مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (٨) العدد(١) ٢٠٢٤
Tartous University Journal for Research and Scientific Studies - engineering Sciences Series Vol. (8) No. (1) 2024

إزالة الرصاص من مياه الصرف الصناعي الناتجة عن صناعة الدهانات باستخدام الكربون المنشط المحضر من قشر الفول السوداني

د. نسرين خلوف *
د. حنين سليمان **
م. رغداء علي ***

(تاريخ الإيداع ٢٠٢٣/١٠/٢٢ . قُبِل للنشر في ٢٠٢٤/١/١١)

□ ملخّص□

تتصف مياه الصرف الصناعي باحتوائها على تراكيز من المعادن الثقيلة التي تعتبر مواد سامة في حال زادت هذه التراكيز عن قيم معينة. تهتم هذه الدراسة بتخفيض تراكيز الرصاص المحتواة في المياه العادمة الناتجة عن صناعة الدهانات. تم تحضير كربون منشط من قشور الفول السوداني واستخدامه في عملية الامتزاز لإزالة أيونات الرصاص في حالات السكون من المحاليل المائية. بينت الدراسة أن شروط التشغيل مثلpH ، التركيز الأولي للمحلول، حجم الجزيء الممتز، قادرة على التأثير في سعة وفعالية امتزاز الكربون المحضر من قشور الفول السوداني. كما بينت الدراسة أن الزمن اللازم لحصول التوازن هو ٥ ساعات، وأن فعالية الكربون المنشط المحضر من قشور الفول السوداني لامتزاز المعدن تكون أعظمية عندPh=6 . قيست سعة الامتزاز القصوى بالنسبة للرصاص وهي ٣١ عند التركيز التوازني ٢٩٠mg/l عند ملائمة النتائج مع النماذج الرياضية Langmuir و Freundlich كانت هذه النماذج قادرة على تقديم ملائمة جيدة مع البيانات التجريبية مع معامل ارتباط R يتراوح بين (٠.٩٤-٠.٩٩) .

الكلمات المفتاحية: معالجة المياه الصناعية، معادن ثقيلة، قشور الفول السوداني، الكربون المنشط، امتزاز.

*مدرس – قسم الهندسة البيئية–كلية الهندسة المدنية–جامعة تشرين.
**مدرس – قسم الهندسة البيئية–كلية الهندسة المدنية –جامعة تشرين .
***طالبة دراسات عليا(ماجستير)–قسم الهندسة البيئية–كلية الهندسة المدنية–جامعة تشرين .

مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (٨) العدد(١) ٢٠٢٤
Tartous University Journal for Research and Scientific Studies - engineering Sciences Series Vol. (8) No. (1) 2024

Lead removal from paint industry's wastewater using activated carbon prepared from peanut shells

Dr. Nisreen Khalouf *
Dr. Haneen Suleiman **
Engineer Raghdaa Ali ***

(Received 22/10/2023 . Accepted 11/1/2024)

□ ABSTRACT □

Industrial wastewater is known by its content of metallic trace element MTEs and is considered toxic when MTEs concentration is higher than certain limits.

This study is concerned on preparing activated carbon from peanut shells in order to use it for removing lead ions from aqueous solutions. Lead adsorption process using the previouse prepared activated carbon was studied under static conditions .The study is demonstrated that operating conditions such as pH, initial solution concentration, adsorbent particle size are able to influence the adsorption capacity and the effectiveness of adsorption process. The study also showed that equilibrium was obtained after 5 hours, and that lead adsorption effectiveness was maximum at Ph=6.The maximum adsorption capacity for lead was exhibited to be 31 at an equilibrium concentration of 290mg/l. Langmuir and Freundlich adsorption exchange line models were used to evaluate the adsorption performance of lead. These models were able to provide a good fit with the experimental data, with a correlation coefficient R ranging from (0.94-0.99).

Keywords: industrial water treatment, heavy metals, peanut shells, activated carbon, adsorption.

* Lecturer- Department of Environmental Engineering - Faculty of Civil Engineering - Tishreen.
**Lecturer Department of Environmental Engineering - Faculty of Civil Engineering - Tishreen University .
*** Postgraduate Student (Master) - Department of Environmental Engineering - Faculty of Civil Engineering - Tishreen University.

مقدمـة:

يعتبر الرصاص من المعادن الثقيلة السامة وهو ثاني معدن سام على سطح الكرة الأرضية وهو يشكل ٠.٠٠٠٢%من قشرة الأرض يوجد الرصاص في دم الإنسان بشكل طبيعي بكمية محدودة للغاية ٠.٠١مجم/ل حسب منظمة الصحة العالمية، لقد أدى استخدامه بكثرة إلى تلوث البيئة على نطاق واسع مما تسبب بإحداث مشاكل كبيرة في الصحة العامة في أماكن كثيرة من العالم[١]. تشير التقارير إلى أن وجود الرصاص بمعدل ٠.٥-٠.٨ مجم من الرصاص لكل مل في دم الكائنات الحية تؤدي إلى اضطرابات صحية واسعة النطاق بما في ذلك إجهاض الحمل عند النساء وأوجاع شديدة وارتفاع ضغط الدم والدماغ وتلف الكلى [٢] مياه الصرف الصناعية الناتجة من كثير من الصناعات مثل معامل الطلاء المعدني وعمليات التعدين وعمليات تصنيع البطاريات وإنتاج الدهانات والأصباغ وصناعات السيراميك والزجاج تحوي على تراكيز من الرصاص [١]. لذلك لابد من بذل المزيد من الجهود للتخلص تدريجيا من الرصاص المحتوى في المياه العادمة للصناعات ومنها صناعة الدهان. هناك حتى الآن ٤٥% فقط من البلدان التي تطبق ضوابط رقابة ملزمة قانوناً على الطلاء المحتوي على الرصاص.

يمكن أن يتحقق التخلص من الرصاص بإحدى الطريقتين:

١- تخليص المواد الأولية من الرصاص قبل استخدامها في الصناعة مثل تخليص البنزين من الرصاص.

٢- معالجة النفايات الناتجة عن الصناعة لتخليصها من الرصاص

في السنوات الأخيرة تمت دراسة عمليات إزالة أيونات المعادن الثقيلة السامة من مياه الصرف الصناعي بشكل موسع حيث كانت الطرق الأكثر استخداما هي: الامتزاز، الترسيب الكيميائي، التبادل الأيوني، التناضح العكسي، الترشيح الفائق، الغسيل الكهربائي، التخثير الكهربائي، التحليل الكهربائي، معظم هذه الطرق تعاني من بعض العيوب مثل التكاليف التشغيلية والإجمالية العالية ومشكلة التخلص من الحمأة المعدنية المتبقية.

