

Adsorptive Removal of Some Heavy Metals from Produced Water Using Agricultural Waste

Najla Ahmed Al-Ayeb * , Prof. Dr. Khaled Ahmed Al-Fallous

Chemistry Dept., Faculty of Science, Alasmariya Islamic University, Zliten, Libya

* Corresponding author: n.aleayib@asmariya.edu.ly

Received: Jul. 06, 2025

Accepted: Jul. 24, 2025

Published: 31. Jul, 2025

Abstract:

This thesis aims to investigate the effectiveness of agricultural waste—specifically, powdered Sea Straw plant and activated carbon—in removing heavy metal ions (Ni²⁺, Cr³⁺) from produced water associated with oil production. The research seeks to characterize the adsorbent materials, optimize the adsorption conditions, and evaluate the efficiency of these materials in pollutant removal.

The results showed that Sea Straw powder is an effective adsorbent for heavy metals. The study concluded that physical treatment of carbon improved its adsorption capacity. Increasing the temperature from 20°C to 50°C enhanced adsorption efficiency. Thermodynamic parameters (ΔG , ΔH , ΔS) indicated that the adsorption process was physical and non-spontaneous, involving random aggregation on the surface. Moreover, increasing the pH of the metal solutions up to 7 increased adsorption efficiency, after which it stabilized due to chemical precipitation. Finally, increasing contact time and shaking speed improved adsorption due to increased collisions between metal ions and activated carbon, enhancing overall adsorption performance.

Keywords: Produced water, heavy metals, adsorption, activated carbon.

دراسة امتزاز بعض المعادن الثقيلة من المياه المصاحبة لإنتاج النفط باستخدام المخلفات الزراعية

نجلاء أحمد العاييب * ، أ.د. خالد أحمد الفلوس

قسم الكيمياء، كلية العلوم، الجامعة الأسمرية الإسلامية، زليتن، ليبيا

* لمراسلة المؤلف: n.aleayib@asmariya.edu.ly

استلمت: 06 يوليو 2025	قبلت: 24 يوليو 2025	نشرت: 31 يوليو 2025
-----------------------	---------------------	---------------------

الملخص:

تهدف هذه الرسالة إلى دراسة فعالية المخلفات الزراعية - ممثلة في مسحوق نبات تبن البحر والكربون النشط - في إزالة أيونات المعادن الثقيلة (Ni^{+2} , Cr^{+2}) من المياه المصاحبة لإنتاج النفط. يهدف البحث إلى توصيف المواد المازة وتحسين ظروف الامتزاز، بالإضافة إلى تقييم كفاءة هذه المواد في إزالة الملوثات.

أظهرت النتائج أن مسحوق تبن البحر يعد مادة مازة فعالة لإزالة المعادن الثقيلة. وخلصت الدراسة إلى أن المعالجة الفيزيائية للكربون أدت إلى قدرة امتزاز أعلى. كما أدت زيادة درجة الحرارة من 20 درجة مئوية إلى 50 درجة مئوية إلى تحسين كفاءة الامتزاز. وأكدت المعلمات الديناميكية الحرارية (ΔG , ΔH , ΔS) أن الامتزاز كان فيزيائياً غير تلقائي مع تكثف عشوائي على السطح. بالإضافة إلى ذلك، أدت زيادة الرقم الهيدروجيني للمحاليل المعدنية حتى 7 إلى زيادة كفاءة الامتزاز، ثم استقرت بسبب الترسيب الكيميائي. أخيراً، عززت زيادة وقت وسرعة الاهتزاز الامتزاز بسبب زيادة تصادمات أيونات المعادن مع الكربون النشط، مما حسن الأداء الكلي للامتزاز.

الكلمات المفتاحية: المياه المصاحبة للنفط، المعادن الثقيلة، الامتزاز، الكربون النشط.

1. المقدمة

يُعد التلوث البيئي من أهم القضايا التي يواجهها العالم [1، 2]، ويعتبر تلوث المياه أخطر أنواع التلوث نظراً لتناقص المياه الصالحة للاستخدام نتيجة للنمو الصناعي والزراعي والسكاني [3، 4]. وقد شهدت المياه العذبة تدهوراً كبيراً بسبب ظهور ملوثات جديدة نتيجة التقدم التكنولوجي [5، 6]. تهدف برامج السيطرة على ملوثات المياه إلى إعداد المياه للاستخدامات البشرية والاقتصادية، ومعالجة فضلات المياه الصناعية والسكنية لما تحتويه من مواد خطيرة [7]. تحتوي مياه الفضلات الصناعية على مركبات عضوية وغير عضوية بطيئة التحلل أو غير قابلة للتحلل بالطرق البيولوجية التقليدية.

تُعد العناصر الثقيلة من أخطر الملوثات الموجودة في المياه الطبيعية ومياه الصرف الصناعية والمنزلية بسبب سُميتها العالية، وتشمل الكاديوم، النحاس، الرصاص، الكروم، النيكل، الزئبق، الخارصين، الكوبلت والحديد [8، 9]. تُشكل هذه العناصر مخاطر صحية جسيمة على الإنسان والحيوان، وتؤثر سلباً على المحاصيل الزراعية التي تُروى بالمياه الملوثة. تمتاز هذه الملوثات بمقاومتها للتغيرات البيئية وصعوبة تحللها، مما يؤدي إلى تراكمها في التربة والمياه وتجاوزها للحدود المسموح بها، مهددة التوازن البيولوجي والحياة البشرية. غالباً ما تأتي هذه المواد من الصناعات البتروكيمياوية وعمليات نقل وتداول النفط ومشتقاته [10، 11]. تعاني العديد من مصافي النفط من ارتفاع تراكيز العناصر الثقيلة في المياه الخارجة من وحدات المعالجة، مما يستدعي إضافة وحدات معالجة أخرى مثل الامتزاز باستخدام الكربون المنشط [12، 13]. وقد أُجريت

بحوث عديدة على أسطح مسامية مثل الخشب، السليلوز، الكربون المنشط، ومخلفات القمح لإزالة ملوثات مختلفة، بما في ذلك امتزاز الرصاص، الكاديوم، النحاس، والزنك على فحم سنف النخيل [12، 13، 14].

