيرات نووية تحت سطح التربة أو البحار العميقة وعلى سطح الأرض.

يؤدي طرح الفضلات في المياه إلى إحداث تغيرات في لونها وطعمها وعكورتها ورائحتها وتغير في دالتها الحامضية والكثافة واللزوجة ومحتواها الغازي مما يؤدي إلى إضرار بالصحة والحياة والبيئة وعدم صلاحية إستخدامها للأغراض المنزلية والصناعية والزراعية. (3) فالملوثات العضوية ذات خطورة عالية من حيث تأثيرها

البعيد المدى إذ يُعد بعضها كمواد مُسرطنة (Carcinogenic) ويتفاعل بعضها الآخر مع المركبات العضوية الموجودة في جسم الكائن الحي التي تدخل في تركيب البروتينات والأنزيمات والهرمونات.⁽⁴⁾

إن تصاعد مشاكل التلوث في العقود الأخيرة دفع العديد من الحكومات في مختلف أنحاء العالم لاسيما المتقدمة صناعياً، إلى تشكيل هيئات ووكالات لحماية البيئة، لها صلاحيات التدخل في تنظيم أمور طرح النفايات المختلفة في الجو والبر والبحر، وإصدار التشريعات التي تجبر المصانع المنتجة للمواد الكيماوية على إجراء العديد من الفحوصات على منتوجاتها للتعرف على سرعة تحللها في الطبيعة ومعدل تركيزها في السلاسل الغذائية ودرجة تأثيرها على الجينات والإصابة بالأمراض السرطانية وغيرها، كما نشأ علم جديد هو علم البيئة الذي يبحث في أمور التوازن الطبيعي وتأثير النشاطات المختلفة على هذا التوازن.

وبما أن الماء يعد عنصراً أساسياً في الصناعة وحيث إن لكل صناعة إعتباراتها الخاصة فيما يخص نوعية المياه التي تستخدمها ونظراً للاحتياجات الكبيرة للمياه وبمواصفات معينة فإن أغلب المصانع أوجدت وطورت عدداً من التقنيات المختلفة للحصول على المياه الخاصة بها وبطرق اقتصادية وذلك بإتباع أنظمة معالجة مختلفة في تعقيدها تشتمل على عمليات تنقية فيزيائية وكيماوية وأحياناً حيوية بالاعتماد على مواصفات الماء المطلوب وعلى نوعية الشوائب الموجودة في الماء الاعتيادي.⁽⁵⁾

ويعد الإمتزاز من التقنيات الفعالة المستخدمة في عمليات التنقية والفصل. وقد توسعت عمليات تطبيق الامتزاز بشكل أثار إهتمام العديد من الباحثين لما له من دور فعال لإنجاز العديد من عمليات التنقية حتى لا تكاد أي صناعة في يومنا هذا تخلو من عمليات الإمتزاز.

تنتج المياه الصناعية المعدومة الحاوية على المواد العضوية واللاعضوية من العديد من الصناعات كالصناعات الدوائية ومصانع الجلود والدباغة والأنسجة والورق ومصافي النفط وغيرها. ويختلف نوع المواد العضوية الناتجة حسب نوعية الصناعة إذ إن بعض هذه المواد العضوية ضار وصعب التحلل والبعض الآخر أقل ضرراً وسهل التحلل. وربما تعد المياه المعدومة الناتجة من مصانع الدباغة من أخطر المياه الملوثة بسبب ما تحويه من المخلفات العضوية وأيونات (Cr⁺³) والأصبغ المتدفقة مع المياه المعدومة عند عملية صبغ الجلود، هذا السبب دفع العديد من أصحاب مصانع الدباغة ترك الدول الصناعية ذات القوانين البيئية الصارمة ونقل مصانعهم إلى دول العالم الثالث الذي لا توجد لديها أية قوانين بيئية بحجة دعم الصناعة في هذه الدول. وتحتوي المياه المعدومة الناتجة من صناعة الأصباغ أيضاً على عدد كبير من المواد اللاعضوية وأيونات المعادن الثقيلة السامة وتحوي المياه المنزلية المعدومة كذلك على ملوثات عضوية ولاعضوية بنسب مختلفة.⁽¹⁾

وللأسباب التي ذكرت آنفاً أصبح التلوث البيئي واحداً من أهم المسائل المطروحة في البحث العلمي لدى جميع الدول.

2-1 مصادر تلوث المياه

Water Pollution Sources

يمكن تعريف تلوث المياه بأنه إضافة أية مواد غريبة إلى البيئة المائية سواء كانت هذه المواد كيميائية أم بايولوجية والتي تؤدي إلى التقليل من نوعيتها وجعلها غير صالحة للإستعمال وبالتالي إحداث الضرر في صحة الإنسان والموارد الحية والأنظمة البيئية.⁽⁷⁾ إن الأنهار من أهم مصادر المياه لذا فإن طرح أي نوع من الملوثات سوف يعمل على تغيير بيئة الأنهار وتؤثر على الحياة المائية وأن هذه التغيرات قد تكون تغيرات فيزيائية مثل زيادة في درجة حرارة مياه الأنهار، زيادة في التعكير، تغيرات في مستوى الأوكسجين المذاب أو تغيرات بايولوجية مثل زيادة في نمو غير مرغوب فيه لبعض الكائنات الحية (الطحالب) أو قد تكون تغيرات كيميائية نتيجة إضافة مواد كيميائية للماء. وأن درجة تأثير هذه الملوثات تعتمد على نوع وكمية هذه الملوثات وصفات المياه المتسلمة لها.⁽⁸⁾ ويمكن تقسيم مصادر تلوث المياه كالآتي:⁽⁹⁻¹³⁾

Domestic

1-2-1 الملوثات المنزلية

Pollutants وتشمل مياه الفضلات التي تطرحها الأنشطة الخدمية المختلفة والتي تحتوي على الفضلات البشرية والمنظفات والدهون والأملاح الذائبة التي تزداد خطورتها عندما تطرح مباشرة إلى الأنهار بدون معالجة.

Agricultural Pollutants

2-2-1 الملوثات الزراعية

وتشمل مياه البزل والأمطار التي تجرف معها الأسمدة الكيميائية الفائضة عن الحاجة والتي تستخدم بكميات كبيرة أو المبيدات التي تستخدم في وقاية المزروعات التي تجد طريقها إلى مصادر المياه القريبة.

Industrial Pollutants

3-2-1 الملوثات الصناعية

وتشمل المياه الناتجة من الأنشطة الصناعية المختلفة مثل المواد الكيميائية الناتجة من الصناعات النفطية ومصافيها ومصانع الأصباغ والأدوية والملوثات البيولوجية البكتيرية والفايروسية المرتبطة بالصناعات الغذائية ومصانع تعليب اللحوم وصناعة منتجات الألبان.

4-2-1 الملوثات الحرارية**Thermal Pollutants**

يقصد بالملوثات الحرارية إطلاق الحرارة الزائدة إلى المياه. يحدث التلوث الحراري عند استخدام الماء لتبريد محطات توليد الطاقة الكهربائية ومعامل الحديد والصلب ومعامل تكرير النفط. إن هذه الكميات الكبيرة للمياه المستخدمة لأغراض التبريد والتي تعاد إلى البيئة المائية بدرجات حرارة أعلى من درجة الحرارة الأصلية تؤدي إلى نقصان مستويات الأوكسجين المذاب (OD) بالمياه بينما يزيد المتطلب الباثولوجي للأوكسجين (BOD) للأحياء المائية.

5-2-1 الملوثات الإشعاعية**Radiational Pollutants**

تسبب الإنسان في إحداث تلوث يختلف عن الملوثات المعروفة وهو التلوث الإشعاعي الذي يُعد في الوقت الحالي من أخطر الملوثات البيئية. وقد يظهر تأثير هذا التلوث بصورة سريعة ومفاجئة على الكائن الحي، كما قد يأخذ وقتاً طويلاً ليظهر في الأجيال القادمة، ومنذ الحرب العالمية الثانية وحتى وقتنا الحالي استطاع الإنسان استخدام المواد المشعة في إنتاج أخطر القنابل النووية والهيدروجينية.

3-1 طرق معالجة تلوث**المياه****Water Pollution Treatment Methods**

تشكل مياه الفضلات المنزلية والفضلات الصناعية مصدراً رئيساً من مصادر تلوث المياه ولذلك فإنه من الضروري إخضاعها إلى معالجة للحد أو الإقلال من الملوثات الكيميائية والبايولوجية قبل طرحها إلى المصادر المائية وتقسّم عملية معالجة مياه الفضلات على ثلاثة مراحل رئيسية (11,9) وهي: مرحلة المعالجة الأولية (Primary Treatment) تتضمن إزالة الأجسام الطافية والعوالق الصلبة بطرق ميكانيكية. بينما مرحلة المعالجة الثانوية (Secondary Treatment) تتضمن إستعمال معالجات بايولوجية كالترشيح البايولوجي وإستعمال عمليات حيائية تعتمد على قيام الأحياء المجهرية كالبيكتيريا بتحليل الشوائب العضوية أما المرحلة الأخيرة وهي: المعالجة الثالثة (Tertiary Treatment) فهي مرحلة متطورة من إجراءات المعالجة التي تتم على المياه الناتجة من المعالجة الثانوية وبطرائق مبنية على أسس كيميائية- فيزيائية يمكن أن تتفوق على الطرائق البايولوجية المستعملة أو أن تصل إلى الجودة نفسها وبكلفة أقل،⁽¹⁴⁾ وأن من أهم الطرائق الكيميائية المستعملة في هذا المجال هي:

1-3-1 الأوكسدة الكيميائية**Chemical Oxidation**

تعتمد هذه الطريقة على إستعمال مؤكسدات كيميائية قوية لأوكسدة الملوثات العضوية ومنها الأوكسدة الضوئية^(١٥) وإستعمال بيروكسيد الهيدروجين^(١٦) وبرمنغنات البوتاسيوم^(١٧) والكلور ومشتقاته^(١٨) والأوزون^(١٩) وغالباً ما تعامل هذه المؤكسدات بمحلول الصودا الكاوية أو الجير المطفأ لترسيب الأملاح المعدنية في المياه الملوثة.

2-3-1 التبادل الأيوني**Ion Exchange**

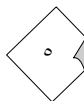
تستخدم منظومة التبادل الأيوني لإزالة أيونات العناصر الثقيلة والمواد العضوية من المياه الملوثة. إستخدمت هذه الطريقة بكفاءة لإزالة بعض أيونات العناصر الثقيلة والفسفور والأمونيا وبعض المواد العضوية الملوثة الأخرى^(٢٠). كما إستخدمت الراتنجات الصناعية على هيئة مبادلات أيونية وإستخدمت أيضاً بعض المواد الطبيعية كالزيولايت للغرض نفسه^(٢١). ومن مزايا هذه الطريقة قدرتها العالية في الإنتقائية والتخلص من مواد مختلفة ولكن إرتفاع كلفة المبادلات الأيونية وإقتصار صناعتها على مناشيء محدودة يحسب من مساوىء هذه الطريقة.

3-3-1 التناضح العكسي**Reverse Osmosis Pressure**

وهي طريقة فيزيائية مبنية على حقيقة أنه عند فصل محلولين مختلفي التركيز بغشاء نصف نفاذ فإن الماء ينفذ خلال الغشاء من التركيز الواطئ للمذاب في إتجاه التركيز الأعلى ويكون الفرق بين التركيزين هو القوة الدافعة أو الضغط الأزموزي (Osmotic Pressure) ويمكن عكس الطريقة بتسليط ضغط على المحلول العالي التركيز فيزداد تركيز المواد الذائبة في ذلك الجانب من الغشاء ويتناقص في الجانب الآخر وبذلك يمكن فصل المذيب عن المحلول بواسطة التناضح العكسي^(٢٢). إستخدمت هذه الطريقة كمرحلة متقدمة في تنقية المياه من الملوثات حيث تسبقها عمليات التبادل الأيوني والتعريض الضوئي للحصول على نقاوة عالية للماء. كل ما تقدم هو الجانب الإيجابي لهذه الطريقة أما من مساوىء هذه الطريقة إرتفاع كلفة التناضح العكسي وذلك للحاجة الدائمة إلى إستبدال الأغشية مما جعل الباحثين والصناعيين يفضلون طرقاتاً أخرى⁽²³⁾.

4-3-1 الإمتزاز**Adsorption**

تستخدم هذه الطريقة لإزالة الملوثات العضوية ذات التراكيز الواطئة جداً والمركبات السامة والأصباغ من مخلفات المياه^(٢٤) والتي يتعذر إزالتها بالطرق التقليدية وهذه المكونات يمكن إزالتها وبشكل كبير بواسطة إمتزازها على سطوح كثير من المواد الطبيعية ذات الصفة المسامية (Porosity) مثل الكربون المنشط



والزئوليت^(٢٥) وأوكسيد الألمنيوم والفحم الحيواني (Charcoal) وهلام السليكا (Silica gel)^(٢٦) والرماد المتطاير والأطيان المسامية (Porous Clays)^(٢٧).

4-1 التلوث بأيونات المعادن الثقيلة السامة

Pollution By Poisonous Heavy Metal Ions

إن مشاكل النظام البيئي أصبحت في تزايد مع التقدم التكنولوجي والصناعي والتطور التقني لمختلف الصناعات الذي يشهده العالم وإن مشكلة التلوث بالمعادن الثقيلة السامة تعد واحدة من المشاكل الأساسية التي تواجه العالم.

واحدة من أغلب المشاكل البيئية المهمة تراكم المعادن السامة في تركيب الغذاء، وأن الغذاء الملوث يسبب التسمم للإنسان والحيوان معاً وبالرغم من ذلك فإن هناك بعض المعادن الثقيلة ضرورية لنمو النباتات ولكن بتراكيز معينة بعدها تصبح هذه المعادن الثقيلة سامة لكل من النباتات والكائنات الحية الدقيقة. وهناك خطر آخر مهم متعلق بالتلوث وهو تراكم هذه المواد لمدة طويلة في التربة، إذ إن هذه المعادن الثقيلة سوف تتماسك مع التربة كنتيجة للإمتزاز والتفاعل الكيميائي والتبادل الأيوني للتربة.^(٢٨)

إن وجود أيونات المعادن الثقيلة في النظام البيئي يعد من الأمور الجديرة بالاهتمام بسبب سميتهما لحياة الإنسان فقد أثارت اهتمام دولي وعالمي كبيرين، عندما تأتي المركبات السامة إلى سطح الأرض فإنها لاتلوث المياه السطحية فحسب وإنما تصل بكميات ضئيلة أيضاً تحت سطح الماء عن طريق النضح من التربة بعد سقوط الأمطار والتلوج ولذلك فإن المياه السطحية تحتوي على عناصر سامة مختلفة.⁽²⁹⁾

هناك بعض العمليات الزراعية والصناعية وكذلك عمليات التعدين تعمل على زيادة تركيز الملوثات السامة في مياه الفضلات والمجاري⁽³⁰⁾ وهناك جهود مبذولة لتقليل إنتاج النفايات الخطرة ومعالجة الموجودة منها حيث إن تراكم الفضلات أصبح واحداً من أهم المشاكل البيئية العالمية الكبيرة.

من الأمثلة على أيونات المعادن الثقيلة السامة هي: Ni(II), Co(II), Fe(III), Cr(III) والتي تعد من المواد السامة لفاعليتها المُسرطنة. وقد أثبتت الدراسات، بأن أيون Cr(III) الذي يوجد في مياه الشرب في بعض الأحيان قد يسبب السرطان، وأوضح العلماء أن أيون Cr(III) يسبب سرطان الرئة في حالة إستنشاقه، وقد إتضح ذلك من خلال التجارب التي أجريت على الحيوانات، حيث سبب لها أوراماً خبيثة. كما توجد كميات

صغيرة من أيون Fe(III) في المياه بسبب مرور المياه في التربة الحاوية على كمية كبيرة من الحديد وبسبب تآكل أنابيب المياه مما يؤدي إلى تلوث الماء بأيونات Fe(III).^(٣١) حيث يؤثر أيون Co(II) على الجهاز التنفسي والكلى والجهاز الهضمي وقد تم توثيق التعرض الجلدي لأيون Co(II) الذي يؤدي إلى التهاب الجلد وتحسسه.^(٣٢)

في حين أن الجهاز التنفسي والجهاز المناعي تعد أهدافاً حساسة لسُمية Ni(II) إذ إنه يسبب الإلتهاب الشعبي المزمن وضعف وظيفة الرئة وسرطان الرئة والجيوب الأنفية والاستجابة المناعية للنكل تظهر التهاب الجلد التماسي التحسسي في الإنسان. إذ إن أيون Ni(II) يتحرر إلى الجو من خلال عمليات التعدين عن النيكل وعن طريق الصناعات التي تستخدم النيكل ومصادر حرق الزيوت النباتية ومصادر حرق الفحم النباتي ومواقد إحراق القمامة.^(٣٣)

5-1 إزالة المعادن الثقيلة السامة من المياه

Removal of Poisonous Heavy Metals From Water

إن المتصفح للأدبيات يرى أن هناك جهوداً كبيرة تم إنجازها من العديد من الباحثين لإزالة أيونات المعادن الثقيلة الذائبة والعالقة من مياه الفضلات الصناعية.^(٣٤) وقد تم استخدام أنواع مختلفة من التقنيات لإنجاز هذا الهدف ومنها: الترسيب الكيميائي والتبادل الأيوني والتناضح العكسي والإستخلاص بالمذيب والإمتزاز. لكن الإمتزاز أصبح الطريقة المفضلة لإزالة المعادن الثقيلة السامة وإستردادها من مياه الفضلات.^(٣٥)

تم استخدام مواد مازة مختلفة لإزالة أيونات المعادن الثقيلة المختلفة مثل: الطين الأحمر⁽³⁶⁾ والكاربون المنشط⁽³⁷⁾ وشجرة السرخس⁽³⁸⁾ ورواسب المجاري⁽³⁹⁾ ونشارة الخشب⁽⁴⁰⁾ والسليكا⁽⁴¹⁾ وفحم العظام⁽⁴²⁾ وقشرة الأرز⁽⁴³⁾ والرماد المتطاير^(٤٤) والراتنج^(٤٥) والعقيدات البحرية متعددة الفلزات^(٤٦) والزيولايت المحور⁽⁴⁷⁾ وطحلب السبايروجير الحيوي⁽⁴⁸⁻⁵⁰⁾ والطين المعدني.⁽⁵¹⁾

وقد درس بعض الباحثين^(٥٢) العلاقة بين الدالة الحامضية للمحاليل (pH) وإمتزاز بعض المركبات اللاعضوية. وقد أظهرت الدراسة أن إمتزاز الفلزات يتناسب عكسياً مع ذوبانية الفلزات في المحاليل المائية وأن أفضل إمتزاز يمكن توقعه عند الظروف التي تكون فيها المركبات أقل ذوبانية. إن أغلب المعادن تصبح أقل ذوبانية وتشكل هيدروكسيدات واوكسيدات عند زيادة الدالة الحامضية (pH) للمحلول، لذلك فإن السيطرة على الدالة الحامضية للمحلول تعد مهمة جداً في عملية إزالة المعادن الثقيلة.

6-1 أنواع الامتزاز Types Of Adsorption

يمكن تعريف الامتزاز على أنه ظاهرة تجمع المادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى مثل امتزاز الهيدروجين على بعض الفلزات كالنيكل والحديد وامتزاز حامض الخليك على الفحم الحيواني. يصحب الامتزاز عادة نقصان في الطاقة الحرة للسطح (ΔG) وذلك لأنه عملية تلقائية كما يرافقه نقصان في الانتروبي (ΔS) لأن الجزيئات التي تعاني الامتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بالسطح وبذلك تفقد بعض درجات الحرية ويترتب على نقصان الطاقة الحرة والانتروبي في وقت واحد نقصان الانتالبي (ΔH) وذلك حسب العلاقة الآتية: (٥٤-٥٣)

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

وحسب هذه العلاقة يكون الانتالبي (ΔH) سالباً أي أنه وبشكل عام يكون الامتزاز باعثاً للحرارة (Exothermic Process) وهذا لا يمنع أن تكون بعض أنواع الامتزاز ماصة للحرارة (Endothermic Process) مثل امتزاز (3- Dodecyl Benzene Sulphonate) على الكاربون المنشط والذي يتضح منه أن ظاهرة الإنتشار (Diffusion Phenomena) هي التي تتحكم في سرعة الامتزاز. ولحساب المحتوى الحراري يتم حساب أعظم كمية ممتزة وفق المعادلة الآتية: (٥٥)

$$\text{Log } X_m = (- \Delta H / 2.303 RT) + C \dots\dots\dots(2-1)$$

كما يمكن الحصول على قيمة الطاقة الحرة من العلاقة الآتية: (٥٧-٥٦)

$$\Delta G = - RT \ln K \dots\dots\dots(3-1)$$

حيث تمثل (K) ثابت الاتزان، إذ تصبح المعادلة (3-1) بالشكل الآتي للامتزاز في المحلول: (58)

$$\Delta G = - RT \ln (Q_e / C_e) \dots\dots\dots(4-1)$$

تدعى المادة التي يحدث لها الامتزاز بالمادة الممتزة (Adsorbate) والسطح الذي يحدث عليه الامتزاز بالسطح الماز (Adsorbent)، وتسمى العملية المعاكسة لعملية الامتزاز (Adsorption) بالإبتزاز (Desorption) وهي عملية انفصال الدقيقة الممتزة على السطح الماز وعودتها إلى المحلول ويحدث الإبتزاز عادة عند ارتفاع درجة الحرارة لحد يكفي كسر قوة الترابط بين الماز والممتز. (٥٩) أما عملية تغلغل الدقيقة الممتزة

لطور السطح الماز وإنتشارها فيه تسمى بالإمتصاص (Absorption) وكثيراً ما تتحد عمليتا الإمتزاز والإمتصاص مع بعضهما فيطلق عليهما معاً (Sorptions).^(٦٠) ويمكن تصنيف الإمتزاز إعتياداً على نوع الإرتباط وقوته بين جزيئات المادة الممتزة والمادة المازة والحرارة التي تصاحب عملية الإمتزاز إلى:

Physical Adsorption

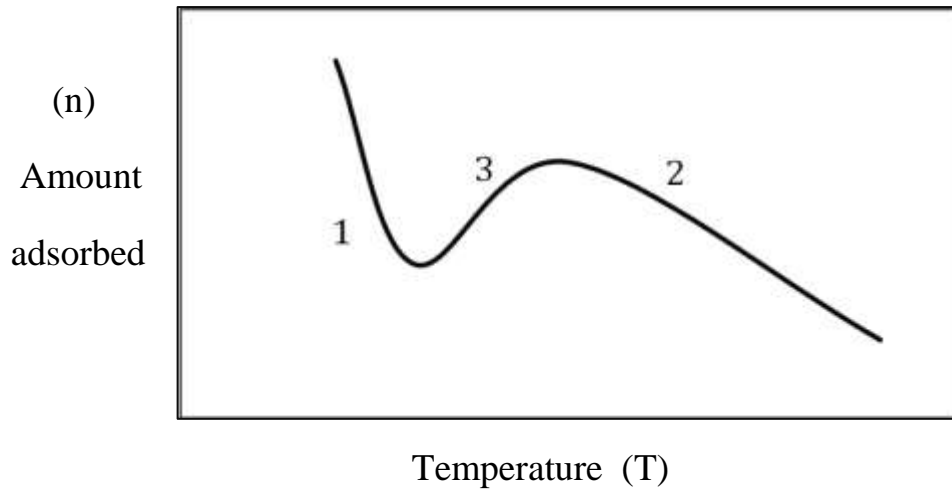
1-6-1 الإمتزاز الفيزيائي

ويعرف بإمتزاز فاندرفالز (Vander Waals Adsorption) ويكتب للإختصار (Physisorption) وهو عبارة عن قوى تجاذب فيزيائية بين السطح الماز والجزيئات الممتزة على السطح وأن عملية الإمتزاز الفيزيائي تشبه إلى حد كبير عملية التكثيف (Condensation Process) والتي قد تسبب بتكوين طبقات متعددة (Multilayer) من المادة الممتزة على سطح المادة المازة وأن كمية الطاقة المتحررة نتيجة للإمتزاز الفيزيائي تكون مقاربة لإنتالبي التكثيف وهي بحدود أقل من (40 كيلو جول / مول)^(٦١) وأن طاقة تنشيط الإمتزاز الفيزيائي ليست ذات فائدة وتكون للذرة أو الجزيئة الممتزة على السطح قدرة على الحركة ضمن مساحة محدودة على السطح فلا يكون هذا الإمتزاز موقعياً.⁽⁶²⁾

Chemical Adsorption

2-6-1 الإمتزاز الكيميائي

ويدعى للإختصار (Chemisorption) وهو عبارة عن قوى ذات طبيعة كيميائية بين الذرات أو الجزيئات الممتزة والسطح الماز.⁽⁶²⁾ هذا النوع من الإمتزاز يحدث في ظروف معينة على سطح معين وقد لا يحدث على سطح آخر عند توفر الظروف نفسها أو على السطح نفسه عند تغير الظروف المناسبة أي أنه يمتاز بالخصوصية (Specificity) ويكون هذا النوع من الإمتزاز مصحوباً بتغيرات حرارية أعلى بكثير من الإمتزاز الفيزيائي إذ تكون كمية الطاقة المتحررة نتيجة للإمتزاز الكيميائي أكثر من (100 كيلو جول / مول) كذلك يكون هذا الإمتزاز موقعياً (Localized) أي لا تمتلك الجزيئة قابلية على الحركة من مكان إمتزازها. وهو غير عكسي ويكون محدداً بطبقة إمتزاز أحادية (Monolayer).⁽⁵⁶⁾ وهنا لا بد أن نشير إلى أن الإمتزاز الفيزيائي يميل إلى الحدوث في درجات حرارة تقرب أو تقل عن درجات غليان المادة الممتزة عند الظروف المناسبة، أما الإمتزاز الكيميائي فيحدث في درجات حرارة تزيد عن درجة غليان المادة الممتزة وتؤثر درجة الحرارة تأثيراً مهماً في حدوث الإمتزاز فقد يحدث إمتزاز فيزيائي في درجة حرارة واطئة ويتحول إلى إمتزاز كيميائي عند درجات الحرارة العالية كما في حالة إمتزاز غاز الهيدروجين على سطح فلز النيكل^(٦٣) والتي يبينها الشكل (1-1).