كشفت دراسات سابقة أن الامتزاز يستخدم كتقنية فعالة في معالجة النفايات السائلة الحاوية على الرصاص وغيره من المعادن الثقيلة، ولكن يبقى الكربون المنشط كمادة مازة تستخدم على نطاق واسع، مادة باهظة الثمن [3]. فكان من الضروري إيجاد مواد طبيعية بديلة للكربون المنشط تعمل بنفس الفعالية لإزالة المعادن الثقيلة من المياه الملوثة. وكانت الفضلات الزراعية العضوية هي أفضل بديل كونها تتميز بعدة ميزات[4]:

١. توفر هذه المخلفات محلياً وبكثرة.
٢. معظم أنواع المخلفات الزراعية تعالج ببساطة وسهلة الاستخدام.
٣. لا يتطلب هذا النوع من الممتزات تجديد بشكل دائم.
٤. لا تتطلب نظام تشغيل معقد أو صيانة مستمرة.

طرق إنتاج الكربون المنشط:

يمكن الحصول على الكربون المنشط بالاستعانة بإحدى الطريقتين التاليتين:

التنشيط الفيزيائي: يتم غالبا باستخدام وسيط تنشيط هو بخار غاز ثاني أكسيد الكربون، مع الهواء أو مزيج من عدة غازات، وخلال هذه العملية يتم تشكيل البنية البلورية المسامية للكربون المنشط[5].

التنشيط الكيميائي : ويتم بإضافة وسيط كيميائي والذي يحد من تشكل القطران وبالتالي نحصل على كربون منشط ذو مواصفات عالية . يمكن استخدام العديد من المركبات الكيميائية كوسطاء تنشط $H3PO4,NaOH,KOH,HCl,H2SO4,H2O2,NaOCl,CCl4$ كما يمكن أن يتم التنشيط بأكثر من وسيط.

غالبا ما يتم الدمج بين الطريقتين السابقتين للحصول على نتائج أفضل وبحسب التطبيق المراد استخدام الكربون المنشط فيه يتم اعتماد الطريقة الملائمة للتنشيط، حيث يجري استخدام التنشيط الكيميائي في عملية استرداد المذيبات، في حين يستخدم التنشيط الفيزيائي في عمليات معالجة المياه[6].

٢-أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية إزالة الرصاص من مياه الصرف الصناعي الناتجة عن صناعة الدهانات باستخدام قشر الفول السوداني من الناحيتين البيئية والاقتصادية.

بيئياً: تقليل تركيز الرصاص في مياه الصرف الصناعية قبل تصريفها إلى شبكة الصرف الصحي ووصولها في النهاية إلى المسطحات المائية المستقبلة لتلك المياه.

اقتصادياً: إمكانية إعادة استخدام تلك المياه في الصناعة ذاتها وبالتالي التقليل من استهلاك المياه.

استخدام مادة بديلة للكربون المنشط الذي يعتبر مادة باهظة الثمن كما ذكرنا سابقاً.

هدف البحث:

يتمثل هدف الدراسة في إزالة الرصاص من مياه الصرف الصناعي الناتجة عن صناعة الدهانات، باستخدام قشر الفول السوداني وذلك بسبب انخفاض التكلفة بالمقارنة مع كلفة استخدام الكربون المنشط ودراسة مدى فعالية تلك المادة في المعالجة من خلال:

دراسة الامتزاز الدفعي.

ملاءمة البيانات التجريبية.

٣- طرائق البحث ومواده:

٣-١ تحضير فحم قشر الفول السوداني:

في هذه الدراسة تم الدمج بين طريقتي التنشيط الفيزيائي والكيميائي لتحضير الكربون المنشط من قشر الفول السوداني وذلك بالاستعانة بالدراسة المرجعية[٧] مع القيام ببعض التعديلات التي تلائم الظروف المتوفرة في مخبر الجامعة حيث تم إتباع الخطوات التالية:

تم تحضير المادة المازة من قشر الفول السوداني وتنشيطه باستخدام KOH وفق الخطوات التالية الشكل(١):

تم تنظيف قشرة الفول السوداني ثم تجفيفها في فرن على حرارة ١١٠°c لمدة ١٢ ساعة.

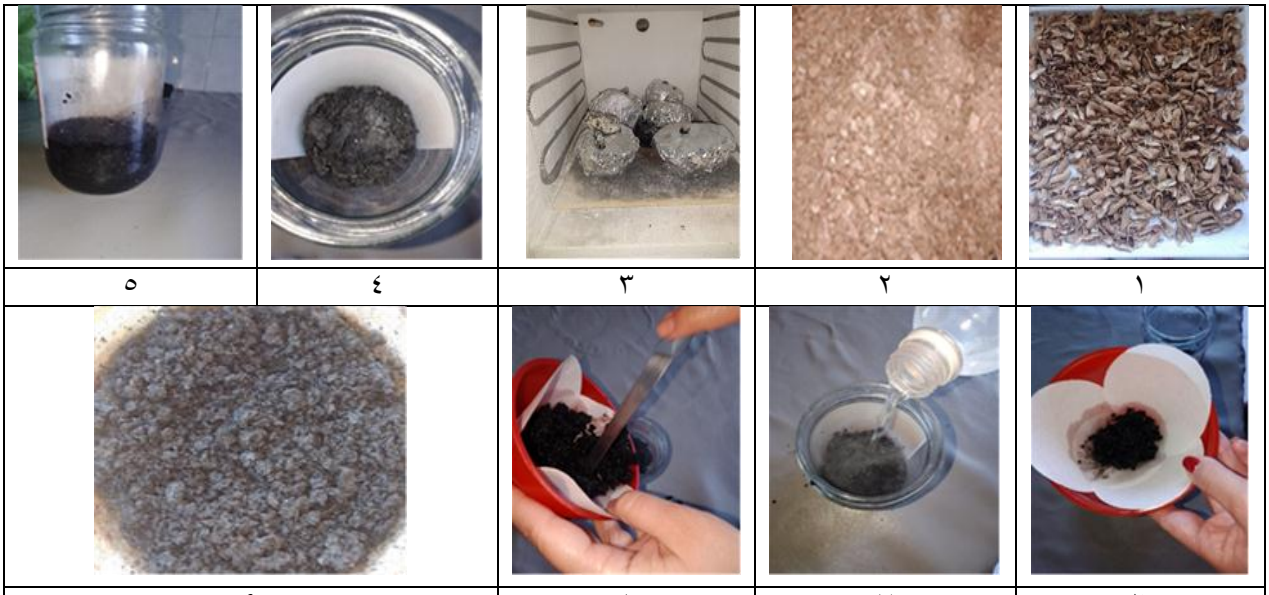
ثم تم طحن قشرة الفول السوداني المجففة إلى مسحوق.