إن المشكلة الجوهرية التي تتناولها هذه الدراسة تتلخص في التساؤل حول مدى مساهمة تراكيز العناصر الثقيلة الموجودة في المياه النفطية في تلوث المياه الجوفية، وما إذا كانت نسبتها تصل إلى مستويات تشكل مؤشرات خطيرة من الناحية البيئية. في هذا السياق، تنطلق فرضية البحث من افتراض أن تلوث المياه الجوفية بالملوثات النفطية يترك أثرًا كبيرًا في تدهور الإنتاج الزراعي، ويُعد سببًا مباشرًا وغير مباشر للعديد من الأمراض التي قد تصيب الكائنات الحية، بما في ذلك البشر والحيوانات والنباتات. وتفترض الدراسة كذلك أن طريقة الامتزاز، بفضل كفاءتها العالية في التخلص من السموم والملوثات، تُعد من الطرق الشائعة والفعالة من حيث التكلفة في تنقية المياه الملوثة.

تأتي أهمية هذا البحث من كونه يهدف إلى تسليط الضوء على التأثيرات المترتبة على الحقول النفطية، وبالأخص تأثيرها على الخصائص الطبيعية للمياه الجوفية. يتحقق هذا الهدف من خلال دراسة معمقة لتراكيز العناصر الثقيلة الموجودة في المياه المصاحبة للنفط، ومن ثم مقارنة هذه التراكيز بالحدود العالمية المسموح بها لمياه الشرب والزراعة، مما سيوفر تقييمًا دقيقًا للمخاطر المحتملة. علاوة على ذلك، يسعى البحث إلى تقديم حلول عملية من خلال توفير طرق كيميائية بسيطة وغير مكلفة لمعالجة هذه المياه الملوثة. ويطمح البحث إلى إثبات أن تنقية المياه النفطية باستخدام المواد المازة الطبيعية لا تُعد طريقة فعالة وصديقة للبيئة فحسب، بل تتميز أيضًا بكفاءة عالية في إزالة مدى واسع من تراكيز أيونات المعادن الثقيلة، مما يفتح آفاقًا جديدة لحلول مستدامة لمشكلة التلوث البيئي المرتبطة بالصناعة النفطية.

ترتكز الدراسة على عدة إجراءات بحثية أساسية. أولًا، سيتضمن العمل إجراء توصيف مبدئي لكل من الكربون النشط ومسحوق تبين البحر، وذلك لتحديد خصائصهما الفيزيائية والكيميائية بدقة، مثل مساحة السطح وحجم المسام والخواص السطحية، وذلك باستخدام تقنيات تحليلية متقدمة كتقنية BET و SEM و FTIR. ثانيًا، سيتم تقدير تراكيز العناصر الثقيلة المستهدفة في المياه النفطية الخام قبل المعالجة، بالاعتماد على جهاز الامتصاص الذري (AAS)، وذلك لتحديد مدى التلوث الأولي وتقييم كفاءة طرق المعالجة المقترحة لاحقًا. ثالثًا، تهدف الدراسة إلى تقييم كفاءة مسحوق نبات تبين البحر بشكل خاص في إزالة بعض أيونات العناصر الثقيلة، وذلك من خلال حساب نسبة

وسعة الامتزاز (ملغم/جم)، مما يوفر مؤشراً كمياً لأدائه. رابعاً، سيتم إجراء دراسة معمقة للعوامل المختلفة التي تؤثر على كفاءة إزالة هذه العناصر، وتشمل هذه العوامل: حجم الحبيبات للمادة المازة، تركيز المادة المازة، الرقم الهيدروجيني للوسط، درجة الحرارة، سرعة الرج (التحريك)، وزمن الرج. وأخيراً، ستُعنى الدراسة بدراسة الاتزان الحراري لأنظمة الامتزاز، وذلك باستخدام نموذجي لانغموير وفروندليش، مما سيقدم فهماً أعمق للآليات الكامنة وراء عملية الامتزاز وفعاليتها.

2. منهجية البحث

تضمنت منهجية البحث الطرق والمواد المستخدمة في دراسة إمكانية استخدام الكربون المنشط المُحضّر من نبات تبن البحر (*Posidonia oceanica*) كمادة مازة فعالة لإزالة أيونات المعادن الثقيلة (الكاديوم، الكروم، النيكل، الرصاص) من المياه النفطية المُصرّفة. تم اختيار هذه المعادن نظراً لسميتها العالية ووجودها المتكرر في المياه المصروفة من النفط الخام في شركة مليته للنفط والغاز (فرع ليبيا - طرابلس).

1.2 تجميع العينات وتحضير المادة المازة

جُمعت عينات نبات تبن البحر من منطقة القراحية (شط الهشم) خلال الفترة من يناير إلى أبريل 2021. تم غسل النبات بالماء المقطر ونقعه لضمان خلوّه من الأملاح البحرية، ثم خُضع للتجفيف والحرق بمعزل عن الهواء بواسطة مسخن كهربائي لتحويله إلى كربون. بعد ذلك، نُقل الكربون إلى فرن الحرق وسُخن عند درجة حرارة 873 كلفن لمدة ساعتين بمعزل تام عن الهواء لتنشيطه حرارياً. تم تبريد الكربون الناتج وطحنه وفصله إلى أحجام حبيبات مختلفة باستخدام المناخل، ليصبح جاهزاً للاستخدام المباشر في عمليات الامتزاز.

2.2 توصيف المادة المازة (الكربون المنشط)

تم توصيف الكربون المنشط المُحضّر باستخدام مجموعة من التقنيات التحليلية لتحديد خصائصه الفيزيائية والكيميائية. شمل ذلك:

مطياف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريير (FT-IR): لدراسة المجموعات الوظيفية السطحية.

المجهر الإلكتروني الماسح (SEM): لتقييم الخصائص المورفولوجية والسطحية.

محلل امتصاص الغاز باستخدام معادلات برونوير-إيميت-تيلر (BET): لتقدير المساحة السطحية الكلية وحجم المسام.

3.2 معالجة وتعيين تراكيز العناصر المعدنية في المياه النفطية

جُمعت عينات المياه النفطية الخام في أوعية من البولي بروبيلين مُجهزة مسبقًا (مغسولة بحمض النيتريك المركز وماء العينة). تم إضافة 1.5 مل من حمض النيتريك المركز لكل لتر من العينة لخفض قيمة الرقم الهيدروجيني إلى أقل من 2، وحُفظت العينات في الثلاجة عند 4 درجات مئوية. تم تقدير التراكيز الأولية والنهائية للعناصر المعدنية المستهدفة (الكروم والنيكل) في المياه النفطية باستخدام جهاز الامتصاص الذري بطريقة اللهب (Hitachi 180-30)، وتُحسب النتائج بوحدات ppm باستخدام منحنيات قياسية مُعدة مسبقًا.