الشكل (1-1): إنتقال الإمتزاز من فيزيائي إلى كيميائي بزيادة درجة الحرارة

(1) إمتزاز فيزيائي (2) إمتزاز كيميائي (3) المنطقة الانتقالية

7-1 العوامل المؤثرة في عملية الإمتزاز

Factors Affecting on Adsorption Process

The Temperature Effect

1-7-1 تأثير درجة الحرارة

إن معظم عمليات الإمتزاز تكون باعثة للحرارة (Exothermic) ولهذا فإن كمية المادة الممتزة تتناقص بزيادة درجة الحرارة عند حالة إتران معينة وأن إرتفاع درجة الحرارة يعمل على زيادة طاقة الجزيئة الممتزة مما يساعد على إنفصالها من السطح الماز وعودتها إلى داخل المحلول.⁽⁶⁴⁾ أما عملية الإمتزاز المصحوبة بعملية إمتصاص أو إنتشار داخل المسامات فإنها تكون ماصة للحرارة (Endothermic) ومن ثم فإن زيادة الطاقة الحركية للجزيئات الممتزة تؤدي إلى زيادة قابليتها على دخول مسامات الطور الصلب وتزيد من سرعة إنتشارها فيه لذلك تزداد كمية المادة الممتزة بزيادة درجة الحرارة كما في حالة إمتزاز الهيدروكاربونات (ذات جزيئات محتوية على ست إلى تسع ذرات كاربون) على سطح الكاربون المنشط.⁽⁶⁵⁾

pH Effect

2-7-1 تأثير الدالة الحامضية

يختلف تأثير الدالة الحامضية في سعة الامتزاز باختلاف السطوح المازة وطبيعة المادة الممتزة حيث إن تغيرات الدالة الحامضية التي تؤدي إلى زيادة ذوبانية المادة الممتزة في المحلول تقلل من كمية الامتزاز بالعكس من التغيرات التي تؤدي إلى تقليل ذوبانية الجزيئات الممتزة.^(٦٦) كما أنه في حالة السطوح الحاوية على مواقع مستقطبة أو مشحونة فإن كمية الامتزاز تزداد إذا اكتسب السطح شحنة مخالفة لشحنة الدقائق الممتزة من خلال تأثير الحامضية وبالعكس تقل كمية الامتزاز إذا اكتسب السطح أو الدقائق الممتزة شحنة متشابهة.⁽⁶⁷⁾

The Nature Of Adsorbent

3-7-1 طبيعة السطح الماز

يتأثر الامتزاز بطبيعة السطح الماز ووجود مجاميع قطبية على السطح كما يتأثر بالمساحة السطحية وحجم المسامات وتوزيعها على السطح من حيث طبيعة الإنتظام أو التجانس وعدمه وقد أثبتت دراسات كثيرة أن السطوح المسامية توفر مساحة سطحية أكبر للامتزاز مقارنة بالسطوح غير المسامية وهذا يعتمد على حجم الجزيئة الممتزة وأشكال المسامات ومقاساتها.^(٦٨-٦٩)

The Nature Of Adsorbate

4-7-1 طبيعة المادة الممتزة

يتأثر التداخل بين السطح الماز والدقائق الممتزة بطبيعة المادة الممتزة من حيث الشكل والحجم والإستقطابية ووجود مجاميع فعالة والوزن الجزيئي والذوبانية ويؤدي الإختلاف في هذا التداخل بين السطح والدقائق الممتزة إلى الامتزاز الانتقائي لإحدى مكونات المحلول دون الآخر. وقد تناولت بحوث عدة دراسة أثر هذه العوامل في عملية الامتزاز، فوجد أن التركيب الفراغي للجسيمات الممتزة يلعب دوراً كبيراً في توجيه الجزيئة نحو السطح وقد أوضحت الدراسات أن الحامض الاميني من نوع (Cis) أكثر امتزازاً من نوع (Trans) ويعود السبب في ذلك إلى حركة الجزيئة من نوع (Cis) على السطح وتوجيهها بشكل عمودي في حين يكون توجيه الجزيئة من نوع (Trans) بشكل مواز للسطح.^(٧٠) وقد أوضحت بعض الدراسات إلى أن كمية امتزاز المركبات الأروماتية أكبر من كمية امتزاز نظيراتها الأليفاتية وأن تعدد الحلقات الأروماتية يعمل على رفع كفاءة إمتزازها الذي يعزى إلى حالة الرنين لألكترونات (π) للحلقة الأروماتية.^(٧١)

Solvent Effect

5-7-1 تأثير المذيب

يؤثر المذيب في سلوك عملية الامتزاز من خلال تداخله مع المذاب في المحلول وكلما كانت المادة قليلة الذوبان في المذيب تزداد قوة إمتزازها على سطح المادة المازة ويتداخل المذيب مع السطح الماز ويعتمد التداخل على التركيب الكيميائي لكليهما، ويتداخل المذيب أيضاً مع المادة المذابة في الطبقة الممتزة على السطح الماز.^(٧٢)

وهناك قاعدة عامة ومعروفة تتحكم في كثير من أنظمة الامتزاز من المحلول تنص على أن (المادة القطبية المازة تمتاز بالتفضيل المكون الأكثر قطبية لمحلول غير قطبي).^(٧٣)

6-7-1 تأثير التركيز *Concentration Effect*

بصورة عامة تزداد كمية المادة الممتزة من المحلول بزيادة تركيزها. وفي بعض الحالات تتوقف عملية الامتزاز عندما تتكون طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح إلاّ أنه قد يستمر في حالات أخرى ليكون عدة طبقات من المادة الممتزة على سطح المادة المازة وعندها تكون كمية المادة الممتزة أكبر من الإمتزاز أحادي الطبقة.^(٧٤) إن الشكل الذي يوضح العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيز الإمتزاز يسمى أيزوثيرم الإمتزاز (Adsorption Isotherm) ومن شكل الأيزوثيرم نستطيع التنبؤ بعلاقة كمية الإمتزاز مع تركيز المادة الممتزة في المحلول.^(٦٣)

8-1 الإمتزاز من المحاليل المخففة

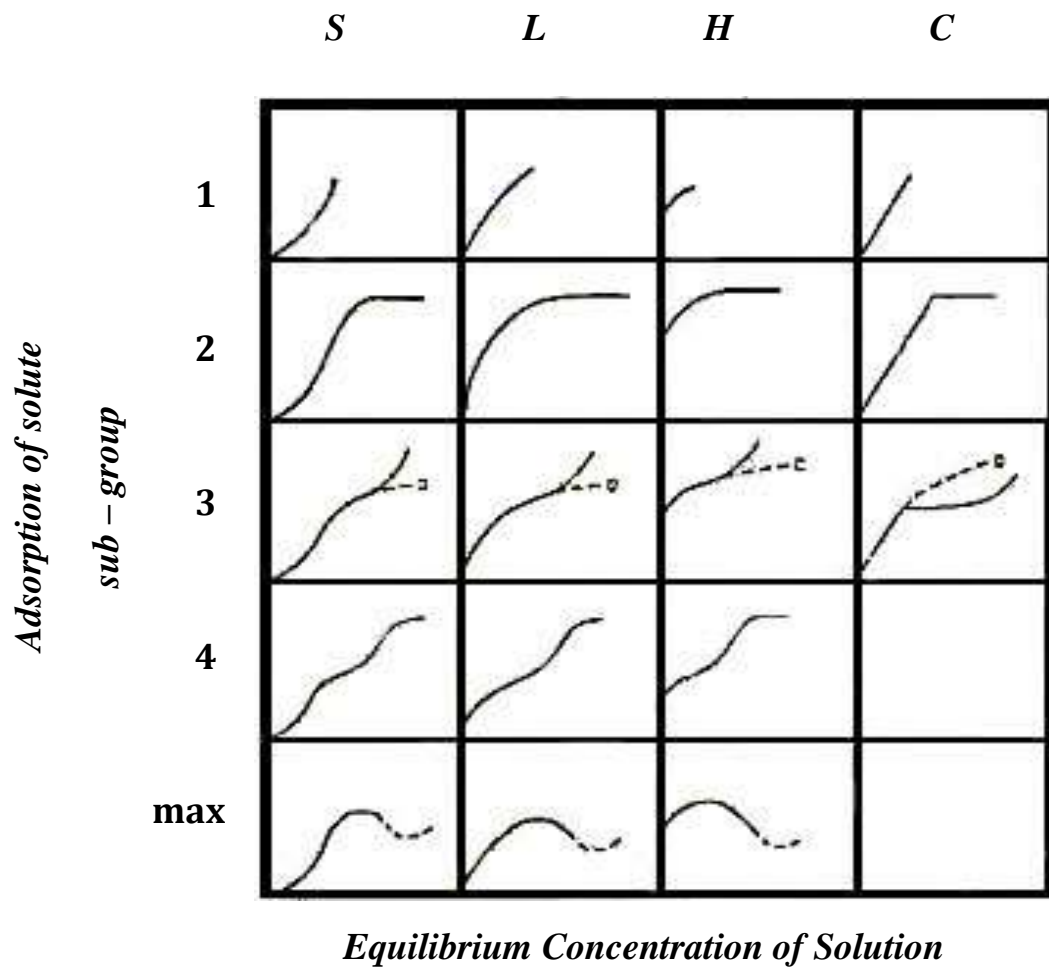
Adsorption From Dilute Solutions

إن عملية الإمتزاز بين المحلول والمادة الصلبة المازة عملية مهمة جداً إلا أن فهمها مازال محدوداً وتكون عملية الإمتزاز من المحلول أكثر صعوبة في معالجتها النظرية مقارنة بعملية إمتزاز الغازات على المواد الصلبة. ويمكن تصور إمتزاز المواد غير الالكتروليتية عند السطح الفاصل بين محلول ومادة صلبة في تصورين ففي التصور الأول يقتصر الإمتزاز على طبقة جزيئية واحدة تكون في تماس مع سطح المادة الصلبة والطبقات التي تلي هذه الطبقة تكون موجودة داخل المحلول وهي ضعيفة الارتباط بالطبقة الممتزة. وهذا التصور يشبه إلى حد كبير الإمتزاز الكيميائي للغازات على المواد الصلبة. أما التصور الثاني فينطوي على تكوين طبقة إمتزاز بسمك عدة جزيئات وأن الفعل المتبادل بين المذاب و سطح المادة الصلبة يقل عند تجاوز مثل هذا السمك وأن التناقص يكون تدريجياً وهذه الصورة شبيهة بالإمتزاز الفيزيائي للأبخرة على سطوح المواد الصلبة حيث يصبح الإمتزاز متعدد الجزيئات عند بلوغ ضغط البخار المشبع. والإمتزاز وفق هذا التصور هو عملية توزيع المذاب بين حجم المحلول وطور السطح البيئي وهو يتأثر بدرجة الحرارة والتركيز كما أن كمية الإمتزاز تتضاءل بوجه عام مع إزدياد درجة الحرارة وتزداد مع إزدياد التركيز.⁽⁶³⁾

9-1 آيزوثيرمات الامتزاز *Adsorption Isotherms*

يعرف الأيزوثيرم بأنه: العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح ما وتركيز الإمتزاز (في حالة المحلول) أو الضغط (في حالة الغاز) للمادة الممتزة عند درجة حرارة ثابتة.^(٧٥) (الإمتزاز: هو الحالة التي يكون فيها معدل الامتزاز مساوياً إلى معدل الابتزاز). وتفيد دراسة آيزوثيرمات الامتزاز في وصف طبيعة عملية الامتزاز وكمية المادة الممتزة وظروفها والحصول على القيم الترموديناميكية الخاصة بعملية الامتزاز.

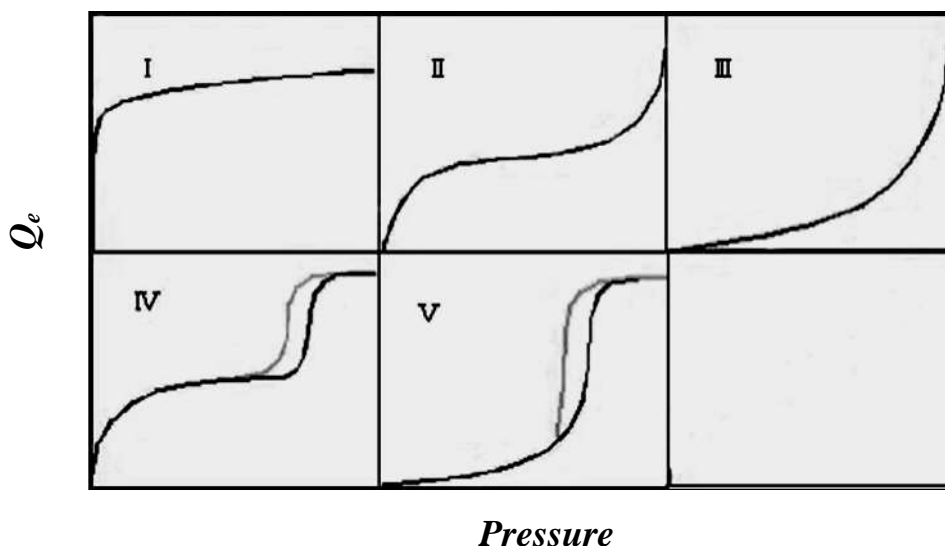
صنف العالمان (Giles and Smith)^(٧٦) آيزوثيرمات الإمتزاز وذلك بالإعتماد على المقاطع الابتدائية للأيزوثيرمات وأعطى لهذا التصنيف الرموز (S, L, H, C) ويستفاد من تصنيف (Giles) في معرفة نوع الإمتزاز وبالتالي تحديد نوع التفاعل ووضعية الجزيئات الممتزة على السطح كما موضح في الشكل (2-1).



الشكل (2-1): أنواع مختلفة من آيزوثيرمات الإمتزاز وفق تصنيف (Giles)

حيث إن الصنف (S) يتخذ فيه شكل الامتزاز الحرف (S) والذي يكون فيه توجيه الجزيئات الممتزة على السطح مائلاً أو عمودياً والصنف (L) فهو خاص بآيزوثيرم الامتزاز من نوع لانكماير ويكون توجيه الجزيئات الممتزة بصورة أفقية على السطح كما أن الامتزاز يكون أحادي الطبقة، أما الصنف (H) يخص الامتزاز ذو الإنجذاب العالي (High Adsorption Affinity) الذي يلاحظ في المحاليل المخففة جداً وعند امتزاز الجزيئات الكبيرة مثل البوليمرات ، وأخيراً يشير الصنف (C) إلى وجود حاجز ثابت (Constant Partition) بين المادة الممتزة من جهة وبين المحلول مع السطح الماز من جهة أخرى كما أنه يدل على إحصائية عالية لحصول امتزاز كيميائي.

كما صنف (Brunauer) وجماعته⁽⁷⁷⁾ آيزوثيرمات الإمتزاز إلى خمسة أصناف وكما يتضح من الشكل (3-1).



الشكل (3-1): تصنيف (Brunauer) لآيزوثيرمات الإمتزاز^(٧٧)

فالصنف (I) هو خاص لإمتزاز من نوع L بحسب تصنيف (Giles) أما الصنف (II) فهو حسب ما متوقع من تقريب B.E.T عند حدوث الإمتزاز متعدد الطبقات وغالباً ما يحدث عند إمتزاز الغازات، ويلاحظ الصنف (III) عندما يكون هناك تداخل بين الطبقة الثانية والطبقة الأولى أما الصنف (IV) فهو مشابه إلى الصنف (I). الصنف (V) مشترك بين الصنفين (I) و (II) إذ تكون الأصناف (V) و (III) غير شائعة كما أن الإمتزاز الكيميائي يقع ضمن الصنف (I) فقط بينما يحدث الإمتزاز الفيزيائي في الأشكال الأربعة الباقية.

1-9-1 معادلة لانكماير للامتزاز

Langmuir Adsorption Equation

إقتراح لانكماير⁽⁷⁸⁾ Langmuir معادلة لتفسير إمتزاز الغازات على سطوح المواد الصلبة وفي الوقت نفسه يمكن تطبيق مثل هذه المعادلة على إمتزاز المواد المذابة في الطور السائل على سطوح المواد الصلبة وتستند معادلة لانكماير على فرضيات كثيرة وهي:

١. يمتلك سطح الطور الصلب مواقع ذات عدد محدد تحدث عليها عملية الإمتزاز ويكون السطح متجانساً (Homogenous) حيث تكون مساحة أي موقع إمتزاز على السطح من هذه المواقع ثابتة وتوزيع الطاقة على السطح يكون منتظم.
٢. يكون الإمتزاز موضعي يحدث بين الدقيقة الممتزة وبين الموقع الفارغ ولاتمتلك فيه الدقيقة الممتزة القابلية على التنقل ولايمكن للموقع الفارغ إمتزاز أكثر من دقيقة واحدة.
٣. ويتضح من هنا أن الإمتزاز يكون أحادي الطبقة ويصل إلى قيمته القصوى عند التغطية الكاملة لسطح الإمتزاز.

ويمكن وصف عملية الإمتزاز وفق المعادلة الآتية:



مذاب	مذيب	مذاب	مذيب
في المحلول	ممتز	ممتز	في المحلول

يمكن التعبير عن ثابت التوازن (K) بالمعادلة الآتية:

$$K = \frac{X_1 X_2^S}{X_2 X_1^S} = \frac{a_1 X_2^S}{a_2 X_1^S} \Rightarrow \frac{K}{a_1} = \frac{X_2^S}{a_2 X_1^S} \dots\dots\dots(6-1)$$

حيث إن (X₂ ، X₁) الكسور المولية للمذيب والمذاب على التوالي في المحلول كما أن (X₂^S ، X₁^S) تعبر عن الفعالية في طبقة الامتزاز بدلالة الكسور المولية للمذيب والمذاب الممتزة على سطح الطور الصلب عند التوازن ويشير الحرف (s) إلى الإمتزاز على السطح.

إذ إن (a_2, a_1) فعالية المذيب والمذاب على التوالي وعلى فرض أن فعالية المذيب (a_1) تبقى ثابتة لصغر مقدارها. فإن:

$$b = \frac{K}{a_1}$$

حيث تصبح المعادلة (6-1) بالشكل الآتي:

$$b = \frac{X_2^S}{a_2 X_1^S} \dots\dots\dots (7-1)$$

عند التوازن يمكن تقريب فعالية المذاب (a_2) إلى تركيز الاتزان للمذاب (C_e) كما أن مجموع الكسور المولية للمذاب والمذيب في طبيعة الإمتزاز مساوية للواحد الصحيح وعند إدخال هذه العلاقات على المعادلة (7-1) تصبح:

$$X_2^S = \frac{b C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots (8-1)$$

وباعتبار n_2^S هو عدد مولات مواقع الإمتزاز المشغولة بدقائق المذاب و n^S العدد الكلي لمواقع الإمتزاز وعليه يمكن كتابة المعادلة (8-1) بالصيغة الآتية:

$$= \frac{n_2^S}{n^S} = X_2^S = \frac{b C_e}{1 + b C_e} \theta \dots\dots\dots (9-1)$$

إذ إن θ هي جزء السطح المشغول بالدقائق الممتزة ولما كانت كمية المادة الممتزة لكل غرام من المادة المازة تتناسب طردياً مع θ أي أن:

$$Q_e = K \theta \dots\dots\dots (10-1)$$

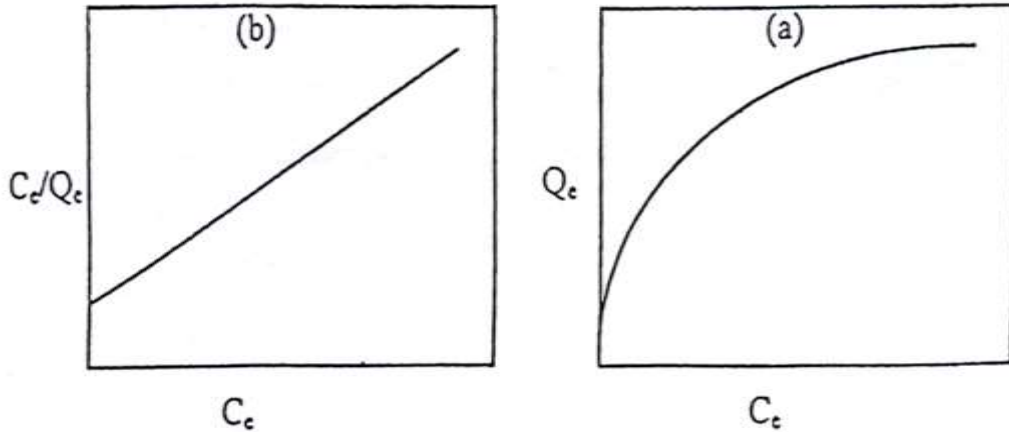
$$Q_e = \frac{a C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots (11-1)$$

$$\frac{K b C_e}{1 + b C_e}$$

ويمكن كتابة المعادلة (11-1) بالشكل الآتي:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} C_e \dots\dots\dots(12-1)$$

وهي الصيغة الخطية لمعادلة لانكماير حيث (a, b) ثوابت لانكماير والتي يمكن الحصول عليها من رسم (C_e / Q_e) مقابل (C_e) لنحصل على خط مستقيم ميله (b / a) وتقاطعته (1 / a) كما في الشكل (4-1).



الشكل (4-1): (a) أيزوثيرم Langmuir (b) الصورة الخطية للأيزوثيرم

2-9-1 معادلة فريندلش للإمتزاز

Freundlich Adsorption Equation

لا تنطبق معادلة لانكماير على العديد من أنظمة الإمتزاز من المحلول وذلك لأن أغلب السطوح الصلبة تكون غير متجانسة (Heterogeneous) وأن الإمتزاز قد لا يتحدد بطبقة جزيئية واحدة وإنما يكون متعدد الطبقات (Multilayer).^(79,75) لذلك وضع العالم الألماني فريندلش⁽⁸⁰⁾ في عام (1926) معادلة مهمة في حالة الإمتزاز من المحلول تمثل التغير في مقدار الإمتزاز مع تركيز الإمتزاز عند ثبوت درجة الحرارة والمعادلة هي:

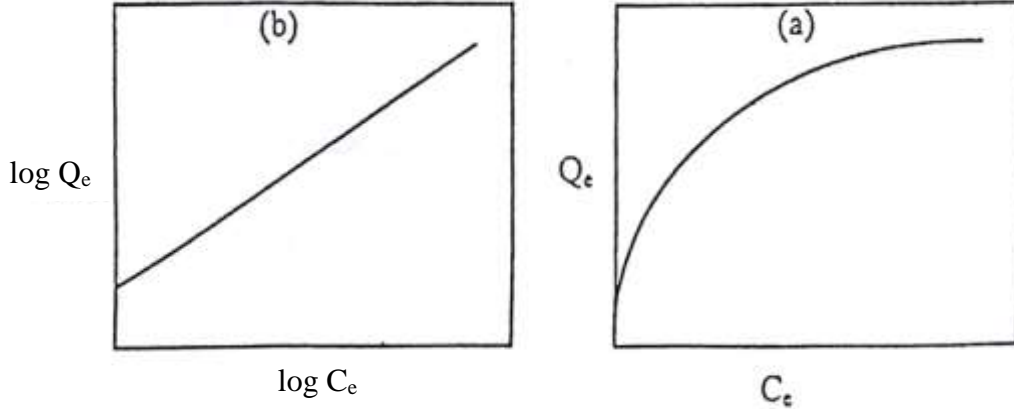
$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \dots\dots\dots(13-1)$$

حيث:

K_f, n : ثوابت فريندلش التجريبية وتعتمد قيمها على طبيعة المادة الممتزة والسطح الماز ودرجة الحرارة. ويمكن الحصول على قيم الثوابت (K_f, n) بأخذ لوغاريتم الطرفين للمعادلة (13-1) فتصبح كالآتي:

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \dots\dots\dots(14-1)$$

وبرسم $(\log Q_e)$ مقابل $(\log C_e)$ نحصل على خط مستقيم ميله $(1/n)$ وتقاطعته $(\log K_f)$ وكما موضح في الشكل (5-1) حيث يمثل (K_f) مقياساً لسعة الإمتزاز وقيمة الميل $(1/n)$ مقياساً لشدة الإمتزاز.



الشكل (5-1): (a) آيزوثيرم Freundlich (b) الصورة الخطية للآيزوثيرم

10-1 حركيات الإمتزاز *Adsorption*

Kinetics

يطلق مصطلح حركية الإمتزاز على سرعة سحب الجزيئات الممتزة

من المحلول والتصاقها بالمادة المازة بعد التغلب على كل القوى الجزيئية البينية والضمنية التي تعيق عملية الإمتزاز في المحلول. ولحركية الإمتزاز أهمية كبيرة فهي تحدد المدة الزمنية التي تحدث خلالها عملية الإمتزاز والوصول إلى حالة الإتزان والتي تتوقف بعدها عملية الإمتزاز. إن سرعة الإمتزاز العالية تعطي في البداية خطأً مستقيماً حاداً عند رسم العلاقة بين كمية المادة الممتزة والتركيز في حين أن السرعة الواطئة للإمتزاز تعطي خطأً أكثر إنحناءً وتوسعاً ويمكن التغلب على هذا الإنحناء إما بزيادة كمية المادة الممتزة أو بزيادة المدة الزمنية للإمتزاز، إن كلا الخيارين يؤثر على كمية المادة المازة المستخدمة والمطلوبة. إن زيادة المدة الزمنية لعملية الإمتزاز يجعل كمية المادة المازة المستهلكة أكبر وعلى الرغم من ذلك فقد تم استخدام الدراسات الحركية كأساس لعمليات الفصل بالإمتزاز. يعد الانتشار البطيء لأي مادة ممتزة حالة سلبية والتي يتم التغلب عليها باستخدام جزيئات صغيرة الحجم إلا أن ذلك يتسبب بخسارة في كفاءة الإمتزاز. ويمكن التغلب على ذلك باستخدام جزيئات كبيرة الحجم نسبياً مع زيادة كمية المادة المازة.^(٨١)

إن حركية الإمتزاز تعتمد على عوامل عدة منها: تركيز المادة الممتزة ومواقع السطح المشاركة في الامتزاز ودرجة الحرارة ووجود العامل المساعد. لذلك يمكن التعامل مع حركية الإمتزاز على أساس علاقات التفاعلات ذوات المرتبة الأولى والثانية.⁽⁸²⁾

من المعادلات المكافئة لمعادلة المرتبة الأولى الكاذبة هي معادلة Lagergran⁽⁸³⁾ إذ من خلالها يمكن الوصول إلى ثابت معدل سرعة الإمتزاز.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \dots\dots\dots (15-1)$$

حيث q_e : كمية المادة الممتزة عند الاتزان بوحدة (mg/g).

q_t : كمية المادة الممتزة عند الزمن t بوحدة (mg/g).

K_1 : ثابت معدل سرعة الامتزاز من المرتبة الأولى بوحدة (min^{-1}) ونحصل على قيمته من الميل عند

رسم $\ln (q_e - q_t)$ مقابل الزمن t.

أما المعادلة ذي المرتبة الثانية الكاذبة للإمتزاز لنفس الباحث فهي:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots (16-1)$$

من ميل الخط المستقيم يتم الحصول على قيمة (q_e) أما قيمة ($\frac{1}{K_2 q_e^2}$) فيتم الحصول عليها من المقطع. وعند

التعويض نحصل على ثابت معدل سرعة الإمتزاز من المرتبة الثانية (K_2).

توصف ($K_2 q_e^2$) بأنها تمثل السرعة الابتدائية للإمتزاز عند الزمن ($t = 0$).

ولدراسة سرعة التنافذ داخل حبيبات المادة المازة ترسم قيم (q_t) مقابل ($t^{\frac{1}{2}}$) على المحور السيني ومن ميل الخط المستقيم نحصل على ثابت سرعة التنافذ:

$$q_t = K_i t^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (17-1)$$

حيث K_i : ثابت سرعة التنافذ بوحدة ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0.5}$).

كذلك تم دراسة تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل^(٨٤) Liquid Film Diffusion بتطبيق المعادلة الآتية:

$$\ln(1 - F) = - K_{fd} t \dots\dots\dots(18-1)$$

$$\frac{q_t}{q_e} = F \quad \text{حيث}$$

K_{fd} : ثابت سرعة الامتزاز.

11-1 المادة المازة *The*

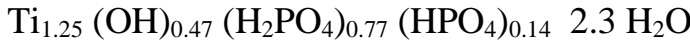
Adsorbent إن التطور التكنولوجي الكبير وما سببه من مخلفات

صناعية مضرّة في البيئة والمجتمع رافقه تطور تقنيات مختلفة لمعالجة التلوث الذي يحدثه على جميع الأصعدة. وكان لعملية الإمتزاز دور كبير في هذا النوع من المعالجات. وبسبب إزدياد هذه التطبيقات وتنوع مجالاتها أصبح هناك خيارات كثيرة لإستخدام أنواع متعددة من المادة المازة. فهناك مواد مازة ذات منشأ لاعضوي ومواد أخرى عضوية. لقد تم إستخدام العديد من المواد اللاعضوية^(٨٥) المحضرة كمادة مازة، بعض من هذه المواد إستخدم على الرغم من كونها مواد مازة ضعيفة بسبب رخص ثمنها في حين أن مواداً لاعضوية أخرى أثبتت أنها مواد مازة فعالة بشكل كبير. ومن المواد اللاعضوية التي وجدت بأنها مازة جيدة هي الألومينا المنشطة والسليكا والزيولايت.⁽⁸⁶⁾ وهناك العديد من المواد ذات المنشأ العضوي المستخدمة كمادة مازة صناعية وطبيعية كالكاربون المنشط وبعض البولييمرات الحيوية ذات الوفرة الطبيعية كالسليولوز والجيتين (Chitin) والكولاجين⁽⁸⁷⁾ (Collagen) وغيرها. ومن المواصفات العامة المستخدمة للتعبير عن درجة كفاءة مادة مازة معينة هي: سعة الإمتزاز (Adsorption capacity) وإنتقائية (Selectivity) المادة المازة (عند وجود أكثر من مكون واحد في محلول الإمتزاز) وسرعة الإمتزاز (Rate of adsorption) وثمنها وتوافقها مع نظام الإمتزاز (Compatibility) وإمكانية إستعادتها (Regenerability). وبذلك فإن إختيار المادة المازة لتطبيق معين يحكمه مجموعة من الخصائص التي تلائم نظام الإمتزاز فعلى سبيل المثال الميزة المهمة والملائمة للمادة المازة المستخدمة في عملية تنقية المياه هي أن تكون رخيصة الثمن ولحسن الحظ أن فوسفات التيتانيوم تمتلك مواصفات تميزها عن غيرها في هذه العملية وهي رخص ثمنها فضلاً عن أنها فعالة جداً وتفي بالغرض المطلوب.⁽⁸¹⁾

1-11-1 فوسفات التيتانيوم

Titanium Phosphate

توجهت الأنظار في الوقت الحاضر إلى مركبات الفوسفات ذات التركيب الطبقي أي المتكون من طبقات متراكبة الواحدة فوق الأخرى وهي عبارة عن كاتيون رباعي الشحنة (M^{+4}) ترتبط به مجاميع مختلفة مثل مجموعة ($H_2PO_4^-$) ومجموعة (HPO_4^{2-}) أو مجموعة (PO_4^{3-}) وكذلك مجاميع من جزيئات الماء المرتبطة تناسقياً بين الطبقات. وقد وجد أن التركيب الكيميائي لهذا النوع من المركبات مع كاتيون (Ti^{+4}) هو:



إذن فهي تحتوي على نوعين من المجاميع الأولى هي: ($Ti-OH$) والأخرى هي مجموعة الفوسفات ثنائية وأحادية الهيدروجين. هذه المجاميع بطبيعتها حامضية تتمكن أن تسلك السلوك الأمفوتيري، أما مجموعة كاتيون (Ti^{+4}) فتكون شديدة الاستقطاب وذلك لشحنتها العالية (+4) مما يجعلها تطلق بروتون من مجموعة $Ti(OH)$ وبذلك تتبادل مع مركبات أخرى، ويُطلق هذا البروتون من ثلاث مواقع مختلفة باختلاف المجاميع. (٩٠-٨٨)

من المعروف أن هذه المركبات الفوسفاتية تمتلك مجموعة من الصفات هي: المقاومة الحرارية وثبوتية في التركيب ومقاومة الأكسدة وإمتلاك مسامية منتظمة، حضر لحد الآن ثلاثة أنواع من مركبات فوسفات التيتانيوم: النوع الاول هو α أما النوع الثاني فهو γ وهما اللذان يحتويان على مجموعتين من ذرات الفسفور لكل

ذرة تيتانيوم ونسبة $\frac{P}{Ti} = \frac{2}{1}$ أما النوع الثالث فيحتوي ذرة فسفور واحدة لكل ذرة تيتانيوم ونسبة $\frac{P}{Ti} = \frac{1}{1}$

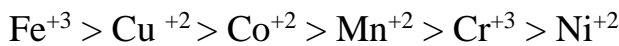
ولهذه الأنواع صفات مشتركة إذ إنها مركبات أنبوبية الشكل ذات مسامية دقيقة ومنتظمة مما يجعلها ذات إستخدامات فعالة في تنقية المياه من الأيونات أو إستخدامها كعامل مساعد في العمليات الكيميائية المختلفة. حيث تلعب دوراً حامضياً أقوى من بعض الأحماض اللاعضوية مما يجعل إستخدامها كموصلات بروتونية مهماً في الناحية الاقتصادية. (٩٢-٩١) وعندما تتكون فوسفات التيتانيوم غير المتبلورة (TiP) تصبح مجاميع (HPO_4^{2-}) الموجودة بين الطبقات سهلة التبادل مع مجاميع تبادلية مثل: ($OPRR$) بطريقة تسمى (Topotactic) وذلك عند تعريضها إلى محلول يحتوي على حامض الفسفوريك. (93)

12-1 مراجعة الأدبيات *The Literature Survey*

فتح الإمتزاز في الوقت الحاضر آفاقاً جديدة في مختلف

Literature Survey

العلوم ومجالات الحياة وهو في تقدم مستمر فهو علم بالغ الأهمية لا تكاد أي صناعة من الصناعات القائمة في عصرنا الحاضر تخلو من الإستفادة منه لأهميته وسهولة أسلوبه ودقة العمل به، وعلى الرغم من كثرة البحوث التي أغنت هذه المجالات إلا أن أغلبها يتوجه بإستعمال سطوح الإمتزاز نفسها، من بداية سطوح الكربون غير القطبية إلى سطوح الأطيان المسامية التي صارت ملازمة لأغلب عمليات الإمتزاز.^(٩٦-٩٤) ومع تطور التحليلات الطيفية وأساليب دراسة الإمتزاز وإختلاف إحتياجاته التطبيقية وتوسعها ظهرت الحاجة الملحة إلى دراسة سطوح إمتزاز أخرى، مثل: فوسفات الزركونيوم وفوسفات التيتانيوم إذ إن أهميتها لا تقل عن أهمية السطوح السابقة وذات قدرة إمتزاز عالية وسهلة الإستعمال، فقد حضر الباحث (Serre) وجماعته^(٩٧) فوسفات الزركونيوم وفوسفات التيتانيوم ذات التركيب الطبقي وقد وجد أنها مبادلات أيونية جيدة. كما إهتم الباحثون بدراسة السلوك الإمتزازي لبعض أيونات المعادن الثقيلة السامة ثنائية وثلاثية التكافؤ مثل: $(Zn^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}, Fe^{+3}, Cr^{+3})$ كونها ملوثات للمياه، فقد درس الباحثان (Parida and Sahu)^(٩٨) خصائص التبادل الأيوني والإمتزاز لألفا- فوسفات التيتانيوم البلورية بإتجاه الأيونات $(Cu^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}, Fe^{+3}, Mn^{+2}, Cr^{+3})$ تحت ظروف مختلفة من التركيز ودرجة الحرارة، وقد توصلوا إلى أن الإمتزاز يزداد مع زيادة درجة الحرارة وتركيز الأيون الممتز في الإتجاه الآتي:



فمنذ عام (1979) تم تحضير الشكل البلوري من كاما- فوسفات التيتانيوم من قبل الباحث (Alberti) وجماعته،^(٩٩) كما حضر فوسفات الزركونيوم^(١٠٠) من تفاعل ZrO_2 مع حامض الفسفوريك المركز بدرجة حرارة (230) درجة مئوية وهي عبارة عن مركب متبلور أحادي الميل، كما قام^(١٠١) بتحضير المركب Titanium phosphate sulfophenyl phosphonate ودراسة التوصيلية والتحاليل الحرارية له، كذلك حصل^(١٠٢) من تفاعل SiO_2 مع γ -ZrP على مركب ذو مساحة سطحية تقدر ب: $(320 \text{ m}^2/\text{g})$ وذو فعالية تحفيزية لتحويل أثيل البنزين إلى ستايرين.

