رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

المركز الجامعي بالوادي

معهد العلوم والتكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ليسانس أكاديمي

مجال: علوم وتقنيات

فرع: هندسة طرائق

تخصص: هندسة طرائق

من إعداد:- عماري وفاء

- بربر امال

- ربيعي رقية

الموضوع

نزع الفلور من منطقة الوادي باستعمال الكربون المنشط من عظام البقر

سلمت يوم: 2011/06/14

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

.....	.....	رئيس
.....	.....	مناقش
كمرشو عباس	أستاذ مساعد	مؤطر

2011 / 2010

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

شكر وعرفان

الشكر الأول لله تعالى،خالق الإنسان، واهب العقل والبيان الذي هدانا بخير خلقه محمد صلى الله عليه وسلم، ويسر لنا سبل النجاح وأخرجنا من ظلمات الجهل إلى نور العلم كما نتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذ المشرف *أحمادي رضا* وأسال الله العلي القدير بان يثيبه خير ثواب

ومن من سبيل في آخر هذه الكلمات سوى أن نشكر كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد في السر والعلن ولو بكلمة...
وكل من أوصلنا إلى ما نحن عليه .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

الحمد لله الذي تتم بنعمته الصالحات والحمد لله الذي هدانا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله

أهدي هذا العمل المتواضع غلي من ينطوي قلمي لذكرها لأنه لم يفي بحقها إلي من يهواها

القلب ويفديها العمر والعين ترتاح لرأياها.

أمي الغالية حفظها الله.

إلي من غرس في نفسي العقيدة و الإيمان ورسم طريق النجاح أمامي إلي منبع الإحسان

والكبرياء أبي العزيز .

إلي أحلى ما أهدتني أمي في هذه الدنيا إخوتي وأخواتي :هدى ،فطيمة ،إيمان ،رحمة ،عمر و

زوجته، سليم وزوجته، عبد الناصر ، مسعود ، عزالدين. وإلي من جمعني بهم الدرب : وفاء

امال ،سمية، فاطمة ،انشراح ، خولة، خنساء، اسيا ،نسرين ،منال ، عزيزة ،عفاف ، وإلي

كافة أصدقائي وصديقاتي وإلي كافة طلبة قسم ثالثة هندسة طرائق

"ربيعي رقية"

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

الفهـــــــــــــــرس

ملخص..... I
قائمة الأشكال..... II
قائمة الجداول..... III
مقدمة..... 01

الفصل الاول: عموميات حول الفلوريد والكربون المنشط

1) - عموميات حول الفلوريد..... 02
1-1) - نبذة تاريخية على الفلوريد..... 02
2) – تعريف..... 03
3) – خصائصه..... 04
3 -1) - الخصائص الفيزيائية..... 04
3-1-1) - الخصائص الفيزيائية للفلوريد..... 04
3-1-2) - الخصائص الكيميائية..... 04
3 -2-1) - مركبات الفلور..... 05
4) – مصادره..... 06
4 -1) - في الطبيعية..... 06
4 -1-1) - في خامات المعادن..... 06
4 -1-2) - في المياه الطبيعية..... 07
4 -1-3) - في الهواء..... 07
4 -2) - المصادر الصناعية..... 08
4 -2-1) - تعدين الألمنيوم..... 08
4 -2-2) - صناعة الحديد و الصلب..... 08
4 -2-3) - احتراق الفحم..... 08
4 -2-5) - حمض فلور الهيدروجين و استخداماته الصناعية..... 08
5) – تأثيراته..... 09
5-1) - على الإنسان..... 09
5-1-1) تأثيره على الأسنان..... 09
5-1-2) - تأثيره على العظام..... 10
5-2) – خلاصة..... 11
6) - عموميات حول الكربون النشط 12
6-1) - لمحة تاريخية..... 12
6-2) – تعريفه..... 12
6-3) - خواص الكربون المنشط 13
6-3-1) - الخواص الفيزيائية..... 13
6 -3-2) - الخواص الكيميائية..... 14
6 -4) - تصنيف الكربون المنشط..... 14
6-4-1) - الكربون المنشط المسحوق (C.A.P)..... 15
6-4-2) - الكربون المنشط الحبيبي (C.A.G)..... 15

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

6 - 5) - استعمالات الكربون المنشط 15
6-6) تجديد الكربون المنشط..... 16
خلاصـــــــة الفصـــل..... 17

الفصل الثاني : طرق تحديد وتخفيض الفلوريد

I)- طرق التحديد الفلوريد

1) – مقدمة..... 18
2) - طريقة زركونيوم و إروكروم – سياني : R 18
2-1) - التقنية بدون تقطير..... 18
2-2)- التقنية بالتقطير..... 18
3) - طريقة الأليزارين و نترات الأنثان..... 19
4) - طريقة التدفق المستمر Méthode du flux continu..... 19
5) - الطريقة الكمونية (طريقة قياس فرق الجهد)..... 20
6) طريقة الكروماتوغرافيا الأيونية..... 21
7) - طريقة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV)..... 22

II)- طرق التخفيض الفلوريد

1) – مقدمة..... 23
2) - طرق و تقنيات تخفيض الفلوريد 23
2 -1) - الطرق الكلاسيكية (الفيزيو-كيميائية) 23
2-1-1) - المعالجة الكيميائية بالترسيب..... 23
2-1-1-1) - الترسيب باستعمال أملاح الكلسيوم..... 23
2 -1-2) - التخثير - الدمج (التلبيد) 25
2 -1-2-1) - مبدأ التخثير (الترويب Coagulation)..... 25
2 -1-2-2) - مبدأ التلبيد (الدمج) (Floculation)..... 25
2-1-2-3) - مبدأ تقنية Nalgonda..... 26
2-1-2) - المعالجة بالامتزاز..... 27
2-1-2-1) - انواع الامتزاز (Types d'adsorption)..... 27
2-1-2-1-1) - الامتزاز الفيزيائي..... 27
2-1-2-1-2) - الأمتزاز الكيميائي..... 27
2-2-2) - العوامل المهثرة على ظاهرة الامتزاز..... 28
2-2-3) - أصناف ايزوترم الامتزاز (Isothermes d'adsorption) 29
2-2-4) المعادلات الأساسية لإيزوترم الأمتزاز..... 32
2-2-4-1)- إيزوترم الإمتزاز للنجمير (Langmuir)..... 32
2-2-4-2) - إيزوترم الإمتزاز لفراندليش (Freundlich)..... 34
2-2-4-3) - ايزوترم الامتزاز بر ونر.ايميت.تيللر (B.E.T)..... 34
2-3-1) - الامتزاز على الشب(L'alun) 36
2-3-2) - الامتزاز على الألومين المنشط 37

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

2-3-3) - الإمتزاز على الكربون المنشط 38
2 –4) - المعالجة باستعمال طريقة التبادل الأيوني..... 38
2-5) - التبادل الأيوني على الراتنجات الاصطناعية 39
2 -6)- الطرق الحديثة (الطرق الفيزيائية) 39
2-6-1) - تقنية الأغشية..... 39
2-1-6-1) - التناضح العكسي (Reverse Osmosis R.O) 39
2 -6-1-2) - الديلزة الكهربائية (الفصل أو الفرز) Electro-Dialysis..... 41
خلاصـــة الفصـــل..... 42

الفصل الثالث: الجزء العملي

1) مقدمة..... 43
2) بيانات عن المنطقة..... 43
3) - المـــــــواد المستعملة والطرق العملية..... 43
3-1) - تحديد خواص مياه ولاية الوادي..... 43
3-1-1) - تعيين تركيز شوارد الفلوريد..... 43
4)- تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعينة المقصودة بالدراسة 48
4-1) - تحديد TA و TAC..... 48
4-2)- تحديد تركيز ايونات الكالسيوم والمغنيزيوم معا 49
4-2-1) تحديد تركيز ايونات $[Ca^{+2}]$..... 49
4-2-2) - تحديد تركيز ايونات $[Mg^{+2}]$ 50
4-3) - تحديد تركيز ايونات الكلوريد$[Cl^{-}]$..... 50
4-4) - تحديد تركيز ايونات البوتاسيوم $[K^{+}]$..... 51
4-5) - تحديد تركيز ايونات الصوديوم $[Na^{+}]$..... 51
4-6) - تحديد تركيز ايونات النترات وكذلك السلفات$[SO_4^{-2}]$,$[NO^{-3}]$..... 51
5) - طريقة تحضير الكربون المنشط 51
5-1) - الأجهزة والأدوات المستعملة 51
5-2) - طريقة تحضير الكربون المنشط 52
6)- إيزوتارم الامتزاز..... 52
7)- عملية النمذجة للامتزاز 52
7-1)- ايزوتارم لانجمير 52
7-2)- ايزوتارم فرندليش 53
8)- نتائج ومنـــــــــــــاقشة 53
8-1)- نتائج تحليل مياه ولاية الوادي..... 53
8-2)- ايزوتارم الأمتزاز 55
8-3)- عملية النمذجة 56
8-3-1)- ايزوتارم الامتزاز للانجمير..... 55
8-3-2)- ايزوتارم الامتزاز لفراندليش..... 56
v شرح نتائج الايزوتارم وعملية النمذجة 56

الخـــــــــــاتمة

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

قائمة الأشكال:

الشكل(I…01):مسارات تنقل الفلوريد في البيئة 6

الشكل (I…02) : خريطة تبين البلدان التي تعاني من تسمم بالفلور(المصدر: منظمة الأمم المتحدة للطفولة).....7

الشكل (II… 03):جهاز التقطير عند درجة حرارة ثابتة.....19

الشكل (II... 04):مخطط استخدام طريقة التدفق المستمر.....20

الشكل(II... 05):مخطط تشكيل الطبقة المضاعفة.....25

الشكل (II... 06): يمثل أصناف إيزوترم الأمتزاز من Iإلى V المقترحة من طرف B.E.T و الصنف VI المقترح من طرفـI.U.P.A.C 31

شكل (II… 07):الامتزاز علي طبقة واحدة.....33

الشكل (II... 08): منحنى إيزوترم الأمتزاز للا نجمير.....33

الشكل(II... 09): منحنى إيزوترم الأمتزاز لفراندليش.....34

الشكل (II... 10): الأمتزاز على عدة طبقات.....35

الشكل (II... 11): منحنى إيزوترم الأمتزاز لـ (B.E.T).....36

الشكل(II... 12): يوضح المراحل الأساسية للتناضح العكسي.....40

الشكل (II... 13): تمثيل تخطيطي الديلزة الكهربائية لـ Donnan.....41

الشكل (III... 14):منحنى الفلوريد الشاهد.....53

الشكل (III... 15): منحنى ايزوتارم الامتزاز في حالة تثبيت التركيز وتغيير الكتلة.....55

الشكل (III... 16): منحنى ايزوتارم الامتزاز للانجمير في حالة تثبيت التركيز وتغيير الكتلة.....55

الشكل (III... 17): منحنى ايزوتارم الامتزاز لفراندليش في حالة تغيير الكتلة وتثبيت التركيز.....56

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

قائمة الجداول:

الجدول(I ...01): يشمل مجموعة من الخصائص الفيزيائية للفلوريد.....04

الجدول (I... 02):بعض مقادير لمختلف الاعمار حسب USA.....09

الجدول(I... 03): الحد الأقصى المسموح به للفلوريد بملغ/ل في ماء الشرب.....11

الجدول(I... 04): تصنيف وخواص المسامات للكربون المنشط.....14

الجدول (II... 05): المقارنة بين الامتزاز الفيزيائي و الامتزاز الكيميائي.....28

الجدول(II ...06): قدرة بعض المواد الكيميائية على امتزاز أيونات الفلوريد.....36

الجدول(II... 07): مميزات و خصائص التناضح العكسي.....40

الجدول(III ...08): يحدد أماكن أخذ العينات و نوعية المنابع.....44

الجدول(III... 09):يوضح عملية التمديد للمحلول الأصلي.....47

الجدول (III... 10): خصائص مياه الشهداء الباردة في ولاية الوادي. 54

الجدول (III… 11) :يوضح قيم عملية النمذجة. 57

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

المقدمة العامة:

الفلوريد هو عنصر مهم بالسبة للجسم الانسان الزيادة او النقصان فيه قد يسبب مشاكل صحية خطيرة ومن بينها هذه المشاكل هشاشة العظام والتسمم الفلوري تسوس الاسنان و يصل هذا العنصر عن طريق المياه الجوفية وكذلك عن طريق الاطعمة وخاصة الشاي والتمور.....الخ.

والمسؤول عن هذا الانخفاض ولارتفاع هو الطبيعة الجيولوجية للمياه الجوفية المخزنة أو حسب طبيعة الصخور للأحواض الساكبة (Bassin versant) .

تعد هذه مشكلة (ارتفاع الفلوريد في المياه) مشكلة عالمية، فقد حددت منظمة الأمم المتحدة للطفولة (اليونيسيف) 27 بلدا يوجد فيها ما يكفي من الفلوريد في إمدادات المياه المسببة للتسمم الفلوري لدى الإنسان والماشية و القائمة طويلة ، فالمناطق التي تحوي أكبر من 1.5ملغ/ل من الفلوريد هي كندا و الولايات المتحدة الأمريكية وغانا وإنجلترا وكذلك الجزائر ، الأرجنتين ، أستراليا ، بنغلاديش ، الصين ، مصر ، إثيوبيا ، الهند ، إيران ، العراق ، اليابان ، الأردن ، كينيا ، ليبيا ، المغرب ،المكسيك ، نيوزيلندا وباكستان وفلسطين والسنغال و سريلانكا ، سوريا ، تنزانيا ، تايلاند ، تركيا ، وأوغندا ، و الإمارات العربية المتحدة .

اما في الجزائر تكمن الاشكالية في مناطق الجنوب الشرقي وهي ولاية الوادي، وولاية ورقلة ،وغرداية، وكذلك ولاية بسكرة ، فتعد هذه المناطق فيها كمية الفلوريد تزيد علي الحد المسموح به من طرف منظمة الصحة العالمية (1.5 ملغ /ل) ، ويعود هذا السبب الي استهلاك المياه الجوفية التي تحوي علي نسب مرتفعة من الفلوريد وكذلك مادة التمر والشاي وهذا الارتفاع قد يسبب ظهور العديد من الامراض خاصة الفليوروز وهذا واردا. ولهذا السبب يجب علينا اقتراح العديد من الطرق لتخفيض من نسبه لفلوريد الي الحد الأدنى المسموح به عالميا.

إن دراسة هذه المياه من أجل تحديد كمية الفلوريد و البحث عن الطرق الأنجع لتخفيضه و كذلك البحث عن معيار خاص لهذه المناطق مخالفة للمعايير العالمية أو الوطنية والتي أجريت و بمختلف الطرق من طرف بعض الباحثين.

تعد ولاية الوادي كما ذكر سابقا من بين المناطق التي تضم في مياهها كميات معتبرة من الفلوريد حسب المنبع ، من أجل ذلك و تعزيزا للمقادير المتحصل عليها سابقا في بحوث أخرى، قمنا في بحثنا هذا كأول مرحلة بتحديد كمية الفلوريد في معظم منابع ولاية الوادي ،من أجل الحصول على المنبع الذي يحوي

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

كمية أكثر من الفلوريد ،و كخطوة ثانية أخذنا هذا المنبع قصد الدراسة من أجل تطبيق بعض الطرق للتأكد من نجعتها في تخفيض مستوى الفلوريد .

و على ضوء ذلك فإن بحثنا هذا يتجزأ إلى ثلاثة فصول و هي كالآتي:

الفصل الأول يشمل عموميات حول الفلوريد و الكربون المنشط من عظام البقر و يتضمن خواصه و تواجده في الطبيعة و كذلك آثاره المختلفة على الصحة وكيفية تجديده وانواعه .

الفصل الثاني مجزأ إلى بابين :الباب الأول يضم الطرق المستعملة في تحديد كمية الفلوريد في الماء ،أما الباب الثاني فيشمل الطرق المطبقة من أجل تخفيض كميته.

الفصل الثالث يشمل الجانب العملي الذي اقتصرنا فيه على طريقة الامتزاز علي الكربون المنشط من عظام البقر لمعرفة مدى نجاعته لتخفيض كمية الفلوريد في الماء المدروس .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

I)- عموميات:

1) - عموميات حول الفلوريد:

1-1) - نبذة تاريخية على الفلوريد:

إن قصة الفلوريد من الممكن أنها قد بدأت منذ فترة طويلة ومن المعتقد أن بعض كميات الفلور تكون قد أرسلت من قبل الأبخرة الناتجة عن ثوران البراكين سواء كانت هـــذه القصة حقيقية أم لا.

ومن المؤكد أنّ الفلوريد هو المسؤول عن وفاة الأغنام بعد الانفجار البركاني وانبعاث الفلوريد من البراكين لا يزال يؤثر على صحة البشر و الماشية في هذه الأيام .[1][2]

أمّا دراسة الفلور و الفلوريدات وتأثيرها على البيئة بدأ بعد ذلك بكثير ،في القرن السادس عشر، مع استخدام الفلور سبار (فلوريت ، CaF_2) كمادة لصهر المعادن، حيث قام الطبيب الألماني Georgius Agricola بوصف كيفية استخدام عمال المناجم الصخور المسماة الفلوري (الفلور سبار) للمساعدة على صهر المعدن الخام و هذا الأخير يدخل في عملية الصهر كمذيب لتقليل كمية الحرارة المطلوبة.