4.2 دراسة العوامل المؤثرة على الامتزاز

جريت تجارب الامتزاز في دوارق مخروطية بسعة 150 مل، بمزج المادة المازة مع 50 مل من محلول المياه النفطية المعالج. تم تقييم تأثير العوامل التالية على نسبة الاستخلاص (%) لأيونات المعادن الثقيلة، والتي حُسبت باستخدام العلاقة:

$$\% = \frac{Co - Ce}{Co} \times 100$$

حيث Co هو التركيز الابتدائي (ppm)، و Ce هو التركيز عند الاتزان. (ppm).

1.4.2 تأثير حجم حبيبات الكربون المنشط

تم استخدام أحجام حبيبات مختلفة (< 75 ميكرومتر، 75-100 ميكرومتر، 100-200 ميكرومتر، 200-500 ميكرومتر) مع 1.0 جرام من المادة المازة.

2.4.2 تأثير كمية الكربون المنشط

تم دراسة خمس أوزان مختلفة من المادة المازة (0.10، 0.25، 0.50، 0.75، 1.00 جرام).

3.4.2 تأثير الرقم الهيدروجيني (pH)

تم ضبط قيم pH عند (3، 5، 6، 7، 9) باستخدام حمض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم.

4.4.2 تأثير درجة الحرارة

أُجريت التجارب عند درجات حرارة مختلفة (293، 298، 303، 313، 323 كلفن).

5.4.2 تأثير سرعة الرج

تم تطبيق سرعات رج مختلفة (50، 100، 150، 200، 250 دورة في الدقيقة).

6.4.2 تأثير زمن الرج

تم تحديد أزمنة اتصال مختلفة (15، 30، 60، 90، 120 دقيقة).

5.2 دراسة أيزوثيرم الامتزاز

لتقييم آليات الامتزاز، تم تحضير خمسة تراكيز مختلفة من الكربون المنشط ووضعها في تماس مع 50 مل من محلول المياه النفطية عند 323 كلفن لمدة ساعتين. تم حساب كمية المادة الممتزة لكل وحدة وزن من المادة المازة (Qe) باستخدام العلاقة:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{M}$$

حيث M: هو وزن المادة المازة (جم)، V هو حجم المحلول (لتر)، و Co, Ce كما ذكرنا سابقاً. تم تحليل البيانات باستخدام نموذجي أيزوثيرم الامتزاز المعروفين: لانغموير وفروندليش، من خلال رسم العلاقات الخطية المقابلة لحساب ثوابت كل نموذج (KL,qm لللانغموير؛ Kf,n لفروندليش)، والتي تُقدم رؤى حول سعة الامتزاز وطاقته.

6.2 دراسة الدوال الثرموديناميكية

تم تقييم الجوانب الثرموديناميكية لعملية الامتزاز من خلال دراسة تأثير درجة الحرارة. حُسبت الدوال الثرموديناميكية الأساسية (تغير الطاقة الحرة لغيبس ΔG° ، التغير في المحتوى الحراري ΔH° ، التغير في الإنتروبيا ΔS°) باستخدام معادلة فان هوف:

$$\ln K = \left[\frac{\Delta S^\circ}{R} \right] - \left[\frac{\Delta H^\circ}{RT} \right]$$

حيث K هو ثابت الاتزان، T هي درجة الحرارة المطلقة (كلفن)، و R هو ثابت الغازات العام (8.314 جول/مول.كلفن). تحسب هذه القيم من ميل وتقاطع الرسم البياني للعلاقة بين $\ln K$ و $1/T$ كما تم حساب ΔG° باستخدام العلاقة:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

3. النتائج والمناقشة

يهدف هذا القسم إلى عرض البيانات التي تم جمعها من التجارب وتفسيرها في سياق أهداف البحث وفرضياته، تمت دراسة عدة عوامل مؤثرة على عملية الامتزاز لتحديد الظروف المثلى لإزالة المعادن الثقيلة باستخدام تبن البحر والكربون المنشط.

1.3 تقدير تركيز العناصر الثقيلة في المياه النفطية الخام

تم استخدام جهاز الامتصاص الذري (AAS) لتحديد تراكيز العناصر الثقيلة (النيكل، الكروم) في عينات المياه المصاحبة لإنتاج النفط قبل أي معالجة.

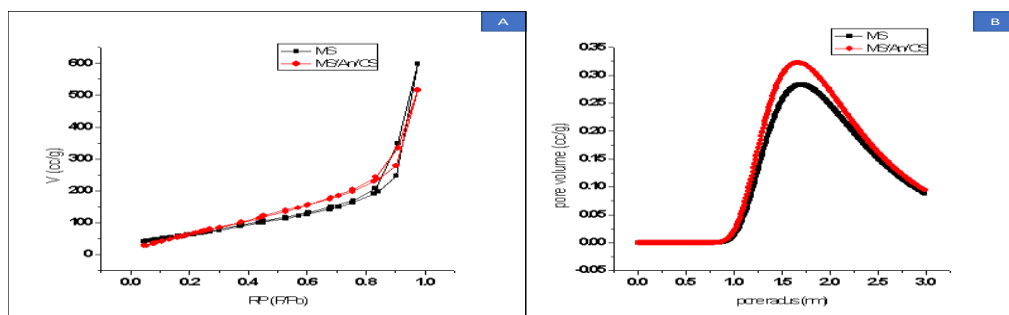
جدول 1. يبين التراكيز الوسطية للعناصر الثقيلة في المياه المرافقة للنفط الخام.

العنصر	Cr	Ni
التركيز (ppm)	18.186	31.972

هذه الخطوة حاسمة لتقييم مدى التلوث الأولي. معرفة التراكيز الأولية تُمكن الباحث من حساب كفاءة الإزالة (نسبة ما تم إزالته) بعد عملية الامتزاز. وجود هذه المعادن بتركيزات عالية يؤكد مشكلة التلوث وضرورة المعالجة.