تم وضع حوالي ١٠٠ جرام من مسحوق قشر الفول السوداني المحضر في وعاء وأضيف إليها ٥٠غرام من المادة المنشطة (KOH) وتمت معايرة المزيج بإضافة ٢٠ مل من الماء المقطر.

تم وضع الخليط السابق في عدة جفنات وتمت تغطيتها بورق القصدير ووضعت في المرمدة الموجودة في مخبر المعهد العالي لبحوث البيئية في جامعة تشرين عند درجة حرارة ٥٥٠ °c لمدة ساعة.

بعد الحصول على الفحم المنشط من الخطوات السابقة تم غسيله بحمض كلور الماء لمعادلة الخليط لمدة ٢٤ ساعة ثم تمت ترشيحه باستخدام ورق الترشيح.

بعد ذلك تم غسيل الفحم بالماء المقطر لإزالة أثر الحمض وجفف بالفرن عند درجة حرارة ١١٠ °c لمدة ٢٤ ساعة وبالتالي أصبح الفحم جاهز للاستخدام.



١	٢	٣	٤	٥
٦	٧	٨	٩	

١-قشور الفول بعدالغسيل والتجفيف٢-القشور بعد الطحن٣-القشور في المرمدة٤-الفحم الناتج عن عملية التفحيم٥-غسيل الفحم بالحمض٦-ترشيح الفحم من الحمض٧-غسيل الفحم بالماء المقطر٨-ترشيح الفحم من الماء المقطر٩-الفحم المنشط بشكله النهائي

الشكل(١) مراحل تحضير الفحم المنشط من قشور الفول السوداني

٣-٢ تحديد خصائص فحم قشر الفول السوداني:

في هذه الدراسة تم تحديد خصائص المنتج السابق (قشور الفول السوداني بعد أن تم تحضيرها وتنشيطها كيمائيا)

٣-٢-١ حجم حبيبة المادة المازة:

تم تحديد توزع حجوم الحبيبات للفحم باستخدام المناخل الحبيبية، قياسات المناخل المستخدمة هي كما يلي: A (>250 µm)، B (250-500 µm)، C (500-1000 µm)، D (1000-2000 µm)، E (>2000 µm).

تم رج المناخل ميكانيكيا باستخدام هزاز رج لمدة 15 دقيقة كانت كافية لعملية الفصل. مدى حجم حبيبة الفحم المستخدم كان0.5-1mm

٣-٢-٢المساحة السطحية:

تم حساب المساحة السطحية لفحم قشر الفول السوداني باستخدام جهاز Plinفي مخابر كلية الهندسة البتروكيميائية في جامعة البعث حيث بلغت قيمة المساحة السطحية للفحم ٩٣m^2/g

تم استخدام محاليل قياسية للعناصر بتركيز 1000ppm، وذلك لتحضير محاليل نموذجية بتراكيز مختلفة تتراوح بين (50-600ppm)كما تم تحديد تراكيز العناصر الثقيلة بجهاز الامتصاص الذري يعمل بتقنيتي اللّهب والغرافيت، هذه المحاليل تحاكي من حيث ال pH المياه الحقيقية حيث تم تعديل ال pH إلى 6 باستخدام حمض كلور الماء وهيدروكسيد الصوديوم. أما بالنسبة للتراكيز فسيتم إجراء الاختبارات على تراكيز مختلفة منخفضة-متوسطة-عالية، ذلك كون تراكيز الرصاص في مياه الصرف الناتجة عن صناعة الدهانات يختلف بحسب المواد المستخدمة في الصناعة.

٤- الدراسة التجريبية:

دراسات الامتزاز الستاتيكي في الظروف الساكنة:Batch Adsorption Studies

تم إجراء اختبارات الامتزاز الستاتيكي باستخدام 0.5gr من المادة المازة (فحم قشر الفول السوداني) مع ٥٠ml من محاليل تحتوي على التركيز المطلوب من أيون المعدن الثقيل. كان الحجم الحبيبي المستخدم للكربون المنشط ثابت (0.5-1mm) في جميع الاختبارات باستثناء اختبار تأثير الحجم الحبيبي للمادة المازة. تم تحضير الخلائط في قوارير بلاستيكية سعة ١٠٠ ml باستخدام رجاج ميكانيكي بمعدل (rpm)450 دورة بالدقيقة.

٤-١ دراسة العوامل المؤثرة على معدل الامتزاز:

٤-١-١ زمن التماس:

حضرت محاليل من الشاردة المدروسة بتركيز 50 mg/ L لأيون المعدن الثقيل. وأجريت عملية التحريك بواسطة الهزاز الميكانيكي لمدة 24 ساعات، تم سحب 1mlعند أزمنة مختلفة (0-0.25-0.5-1-2-3-4-5-6-8-24) ساعة ثم مددت في حوجلة عيارية إلى50ml وأجري التحليل الكيميائي للشوارد بواسطة جهاز الامتصاص الذري بتقنية اللهب لتحديد معدل الامتزاز أو نسبة الازالة وذلك من الفرق في تركيز المحلول قبل وبعد العملية وحساب نسبة الإزالة (Removel Efficiency) بالعلاقة:

$$\text{Efficiency\%}=\frac{C_i-C_f}{C_i}\times 100 \quad \text{Removel} \qquad (1)$$

حيث C_i التركيز البدئي للملوث في المحلول ب mg/l

C_f التركيز المتبقي للملوث في المحلول عند التوازن ب mg/l

بهدف الوصول إلى زمن توازني يوافق أعلى قيمة لنسبة الازالة مع الاستمرار في دراسة زمن الخلط حتى نصل إلى العتبة التصميمية.

٤-١-٢ تأثير pH المحلول الأولية:

تم دراسة عدة قيم ل pH (3-5-6-7-9) لمحاليل الرصاص تم تعديل pH المحلول باستخدام حمض كلور الماء وهيدروكسيد الصوديوم. استخدم جهازpH-meter لضبط ال pH للمحاليل، وأيضا تم استخدام جهاز الهزاز الميكانيكي من أجل تحريك المحاليل بسرعةrpm 450 .

٤-١-٣ تأثير حجم الحبيبة المازة:

تم التحقق من تأثير حجم الحبيبة المازة على حركية العملية. باستخدام ثلاثة حجوم مختلفة لحبيبات المادة المازة 0.5mm<dp<1mm، 1mm<dp<2، 2mm≤dp، استخدم في هذه التجربة محلول الرصاص بتركيز 50mg/lعند ph=6 , واستمر الخلط لمدة 5 ساعات، ثم تم تحليل العينات وتحديد معدل الامتزاز.