وبعد أكثر من قرن في وقت لاحق سنة 1670، يقال أن العالم Heinrich Schwanhard من نورنبيرغ ، وجد عدسات نظاراته أصيبت بحفر عندما عامل الفلور سبار مع حمض القوي. هذا ما جعله يضع أسلوبا جديدا لحفر الزجاج ، وبقيت المادة المسببة لتآكله مجهولة والتي تبين فيما بعد أنها تحمل خصائص مشابهة لمادة الكلور، بعد ذلك بدأت محاولة عزل هاته المادة و قد استغرق ذلك عدة عقود.

ونظرا للأبخرة الناتجة عند إجراء تلك التجارب و التي أثرت على صحة الكيميائيين لاحظ هؤلاء أنه عند حل الفلورسبار في حامض الكبريتيك، كانت التأثيرات السريعة على الزجاج ، فقد حفرته حتى اخترقته. ويعزى ذلك إلى الأبخرة التي قامت بحل السيليكات ، حيث اقترح الصيدلي السويدي Scheele أن هذه الأبخرة تحتوي على حمض الفلورسبار التي وصفها بأنها حامض الفلوري.

وعندما تم العثور على حامض مورياتيك الذي يتكون من الهيدروجين وغاز الكلور، فقد اقترح أن حامض الفلوري قد يكون مركبا من الهيدروجين وعنصر مجهول مع خصائص مشابهة لمادة الكلور. في نهاية المطاف ، في 1886 قام Moissan باستنباط أسلوب مبتكر بالكهرباء سمح له بعزل الفلور.

وتم اختراع أساليب بارعة لتحديد تركيزات الفلوريد في جميع المواد ولكنها كانت منخفضة للغاية. ومع ذلك ، تم العثور على الفلور في صخور الفوسفات في 1790، وابتداء من 1800 وجد في العظام والأسنان والبول. على الرغم من أوجه القصور وطرق التحليل ، فإنه أدرك أنّ التراكيز تكون عادة أعلى في حفريات العظام. واقترح أنّ محتوى الفلوريد يمكّن المستخدم من تحديد العمر الجيولوجي لحفريات

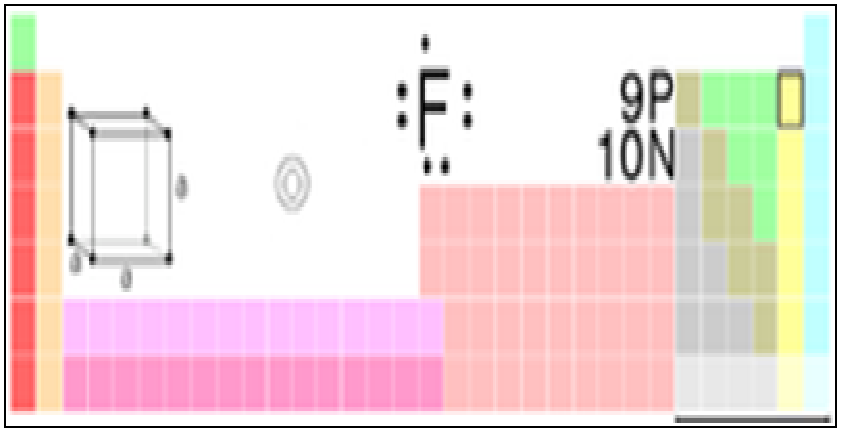
PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

العظام ، وهو الأسلوب الذي لا يزال قيد الاستخدام حتي اليوم[3]. وبحلول منتصف القرن التاسع عشر تم اكتشاف الفلوريدات في الدم ، والنباتات ، والقش ، والفحم ، والصخور والبحر. و في الجوانب الطبية- قبل 1870 - اعتقاد راسخ بأن الفلوريد لديه دور في حماية الأسنان من التسوس، وفي عام 1907 ، أوصى الكيميائي الألماني Deninger بأقراص فلوريد الكالسيوم للوقاية من تسوس الأسنان ، ولكنّ فلورة المياه لم تظهر حتى عام 1945 في الولايات المتحدة. [4]

2) - تعريف :

الفلور (بالإنجليزية: Fluorine) الاسم مشتق من اللاتينية "fluere" والتي تعني (السريان)، يرمز له بالرمز F عدده الذري Z=9، يقع في العمود 71 (العمود5 من المنطقةP) و السطر الثاني من الجدول الدوري، إلكتروناته التسعة تتوزع عبر المدارات الأساسية و الفرعية حسب مخطط كلاشوفسكي كما يلي:

$F:1s^2,2s^2 2p^5$



صورة (I... 01): موقع الفلور في الجدول الدوري.

يوجد الفلور في القشرة الأرضية بنسبة 0.065 ٪ .[5].و في الطبيعة على هيئة النظير الوحيد F19،لكن حضر نظير آخر F18 ، بالتفاعلات النوويةُ له نصف عمر أ قصر منF19 بمقدار1.87 ساعة .[6] يوجد في الطبيعة على شكل غاز ثنائي الذرة بلون أصفر شاحب.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

3) - خصائصه:

3-1) - الخصائص الفيزيائية:

3-1-1) - الخصائص الفيزيائية للفلوريد:

الخاصية	القيمة
الوزن الذري	18.988
نصف القطر المشترك A°	0.72
نصف قطر X- (A°)	1.36
لألفة الإلكترونية Kcal/mol	79.6
كمون التشرد ev	17.42
درجة الغليان (°C)	188.2-
درجة الإنصهار (°C)	219.6-
الكثافة g/ml	1.505
طول الرابطة F-F(A°)	1.42
طاقة التفكك Kcal/mol	38.3
الضغط الحرج (atm)	55
درجة الحرارة الحرجة (°C)	196-
الكمون النظامي(V)	2.87-
حرارة التبخر Kcal/mol	0.755

الجدول(I... 01): يشمل مجموعة من الخصائص الفيزيائية للفلوريد[7][8].

3 -2) - الخصائص الكيميائية:

إنّ الفعالية الكيميائية للفلوريد تعود إلى أنّ جزيئاته ذات طاقة تفكك منخفضة وألفته الإلكترونية كبيرة ، إلى جانب هذا تتميز الرابطة الكيميائية في معظم مركباته بالثبات ، و بسبب الفعالية الكيميائية الكبيرة هذه لا يمكن الحصول على الفلور في الحالة الحرة من المحاليل أو أكسدة مركباته بالمؤكسدات

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

المألوفة و إنما ينحصر تحضيره من الأوساط الامائية و بالتحليل الكهربائي ، و لهذا يستعمل عادة المزيج (HF,KF) ألا مائي و بتحليله كهربائيا ينتج الفلور.

يعتبر الفلور جسما مؤكسدا قويا ، ففي جو الفلور تحترق المركبات الثابتة مثل الزجاج (بشكل قطن) و الماء وفق المعادلات الكيميائية التالية:

$SiF_2 + O_2 \longrightarrow SiO_2 + 2F_2$

$HF + ½\ O_2 \longrightarrow 2H_2O + F_2$

ويتفاعل الهيدروجين مع الفلور في الشروط العادية في الظلام مع انفجار :

$H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$

كما يتفاعل مع الكبريت و الفسفور حتى عند درجات حرارة منخفضة (- 190 م°) :

$S + 2F_2 \longrightarrow SF_4$

$2P + 3F_2 \longrightarrow 2PF_3$

و هو الوحيد من الهالوجينات الذي يتفاعل من الكربون :

$C + 2F_2 \longrightarrow CF_4$

يؤكسد الفلور الزينون (غاز خامل) و لكنه لا يتفاعل مباشرة مع He , Ne , Ar :

$Xe + 2F_2 \longrightarrow XeF_4$

بدأت استعمالات الفلور الواسعة منذ فترة قريبة لفصل نظائر اليورانيوم ،أما في الوقت الحاضر فيستعمل في اصطناع البوليمرات ،و يستعمل الفلور السائل و بعض مركباته وقودا للمركبات الفضائية .[7].

3 -2-1) - مركبات الفلور:

تتغير خواص الفلوريدات بحسب تغير طبيعة العناصر المشكلة لها و بحسب الأدوار و المجموعات:

- إذا انتمى العنصر إلى العناصر القلوية و القلوية الترابية مثل: Mg، Na، فإنّ أملاحها تسلك سلوك أساس مثل: $NaF،MgF_2$.

- إذا انتمى العنصر إلى العناصر الانتقالية مثل: Al، فإنّ الملح المتشكل يسلك سلوكا مذبذبا كملح AlF_3...II

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

- أما إذا كان ضمن المنطقةP في الجدول الدوري مثل:Cl, S, P, Si، فإنّ الأملاح المتشكلة مثل SiF_4,PF_5,SF_6,ClF_5 ، تسلك سلوكا حمضيا.

تنقسم روابط الفلوريدات إلى ثلاثة أنواع :

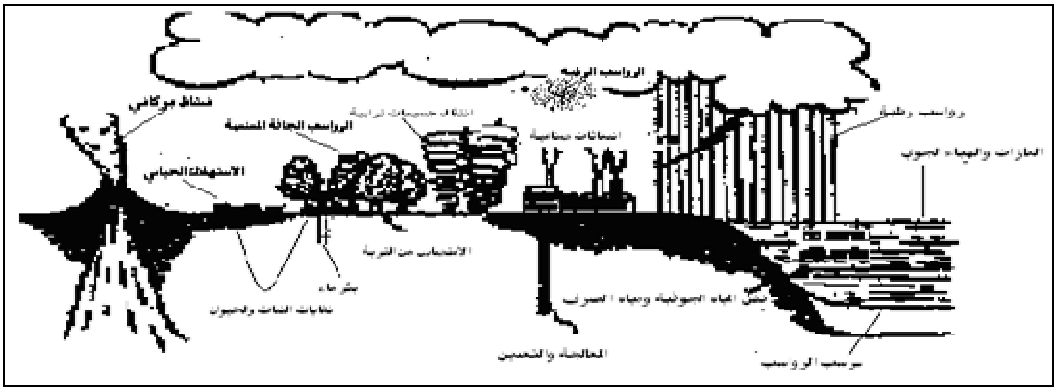
- شاردية : و توجد بشكل بلورات ذات درجة حرارة عالية مثل NaF,CaF_2.
- مشتركة : وتكون بشكل غازي أو سائل.
- شاردية مشتركة : وهي المركبات الفاصلة ما بين الشاردية و المشتركة .

4) – مصادره:

4 -1) - في الطبيعية:

4 -1-1) - في خامات المعادن:

يتواجد الفلور في جميع أجزاء القشرة الأرضية على نطاق واسع و بشكل أنيون الفلوريد F^- ،حيث تمثل الفلوريدات 0.032 ٪ من القشرة الأرضية. و هذه الفلوريدات عموما تكون قد نتجت من الصخور الرسوبية و النارية [9]، إنّ الكثير من المعادن (خامات المعادن) تعرف باحتوائها علي الفلوريدات لكن بنسب متفاوتة حيث تصل النسبة إلى 73 ٪ في المعادن النادرة ، ولكن بنسبة أقل من 0.2 ٪ في الخامات الأخرى. أما من بين المعادن الرئيسية التي يتم استغلالها تجاريا معدن الفلورسبار (فلوريت) (CaF_2) ومعدن فلورو اباتيت ($Ca_{10}F_2(PO_4)_6$) ومعدن الكريوليت .[5].(Na_3AlF_6) .

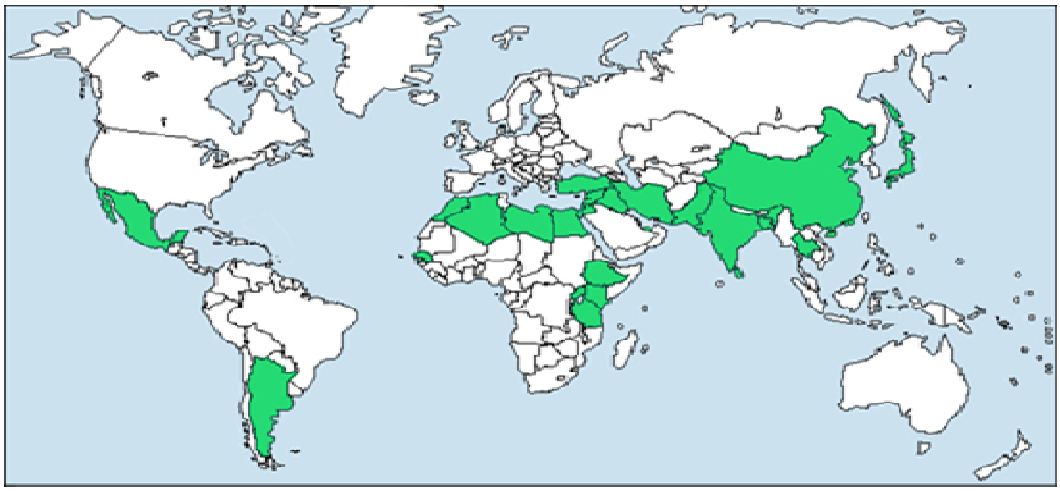


الشكل(I... 01): مسارات تنقل الفلوريد في البيئة.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

4-1-2) - في المياه الطبيعية:

قد يشكل التسمم بالفلوريد مشكلة صحية خطيرة للإنسان والمواشي الذي يحدث عندما يكون محتوى الفلوريد لمياه الشرب فوق1.5ملغ/ل ،فقد حددت منظمة الأمم المتحدة للطفولة (اليونيسيف) 27 بلدا يوجد فيها ما يكفي من الفلوريد في إمدادات المياه و المسببة للتسمم الفلوري لدى الإنسان والماشية كما توضحه الخريطة المبينة في الشكل (I... 02). و القائمة غير كاملة .[10].



الشكل (I... 02): خريطة تبين البلدان التي تعاني من تسمم بالفلور (المصدر: منظمة الأمم المتحدة للطفولة).

يكمن إستطان الفلوريد في الجزائر بصورة كبيرة في الجنوب الشرقي(الوادي، تقرت ،ورقلة ،بسكرة، غرداية) .[11].

4 -1-3) - في الهواء:

يعتبر من أهم مصادر الفلوريد في الجوي كل من البراكين و النظم الحرارية المائية وكذلك الشقوق ، و حسب ما أدلت به منظمة الصحة العالمية فإن ما يقارب 7000 إلى 8600 كيلو طنا من فلوريد الهيدروجين تطرحه البراكين في الهواء من خلال ذلك فإن كمية الفلوريد تتناقص كلما ابتعدنا عن المصدر [12][13]،و منه فإن مثل هذه الكميات تحدد بجوار المصدر و على فترات، ويشير نفس المصدر إلى أن كمية الفلوريد غير العضوي سواء كان غازيا أو جسميا في الغلاف الجوي عادة ما يقل عن 0.1 ملغ/م^3 و في أغلب الأحيان قد تقل عن 0.05 ملغ/م^3 [14].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

4 -2) - المصادر الصناعية:

4 -2-1) - تعدين الألمنيوم:

يتم تعدين الألمنيوم بالتحليل الكهربائي للألومين (Al_2O_3) المنصهر والمذاب في الكريوليت (Na_3AlF_6)،حيث ينتج عن هذه العملية انبعاث الفلوريد و الهيدروكربونات ،وتبلغ كمية الفلوريد المنبعثة سواء كان غازيا أو جسيميا من كل 1 طن من الألمنيوم المحضر من 20 إلى 35 كيلوغراما .[15]، بعد ذلك تم إدخال بعض التعديلات و التحسينات على الطريقة فانخفض معدل انبعاث الفلوريد بمعدل 90٪ إلى 99٪.[16]

4 -2-2) - صناعة الحديد و الصلب:

يتم تحضير الصلب حاليا بنوعين من التكنولوجيا : تتمثل في فرن القوس الكهربائي و فرن الأوكسجين الأساسي، في هذا العملية يتم فيها استخدام الفلورسبار من أجل زيادة تدفق السيولة و كذلك لمنع ذوبان الشوائب في كل من الكبريت و الفسفور[17][18]، في عام 1993 قدرت كمية الانبعاثات من فلوريد الهيدروجين الناتجة من منشآت الحديد و الصلب بحوالي 10 أطنان في الغلاف الجوي. [19]

4 -2-3) - احتراق الفحم:

منذ حوالي خمسين عاما لوحظ أن احتراق الفحم أدى إلى تآكل المعادن وسطوح الخزف ،وحفر الزجاج والخزف الصيني ، وكذلك إلى الزيادة في محتوى الفلورايد في حبوبِ الشعيرِ المجففة على الفحمِ ،من خلال ذلك تبين أن احتراق الفحم يؤدي إلى تحرير حمض فلور الهيدروجين .[20] .ويبلغ محتوي الفلوريد في الفحم من أثار قليلة في حدود 20ملغ لكل 1 كلغ إلى غاية عدة ألاف من الملي غرامات .