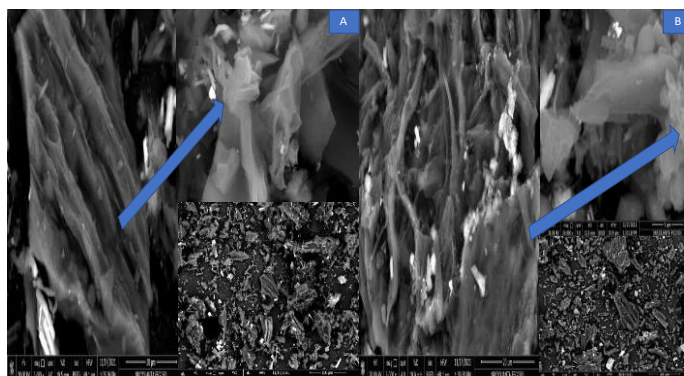
2.3 توصيف الكربون النشط (تبين البحر)

تحليل مساحة السطح (BET) يوفر معلومات حول مساحة السطح الكلية للمادة المازة وحجم المسام.



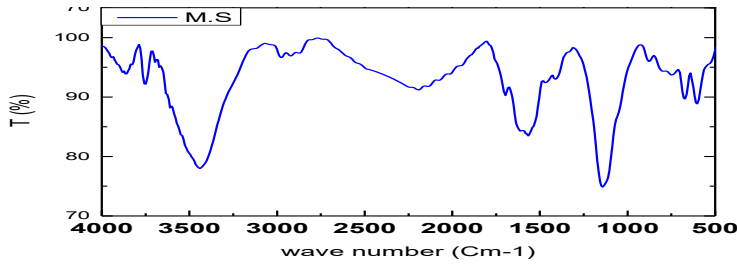
شكل 1. يوضح منحنيات امتصاص/إزالة النيتروجين للفحم النشط.

الفحص بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM): يوضح البنية السطحية للمادة المازة، أي شكل المسام، وجود الشقوق، ومدى تجانس السطح.



شكل 2. يوضح صورة مجهرية للمجهر الإلكتروني الماسح للفحم النشط.

التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR): يكشف عن المجموعات الوظيفية الكيميائية الموجودة على سطح المادة المازة، مثل مجموعات الهيدروكسيل، الكربوكسيل، وغيرها، والتي تلعب دوراً هاماً في ارتباط أيونات المعادن.



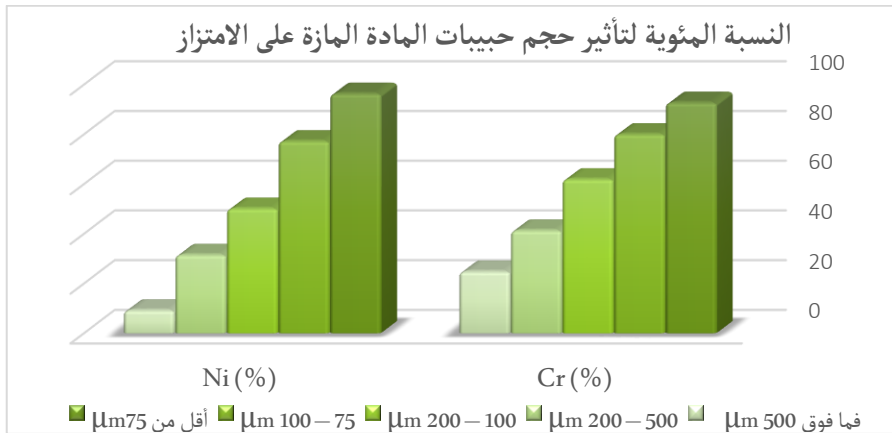
شكل 3. يوضح نمط مطيافية الأشعة تحت الحمراء للفحم النشط.

توصيف المادة المازة ضروري لفهم آليات الامتزاز. فمساحة السطح الكبيرة والمسامية العالية تعني توفر المزيد من المواقع النشطة لارتباط أيونات المعادن. وجود مجموعات وظيفية معينة على السطح يمكن أن يزيد من ألفة المادة المازة للمعادن الثقيلة من خلال التفاعل الكيميائي أو التجاذب الكهروستاتيكي.

3.3 تأثير العوامل المختلفة على الامتزاز

■ تأثير حجم حبيبات الكربون النشط (أو المادة المازة):

لوحظت زيادة في نسبة الامتزاز (كفاءة الإزالة) مع زيادة حجم الحبيبات. فكانت نسبة استخلاص النيكل حوالي 90% عندما كان حجم الحبيبات أقل من 75 ميكرومتر. وقد تم ملاحظة، أن كلما كان حجم الحبيبات أصغر (مساحة سطح أكبر لكل وحدة كتلة)، زادت كفاءة الامتزاز بسبب توفر مساحة سطح أكبر ومواقع امتزاز أكثر. من الناحية النظرية، الحبيبات الأصغر توفر مساحة سطحية أكبر وبالتالي مواقع امتزاز أكثر.

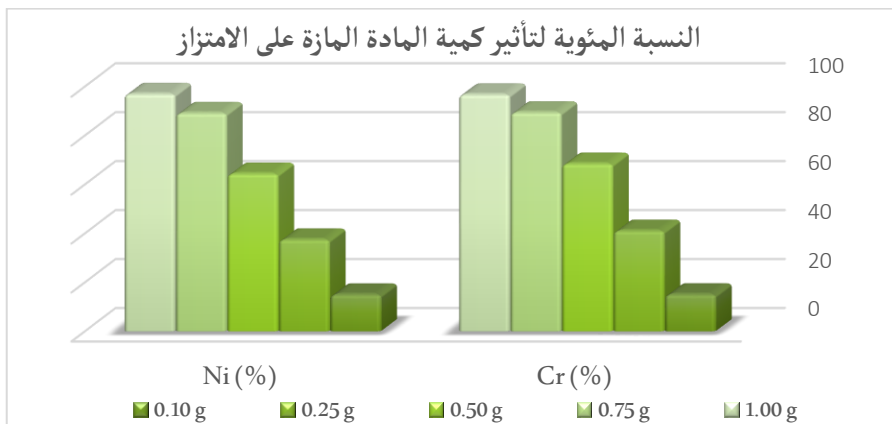


شكل 4. النسبة المئوية لتأثير حجم حبيبات المادة المازة على الامتزاز.