٤-١-٤ تأثير تركيز المحلول الأولي:

تم التحقق من تأثير تركيز المحلول الأولي على إزالة الشوارد من المحلول باستخدام فحم قشر الفول السوداني وذلك باستخدام تراكيز مختلفة لمحلول الرصاص (5-10-20-50-100-200-300-500-600mg/l)، تم مزج 50 ml من المحاليل عند pH =6 مع 0.5gr من عينات الفحم حجم حبيباتها0.5-1mm ، مدة التجارب كانت 5 ساعات.

٤-١-٥ تأثير القساوة (شوارد الكالسيوم) :

إن احتواء مياه الصرف الناتجة عن صناعة الدهانات على عناصر مختلفة مثل: الأملاح الذائبة، الأمونيا، الكالسيوم، المغنيزيوم، بالإضافة للشوارد الأخرى يمكن أن يؤثر أو يتداخل مع الامتزاز لبعض المعادن الثقيلة.

أهم هذه الكاتيونات هو الكالسيوم الذي يعتبر منافس قوي لتواجده في جميع أنواع المياه[٨].

لدارسة تأثير الكالسيوم تم تحضير محاليل من الرصاص بتركيز 50mg/l، وبحجم 50mlأضيف لها0.5g من فحم قشر الفول السوداني، كما أضيفت لهذه المحاليل شوارد الكالسيوم بتراكيز mg/l(0-50-100-150) عند pH=6 مع التحريض بسرعةrpm 450 لمدة ٥ ساعات حتى تمام التوازن، ثم ترشيح العينات وتحديد التراكيز المتبقية للعناصر الثقيلة، تم بعد ذلك رسم مخطط تغير نسبة الإزالة للرصاص بتابعية تغير تركيز شوارد الكالسيوم.

٤-٢ دراسة التوازن:

تتعلق دراسات التوازن بحساب سعة امتزاز مادة معروفة، وهذا مهم في تقدير إمكانية استخدام المادة كممتز مجدي من الناحية الاقتصادية والتجارية، حيث يتم توصيل المادة مع المحلول حتى التوازن، وتوازن الامتزاز هو مفهوم ديناميكي يتحقق عندما يكون معدل امتزاز الجزيئات على السطح مساوياً لمعدل امتصاصها. الهدف الرئيسي من دراسات التوازن هو حساب السعة الأعظمية لقشور الفول السوداني تجاه إزالة الرصاص في الحالات المدروسة.

٤-٢-١ خطوط تبادل امتزاز التوازن:

أجريت تجارب خطوط تبادل التوازن بمزج gr 0. 5 من فحم قشور الفول السوداني معml 50 من محاليل الرصاص تراوح تركيز الرصاص ضمن المجالmg/l600-5 ،عند pH =6 ±0.1 ،كان حجم حبيبات الفحم المستخدمmm 1 -0.5 ،تم تحريض المزيج لمدة ٥ ساعات حتى تم الوصول إلى التوازن ثم بعدها تم فلترة المحلول وتحليله باستخدام جهاز الامتصاص الذري (Atomic Absorption Spectrometer)

تم أيضاً ملاءمة البيانات التجريبية مع تصاميم الامتزاز الرياضية التقليدية (تصميمي Langmuir وFreundlich) و تم استخدامها للتنبؤ بأداء امتزاز قشور الفول السوداني، تعطى علاقة السعة الامتزازية وفق العلاقة:

$$q_e\left(\frac{mg}{g}\right)=\frac{x}{m}=\frac{(c_i-c_f)\times V}{m} \qquad (٢)$$

والمقصود فيها، كمية المادة المذابة (الأيون المعدني) الممتزة في واحدة الوزن من المادة المازة المستخدم (قشور الفول السوداني) عند التوازن.

حيث c_i التركيز البدئي للملوث في المحلول ب mg/l

c_f التركيز المتبقي للملوث في المحلول عند التوازن ب mg/l

V: حجم الطور المائي ب L

M: كتلة الطور الصلب ب g

ذلك عن طريق:

١-رسم خطوط تبادل توازن الامتزاز والتي يمكن اعتبارها الأداة التجريبية الأولى لتوصيف أي نظام امتزاز، وهي عبارة عن منحنيات بيانية تظهر العلاقة بين السعة الامتزازية التجريبية والتركيز التوازني للمعدن في المحلول.

2-تحليل البيانات التجريبية لتوازن الامتزاز عن طريق ملاءمتها مع نماذج امتزاز رياضية معروفة (Freundlich, Langmuer)،وذلك، لمعرفة فيما إذا كانت آلية امتزاز العناصر المعدنية الثقيلة تتبع نموذجي

لانغموير وفريندليتش، ولمعرفة ثوابت النماذج الرياضية ودراستها، بهدف تطوير معادلة أو علاقة رياضية تصف النتائج بدقة. سيتم استخدام خطوط تبادل امتزاز Langmuir و Freundlich في هذه الدراسة، لأنهما التصميمان الرياضيان الأكثر استخداماً وذلك لبساطتهما وقدرتهما على توصيف بيانات التوازن في مدى واسع من التراكيز.

خطوط تبادل امتزاز Langmuir :

في عام ١٩١٦ نشر إيرفيغ النغموير نموذج خطوط تبادل للامتزاز على المواد الصلبة والذي أخذ اسمه، تم افتراض عدد من الفرضيات عند تطوير خطوط تبادل امتزاز Langmuir وهي تتضمن[٩-١٠]:

- ❖ التغطية أحادية الطبقة لسطح الممتز .
- ❖ لا يوجد تفاعل بين الجزيئات المتجاورة على سطح الممتز .
- ❖ طاقة الامتزاز هي نفسها على كامل سطح الممتز، وكل موقع امتزاز يستوعب جزيء مكثف واحد فقط .
- ❖ الجزيئات يتم امتزازها على مواقع ثابتة ولا تهاجر عبر السطح (محلية)

أي أن الامتزاز يتم على طبقة واحدة من السطح الذي يحوي على عدد محدود من مواقع الامتزاز ذات طاقة متماثلة، يعبر عن الشكل الخطي لمعادلة النغموير كما يلي:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{{q_0}^b} + \frac{c_e}{q_0}$$

$$q_e\left(\frac{mg}{l}\right) = \frac{m_s}{m} = (c_0 - c_e)\frac{V}{m}$$

حيث q_e هي كمية الأيونات المعدنية المنحلة الممتزة على واحدة الوزن من المادة المازة (فحم قشور الفل السوداني) والمقصود بها السعة الامتزازية التجريبية (mg/g).

c_0 التركيز الأولي لأيون المعدن الثقيل في المحلول ب mg/l

c_e التركيز التوازني للأيون المعدني في المحلول عند التوازن ب mg/l

V: حجم الطور المائي ب L

m_sكتلة المادة المنحلة الممتزة (g)

m: كتلة المادة المازة ب g

q_0السعة الامتزازية الأعظمية عند التغطية الكاملة للمواقع المتاحة (mg/g)

b ثابت لانغموير، يتعلق بالطاقة الحرة للامتزاز.

q_0،bتحسبان من ميلان الخط المستقيم المرسوم ل$\frac{c_e}{q_0}$ بدلالة c_e والذي يختبر صحة معادلة لانغموير على النظام المدروس ثم نقوم بتعويض ثوابت لانغموير وقيم تراكيز التوازن في معادلة لانغموير، لرسم خطوط تبادل امتزاز لانغموير، لمعرفة مدى الملائمة الحاصلة، نجح الكثير من الباحثين باستخدام خطوط تبادل امتزاز Langmuir لتصميم بياناتهم لإزالة الرصاص من المحلول باستخدام قشور الفول السوداني.