4 -2-5) - حمض فلور الهيدروجين و استخداماته الصناعية:

يدخل حمض فلور الهيدروجين في عدة صناعات منها: التنظيف المعدني و إزالة الأكاسيد في الطلي الكهربائي وفي النقش الكيميائي الرطب لشبه الموصلات كما يستعمل في الصناعات الإلكترونية حيث يستخدم في تـآكل اللحام كما يستخدم في تحضير المركبات العضوية المحتوية على الفلوريدات مثل CFC (مركبات كلورو فلورو كربون) و لتخصيب اليورانيوم انطلاقا من سداسي فلوريد اليورانيوم وكذلك في مشتقات كيميائية عديدة أخرى . [21]

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

5) – تأثيراته:

5-1) - على الإنسان:

إن وجود نقص أو فائض من الفلوريد قد يسبب تأثيرات صحية على الإنسان بينما الجرعات المعتدلة منه مفيدة للصحة. و الفلوريدات المستهلكة و الموجودة في الماء والأطعمة ، والأسماك البحرية ،والتي تمتص تقريبا ،تتوزع بسرعة في الجسم(لاسيما الهيكل العظمي والأسنان) ، فيتحد الفلور مع العناصر الأخرى التي توجد بكميات قليلة فيؤدي إلى إبطال مفعول إنزيمات البكتيريا التي تهاجم الأسنان مثلا، لذلك فإن نقص أو زيادة هذا العنصر يؤدي إلى بعض الأعراض الصحية من بينها تسوس الأسنان وهشاشة العظام....الخ ،لذا فإن كمية الفلوريد الواجب استهلاكها يوميا و الآتية من المياه أو الأطعمة يجب أن لا تتعدى القيمة المسموح بها كي لا يحدث أي تسمم بالفلوريد، فالجدول (I...02) أدناه يحدد بعض المقادير لمختلف الأعمار حسب USA . [22]

الكمية الآمنة والتي يحتاجها الجسم يوميا / مل غرام	
العمر	حسب USA
أقل من سنة	0.5 – 0.1
1- 3 سنوات	1.5 – 0.5
4 - 6 سنوات	2.5 - 1
الأطفال الأكبر من 7 سنوات	2.5 - 1.5
البالغون	4 - 1.5

الجدول (I... 02) : بعض مقادير لمختلف الاعمار حسب USA.

5-1-1) تأثيره على الأسنان:

عندما يبتلع الطفل الكثير من الفلوريد فإنه يكون معرضا لخطر تطوير حالة تعرف باسم التسمم بفلور الأسنان(Fluorosis).و في أخف أشكال التسمم بفلور الأسنان فإن التسمم المعتدل يُظهر شرائح بيضاء على السن ،أما الشكل الحاد له فتظهر فيه بقع قاتمة و خطوط (تعرف بخط العرجون) على الأسنان كما توضحه الصورة(I... 02)و(I... 03).

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

الصورة رقم (I... 02).

الصورة رقم (I... 03).

2-1-5) - تأثيره على العظام :

العظم يتكوّن بشكل كبير من فوسفاتِ كالسيوم المعدني مماثل إلى بلورة هيدروكسي اباتيت الكالسيوم البلّوري ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). أيونات الفلوريد يمكن أنْ تستبدل في مكان الهيدروكسيد ، مما يؤدي إلى تغيير ذوبانية و قساوةِ النسيج العظمي، و يبدو أن هناك أدلة قوية على أن ابتلاع الفلوريد داخل الجسم يحفز العظم مباشرة على تكوين فليوروباتايت [23][24][25][26]. خلافا لبعض التقارير الطبية والوبائية الأخيرة ،الأدلة تشير إلى أنه ليس هناك علاقة كبيرة بين قوة العظام والتعرض للفلوريد.[27][28]

عندما يحدث ترسب فلوريد الكالسيوم - الأباتيت في العظام ، فإن كثافة العظام تزداد و أيضا كتلة العظام في العمود الفقري ، من خلال الثقب التي تمر عبرها الأوعية الدموية و الأعصاب ، و تصبح مقيدة ، مما يؤدي إلى ضغط زائد على الأعصاب والأوعية الدموية التي تؤدي لشلل والألم المبرح.

وخصائص التغيرات الهيكلية في العظام عند التسمم بالفلوريد تكمن فيما يلي:

- زيادة كتلة العظام وكثافتها
- أعران وهي عظيمات نامية فوق عظم (إنتبات عظمي) في سطوح العظام.
- زيادة تشقق عظامي فيما يتعلق بامتزاز السطوح.
- زيادة حجم تربيق (trabecular) العظام ، والقشرية المسامية.
- زيادة قطر الوحدة الأساسية في بناء العظم وإحداث بقع فبها.
- تشكيل غير ممعدن بالغضروف موضع داخل ترابيق في النسيج العظمي ولكن ليس في قشرية العظام.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

- تراكم غليكوز أمينو غليكان (Glycosaminoglycans) خاصة ايزومير الكبريتات ديرماتان (مصاوغ للكوندرويتين) في غضروفي الآفة من مسامي العظام.[29]

2-5) – خلاصة

1) - يمكن تلخيص الجرعات السامة والمفيدة فيما يلي :

- أقل من 0.5 ملغ/لتر: نقص الفلوريد يسبب حدوث تسوس الأسنان.

- بين 0.5 و 1.5 ملغ / لتر : الجرعة المثلى لمنع تسوس الأسنان.

- بين 1.5 و 4 ملغ / لتر : خطر التسمم بالفلوريد على الأسنان(ترسبات على الميناء).

- أكثر من 4 ملغ / لتر : خطر التسمم بالفلوريد على الهيكل العظمي (آلام العظام والمفاصل مصحوبة بتشوهات) .[30][31][32]

وبسبب تثبيت الكالسيوم الأيوني بأيون الفلوريد، هذا الأخير يؤدي إلى نقص التكليس .في الجرعات العالية جدا ،وايون الفلوريد يمكن أن يسبب حالات مرضية، عند التعرض الحاد للفلوريد مثل نزيف الأمراض المعوية، التهاب الكلية الحاد ومختلف الآفات في الكبد وعضلة القلب والقيء وآلام البطن و الغثيان والإسهال وحتى التشنجات بل هي الأعراض الأولى للتسمم .[33][34]

2) - أما فيما يخص الاستخدامات البشرية فلقد حددت هيئة الصحة العالمية و غيرها من الهيئات القومية و العالمية مواصفات لمياه الشرب الصالحة لاستعمال الإنسان كالحد المرغوب فيه لمجموع المواد الصلبة الذائبة في الماء بما فيها أنيون الفلوريد، كما يوضحه الجدول(I... 03).

	مواصفات هيئة الصحة العالمية	مواصفات الاتحاد الأوربي	المواصفات الكندية	المواصفات الأمريكية	المواصفات الروسية
الفلوريد	1.5	1.5-0.8	1.5	2	1.5

الجدول(I...03): الحد الأقصى المسموح به للفلوريد بملغ/ل في ماء الشرب.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

6) - عموميات حول الكربون النشط :

1-6) - لمحة تاريخية :

عرفت خواص التنقية للكربون المنشط (Charbon activè) منذ ملايين السنين، إلاّ أن أول تطبيقاته الصناعية كانت مع القصب السكري في نهاية القرن 18، حيث أنه يمتاز بقدرة عالية على الامتزاز و المستعملة في المجال الصناعي، خاصة لإزالة اللون عن السوائل السكرية في إنجلترا منذ 1794 ،كما أنه استعمل في الحرب العالمية الأولى كقناع ضد الغازات السامة. [35]

يستعمل حاليا في العديد من طرق معالجة المياه، حيث يقدر إنتاجه العالمي في سنة 1992 في كل من أوروبا وأمريكا الشمالية حوالي 50000طن، ولقد كان يستعمل الكربون قديما كوقود، أما حاليا فيستعمل بناء على خصائصه المميزة في صناعة الأقطاب، وكمصدر للألياف الكربونية، وكمحفز ومادة أولية لتحضير المواد المازّة تحت شكل كربون منشط. [35]

تطوّرت استعمالات الكربون المنشط في عملية الامتزاز تاريخيا على النحو التالي :

- إزالة الكلور.....منذ 1936.
- إزالة الذوق و الرائحة.....منذ 1955.
- إزالة المواد العضوية المنحلة.....منذ 1970.
- الترشيح البيولوجي.....منذ 1976 . [36]

2-6) – تعريفه :

الكربون المنشط (Charbon activé) مادة اصطناعية من ألياف كربونية انطلاقا من بعض الأجسام الخشبية او من عظام الحيوانات ، أو فضلات من ألياف كربونية ، فحم حجري ، بحيث تعالج إما بطريقة حرارية أو بطريقة كيميائية.

طبيعة وبنية الألياف الكربونية وطرق التنشيط تحدد السطح النوعي الناتج و الخواص الفيزيائية و الكيميائية للأغشية وكذا عدد وأبعاد المسامات. [36]

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

3-6) - خواص الكربون المنشط :

1-3-6) - الخواص الفيزيائية :

- قياس أبعاد الحبيبات (Granulométrie): بمعنى قياس أبعاد حبيبات الكربون، حيث أنه تحوي عينة واحدة من الكربون المنشط على حبيبات مختلفة الأبعاد، لأن هذه الأبعاد تؤثر على شدة الامتزاز. [36]
- التفتت (Friabilité) : ويعطى بالعلاقة التالية:

$$\text{Friabilité} = 10/9\ (X-10\ )$$

X: نسبة من كتلة المادة. وتبين المادة المفقودة بعد الطحن، تحدد من البيان (Granulométrie) قبل وبعد الطحن. [37]

- معامل الوحدة (Coefficient d'uniformité): وهو المساواة بين الطول الموافق للنسبة 60، والموافقة للنسبة10، (تحدد انطلاقا من البيان granulométrie) ويستعمل كثيرا في حالة الكربون الحبيبي.

$$CU = \frac{(\text{Taille de } 60\,\%)}{(\text{Taille de } 10\,\%)}$$

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

- السطح النوعي (Surface spécifique) : يمكن تعريفه بأنه السطح المشغول بوحدة كتلة المادة الصلبة ، حيث يزيد السطح النوعي للصلب كلما زادت مساميته ، و تقدر عادة بـ م2/غ.
- المسامية(Porosité) : للكربون المنشط بنية مثيلة للغرافيت ، تظهر كتجمعات لطبقات مستوية من ذرات الكربون سداسية منتظمة ، هذه البنية تحدد المسامات الداخلية للكربون المنشط صنّف العالم DUBININ هذه المسامات في ثلاثة أقسام مختلفة كما في الجدول(I... 04).

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

	ماكرو مسام	ميزو مسام	ميكرو مسام
القطـر (nm)	100 - 50	2 - 1.8	1.8>
الحجم (mg/l)	0.8 - 0.2	0.1 - 0.02	0.5 - 0.15
الحجم (mg/l)	2 - 0.5	75 - 25	95 % السطح الكـــــــــلي

الجدول(I... 04): تصنيف وخواص المسامات للكربون المنشط.

- الرطوبة و احتواء الرّماد(Humidité et Teneur en cendres) : هذان البعدان مهمان في اختيار الكربون المنشط، حيث تكون الرطوبة المنتشرة اقل من 5% في حين احتواء الرماد منعدم تقريبا يجب ألا يتجاوز 10% فالـ pH قد يصل إلى قيم عالية و يسبب ترسب كربونات الماء على الكربون و بالتالي تقود إلى قدرة امتزاز منخفضة.

6-3-2) - الخواص الكيميائية:

تعتمد أساسا على قدرة الأمتزاز للكربون المنشط والمادة الممتزة. في بعض الدول الأوربية و خاصة فرنسا تستعمل الدلالة FINAD ً للتعبير عن خمسة مواد ملوّثة هي: الفينول (F) ، اليود (I)، الفينازون (A)، المنظفات (D) ، إندول (N) ، وتحدّد غالبا بالدلالة FND ً.

- دلالة الفينول(indice de phénol): ويستعمل لتقدر فعالية الكربون المنشط في معالجة ملوّثات الذوق والروّائح. [37]
- دلالة اليود(indice diode): ويستعمل لتحديد فعالية الكربون المنشط تنقية مركبات ذات الكتلة الجزيئية الضعيفة.

6-4) - تصنيف الكربون المنشط:

تم تصنيف الكربون المنشط حسب حجم دقائق الحبيبات المكوّنة له إلى نوعين:

- الكربون المنشط المسحوق(CAP).
- الكربون المنشط الحبيبي(CAG).

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

6-4-1) - الكربون المنشط المسحوق (C.A.P) :

الكربون المسحوق يكون على شكل دقائق ذات أبعاد تتراوح بين (10-50 µm) ، و يستعمل التحريك مع المادة المراد معالجتها ، و يستخدم عامة فـي :

ـ طرق التصفية و بالضبط في مرحلة التكتل كمساعد على التكتل من جهة و كمادة مازّة للملوثات العضوية المسؤولة عن الذوق و الرائحة من جهة أخرى. [37]

ـ تنسيق المعالجات الصناعية و يستعمل أيضا في حلقات الترشيح.

6-4-2) - الكربون المنشط الحبيبي (C.A.G) :

الكربون المنشط الحبيبي يكون على شكل دقائق ذات أبعاد تتراوح بين(0.5mm- 6)، و يستعمل عامة :

ـ ضمن المرشحات ، و يتلخص الدور الأول له بامتزاز العديد من المركبات العضوية المنحلة في الماء ، و يتلخص الدور الثاني له بحجزه للبكتيريا على سطحه و تكاثرها عن طريق تحطيمها للمركبات العضوية الممتزة و بالتالي حدوث التحلل الحيوي للمركبات العضوية ، كما يشكل مرحلة أمان و ضمانة نهائية في محطة التنقية و خاصة عند حدوث تلوث مفاجئ في المياه السطحية المغذية. [37]

6- 5) - استعمالات الكربون المنشط :

يتمتع الكربون المنشط بقدرة عالية على الامتزاز، و التي تعتمد كقاعدة لاستعماله في :

- **المعالجة الصناعية:**

ـ تطهير واسترجاع المواد مثل استرجاع الذهب.

ـ امتزاز بخار المذيبات مثل استرجاع بخار البنزن.

ـ إزالة الرائحة، و اللون مثل إزالة اللون من الماء السكري.

ـ فصل المركبات الغازية.

- **معالجة الملوثات:**

ـ إزالة المركبات السامة و خصوصا في معالجة مياه الصرف الصناعي و المياه الصالحة للشرب.

ـ حماية ضد الغازات و الأبخرة السامة.

ـ نزع البكتريا.

ونتيجة لهذه الاستعمالات يتعرض الكربون المنشط إلى تشبع " أي أنه يفقد ميزته في تطهير المياه". لذا يجب إعادة تجديده لكي يستعمل مرة أخرى. [37]

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

6-6) تجديد الكربون المنشط :

الكربون المنشط مادة غير مكلفة إذا حضرت من مواد محلية غير مستقلة في ميادين أخرى، ونظرا لإمكانية تجديده وجدت بعض طرق ذلك، و من بين تلك الطرق المستعملة نجد أربعة طرق هي :

• التجديد بالتبخير: تستعمل هذه الطريقة في حالة كون المواد الممتزة قابلة للتبخير، و تستعمل لفتح الانسدادات و إزالة الجراثيم على سطح الكربون المنشط. التجديد الحراري: وتتم بمعالجة الكربون المنشط ،حراريا عند ° 600 =T،هذه العملية تستعمل كمفحم أو محرق للمواد العضوية الممتزة على الكربون المنشط، وهي المستعملة بكثرة نتيجة لفعاليتها الجيّدة في تجديد الكربون المنشط.

• التجديد الكيميائي: في هذه الطريقة يستعمل محلولHCl(مخفف بـ10%)في درجة حرارة T=100° ، وهذا للتخلص من بقايا الاحتراق الناتجة عن حرق المواد العضوية الممتزة على الكربون المنشط.

• التجديد البيولوجي: تستعمل هذه الطريقة للتخلص من البكتيريا الممتزة علي سطح الكربون المنشط ، وهي قليلة الاستعمال. [37]

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

الخلاصة:

في هذا الفصل لقد تطرقنا في دراسة عموميات حول الفلوريد وكذلك حول الكربون المنشط ومدي اهميتهم ،اما عن الفلوريد فلقد درسنا كيفية اكتشافه وكيفية تواجده في الطبيعة ومدى تأثيره علي الانسان، واما عن الكربون المنشط فدرسنا كذلك كيفية اكتشافه و انواعه ومدي اهميته الصناعية وخاصة في معالجة مياه الصالح للشرب ،ومدي قدرته علي الامتزاز لفلوريد من الماء.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

II)- طرق التخفيض الفلوريد:

1) – مقدمة :

يعد الفلوريد أحد العناصر الكيميائية التي ترتبط بالصحة والبيئة، فهو من العناصر السامة عندما يتواجد بنسب تتجاوز الحدود المسموح بها وله تأثيرات متنوعة على صحة الإنسان ، و يصل للجسم عن طريق بعض المأكولات أو استنشاق أبخرة أو هواء محمل بالفلور أو مركباته و الناتج من المنشآت الصناعية أو شرب المياه التي تحوي كميات معتبرة من الفلوريد.

ولهذا فإن فصل أيون الفلوريد من محاليله المائية المختلفة من المسائل المهمة في الكيمياء التحليلية والمجالات التطبيقية والصناعية وهناك عدة طرائق للتخلص من الفلوريد ، منها طرق الترسيب، الامتزاز والأغشية.

إن اختيار التقنية المناسبة يحتاج دراسة شاملة و معمقة لأن نجاعة تقنية المعالجة مرتبطة بصفة مباشرة بالخصائص الفيزيائية-الكيميائية للمياه المقصودة بالدراسة ، وكذلك الظروف البيئية المحلية مع الأخذ بعين الاعتبار الجانب الاقتصادي .