حجم الحبيبات يؤثر بشكل مباشر على مساحة السطح المتاحة للامتزاز. بشكل عام، كلما كانت الحبيبات أصغر، زادت مساحة السطح الكلية، وبالتالي زادت مواقع الامتزاز المتاحة. ومع ذلك، قد تؤدي الحبيبات الصغيرة جداً إلى صعوبات في الفصل بعد الامتزاز وقد تتكتل، مما يقلل من فعاليتها. تحديد الحجم الأمثل هو توازن بين مساحة السطح وسهولة التعامل.

■ كمية الكربون المنشط:

تم ملاحظة زيادة في الامتزاز مع كمية الكربون النشط من 0.1 إلى 1.0 جرام، للعناصر المدروسة. عند تركيز 1.00 جرام، أظهر الكروم أعلى نسبة امتزاز بلغت حوالي 97%، ثم النيكل بنسبة 96%. ويلاحظ أن ترتيب فاعلية الكربون في الامتزاز كان: $\text{Cr} > \text{Ni}$ ، كما هو الحال مع اختلاف حجم الحبيبات.

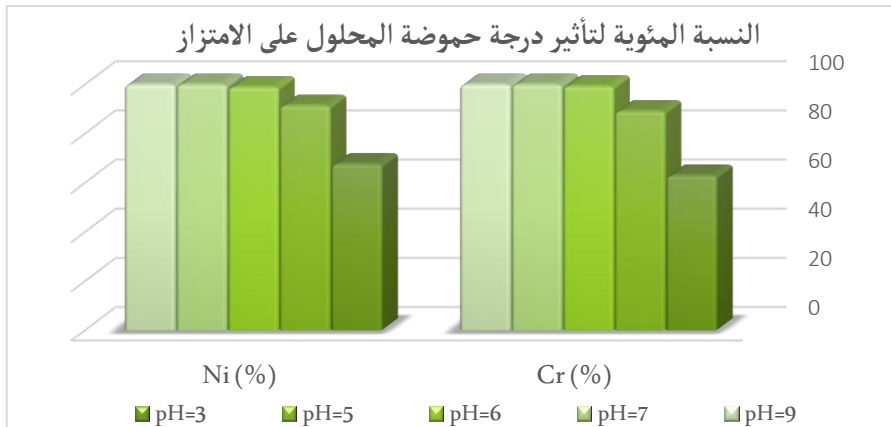


شكل 5. النسبة المئوية لتأثير كمية المادة المازة على الامتزاز.

أن زيادة كمية الكربون النشط المستخدم تؤدي إلى ارتفاع نسبة الامتزاز للعناصر المدروسة. تُعزى هذه النتائج إلى الخصائص الكيميائية للعناصر وتفاعلها مع سطح الكربون النشط، إضافة إلى أن زيادة كمية الكربون توفر المزيد من المواقع النشطة غير المشبعة، مما يعزز قدرة الامتزاز.

■ تأثير الرقم الهيدروجيني (pH):

لوحظت زيادة في الامتزاز مع زيادة الرقم الهيدروجيني من 2 إلى 9، واستقر الامتزاز عند الرقم الهيدروجيني 6-7، حيث كانت النسبة قريبة من 100%. ثم استقرت الكفاءة أو انخفضت قليلاً بعد ذلك بسبب الترسيب الكيميائي.

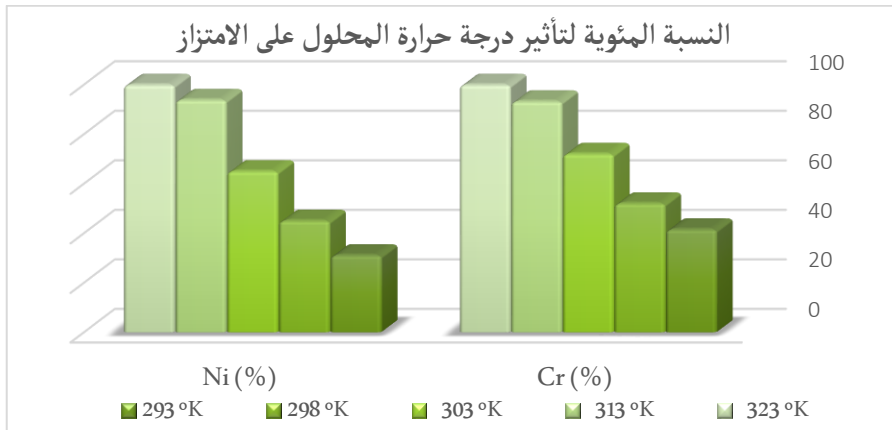


شكل 6. النسبة المئوية لتأثير درجة حموضة المحلول على الامتزاز

الرقم الهيدروجيني يؤثر بشكل كبير على حالة شحنة سطح المادة المازة وعلى حالة أيونات المعدن في المحلول. عند قيم pH منخفضة (حمضية)، يتنافس أيون الهيدروجين (H^+) مع أيونات المعادن الثقيلة على مواقع الامتزاز على سطح المازة، مما يقلل من امتزاز المعادن. مع زيادة الرقم الهيدروجيني، تقل تركيز أيونات H^+ وتصبح مواقع الامتزاز على السطح سالبة الشحنة (خاصة في حالة المازات العضوية مثل المخلفات الزراعية)، مما يزيد من التجاذب الكهروستاتيكي بين السطح وأيونات المعادن الموجبة الشحنة. الاستقرار أو الانخفاض في الامتزاز عند pH مرتفع (مثل 7-9) يرجع غالباً إلى ترسيب هيدروكسيدات المعادن. فعند pH مرتفع، تتكون هيدروكسيدات المعادن التي تترسب من المحلول بدلاً من أن تمتص على سطح المازة.

■ تأثير درجة الحرارة:

تشير النتائج إلى أن زيادة درجة الحرارة من 20 درجة مئوية إلى 50 درجة مئوية أدت إلى زيادة كفاءة الامتزاز للمعادن الثقيلة.