وهناك العديد من الدراسات المتعلقة بتحضير ودراسة مركبات ألفا- فوسفات الزركونيوم، والتي بموجبها حدد الباحث (Clearfield)^(١٠٣) بأن الدورة الأولى من أيونات العناصر الانتقالية ثنائية التكافؤ ترتبط بقوة مع الماء ولهذا السبب تتبادل هذه الأيونات بصعوبة على سطح ألفا- فوسفات الزركونيوم عالي البلورية، كما

حضر⁽¹⁰⁴⁾ فوسفات الزركونيوم وفوسفات الزرنخ ذات التركيب العام: $Zr_2O_3 (M^I M^V O_4) \cdot n H_2O$

حيث: $M^I = Na^+, H^+, K^+, NH_4^+$, $M^V = P, As$, $n = 1-3$

وهي مركبات جديدة من نوع ψ تركيب طبقي، كذلك إستخدم⁽¹⁰⁵⁾ طريقة لتكوين مركبات متعددة الكاتيون لمعدات وإستخدامها في مجموعتين هي اللانثانات والأكتينيدات، كما إستخدم⁽¹⁰⁶⁾ مركبات عضوية هي عبارة عن (Aryl phosphonate) مع عنصر الزركونيوم فحصل على مركبات ذات تركيب منخلي وذو مساحة سطحية تقدر ب: (400 m²/g) تشبه مركبات الزيولايت.

وبعد ذلك تم البحث بالتفصيل في تركيب كاما- فوسفات التيتانيوم من الباحث (Christensen) وجماعته⁽¹⁰⁷⁾.

وقد درس الباحث (Bortun) وجماعته⁽¹⁰⁸⁾ التفاعل بين التيتانيوم رباعي التكافؤ وأيونات الفوسفات الألكيلية كما درس تحضير وخصائص التبادل الأيوني لفوسفات التيتانيوم الطبقية وقد وجد بأن هذه المادة تستطيع أن تكون جسوراً بين (n- alkyl amines) و (alkane diamines)⁽¹⁰⁹⁾.

وحصل مجموعة من الباحثين⁽¹¹⁰⁾ بطريقة (Topotactic) التبادلية من n- propyl phosphonate and butyl diphosphonate على المركب $\gamma - ZrPO_4 O_2 P (OH)_2 \cdot 2 H_2O$ وهو ذو صفات بلورية جيدة.

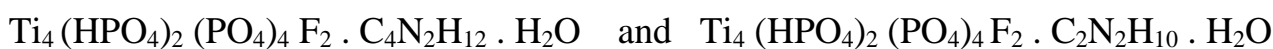
وقد قام (Schuth and Thieme)⁽¹¹¹⁾ بتحضير فوسفات التيتانيوم ذات المسامات الدقيقة بإستعمال المنظفات اللاأيونية.

كما حضر (Jones) وجماعته⁽¹¹²⁾ فوسفات التيتانيوم ذات المسامات الدقيقة بواسطة التفاعل بين حامض الفسفوريك مع بروبوكسايد التيتانيوم أو كلوريد التيتانيوم بوجود أيونات الأمونيوم ثلاثية المثيل.

كما حضر الباحثان (Inagaki and Bhaumik)⁽¹¹³⁾ فوسفات التيتانيوم ذات التركيب المنخلي وذي المسامات الدقيقة وقد بيّننا بأن تلك المادة تمتلك خصائص المبادل الأنيوني.

وقد تمكن الباحث (Fu) وجماعته⁽¹¹⁴⁾ من تحضير مركبين جديدين بلوريين ثلاثي الأبعاد هما:

Oxyfluorinated titanium phosphates



كما درس الباحث (deVal) وجماعته⁽¹¹⁵⁾ تأثير زيادة درجة حرارة التسخين على تركيب ألفا- فوسفات التيتانيوم.

وقد قام (Patel) وجماعته⁽¹¹⁶⁾ بإستخدام فوسفات القصدير والزركونيوم والتيتانيوم رباعية التكافؤ كعوامل مساعدة في عملية سحب جزيئة ماء من الدايلولات الحلقية وتحويلها إلى الايثرات الحلقية، كما قام⁽¹¹⁷⁾ بتحضير الفوسفات من تفاعل كتيون (Cd^{+2}) مع ثلاثة أحماض أمينو ثنائي الفسفوريك.

كما حضر الباحث (Marcu) وجماعته⁽¹¹⁸⁾ فوسفات التيتانيوم والزركونيوم والسيريوم والقصدير ودرسوا فعالية وإنتقائية هذه المركبات كعوامل مساعدة في عملية إزالة الهيدروجين التأكسدية من (n- Butane) في مدى درجة الحرارة (683 – 843) كلفن، كما قام⁽¹¹⁹⁾ بإستخدام فوسفات الفلز الرباعي التكافؤ كعوامل مساعدة حامضية صلبة في عملية تكوين الكيتال الإنتقائي من مركبات الكربونيل.

وقد بين الباحث (Pan) وجماعته⁽¹²⁰⁾ أن بايروفوسفيت التيتانيوم عامل مساعد إنتقائي وفعال جداً في عملية إزالة الهيدروجين التأكسدية من (n- Butane) وتحويله إلى بيوتين وبيوتاديين.

وقد قام (Aronne) وجماعته⁽¹²¹⁾ بتحضير فوسفات التيتانيوم البوتاسيوم المحتوية على B_2O_3 , SiO_2 ذات التركيب البلوري.

وحصل (Casiola) وجماعته⁽¹²²⁾ من تفاعل مركبات فوسفات الزركونيوم مع (Sulphonyl phosphate) في وسط بولي فنيل فلورايد على مركب ذو توصيلية بروتونية عالية يستخدم في حشوات موصلة في بطاريات الليثيوم.

وقد حصل الباحث (Subbiah) وجماعته⁽¹²³⁾ من تفاعل (Sn^{+4}) مع فنيل ثنائي الفوسفات بطريقة هيدروحرارية على مركبات فوسفات القصدير وهي ذات ثباتية ومساحة سطحية عاليتين.

وتمكن الباحث (Delmar) وجماعته⁽¹²⁴⁾ من الحصول على فوسفات الزركونيوم ذات المساحة السطحية العالية التي تقدر ب: $(350 - 400) m^2/g$ وذات مسامية رفيعة بين (10 – 20) A° عند مفاعلة كتيون (Zr^{+4}) مع مواد عضوية وحامض الفسفوريك.

وقد تمكن الباحث (Das) وجماعته⁽¹²⁵⁾ من تحطيم صبغة (Methylene Blue) التي تطرح في المياه أثناء عملية الصباغة عن طريق التحطيم الضوئي لهذه الصبغة بإستخدام سطوح من فوسفات التيتانيوم.

وقد حضر الباحث (Vecchio) وجماعته⁽¹²⁶⁾ مركبات جسرية من كاما- فوسفات التيتانيوم ذات التركيب الطبقي حيث تم إستخدامها كمبادلات أيونية لاعضوية.

كما استخدم الباحث (Khan) وجماعته⁽¹²⁷⁾ البنتونايت في امتزاز أيونات (Cr^{+4} , Cr^{+3} , Ag^{+}) من المحلول المائي وكانت العملية باعثة للحرارة بالنسبة لإمتزاز أيونات (Ag^{+} , Cr^{+3}) بينما كان إمتزاز أيون (Cr^{+4}) من النوع الماص للحرارة.

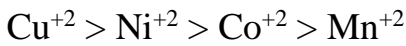
وقد قام (Mellah) وجماعته⁽¹²⁸⁾ بإستخدام البنتونايت الطبيعي في إمتزاز أيونات (Zn^{+2}) من المحلول المائي وكانت العملية باعثة للحرارة.

بينما قام الباحث (Sanchez) وجماعته⁽¹²⁹⁾ بإستخدام السبايولايت كمادة مازة في إمتزاز أيونات (Zn^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2}).

وقد قام (Lin) وجماعته⁽¹³⁰⁾ بإستخدام المونتموريلونايت المحور في إمتزاز أيونات (Zn^{+2} , Cu^{+2}) وقد وجدوا بأن الطين المحور كانت له ألفة عالية بإتجاه الأيونات الممتزة وكانت عملية الإمتزاز من النوع الماص للحرارة والتفاعل من المرتبة الأولى الكاذبة.

وتمكن (Alhawari and Catherine)⁽¹³¹⁾ من إزالة أيونات (Ni^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2}) من بعض المحاليل المخففة بإستخدام بعض الرواسب اللاهوائية كمواد مازة والمجهزة من قبل مشاريع معالجة مياه الفضلات بإستخدام تقنية تدعى الإمتزاز الحيوي (Biosorption) وقد وجدوا أن إمتزاز هذه الأيونات يعتمد بصورة كبيرة على عامل الزمن.

وقد قام (Yuvaz) وجماعته⁽¹³²⁾ بإستخدام سطوح الكاؤولين لإزالة أيونات (Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Mn^{+2}) من محاليلها المائية حيث إن ألفة الإمتزاز كانت في الإتجاه الآتي:



وقد استخدم (Alvarez-Ayuso and Garcia-Sanchez)⁽¹³³⁾ البنتونايت الطبيعي والبنتونايت الحاوي على أيونات الصوديوم في إزالة أيونات (Cd^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3}) من محاليلها المائية وقد وجدوا أن الإمتزاز يتبع معادلة لانكماير.

كما استخدم (Strawn) وجماعته⁽¹³⁴⁾ سطوح المونتموريلونايت والبيديلايت في إمتزاز أيون (Cu^{+2}) تحت ظروف مختلفة من الدالة الحامضية والقوة الأيونية.

وقد قام الباحث (Shahwan) وجماعته⁽¹³⁵⁾ بإمتزاز أيونات (Co^{+2}) من المحلول المائي على سطح البنتونايت الطبيعي وكانت العملية ماصة للحرارة وتتبع معادلة فريندلش.

وفي دراسة قام بها الباحثان (Bhattacharyya and Gupta)⁽¹³⁶⁾ تم فيها استخدام الكاولينايت والأشكال المحوّرة منه بنجاح في عملية إمتزاز أيونات (Cr^{+4}) من الماء وكان الإمتزاز يعتمد بدرجة كبيرة على الدالة الحامضية للمحلول، كما درسنا⁽¹³⁷⁾ إمتزاز أيونات (Ni^{+2}) من المحلول المائي على سطوح الكاولينايت والمونتوريلونايت ومشتقاتها تحت ظروف مختلفة من الدالة الحامضية وتركيز الأيون الممتز وكمية الطين الماز ودرجة الحرارة ووجدنا أن الإمتزاز يعتمد بصورة كبيرة على الدالة الحامضية للمحلول، كما إستخداما⁽¹³⁸⁾ سطوح الكاولينايت والمونتوريلونايت في إمتزاز أيونات (Ni^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2}) من المحلول المائي تحت ظروف مختلفة من تركيز الأيون الممتز وكمية الطين والدالة الحامضية وزمن التفاعل ودرجة الحرارة، كذلك إستخداما⁽¹³⁹⁾ سطوح الكاولينايت والمونتوريلونايت ومشتقاتها من بولي اوكسو- زركونيوم وثلاثي بيوتيل الامونيوم في إزالة أيونات (Cd^{+2}) من المحلول المائي تحت الظروف نفسها ووجدنا أن التفاعل من الدرجة الثانية والإمتزاز يتبع معادلة فريندلش ولانكماير، كما قاما⁽¹⁴⁰⁾ بإستخدام المونتوريلونايت والشكل المحفز بالحامض في إمتزاز أيونات (Ni^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Cd^{+2}) من الماء تحت ظروف مختلفة من الدالة الحامضية وتركيز الأيون الممتز وكمية الطين وزمن التفاعل ودرجة الحرارة.

كما درست الباحثة (رؤى)⁽¹⁴¹⁾ آيزوثيرمات الإمتزاز لأيون (Fe^{+3}) على سطوح أطيان عراقية وهي: (الأتابلكايت والبنتونايت والكاولين) وكان شكل الأيزوثيرم يتبع معادلة لانكماير في جميع الحالات.

13-1 الهدف من البحث

The Aim Of The Study

نظراً لما تتمتع به المركبات الفوسفاتية من صفات المقاومة الحرارية والثبوتية ومقاومة الأكسدة وإمتلاكها مسامية دقيقة ومنتظمة (مركبات منخلية) وسهولة الحصول عليها لكونها قليلة الكلفة دعنا إلى تحضير فوسفات التيتانيوم غير المتبلورة ذات التركيب الطبقي لإمتزاز بعض أيونات المعادن الثقيلة السامة مثل: (Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3}) من محاليلها المائية كما تم دراسة قابلية فوسفات التيتانيوم لإمتزاز بعض أيونات المعادن الثقيلة ذات التأثير السمي على الكائنات الحية. كذلك تم دراسة كفاءتها في ظروف مختلفة من درجة الحرارة والدالة الحامضية وتأثير وزن المادة المازة وتركيز الأيون الممتز فضلاً عن دراسة حركية إمتزاز بعض أيونات المعادن الثقيلة السامة وهي: (Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3}) من محاليلها المائية على سطح فوسفات التيتانيوم.

الفصل الثاني : الجزء العملي

Experimental Part

1-2 الأجهزة *Instruments*

١. مطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية (UV –Visible).

A) UV –Visible, Spectrophotometer Shimadzu UV –Visible, 1700 Japan.

B) UV –Visible Spectrophotometer, GBC Scientific Equipment, Cintra-5, Italy.

٢. جهاز قياس الدالة الحامضية.

Hanna, pH –meter 112 Instrument, Romania.

٣. جهاز الحمام المائي مزود بهزاز كهربائي ومتحكم بدرجة الحرارة.

Thermostated Shaker Bath, GFL (D-3006). Fed. Rep. of Germany.

٤. فرن كهربائي لتجفيف الأدوات والمواد الكيميائية.

Laboratory Oven, Memmort / W. Germany.

٥. جهاز الطرد المركزي.

Centrifuge, Megafuge 1.0, Herouse Sepatech, Germany. (3000 rpm)

٦. ميزان كهربائي حساس ذي أربعة مراتب عشرية.

Electric Sensetive Balance, Sartorius median, Lab. BL 210 S., Germany.

٧. مسخن كهربائي مع محرك مغناطيسي.

Hot plate with Megnetic stirrer, LMS -100, Korea.

٨. جهاز قياس التحليل الحراري الوزني (TG).

TG/DTG were carried out with a Setaram TG-DSC-11 apparatus with fully programmable heating and cooling sequence sweep gas valve switching and data analysis, USA.

٩. جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR).

Fourier transform infra red (FTIR) spectra were recorded by using a Perkin-Elmer 1750X spectrophotometer using KBr pellet in the range of (400-4000) cm^{-1} , USA.

2-2 المواد الكيميائية *Chemicals*

استعملت المواد الكيميائية المذكورة في الجدول (1-2) الذي يتضمن بعض خصائصها

الفيزيائية.

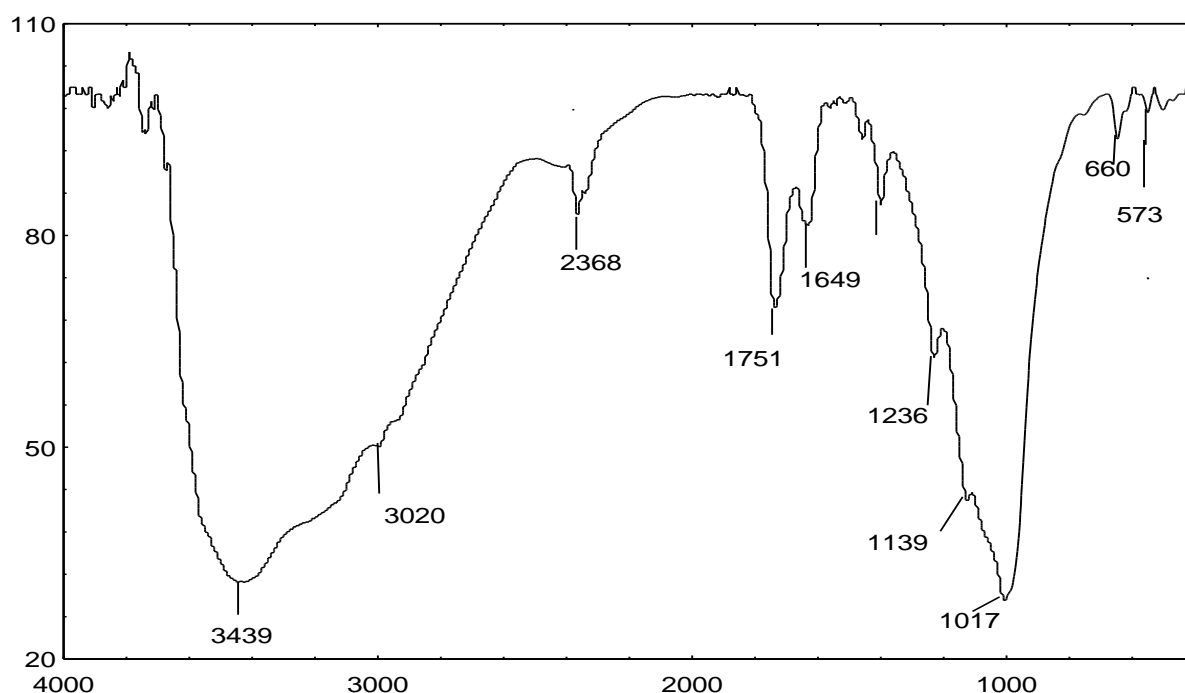
الجدول (1-2): المركبات الكيميائية المستعملة وبعض خصائصها الفيزيائية

Substance	Chemical formula	Molecular weight	Purity	Source
Chromium(III) nitrate nona hydrate	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	400.15	99%	BDH chemicals Ltd, Poole, England.
Iron (III) nitrate nona hydrate	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404.00	99%	BDH chemicals Ltd, Poole, England.
Cobalt (II) nitrate hexa hydrate	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291.04	99%	BDH chemicals Ltd, Poole, England.
Nickel (II) nitrate hexa hydrate	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290.81	98%	BDH chemicals Ltd, Poole, England.
Titanium tetra chloride	TiCl_4	189.71	99%	BDH chemicals Ltd, Poole, England.
Lactic acid	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	90.08	90%	BDH chemicals Ltd, Poole, England.
Phosphoric acid	H_3PO_4	98.00	85%	BDH chemicals Ltd, Poole, England.
Nitric acid	HNO_3	63.01	70.5%	Fluka – Garanite, Switzerland.
Sodium hydroxid	NaOH	40.00	99%	BDH chemicals Ltd, Poole, England.
Ammonium hydroxid	NH_4OH	35.00	98%	BDH chemicals Ltd, Poole, England.

3-2 تحضير فوسفات التيتانيوم

Preparation of Titanium Phosphate

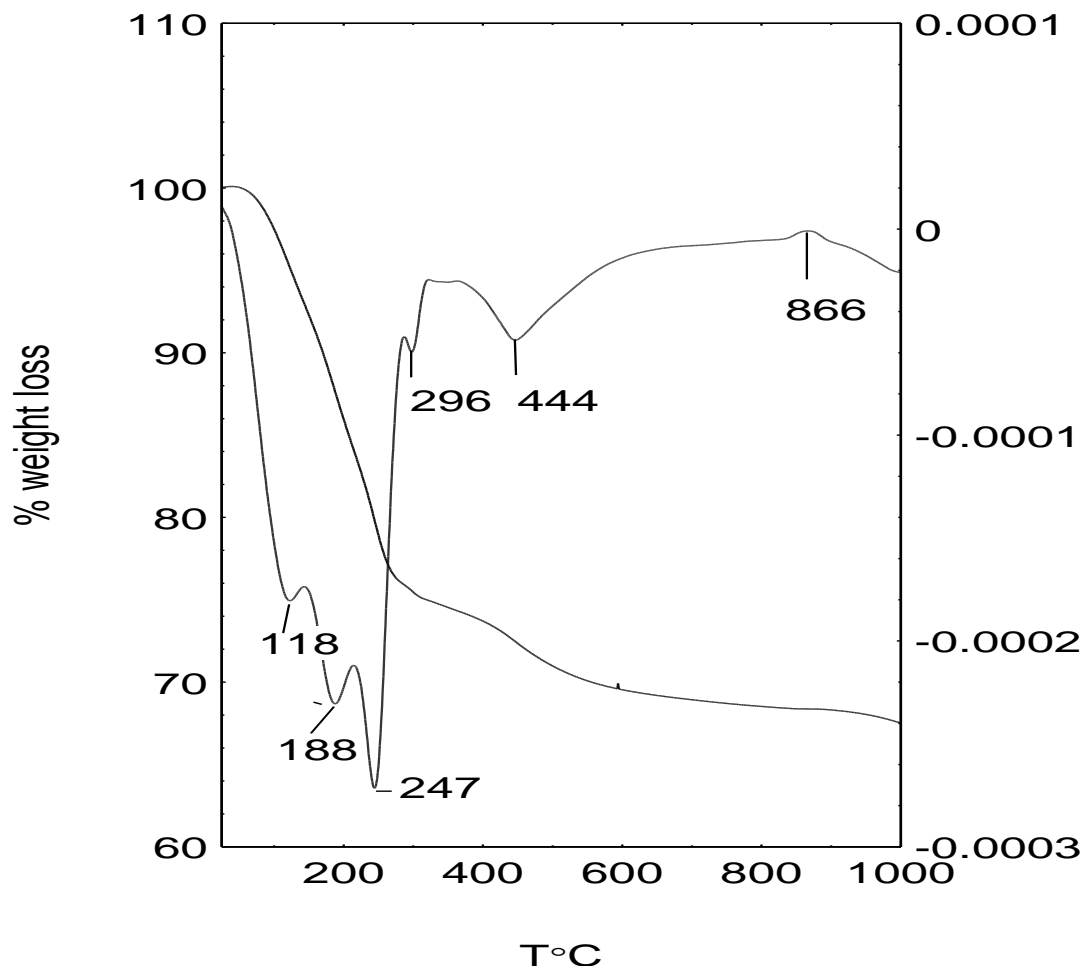
تم تحضير السطح الماز المستعمل عن طريق التفاعل بين محلول يحتوي على (116) مل من الماء المقطر و(8) مل من حامض اللاكتيك و(1) مل من هيدروكسيد الأمونيوم و(3) مل من رباعي كلوريد التيتانيوم مع محلول من حامض الفسفوريك (30%) حيث تم فصل الراسب الجيلاتيني الأبيض المتكون بإستعمال جهاز الطرد المركزي لمدة (30) دقيقة وبسرعة (3000 rpm) وبعد ذلك تم تجفيفه في الفرن الكهربائي بدرجة (373 – 353) كلفن ولمدة (٨) ساعات ثم سُحق وتم حفظه.⁽¹¹⁸⁾ وقد تم أخذ طيف الأشعة تحت الحمراء والتحليل الحراري الوزني والوزني التفاضلي لسطح فوسفات التيتانيوم المحضر كما مبين في الشكلين (٢-١)، (٢-٢) على التوالي.



الشكل (1-2): طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لسطح فوسفات التيتانيوم المحضر

يبين الشكل (١-٢): طيف الأشعة تحت الحمراء للسطح الماز حيث تشير الحزمتين عند (٦٦٠ و٥٧٣) سم^{-١} إلى إهتزازات إنحناء الأصرة (O-Ti-O) و(O-P-O) على التوالي كما تشير الحزمتين عند (١٢٣٦ و١٠١٧) سم^{-١} إلى إهتزازات مط الأصرة (P-O) أما الحزمة عند (1139) سم^{-١} فتشير إلى إهتزازات الأصرة (Ti-OH)، الحزم الثلاثة الموجودة عند (2368 و1751 و1649) سم^{-١} تعزى إلى إهتزازات إنحناء الأواصر (H-OH)

و(Ti-OH) و(P-OH) الموجودة في جزيئات الماء وهيدروكسيد التيتانيوم وهيدروكسيد الفسفور نتيجة التميؤ عند التحضير والتناسق وتشير الحزمتين العريضتين عند (٣٠٢٠ و٣٤٣٩) سم^{-١} إلى إهتزازات مجاميع (OH) الموجودة في المركب.



الشكل (2-2): منحنيات التحليل الحراري الوزني (TG) والتحليل الحراري الوزني التفاضلي (DTG) لسطح فوسفات التيتانيوم المحضر

يبين الشكل (2-2): التحليل الحراري الوزني التفاضلي (DTG) للسطح الماز حيث تشير القمة الأولى عند (١١٨) إلى تبخر ماء السطح الممتز فيزيائياً وتشير القمة عند (١٨٨) إلى تبخر الماء الداخلي الموجود بين الطبقات أما القمة عند (٢٤٧) فتشير إلى فقدان مجاميع الهيدروكسيل من (Ti-OH) و(P-OH) وتشير القمتان عند (٤٤٤ و٢٩٦) إلى فقدان مجاميع (H₂PO₄ و HPO₄) على التوالي وجميعها قمم ماصة للحرارة (Endothermic) وهناك قمة واحدة صغيرة عند (٨٦٦) باعثة للحرارة (Exothermic) تشير إلى تحوّل السطح الصلب إلى أكاسيد التيتانيوم والفسفور وهي أكاسيد ثابتة التركيب الكيميائي.

4-2 تحضير المحاليل القياسية

Preparation of Standard Solutions

١. تحضير المحلول القياسي لأيون Cr^{+3} :

تم تحضير المحلول القياسي لأيون Cr^{+3} وذلك بإذابة (7.69) غرام من ملح $(Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ في (1) لتر من الماء المقطر وذلك لتحضير محلول بتركيز (1000) ppm ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة من الأيون وبتراكيز تتراوح بين (10 – 50) ppm بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز وتخفيفه بالماء المقطر.

٢. تحضير المحلول القياسي لأيون Fe^{+3} :

تم تحضير المحلول القياسي لأيون Fe^{+3} وذلك بإذابة (7.21) غرام من ملح $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ في (1) لتر من الماء المقطر وذلك لتحضير محلول بتركيز (1000) ppm ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة من الأيون وبتراكيز تتراوح بين (10 – 50) ppm بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز وتخفيفه بالماء المقطر.

٣. تحضير المحلول القياسي لأيون Co^{+2} :

تم تحضير المحلول القياسي لأيون Co^{+2} وذلك بإذابة (4.93) غرام من ملح $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ في (1) لتر من الماء المقطر وذلك لتحضير محلول بتركيز (1000) ppm ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة من الأيون وبتراكيز تتراوح بين (10 – 50) ppm بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز وتخفيفه بالماء المقطر.

٤. تحضير المحلول القياسي لأيون Ni^{+2} :

تم تحضير المحلول القياسي لأيون Ni^{+2} وذلك بإذابة (4.94) غرام من ملح $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ في (1) لتر من الماء المقطر وذلك لتحضير محلول بتركيز (1000) ppm ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة من الأيون وبتراكيز تتراوح بين (10 – 50) ppm بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز وتخفيفه بالماء المقطر.

٥. تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم :

تم تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم وذلك بإذابة (0.04) غرام من (NaOH) في (100) مل من الماء المقطر وذلك لتحضير محلول بتركيز (0.01) مولاري.