2) - طرق و تقنيات تخفيض الفلوريد :

2 -1) - الطرق الكلاسيكية (الفيزيو-كيميائية) :

2-1-1) - المعالجة الكيميائية بالترسيب :

تعتمد هذه الطريقة على ترسيب أنيونات الفلوريد المنحلة في الماء باستعمال أملاح أخرى في الغالب تكون أملاح الكالسيوم و الألمنيوم لأن الملح المتشكل عندها يكون قليل الانحلال ، في نهاية المطاف و بعد عملية الخلط يتم فصل الراسب المتشكل بالطريقة الفيزيائية (عملية الترشيح) ، كما يمكن أن تبقى بعض كميات من الكواشف المستعملة في عملية الترسيب مما يؤثر على نوعية الراسب ،فمثلا عند استخدام أملاح الكالسيوم بزيادة قد يؤدي ذلك لتشكيل معقدات ذوابة مثل CaF^+ . [38]

2-1-1-1) - الترسيب باستعمال أملاح الكلسيوم :

v المبدأ :

تستخدم عادة كل من أملاح الكالسيوم التالية $(Ca(OH)_2, CaCl_2, CaSO_4)$ لترسيب الفلوريد علي شكل CaF_2.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

هذا التقنية لا تسمح بإعطاء قيمة لتركيز الفلوريد حيث تنسجم وحدود صلاحية الماء للشرب عندما تكون عسرة الكالسيوم أقل من 200ملغ/ل.

في هذه العملية يشكل أنيون الفلوريد مع الكالسيوم ملحا شحيح الذوبان وفق المعادلة أدناه :[39]

$$2F^- + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaF_2\downarrow + 2\,OH$$

من أجل إزالة شبه تامة لأيونات الفلوريد ينبغي علينا استعمال كميات زائدة من الجير و هذا راجع إلى الذوبانية القليلة لـ $Ca(OH)_2$ ، فإنها و لو بكميات قليلة و هذا راجع لذوبانية CaF_2 حيث حاصل الذوبانية عند 20م°هو $Kp_S = 4.10^{-11}$.

وتعتمد هذه الطريقة عندما تكون المياه الجوفية تحوي كميات ضعيفة من الفلوريدات. هذه الأخيرة تمتز على هيدروكسيد المغنيزيوم المتشكل عند الترسيب.

- **أهم الأسس المؤثرة في سعة الترسيب :**
  - تأثير الرقم الهيدروجيني : و هو معياراً هاماً لإزالة الفلوريد عن طريق الامتزاز على أكسيد المغنيسيوم فدور الحموضة قد برهنته التجربة منذ مدة طويلة، فلكل نوع من المياه التي يتعين معالجتها قيمة للرقم الهيدروجيني الأمثل يكون بين 10 إلى 11، والذي يتزامن مع الرقم الهيدروجيني للترسب $Mg(OH)_2$ الواقعة بين 9.8 و 11.3. [40]
  - تأثير تركيز المغنيزيوم.
  - تأثير التحريك (الرج).
- **الترسيب باستعمال $CaSO_4$و$CaCl_2$:**

بنفس الطريقة يعطي كل من $CaSO_4$و $CaCl_2$ راسب CaF_2 مع أنيونات الفلوريد وفق المعادلات الكيميائية التالية :[39]

$$2\,F^- + CaSO_4 \longrightarrow CaF_2\downarrow + SO_4^{-2}$$

$$2F^- + CaCl_2 \longrightarrow CaF_2\downarrow + 2\,Cl^-$$

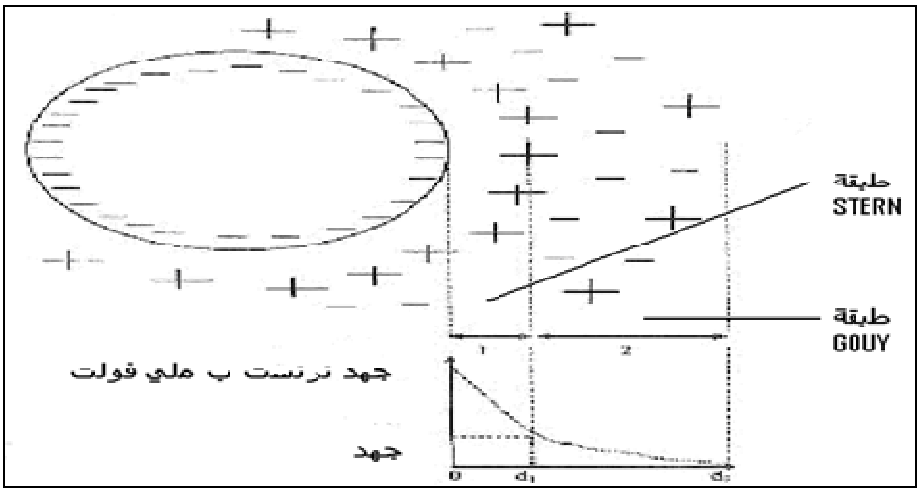
يفصل الراسب باستعمال الترشيح.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

2-1-1-2) - التخثير - الدمج (التلبيد) :

1-2-1-1-2) - مبدأ التخثير (الترويبCoagulation) :

ويهدف لإزالة المواد الغروانية ، ويعزى ثبات المحلول الغر واني عن الشحنات الكهربائية للجزيئات الغر وانية (سالبة أو موجبة) وهذه الشحنات ليست شحنات كهربائية عادية بسبب وجود طبقة مزدوجة من الشحنات السالبة والموجبة المحيطة بالجزيء الغر واني.



الشكل(II.... 05): مخطط تشكيل الطبقة المضاعفة.

تحتوي المياه المعدة للتنقية على مواد غروا نية ذات شحنة سالبة وبالتالي تتم إضافة عوامل التخثير مثل:

- كبريتات الألمنيوم $Al_2(SO_4)_3 , 18\ H_2O$.
- كبريتات الحديد $Fe_2(SO4)_3 , 9\ H_2O$.
- كلوريد الحديد الثلاثي $FeCl_3 , 6\ H_2O$.
- كبريتات الحديد الثنائي $FeSO_4 , 7\ H_2O$.
- أليمينات الصوديوم $NaAlO_2$.

2 -1-1-2) - مبدأ التلبيد (الدمج) (Floculation) :

ويهدف إلى تجميع الندف الناعمة المشكلة بالمرحلة السابقة لتشكل ندفا اكبر يسهل ترسيبها بالترسيب الثقالي ، يتم ذلك بالمزج السريع للمادة المخثرة في كل أطراف المياه . يعتمد نجاح التلبيد

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

على نوع و تركيز المعلقات الغر وانية المراد إزالتها و نوع المادة المروية و الخلط الذي يحسن عملية تشكل الندف ضمن شروط معينة تضمن عدم تفتيت الندف المتشكلة بسبب سرعة المزج الذي يتم بزمن قصير بعشرات الثواني . بينت الدراسات العملية أن الترويب لا يتم بشكل جيد عند درجات حرارة منخفضة بسبب اللزوجة الكبيرة للماء و لذلك نضيف مواد ناعمة ذات وزن نوعي كبير كالغضار او الحجر الكلسي أو بودرة الكربون المنشط مما يؤدي لزيادة وزن الندف المتشكلة و إذا كانت المواد الغر وانية قليلة فستكون عملية التندف بطيئة و لذلك نضيف بعض المواد الناعمة لتحسين التندف.

3-2-1-1-2) - مبدأ تقنية Nalgonda :

تعمل تقنية نالقوندا على إزالة الفلوريد من مياه الشرب ، و هي في الأساس تقنية التخثير- التلبيد تم تطويرها لإزالة الفائض من أيونات الفلوريد .

تعتمد هذه الطريقة كخطوة أولى على إضافة الجير من أجل ترسيب ايون الفلوريد على شكل CaF_2 و كبريتات الألمنيوم من أجل إحداث التخثير، هذا الأخير يعمل بعد حلمأته وعند تشكيل راسب $Al(OH)_3$ على تشكيل رواسب مرفقة من $Al(OH)_3.Al(OH)_2F_5$.

بالمقابل يعمل الجير على جعل درجة الحموضة محايدة في المياه المعالجة و الناتجة من انحلال كبريتات الألمنيوم وذلك قصد ترسيب كامل ايونات الألمنيوم هذا من جهة و من جهة أخرى يعمل الجير الفائض كعامل لتسهيل عملية التلبيد.

$$6\ Ca(OH)_2 + 12H^+ \longrightarrow 6Ca^{2+} + 12H_2O$$

كي يتسنى لنا استخدام هذه الطريقة يجب مراعاة توفر بعض الخصائص في المياه المعالجة أو المنطقة وهي:

- في حالة عدم وجود مياه تحوي نسبا منخفضة من الفلوريد في المنطقة أو بالقرب منها.
- مجموع المواد الصلبة الذائبة الكلية تقل عن 1500 ملغ/ل؛ لذا يستلزم علينا تحلية المياه في حالة تجاوزت هته القيمة.
- القساوة أكبر من 250ملغ/ل وأقل من 600 ملغ/ل تتطلب ترسيبا خفيفا.
- قلوية المياه التي يتعين معالجتها يجب أن تكون كافية لضمان التحلل الكامل للشب المضاف وذلك عند pH من 6.5 إلى 8.5 في المياه المعالجة.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

2-1-2) - المعالجة بالامتزاز :

هي ظاهرة يتم فيها تثبيت جزيئات غازيه أو سائلة على مسامات من سطح مواد صلبه مثل (الألومين النشيط ، الطين ،الزيولايت، الفحم النباتي المنشط،...الخ.). الجزيئات المد مصه تشكل مكونا ممتزا ، لها أصل في قوى الجذب بين الجزيئات. فيمكن القول إنها ظاهرة فيزو- امتزازيه سريعة جدا تتم على المسامات لكن عملية التثبيت الكيمائي فيها بطيئة جدا.

1-2-1-2) - انواع الامتزاز (Types d'adsorption) :

إن طبيعة الصلة التي تربط الجزيئات الممتزة و العامل الماز وقوة الامتزاز قد مكنت من تقسيم الامتزاز إلى نوعين:

- الامتزاز الفيزيائي (Adsorption physique).
- الامتزاز الكيميائي (Adsorption chimique).

1-1-2-1-2) - الامتزاز الفيزيائي :

في هذا النوع من الأمتزاز تربط الجزيئات إلى الماز بروابط فان درفالس ، حيث يأخذ شكلا حيث تكون قوى التجاذب الجزيئية بين الماز والمادة الممتزة (جزيئات ودقائق السائل والغاز) أكبر من قوى الترابط بين الجزيئات (دقائق المادة الممتزة) نفسها.

الأمتزاز الفيزيائي ليس بظاهرة خاصة ، كما أن كمية الماز متناسبة مع المساحة الحقيقية له ، وفي الحالة العامة يعطي الأمتزاز توازنا سريعا في الوسط إلا في الحالة التي تكون الظاهرة محدودة بمراحل الانتشار في المسامات ، وتكون كمية الطاقة المتحررة لدى الأمتزاز منخفضة. [41]

2-1-2-1-2) - الأمتزاز الكيميائي :

في هذا النوع من الإمتزاز تربط الجزيئات بالماز بروابط كيميائية تكون عادة من النوع المشترك، حيث قوى الترابط في هذه الحالة تبقى عالية مقارنة بقوى فان درفالس في الظاهرة السابقة ، كما أنه غير عكوس في الحالة العامة وعليه تستحيل ظاهرة الإنتزاز(Désorption) ، وعامة الجزيئات الممتزة تتعرض لتغير في بنيتها الكيميائية، وتكون طاقة الارتباط أكبر بكثير من الطاقة المقابلة في الإمتزاز الفيزيائي. [42]

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

إن وجود أقسام الجزيئات الممتزة على السطح الماز نتيجة للأمتزاز الكيميائي هو أحد الأسباب التي تجعل من السطح الماز وسيطا كيميائيا فعالا الأمر الذي يدعو لمزيد من الاهتمام بهد النوع من الامتزاز.

الامتزاز الفيزيائي	الامتزاز الكيميائي
ـ حرارة الامتزاز منخفضة تقدر بحوالي Kcal/mol40.	ـ حرارة الامتزاز عالية تقدر بحوالي Kcal/mol80.
ـ عكوس، يصل إلى الاتزان بسرعة عندما تتغير درجة الحرارة أو الضغط.	ـ غير عكوس.
ـ لا تتغير جزيئات المادة الممتزة التي تركت سطح الماز (كيميائيا أو فيزيائيا).	ـ غالبا ما تكون المادة الممتزة التي تركت سطح الماز مختلفة في تركيبها الكيميائي عن المادة الممتزة.
ـ تزداد كمية المادة الممتزة على سطح الماز كلما كانت العملية تسير في محاذاة درجة الغليان للمادة الممتزة.	ـ لاتوجد علاقة بين عملية الامتزاز ودرجة حرارة غليان المادة الممتزة، وإنما لها علاقة بقابلية اتحاد المادة الممتزة بالماز.
ـ يتم الامتزاز على طبقات يمكن أن يكون سمكها أكثر من جزيء واحد، وتكون الطبقة الأولى مثبتة بقوة أكثر من الطبقات التي تليها.	ـ يتم الامتزاز بطبقة وحيدة على سطح الماز. لكن وجد أنه يتم الامتزاز من نوع فيزيائي فوق هذه الطبقات.

الجدول (II... 05): المقارنة بين الامتزاز الفيزيائي و الامتزاز الكيميائي. [43] [44]

2-2-2) - العوامل المؤثرة على ظاهرة الامتزاز :

يتعلق توازن الامتزاز بين المادة الماز والمادة الممتزة بعدة عوامل أهمها: [45]

1. السطح النوعي(Surface spécifique): تتناسب ظاهرة الامتزاز طردا ومساحة السطح النوعي للماز.
2. الرقم الهيدروجيني (pH) : المادة الممتزة المعتدلة أكثر وأسهل امتزازا من غيرها.
3. القطبية (Polarité) : المحلول القطبي أكثر ألفة للماز (أسهل امتزازا).
4. درجة الحرارة (Temperateur) : ارتفاع درجة الحرارة يتناسب عكسا وتطور عملية الامتزاز.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

5. طبيعة العامل الماز: حيث تختلف قوة الامتزاز من عامل ماز لآخر حسب البنية البلورية.
6. طبيعة المادة الممتزة: تبعا لقاعدة LUNDELIUS: "أدنى ما ينحل من المادة، أقصى ما يمتز".

إن إمكانية الامتزاز ليست دالة لمساحة السطح النوعي فقط بل تتعلق بالمادة الممتزة والتركيز في الماء حيث تزبد بـ:

- زيادة مساحة السطح النوعي للماز .
- زيادة تركيز المادة الممتزة .
- زيادة الكتلة الجزيئية للمنحل .
- نقصان انحلالية المنحل .
- المواد الطيارة أصعب امتزازا من أقل طيارة .
- الجزيئات ذات سلسلة متفرعة أسهل امتزازا من غير متفرعة بنفس الأبعاد . [46]

3-2-2) - أصناف ايزوترم الامتزاز (Isothermes d'adsorption) :

إن الطريقة الأكثر اعتمادا في قياس الامتزاز هي دالة لتركيز أو ضغط الجزيئات "الملوثات" في المائع المعالج إلى كمية المادة الممتزة، وهذا القياس يعطى عامة في درجة حرارة ثابتة.

تجريبيا القياس يكون إما بكمية المادة المستهلكة من خلال الكمية المتبقية، أو تغير كتلة الماز عند نهاية الإمتزاز. [47]

في عام 1940 قام برونر- إميت - تيللر(B.E.T) باقتراح خمسة أصناف لإيزوترم الامتزاز، كما قام (I.U.P.A.C) باقتراح الصنف السادس. كما هو مبين في الشكل (II... 06).

1 - إيزوترم الصنف I:

يمثل امتزاز أحادي الطبقة (Monocouche) على الماز ، ويكون الامتزاز فيزيائيا أو كيميائيا حيث تكون المادة الصلبة أي الماز عديم المسامات أو ذات ميكرو مسامات قطرها حوالي أو أقل من A5° ،وتكون في هذه الحالة المسامات لها أبعاد الجزيئات الممتزة نفسها.

2-إيزوترم الصنفII:

هذا الإمتزاز أحادي الطبقة؛ حيث يؤدي إلى إمتزاز متعدد الطبقات في الضغوط المرتفعة فيما فوق النقطة المتميزة "B" و التي تمثل نقطة انحناء المنحنى .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

في هذا الإمتزاز يكون للمادة الصلبة مسامات قطرها أكبر من A200°.

إيزوترم الأصناف I، II، III، غير عكوس، أي لا تحدث ظاهرة الإنتزاز.

3 - إيزوترم الصنف III :

هذا الإمتزاز متعدد الطبقات (Multicouches) و يزداد دون قيد حتى الضغط المشبع ،وتكون التأثيرات بين المادة الممتزة (ممتزة /ممتزة) أقوى بكثير من التأثيرات المادة الممتزة و الماز (ممتزة /ماز). [48]

4 - إيزوترم الصنف IV :

هذا الامتزاز أحادي الطبقة حيث يؤدي إلى امتزاز متعدد الطبقات في الضغوط المرتفعة فيما فوق النقطة المتميزة "B" .[48].

عند الضغوط المرتفعة جدا يكون الضغط كافيا في الطبقة الداخلية للمسامات لتشكيل التحدب، لأن المسامات غير مكتملة أو مملوءة بالسائل.

التحدب ينسب إلى إيزوترم الإنتزاز من أجل كمية المادة الممتزة نفسها المثبتة على الماز لابد من الرجوع إلى ضغط منخفض من الإنتزاز وتسمى هذه الظاهرة بتخلفيه الامتزاز (Hystérésis d'adsorption) وهي ناتجة عن القوى الشعرية الماسكة للجزيئات. [48]

في هذا الامتزاز يكون للمادة الصلبة مسامات قطرها يتراوح بين A15° وA1000°.