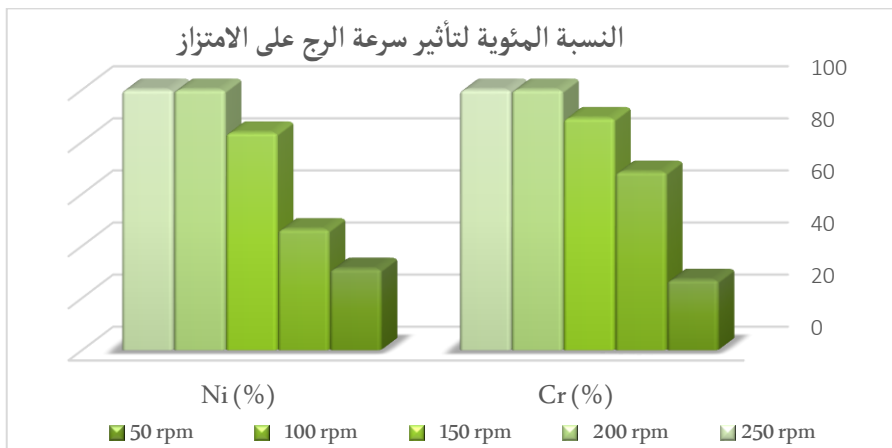


شكل 7. النسبة المئوية لتأثير درجة حرارة المحلول على الامتزاز.

هذه النتيجة تشير إلى أن الامتزاز يزداد مع ارتفاع درجة الحرارة، مما يشير إلى أن العملية ماصة للحرارة. سجل الكروم أعلى نسبة امتزاز عبر جميع الدرجات، يليه النيكل، ويرجع ذلك إلى خصائصهما الكيميائية وتفاعلها القوي مع سطح المادة المازة. زيادة الحرارة تفتح المزيد من المسامات وتزيد من المساحة السطحية المتاحة. كما تعزز الحركة الجزيئية، مما يحسن من كفاءة التفاعل بين الأيونات وسطح الكربون النشط.

■ تأثير سرعة الرج/التحريك:

أدت زيادة سرعة الرج إلى زيادة كفاءة الامتزاز للمعادن الثقيلة حيث سجل الكروم أعلى نسبة امتزاز عبر جميع السرعات، يليه النيكل.

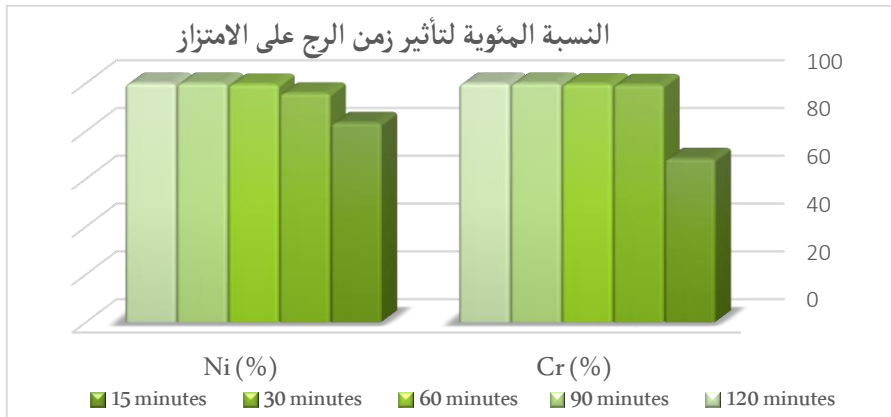


شكل 8. النسبة المئوية لتأثير سرعة الرج على الامتزاز

زيادة سرعة الرج تزيد من اضطراب المحلول وتقلل من سمك طبقة الحدود حول جزيئات المادة المازة. هذا يعزز معدل نقل أيونات المعادن من المحلول إلى سطح المادة المازة، مما يؤدي إلى زيادة التصادمات الفعالة بين الأيونات ومواقع الامتزاز، وبالتالي تحسين كفاءة الامتزاز.

■ تأثير زمن الرج/التلامس:

أدت زيادة زمن الرج إلى تحسن كبير في نسبة الامتزاز، حيث سجل الكروم أعلى نسبة امتزاز عبر جميع الدرجات، يليه النيكل.



شكل 9. النسبة المئوية لتأثير زمن الرج على الامتزاز

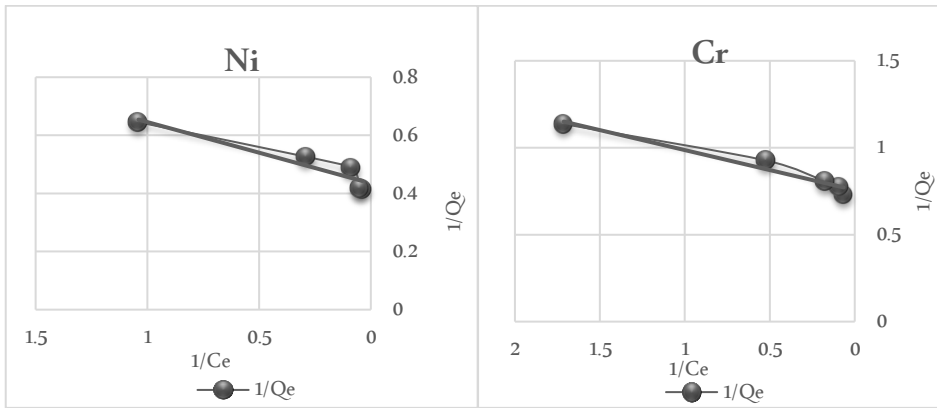
في بداية عملية الامتزاز، تكون مواقع الامتزاز على سطح المادة المازة شاغرة بكثرة، ويكون معدل الامتزاز سريعاً. مع مرور الوقت، تشغل هذه المواقع تدريجياً، ويقل معدل الامتزاز حتى يصل إلى حالة الاتزان، حيث يصبح معدل الامتزاز يساوي معدل الامتزاز العكسي (الامتصاص). زيادة زمن الرج تضمن وصول النظام إلى حالة الاتزان، مما يسمح لأقصى كمية من المعدن بالامتزاز على المادة المازة.