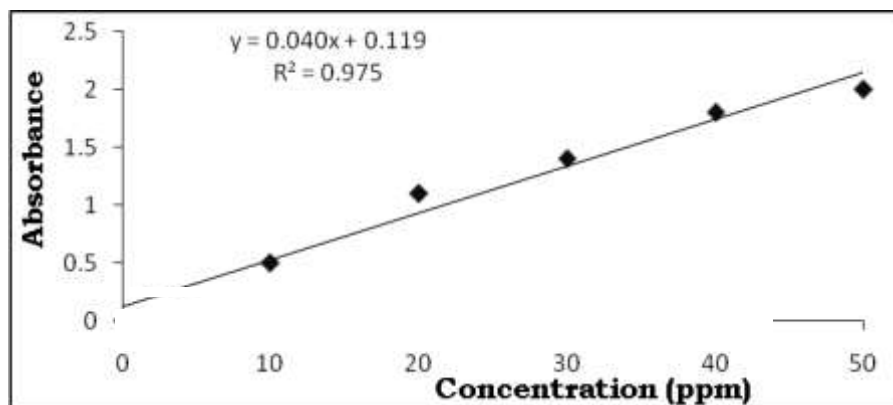
٦. تحضير محلول حامض النتريك :

تم تحضير محلول حامض النتريك بتركيز (0.01) مولاري وذلك بأخذ (0.367) مل من حامض النتريك المركز ثم اكمل الحجم إلى (500) مل من الماء المقطر.

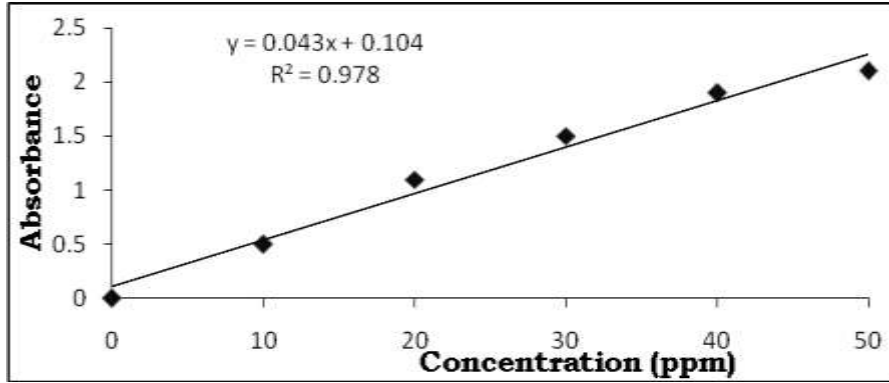
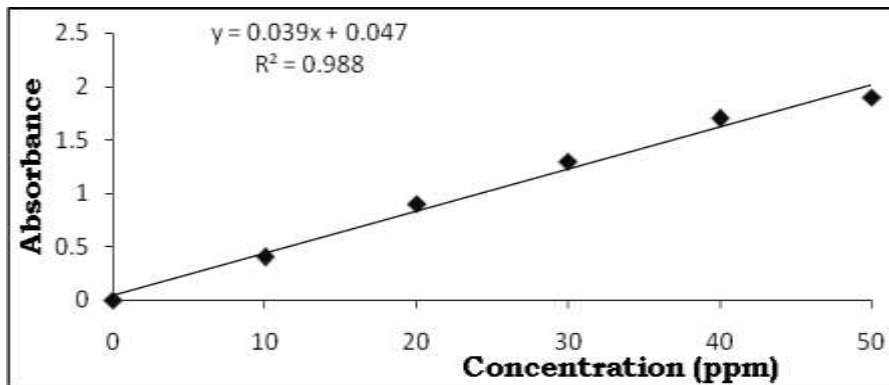
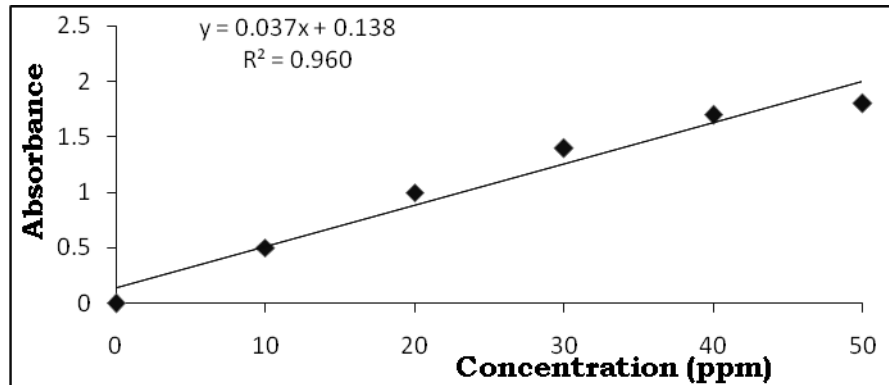
5-2 تعيين الطول الموجي الأعظم ومنحني المعايرة

Determination of λ_{max} and Calibration Curve

لتعيين الطول الموجي الذي يحدث عنده أعلى إمتصاص (λ_{max}) تم أخذ طيف الإمتصاص للمحاليل المائية للأيونات التي شملتها الدراسة بإستعمال مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية ضمن المدى (200- 800) نانوميتر بإستعمال خلية من الكوارتز طول مقطعها العرضي (1) سم، كما تم تعيين منحني المعايرة الذي يمثل العلاقة بين الإمتصاص والتركيز عن طريق تحضير خمسة تراكيز متتالية ضمن المدى (10 - 50) ppm من المحاليل المائية للأيونات المستعملة في هذه الدراسة وتم قياس الإمتصاص لهذه التراكيز عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لكل أيون، وبعدها رسم المنحني القياسي بين الإمتصاص (Absorbance) والتركيز (Concentration) وكما مبين في الأشكال: (3-2)، (4-2)، (5-2)، (6-2).



الشكل (3-2): منحني المعايرة للمحلول المائي لأيون Cr^{+3}

الشكل (4-2): منحنى المعايرة للمحلول المائي لأيون Fe^{+3} الشكل (5-2): منحنى المعايرة للمحلول المائي لأيون Co^{+2} الشكل (6-2): منحنى المعايرة للمحلول المائي لأيون Ni^{+2}

6-2 تحديد وزن المادة الماره والزمن اللازم

لحدوث الإتزان

Determination of Adsorbent weight and Equilibrium Time for Adsorption Systems

لتحديد وزن المادة المازة الذي يعطي أعلى كمية إمتزاز؛ تم أخذ أوزان مختلفة للسطح الماز وهي: (0.1, 0.3, 0.5, 0.7) غرام ووضعت في تماس مع (25) مل من محلول المادة الممتزة وبتركيز (10) ppm ، وقيس لها الإمتصاص بعد مرور ساعة من وضعها في الحمام المائي المزود بهزاز وبدرجة (303) كلفن، وتم تكرار هذه العملية على التراكيز (20 - 50) ppm، وتم إختيار وزن السطح الماز الذي أعطى أكبر كمية إمتزاز وكانت قيمته (0.1) غرام.

أما فيما يتعلق بتحديد الزمن اللازم لحدوث الإلتزان بين السطح الماز والمادة الممتزة، تم إختيار تركيز (50) ppm من كل أيون في تماس مع (0.1) غرام من فوسفات التيتانيوم، وذلك بأخذ عشرة دوارق وضع في كل منها (25) مل من المحلول المائي لكل أيون ثم وضعت هذه الدوارق في حمام مائي مزود بهزاز ومسيطر على درجة الحرارة وثبتت درجة الحرارة عند (303) كلفن ثم سحبت محاليل منها في أوقات متتالية وتم قياس الإمتصاص لها لمعرفة التغير في التركيز مع مرور الزمن، فوجد أن أفضل زمن لحدوث الإلتزان هو: (120) دقيقة لأيوني (Fe^{+3} و Cr^{+3}) و(180) دقيقة لأيون (Ni^{+2}) و(240) دقيقة لأيون (Co^{+2}).

7-2 تعيين آيزوثيرمات الامتزاز

Determination of Adsorption Isotherms

لإيجاد آيزوثيرمات الإمتزاز تم تحضير خمسة تراكيز من المحلول المائي لكل أيون ضمن المدى (10-50) ppm ثم أخذ (25) مل من كل تركيز ووضعت في دوارق حجمية سعة (25) مل في تماس مع (0.1) غرام من فوسفات التيتانيوم، ثم وضعت هذه الدوارق الحجمية في الحمام المائي المزود بهزاز بدرجة (303) كلفن وبعد الوصول إلى زمن الإلتزان المحدد مسبقاً لكل أيون، تركت المحاليل لتركد بعدها وضعت في أنابيب إختبار زجاجية ووضعت في جهاز الطرد المركزي لمدة نصف ساعة وبسرعة (3000) rpm بعد ذلك تم ترشيح المحاليل، ثم قيس لها الإمتصاص بإستعمال مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية، بعدها تم تحديد تركيز كل محلول عند الإلتزان C_e (mg/l) من منحنيات المعايرة ثم حسبت كمية المادة الممتزة Q_e (mg/g)

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) V_{sol}}{m} \dots\dots\dots (19-1) \quad \text{بحسب العلاقة الآتية: (142)}$$

8-2 تأثير درجة الحرارة في الإمتزاز

Effect of Temperature on Adsorption

لغرض دراسة تأثير درجة الحرارة في الإمتزاز تم دراسة أيزوثيرم الإمتزاز لكل من الأيونات (Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3}) بدرجات حرارية متتالية هي: (293 , 303 , 313 , 323) كلفن.

9-2 تأثير الدالة الحامضية في الإمتزاز

Effect of pH on Adsorption

لدراسة تأثير تغير الدالة الحامضية للمحلول في الإمتزاز تم دراسة إمتزاز الأيونات (Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3}) على سطح فوسفات التيتانيوم بالطريقة نفسها المذكورة في الفقرة (2-7) وعند قيم (pH = 1, 2, 3, 4, 5, 6) بالنسبة إلى أيوني (Fe^{+3} , Cr^{+3}) وعند قيم (9 , 7 , 5 , 3) بالنسبة إلى أيوني (Ni^{+2} , Co^{+2}).

10-2 الدراسات الحركية *Kinetic Studies*

تم تتبع الدراسات الحركية بواسطة مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية وذلك بأخذ عشرة دوارق حجمية وضع في كل منها (25) مل وبتركيز (50) ppm من كل من المحاليل الممتزة في تماس مع (0.1) غرام من السطح الماز ثم وضعت هذه الدوارق في الحمام المائي المزود بهزاز بدرجة (303) كلفن وبعدها سحبت الدوارق في أوقات متتالية وتم قياس مقدار الإمتصاص لها وهكذا تم متابعة النقصان في شدة الإمتصاص في أزمنة متعاقبة عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لكل أيون وذلك لمعرفة رتبة التفاعل.

الفصل الثالث : النتائج والمناقشة

Results & Discussion

1-3 آيزوثيرمات الإمتزاز *Adsorption Isotherms*

أجريت دراسة إمتزاز الكاتيونات (Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3}) من محاليلها المائية على سطح فوسفات التيتانيوم وقد تم حساب الكمية الممتزة (Q_e) المقابلة لكل قيمة من قيم تراكيز الاتزان (C_e) عند تراكيز ودوال حامضية مختلفة ودرجة حرارة (303) كلفن كما مبين في الجداول: (1-3)، (2-3)، (3-3)، (4-3).

ورسمت كمية المادة الممتزة مقابل تركيز الاتزان لإعطاء الشكل العام لآيزوثيرمات الإمتزاز كما مبين في الأشكال: (1-3)، (2-3)، (3-3)، (4-3). إن الشكل العام لهذه الآيزوثيرمات يشير إلى أنها من الصنف (S, L) بحسب تصنيف (Giles). ويستند الآيزوثيرم من الصنف (S, L) إلى أساسيات فريندلش للإمتزاز ويتحقق في حالة السطوح غير المتجانسة، إذ يتم الإمتزاز بقوى مختلفة على الأجزاء المختلفة من السطح، كذلك تقل طاقة الإمتزاز بزيادة الجزء المغطى من السطح،⁽¹⁴⁴⁾ إذ إن الجزيئات الممتزة تميل إلى أن تتراص (packed) في صفوف أو عناقيد على السطح، وهذا ما يؤكد شكل الآيزوثيرم إذ يزداد الإمتزاز كلما ازداد تركيز الاتزان.⁽¹⁴⁴⁾

ومن آيزوثيرمات الامتزاز للكاتيونات (Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3}) نلاحظ أن أعلى قيمة للإمتزاز هي لأيون (Fe^{+3}) مقارنة بالأيونات الثلاثة حيث يكون ترتيب إمتزاز الكاتيونات على سطح فوسفات التيتانيوم كالاتي:

$$Fe^{+3} > Cr^{+3} > Ni^{+2} > Co^{+2}$$

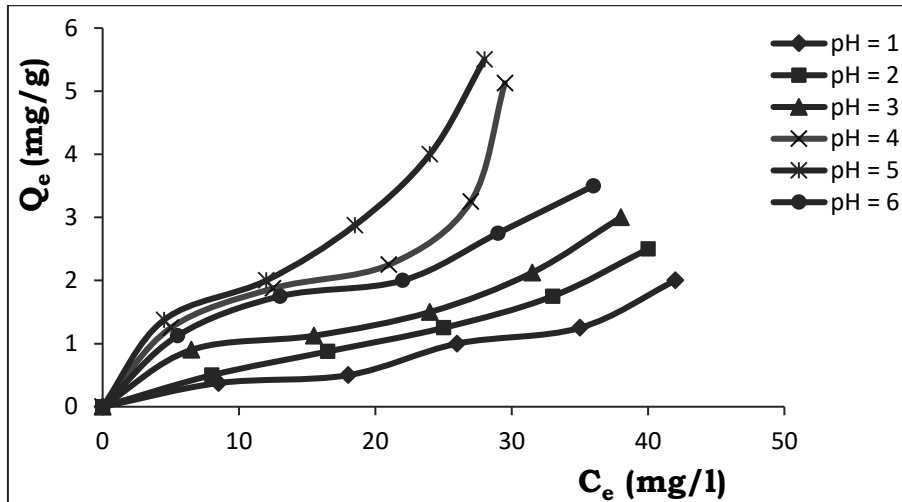
ويعزى السبب في ذلك إلى أن أيون (Fe^{+3}) صغير الحجم وبالتالي يتحرك بسرعة كبيرة باتجاه السطح الماز. أما الأيونات الثلاثة الباقية فتكون أكبر حجماً مما يؤدي إلى تقليل سرعتها وإحاطة جزيئات الماء بها وإعاقتها عن الحركة.

ومن النتائج المبينة في الجداول: (3-5)، (3-6)، (3-7)، (3-8) والأشكال: (3-5)، (3-7)، (3-9)، (3-11) يلاحظ أنها تتبع معادلة فريندلش لإعطائها صورة خطية من خلال رسم قيم $(\log Q_e)$ مقابل $(\log C_e)$ كما أنها تتبع معادلة لانكماير لإعطائها علاقة خطية عند رسم (C_e / Q_e) مقابل (C_e) وكما موضح في الأشكال: (3-6)، (3-8)، (3-10)، (3-12).

الجدول (1-3): امتزاز أيون Cr^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن وزمن الإتزان (١٢٠) دقيقة

C _o (mg/l)	pH = 1		pH = 2		pH = 3	
	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)
١٠	٨,٥٠	٠,٣٧	٨,٠٠	٠,٥٠	٦,٥٠	٠,٩٠
٢٠	١٨,٠٠	٠,٥٠	١٦,٥٠	٠,٨٧	١٥,٥٠	١,١٢
٣٠	٢٦,٠٠	١,٠٠	٢٥,٠٠	١,٢٥	٢٤,٠٠	١,٥٠
٤٠	٣٥,٠٠	١,٢٥	٣٣,٠٠	١,٧٥	٣١,٥٠	٢,١٢
٥٠	٤٢,٠٠	٢,٠٠	٤٠,٠٠	٢,٥٠	٣٨,٠٠	٣,٠٠

C _o (mg/l)	pH = 4		pH = 5		pH = 6	
	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)
١٠	٥,٠٠	١,٢٥	٤,٥٠	١,٣٧	٥,٥٠	١,١٢
٢٠	١٢,٥٠	١,٨٧	١٢,٠٠	٢,٠٠	١٣,٠٠	١,٧٥
٣٠	٢١,٠٠	٢,٢٥	١٨,٥٠	٢,٨٧	٢٢,٠٠	٢,٠٠
٤٠	٢٧,٠٠	٣,٢٥	٢٤,٠٠	٤,٠٠	٢٩,٠٠	٢,٧٥
٥٠	٢٩,٥٠	٥,١٢	٢٨,٠٠	٥,٥٠	٣٦,٠٠	٣,٥٠

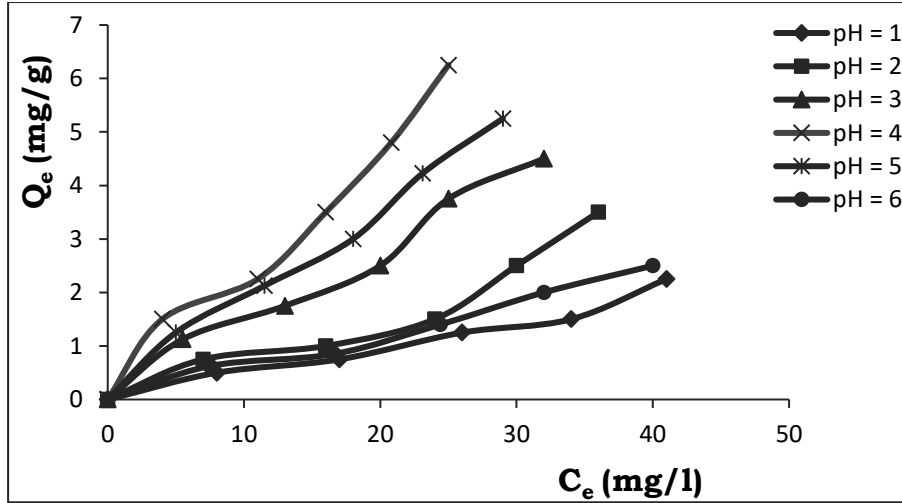


الشكل (١-٣): أيزوثيرمات الامتزاز لأيون Cr^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم عند الدوال الحامضية المختلفة وبدرجة حرارة (303) كلفن

الجدول (٢-3): امتزاز أيون Fe^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن وزمن الإتزان (١٢٠) دقيقة

C _o (mg/l)	pH = 1		pH = 2		pH = 3	
	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)
١٠	٨,٠٠	٠,٥٠	٧,٠٠	٠,٧٥	٥,٥٠	١,١٢
٢٠	١٧,٠٠	٠,٧٥	١٦,٠٠	١,٠٠	١٣,٠٠	١,٧٥
٣٠	٢٥,٠٠	١,٢٥	٢٤,٠٠	١,٥٠	٢٠,٠٠	٢,٥٠
٤٠	٣٤,٠٠	١,٥٠	٣٠,٠٠	٢,٥٠	٢٥,٠٠	٣,٧٥
٥٠	٤١,٠٠	٢,٢٥	٣٦,٠٠	٣,٥٠	٣٢,٠٠	٤,٥٠
C _o (mg/l)	pH = 4		pH = 5		pH = 6	
	C _e	Q _e	C _e	Q _e	C _e	Q _e

	(mg/l)	(mg/g)	(mg/l)	(mg/g)	(mg/l)	(mg/g)
١٠	٤,٠٠	١,٥٠	٥,٠٠	١,٢٥	٧,٥٠	٠,٦٢
٢٠	١١,٠٠	٢,٢٥	١١,٥٠	٢,١٢	١٦,٦٠	٠,٨٥
٣٠	١٦,٠٠	٣,٥٠	١٨,٠٠	٣,٠٠	٢٤,٤٠	١,٤٠
٤٠	٢٠,٨٠	٤,٨٧	٢٣,١٠	٤,٢٢	٣٢,٠٠	٢,٠٠
٥٠	٢٥,٠٠	٦,٢٥	٢٩,٠٠	٥,٢٥	٤٠,٠٠	٢,٥٠



الشكل (2-3): آيزوثيرمات الامتزاز لأيون Fe^{3+} على سطح فوسفات التيتانيوم عند الدوال الحامضية المختلفة وبدرجة حرارة (303) كلفن

الجدول (3-3): امتزاز أيون Co^{2+} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن وزمن الإتزان (٢٤٠) ^{٦٤٠}

C _٠ (mg/l)	pH = 3		pH = 5		pH = 7		pH = 9	
	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)
١٠	٨,٠٠	0.50	٦,٤٠	٠,٩٠	٦,٨٠	٠,٨٠	٧,٤٠	٠,٦٥
٢٠	١٥,٠٠	١,٢٥	١٢,٠٠	٢,٠٠	١٢,٨٠	١,٨٠	١٤,٠٠	١,٥٠
٣٠	٢٤,٠٠	١,٥٠	١٩,٦٠	٢,٦٠	٢٢,٠٠	٢,٠٠	٢٣,٠٠	١,٧٥
٤٠	٣٢,٠٠	٢,٠٠	٢٧,٢٠	٣,٢٠	٢٩,٢٠	٢,٧٠	٣٠,٨٠	٢,٣٠
٥٠	٤١,٠٠	٢,٢٥	٣٤,٠٠	٤,٠٠	٣٦,٠٠	٣,٥٠	٣٨,٠٠	٣,٠٠

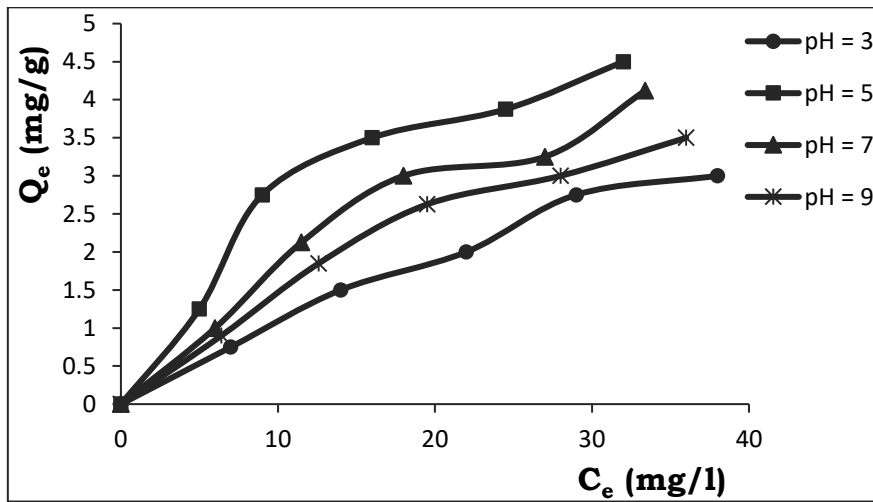
● pH = 3
 ■ pH = 5
 ▲ pH = 7
 ✱ pH = 9

50

الشكل (3-3): آيزوثيرمات الامتزاز لأيون Co^{2+} على سطح فوسفات التيتانيوم عند الدوال الحامضية المختلفة وبدرجة حرارة (303) كلفن

الجدول (3-4): امتزاز أيون Ni^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن وزمن الإمتزاز (180) دقيقة

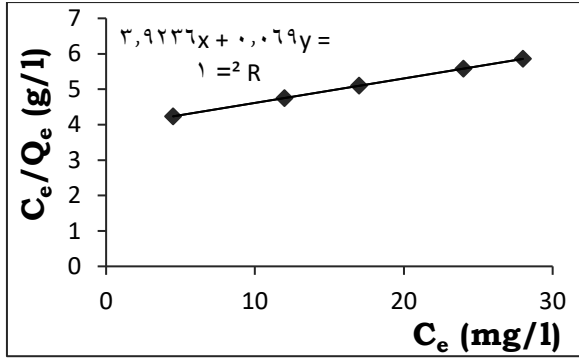
C_0 (mg/l)	pH = 3		pH = 5		pH = 7		pH = 9	
	C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)
10	7,00	0.75	5.00	1,25	6.00	1.00	6,40	0,90
20	14,00	1,50	9.00	2,75	11,50	2,12	12,60	1,85
30	22,00	2,00	16,40	3,40	18.00	3.00	19,50	2,62
40	29,00	2,75	24,50	3,87	27.00	3,25	28.00	3.00
50	38,00	3,00	32.00	4,50	33,40	4,15	36.00	3,50



الشكل (3-4): آيزوثيرمات الامتزاز لأيون Ni^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم عند الدوال الحامضية المختلفة وبدرجة حرارة (303) كلفن

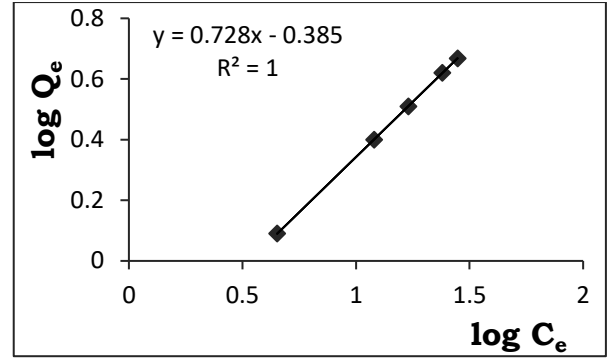
الجدول (3-5): يبين قيم لوغارتيم كل من C_e , Q_e لأيون Cr^{+3} بدرجة حرارة (303) كلفن وعند دالة حامضية pH =

C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)	C_e/Q_e (g/l)	Log C_e	Log Q_e
10	4,500	1,275	3,272	0,653	0,138
20	12,000	2,000	6,000	1,079	0,301
30	18,500	2,870	6.445	1,267	0,457
40	24,000	4,000	6,000	1,380	0,602
50	28,000	5,500	5,090	1,447	0,740



الشكل (٦-٣) :

مستقيم لانكماير لامتماز أيون الكروم (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن

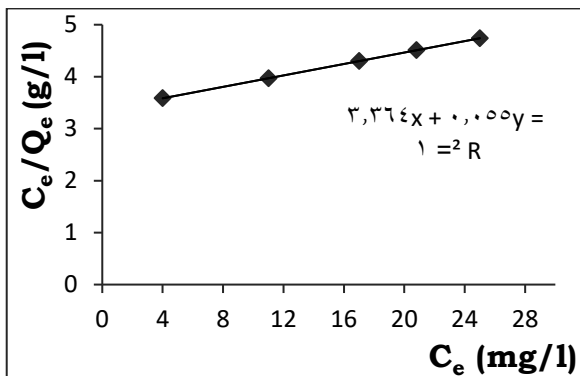


الشكل (٥-٣) :

مستقيم فريندلش لامتماز أيون الكروم (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن

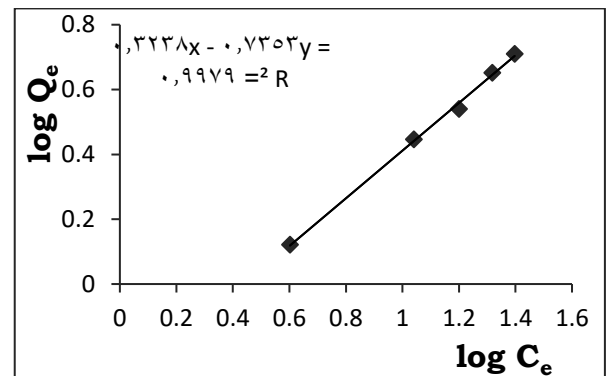
الجدول (6-٣): يبين قيم لوغارتيم كل من C_e , Q_e لأيون Fe^{+3} بدرجة حرارة (303) كلفن وعند دالة حامضية $pH = \epsilon$

C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)	C_e/Q_e (g/l)	Log C_e	Log Q_e
١٠	٤,٠٠٠	١,٥٠٠	٢,٦٦٦	٠,٦٠٢	٠,١٧٦
٢٠	١١,٠٠٠	٢,٢٥٠	٤,٨٨٨	١,٠٤١	٠,٣٥٢
٣٠	١٦,٠٠٠	٣,٥٠٠	4.571	١,٢٠٤	٠,٥٤٤
٤٠	٢٠,٨٠٠	٤,٨٠٠	٤,٣٣٣	١,٣١٨	٠,٦٥٣
٥٠	٢٥,٠٠٠	٦,٢٥٠	٤,٠٠٠	١,٣٩٧	٠,٧٩٥



الشكل (٨-٣) :

مستقيم لانكماير لامتماز أيون الحديد (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن



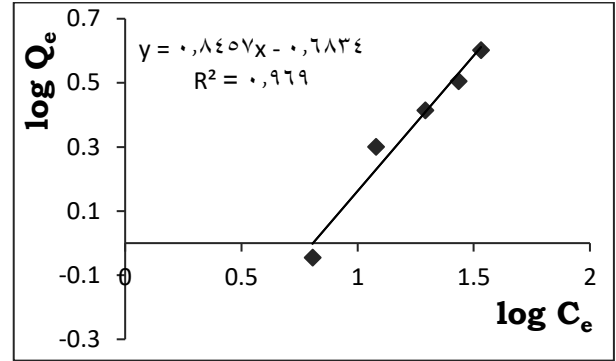
الشكل (7-٣) :

مستقيم فريندلش لامتماز أيون الحديد (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن

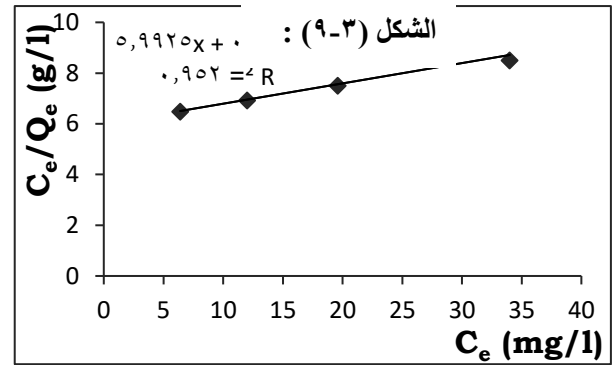
C_0	C_e	Q_e	C_e/Q_e	Log C_e	Log Q_e
-------	-------	-------	-----------	-----------	-----------

الجدول (٧-٣): يبين قيم لوغارتيم كل من C_e , Q_e لأيون Co^{+2} بدرجة حرارة (303) كلفن وعند دالة حامضية pH =