5 - إيزوترم الصنف V:

هذا الامتزاز يكون مشابه لإيزوترم الصنف IV أي تظهر الظاهرة نفسها التي تدعى بتخلفيه الامتزاز(Hystérésis d'adsorption).

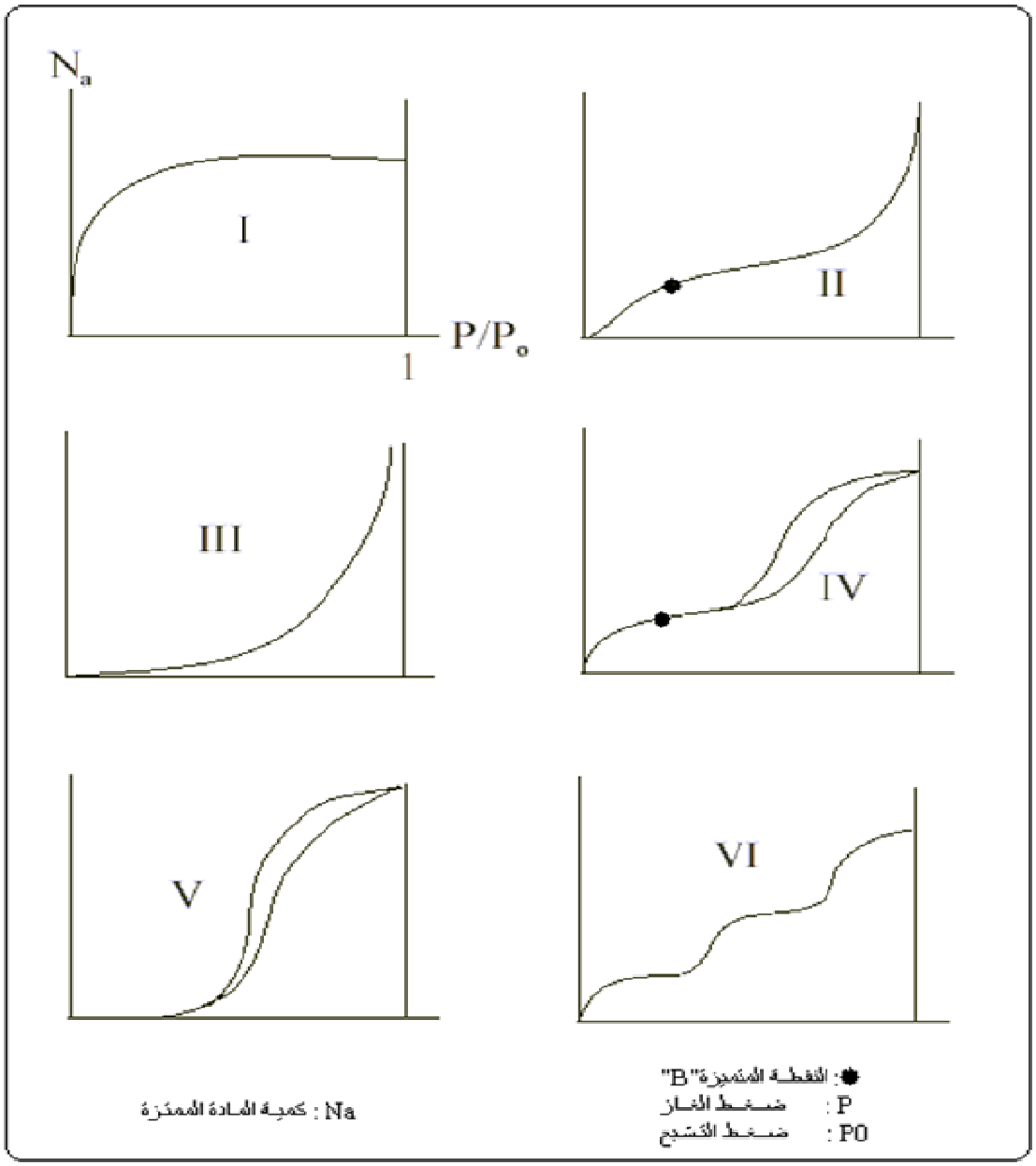
ويكون مشابه لإيزوترم الصنف III في الضغوط المنخفضة أي الامتزاز يكون متعدد الطبقات ويزداد دون قيد. [48]

وفي هذا الامتزاز يكون للمادة الصلبة مسامات قطرها يتراوح بين A15° وA1000°.

6 - إيزوترم الصنف VI:

أضيف هذا الصنف من طرف I.U.P.A.C ، حيث يمثل عدة إمتزازات أحادية الطبقة بالتدريج. [48]

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



الشكل (II... 06) : يمثل أصناف إيزوترم الإمتزاز من Iإلى V المقترحة من طرف B.E.T و الصنف VI المقترح من طرفI.U.P.A.C .

2-2-4)- المعادلات الأساسية لإيزوترم الإمتزاز:

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

انطلاقا من نتائج تجريبية و في درجة حرارة ثابتة، أمكن وضع معادلات لإيزوترم الإمتزاز ،حيث تم إيجاد المنحنى الذي يترجم العلاقة بين كمية المادة الممتزة في وحدة كتلة من الماز و تركيز المادة الممتزة في المحلول.

يمكن حساب كمية المادة الممتزة انطلاقا من العلاقة التالية:

$$X = (C_0 - C_e)V$$

التركيز الابتدائي للممتز في المحلول (mg/l).

التركيز النهائي للممتز في المحلول (mg/l).

X : كتلة المادة الممتزة (mg).

حجم المحلول(l).

إذن في إيزوترم الامتزاز يوجد هناك منحنى يمثل كدالة في ، حيث [mg] m تمثل كتلة الماز المستعملة.

تعرف ثلاث معادلات مشهورة لإيزوترم الإمتزاز وهي كالتالي:

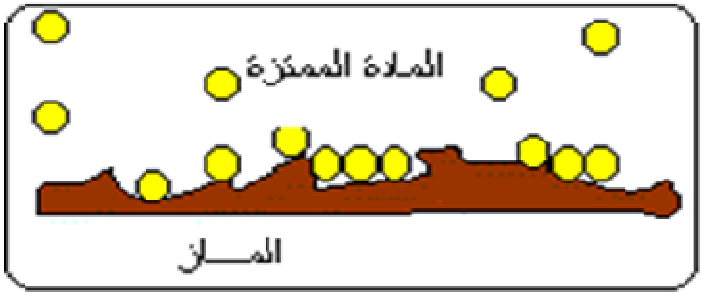
- معادلة إيزوترم لنجمير(Langmuir).
- معادلة إيزوترم فراندليش (Freundlich).
- معادلة إيزوترم. برونر. إيميت. تيللر. (B.E.T).

1-4-2-2)- إيزوترم الإمتزاز للنجمير (Langmuir) :

مع تطور نماذج الإمتزاز وبنوع خاص من الإمتزاز الكيميائي قام لنجمير بوصف هذا الأخير عام 1916 ، بناء على الافتراضات التالية:

1) توجد عدة مواقع للإمتزاز على سطح الماز.
2) مختلف المواقع لها الألفة نفسها للمادة الممتزة الموجودة في المحلول.
3) لاتوجد تأثيرات بين المواقع المنشطة المتجاورة.
4) في كل موقع تمتز جزيئة واحدة، ويحدث الإمتزاز بطبقة واحدة على سطح الماز.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



شكل (II... 07):الامتزاز علي طبقة واحدة.

معادلة لنجمير تكتب كما يلي:

$$\frac{X}{m} = \frac{abC_e}{1+bC_e}$$

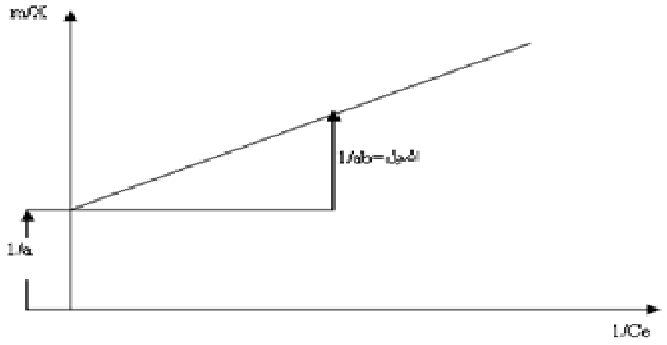
a ,b: ثوابت تعين تجريبيا.

وبإجراء تعديلات في مواضع متغيرات المعادلة

تصبح المعادلة من الشكل:

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{a} + \frac{1}{ab}\frac{1}{C_e}$$

المنحنى الممثل لدالة $\frac{m}{X} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$ عبارة عن خط مستقيم.



الشكل (II... 08): منحنى إيزوترم الإمتزاز للا نجمير.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

2-2-4-2) - إيزوترم الإمتزاز لفراندليش (Freundlich) :

إيزوترم الإمتزاز لفراندليش اقترح في عام 1926، بناء على الافتراضات التالية:

1) المواقع المنشطة لها مستويات طاقة مختلفة.
2) كل موقع منشط يثبت عدة جزيئات.
3) عدد المواقع الفعالة غير محدود.

معادلة فراندليش تكتب كما يلي:

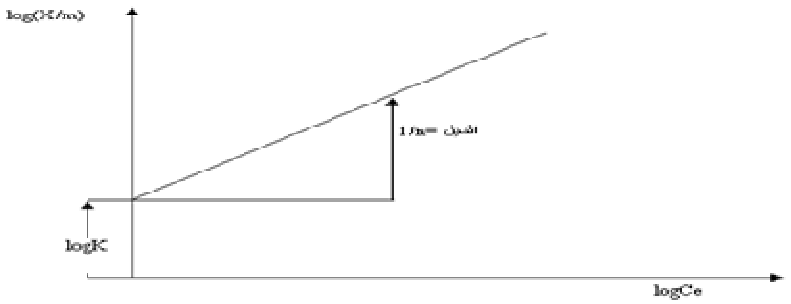
$$\frac{X}{m} = K C_e^{\frac{1}{n}}$$

n, K : ثوابت تتغير بتغير المحلول ودرجة الحرارة وخواص الماز.

الشكل اللوغارتمي لمعادلة فراندليش يكتب كالتالي:

$$\log\left(\frac{X}{m}\right) = \log K + \frac{1}{n}\log C_e$$

(1/n) تتراوح قيمته بين 0.3 و 0.5.



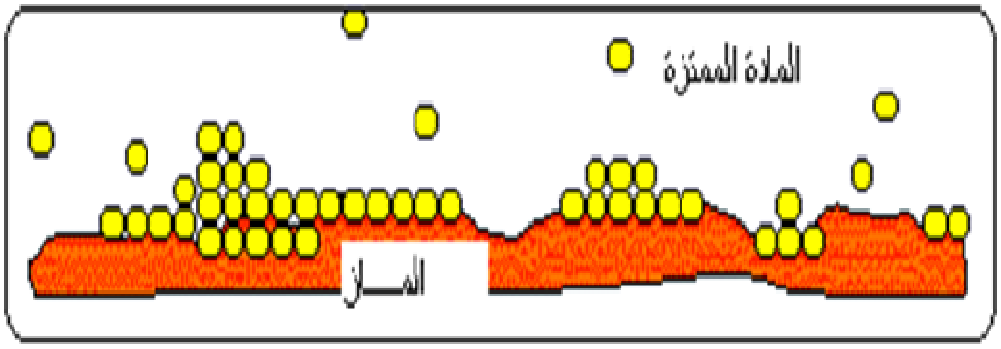
الشكل(II... 09): منحنى ايزوترم الإمتزاز لفراندليش.

2-2-4-3) - ايزوترم الامتزاز بر ونر.ايميت.تيللر (B.E.T) :

اقترح عام 1938، بناء على الافتراضات التالية:(B.E.T) إيزوترم

1) مواقع الإمتزاز موزعة بنفس الكيفية على سطح الماز.
2) كل موقع مستقل عن الموقع الذي يجاوره.
3) حرارة الإمتزاز في كل الطبقات غير الطبقة الأولى يساوي إلى حرارة تميع المادة الممتزة.
4) يحدث الإمتزاز بعدة طبقات على المادة المازّة.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



الشكل (II... 10): الإمتزاز على عدة طبقات.

معادلة (B.E.T) تكتب على الشكل التالي :

$$\frac{X}{m} = \frac{KC_e X_0}{(C_S - C_e)\left[1+(K-1)\frac{C_e}{C_S}\right]}$$

X_0: كتلة المادة الممتزة في الطبقة الأولى في وحدة كتلة من الماز «mg/mg».

Cs: تركيز الإشباع "mg/l".

K : معامل يعين تجريبيا.

وتكتب المعادلة بالشكل التالي:

$$\frac{C_e}{(Cs - C_e)\frac{X}{m}} = \frac{1}{KX_0} + \frac{K-1}{KX_0}\left(\frac{C_e}{C_s}\right)$$

وبوضع:

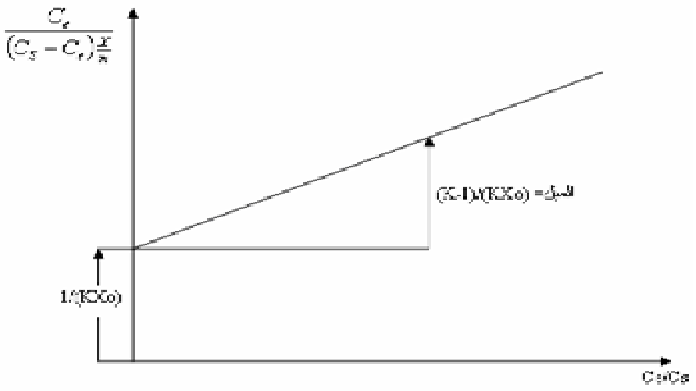
$$x = \frac{C_e}{Cs} \qquad Y = \frac{C_e}{(C_s - C_e)\frac{X}{m}}$$

تصبح المعادلة من الشكل:

$$Y = \frac{K-1}{KX_0}x + \frac{1}{kX_0}$$

وهي معادلة خط مستقيم.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



الشكل (II... 11): منحنى إيزوترم الإمتزاز لـ (B.E.T).

وتعد الفلوريدات لها الخاصية الامتزازية في مختلف المركبات غير العضوية مثل الألوم1ين ، والكربون المنشط، وكذلك مسحوق الفحم أو فحم العظام، والجير الغني بالمغنيسيوم بالإضافة إلى الأباتيت ($Ca_3(PO_4)_2,CaCO_3$) الذي يتم فيه استبدال الكربونات بأنيون الفلوريد ليعطي مركبا شحيح الذوبان من فلورو اباتيت ، الجدول (II ...06) يبين القدرة على التخلص من الفلوريد لبعض المواد الكيميائية المازة [49][50]:

المواد	هيدروكسيد الألمنيوم	فحم منشط	اباتيت	فحم العظام	الألومين المنشط
السعة المجدية(غ/ل منF- لكل 1غ من المادة)	0.05	0.2	0.3	1	3.3

الجدول(II... 06): قدرة بعض المواد الكيميائية على امتزاز أيونات الفلوريد.

- محتوى المياه الخام من الفلوريد يتراوح من 1.5 إلى 20ملغ/ل من الفلوريد.

2-3-1) - الامتزاز على الشب(L'alun) :

الشب (الكبريتات المضاعفة للألمنيوم و البوتاسيوم) ، $KAl(SO_4)_2$ يتفاعل مع القلوية لإنتاج راسب من هيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ ، حيث يظهر امتزاز أيونات الفلورايد عليه هذه النتيجة لوحظت في مصنع المعالجة بكروس (Kansas) في معالجة المياه العذبة التي تحتوي على 3.6

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

ملغ/ل من أيونات الفلوريد. للتخفيض من تركيز أيونات الفلوريد إلى 1 ملغ/ل ، حيث أضيف تركيز 315 ملغ/ل من الشب.[51]

2-3-2) - الامتزاز على الألومين المنشط :

الامتزاز على الألومين النشط هي طريقة ملائمة لإنتاج المياه الصالحة للاستهلاك البشري ، طبقا للمنشور DG5/VS4 n°2000-166 المؤرخ في 28 مارس 2000 من طرف مختبرات ENIXUS البيئية بفرنسة، وهي الأكثر استعمالا وخاصة في المحطات المحلية للمعالجة. الامتزاز على الألومين النشط وعمليات التناضح العكسي ، تكون أكثر فعالية في إزالة الفلوريد. ويمكن استخدامها كقياس جماعي . ترشيح الماء على الألومين (Al_2O_3) وهي مادة مسامية قادرة على امتزاز الفلوريد . فعالية هذه التقنية تعتمد على تركيبة الماء المعالج ، هناك في الحقيقة ظواهر منافسة مع ايونات أخرى ، مثل هيدروجينو- كربونات ، السيليكون ، والبورون والحديد . قدرة الاستبقاء تتغير ما بين 0.3 و45غ /ل من المواد .

و من الضروري إجراء اختبارات ما قبل التجريب لتحديد مدى فعالية المعالجة. وفيما يتعلق بتجديد المادة ، فهي ممكنة لان العملية تجعل الروابط الأيونية لمختلف المحاليل التي تم اختبارها:

تجديد كبريتات الالومنيوم ، مع الصودا ، ومع حامض الكبريتيك أو مع ألومينات الصوديوم . و تعتبر كل من الصودا وحامض الكبريتيك هي أكثر الطرق فعالية وأقلها تكلفة.