4.3 نماذج الاتزان

تم استخدام نماذج لانغمير وفروندليش لموائمة بيانات الامتزاز

■ نموذج لانغمير:

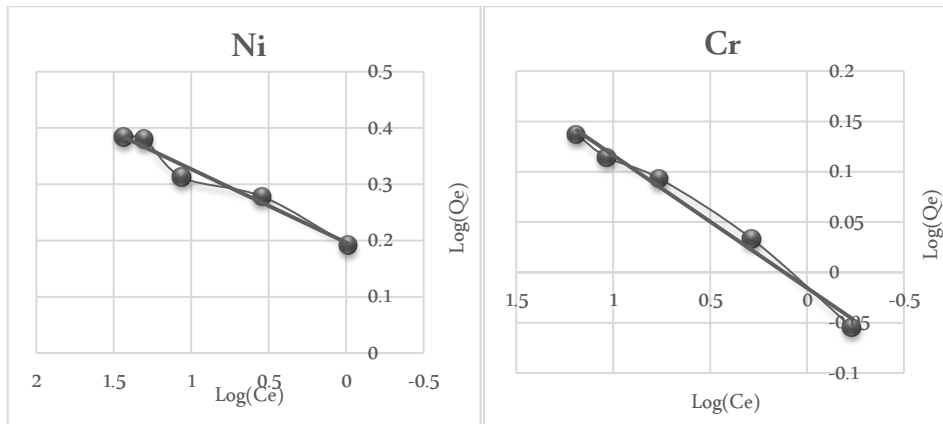
يفترض الامتزاز على طبقة أحادية متجانسة من المواقع النشطة على سطح المازة، وأن جميع مواقع الامتزاز متكافئة. يُستخدم لتقدير سعة الامتزاز القصوى للمادة المازة.



شكل 10. يوضح معادلة لانجموير الخطية للمعادن الثقيلة المدروسة.

■ نموذج فروندليش:

يصف الامتزاز على سطح غير متجانس ذي طبقات متعددة.



شكل 11. يوضح معادلة فريندليش الخطية للمعادن الثقيلة المدروسة.

تشير نتائج الدراسة إلى أن سلوك امتزاز العناصر المدروسة يتفق بشكل كبير مع نموذجي فريندليش ولانجموير، وهو يشبه النوع L من تصنيف Giles، والذي يُشير إلى حدوث امتزاز قوي عند التركيزات المنخفضة يليه تشبع تدريجي. من خلال مقارنة معاملات الارتباط (R^2)، وجد أن نموذج فريندليش يعكس ملائمة أفضل للبيانات في معظم الحالات، ما يشير إلى أن سطح المادة المازة غير متجانس ويحتوي على مواقع امتزاز مختلفة في الطاقة، كما أن الطاقة الامتزازية لأيون الفلز المرتبط على المادة المازة يعتمد على ما إذا كانت المواقع المجاورة مشغولة أم لا. بينما يفترض نموذج لانجموير سطحًا متجانسًا وطبقة واحدة من الامتزاز دون تفاعل بين الجزيئات الممتزة. هذا

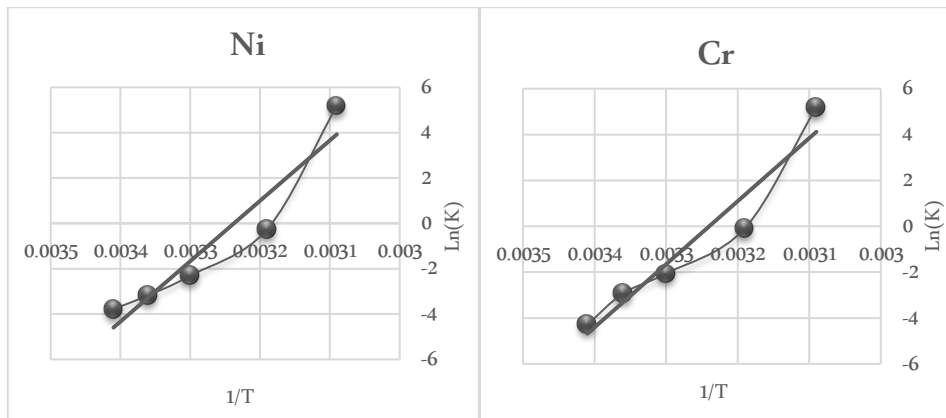
التفاوت يُبرز تعقيد عملية الامتزاز ويُظهر أن المواقع النشطة على سطح الكربون النشط ليست متساوية من حيث القدرة على الامتزاز.

5.3 الدوال الثيرموديناميكية (ΔG , ΔH , ΔS)

تم حساب المعلمات الديناميكية الحرارية (ΔG , ΔH , ΔS)

جدول 2. يوضح القيم الثيرموديناميكية لامتزاز العناصر المدروسة

Ni		Cr		العنصر 1/T
ΔG kJ/mol	Ln(K)	ΔG kJ/mol	Ln(K)	
9.71	-3.779	8.06	-3.287	0.00341
7.90	-3.175	7.24	-2.925	0.00336
5.74	-2.307	5.12	-2.058	0.00330
1.59	-0.264	1.01	-0.384	0.00319
-14.11	5.182	-14.29	5.198	0.00309
221.06		228.60		ΔH kJ/mol
0.729		0.753		ΔS kJ/mol



شكل 12. يوضح العلاقة بين $1/T$ ، $\ln K$.

أوضحت النتائج التي تم الحصول عليها أن الامتزاز يزداد بزيادة درجة الحرارة أي أن الامتزاز ماص للحرارة Endothermic، وقد يرجع ذلك إلى أن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى فتح مسام أكثر في السطح وبالتالي زيادة المساحة السطحية للسطح الماز وتوفر مواقع أكثر للامتزاز، كما أن ارتفاع درجة الحرارة قد يُسهم في زيادة الطاقة الحركية لأيونات المعادن، مما يُحسن من معدل تصادمها مع المواقع النشطة على سطح الكربون النشط، ويزيد من احتمالية تثبيتها على السطح، وبالتالي رفع كفاءة عملية الامتزاز.

من القيم الموضحة في الجدول نجد أن طاقة جيبس الحرة (ΔG) تنقل من الموجب للسالب وهذا يشير إلى تلقائية العملية. قيمة الانثالبي (ΔH°) موجبة وهذا يؤكد أن عملية الامتزاز هذه هي عملية ماصة للحرارة، كما أن كل قيم (ΔS°) موجبة، وهذا يدل على أن الجزيئات أقل تقيدا وارتباطا بالسطح وينتج عن ذلك تجميع الجزيئات بشكل عشوائي وبكميات أكبر وبشكل متعدد الطبقات وهذا دليل آخر على حصول امتزاز فيزيائي.