(mg/l)	(mg/l)	(mg/g)	(g/l)		
١٠	٦,٤٠٠	٠,٩٠٠	٧,١١١	٠,٨٠٦	-٠,٠٤٥
٢٠	١٢,٠٠٠	٢,٠٠٠	٦,٠٠٠	١,٠٧٩	٠,٣٠١
٣٠	١٩,٦٠٠	٢,٦٠٠	٧,٥٣٨	١,٢٩٢	٠,٤١٤
٤٠	٢٧,٢٠٠	٣,٢٠٠	٨,٥٠٠	١,٤٣٤	٠,٥٠٥
٥٠	٣٤,٠٠٠	٤,٠٠٠	٨,٥٠٠	١,٥٣١	٠,٦٠٢



الشكل (١٠-٣):

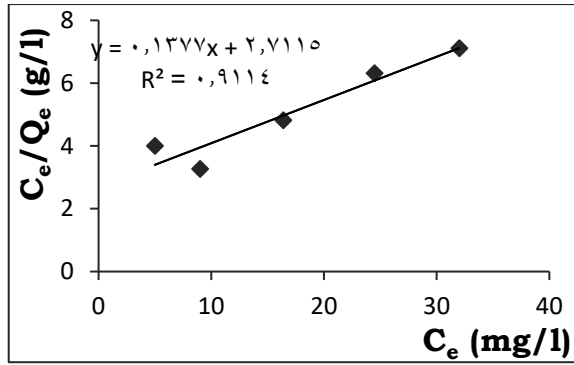


مستقيم لانكماير لامتزاز أيون الكوبلت (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن

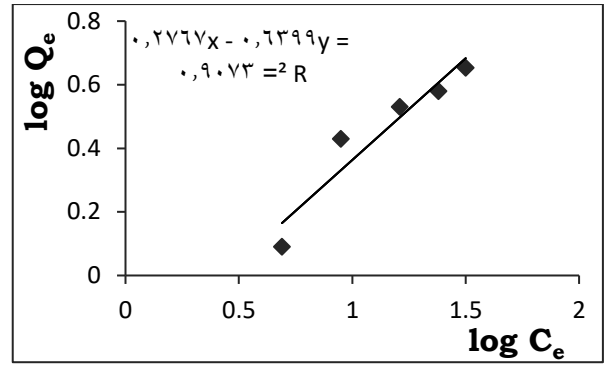
مستقيم فريندلس لامتزاز أيون الكوبلت (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن

الجدول (٨-٣): يبين قيم لوغارتيم كل من C_e , Q_e لأيون Ni^{+2} بدرجة حرارة (303) كلفن وعند دالة حامضية pH =

C_o (mg/l)	C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)	C_e/Q_e (g/l)	Log C_e	Log Q_e
١٠	٥,٠٠٠	١,٢٥٠	٤,٠٠٠	٠,٦٩٨	٠,٠٩٦
٢٠	٩,٠٠٠	٢,٧٥٠	٣,٢٧٢	٠,٩٥٤	٠,٤٣٩
٣٠	١٦,٤٠٠	٣,٤٠٠	٤,٨٢٣	١,٢١٤	٠,٥٣١
٤٠	٢٤,٥٠٠	٣,٨٧٠	٦,٣٢٢	١,٣٨٩	٠,٥٨٨
٥٠	٣٢,٠٠٠	٤,٥٠٠	٧,١١١	١,٥٠٥	٠,٦٥٣



الشكل (٣-١٢) :



الشكل (٣-١١) :

مستقيم لانكماير لامتزاز أيون النيكل (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن

مستقيم فريندلش لامتزاز أيون النيكل (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن

تم حساب ثوابت فريندلش ولانكماير التجريبية ومعامل الإرتباط (a, b, K_f, n, R) من معطيات تلك المستقيمات بعد معالجتها بطريقة المربعات الصغرى (Least Square method) وكما مبين في الجدول (٣-٩)

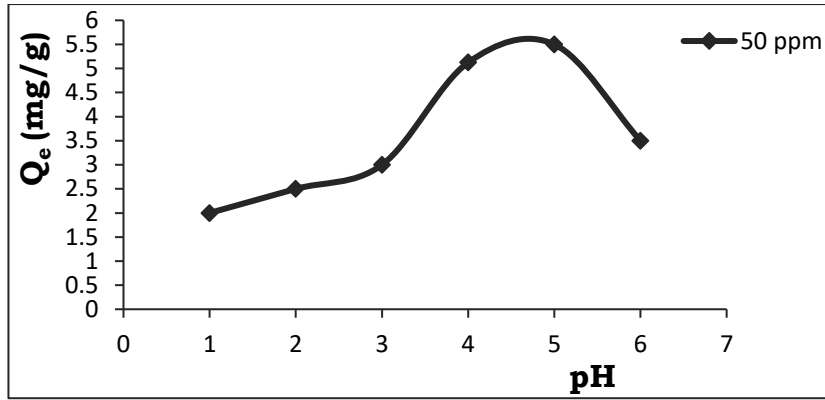
الجدول (٣-٩): قيم ثوابت فريندلش ولانكماير للأيونات الممتزة على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن

Ion	Cr ⁺³	Fe ⁺³	Co ⁺²	Ni ⁺²
n	١,٣٧٣	١,٣٥١	١,١٨٣	١,٥٧٤
K _f	٢,٤٢٦	٢,١٠٨	٤,٨١٩	١,٨٤٥
a	٠,٢٥٤	٠,٢٩٧	٠,١٦٦	٠,٣٧٥
b	٠,٠١٧	٠,٠١٦	٠,٠١٢	٠,٠٥١

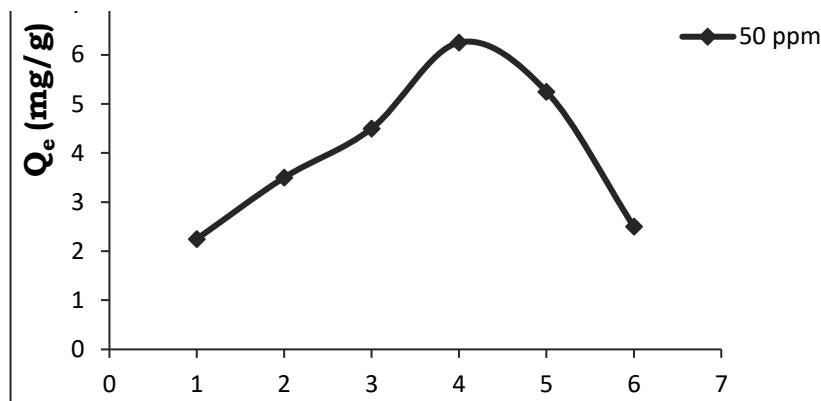
2-3 تأثير الدالة الحامضية في الإمتزاز

pH Effect on Adsorption

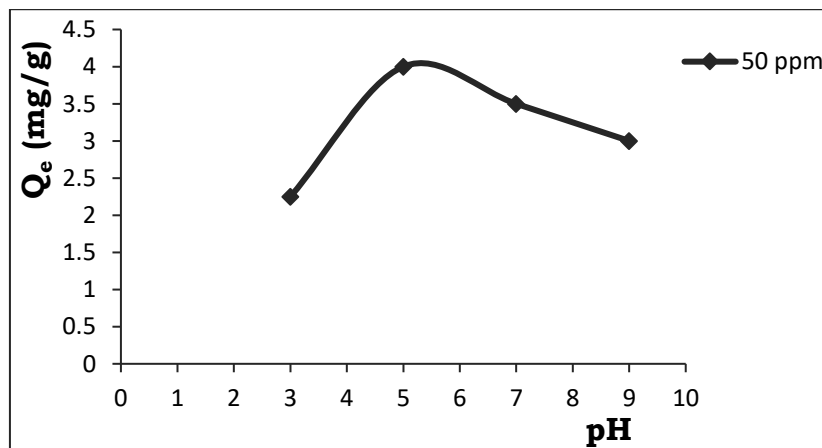
أجريت دراسة تأثير الدالة الحامضية في إمتزاز الكاتيونات ($Ni^{+2}, Co^{+2}, Fe^{+3}, Cr^{+3}$) وكانت النتائج كما مبينة في الجداول (٣-١)، (٣-٢)، (٣-٣)، (٣-٤) ونلاحظ من الأشكال (٣-١٣)، (٣-١٤)، (٣-١٥)، (٣-١٦) أن أعلى كمية إمتزاز كانت عند $pH = 5$ بالنسبة إلى إمتزاز الأيونات ($Ni^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}$) وعند $pH = 4$ بالنسبة إلى إمتزاز أيون (Fe^{+3})، ويعزى السبب في ذلك إلى أنه عند قيم pH الواطنة (1, 2, 3) يزداد تركيز أيون الأوكزونيوم (H_3O^+) في المحلول ويحدث تنافس بينه وبين الكاتيونات الممتزة للإرتباط بالمراكز الحساسة والفعالة على السطح الماز وبما أن أيون الأوكزونيوم صغير الحجم لذلك سوف يزداد إمتزازه على السطح وتقل كمية إمتزاز الكاتيونات الأخرى لأنها أكبر حجماً. وعند قيم pH العالية (6, 7, 9) يحدث ترسب لأيونات من المحلول على شكل هيدروكسيدات $Ni(OH)_2, Co(OH)_2, Fe(OH)_3, Cr(OH)_3$ وبالتالي يقل تركيز هذه الأيونات في المحلول مما يؤدي إلى نقصان كمية الإمتزاز.



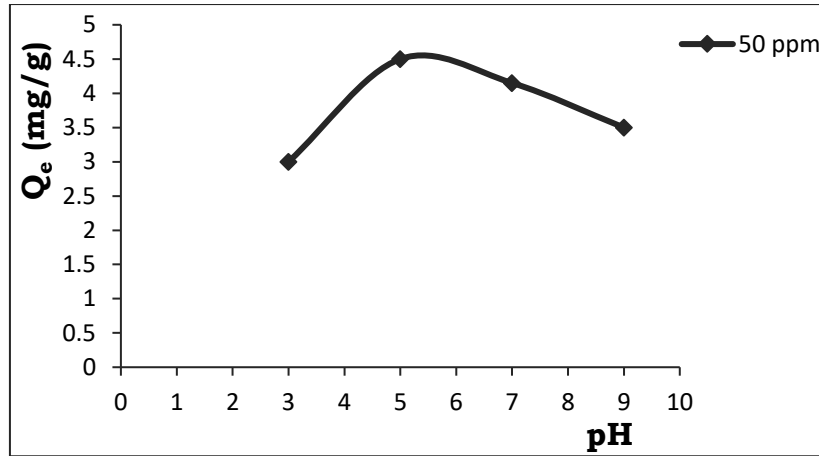
الشكل (3-13): تأثير الدالة الحامضية في امتزاز أيون الكروم (3) على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن



الشكل (3-13): تأثير الدالة الحامضية في امتزاز أيون النيكل (II) على سطح فوسفات التيتانيوم
الشكل (3-14): تأثير الدالة الحامضية في امتزاز أيون الحديد (3) على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن



الشكل (3-15): تأثير الدالة الحامضية في امتزاز أيون الكوبلت (2) على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن



الشكل (3-16): تأثير الدالة الحامضية في امتزاز أيون النيكل (2) على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

3-3 تأثير درجة الحرارة في الإمتزاز

Effect of Temperature on Adsorption

أجريت دراسة تأثير درجة الحرارة في إمتزاز الكاتيونات (Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) على سطح فوسفات التيتانيوم. وتمت الدراسة في أربع درجات حرارية هي: (293, 303, 313, 323) كلفن وعند $\text{pH} = 5$ بالنسبة إلى الأيونات (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+}) وعند $\text{pH} = 4$ بالنسبة إلى أيون (Fe^{3+}) وتشير النتائج التجريبية في الجداول (3-10) و(3-12) والأشكال (3-17) و(3-19) إلى أن إمتزاز أيوني (Fe^{3+} , Cr^{3+}) على سطح فوسفات التيتانيوم يقل بزيادة درجة الحرارة أي أن عملية الإمتزاز عملية باعثة للحرارة (Exothermic process) وهذا دليل على أن العملية هي عملية إمتزاز فقط وهذا يتفق مع الخواص الترموديناميكية للإمتزاز وقد وجد أن أفضل درجة حرارية للإمتزاز هي: (303) كلفن بالنسبة لأيوني (Fe^{3+} , Cr^{3+})، ولوحظ كذلك بأن كمية الإمتزاز عند درجة حرارة (293) كلفن تقع بين درجتَي (313 و323) كلفن أي أنها قليلة وهذا يعني أن الأيونات الممتزة تحتاج إلى طاقة قليلة للإرتباط مع السطح توفرها درجة الحرارة (303) كلفن أما عند زيادة درجة الحرارة أي عند (313 و323) كلفن فإنها تؤدي إلى كسر الإرتباط بين الأيونات الممتزة مع السطح وبالتالي تتحرر هذه الأيونات وتعود مرة أخرى إلى المحلول مما يؤدي إلى نقصان كمية الإمتزاز عند إرتفاع درجة الحرارة.

كما تشير النتائج التجريبية في الجداول (3-14) و(3-16) والأشكال (3-21) و(3-23) إلى أن كمية إمتزاز أيوني (Ni^{2+} , Co^{2+}) على سطح فوسفات التيتانيوم تزداد بزيادة درجة الحرارة، أي أن عملية الإمتزاز ماصة للحرارة (Endothermic process) يعني قيمة ΔH موجبة فعندما تكون العملية ماصة للحرارة هذا دليل

على وجود عملية إمتصاص (Absorption) فضلاً عن عملية الإمتزاز، لأن بزيادة درجة الحرارة تنتشر الأيونات الممتزة على السطح داخل المسامات وتزداد سرعة إنتشارها وهذا يتفق مع بعض الدراسات.

وإستناداً إلى معادلة فان ت هوف ومن ميل العلاقة الخطية يتم حساب قيمة ΔH من رسم $\log X_m$ مقابل مقلوب درجة الحرارة وفقاً للمعادلة الآتية^(٥٥) وكما موضح في الأشكال (٣-١٨)، (٣-٢٠)، (٣-٢٢)، (٣-٢٤).

$$\text{Log } X_m = (- \Delta H / 2.303 RT) + C \dots\dots\dots(20-1)$$

$$\text{Slope} = - \Delta H / 2.303 R$$

كما يمكن الحصول على قيمة الطاقة الحرة لمعرفة تلقائية التفاعل من العلاقة الآتية:^(٥٨)

$$\Delta G = - RT \ln (Q_e / C_e) \dots\dots\dots(21-1)$$

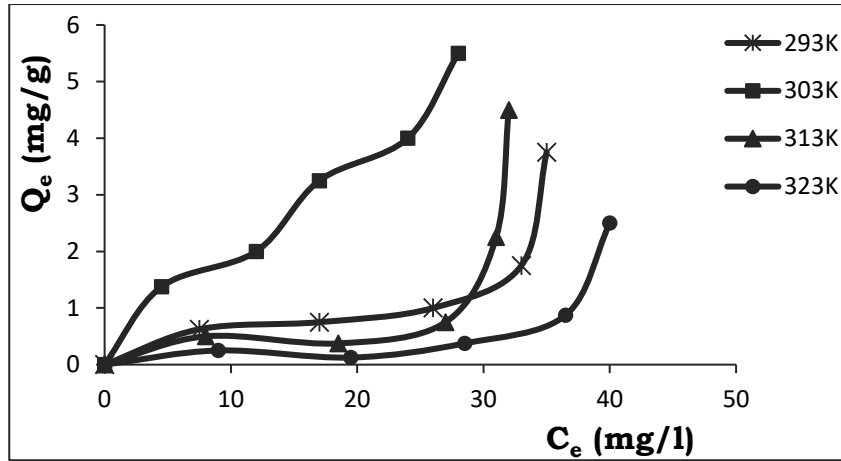
وبتطبيق معادلة جيبس تم الحصول على قيم الانتروبي ΔS والتي تشير إلى وضعية الجزيئات الممتزة على السطح وفق المعادلة الآتية:^(٥٤-٥٣)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots(22-1)$$

وبعد حساب قيم ΔG كما موضح في الجدول (٣-١٨) تبين أن قيم ΔG لجميع الأيونات كانت سالبة وهذا يعني أن الإمتزاز تلقائي (Spontaneous) ضمن هذه الظروف. وتشير قيم ΔS الموجبة إلى أن الأيونات الممتزة ماتزال في حركة مستمرة على السطح أكثر مما هو عليه في الطور السائل الأمر الذي يعزى إلى حدوث إمتصاص فضلاً عن الإمتزاز.

الجدول (3-١٠): تأثير درجة الحرارة في امتزاز أيون Cr^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وفي المدى التجريبي (293 – 323) كلفن

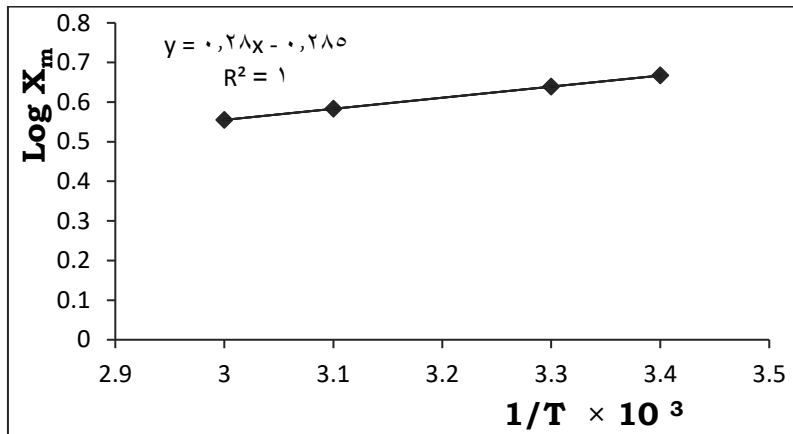
C. (mg/l)	293°K		303°K		313°K		323°K	
	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)
١٠	٧,٥٠	٠,٦٢	٤,٥٠	١,٣٧	٨,٠٠	٠,٥٠	٩,٠٠	٠,٢٥
٢٠	١٧,٠٠	٠,٧٥	١٢,٠٠	٢,٠٠	١٨,٥٠	٠,٣٧	١٩,٥٠	٠,١٢
٣٠	٢٦,٠٠	١,٠٠	١٨,٥٠	2.87	٢٧,٠٠	٠,٧٥	٢٨,٥٠	٠,٣٧
٤٠	٣٣,٠٠	١,٧٥	٢٤,٠٠	٤,٠٠	٣١,٠٠	٢,٢٥	٣٦,٥٠	٠,٨٧
٥٠	٣٥,٠٠	٣,٧٥	٢٨,٠٠	٥,٥٠	٣٢,٠٠	٤,٥٠	٣٨,٠٠	٣,٠٠



الشكل (٣-١٧): تأثير درجة الحرارة في امتزاز أيون الكروم (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم وفي المدى التجريبي (٢٩٣ - ٣٢٣) كلفن وعند $pH = ٥$

الجدول (٣-١١): قيم $\log X_m, 1/T$ لامتماز أيون Cr^{+3} وفي المدى التجريبي (293-323) كلفن

°C	T/K	1/T (K ⁻¹)	X _m	Log X _m
٢٠	٢٩٣	٠,٠٠٣٤	٣,٧٥٠	٠,٥٧٤
٣٠	٣٠٣	٠,٠٠٣٣	٥,٥٠٠	٠,٧٤٠
٤٠	٣١٣	٠,٠٠٣١	٤,٥٠٠	٠,٦٥٣
٥٠	٣٢٣	٠,٠٠٣٠	٣,٠٠٠	٠,٤٧٧

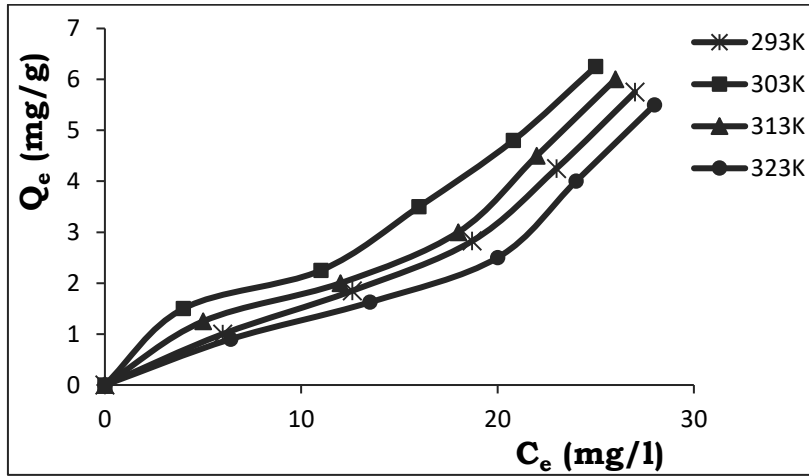


الشكل (٣-١٨): يبين العلاقة بين $1/T$ و $\log X_m$ لامتماز أيون الكروم (3)

الجدول (3-١٢): تأثير درجة الحرارة في امتزاز أيون Fe^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وفي المدى التجريبي (293-323) كلفن

C _٠ (mg/l)	293°K		303°K		313°K		323°K	
	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)
١٠	٦,٠٠	١,٠٠	٤,٠٠	١,٥٠	٥,٠٠	١,٢٥	٦,٤٠	٠,٩٠
٢٠	١٢,٦٠	١,٨٥	١١,٠٠	٢,٢٥	١٢,٠٠	٢,٠٠	١٣,٥٠	١,٦٢
٣٠	١٨,٧٠	٢,٨٢	١٦,٠٠	٣,٥٠	١٨,٠٠	٣,٠٠	٢٠,٠٠	٢,٥٠
٤٠	٢٣,٠٠	٤,٢٥	٢٠,٨٠	٤,٨٧	٢٢,٠٠	٤,٥٠	٢٤,٠٠	٤,٠٠

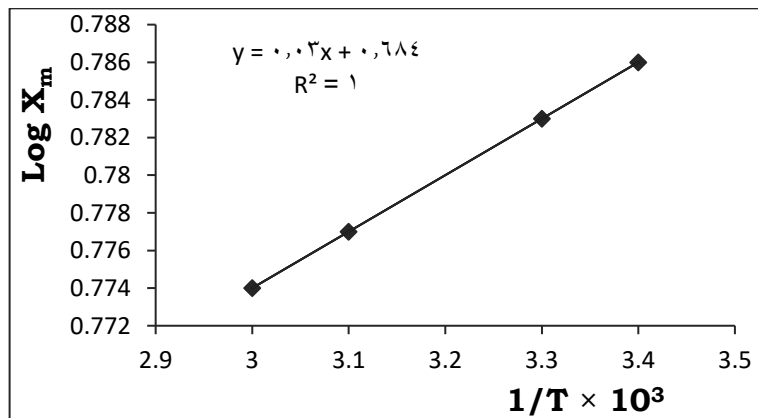
٥٠	٢٦,٠٠	٦,٠٠	٢٥,٠٠	٦,٢٥	٢٥,٦٠	٦,١٠	٢٦,٦٠	٥,٨٥
----	-------	------	-------	------	-------	------	-------	------



الشكل (٣-١٩): تأثير درجة الحرارة في امتزاز أيون الحديد (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم وفي المدى التجريبي (٢٩٣ - ٣٢٣) كلفن وعند pH = ٤

الجدول (٣-١٣): قيم $\log X_m, 1/T$ لامتماز أيون Fe^{+3} وفي المدى التجريبي (293 - 323) كلفن

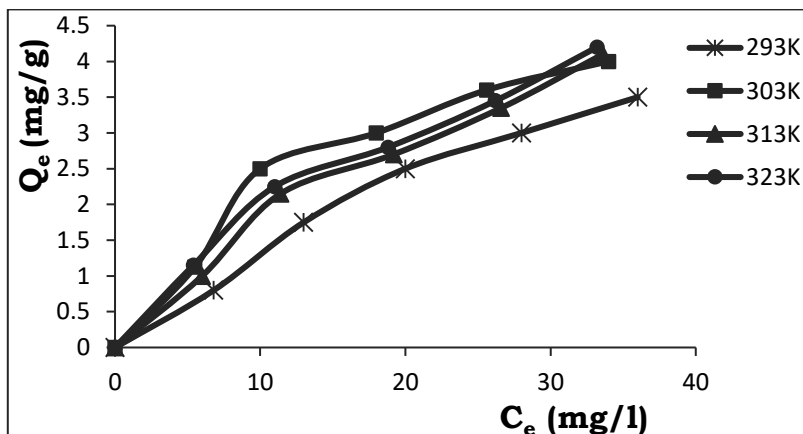
°C	T/K	1/T (K ⁻¹)	X _m	Log X _m
٢٠	٢٩٣	٠,٠٠٣٤	٦,٠٠٠	٠,٧٧٨
٣٠	٣٠٣	٠,٠٠٣٣	٦,٢٥٠	٠,٧٩٦
٤٠	٣١٣	٠,٠٠٣١	٦,١٠٠	٠,٧٨٥
٥٠	٣٢٣	٠,٠٠٣٠	٥,٨٥٠	٠,٧٦٧



الشكل (٣-٢٠): يبين العلاقة بين $1/T$ و $\log X_m$ لإمتزاز أيون الحديد (٣)

الجدول (٣-١٤): تأثير درجة الحرارة في امتزاز أيون Co^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وفي المدى التجريبي (293 - 323) كلفن

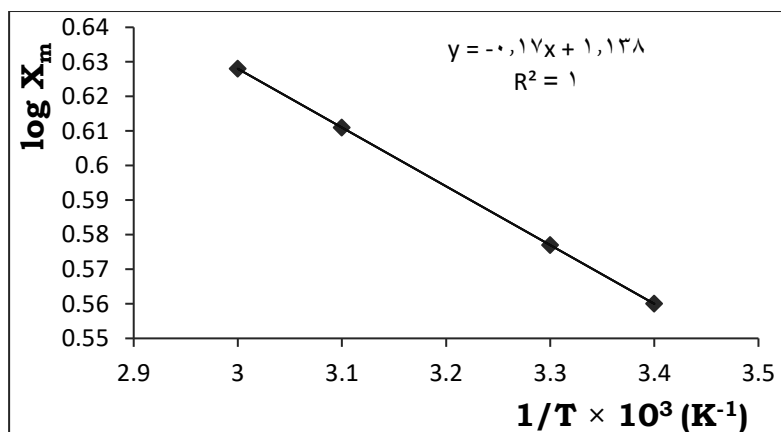
C _o (mg/l)	293°K		303°K		313°K		323°K	
	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)
١٠	٨,٠٠	٠,٥٠	٦,٤٠	٠,٩٠	٦,٠٠	١,٠٠	٥,٤٠	١,١٥
٢٠	١٤,٠٠	١,٥٠	١٢,٠٠	٢,٠٠	١١,٤٠	٢,١٥	١١,٠٠	٢,٢٥
٣٠	٢٢,٠٠	٢,٠٠	١٩,٦٠	٢,٦٠	١٩,٢٠	٢,٧٠	١٨,٨٠	٢,٨٠
٤٠	٣٠,٠٠	٢,٥٠	٢٧,٢٠	٣,٢٠	٢٦,٦٠	٣,٣٥	٢٦,٢٠	٣,٤٥
٥٠	٣٦,٠٠	٣,٥٠	٣٤,٠٠	٤,٠٠	٣٣,٦٠	٤,١٠	٣٣,٢٠	٤,٢٠



الشكل (٣-٢١): تأثير درجة الحرارة في امتزاز أيون الكوبلت (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم وفي المدى التجريبي (٢٩٣ - ٣٢٣) كلفن وعند pH = ٥

الجدول (٣-١٥): قيم $\log X_m, 1/T$ لامتماز أيون Co^{+2} وفي المدى التجريبي (293-323) كلفن

°C	T/K	1/T (K ⁻¹)	X _m	Log X _m
٢٠	٢٩٣	٠,٠٠٣٤	٣,٥٠٠	٠,٥٤٤
٣٠	٣٠٣	٠,٠٠٣٣	٤,٠٠٠	٠,٦٠٢
٤٠	٣١٣	٠,٠٠٣١	٤,١٠٠	٠,٦١٢
٥٠	٣٢٣	٠,٠٠٣٠	٤,٢٠٠	٠,٦٢٣



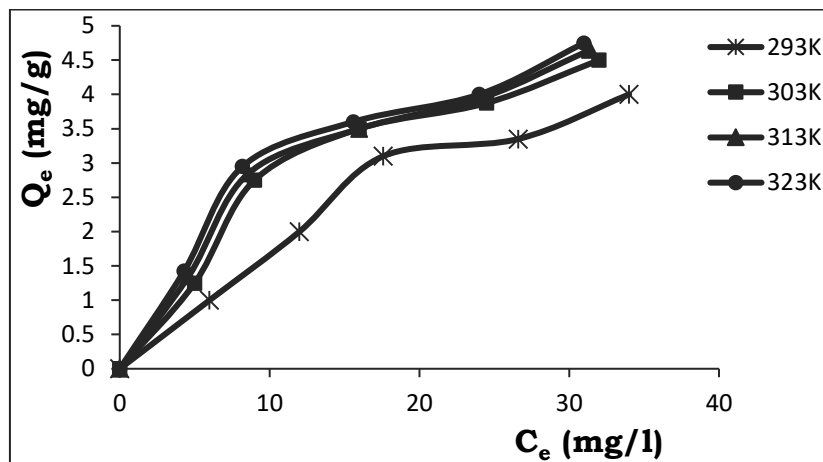
الشكل (٣-٢٢): يبين العلاقة بين $1/T$ و $\log X_m$ لإمتزاز أيون الكوبلت (٢)

C _o	293°K	303°K	313°K	323°K
----------------	-------	-------	-------	-------

	C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	Q_e (mg/g)
--	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

الجدول (3-16): تأثير درجة الحرارة في امتزاز أيون Ni^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وفي المدى التجريبي (293-323) كلفن