خطوط تبادل Freundlich للامتزاز:

في عام 1909 وضع Freundlich معادلة تجريبية لتمثيل تغيرات محاور امتزاز كمية ما من المادة الممتزة في واحدة كتلة الممتز الصلب، يفترض نموذج فريندليتش عدم تجانس الطاقة على سطح المادة المسامية وفيه تختلف طاقة الامتزاز تبعاً لاختلاف حرارة الامتزاز يمكن كتابة المعادلة الخطية لنموذج فريندليتش على الشكل الآتي:

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} lnc_e$$

حيث: c_e التركيز التوازني للمعدن في المحلول(mg/l)

qe : هي كمية المادة المنحلة الممتزة على واحدة الوزن من المادة المازة K (mg/g) هو ثابت يتعلق بالسعة الامتزازية الأعظمية لفريندليتش، n ثابت يتعلق بكثافة الامتزاز أو قوة الترابط.

1/n هو عامل عدم التجانس:

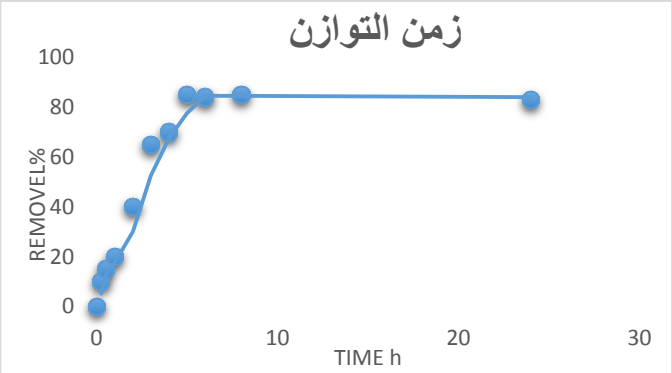
قيم 1 ≫ 1/n تدل على ممتزات غير متجانسة، بينما القيم القريبة أو المساوية 1 فهي تدل على مواد بمواقع ترابط متجانسة نسبيا [١١].

يمكن حساب $\frac{1}{n}$ ،lnKمن ميلان الخط المستقيم المرسوم ل $\ln q_e$ بدلالة $\ln c_e$

٥- النتائج والمناقشة:

٥-١: دراسة العوامل المؤثرة على معدل الإزالة:

١- دراسة الزمن اللازم لحصول التوازن :بينت حركية الامتصاص باستخدام قشور الفول السوداني أن الامتزاز هو عملية غير متجانسة بمعدل امتزاز أولي سريع، متبوعا بمعدل أبطأ.



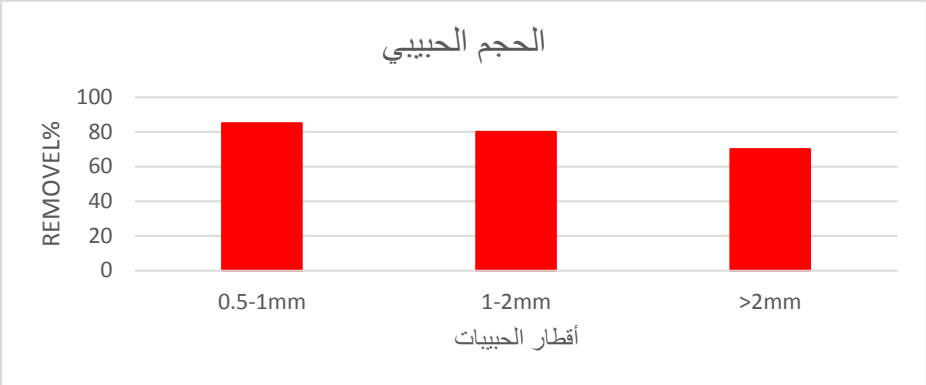
الشكل(٢) زمن التوازن للرصاص في ظل ظروف التجربة الآتية:

(ph=6 وPb=50ppm-d=0.5-1mm)

نلاحظ من الشكل(٢) بأن الامتصاص الحيوي سريع نسبياً في البداية لأن مواقع الامتصاص الحيوي كانت شاغرة ويمكن للرصاص التفاعل مع هذه المواقع بالإضافة إلى ذلك فإن كفاءة الامتصاص الحيوي زادت مع زيادة وقت التلامس ووصلت إلى الحد الأقصى (٨٥%)بعد حوالي ٣٠٠ دقيقة وبعد ٣٠٠ دقيقة كانت كفاءة الامتصاص الحيوي ثابتة تقريباً وبالتالي اعتبر وقت الاتصال للرصاص هو ٣٠٠ دقيقة أي ٥ ساعات وهذا يتفق مع نتائج (Tonglinxi , [12] Liu , Xing Han, , Yilin Li , Xiulan Ma 2023)

٢- **تأثير حجم الجزيء** :المساحة السطحية للممتز هي معامل هام للامتزاز، حيث أن امتصاص المعادن الثقيلة بالفحم يحدث على مواقع على السطح الخارجي للجزيء وأيضاً ضمن الجزيء. على أي حال فإن أجزاء صغيرة فقط من مواقع الامتزاز الداخلية تكون متاحة للأيونات المعدنية. يمكن أن يعزى سبب هذا الوصول الجزئي للمواقع الداخلية إلى مقاومة الانتشار داخل الجزيئات. لذلك فإن زيادة المساحة السطحية الخارجية عبر تقليل حجم جزيء الممتز تؤدي للزيادة في عدد المواقع المتوفرة لامتصاص المعدن وأكثر من ذلك فإن حجم الجزيء الأصغر يؤدي لتقصير مسافة الانتشار التي يجب على المعدن الثقيل أن يجتازها للوصول إلى موقع الامتزاز، وبالتالي لمعدل تفاعل أسرع وهذا يتوافق مع نتائج الدراسة[13] التي أظهرت كما في الشكل(٣) أنه كلما صغر حجم الجزيء كلما ازدادت نسبة امتزاز المعادن الثقيلة.