4. الاستنتاجات

- تبين البحر (الكربون النشط) مادة فعالة في إزالة أيونات المعادن الثقيلة من المياه.
- أدت المعالجة الفيزيائية للكربون إلى قدرة امتزاز أعلى.
- زيادة درجة الحرارة من 20 إلى 50 درجة مئوية حسنت كفاءة الامتزاز.
- الامتزاز كان فيزيائياً وغير تلقائي مع تكتل عشوائي على السطح.
- زيادة الرقم الهيدروجيني حتى 7 زادت كفاءة الامتزاز، ثم استقرت بسبب الترسيب الكيميائي.
- زيادة زمن وسرعة الرج عززت الامتزاز بسبب زيادة التصادمات بين أيونات المعادن والكربون النشط.

5. التوصيات

- يوصى بتوسيع نطاق الدراسة ليشمل أنواعاً أخرى من المخلفات الزراعية المتوفرة محلياً كبداية اقتصادية للكربون النشط.
- إجراء المزيد من الدراسات على نطاق أكبر (مثل المستوى التجريبي) لتقييم جدوى تطبيق هذه المواد في محطات معالجة المياه الصناعية.
- دراسة إمكانية استخدام المواد المازة المعالجة بعد عملية الامتزاز (إعادة التدوير أو التخلص الآمن).
- إجراء تحليلات اقتصادية شاملة لتقدير التكلفة الإجمالية لاستخدام هذه المواد مقارنة بالتقنيات التقليدية.

المراجع

- [1] A. R. Al-Kazragi and M. A. R. Kadhimi, "A study on bentonite-adsorbent for removal of (Li, Cd, Cr) ions from its aqueous solutions," M.Sc. thesis, Coll. Edu. (Ibn Al-Haitham), Univ. Baghdad, Baghdad, Iraq, pp. 161–171, 2021.

- [2] G. A. Atiya and M. F. M. F. Abed, "Evaluation of environmental and pollution indices of heavy metals of dust samples in Baiji and Salah Al-Din General Hospitals in Salah Al-Din Governorate, Iraq," *Iraqi National J. Earth Sci.*, vol. 24, no. 1, pp. 17–44, 2024.
- [3] I. Boughaita, "Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants," Ph.D. dissertation, Univ. Skikda, Skikda, Algeria, 2018, pp. 12–25.
- [4] M. R. El-Aassar and F. M. Mohamed, "Characterization valorized anthracite and its application in manganese (VII) adsorption from aqueous solution: batch and column studies," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 310, pp. 116–121, 2021.
- [5] M. R. El-Aassar *et al.*, "Fabrication of novel Bentonite-Anthracite@Zetag (BT-An@Zetag) composite for the removal of arsenic (V) from an aqueous solution," *Molecules*, vol. 27, p. 7635, 2022.
- [6] M. R. El-Aassar, F. M. Mohamed, I. H. Alsohaimi, and R. E. Khalifa, "Fabrication of novel valorized ecofriendly olive seed residue/anthracite/chitosan composite for removal of Cr (VI): kinetics, isotherms and thermodynamics modeling," *Cellulose*, vol. 28, pp. 7165–7183, 2021, doi: 10.1007/s10570-021-03963-y.
- [7] K. A. Omran, M. R. El-Aassar, O. M. Ibrahim, S. A. Sharaewy, R. E. Khalifa, and F. M. Mohamed, "Chitosan/Alginate nanocomposites containing magnetic nanoparticles and multi-wall carbon nanotubes for efficient iron sorption," *Desalin. Water Treat.*, 2024, doi: 10.1016/j.dwt.2024.100294. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100294>
- [8] L. S. Thakur and M. Parmar, "Adsorption of heavy metal (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+}) from synthetic waste water by tea waste adsorbent," *Int. J. Chem. Phys. Sci.*, vol. 2, no. 6, pp. 6–19, 2021.
- [9] Kh. S. Al-Jafairi, J. Kh. Al-Fellu, S. M. Al-Burki, M. M. Al-Jabou, and A. Bilgharat, "امتزاز أيونات النحاس الثنائي من المحاليل المائية باستخدام مخلفات الرخام" ("Adsorption of Divalent Copper Ions from Aqueous Solutions Using Marble Waste"), *Majallat al-Jami'ah al-Asmariyya (Al-Asmariya Univ. J.)*, vol. 6, no. 5, pp. 725–735, 2021, doi: 10.59743/aujas.v6i5.1436.
- [10] I. Ben Achoura and K. Hamiti, "محاوله إزالة صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي " باستخدام الفحم المنشط المنتج من مخلفات عظام الدجاج ("Attempt to Remove Methylene Blue Dye from its Aqueous Solution Using Activated Carbon Produced from Chicken Bone Waste"), M.Sc. thesis, Kasdi Merbah Univ., Ouargla, Algeria, pp. 88–93, 2019.

- [11] I. Haidar, "دراسة كفاءة الامتزاز لمسحوق الشاي والقهوة في إزالة بعض العناصر الثقيلة من "المحاليل المائية" ("Study of Adsorption Efficiency of Tea and Coffee Powder in Removing Some Heavy Elements from Aqueous Solutions"), Academic Project, Libyan Acad. - Misrata, School Basic Sci., Dept. Eng. Environ. Sci., Misrata, Libya, 2019.
- [12] M. Khouda, "باستخدام (II) دراسة نماذج لانجمير وفريدلش لإدمصاص أيونات الرصاص "مسحوق نبات الخروج" ("Study of Langmuir and Freundlich Models for Adsorption of Lead (II) Ions Using Castor Plant Powder"), *Sebha Univ. J. Pure Appl. Sci.*, vol. 20, no. 2, pp. 188, 2021, doi: 10.51984/JOPAS.V20I2.1738.
- [13] D. Zaghoude, "المساهمة في تثمين ألياف النخيل - التطبيق في إزالة بعض الملوثات من وسط "مائي" ("Contribution to the Valorization of Palm Fibers - Application in the Removal of Some Pollutants from an Aqueous Medium"), Ph.D. dissertation, Fac. Appl. Sci., Dept. Process Eng., Kasdi Merbah Univ., Ouargla, Algeria, 2021.
- [14] Z. Shadhaan, "دراسة لإزالة المعادن الثقيلة من المياه العادمة لمصافي النفط" ("Study on the Removal of Heavy Metals from Wastewater of Oil Refineries"), Academic Project, Al-Mustansiriya Univ., Dept. Environ. Eng., Baghdad, Iraq, 2021. [Online]. Available: <https://www.uomustansiriyah.edu.iq> [Accessed July 5, 2025].