لنأخذ الامتزاز على الألومين النشيط وفقا للتفاعل التالي :

$$AlF_2 + OH^- \longrightarrow {}^- Al\,OH_2 + F$$

pH de la solution > 7

هناك تحرير لايونات هيدروكسيد وتثبيت أيونات فلوريد

$$AlF_2 + 2\,H_2O \longrightarrow {}^-AlOH_2 + 2\,F$$

pH de la solution < 6

لا يوجد تحرير ايونات .في الامتزازية الانتقائية على الأباتيت أو الألومين النشيط ، درجة الحموضة تلعب دورا هاما . وبالتالي فإن قيمة الـ pH للمحلول تكون محصورة ما بين 5.0 و 6.0 لأن pH > 7 ، تصبح كل من السيليس و الهيدروكسيد أقوى منافس لأيونات الفلوريد لمواقع التبادل على الألومين المنشط ، و pHأقل من 5 ، الألومين المنشط ينحل في الوسط الحمضي والتي تؤدي إلى خسائر خلال الامتزاز. [23]

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

هذه التقنية فعالة شريطة أن لا يتجاوز التركيز في المياه الخام 10 ملغ / لتر.
سلبية الإمتزاز على الألومين النشيط هو أن له عمرا منخفضا نوعا ما ، كما إن مشاكل التجديد ، لا تسمح باستخدامه على نطاق واسع . [24]

2-3-3) - الإمتزاز على الكربون المنشط :

يمكننا إنتاج الكربون المنشط من مواد مثل الخشب والفحم وفحم الكوك ، والخث ، الخشبين (lalignine) والمخلفات النفطية. الكربون المنشط يستخدم لمعالجة المياه في المقام الأول و خاصة الناتجة من الفحم. فحم الكوك أو اللينين (خشب متفحم) .
يمكن للكربون المنشط أن يخفض الشوائب المثبتة والمتراكمة على سطح الماء. فلذلك يتطلب مساحة كبيرة لكل وحدة حجم على شكل مسامات لها خصائص امتزاز جيدة ،الجزء الأكبر من المساحة الماصة المتواجدة في مسامات و المتولدة من تنشيط الكربون ،ويمكن القول أن هذا النوع من الشوائب الممتزة يتوقف على حجم المسامات وهكذا ، فإن بعض الجزيئات لا يمكن امتزازها بمسامات صغيرة للغاية بالنسبة إلى حجمها. [51]
يمكن القيام بتفعيل الكربون المتحصل عليه إنطلاقا من المواد الأولية المذكورة سابقا المعالجة بالبخار (750 إلى 950 درجة) . هذه المعالجة الغرض الرئيسي منها حرق المخلفات داخل المسام وتوسيعها. الفحم المنشط إنطلاقا من خاماته الأولية المختلفة لها القدرة على تخفيض الفلوريد في الماء الشروب بعملية الامتزاز و التي تعتمد اعتمادا كبيرا على الرقم الهيدروجيني ،هذا الأخير يكون فعالا عند درجة الحموضة أقل من 3.0 ،أما عند الرقم الهيدروجيني المحايدة فمقدار تخفيض الفلوريد يضعف .[25]

2–4) - المعالجة باستعمال طريقة التبادل الأيوني :

عندما تذوب الأملاح في الماء تنفصل مكوناتها المركبة إلى أيونات سالبة و أخري موجبة.
المبادل الأيوني عبارة عن مجمع يحتوي على مواد راتنجية مسامية خاصة تسمي (Resin) لها القدرة علي تبادل بعض الأيونات بها مع أيونات المحلول المتواجدة فيه، و لذا فهي تسمي بالمبادلات الأيونية.
فمن أجل إزالة أنيون الفلوريد تستخدم الراتنجات التي لها صلة بهذا الأنيون كالرنتجات التي تحوي مجموعة وظيفية أمونيومية، أيونات الفلوريد تستبدل أيونات كلوريد المتوضعة على الراتنج كما يلي:

$$Matrix\text{-}NR_3^+ Cl^- + F^- \longrightarrow Matrix\text{-}NR_3^+F^- + Cl^-$$

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

تبقي عملية الاستبدال في استمرار حتى تحتجز كل المواقع على الراتنج أي تكتمل عملية استبدال كل الأنيونات الكلور يد بأيونات الفلوريد.

2-5) - التبادل الأيوني على الراتنجات الاصطناعية :

نستعمل الراتنجات الانيونية و الكاتيونية في تخفيض الفلور في الماء.

جرب كل من Benson وأخارون (1940) العملية على مرحلتين ، ففي المرحلة الأولى الراتنج الكاتيوني يزيل أيونات الصوديوم.

$$NaF + H_2Z \longrightarrow H_2F_2 + Na_2Z_2$$

في المرحلة الثانية الراتنج الانيوني يزيل H_2F_2

$$R_3N + H_2F_2 \longrightarrow 2R_3NHF_2$$

هذه العملية تسمح بخفض التركيز من 10 إلى أقل من 1 ملغ / ل. عندما تستخدم اثنين من أزواج التبادلات الأيونية .[39]

2 -6)- الطرق الحديثة (الطرق الفيزيائية) :

2-6-1) - تقنية الأغشية :

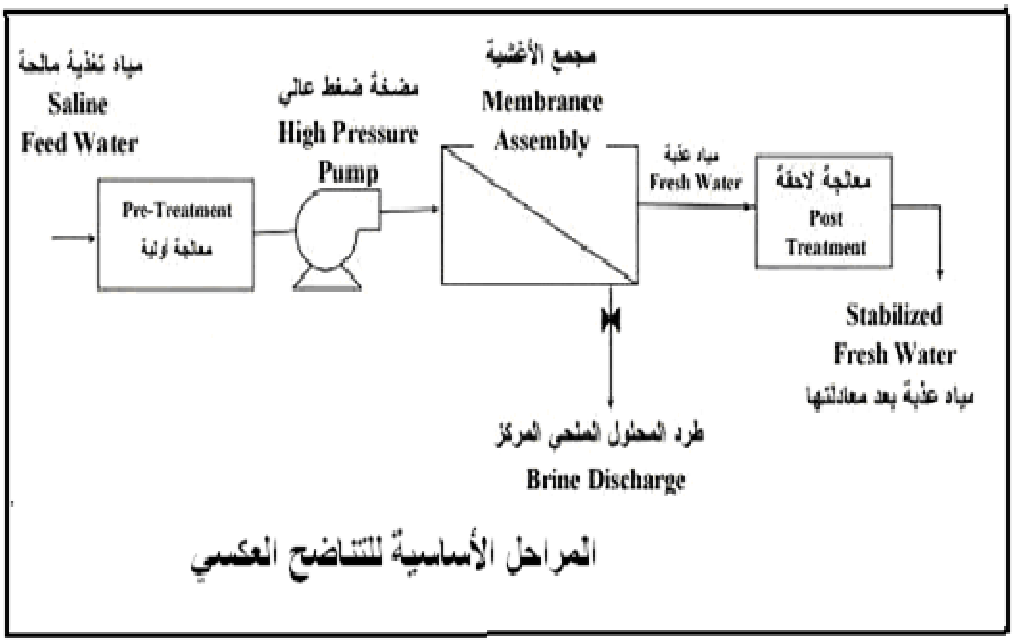
تعتمد تقنيات تحلية المياه بالأغشية على وجود قوة دافعة للماء أو الملح للانتقال عبر غشاء شبه نفاذ يسمح بمرور إحدى المكونات مع ترك العنصر الآخر (الماء فقط أو الملح) . و تنقسم تقنيات التحلية بالأغشية إلى عدة طرق أهمها طريقتا التناضح العكسي و الديلزة الكهربائية ، وتظهر كلتا الطريقتين القدرة على فصل الملح عن الماء بكفاءة ، و في كلا الحالتين تم استخدام الأغشية بطريقة مغايرة.

2-6-1-1) - التناضح العكسي (Reverse Osmosis R.O) :

تعرف عملية التناضح العكسي (Reverse Osmotic Process) بأنها عملية انتقال عكسي للماء العذب من المحلول الأكثر تركيزا إلى المحلول الأقل تركيزا (إذا فصل المحلولان بغشاء شبه نفاذ).

و الغشاء الشبه نفاذ(Semi Permeable) ، وهو الذي يسمح بنفاذ أو مرور عنصر دون آخر، أي يسمح مثلا بمرور الماء دون الملح أو العكس.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



الشكل(II... 12): يوضح المراحل الأساسية للتناضح العكسي.

لهذه التقنية بعض المحاسن و العيوب نوردها في الجدول (II... 07):

*المميزات:	*العيوب:
1- تعمل عند درجة حرارة منخفضة، وهذا يقلل من التآكل و الترسبات	1- معدل استهلاك الكهرباء مثلا لماء البئر 4 ك و س /م3 و لماء البحر 7 ك و س / م3
2- ملوحة الماء المنتج تتناسب و مياه الشرب	2- السعر الابتدائي للوحدة800-2400 دولار (م3/اليوم)
3- مرونة سعة الوحدة من عدد لترات إلى ألاف عشرات الآلاف من م3في اليوم	3- سعر إنتاج الماء0.75-1.25 دولار/م3 (حسب الملوحة و سعة الوحدة)
4- تحتاج إلى طاقة كهربائية فقط	

الجدول(II... 07): مميزات و خصائص التناضح العكسي.

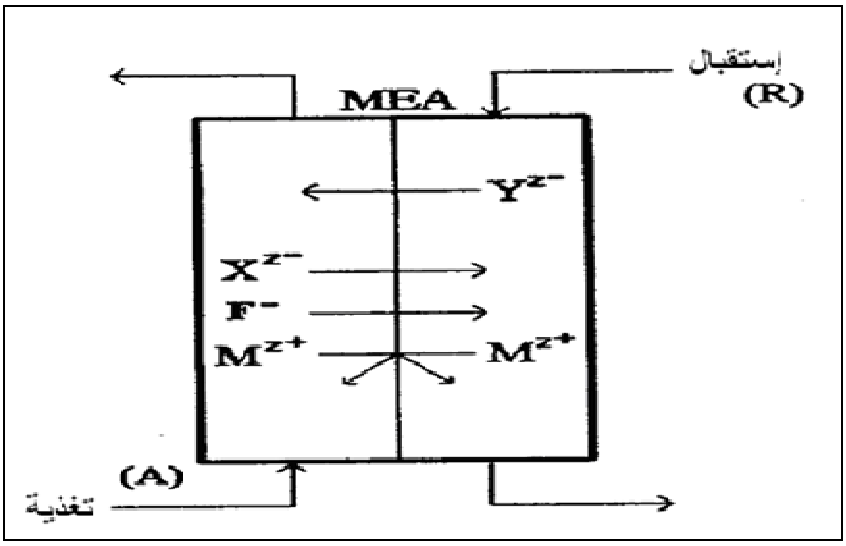
PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

2 -6-1-2) - الديلزة الكهربائية (الفصل أو الفرز)Electro-Dialysis :

عرفت الديلزة الكهربائية تجاريا منذ الستينات أي قبل التناضح العكسي ، وقد وفر تطوير الديلزة الكهربائية أسلوب تكلفة فعال لتحلية المياه قليلة الملوحة (حتى 2000 جزء من المليون).

و عملية الديلزة الكهربائية هي عملية فصل الأملاح عن الماء كهربائيا(لذا تحتاج العملية إلى مصدر كهرباء لتيار مستمر، و تعتمد تقنية الديلزة الكهربائية على أن أغلب الأملاح الذائبة في الماء متأينة إيجابيا أو سلبيا ، و هذه الأيونات تنجذب نحو القطب الكهربائي حسبما تحمله من شحنة ، كما تعتمد على إمكانية إنشاء أغشية تسمح انتقائيا بمرور الأيونات حسب شحنتها الكهربائية (سلبا أو إيجابا) إن محتويات الأيونات الذائبة في المحلول الملحي تظل منتشرة في الماء لتتولى معادلته شحنتها في الخاصة ، وعند توصيل الأقطاب الكهربائية إلى مصدر تيار خارجي فإن الأيونات تتجه نحو الأقطاب ذات الشحنة المعاكسة لشحناتها و الموجودة في المحلول و ذلك من خلال التيار الكهربائي الساري في المحلول سعيا وراء التحييد (Neutralization) وهناك نوعين من الديلزة الكهربائية :

- النوع الاول : الديلزة الكهربائية المعكوسةElectro-Dialysis Reverse.
- النوع الثاني : الديلزة الكهربائية لـ Donnan : والتخطيط التالي يوضح الديلزة الكهربائية لـ Donnan.



الشكل (II... 13): تمثيل تخطيطي الديلزة الكهربائية لـ Donnan.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

II) طرق التحديد والتخفيض الفلوريد:

I)-طرق التحديد الفلوريد:

1) – مقدمة :

يتواجد أيون الفلوريد في الماء بنسب متفاوتة حسب الطبيعة الجيولوجية للمياه الجوفية المخزنة أو حسب طبيعة صخور الأحواض الساكبة (Bassin versan) ، فمن أجل تحديد تركيزه في هذه المياه نطبق إحدى الطرق المقترحة لذلك و من بينها نسرد ما يلي.

2) - طريقة زركونيوم و إروكروم – سياني R :

1-2) - التقنية بدون تقطير :

- **المبدأ :**

أنيونات الفلوريد تشكل مع زركونيوم و بوجود الإروكروم-سيانين R ، معقد حساس لمعايرة قياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف غير المباشرة.

2-2)- التقنية بالتقطير :

الطريقة يجب أن تطبق في وجود أيونات مزعجة و جديرة بالذكر وعالية جدا.

ملاحظات:

- هذه الطريقة يجب أن تكون مستخدمة في غياب الأيونات التالية: SO_4^{2-}, Fe^{3+}, PO_4^{3-} AL^{3+},Ca^{+2} . الكلور الحر ربما يختزل الزرنيخات

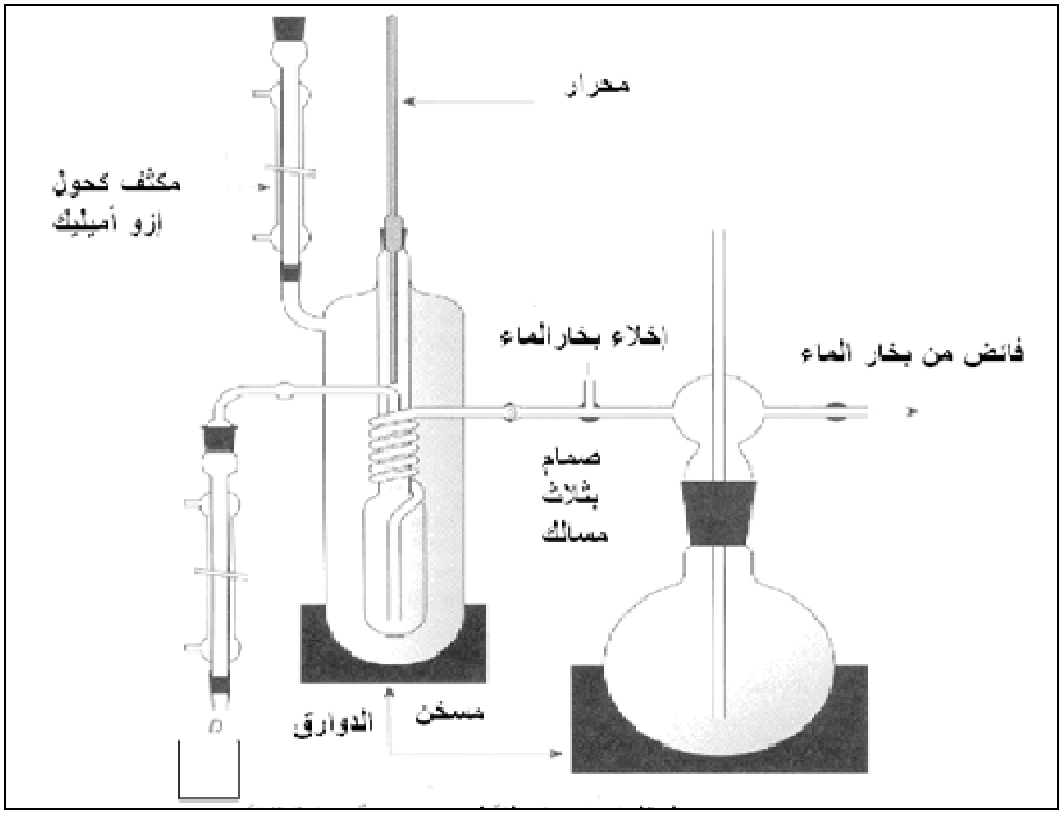
- إذا كانت القلوية مرتفعة جدا، نعدل قبل تحقيق المعايرة. الأدوات التي تغسل بالمنظفات الحديثة ولا تكون مشطوفة بما فيه الكفاية هو مصدر الخطأ.

- **المبدأ :**

التقطير يتم في وجود حمض قوي، يغلي في درجة حرارة عالية ، تسمح بفصل الفلوريد وتحويله إلى حمض فلوريد الهيدروجين أو فلورو- سيليسيك عناصر غير طيارة.

التقطير يتم في درجة حرارة مراقبة(مضبوطة).

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



الشكل (II... 03):جهاز التقطير عند درجة حرارة ثابتة.