تم استخدام الحجوم الجزيئية التالية: 0.5mm<dp<1mm، 1mm<dp<2، 2mm < dp،



الشكل(٣) تأثير حجم الجزيء على امتزاز الرصاص من المحلول
(T=5h V=50ml m=0.5 ph=6 $c_0 = 50ppm$)

٣-**تأثير تركيز المحلول الأولي** :تم التحقق من تأثير التركيز الأولي عبر مزج 0.5gr من الفحم مع تراكيز مختلفة من محاليل الرصاص تتراوح بين5-600mg/l. نلاحظ من الجدول (١) أن الزيادة في التركيز أدت للزيادة في كمية المعادن الثقيلة الممتزة .السبب في ذلك يمكن أن يكون نتيجة للزيادة في التصادم بين المواد المتفاعلة، مما يؤدي للزيادة الملحوظة في معدل التفاعل وسعته وفقاً لنظرية التصادم. ستزداد سعة الامتزاز مع زيادة التركيز الأولي حتى يصل النظام لنقطة الإشباع والتي عندها فإن أي زيادة في تركيز المعادن الثقيلة لن يؤدي إلى تغيير ملحوظ في الكمية الممتزة/ qe/ كما هو موضح في الجدول(١).

الجدول (١) تأثير تركيز المحلول الأولي على سعة امتزاز قشور الفول السوداني. زمن التماس ٥ ساعات

التركيز الأولي (ميلي غ / لتر)	السعة الامتزازية q_e (ميلي غ /غرام مادة مازة)	النسبة الممتزة %
٥	٠.٥	١٠٠
١٠	١	١٠٠
٢٠	١.٩٦	٩٨
٥٠	٤.٢٥	٨٥
١٠٠	٨	٨٠
٢٠٠	١٤	٧٠
٣٠٠	١٩.٥	٦٥
٥٠٠	٢٩.٥	٥٩
٦٠٠	٣١	٥٢

تدل النتائج أعلاه أن كمية المعادن الثقيلة الممتزة بقشور الفول السوداني عند التوازن تعتمد على تركيز المعدن الأولي. الزيادة في كمية المعادن الممتزة مع زيادة التركيز الأولي هي نتيجة للزيادة في قوة دفع التركيز. لذلك فإنه كلما ازداد التركيز الأولي فإن قوة الدفع أيضاً تزداد مؤدية لزيادة في امتصاص المعدن باستخدام القشور

يكشف الجدول(١) أيضاً أن زيادة التركيز الأولي لا تؤدي فقط إلى الزيادة في الكمية الممتزة (qe) بل أيضاً تؤدي لتقليل فعالية قشور الفول السوداني في إزالة المعادن الثقيلة من المحلول. يمكن مشاهدة ذلك عبر التناقص العام في نسبة الامتزاز للمعادن الثقيلة من ١٠٠ %إلى ٥٢ %عند زيادة التركيز الأولي من 5-600mg/l وهذا يتوافق مع نتائج (Seyda Tasar , Fatih Kaya, Ahmet Ozer) [14].

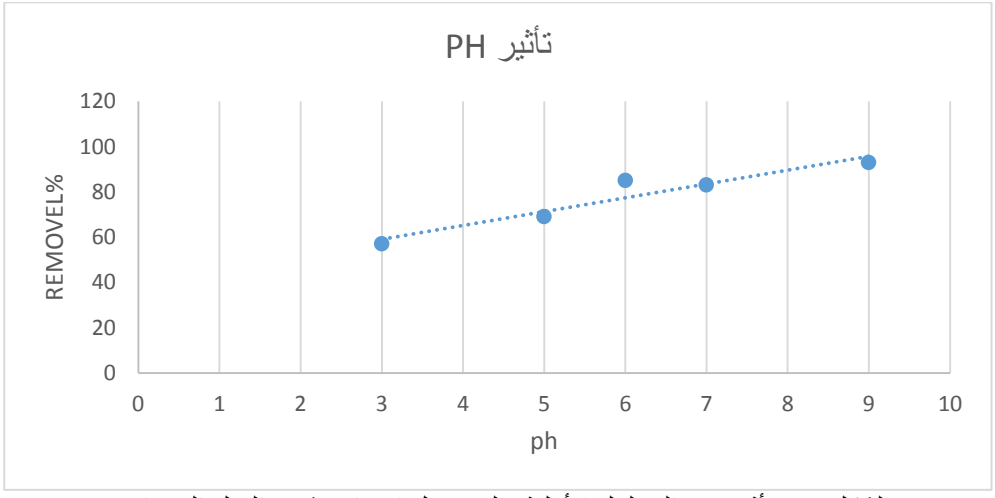
٤- تأثير pH المحلول الأولية :إن pH المحلول المتصل بفحم قشور الفول السوداني لها أثر واضح على قدرته على إزالة المعادن حيث أن المحلول الحمضي يمكن أن يؤثر على خصائص الأيونات التبادلية وعلى بنية الفحم نفسه.

نلاحظ من الشكل (4) بأن نسبة الامتزاز كانت ضعيفة عند الرقم الهيدروجيني المنخفض وذلك بسبب ارتفاع تركيز H^+ في المحلول وبالتالي التنافر الكهروستاتيكي بين الفحم الحيوي والرصاص يزداد كما أن الفحم يحوي على مجموعات وظيفية تحتوي على الأوكسجين على سطحه والتي تكون عموماً مشحونة بشكل إيجابي أو محايدة مما أدى إلى قدرة امتصاص غير كافية.

عندما كانت ٥<ph<7 أصبح امتزاز الرصاص بواسطة الفحم المنشط أكثر استقراراً كون قيم نسبة الإزالة كانت متقاربة.

عندما يزداد phعن ال ٧ يزداد معدل الامتزاز بشكل واضح ويعود السبب إلى ترسيب هذه الشوارد على شكل هيدروكسيدات.