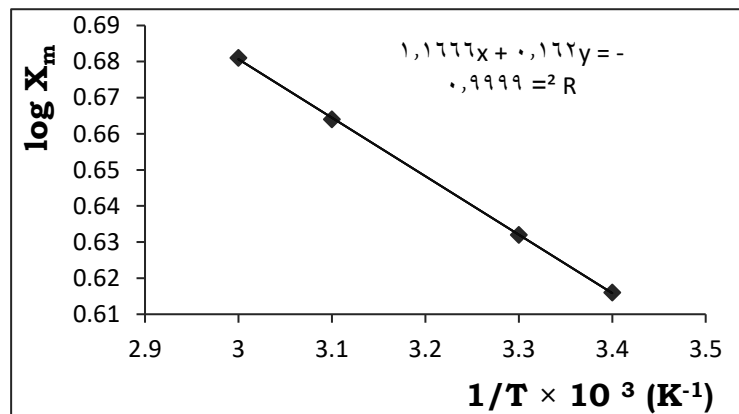
٣٠	١٧,٦٠	٣,١٠	١٦,٤٠	٣,٤٠	١٦,٠٠	٣,٥٠	١٥,٦٠	٣,٦٠
٤٠	٢٦,٦٠	٣,٣٥	٢٤,٥٠	٣,٨٧	٢٤,٢٠	٣,٩٥	٢٤,٠٠	٤,٠٠
٥٠	٣٤,٠٠	٤,٠٠	٣٢,٠٠	٤,٥٠	٣١,٤٠	٤,٦٥	٣١,٠٠	٤,٧٥



الشكل (3-23): تأثير درجة الحرارة في امتزاز أيون النيكل (Ni^{+2}) على سطح فوسفات التيتانيوم وفي المدى التجريبي (293 - 323) كلفن وعند $pH = ٥$

الجدول (3-17): قيم $\log X_m, 1/T$ لامتماز أيون Ni^{+2} وفي المدى التجريبي (293-323) كلفن

$^{\circ}C$	T/K	$1/T (K^{-1})$	X_m	$\log X_m$
٢٠	٢٩٣	٠,٠٠٣٤	٤,٠٠٠	٠,٦٠٢
٣٠	٣٠٣	٠,٠٠٣٣	٤,٥٠٠	٠,٦٥٣
٤٠	٣١٣	٠,٠٠٣١	٤,٦٥٠	٠,٦٦٧
٥٠	٣٢٣	٠,٠٠٣٠	٤,٧٥٠	٠,٦٧٦



الشكل (3-24): يبين العلاقة بين $1/T$ و $\log X_m$ لإمتزاز أيون النيكل (Ni^{+2})

الجدول (٣-١٨): قيم ΔS , ΔG , ΔH للأيونات الممتازة على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

Ions	ΔH KJ.mol ⁻¹	ΔG KJ.mol ⁻¹	ΔS J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Cr ⁺³	-0.574×10^{-3}	-٤,٠٩٩	٠,٠١٣
Fe ⁺³	-5.361×10^{-3}	-٣,٤٩٢	٠,٠١١
Co ⁺²	3.255×10^{-3}	-٥,٢٠٨	١٧,١٩٨
Ni ⁺²	3.101×10^{-3}	-٤,٧٢٥	١٥,٦٠٤

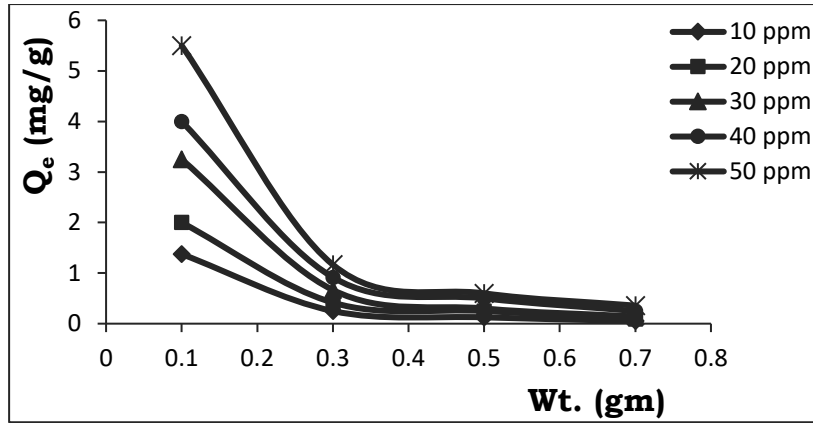
4-3 تأثير وزن المادة المازة في الإمتزاز

Effect of Adsorbent Weight on Adsorption

أجريت دراسة تأثير وزن المادة المازة في إمتزاز الكاتيونات (Ni⁺², Co⁺², Fe⁺³, Cr⁺³) على سطح فوسفات التيتانيوم، وقد تمت الدراسة في أربعة أوزان هي: (0.1, 0.3, 0.5, 0.7) غرام ودونت البيانات التجريبية في الجداول (٣-١٩)، (٣-٢٠)، (٣-٢١)، (٣-٢٢) ولوحظ من الأشكال (٣-٢٥)، (٣-٢٦)، (٣-٢٧)، (٣-٢٨) أن إمتزاز الكاتيونات على سطح فوسفات التيتانيوم يقل بزيادة وزن السطح الماز إذ إن أفضل وزن كان (0.1) غرام ويعزى السبب في ذلك إلى تجمع أو تكثف دقائق السطح الماز على بعضها البعض وبالتالي تتسبب في غلق بعض مسامات السطح والمراكز الفعالة للإمتزاز مما يؤدي إلى نقصان كمية الإمتزاز أما عندما يكون وزن السطح الماز قليلاً سوف تنتشر دقائق السطح الماز في المحلول مما يؤدي إلى تعرض أكبر كمية من المراكز الفعالة للإمتزاز وبالتالي تزداد كمية الإمتزاز بنقصان الوزن.

الجدول (٣-١٩): تأثير وزن المادة المازة في إمتزاز أيون Cr⁺³ على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

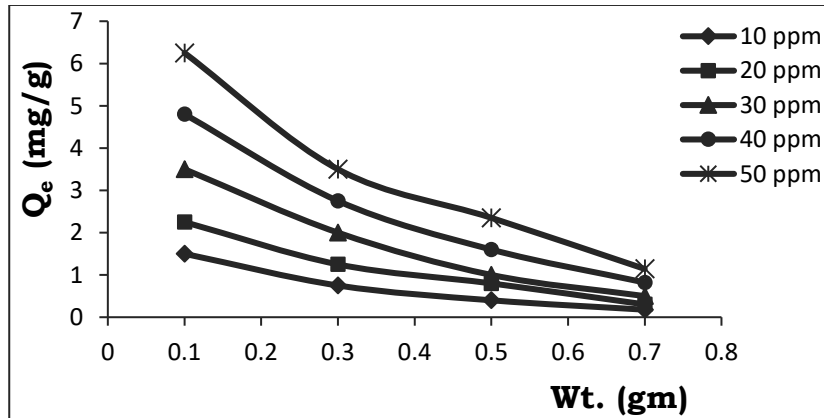
C _o (mg/l)	Wt. = 0.1gm		Wt. = 0.3gm		Wt. = 0.5gm		Wt. = 0.7gm	
	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)
١٠	٤,٥٠	١,٣٧	٧,٠٠	٠,٢٥	٧,٥٠	٠,١٢	٨,٥٠	0.05
٢٠	١٢,٠٠	٢,٠٠	١٥,٠٠	٠,٤١	١٥,٠٠	٠,٢٥	١٧,٥٠	٠,٠٨
٣٠	١٧,٠٠	٣,٢٥	٢٢,٠٠	٠,٦٦	٢٤,٠٠	٠,٣0	٢٦,٠٠	٠,١٤
٤٠	٢٤,٠٠	٤,٠٠	٢٩,٠٠	٠,٩١	٣٠,٠٠	٠,٥٠	٣٣,٠٠	٠,٢٥
٥٠	٢٨,٠٠	٥,٥٠	٣٦,٠٠	١,١٦	٣٨,٠٠	٠,٦٠	٤٠,٠٠	٠,٣٥



الشكل (٣-٢٥): تأثير وزن المادة المازة في امتزاز أيون الكروم (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $pH = ٥$

الجدول (٣-٢٥): تأثير وزن المادة المازة في امتزاز أيون Fe^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

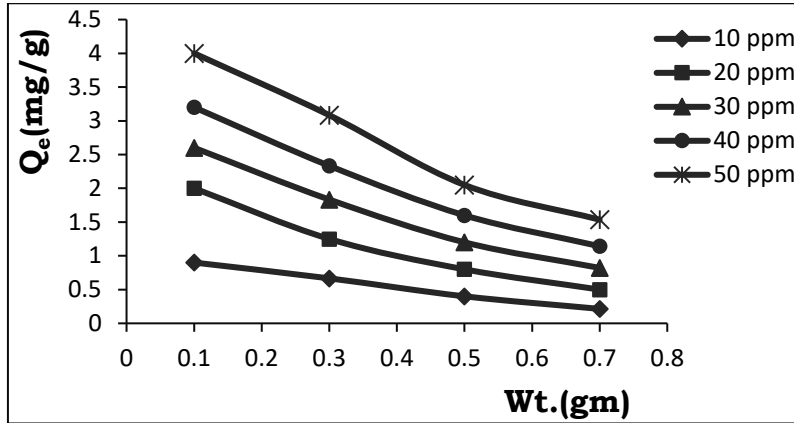
C. (mg/l)	Wt. = 0.1gm		Wt. = 0.3gm		Wt. = 0.5gm		Wt. = 0.7gm	
	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)
١٠	٤,٠٠	١,٥٠	١,٠٠	٠,٧٥	٢,٠٠	٠,٤٠	٥,٠٠	٠,١٧
٢٠	١١,٠٠	٢,٢٥	٥,٠٠	١,٢٥	٤,٠٠	٠,٨٠	١١,٥٠	٠,٣٠
٣٠	١٦,٠٠	٣,٥٠	٦,٠٠	٢,٠٠	١٠,٠٠	١,٠٠	١٦,٠٠	٠,٥٠
٤٠	٢٠,٨٠	٤,٨٠	٧,٠٠	٢,٧٥	٨,٠٠	١,٦٠	١٧,٠٠	٠,٨٢
٥٠	٢٥,٠٠	٦,٢٥	٨,٠٠	٣,٥٠	٣,٠٠	٢,٣٥	١٨,٠٠	١,١٤



الشكل (٣-٢٦): تأثير وزن المادة المازة في امتزاز أيون الحديد (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $pH = ٤$

الجدول (٣-٢٦): تأثير وزن المادة المازة في امتزاز أيون Co^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

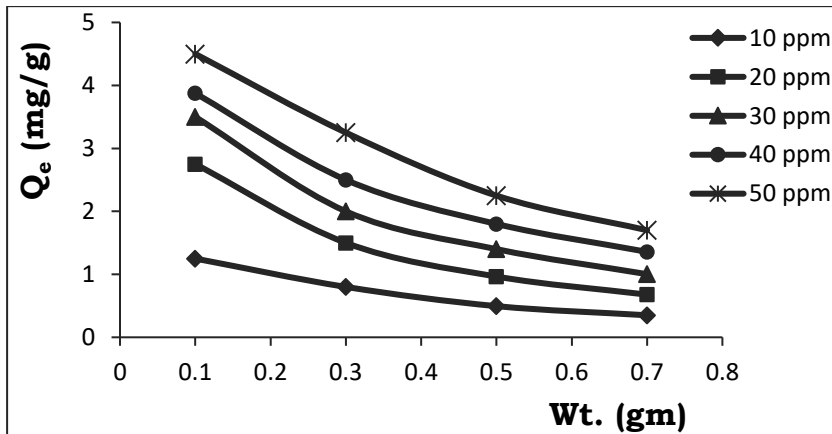
C. (mg/l)	Wt. = 0.1gm		Wt. = 0.3gm		Wt. = 0.5gm		Wt. = 0.7gm	
	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)
١٠	٦,٤٠	٠,٩٠	٢,٠٠	٠,٦٦	٢,٠٠	٠,٤٠	٤,٠٠	٠,٢١
٢٠	١٢,٠٠	٢,٠٠	٥,٠٠	١,٢٥	٤,٠٠	٠,٨٠	٦,٠٠	٠,٥٠
٣٠	١٩,٦٠	٢,٦٠	٨,٠٠	١,٨٣	٦,٠٠	١,٢٠	٧,٠٠	٠,٨٢
٤٠	٢٧,٢٠	٣,٢٠	١٢,٠٠	٢,٣٣	٨,٠٠	١,٦٠	٨,٠٠	١,١٤
٥٠	٣٤,٠٠	٤,٠٠	١٣,٠٠	٣,٠٨	٩,٠٠	٢,٠٥	٧,٠٠	١,٥٣



الشكل (٣-٢٧): تأثير وزن المادة المازة في امتزاز أيون الكوبلت (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $pH = 5$

الجدول (٣-٢٢): تأثير وزن المادة المازة في امتزاز أيون Ni^{2+} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

C _o (mg/l)	Wt. = 0.1gm		Wt. = 0.3gm		Wt. = 0.5gm		Wt. = 0.7gm	
	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)
١٠	٥,٠٠	١,٢٥	٠,٤٠	٠,٨٠	٠,١٠	٠,٤٩	٠,٢٠	٠,٣٥
٢٠	٩,٠٠	٢,٧٥	٢,٠٠	١,٥٠	٠,٧٠	٠,٩٦	١,٠٠	٠,٦٧
٣٠	١٦,٤٠	٣,٤٠	٦,٠٠	٢,٠٠	٢,٠٠	١,٤٠	١,٩٠	١,٠٠
٤٠	٢٤,٥٠	٣,٨٧	١٠,٠٠	٢,٥٠	٤,٠٠	١,٨٠	٢,٠٠	١,٣٥
٥٠	٣٢,٠٠	٤,٥٠	١١,٠٠	٣,٢٥	٥,٠٠	٢,٢٥	٢,٤٠	١,٧٠



الشكل (٣-٢٨): تأثير وزن المادة المازة في امتزاز أيون النيكل (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $pH = 5$

5-3 تأثير تركيز الأيون الممتز في الإمتزاز

Effect of Ion Concentration on Adsorption

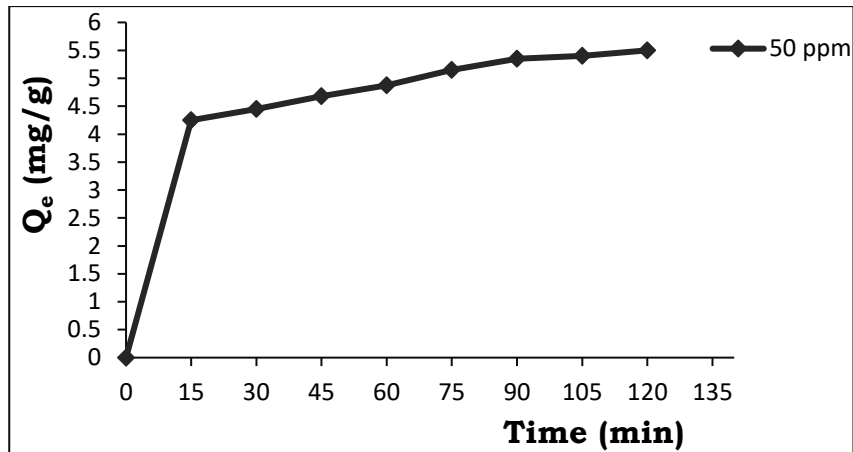
أجريت دراسة تأثير تركيز الأيون الممتز في إمتزاز الكاتيونات (Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3}) على سطح فوسفات التيتانيوم وضمن المدى (10 - 50) ppm وقد تم ملاحظة أن إمتزاز الكاتيونات الأربعة على سطح فوسفات التيتانيوم يزداد بزيادة تركيز الأيون الممتز إذ أن أفضل تركيز كان (50) ppm ويعود السبب في ذلك إلى زيادة عدد الأيونات الممتزة في المحلول وبالتالي تزداد كمية الإمتزاز.

6-3 منحنيات زمن التماس *Contact Time Curves*

الجدول (٣-٢٣)، (٣-٢٤)، (٣-٢٥)، (٣-٢٦) والأشكال (٣-٢٩)، (٣-٣٠)، (٣-٣١)، (٣-٣٢) تبين منحنيات زمن التماس لإمتزاز الكاتيونات (Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3}) من محاليلها المائية على سطح فوسفات التيتانيوم وبتركيز (50) ppm. أشارت هذه المنحنيات إلى أن الزمن اللازم للوصول إلى حالة الإمتزان هو: (١٢٠) دقيقة لأيوني (Fe^{+3} , Cr^{+3}) و(180) دقيقة لأيون (Ni^{+2}) و(240) دقيقة لأيون (Co^{+2}) والشكل العام لها يتكون من مرحلتين، الأولى: سريعة وهي تتضمن إمتزاز الأيون من محلوله المائي وتتم بغضون خمس عشرة دقيقة الأولى من بدء الإمتزاز بالنسبة لأيوني (Fe^{+3} , Cr^{+3}) وبغضون ثلاثين دقيقة الأولى من بدء الإمتزاز بالنسبة لأيوني (Ni^{+2} , Co^{+2}) والمرحلة الثانية التي تليها وهي: بطيئة تصل إلى نقطة الإمتزان بغضون ساعتين من بدء عملية الإمتزاز بالنسبة لأيوني (Fe^{+3} , Cr^{+3}) وبثلاث ساعات بالنسبة لأيون (Ni^{+2}) وأربع ساعات بالنسبة لأيون (Co^{+2}). إذ إن كاتيون (Ni^{+2}) يتجاذب مع سطح الفوسفات بصورة سريعة حتى يصل إلى أعلى كمية ممتزة بحدود ثلاثين دقيقة حيث إن قمة الإمتزاز تكون واضحة، بعد تلك النقطة يتباطئ الإمتزاز حتى يصل إلى نقطة الإمتزان عند زمن ثلاث ساعات، ويمكن تفسير ذلك بأن السرعة تكون عالية في بداية الإمتزاز على سطح فوسفات التيتانيوم لأن المراكز الفعالة تكون خالية ولكن عندما تتغطي هذه المراكز الفعالة بواسطة الكاتيونات المشار إليها يبدأ الإمتزاز بالتباطؤ إذ تصبح سرعة الإمتزاز معتمدة على سرعة إنتقال الكاتيون من محلوله المائي إلى السطح الماز.

Time (min)		١٥	٣٠	٤٥	٦٠	٧٥	٩٠	١٠٥	١٢٠
50 ppm	C_e (mg/l)	٣٣,٠٠	٣٢,٢٠	٣١,٦٠	٣٠,٥٠	٢٩,٤٠	٢٨,٦٠	٢٨,٤٠	٢٨,٠٠
	Q_e (mg/g)	٤,٢٥	٤,٤٥	٤,٦٠	٤,٨٧	٥,١٥	٥,٣٥	٥,٤٠	٥,٥٠

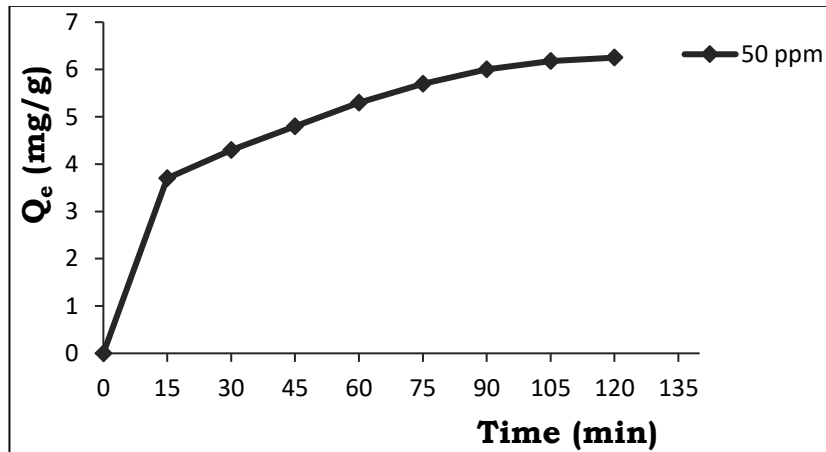
الجدول (٢٣-٣): تأثير زمن التماس في امتزاز أيون Cr^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن



الشكل (٢٩-٣): تأثير الزمن في امتزاز أيون الكروم (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $pH = 5$ وزمن التماس (١٢٠) دقيقة

الجدول (٢٤-٣): تأثير زمن التماس في امتزاز أيون Fe^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

Time (min)	١٥	٣٠	٤٥	٦٠	٧٥	٩٠	١٠٥	١٢٠
50 ppm	C _e (mg/l)	٣٥,٢٠	٣٢,٨٠	٣٠,٨٠	٢٨,٨٠	٢٧,٦٠	٢٦,٠٠	٢٥,٣٠
	Q _e (mg/g)	٣,٧٠	٤,٣٠	٤,٨٠	٥,٣٠	٥,٦٠	٦,٠٠	٦,١٧

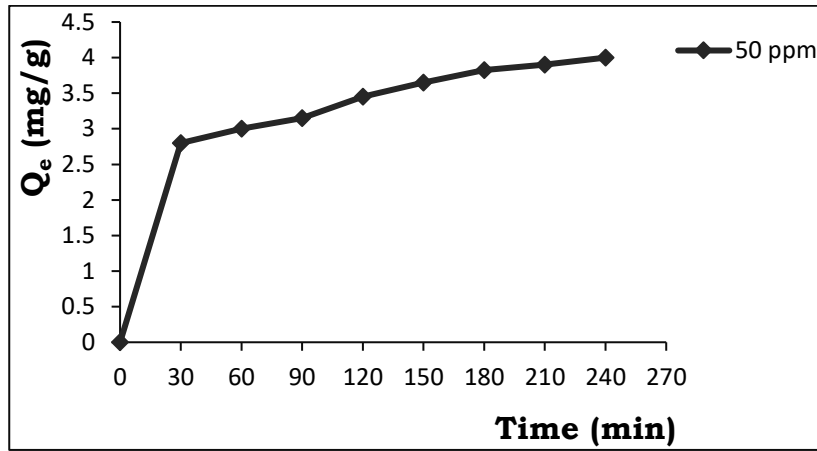


الشكل (٣٠-٣): تأثير الزمن في امتزاز أيون الحديد (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $pH = 4$ وزمن التماس (١٢٠) دقيقة

Time (min)	٣٠	٦٠	٩٠	١٢٠	١٥٠	١٨٠	٢١٠	٢٤٠
------------	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----

الجدول (٣-٢٥): تأثير زمن التماس في امتزاز أيون Co^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

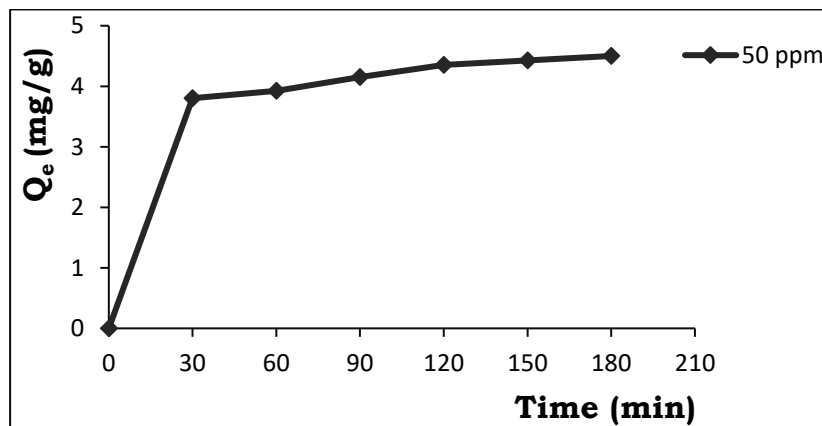
50 ppm	C_e (mg/l)	١٨,٨٠	١٨,٢٠	١٦,٤٠	١١,١٠	١٣,٤٠	١٤,٢٠	١٤,٤٠	١٤,٢٠
	Q_e (mg/g)	٢,٨٠	٣,٠٠	٣,١٥	٣,٤٥	٣,٦٥	٣,٨٢	٣,٩٠	٤,٠٠



الشكل (٣-٣١): تأثير الزمن في امتزاز أيون الكوبلت (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $pH = ٥$ وزمن التماس (٢٤٠) دقيقة

الجدول (٣-٢٦): تأثير زمن التماس في امتزاز أيون Ni^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

Time (min)		٣٠	٦٠	٩٠	١٢٠	١٥٠	١٨٠
50 ppm	C_e (mg/l)	٣٤,٨٠	٣٤,٣٠	٣٤,٠٠	٣٢,٦٠	٣٢,٣٠	٣٢,٠٠
	Q_e (mg/g)	٣,٨٠	٣,٩٢	٤,٠٠	٤,٣٥	٤,٤٢	٤,٥٠



الشكل (٣-٣٢): تأثير الزمن في امتزاز أيون النيكل (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $pH = ٥$ وزمن التماس (١٨٠) دقيقة

7-3 حركات الإمتزاز *Adsorption Kinetics*

لدراسة حركية الإمتزاز تم تطبيق معادلة Lagergran وقد طبقت أولاً على إفتراض أن الإمتزاز من الرتبة الأولى الكاذبة والمعادلة الخطية هي:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \dots\dots\dots(23-1)$$

عند رسم قيم $\log (q_e - q_t)$ مقابل الزمن t كما في الأشكال (٣٣-٣)، (٣٥-٣)، (٣٧-٣)، (٣٩-٣) ظهر أن الخطية ممتازة ولإختيار صلاحية معادلة الرتبة الأولى الكاذبة لمعادلة Lagergran نستخرج قيمة q_e من الرسم ونقارنها بقيمتها العملية فإذا كانت القيمة المستحصل عليها من المختبر تقارب القيمة المحسوبة من الرسم يمكن القول عندئذٍ: إن المعادلة قابلة للتطبيق أما إذا كانت قيمة q_e المحسوبة من الرسم بعيدة عن قيمتها العملية عندئذٍ يقال: إن المعادلة صعبة التطبيق ولا تصلح لذا يتم التوجه إلى تطبيق معادلة الرتبة الثانية الكاذبة

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots(24-1)$$

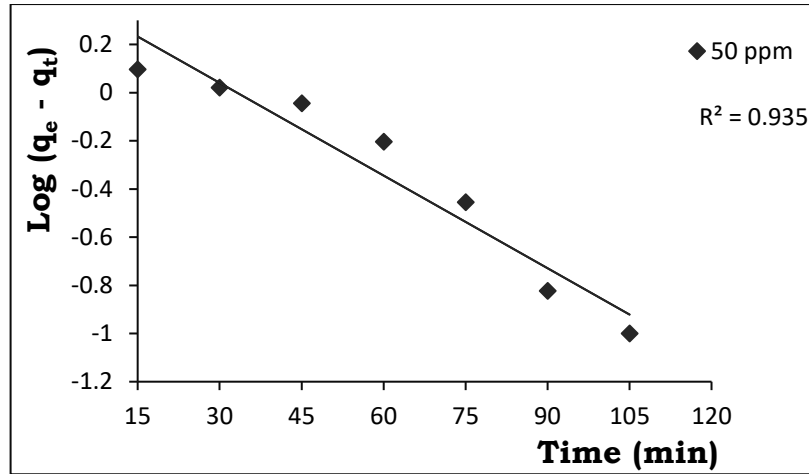
Lagergran وهي:

ومن النتائج التي تم الحصول عليها بعد تطبيق معادلة الرتبة الأولى الكاذبة وجد أن قيمة (q_e) المستخرجة من الرسم هي: (1.463) وهي بعيدة كل البعد عن قيمة (q_e) العملية والتي هي: (6.25) لذلك لا يمكن تطبيق معادلة الرتبة الأولى الكاذبة ويجب التوجه إلى معادلة الرتبة الثانية الكاذبة.

عند رسم قيم $(\frac{t}{q_t})$ مقابل الزمن t كما مبين في الأشكال (٣٤-٣)، (٣٦-٣)، (٣٨-٣)، (٤٠-٣) حصلنا على خط مستقيم ميله $(\frac{1}{q_e})$ وتقاطعه $(\frac{1}{K_2 q_e^2})$ وبالتالي تمكنا من حساب قيمة (K_2 و q_e) نظرياً حيث وجد أن قيمة (q_e) المحسوبة من معادلة Lagergran هي: (٧,٥) وهي مقاربة إلى قيمتها العملية والتي هي: (٦,٢٥) وهذا يعني أن الامتزاز من الرتبة الثانية الكاذبة.