3) - طريقة الأليزارين و نترات الأنثان :

v المبدأ :

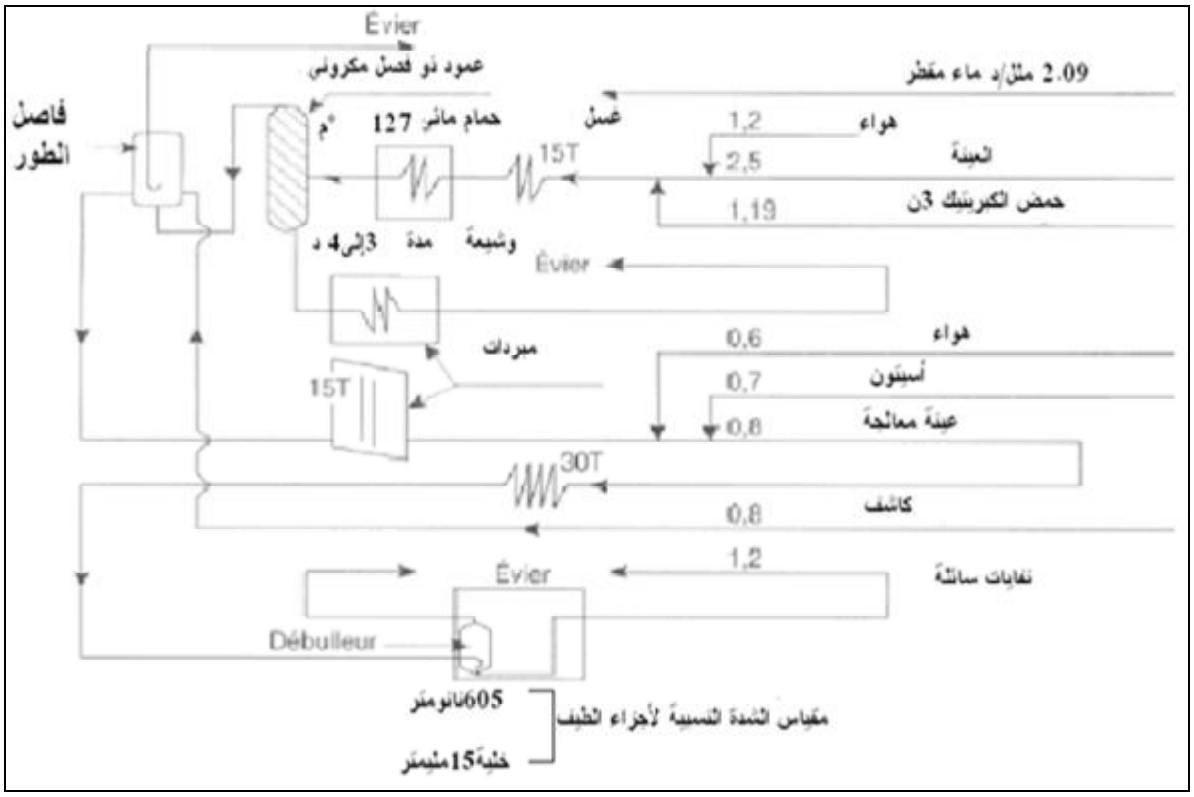
الفلور يعطي مع الأليزارين complexon ومع نترات الأنثان معقدا ثلاثيا حساسا لمعايرة الشدة النسبية لأجزاء الطيف.

4) - طريقة التدفق المستمر Méthode du flux continu :

v المبدأ :

أنيونات الفلور تفصل بالتقطير عند 127م° في وجود حمض قوي ، تشكل رابطا خلابيا سيريوم-أليزارين معقدا ، في وسط موقى أسه الهيدروجيني له = 4.3 معقد بلون أزرق حساس للمعاير

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



الشكل (II... 04): مخطط استخدام طريقة التدفق المستمر.

5) - الطريقة الكمونية (طريقة قياس فرق الجهد) :

v - المبدأ :

قياس الفعالية الأيونية للفلوريد في ظل الظروف التجريبية تحدد بصورة جيدة تركيز الأيونات، الأس الهيدروجيني يسمح بتحديد التركيز لهذا العنصر في الماء بمساعدة قطب نوعي.

ý الملاحظات:

- **ü** أيونات اللنثان و هيدروكسيد ،تتداخل ،ومن الضروري أن يكون الأس الهيدروجيني للماء أقل من 8.5 .عمليا نعمل بين PH=4 وPH=8 .
- **ü** استخدام المحلول الموقي يسمح بالإزالة ، من حيث المبدأ ، تأثير الفعالية الأيونية المرتبطة بتغير تركيبة الماء($K^+, SO_4^{2-}, H^+, OH^-$..... إلخ) ، يوجد تشكل لمعقدات ثابتة بين أنيونات الفلوريد و الأيونات Fe^{3+}, AL^{+3} و Si^{4+} التي يمكن تجنبها باستخدام محلول موقى يحوى CyDTA حتى إلى5 ملغ/ل من أجل AL^{+3} و10ملغ/ل من أجل Fe^{+3} ،المحلول الموقى ينشئ قوة أيونية ثابتة

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

تمكن من إخفاء التأثير الأيوني للأيونات المغايرة F^- الذي من شأنه أن يتداخل مع(H^+, SO_4^{2-} OH^-, K^+,.....إلخ) ، تصحيح تأثير المصفوفة ، التي تسمح بتخلص من التداخلات الأيونية ، الفعالية الأيونية الوحيدة هي إذا لأنيونات F^- وهي إذا المقاسة، كما أنه يلعب دور التأثير في الرقم الهيدروجيني.

- التقطير في وسط الحمضية قد يكون أساسيا في تواجد تراكيز كثيرة من أيونات AL^{3+}.
- أنيون SiF_6^{-2} (فلورو سيليكات) كانت لتحلل F^- في الرقم الهيدروجيني أكبر من 8.4 ينبغي جعل العينة قلوية بالأمونيلك بعد ذلك نرجع الأس الهيدروجيني في حدود 5.5 باستعمال محلول موقى من أسيتات الأمونيوم قبل إجراء المعايرة.
- نصادف عموما في الماء الطبيعي، تراكيز الأيونات($Br^-, Cl^-, NO^{3-}, SO_4^{2-}, K^+, Na^+$ Ca^{+2}, Mg^{+2}) وهي لا تتدخل.
- الـ CyDTA يمكن تعويضها بسترات الصوديوم (0.30غ) و التي تسمح بتحاشي أيونات الفلوريد و تكوين معقدات مع أيونات مثل الألمنيوم ،الحديد، السيليس.
- في حالة استخدام هذه الطريقة لأجل النفايات الصناعية ،فإنه يوصي باستعمال التمديدات السابقة ،من أجل إجراء نفس القياس لا يسمح بتحديد الفلوريد الموجودة في حالة فلورو- سيليكات ،جعل العينة المأخوذة قلوية بالأمونيلك ، بعد ذلك نضبط الأس الهيدروجيني بمساعدة محلول موقى من أسينات الأمونيوم-حمض الأسيتيك(PH = 5.7). [55]

6) طريقة الكروماتوغرافيا الأيونية :

الأنيونات الرئيسية التي يمكن تحديدها في وقت واحد عن طريق هذه التقنية هي الفلوريد ، الكلوريد ، البروميد، النتريت ، النترات ، الكبريتات و الأورثوفوسفات .

أخذ العينات يكون في قوارير من البولي إيثيلين أو الزجاج . وإذا كان الأيون المراد تحديد تركيزه هو الفلوريد فمن الضروري استخدام قوارير مصنوعة من البولي إيثيلين . ويفضل إجراء التحليل في غضون 24ساعة من أخذ العينات. التطورات السريعة لتراكيز الأيونات يمكن أن تتداخل ، خاصة بالنسبة لأيونات النتريت . حفظ ونقل العينات يكون عند درجة حرارة 4م°.

v المبدأ :

هذه الطريقة تمكننا من فصل المكونات الأيونية في خليط من خلال الاختلافات في ثوابت التوازن لهذه الأجسام لما تتجزأ بين الطور المتحرك على هيئة محاليل والطور الثابت التي تمارس عليهم أثرا معيقا.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

7) - طريقة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV) :

v المبدأ :

يعتمد في تحديد كمية الفلوريد للعينات بمقدار الامتصاص الذي يحدده الجهاز بالاستناد على اللون الأحمر الدموي الذي يظهر عند مزج العينة مع كاشف SPADNS الذي يشكل معقدا مع أيونات الفلوريد، هذا اللون يكون متفاوتا حسب كمية الفلوريد في العينة.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

خلاصة:

اما في هذا الفصل فدرسنا كيف يمكننا من تحديد الفلوريد وطرق تخفيضه ، اما عن طرق التحديد فهي كثيرة ومتعدد ، ولكن في هذه الدراسة سنستخدم الطريقة الكمونية لتحديد نسبة الفلوريد في الماء ، اما عن طرق التخفيض فهي كثيرة كذلك لكن هنا سنهتم بالطريقة الامتزاز بواسطة الكربون المنشط من عظام البقر ومدى امتزازها لهذا العنصر (الفلوريد).

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

III)- الجزء العملي :

1) – مقدمة :

لقد تطرقنا في دراستنا هذه كخطوة أولى إلى تحديد خواص مياه المنطقة المدروسة وكخطوة ثانية إلى تأثير بعض العوامل في نزع الفلور من الماء وأخذنا العوامل التالية : الزمن ، كمية الكربون المنشط ، الرقم الهيدروجيني ، درجة الحرارة الوسط ، وتركيز المادة المدروسة على التفاعل.

حيث وضح هذا الجزء كيفية العمل لحذف شاردة الفلوريد عن طريق الامتزاز بالكربون المنشط المحضر من مادة عظام البقر .

2)- بيانات عن المنطقة :

- **الموقع الجغرافي :**

تقع مدينة الاف قبة وقبة (ولاية الوادي) في الجنوب الشرقي للجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية ، وتبعد عن مقر العاصمة الجزائرية ب 630 كم ،ويحدها من الشمال كل من ولاية بسكرة و خنشلة وولاية تبسة ومن الغرب كل من ولاية ورقلة وبسكرة ، ومن الجنوب ولاية ورقلة ، ومن الشرق كل من جمهورية تونس وليبيا.

3) - المـــــــواد المستعملة والطرق العملية:

3-1) - تحديد خواص مياه ولاية الوادي:

3-1-1) - تعيين تركيز شوارد الفلوريد:

- شروط أخذ العينات:

في كل بحث ، تؤخذ العينات المدروسة قبل تحليلها مخبريا وفق شروط معينة ، وها نحن اتبعنا الخطوات التالية :

- أخذت العينات في قارورات بلاستيكية (من البولي إثيلين) حجمها 1.5 لتر، حيث تغسل بماء العينة عدة مرات ، ثم ملئت دون ترك الهواء بها وغلقت بإحكام .
- العينات تؤخذ مباشرة من الصنبور.
- تم غسل القارورات بماء العينة عدة مرات أثناء أخذ العينات .
- القارورات تحفظ في درجة حرارة الغرفة .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

§ لتجنب كل الأخطاء سهولة إجراء التحليل قمنا بإلصاق بطاقة بها معلومات العين مصدرها وتاريخ اقتنائها .

قد أخذت عينات مباشرة في نقاط مختلفة من منطقة الوادي في قارورات من البلاستيك (لتحليل الفلور يجب إن تؤخذ العينة في قارورات من البلاستيك) .

أخذت العينات من المنابع المدونة في الجدول(III... 08) أدناه :

الموقع الذي أخذت منه العينة	طبيعة المنبع
منبع حي 8 ماي	بارد
منبع حي أول نوفمبر	بارد
منبع حي الشهداء	بارد
منبع حي 400 سكن	بارد
منبع حي طريق تقرت	الساخن
منبع حي الشهداء	الساخن
منبع حي 19مارس	بارد
منبع حي سيدي مستور	بارد

الجدول(III... 08): يحدد أماكن أخذ العينات و نوعية المنابع.

v المعايرة :

لأجل تحديد كمية الفلوريد في العينات باستعمال الطريقة الكمونية حسب الخطوات التالية:

§ المبدأ :

في هذه الطريقة علينا أولا أن تجرى المعايرة بقطب مع محلول معلوم تركيز الفلوريد، ومن المهم أن التركيب الأيوني للمحلول مماثلة لتحقيق نفس القوة الأيونية. ويتحقق ذلك في جزء منه بإضافة محلول موقي بتركيز جد مهم لا تتداخل مع قطب القياس ، من اجل معايرة ايون الفلوريد نستعمل محلول يحتوي على حمض الستريك (16.8 ملغ) وبوتاسيوم الصوديوم في 200 ملغ ماء مقطر ، هذا المحلول الموقي يحافظ علىpH ما بين 5 الى 6 إثناء إجراء المعايرة المنحنى البياني المرسوم { $E= f\log[F^-]$ } يمثل مستقيم ، يسمح بتحديد تراكيز العينات .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

v الأجهزة :

الكمون يحدد بمقياس الكمون (potentiometer) مزود بقطب مضاعف مكون من قطب نوعي وقطب مرجعي ويعمل كمقياس pH- متر.

لقياس قيمة الـ pH والكمون، طريقة عمل الجهاز تتم بإتباع الخطوات التالية :

- نوصل الجهاز بالمأخذ من أجل تغذيته بالكهرباء.
- نثبت قطب الPH متر ونقوم بغسله بالماء المقطر ثم نجففه بورقة الترشيح مع الحرص أثناء عملية التجفيف.
- نعاير الجهاز باستخدام محلولين موقيين كما يلي :

بعد غسل القطب و تجفيفه نغمسه في محلول موقى ذو PH= 4 وننتظر حتى تتم القراءة حينها يطلب الجهاز إدخال المحلول الموقى الثاني ،نغسل و نجفف القطب مرة ثانية ثم نغمسه في محلول موقى الPH له يساوي 7 ننتظر حتى يطلب الجهاز الضغط على مفتاح المشار إليه في الشاشة. لقياس الفلوريد نتبع الخطوات التالية:

- نغمس القطب المضاعف للفلوريد في ماء العينة (مع محلول TISAB).

ونأخذ قيمة الكمون بعد خمس دقائق نغسل القطب المضاعف بالماء المقطر و تنشيفه بورقة ترشيح ،ولكن من دون لمس الجزء الأسطواني لأن الغشاء يقع على طرف القطب مع القطبين السابقين قطب الحرارة.

- خلاط مغناطيسي .

v طريقة العمــل :

***الكواشف :**

- **ü** حامض الهيدروكلوريك 10 ٪
- **ü** محلول هيدروكسيد الصوديوم حوالي 1 N
- **ü** محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم
- **ü** محلول محلول (CyDTA) والذي عوض بمحلول سترات الصوديوم حيث يحضر كالتالي:
- **ü** ملح سترات الصوديوم اللامائية..... 0.30 غ .
- **ü** ماء مقطر .... 200 مل .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

***محلول موقي :**

- حمض الخل بنقاوة ..... 99 ٪ .
- كلوريد الصوديوم ..... 58غ .
- محلول سترات الصوديوم ..... 200 ملغ .

v محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم.

§طريقة تحضير المحلول الموقي :

نسكب في500 ملل ماء مقطر57 ملل من حمض الخل ثم نضف 58 غ كلوريد الصوديوم . بعد الانحلال التام اضفنا 200 ملل من محلول سترات الصوديوم . نعدل الـ pH إلى أن يصل ما بين 5 – 5.5 بمحلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم ونكمل الحجم الى1 لتر بالماء المقطر.(يحفظ المحلول في قارورات مصنوعة من مادة البولي ايثلين) .

- محلول أم قياسي من ايون الفلوريد (1غ/ل) :
  - فلوريد الصوديوم .....0.221 غ .
  - ماء مقطر..... 100 ملل .

(تحفظ في قارورة بولي ايثلين ويجدد كل شهرين)

  - المحلول الابن للفلوريد القياسي.....(100 ملل) .
  - نخفف المحلول الام القياسي بمقدار.....(10/1) .

v الوسائل المستعملة :

كل الأدوات المستعملة من البولي إثيلين :

- ماصة مدرجة ..... 1 ملل .
- حوجلة..... 1000 ملل .
- حوجلات عيارية..... 100 ملل .
- مخبار مدرج..... 100 ملل .
- مخبار مدرج..... 500 ملل .
- بيشر..... 100 ملل .
- قارورة غسيل

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

- ورق ترشيح
- ميزان حساس

v إنشاء المنحنى الشاهد :

- تحضير المحلول الام (بوتاسيوم الفلور):

نقوم بتذويب 0.35غ من KF في 1ل من الماء المقطر اي بتركيز 350ملغ/ل.

- للحصول على المحلول الممدد بتركيز 10 ملغ/ل نأخذ 14.25ملل من المحلول الأب ثم نكمل الحجم إلى 500ملل بماء مقطر.

حسب علاقة التخفيف التالية : $C_1*V_1=C_2*V_2$

حيث : C_1=350ملغ/ل. V_2=500ملل. C_2 =10 ملغ/ل.

$$V_1= (C_2*V_2)/C_1 \Longrightarrow V_1=(10*500)/350$$

$$V_1=14.25ml$$

في سلسلة من الحوجلات العيارية سعتها 100 ملل، نقوم بالتخفيفات المدونة بالجدول التالي عند درجة حرارة ثابتة : T= 18 °C

رقم الحوجلة	1	2	3	4	5	6	7
حجم المحلول الابن(ملل)	0	0,5	1	3	5	7	10
حجم الماء المقطر(ملل)	100	99,5	99	97	95	93	90
تركيز ايون الفلوريد(ملغ/ل)	0	0,5	1	3	5	7	10

الجدول(III... 09):يوضح عملية التمديد للمحلول الأصلي.