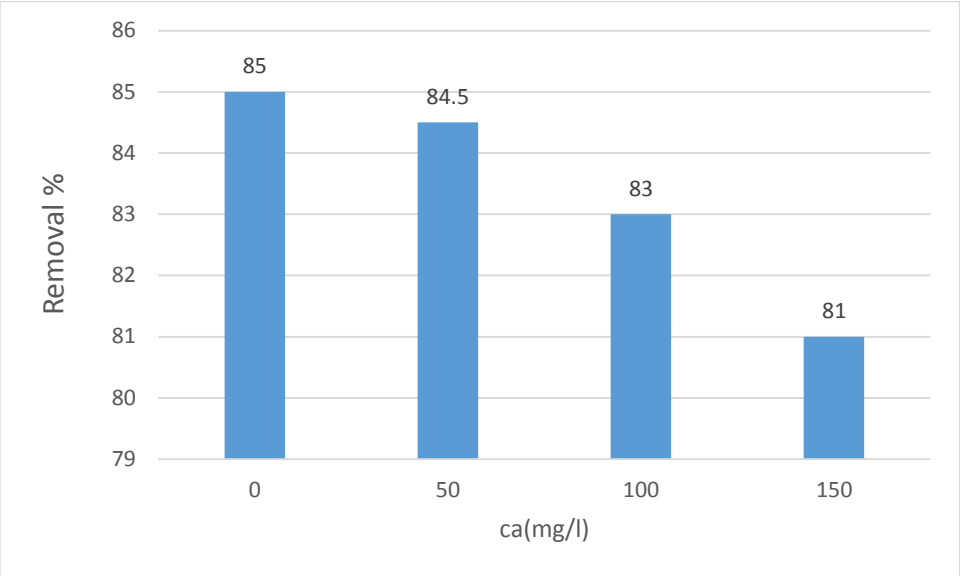
لذلك فإن فعالية امتزاز المعدن تعتمد على مستويات pH المحلول، وهذا يتوافق مع نتائج (Xinyue Li , Tonglinxi Liu , Xing Han, , Yilin Li , Xiulan Ma 2023) [12].



الشكل (٤) تأثير pH المحلول الأولية على معدل امتزاز قشور الفول السوداني.
(0.5 gr من الفحم في 50mlمن محلول الرصاص، حجم الجزيء 0.5-1mm)

٥- تأثير شوارد الكالسيوم: يبين الشكل (٥) أن الرصاص لم يتأثر بشكل كبير بشوارد الكالسيوم حيث انخفضت نسبة الإزالة من ٨٥% إلى ٨١% فقط وكان هذا الانخفاض عند التراكيز العالية للكالسيوم بسبب زيادة قوة دفع التركيز التي تؤدي إلى زيادة في امتزاز الكالسيوم على حساب شوارد الرصاص، كما أن لطاقة الإماهة دوراً كبيراً في الإزالة وخاصة بالنسبة للأيونات متساوية التكافؤ، فكلما ازدادت طاقة الإماهة تناقصت قدرة الأيون على

المنافسة، وبما أن طاقة الإماهة (جدول(٢)) لكل من الرصاص والكالسيوم هي على التوالي −١٤٩٥، −١٦٧٧ Kj/mol وبالتالي فإن الفحم المنشط يفضل أخذ شوارد الرصاص أولاً في نظام (رصاص− كالسيوم)، وبالتالي الكالسيوم لا يؤثر على إزالة الرصاص وبالتالي يمكن القول بأن قشور الفول السوداني قادرة على إزالة الرصاص من المحلول سواءً بوجود أو عدم وجود القساوة وهذا له قيمة اقتصادية كبيرة.



الشكل(٥) تأثير شوارد الكالسيوم على إزالة الرصاص باستخدام قشور الفول السوداني
(التركيز C_0 = 50ppm ، pH=6،V=50ml ،m=0.5gr)

جدول(٢) أنصاف الأقطار الأيونية وطاقة التميه لبعض الأيونات[15]

الأيون	نصف القطر الأيوني A°	نصف القطر الأيوني المميه A°	طاقة التميه Kj/mol
Ba^{2+}	١.٤٣	٤.٠٤	-١٣١٧
Cd^{2+}	١.٠٣	٤.٢٦	-١٧٩٩
Cu^{2+}	٠.٨٢	٤.١٩	-٢٠٨٤
Pb^{2+}	١.٣٢	٤.٠١	-١٤٩٥
Zn^{2+}	٠.٨٣	٤.٣٠	-٢٠٢٥
Na^{+}	٠.٩٨	٣.٥٨	-٤١٠
Ca^{2+}	٠.٩٩	٤.٢٠	-١٦٧٧
Mg^{2+}	٠.٦٥	٤.٤٠	-١٩٢١
K^{2+}	١.٣٣	٣.٣١	-٣٢١
Ni^{2+}	٠.٧٠	٤.٠٤	-٢١٠٥

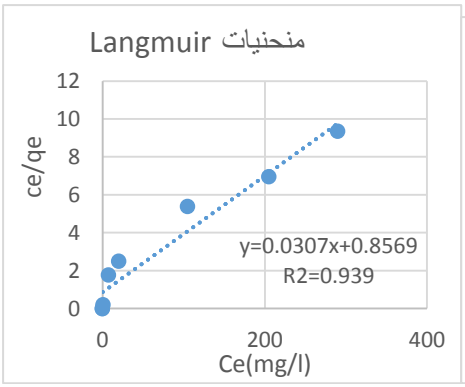
٢-٥ دراسات التوازن :

تم ملاءمة البيانات التجريبية الناتجة عن تجارب التوازن مع خطوط تبادل امتزاز Langmuir و .Freundlich يبين الجدول (٣) إزالة الرصاص من المحلول باستخدام قشور الفول السوداني وسعة قشور الفول السوداني للرصاص. السعة التجريبية العظمى $q_{e_{max}}$ لقشور الفول السوداني كانت(31) من المحلول مع pH أولية مقدارها ٦.

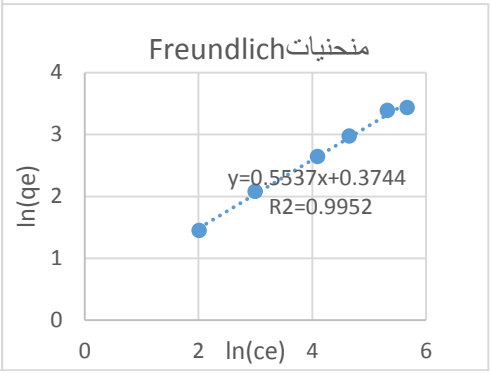
الجدول(٣) ثوابت خطوط تبادل امتزاز التوازن المحسوبة لامتزاز الرصاص من المحلول باستخدام قشور الفول السوداني

التجريبية		Langmuir			Freundlich		
$q_{e_{max}}$	C_e	q_0	b	R^2	K	1/n	R^2
31	290	32.895	0.0355	0.94	1.454	0.5537	0.99

إن سعة الامتزاز الأعظمية q_0 لقشور الفول السوداني للرصاص وفقا لخطوط تبادلLangmuir كانت ٣٢.٨٩٥للمحلول. معامل عدم التجانس $1/n$ من خطوط تبادل Freundlich هو أقل من الواحد وقيمته ٠.٤٤٣٦، مما يعني أن السطح غير متجانس وهذا متوقع بسبب كون قشور الفول السوداني عبارة عن مادة مسامية نفوذه. قيم معاملات الارتباط R^2 لامتزاز الرصاص من المحلول هي ٠.٩٤و ٠.٩٩ لخطوط تبادل Langmuir وFreundlich، الشكل (٦) والشكل (٧) يوضحان منحنيات Langmuirو Freundlichللرصاص على الترتيب.