الجدول (٢٧-٣): قيم معادلة الدرجة الأولى الكاذبة في امتزاز أيون Cr^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

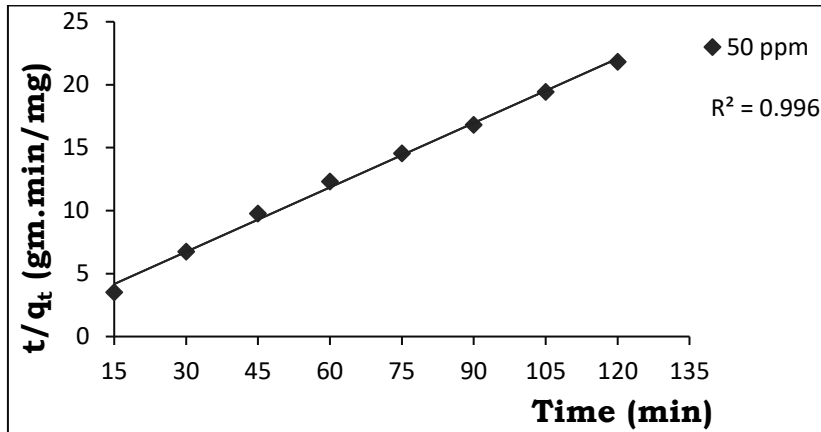
Time (min)		١٥	٣٠	٤٥	٦٠	٧٥	٩٠	١٠٥
50 ppm	$\log (q_e - q_t)$	٠,٤٠٦	٠,٢٩٠	٠,١٦١	٠,٠٢٢	٠,١٨٧	٠,٦٠٢	١,١٢٤
					-	-	-	-



الشكل (3-33): معادلة Lagergran من الدرجة الأولى الكاذبة في امتزاز أيون الكروم (3) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند pH = 5

الجدول (3-28): قيم معادلة الدرجة الثانية الكاذبة في امتزاز أيون Cr³⁺ على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

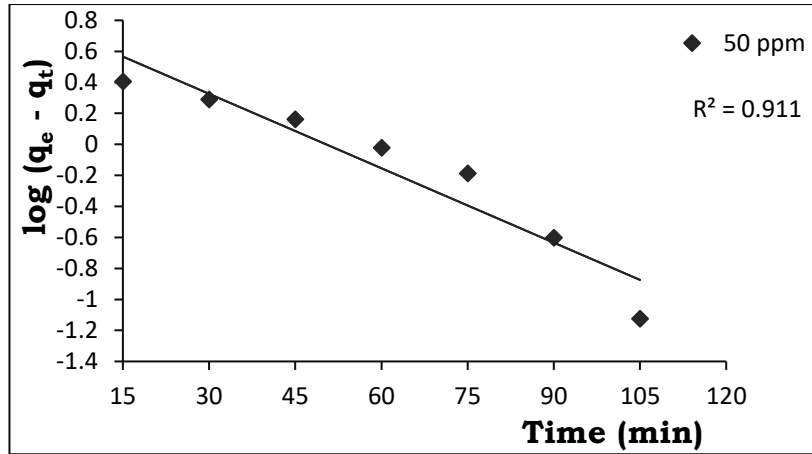
Time (min)		15	30	45	60	75	90	105	120
50 ppm	t/q _t (gm.min/mg)	4,05	6,97	9,37	11,32	13,39	15,00	17,00	19,20



الشكل (3-34): معادلة Lagergran من الدرجة الثانية الكاذبة في امتزاز أيون الكروم (3) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند pH = 5

الجدول (3-29): قيم معادلة الدرجة الأولى الكاذبة في امتزاز أيون Fe³⁺ على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

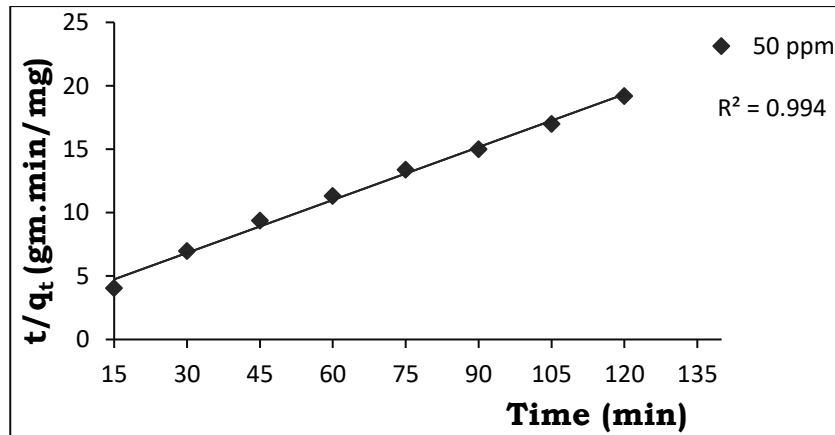
Time (min)		15	30	45	60	75	90	105
50 ppm	log (q _e -q _t)	0,406	0,290	0,161	0,022	0,187	0,602	1,124
					-	-	-	-



الشكل (٣-٣٥): معادلة Lagergran من الدرجة الأولى الكاذبة في امتزاز أيون الحديد (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند pH = ٤

الجدول (٣-٣٠): قيم معادلة الدرجة الثانية الكاذبة في امتزاز أيون Fe³⁺ على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

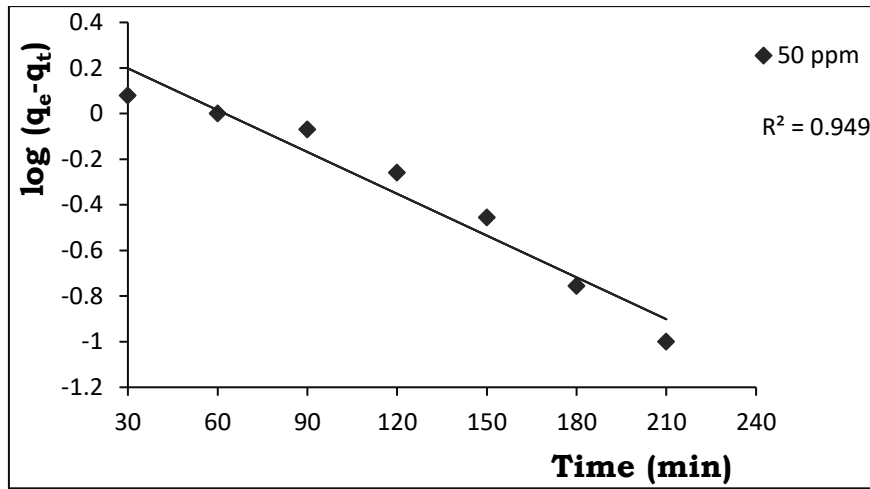
Time (min)		١٥	٣٠	٤٥	٦٠	٧٥	٩٠	١٠٥	١٢٠
50 ppm	t/q _t (gm.min/mg)	٣,٥٢	٦,٧٤	٩,٧٨	١٢,٣٠	١٤,٥٦	١٦,٨٢	١٩,٤٤	٢١,٨١



الشكل (٣-٣٦): معادلة Lagergran من الدرجة الثانية الكاذبة في امتزاز أيون الحديد (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند pH = ٤

الجدول (٣-٣١): قيم معادلة الدرجة الأولى الكاذبة في امتزاز أيون Co²⁺ على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

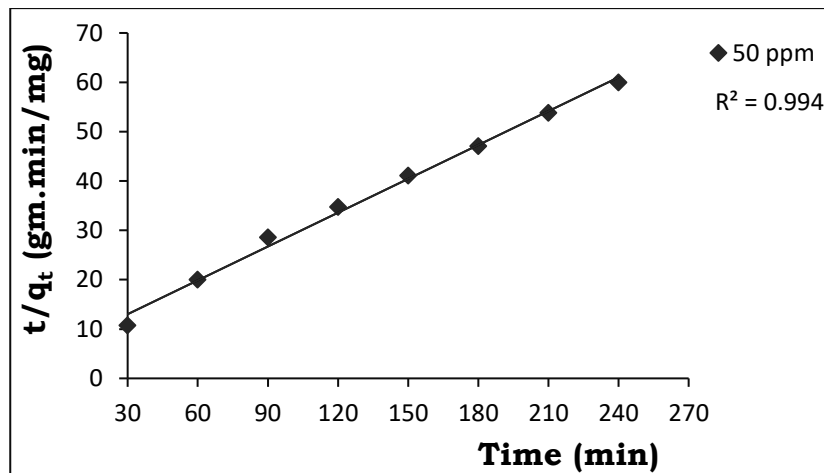
Time (min)		٣٠	٦٠	٩٠	١٢٠	١٥٠	١٨٠	٢١٠
50 ppm	log (q _e -q _t)	٠,٠٧٩	٠	٠,٠٧٠	٠,٢٥٩	-٠,٤٥٥	-٠,٧٥٦	-١,٠



الشكل (37-3): معادلة Lagergran من الدرجة الأولى الكاذبة في امتزاز أيون الكوبلت (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $pH = 5$

الجدول (32-3): قيم معادلة الدرجة الثانية الكاذبة في امتزاز أيون Co^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

Time (min)		30	60	90	120	150	180	210	240
50 ppm	t/q_t (gm.min/mg)	10,714	20,000	28,071	34,782	41,095	47,058	53,846	60,000

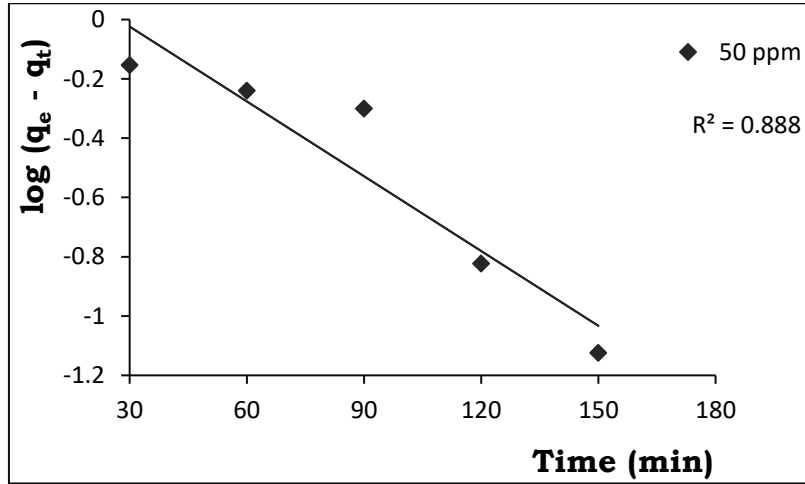


الشكل (38-3): معادلة Lagergran من الدرجة الثانية الكاذبة في امتزاز أيون الكوبلت (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $pH = 5$

الجدول (33-3): قيم معادلة الدرجة الأولى الكاذبة في امتزاز أيون Ni^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

Time (min)		30	60	90	120	150
50 ppm	log (qe-qt)	-0,154	-0,240	-0,301	-0,423	1,124

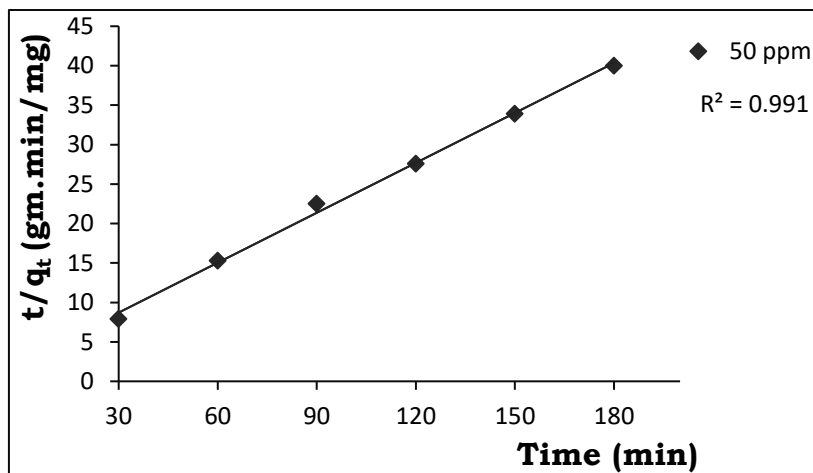
							-
--	--	--	--	--	--	--	---



الشكل (39-3): معادلة Lagergran من الدرجة الأولى الكاذبة في امتزاز أيون النيكل (2) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند pH = 5

الجدول (3-34): قيم معادلة الدرجة الثانية الكاذبة في امتزاز أيون Ni²⁺ على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

Time (min)		30	60	90	120	150	180
50 ppm	t/q _t (gm.min/mg)	7,894	15,286	22,500	27,586	33,898	40,000



الشكل (40-3): معادلة Lagergran من الدرجة الثانية الكاذبة في امتزاز أيون النيكل (2) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند pH = 5

8-3 تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل

The Liquid Film Diffusion Effect

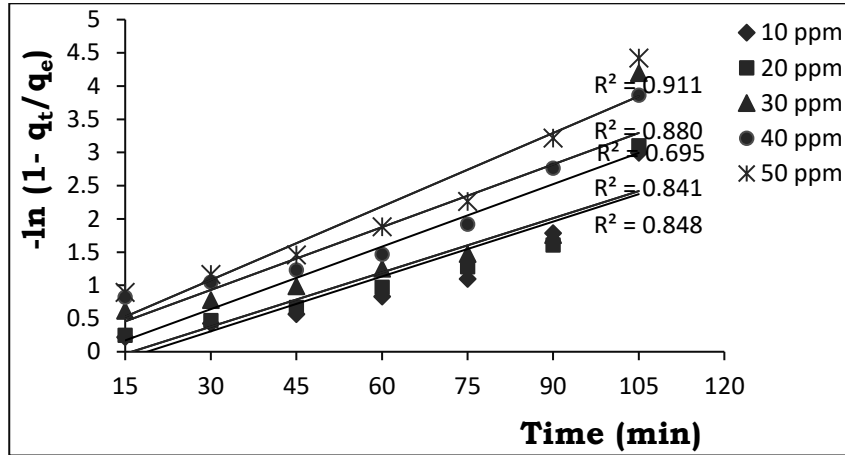
تم دراسة تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل⁽⁸⁴⁾ على حركية عملية الإمتزاز وذلك بتطبيق المعادلة الآتية:

$$\ln (1 - F) = - K_{fd} t \dots\dots\dots(25-1)$$

وبعد رسم قيم $-\ln (1-F)$ مقابل الزمن t لاحظنا بأن العلاقة خطية كما موضح في الأشكال (٣-٤١)، (٣-٤٢)، (٣-٤٣)، (٣-٤٤) والجداول (٣-٣٥)، (٣-٣٦)، (٣-٣٧)، (٣-٣٨) ومن ميل المستقيم تم حساب قيمة (K_{fd}) ومنه نستطيع التنبؤ عن مدى تأثير طبقات السائل المحيطة بالأيون على عملية إمتزاز الكاتيونات من محاليلها المائية لأن قيمة (K_{fd}) لها دلالة كبيرة على ملائمة الإمتزاز على المعادلة المطبقة، حيث كلما كانت قيمته كبيرة⁽¹⁴⁰⁾ هذا يعني أن الأيونات الممتزة تتحرك بسرعة كبيرة باتجاه السطح الماز وأقل إعاقة لها من طبقات السائل المحيطة بها.

الجدول (٣-٣٥): تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل لأيون Cr^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

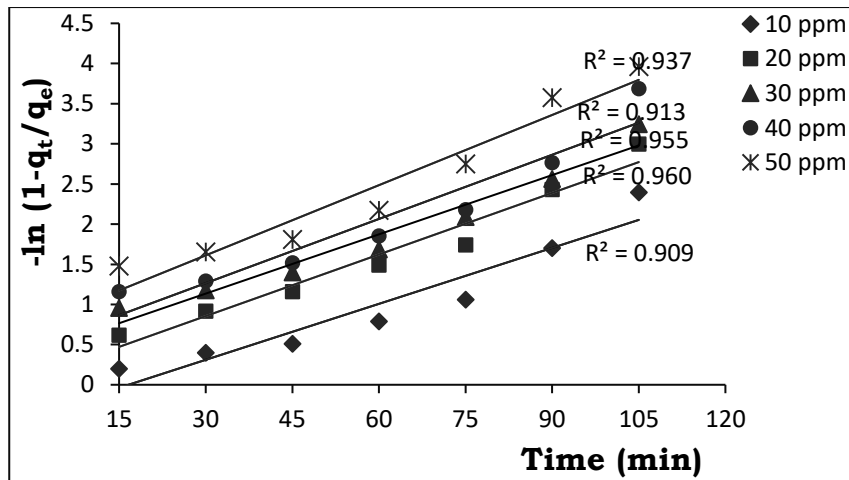
Time (min)	10 ppm $-\ln (1-q_t/q_e)$	20 ppm $-\ln (1-q_t/q_e)$	30 ppm $-\ln (1-q_t/q_e)$	40 ppm $-\ln (1-q_t/q_e)$	50 ppm $-\ln (1-q_t/q_e)$
١٥	٠,٢٢٣	٠,٢٥١	٠,٦٢٣	٠,٨٢٥	٠,٨٩٦
٣٠	٠,٤٣٠	٠,٤٧٣	٠,٧٨٠	١,٠٥٢	١,١٦٤
٤٥	٠,٥٦٧	٠,٦٦٩	٠,٩٨٨	١,٢٣١	١,٤٦١
٦٠	٠,٨٣٤	٠,٩٧٢	١,٢٥١	١,٤٦٩	١,٨٨٣
٧٥	١,٠٩٦	١,٢٨٠	١,٤٧٤	١,٩٢٤	٢,٢٦٣
٩٠	١,٧٨٩	١,٦٠٩	١,٧٦٠	٢,٧٦٤	٣,٢١٨
١٠٥	٢,٩٩٥	٣,١٠١	٤,١٩٩	٣,٨٦٣	٤,٤٢٢
$K_{fd}(\text{min}^{-1})$	٠,٠٠٧	٠,٠١٤	٠,٠١٦	٠,٠٢١	٠,٠٢٤



الشكل (٤١-٣): تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل في سرعة امتزاز أيون الكروم (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند pH = ٥

الجدول (٣٦-٣): تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل لأيون Fe³⁺ على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

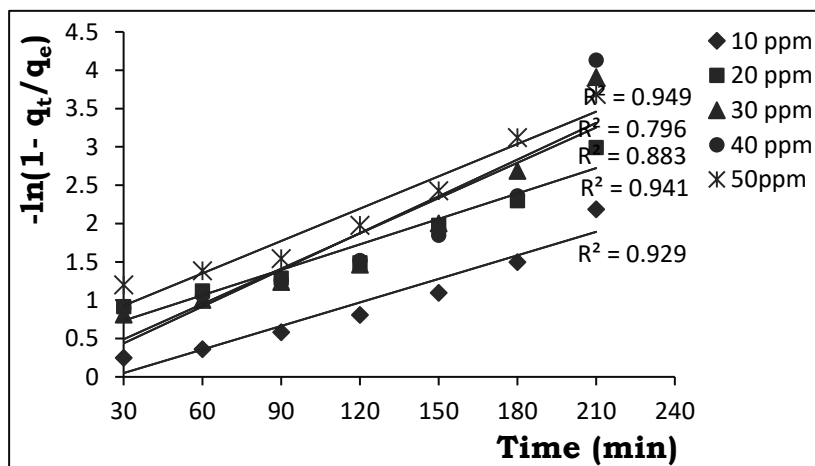
Time (min)	10 ppm -ln (1-q _t /q _e)	20 ppm -ln (1-q _t /q _e)	30 ppm -ln (1-q _t /q _e)	40 ppm -ln (1-q _t /q _e)	50 ppm -ln (1-q _t /q _e)
١٥	٠,١٩٩	٠,٦١٩	٠,٩٥٤	١,١٦١	١,٤٧٨
٣٠	٠,٣٩٦	٠,٩١٦	١,١٧٧	١,٢٩٠	١,٦٥٥
٤٥	٠,٥١٠	١,١٦١	١,٣٩٨	١,٥١٨	١,٨٠٧
٦٠	٠,٧٨٧	١,٤٩١	١,٦٨٧	١,٨٥١	٢,١٧١
٧٥	١,٠٦١	١,٧٤٢	٢,٠٨٧	٢,١٨٠	٢,٧٤٨
٩٠	١,٧٠٣	٢,٤٣٠	٢,٥٦٣	٢,٧٦٤	٣,٥٧٥
١٠٥	٢,٣٩٦	٢,٩٩٥	٣,٢٤٤	٣,٦٨٨	٣,٩٦٣
K _{fd} (min ⁻¹)	٠,٠١٣	٠,٠١٤	٠,٠١٥	٠,٠١٩	٠,٠٢٣



الشكل (3-42): تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل في سرعة امتزاز أيون الحديد (3) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند pH = 4

الجدول (3-37): تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل لأيون Co^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجه حرارة (303) كلفن

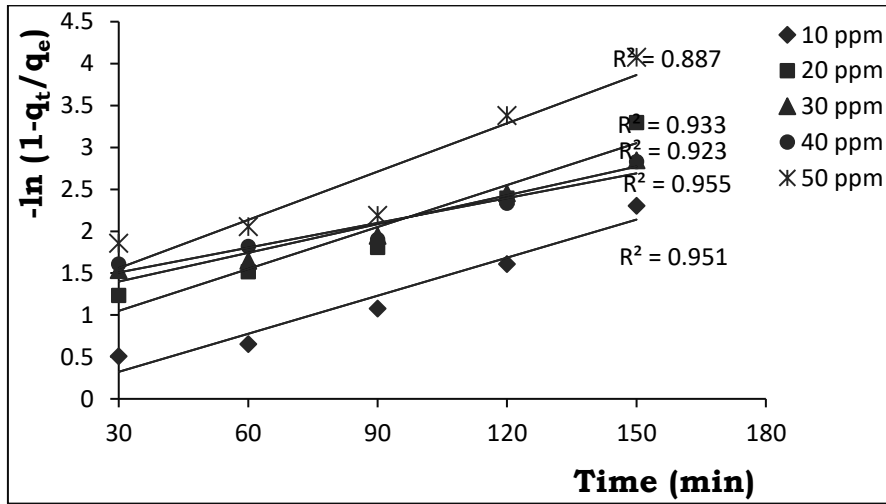
Time (min)	10 ppm $-\ln(1-q_t/q_e)$	20 ppm $-\ln(1-q_t/q_e)$	30 ppm $-\ln(1-q_t/q_e)$	40 ppm $-\ln(1-q_t/q_e)$	50 ppm $-\ln(1-q_t/q_e)$
30	0,251	0,916	0,814	0,898	1,203
60	0,363	1,123	1,005	1,067	1,386
90	0,586	1,290	1,241	1,265	1,546
120	0,809	1,491	1,465	1,518	1,980
150	1,096	1,980	2,002	1,851	2,430
180	1,500	2,302	2,688	2,364	3,123
210	2,189	2,995	3,912	4,135	3,688
$K_{fd}(min^{-1})$	0,010	0,011	0,014	0,015	0,016



الشكل (3-43): تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل في سرعة امتزاز أيون الكوبلت (2) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند pH = 5

الجدول (3-38): تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل لأيون Ni^{+2} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجه حرارة (303)

Time (min)	10 ppm -ln (1-q _t /q _e)	20 ppm -ln (1-q _t /q _e)	30 ppm -ln (1-q _t /q _e)	40 ppm -ln (1-q _t /q _e)	50 ppm -ln (1-q _t /q _e)
30	0,510	1,234	1,537	1,609	1,857
60	0,653	1,518	1,645	1,820	2,055
90	1,078	1,807	1,944	1,903	2,189
120	1,609	2,396	2,453	2,333	3,381
150	2,302	3,296	2,847	2,830	4,074
K _{fd} (min ⁻¹)	0,009	0,011	0,015	0,016	0,019



الشكل (3-4): تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل في سرعة امتزاز أيون النيكل (2) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند pH = 5

9-3 تأثير سرعة التنافذ في عملية الإمتزاز

Intraparticle Diffusion Rate Effect

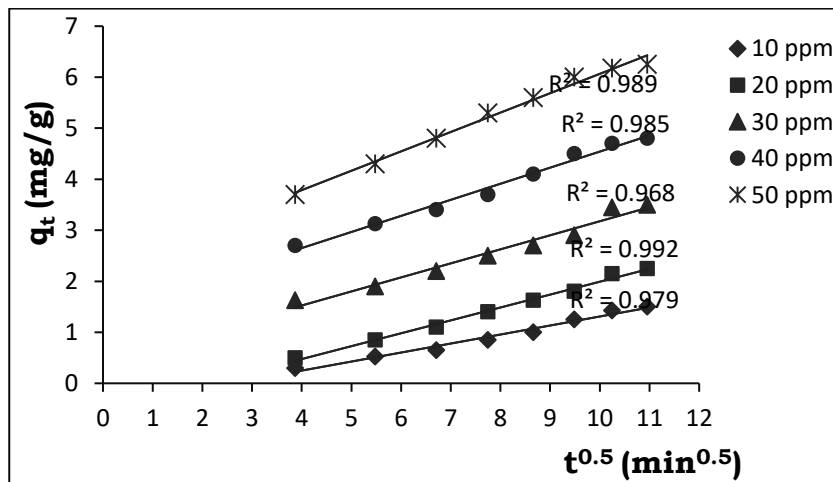
تم دراسة تأثير سرعة التنافذ للأيونات الممتزة داخل حبيبات المادة المازة على حركية عملية الإمتزاز وذلك من خلال النتائج المستحصلة من تطبيق المعادلة الآتية:

$$q_t = K_i t^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(25-1)$$

وبينت النتائج العملية حصولنا على خط مستقيم من رسم قيم q_t مقابل $t^{\frac{1}{2}}$ ميله يساوي (K_i) وهو ثابت سرعة التنافذ كما مبين في الأشكال (٤٥-٣)، (٤٦-٣)، (٤٧-٣)، (٤٨-٣) والجداول (٣٩-٣)، (٤٠-٣)، (٤١-٣)، (٤٢-٣) ويعبر عن مدى تأثير التنافذ من خلال المسامية الجزيئية لفوسفات التيتانيوم على سرعة الإمتزاز، حيث كلما كانت قيمة (K_i) كبيرة^(١٣٨) هذا يعني أن الأيون المتمز يمتلك سرعة للتنافذ لها تأثير كبير أثناء رحلة الأيون من المحلول إلى السطح الماز وعندها يمكن القول: بأن المسامية لها تأثير في مسيرة الإمتزاز إلى جانب الإعاقات والمؤثرات الأخرى.

الجدول (٣٩-٣): تأثير سرعة التنافذ لأيون Cr^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

$t^{0.5}(\text{min}^{0.5})$	10 ppm q_t (mg/g)	20 ppm q_t (mg/g)	30 ppm q_t (mg/g)	40 ppm q_t (mg/g)	50 ppm q_t (mg/g)
٣,٨٧٢	٠,٣٠٠	٠,٥٠٠	١,٦٢٥	٢,٧٠٠	٣,٧٠٠
٥,٤٧٧	٠,٥٢٥	٠,٨٥٠	١,٩٠٠	٣,١٢٥	٤,٣٠٠
٦,٧٠٨	٠,٦٥٠	١,١٠٠	٢,٢٠٠	٣,٤٠٠	٤,٨٠٠
٧,٧٤٥	٠,٨٥٠	١,٤٠٠	٢,٥٠٠	٣,٧٠٠	٥,٣٠٠
٨,٦٦٠	١,٠٠٠	١,٦٢٥	٢,٧٠٠	٤,١٠٠	٥,٦٠٠
٩,٤٨٦	١,٢٥٠	١,٨٠٠	٢,٩٠٠	٤,٥٠٠	٦,٠٠٠
١٠,٢٤٦	١,٤٢٥	٢,١٥٠	٣,٤٥٠	٤,٧٠٠	٦,١٧٥
١٠,٩٥٤	١,٥٠٠	٢,٢٥٠	٣,٥٠٠	٤,٨٠٠	٦,٢٥٠
$K_i(\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0.5})$	٠,١٤١	٠,١٧٠	٠,١٧٣	٠,١٧٦	٠,٢٢٦

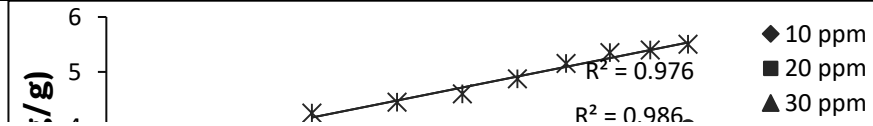


الشكل (٤٥-٣): تأثير سرعة التنافذ الى داخل الحبيبات في سرعة امتزاز أيون الكروم (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $pH = ٥$

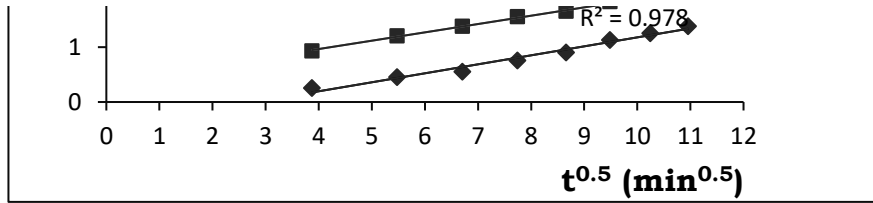
الجدول (٤٠-٣): تأثير سرعة التنافذ لأيون Fe^{+3} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

$t^{0.5}(\text{min}^{0.5})$	10 ppm q_t (mg/g)	20 ppm q_t (mg/g)	30 ppm q_t (mg/g)	40 ppm q_t (mg/g)	50 ppm q_t (mg/g)
-----------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------

٣,٨٧٢	٠,٢٥٠	٠,٩٢٥	٢,٠٠٠	٢,٧٥٠	٤,٢٥٠
٥,٤٧٧	٠,٤٥٠	١,٢٠٠	٢,٢٥٠	٢,٩٠٠	٤,٤٥٠
٦,٧٠٨	٠,٥٥٠	١,٣٧٥	٢,٤٥٠	٣,١٢٥	٤,٦٠٠
٧,٧٤٥	٠,٧٥٠	١,٥٥٠	٢,٦٥٠	٣,٣٧٥	٤,٨٧٥
٨,٦٦٠	٠,٩٠٠	١,٦٥٠	٢,٨٥٠	٣,٥٥٠	٥,١٥٠
٩,٤٨٦	١,١٢٥	١,٨٢٥	٣,٠٠٠	٣,٧٥٠	٥,٣٥٠
١٠,٢٤٦	١,٢٥٠	١,٩٠٠	٣,١٢٥	٣,٩٠٠	٥,٤٠٠
١٠,٩٥٤	١,٣٧٥	٢,٠٠٠	٣,٢٥٠	٤,٠٠٠	٥,٥٠٠
$K_i(\text{mg/g.min}^{0.5})$	٠,١٩٢	٠,٢٠٣	٠,٢٤٣	٠,٣٠٦	٠,٤٠٦

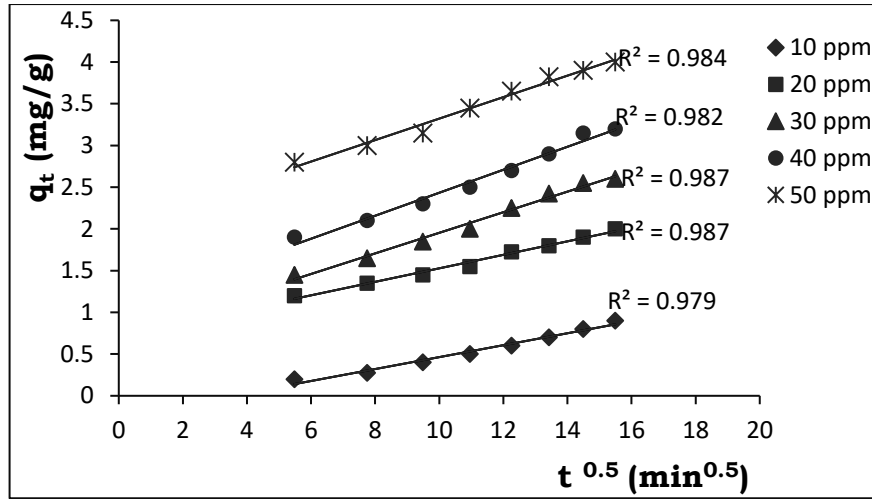


الشكل (٣-٦): تأثير سرعة التنافذ الى داخل الحبيبات في سرعة امتزاز أيون الحديد (٣) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند $\text{pH} = 4$



الجدول (٣-١): تأثير سرعة التنافذ لأيون Co^{2+} على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

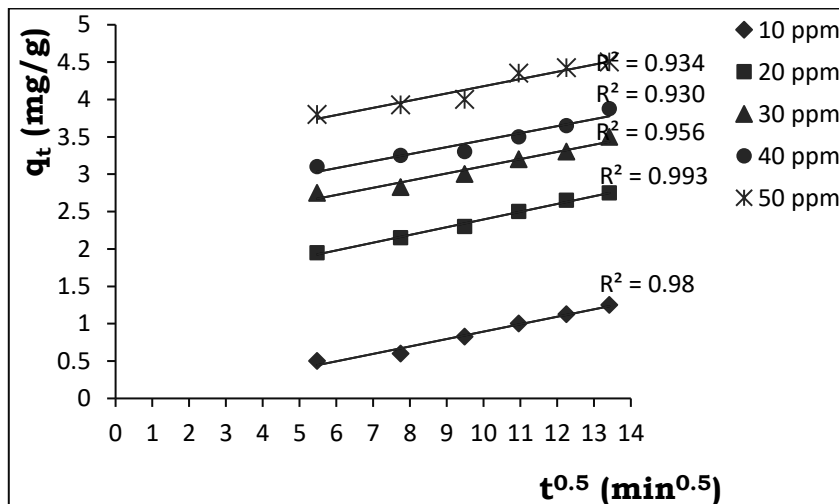
$t^{0.5}(\text{min}^{0.5})$	10 ppm q_t (mg/g)	20 ppm q_t (mg/g)	30 ppm q_t (mg/g)	40 ppm q_t (mg/g)	50 ppm q_t (mg/g)
٥,٤٧٧	٠,٢٠٠	١,٢٠٠	١,٤٥٠	١,٩٠٠	٢,٨٠٠
٧,٧٤٥	٠,٢٧٥	١,٣٥٠	١,٦٥٠	٢,١٠٠	٣,٠٠٠
٩,٤٨٦	٠,٤٠٠	١,٤٥٠	١,٨٥٠	٢,٣٠٠	٣,١٥٠
١٠,٩٥٤	٠,٥٠٠	١,٥٥٠	٢,٠٠٠	٢,٥٠٠	٣,٤٥٠
١٢,٢٤٧	٠,٦٠٠	١,٧٢٥	٢,٢٥٠	٢,٧٠٠	٣,٦٥٠
١٣,٤١٦	٠,٧٠٠	١,٨٠٠	٢,٤٢٥	٢,٩٠٠	٣,٨٢٥
١٤,٤٩١	٠,٨٠٠	١,٩٠٠	٢,٥٥٠	٣,١٥٠	٣,٩٠٠
١٥,٤٩١	٠,٩٠٠	٢,٠٠٠	٢,٦٠٠	٣,٢٠٠	٤,٠٠٠
$K_i(\text{mg/g.min}^{0.5})$	٠,٠٧١	٠,٠٨٠	٠,١٢٣	٠,١٢٨	٠,١٣٧



الشكل (3-47): تأثير سرعة التنافذ الى داخل الحبيبات في سرعة امتزاز أيون الكوبلت (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند pH = ٥

الجدول (3-٤٢): تأثير سرعة التنافذ لأيون Ni²⁺ على سطح فوسفات التيتانيوم وبدرجة حرارة (303) كلفن

$t^{0.5}(\text{min}^{0.5})$	10 ppm q_t (mg/g)	20 ppm q_t (mg/g)	30 ppm q_t (mg/g)	40 ppm q_t (mg/g)	50 ppm q_t (mg/g)
٥,٤٧٧	٠,٥٠٠	١,٩٥٠	٢,٧٥٠	٣,١٠٠	٣,٨٠٠
٧,٧٤٥	٠,٦٠٠	٢,١٥٠	٢,٨٢٥	٣,٢٥٠	٣,٩٢٥
٩,٤٨٦	٠,٨٢٥	٢,٣٠٠	٣,٠٠٠	٣,٣٠٠	٤,٠٠٠
١٠,٩٥٤	١,٠٠٠	٢,٥٠٠	٣,٢٠٠	٣,٥٠٠	٤,٣٥٠
١٢,٢٤٧	١,١٢٥	٢,٦٥٠	٣,٣٠٠	٣,٦٥٠	٤,٤٢٥
١٣,٤١٦	١,٢٥٠	٢,٧٥٠	٣,٥٠٠	٣,٨٧٥	٤,٥٠٠
$K_i(\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0.5})$	٠,٠٩٣	٠,٠٩٦	٠,٠٩٧	٠,٠٩٩	٠,١٠٣



الشكل (3-٤٨): تأثير سرعة التنافذ الى داخل الحبيبات في سرعة امتزاز أيون النيكل (٢) على سطح فوسفات التيتانيوم بدرجة حرارة (303) كلفن وعند pH = ٥

1-4

الإستنتاجات

Conclusion

١. لقد وُجِدَ أن أيزوثيرمات إمتزاز الكاتيونات (Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3}) على سطح فوسفات التيتانيوم تتبع معادلتى فريندلش ولانكماير وهي من نوع (S, L) بحسب تصنيف (Giles).
٢. من دراسة تأثير درجة الحرارة على الكاتيونات تبين أن إمتزاز بعض منها ماصٌ للحرارة وبعضها الآخر باعث للحرارة إعتقاداً على نوعية الكاتيون وإن أفضل درجة حرارة هي: (303) كلفن لأيوني (Fe^{+3} , Cr^{+3}).
٣. بينت دراسة تأثير الدالة الحامضية في إمتزاز كاتيون (Fe^{+3}) على سطح فوسفات التيتانيوم أن أفضل pH كانت عند (4 = pH) أما بالنسبة لإمتزاز الكاتيونات (Ni^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+3}) على سطح فوسفات التيتانيوم فإن أفضل pH كانت عند (5 = pH).
٤. تؤثر المادة المازة تأثيراً كبيراً في عملية الإمتزاز فقد لوحظ من دراسة تأثير وزن المادة المازة في عملية إمتزاز الكاتيونات (Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3}) على سطح فوسفات التيتانيوم أن كمية الإمتزاز تقل بزيادة وزن المادة المازة إذ إن أحسن وزن كان (0.1) غرام.
٥. من خلال دراسة تأثير تركيز الأيون الممتز في عملية إمتزاز الكاتيونات (Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3}) على سطح فوسفات التيتانيوم وُجِدَ أن كمية الإمتزاز تزداد بزيادة تركيز الأيون الممتز.
٦. أوضحت النتائج العملية أن إمتزاز هذه الكاتيونات على سطح فوسفات التيتانيوم يكون حسب الترتيب الآتي:
 $Fe^{+3} > Cr^{+3} > Ni^{+2} > Co^{+2}$
٧. كما بينت النتائج العملية أن إمتزاز هذه الكاتيونات على سطح فوسفات التيتانيوم يتبع معادلة الرتبة الثانية الكاذبة لـ Lagergran.
٨. من خلال دراسة تأثير ثنائي الطبقة داخل السائل وتأثير سرعة التنافذ للكاتيونات الممتزة في حركية الإمتزاز تبين أن سرعة الإمتزاز تزداد بزيادة تركيز الأيون الممتز.

2-4 التوصيات

Recommendation

١. نظراً لزيادة مستوى التلوث في العالم سوف يكون من المفيد إجراء دراسات بشكل واسع لقابلية إمتزاز فوسفات التيتانيوم المستعملة في البحث لكثير من الملوثات العضوية وغير العضوية التي تتواجد في مياه الأنهار ومخلفات المصافي والمعامل.
٢. إن المياه الملوثة الخارجة من الوحدات الصناعية تحتوي مواد لاعضوية فضلاً عن المواد العضوية لذا فإن دراسة إمتزاز المواد اللاعضوية على سطح فوسفات التيتانيوم غير المتبلورة ستكون ذات أهمية في مجالات تنقية المياه.
٣. يمكن إستعمال فوسفات التيتانيوم المتبلورة ودراسة قابليتها لإمتزاز أيونات المعادن الثقيلة السامة وعمل مقارنة في إمتزاز فوسفات التيتانيوم المتبلورة وغير المتبلورة لأيونات المعادن الثقيلة السامة.
٤. إجراء دراسات تتعلق بإمتزاز أيونات ملوثة اخرى مثل: (Hg^{+2} , Pb^{+2}) على سطح فوسفات التيتانيوم غير المتبلورة.

المصادر

References

1. م. ص. العدوى، " الطرق الاقتصادية لمعالجة المخلفات السائلة "، ط 2، جامعة الإسكندرية، (2005)، ص160.
2. H. M. Dix, " Environmental Pollution ", 1st ed., Wiley, New York, (1979).
3. كوركيس عبد ال آدم، " الكيمياء الصناعية "، ط 1، جامعة الموصل، (1986).
4. P. C. Vandevivere, R. Bianchi and W. Verstraete, J. Chem. Technol., Biotechnol, 72, (1996) 289.
5. ع. ع. الدبوني، " مقدمة في البتروكيمياويات "، ط 1، جامعة الموصل، (1991)، ص 307 -322.
6. Anon, "The Colour Index", 3rd ed., Society of Dyers and Colourists, English and American Association of Textile Chemists and Colourists, (1971).
7. C. E. Warren, " Biology and Water Pollution Control ", 1st ed., W. B. Sunders Company, London, (1971), p. 434.
8. A. Turk, J. Turk and Witters, " Ecology Pollution environmental ", 1st ed., W. B. Sunders Company, London, (1972), p. 217.
9. M. A. Al- Omar, " Environmental Pollution ", 1st ed., Wail Publisher, Jordan, (2000), p. 171.
10. T. H. YTebutt, " Principles of Water Quality Control ", 2nd ed., Wiley, New York, (1977), p. 53.
11. A. C. Chris, " Principles of Industrial Chemistry ", 1st ed., Wiley, New York, (1978), p. 135.
12. C. W. Chance and D. J. Curry, The Evergreen Project, 8, (1995) 510.

13. P. Wiseman, "Introduction to Industrial Organic Chemistry", 2nd ed., London, Appl. Sci., (1980).
14. S. Chenpph, Environ. Inter., 23, (1997) 63.
15. K. E. Lipezynkak and J. R. Bolton, Environ. Sci. Technol., 20, (1992) 259.
16. A. Mokerini and D. Qusse, Wat. Sci. and Technol., 35, (1997) 95.
17. J. J. Memcarthy and W.F. Gowen, Proc. Ind. Waste Conf., 32, (1977) 310.
18. H. Taube and J. Barag, J. Am. Chem. Sec., 62, (1980) 33579.
19. M. Stern, E. Heinzle and O. M. Kut, Wat. Sci. and Technol., 35, (1997) 329.
20. F.G. Helfferich, Chem. Eng. Proc., 50, (1977) 91.
21. A. Fujishima and M. Yasuhisa, J. Electro Chem. Soc., 128 (8), (1981) 1731.
22. R. Kunin, Chem. Eng. Proc., 50, (1977) 95.
23. R. W. Legon, Chem. Eng., 89 (2), (1982) 502.
24. M. Chiou, P. Ho and Hising, J. Chin. Chem. Eng., Vol. 34, 6, (2003) 625.
25. L. Markovska, V. Meshiko, V. Novski and M. Marinkovski, J. Serb. Chem. Soc., 66 (7), (2001) 463.
26. L. D. Newton and R. D. Devaney, Encyclo. Sur. and Collo. Sci., 996, (2004) 20.
27. V. K. Gupta, D. S. Mohan and Sharma, Sep. Sci. Technol., 35, (2000) 2097.
28. I. Uzun and F. Guzel, J. Turk. Chem., 24, (2000) 291 – 297.
29. R. Qadeer and S. Akhtar, J. Turk. Chem., 29, (2005) 95 – 99.

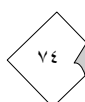


٣٠. J. L. Gardea, G. Rosa dela and J. R. Peralta, Pure Appl. Chem., 76 (4), (2004) 801 – 813.
٣١. P. Riederer and M. Youdim, Springer – Verlag, New York, (1993).
٣٢. ATSDR, Draft toxicological profile for cobalt, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U. S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA, 2001.
٣٣. ATSDR, Draft toxicological profile for nickel, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U. S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA, 2003.
34. P. Mavros, A. C. Daniilidou, N. K. Lazaridis and L. Stergiou, Part 1, Flotation. Environ. Technol., 15, (1994) 601 – 616.
35. H. H. Tran, F. A. Roddick and J. A. O'Donnell, Wat. Res., 33, (1999) 2992.
36. V. K. Gupta, M. Gupta and S. Sharma, Wat. Res., 35, (2001) 1125.
37. R. L. Ramos, J. L. A. Bernal, B. J. Mendoza, R. L. Fuentes and C. R. M. Guerrero, J. Hazard. Mater., B 90, (2002) 27.
38. Y. S. Ho, J. F. Porter and G. McKay, Water Air Soil Pollut., 141, (2002) 1.
39. S. – C. Pan, C. – C. Lin and D. – H. Tseng, Resour. Conserv. Recycl., 39, (2003) 79.
40. L. J. Yu, S. S. Shukla, K. L. Dorris, A. Shukla and J. L. Margrave, J. Hazard. Mater., B 100, (2003) 53.
41. N. Chiron, R. Guilet and E. Deydier, Wat. Res., 37, (2003) 3079.
42. D. C. K. Ko, C. W. Cheung, K. K. H. Choy, J. F. Porter and G. McKay, Chemosphere, 54, (2004) 273.

43. C. R. T. Tarley and M. A. Z. Attuda, Chemosphere, 54, (2004) 987.
44. V. K. Gupta and I. Ali, J. Collo. Inter. Sci., 271, (2004) 321.
45. V. K. Gupta, P. Singh and N. Rahman, J. Collo. Inter. Sci., 275, (2004) 398.
46. S. Maity, S. Chakravarty, S. Bhattacharjee and B. C. Roy, Wat. Res., 39, (2005) 2579.
47. U. Wingenfelder, B. Nowack, G. Furrer and R. Schulin, Wat. Res., 39, (2005) 3287.
48. V. K. Gupta, A. Rastogi, V. K. Saini and N. Jain, J. Collo. Inter. Sci., 296, (2006) 59.
49. S. Mahdi Al Khazragy, H. Kadhem Abdul Hussein and N. Kadhem, J. Kerbala University, Vol. 4, No. 3, (2006) 67-78.
50. S. Mahdi Al Khazragy, H. Kadhem Abdul Hussein and N. Kadhem, J. Kerbala University, Vol. 3, No. 11, (2005) 1-15.
51. R. Naseem and S. S. Tahir, Wat. Res., 35, (2001) 3982.
52. G. I. Park, KAERI/RR – 2085/00, Korea Atomic Energy Research Inst., Daejeon, Korea, (2000).
53. S. J. Gregg and K. S. Wsink, “ Adsorption Surface Area and Porosity ”, 2nd ed., Academic Press, London, (1982), pp. 61 – 84.
٥٤. ف. ح. حسين وع. ع. سعيد وس. أ. شاكر، " الدينامية الحرارية للسوائل والمحاليل "، ط 1، جامعة القادسية، (1993)، ص 135.
55. W. J. Weber, A. M. Asce and J. Morris, Saint. Eng. Dir. Am. Soc. Cir. Engrs., 89(SA2), (1963) 31.

- 56 . D. K. Chakrabarty, “ Adsorption and Catalysis by Solids ”, 1st ed., New Delhi, India, (1991), p. 7.
- 57 . K. Erdener, J. Turk. Chem., 22, (1998) 227.
58. K. K. Panday, Gup. Prasad and Singh V. N., Wat. Res., 19 (7), (1985) 869.
59. M. Abdo, S. Nosier, Y. Eltawil, S. Fadt and M. Elkhairy, J. Environ. Sci. and Eng. and Toxic and Hazardous substance control, 32, (1997) 1159.
- 60 . S. H. Maron and J. B. Lando, “ Fundamentals of Physical Chemistry ”, 1st ed., Macmillan Publishing Co., London, (1974).
- 61 . P. W. Atkins, “ Physical Chemistry ”, 6th ed., Oxford University Press, Oxford, (1998), p. 857.
- 62 . G. M. Barrow, “ Physical Chemistry ”, 3rd ed., Mc Graw - Hill, Japan, (1973), pp. 716, 738.
63. A. W. Adamson, “ Physical Chemistry of Surfaces ”, 4th ed., Wiley, New York, (1982), pp. 369, 387, 388, 550.
64. M. Doming, I. Morales, F. J. Lopez, M. Castilla and Fernandez, J. Chromotog., 29, (1984) 14.
65. G. McKay, M. S. Otterburn and A.G. Sweeney, Wat. Res., 14, (1980) 21.
- 66 . ك. م. عواد، " مبادئ كيمياء التربة "، ط 1، جامعة البصرة، (1980).
67. S. A. Iesa, M. S. Al - Ameri and N. Y. Salman, Iraqi J. Chem., 27 (1), (2001) 207.
68. M. C. Keith Dawis, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 69, (1973) 1117.
69. T. Orhan, J. G. Charg and J. David, J. phy. Chem., 93, (1989) 7294.

70. D. Barry and M. Cook, *J. phy. Chem.*, 79, (1975) 2555.
71. J. Williamp and L. Gary, *Environ. Sci. Technol.*, 29, (1995) 807.
72. A. S. James and G. Adina, *Environ. Sci. Technol.*, 29, (1995) 685.
73. S. Sircar, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 80, (1984) 1101.
74. F. Daniels, “*Experimental Physical Chemistry*”, Wiley, New York, (1970), pp. 365 – 372.
75. K. K. Sharma and L. K. Sharma, “*A Text Book of Physical Chemistry*”, 8th ed., Vani Educational Books, India, (1986), pp. 551 – 557.
76. G. H. Giles and D. Smith, *J. Collo. Inter. Sci.*, 47, (1982) 755.
77. S. Brunauer, P. H. Emmett and Teller., *J. Am. Chem. Soc.*, 66, (1938) 309.
78. I. Langmiur, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, (1918) 1361.
79. K. J. Laidler and J. H. Meiser, “*Physical Chemistry*”, Benjamin Cummings Publishing Company, California, (1982), p. 775.
80. H. Frenudlich, “*Colloid and Capillary Chemistry*”, Methuenm (1926).
81. Kent. S. Knaebel, “*Adsorbent Selection*”, Adsorption Research, Inc., Dublin, Ohio, 43016, (2003) pp. 1- 23.
82. H. J. Krenzer and Z. W. Gortel, “*Physisorption Kinetics*”, Springer Verlay, Berlin, (1986), p. 12.
83. S. Lagergren, *Kungl. Svenska Handl.*, 24, (1898) 1.
84. G. E. Boy, A. W. Adamson and L. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, (1947) 2836.
85. T. A. Al- Banis, D. G. Hela, T. M. Sakellarides and T. G. Danis, *Global Nest., The Int. J.*, 2, 3, (2000) pp. 237 – 241.



86. T. Sakano, H. Tamon, M. Miyahara and M. Okazaki, *Food Sci. Technol.*, 2, 3, (1996) pp.174 – 179.
87. T. Favere, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9, 5, (1998) pp.435 – 440.
88. A. I. Bortun, L. N. Bortun, A. Clearfield, S. A. Khainakov, V. V. Strelko, V. N. Khryashevskii, A. P. Kvashenko and I. I. Voitko, *Solv. Extraction exchange*, 5, (1997) 515.
89. A. I. Bortun, G. A. Malinovskii, S. A. Khainakov and V. N. Belyakov, *Soviet. progress in Chemistry*, 56, (1990) 6.
90. R. S. Kharchenkov, A. I. Bortun, S. A. Khainakov and Voitko, *Soviet. progress in Chemistry*, 56, (1990) 41.
91. A. Clearfield, A. I. Bortun, S. A. Khainakov, L. N. Bortun, V. V. Strelko and V. N. Khryashevskii, *Wast Mangement*, 18, (1998) 203 – 210.
92. G. Alberti and M. Casciola, *Solid State Ionic*, 97, (1997) 177.
93. G. Alberti, U. Costautino, C. Dionigi, S. Mascarese and R. Vivani, *Supramolecular. Chem.*, 6, (1996) 29.
94. L. B. Khalil and B. S. Girgis, *Sci. Technol.*, 16, (1998) 405 – 414.
95. G. M. Wallker and L. R. Weatherey, *process Biochem.*, 32, (1997) 327 – 335.
96. S. Skrabakova and E. Matisova, *Chem. Listy.*, 89, (1995) 80 – 91.
97. C. Serre, F. Taulelle and G. Ferey, *J. Solid State Sci.*, 3, (2001) 623.
98. B. B. Sahu and K. Parida, *J. Collo. Inter. Sci.*, 248, (2002) 221.
99. G. Alberti, U. Costantino and M. L. Luciani- Giovagnotti, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, (1979) 643.

١٠٠. G. Alberti, U. Costantino, R. Millini, G. Perego and R. Vivani, *J. Solid State Chem.*, 113, (1994) 289.
101. G. Alberti, U. Costantino, M. Casciola, S. Ferroni, L. Massinelli and P. Staiti, *J. Solid State Ionics*, 145, (2001) 249.
102. G. Alberti, S. Cavalaglio, F. Marmottini, K. Matusek, J. Magger and L. S. Zirtes, *Appl. Catal.*, 218, (2001) 219.
103. A. Clearfield (ed.), “ Inorganic Ion Exchange Materials ”, CRC Press, Boca Raton FL, Chap. 1, (1982), pp. 30, 35.
١٠٤. A. Clearfield, A. I. Bortun, L. N. Bortun and J. R. Garcia, *Inorg. Chem. Communications*, 1, (1998) 206.
105. A. Clearfield, *Current Opinion in Solid State and Material Sci.*, 6, (2002) 495.
106. A. Clearfield, Z. Wang and P. Bellinghausen, *J. Solid State Chem.*, 167, (2002) 376.
107. A. N. Christensen, E. K. Andersen, I. G. K. Andersen, G. Alberti, M. Nielsen and M. S. Lehmann, *Acta Chem. Scand.*, 44, (1990) 865.
108. A. I. Bortun, A. Bortun, A. Clearfield, E. Jaimez, M. A. Villa- Garcia, J. R. Garcia and J. Rodriguez, *J. Mater. Res.*, 12, (1997) 1122.
109. T. Kijima, M. Yamaguchi, K. Imaizumi, M. Yada, and M. Machida, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1633, (1998).
١١٠. G. Alberti, R. Vivani, S. Murcia and Mascaros, *J. Mol. Struct.*, 470, (1998) 81.
١١١. M. Thieme and F. Schuth, *Microporous Mesoporous Mater.*, 27, (1999) 193.

- 112.** D. J. Jones, G. Aptel, M. Brandhorst, M. Jacquin, J. Jimenez- Jimenez, A. Jimenez- Lopez, P. Maireles- Torres, I. Piwonski, E. Rodriguez- Castellon, J. Zajac and J. Roziere, *J. Mater. Chem.*, 10, (2000) 1957.
- 113.** A. Bhaumik and S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, (2001) 691.
- 114.** Y. Fu, Y. Liu, Z. Shi, Y. Zou and W. Pang, *J. Solid State Chem.*, 162, (2001) 96.
- 115.** S. delVal, M. L. Granados, J. L. G. Fierro, J. S. Gonzalez, A. J. Lopez and T. Blasco, *J. Catal.*, 204, (2001) 466.
- 116.** S. M. Patel, U. V. Chudasama and P. A. Ganeshpure, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 76, (2002) 317.
- 117.** S. M. Patel, U. V. Chudasama and P. A. Ganeshpure, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 194, (2003) 267.
- 118.** I. – C. Marcu, I. Sandulescu and J. – M. M. Millet, *J. Appl. Catal. A. Gen.*, 227, (2002) 309.
- 119.** I. – C. Marcu, I. Sandulescu and J. – M. M. Millet, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 203, (2003) 241.
- 120.** C. – L. Pan, W. – X. Zhang, Y. – L. Wang, Z. Zhou, D. – Z. Jiang, S. – J. Wu and T. – H. Wu, *J. Mater. Lett.*, 57, (2003) 3815.
- 121.** A. Aronne, L. E. Depero, V. N. Sigaev, P. Pernice, E. Bontempi, O. V. Akimova and E. Fanelli, *J. Non – Cryst. Solids*, 324, (2003) 208.
- 122.** M. Casiola, G. Alberti, A. Cialetta, P. Piaggio and M. Pica, *Solid State Ionic*, 176, (2005) 2893.
- 123.** A. Subbiah, N. Bhuvaneswari and A. Clearfield, *J. Solid State Chem.*, 178, (2005) 1321.

124. M. delmar, G. Alcantra, A. Cabeza, L. Moreno- Real, M. A. G. Aranda and A. Clearfield, *micro porous mater.*, 88, (2006) 293.
125. D. P. Das, N. Baliarsingh and K. M. Parida, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 261, (2007) 254.
126. S. Vecchio, R. DiRocco and C. Ferragina, *Thermochim. Acta*, 453, (2007) 105.
127. S. A. Khan, R. Rehman and M. A. Khan, *Waste Manage.*, 15, (1995) 271.
128. A. Mellah and S. Chegrouche, *Wat. Res.*, 31, (1997) 621.
129. A. G. Sanchez, E. A. Ayuso and O. J. De Blas, *Clay Miner.*, 34, (1999) 469.
130. S. – H. Lin and R. – S. Juang, *J. Hazard. Mater.*, B 92, (2002) 315.
131. J. Alhawari and M. Catherine, “ Biosorption of Lead, Cadmium, Copper and Nickel by An Aerobic Sludge ”, 18th Eastern Canadian Symposium on Water Quality Research, October, (2002), p. 17.
132. O. Yuvaz, Y. Altunkayank and F. Guzel, *Wat. Res.*, 37, (2003) 948.
133. E. Alvarez – Ayuso and A. Garcia – Sanchez, *Clays Clay Miner.*, 51, (2003) 475.
134. D. G. Strawn, N. E. Palmer, L. J. Furnare, C. Goodell, J. E. Amonette and R. K. Kukkadapu, *Clays Clay Miner.*, 52, (2004) 321.
135. T. Shahwan, H. N. Erten and S. Unugur, *J. Collo. Intre. Sci.*, 300, (2006) 447.
136. K. G. Bhattacharyya and S. S. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, (2006) 332.
137. S. S. Gupta and K. G. Bhattacharyya, *J. Collo. Intre. Sci.*, 295, (2006) 21.
138. S. S. Gupta and K. G. Bhattacharyya, *J. Environ. Manage.*, 37, (2007) 423.

139. S. S. Gupta and K. G. Bhattacharyya, J. Hazar. Mater. B 128, (2006) 247.
140. K. G. Bhattacharyya and S. S. Gupta, J. Collo. Inter. Sci., 310, (2007) 411.
141. العاني، رؤى مؤيد، " دراسة حول إمتزاز أيون الحديد (III) على أسطح أطيان عراقية مختارة "، رسالة ماجستير، كلية التربية – ابن الهيثم، جامعة بغداد، (2007).
142. J .N. Murrel and E. A.Bucher,“ Properties of Liquids and Solution ”, Jhon Wiley and Sons, New York, (1982), p.255.
143. T .A. Al-Banis, D. G. Hela,T. M. Sakellaride and T. G. Danis, J. Chem., Vol. 2, No. 3, (2002), pp. 237 – 244.
144. J. J. Kipling, “ Adsorption from Solutions of Non- Electrolytes ”, Academic Press, London, (1965), p.129.

Abstract

The industrial wastewater and another pollutants water were required to the treatment to reused another time. The adsorption has been an importance role between removal methods of different pollutants from water, the aim of this study is to study the ability of titanium phosphate surface for adsorption some poisonous heavy metal ions such as (Cr^{+3} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2}) from aqueous solutions. The results showed that the adsorption isotherms were similar to Freundlich and Langmuir isotherms (S, L) according to Giles classification.

The effect of the acid function on adsorption process was studied showing that the cations have different effects, as follows:

On titanium phosphate surface (Cr^{+3}) ion is follows:

$$\text{pH} = 5 > 4 > 6 > 3 > 2 > 1$$

On titanium phosphate surface (Fe^{+3}) ion is follows:

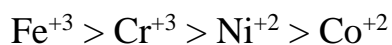
$$\text{pH} = 4 > 5 > 3 > 2 > 6 > 1$$

On titanium phosphate surface (Co^{+2} & Ni^{+2}) ions are follows:

$$\text{pH} = 5 > 7 > 9 > 3$$

The adsorption phenomena on titanium phosphate surface was studied at different temperatures in the experimental range (293 – 323)°K, the results showed that the adsorption of (Cr^{+3} & Fe^{+3}) ions on titanium phosphate surface decreases with increasing temperature, i.e., exothermic process, while the adsorption of (Co^{+2} & Ni^{+2}) ions on titanium phosphate surface increases with increasing temperature, i.e., endothermic process.

The study results showed that the adsorption amount of four cations on titanium phosphate surface in temperature (303)°K are follows:



The effect of adsorbent weight and adsorbate ion concentration on adsorption process was studied and the best adsorbent weight was: (0.1)gm and the best adsorbate ion concentration was: (50)ppm.

The kinetics of adsorption were studied according to Lagregrans equation of pseudo first order and pseudo second order to calculate reaction order, the results showed that the adsorption of all cations on titanium phosphate surface follow Lagregran's equation of pseudo second order.

The liquid film diffusion effect and intraparticle diffusion rate effect of adsorbate ions play asignificant role in controlling the kinetics of the adsorption process, and the results showed that the adsorption rate increase with increasing adsorbate ion concentration.

*College of Science
Department of Chemistry*

*Thermodynamic and Kinetic
Study Of Adsorption
(Cr⁺³, Fe⁺³, Co⁺², Ni⁺²) Ions From
Aqueous Solutions On Titanium
Phosphate*

*A Thesis Submitted to
Council of College of Science – University of Karbala
In Partial Fulfilment of Requirements for the Degree of
Master of Science in Chemistry*

*By
Wafaa Nasser Mohammad Saeed
B.Sc. in Chemistry – University of Karbala 2006*

Supervisors

*Prof. Dr. Saleh Mahdi
Hadawi*

*Ass. Dr. Abbas Matrood
Bashi*

2009 A.D

1430 A.H