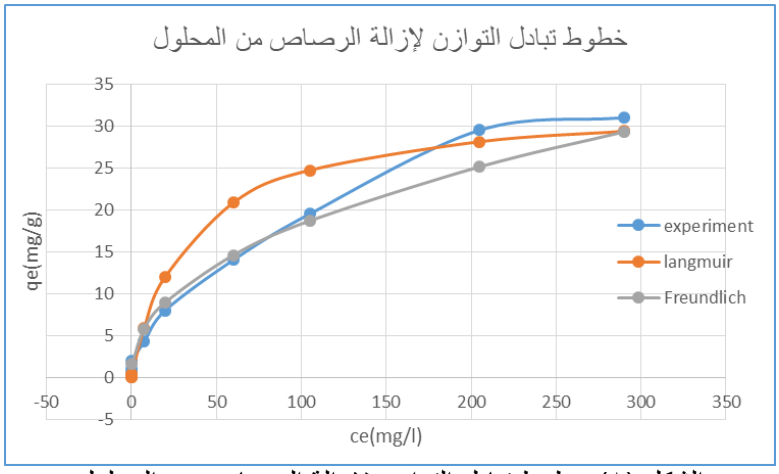


الشكل (٦) منحنيات Langmuir



الشكل (٧) منحنيات Freundlich

ملاءمة نموذجي Langmuir و Freundlich للنتائج التجريبية لامتزاز الرصاص هي أيضاً موضحة بيانياً في الشكل(٨)



الشكل (٨) خطوط تبادل التوازن لإزالة الرصاص من المحلول

خلاصة دراسة التوازن:

أظهرت دراسة التوازن أن قشور الفول السوداني كانت قادرة على إزالة الرصاص من المحلول سعة الامتزاز التجريبية الأعظمية $q_{e_{max}}$ كانت 31mg/g.

تم استخدام خطوط تبادل امتزاز لتقييم أداء امتزاز قشور الفول السوداني للرصاص كانت التصاميم قادرة على تقديم ملاءمة جيدة مع البيانات التجريبية مع معامل ارتباط R^2يتراوح بين (٠.٩٤ و٠.٩٩) مع ملائمة أفضل لنموذج فريندليتش.

٦-الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

١. إن فعالية قشور الفول السوداني لامتزاز المعدن تعتمد على PHالمحلول الأولية وتكون أعظمية عند PH=6كما بينت النتائج أن الرصاص يحقق أعلى نسبة امتزاز ٨٥%<Re<٠عند أغلب الحجوم المستخدمة.

٢. كما بينت الدراسة أن قشور الفول السوداني يتمتع بكفاءة عالية لإزالة الرصاص من المحلول سواء بوجود أو عدم وجود القساوة وهذا له قيمة اقتصادية كبيرة.

٣. كما أظهرت دراسات التوازن أن قشور الفول السوداني كانت قادرة على إزالة أيونات الرصاص من المحلول المكون. سعة الإزالة التجريبية الأعظمية كانت ٣١ ميلي غ معدن/ غ من الفحم.

٤. تم استخدام خطوط تبادل امتزاز Langmuirو Freundlichلتقييم أداء امتزاز قشور الفول السوداني للرصاص.

٥. كانت التصاميم قادرة على تقديم ملاءمة جيدة مع البيانات التجريبية، مع ملائمة أفضل لنموذج فرادليتش.

التوصيات:

١. دراسة شوارد منافسة مثل الكروم والكادميوم كونها موجودة في المياه، تؤثر على سعة وفعالية قشور الفول السوداني المدروس، مع دراسة إمكانية تنشيط الفحم المستخدم.

٢. دراسة فعالية قشور الفول السوداني المستخدمة في إزالة أيونات الرصاص في الظروف الديناميكية (عمود الامتزاز)، وإجراء مقارنة بين النتائج للوصول إلى التصميم الأفضل لمعالجة المياه الناتجة عن معامل الدهانات.

٨- المراجع

1- Raj, K., & Das, A. P. (2023). Lead pollution: Impact on environment and human health and approach for a sustainable solution. Environmental Chemistry and Ecotoxicology.

2- Giri, D. D., Alhazmi, A., Mohammad, A., Haque, S., Srivastava, N., Thakur, V. K., & Pal, D. B. (2022). Lead removal from synthetic wastewater by biosorbents prepared from seeds of Artocarpus Heterophyllus and Syzygium Cumini. *Chemosphere*, 287, 132016.

3- Salam, O. E. A., Reiad, N. A., & ElShafei, M. M. (2011). A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *Journal of Advanced Research, 2(4), 297-303*.

4- Hashem, A., Akasha, R. A., Ghith, A., & Hussein, D. A. (2007). Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: A review. *Energy Educ. Sci. Technol, 19(69), e86.*

5- توفيق، إ.(٢٠١٩). دراسة قابلية وحركية امتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح مسحوق الصخور السليسية *العراقية. (أطروحة ماجستير)، جامعة بغداد، العراق.*

6- Richardson, J.F., Harker, J.H., Backhurst, J.R. (2002). Coulson & Richardson's Chemical Engineering *Volume 2, Fifth edition, Butterworth Heinemann*.

7- Wang, S., Nam, H., & Nam, H. (2020). Preparation of activated carbon from peanut shell with KOH activation and its application for H2S adsorption in confined space. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(2), 103683.*

8- خلوف، ن،(٢٠١٧). إزالة بعض العناصر المعدنية الثقيلة من المياه المصرفة من وحدة إزالة الملوحة في مصفاة بانياس باستخدام الزيوليت الطبيعي. *أطروحة دكتورة، جامعة تشرين، سوريا*.

9- - Levine, Ira N. .(2009). "Physical Chemistry," 6th Ed. *McGraw-Hill, Boston*.

10- -Gunay, A., Arslankaya, E., Tosun, I., (2007)- Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials, 146, 362 –371*

11- Motsi, T, Rowson, N.A., Simmons, M.J., (2011).Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Minerals Processing, 92, 42 – 48.*

12- Li, X., Liu, T., Han, X., Li, Y., & Ma, X. (2023). Removal of heavy metals lead and ciprofloxacin from farm wastewater using peanut shell biochar. *Environmental Technology & Innovation, 30, 103121*.

13- Inglezakis, V. J., Diamandis, N. A., Loizidou, M. D., & Grigoropoulou, H. P. (1999). Effect of pore clogging on kinetics of lead uptake by clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science, 215(1), 54-57.*

14- Taşar, Ş., Kaya, F., & Özer, A. (2014). Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 2(2), 1018-1026*.

15- Semmens, M. J., & Martin, W. P. (1988). The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions. *Water Research, 22(5), 537-542*