نضع في سلسلة من البيشرات سعتها 150 ملل مرقمة من 1 إلى 7 تحوي قضيب مغناطيسي 150 ملل من التخفيفات السابقة ، ثم نضيف 150 ملل محلول موقي، نرج بوضع البيشر فوق الخلاط المغناطيسي لمدة 3دقائق . نبدأ بالمحلول الأكثر تخفيف وذلك لتجنب التأثير على ذ اكرة الجهاز ، نضغط على زر الكمون للتحويل من قياس الـ pH إلى قياس E ، نغسل وننشف الخلية بعد كل قياس ، نرسم المنحنى البياني. من الأفضل إجراء القياسات عند درجة حرارة ثابتة ، لان ميل المنحنى البياني يتغير تبعا لدرجة الحرارة بحوالي ملي فولط لكل 5 $م^0$.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

رسم المنحنى :

نرسم المنحنى البياني ($E = F(Log [F^-])$ حيث يتم استغلاله في تحديد تراكيز الفلوريد في باقي الدراسة التجريبية بنفس الطريقة .

ملاحظة : أي تركيز يقاس من المنحنى الشاهد يضرب في 2 لان الحجم مدد مرتين (حجم الموقي + حجم العينة) وهذا في جميع الدراسة .

بعد تعيين كمية الفلوريد في العينات السابقة نخصص الدراسة الموالية على المنطقة التي تحوي اكبر نسبة من الفلوريد .

4)- تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعينة المقصودة بالدراسة :

في كل بداية اجراء اي دراسة حول الماء الصالح للشرب يتوجب علينا دراسة بعض خصائصه الفزيائية والكيميائية له لكي يتسنى لنا دراسة هذه العينة بصورة دقيقة.

وتكمن اهمية الخصائص الفيزيائية في تحديد الاس الهيدروجيني، و كذلك في الناقلية ودرجة الحرارة، واما الخصائص الكيميائية فتكمن اهميتها في دراسة تراكيز بعض الايونات و التي تمثل الأصناف الغالبة في الماء و التي تتمثل في الكاتيونات (Ca^{+2},Na^+,K^+,Mg^{+2}) و الأنيونات(SO_4^{-2}, Cl^-,NO_3^-,HCO^-_3).

4-1) - تحديد TA و TAC:

§المبدأ:

تعتمد هذه الطريقة على تعديل حجم من الماء بحمض معدني ممدد بوجود كاشف ملون .

§طريقة العمل:

تحديد TA :

نضع 100 ملل من الماء المراد تحليله في بيشر سعته 250ملل . ثم نضيف قطرة أو قطرتين من كاشف الفينول فتالين .نلاحظ تلون المحلول باللون الوردي . في حالة العكس (عموما في المياه الطبيعية pH>8.3 لا يظهر اللون الوردي عندها TA= 0).

سحح المحلول الحمضي قطرة قطره حتى زوال اللون الوردي .

تعطى علاقة TA ميلي بالميلي مكافئ غرامي : $TA= V/5$

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

تحديد TAC :

نأخذ 100 ملل من نفس العينة السابقة ونضعها في بيشر سعته 250 ملل. ثم نضيف قطرة أو قطرتين من كاشف الهليانتين . نسحح قطرة قطرة الحمض السابق حتى ظهور اللون الأصفر أو الأصفر البرتقالي عند pH يساوي 4.3 . كرر العملية 3 مرات ثم عين V حجم المتوسط للحمض.

تعطى علاقة TAC ميلي بالميلي مكافئ غرامي : $TAC = (V - 0.5)/5$

4-2)- تحديد تركيز ايونات الكالسيوم والمغنيزيوم معا :

§المبدأ :

القلويات الترابية الموجودة في الماء تقود إلى تشكيل معقد مخلبي مع ملح ثنائي الصوديوم لحمض إيثيلين ثنائي أمين رباعي اسيتيك عند pH = 10 ويستدل على نهاية المعايرة بكاشف ملون يشكل معقد اقل استقرار من المعقد المتشكل بين EDTA و أيوني الكالسيوم والمغنيزيوم معا ، هو ألايروكروم الأسود ورمزه N.E.T .

§طريقة العمل :

ضع 500 ملل من ماء العينة في ارلن معاير سعتها 250 ملل . أضف 4 ملل من محلول واقي و3 قطرات من محلول N.E.T ، يتلون المحلول باللون الأحمر العاتم أو بنفسجي ، pH قريب من 10 ثم نرج بخلاط مغناطيسي ، نسحح EDTA (N 0.02) قطرة قطرة حتى ظهور اللون الأزرق المستقر عندها نسجل قيمة V .

نكرر العملية 3 مرات . يتم حساب التركيز الكلي للمغنيزيوم والكالسيوم بالميلي مكافئ غرامي وفق العلاقة التالية: $TH = 1000 * C * V_m / V_{eau}$

V_m: الحجم المتوسط لـ EDTA V : حجم ماء التحليل C : تركيز EDTA .

4-2-1) تحديد تركيز ايونات $[Ca^{+2}]$:

استعملنا طريقة المعايرة الحجمية بوجود المير وكسيد

v المبدأ :

يشكل الكالسيوم معقد مع المير وكسيد قليل الاستقرار منه مع EDTA وذلك في وسط قاعدي pH بين 12 - 13 .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

v طريقة العمل :

نأخذ 50ملل من عينة التحليل في ارلينة 250 ملل ثم نضبط pH بين 12 و 13 بإضافة الصودا الكاوي، نضيف قطرات من كاشف الميرو كسيد يصبح اللون وردي . بعد ذلك نسحح محلول EDTA (0.02N) قطرة قطرة حتى يظهر اللون البنفسجي . نكرر العملية ثلاث مرات وندون حجم EDTA الوسطي .

تعطى كمية الكالسيوم بالميلي مكافىء غرامي بالعلاقة التالية :

$$[Ca^{+2}]=1000*C*V_m/V_{eau}$$

C : تركيز EDTA V_m : حجم المتوسط ل EDTA V_{eau}: حجم عينة التحليل.

4-2-2) - تحديد تركيز ايونات $[Mg^{+2}]$:

اعتمدنا في هذه العملية على الطريقة الحسابية حيث تركيز الكالسيوم و المغنيزيوم معا وتركيز الكالسيوم وحده حسب العبارات التالية : $[Mg^{+2}] = TH - [Ca^{+2}]$

حيث أن: $TH =[Mg^{+2}] + [Ca^{+2}]$

4-3) - تحديد تركيز ايونات الكلوريد$[Cl^-]$:

اعتمادنا على طريقة موهر وهي اشمل من حيث الاستعمال الامثل

v المبدأ :

تعتمد هذه الطريقة على الطريقة على المعايرة في وسط متعادل بنترات الفضة في وجود كرومات البوتاسيوم . في نهاية التفاعل نلاحظ ظهور لون أحمر يميز كرومات الفضة .

v طريقة العمل :

نأخذ 100ml من ماء التحليل في ارلينة حجمها 250 ml ، ثم نظيف 2 أو 3 من حمض النتريك وقليل من بكربونات الصوديوم و 3قطرات من كرومات البوتاسيوم 10 %

نسحح محلول نترات الفضة N0.1 قطرة قطرة حتى تغير اللون إلى الأحمر حيث يثبت اللون مدة 1 - 3 دقائق . ليكن V حجم محلول نترات الفضة المستعملة .

تعطى علاقة حساب الكلوريد معبر عنه بالميلي غرام في اللتر $V*10*3.35$

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

4-4) - تحديد تركيز ايونات البوتاسيوم [K^+]:

اعتمدنا في هذه العملية على طريقة الامتصاص الذري للهب باستعمال جهاز من نوع (PFP7) حيث قمنا برسم منحنى شاهد مرجعي وذلك بأخذ تراكيز معينة وقياس كثافتها الضوئية ثم تترجم النتائج إلى منحنى شاهد.

نقوم بإسقاط القراءة للكثافة الضوئية لعينة التحليل في المنحنى وندون النتيجة بالـ ملغ /لتر

5-4) - تحديد تركيز ايونات الصوديوم [Na^+]:

نفس الطريق المتبعة في تعيين تركيز البوتاسيوم اتبعت في تعيين تركيز الصوديوم

نقوم بإسقاط القراءة على المنحنى الشاهد ونعين التركيز .

6-4) - تحديد تركيز ايونات النترات وكذلك السلفات[NO^-_3]،[SO_4^{-2}]:

اعتمدنا في هذه الطريقة على مطيافية الأشعة الفوق بنفسجية (uv) في الجهاز من نوع (S-I (France DR 2400 .

- **الكواشف:**
  - الجليل وهو مسحوق نوعي يخص المادة المراد قياسها ويوجد في شكل أكياس صغيرة .
  - ماء مقطر .
- **طريقة العمل:**

نأخذ 10 ملل من عينة التحليل ونضيف لها كيس واحد من الجليل النوعي وذلك حسب المادة التي تريد قياس تركيزها حيث يظهر اللون الوردي في السلفات واللون ابيض مائل إلى اللون الغروي بالنسبة للنترات ، نترك العينة دقائق معدودة .

قبل قياس تركيز العينة يجب قياس نفس الحجم من الماء المقطر كشاهد وذلك لتثبيت الجهاز في الصفر .

في الأخير ندخل عينة التحليل في الجهاز ونقيس التركيز و القيمة المقروءة تعطى بالميلي غرام لكل لتر.

5) - طريقة تحضير الكربون المنشط :

1-5) - الأجهزة والأدوات المستعملة :

- فرن لحرق العينة .
- مجفف للعينة .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

- ميزان الكتروني .
- زجاجيات (بيشر ، ماصة ، ايرلينة ، حوض ، أواني فخارية.....الخ).

2-5) - طريقة تحضير الكربون المنشط :

اعتمدنا في تحضير الكربون النشط علي طريقة التنشيط الحراري حيث اتبعنا الخطوات التالية:

1- نقوم بغسل العظام جيدا بالماء المقطر .
2- نجفف العظام لمدة 24 ساعة في مجفف تحت درجة حرارة 100 درجة مئوية بعد ذلك نقوم بطحنها.
3- نترك العظام في فرن خاص وذلك عند درجة حرارة 300درجة مئوية .
4- نغسل العينة (العظام) بالماء المقطر جيدا.

6)- إيزوتارم الامتزاز :

لدراسة نوعية الامتزاز على الكربون المنشط المحضر من عظام البقر قمنا بتجارب وفيها أخذنا تراكيز مختلفة 2 ، 4 ، 6 ، 8 ، 10 ملغ/ لتر ، مع تثبيت كتلة الكربون المنشط وفي الظروف التجريبية التالية :

- كتلة الكربون المنشط هي 0.5 غ
- الرقم الهيدروجيني 7.4 .
- درجة الحرارة بين (25 – 30م^0) .
- الحجم المأخوذ هو 20 ملل .

ثم نرسم منحنى الكمية الممتزة q بدلالة تركيز التوازن Ce حيث : $q = [(C_0 - Ce) v]/m$ (الشكل15)

بالمقابل في نفس الظروف السابقة قمنا بتثبيت التركيز 5 ملغ/لتر وتغير الكتلة حيث اخترنا الكتل التالية 0.25 ، 0.5 ، 0.75 ، 1 ، 1.25 غ . ونرسم منحنى الايزوتارم الموافق للمعطيات.

7)- عملية النمذجة للامتزاز:

7-1)- ايزوتارم لانجمير:

في العمليتين السابقتين في تثبيت الكتلة وتغيير التركيز من جهة وتثبيت التركيز وتغيير الكتلة رسمنا منحنيين لهذا الايزوتارم للدالة $1/q = f(1/Ce)$ وذلك لأجاد الثوابت a ، b حيث

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

1/q = 1/a + 1/ab . 1/ Ce (لاحظ الشكلين 30 و31). بعد ذلك نلاحظ مدى الاستجابة لهذا النموذج.

2-7)- ايزوتارم فرندليش:

نقوم في هذه الدراسة برسم الدالة التالية وهي ($Log(q) = f (Log (C_e)$ حيث

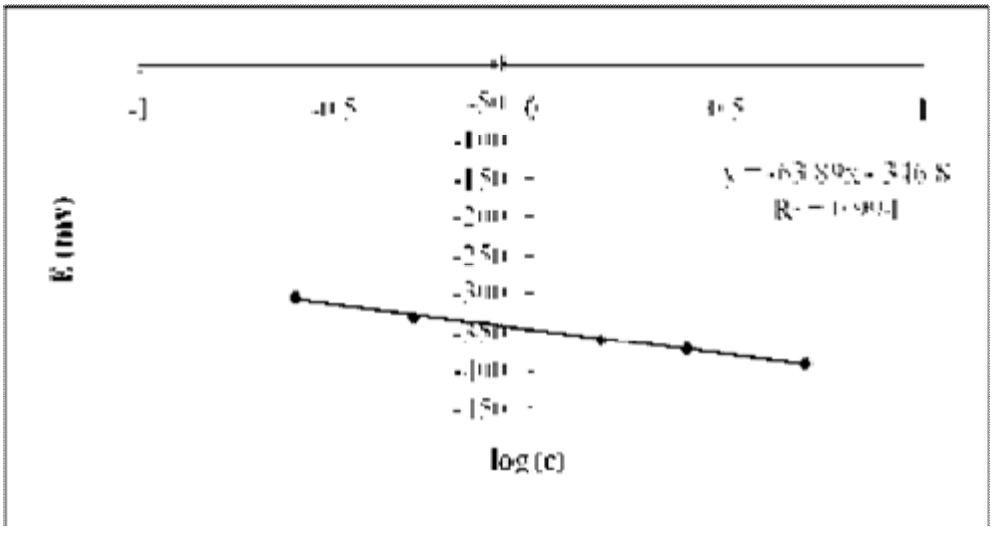
Log (q) = Log k +1/n .LogCe (لاحظ الشكل 17) ونلاحظ مدى الاستجابة لهذا النموذج .

8)- نتائج ومنـــــــــــــــاقشة:

1-8)- نتائج تحليل مياه ولاية الوادي:

لتحديد قيمة الفلوريد في الدراسات الموالية قمنا برسم منحنى شاهد وذلك بأخذ تراكيز معينة وقياس كمون لها . دونت النتائج في جدول وترجمت إلى منحنى شاهد.

التركيز مغ/ل	0	0.25	0.5	1.5	2.5	3	5
الكمون mv	-254.8	-309.8	-330.8	-360.9	-373.8	-377.2	-389.8
Log c	/	-0.6	-0.301	0.176	0.397	0.477	0.698



الشكل(III...14): منحنى الفلوريد الشاهد.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

v تراكيز الفلوريد في مناطق الوادي المأخوذة :

نتائج قيم تراكيز الفلوريد في المناطق المدروسة من منطقة الوادي دونت في الجدول التالي:

المنبع	19مارس	سيدي مستور	400سكن	طريق تقرت الساخن	8 مـاي	1نوفمبر	الشهداء الساخن	الشهداء البارد
E(mv)	-346.3	-346.8	-347	-308	-345.9	-347.3	-309.3	-348.3
$LogCF^-$	-0.0078	0	0.0031	-0.60	-0.01	0.0032	-0.68	0.023
CF^-مخفف(mg/l)	1.96	2	2.01	0.5	1.93	2.05	0.56	2.6

قمنا بتحديد خاصية الماء الذي يحوي أعلى نسبة من الفلوريد وهي الشهداء الباردة ودونا النتائج في الجدول التالي :

العصرة	الكلوريد	السلفات	الصوديوم	البوتاسيوم	الكالسيوم	المغنيزيوم	النترات	TA	TAC
الكمية (ملغ /لتر)	964.32	544	54.93	2.41	340.68	85.06	14.08	00.00	148

الجدول (III... 10): خصائص مياه الشهداء الباردة في ولاية الوادي.

يتبين من الجدول الماء المدروس عسر حيث يحوي أكثر من 200 غ/لتر من الكالسيوم وكذلك كمية هائلة من المغنيزيوم تفوق المعايير العالمية .

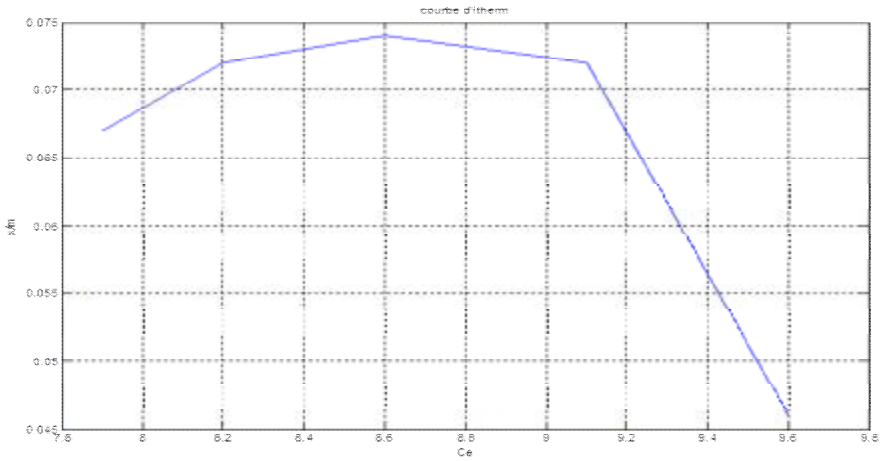
أيضا هذا الماء يحوي شوارد بكربونات الهيدروجين فقط ، أما الكلوريد و السلفات فهي كمية كبيرة جدا تفوق المقادير العالمية .

قيمة الصوديوم قيمة مقبولة نوعا ما لكن البوتاسيوم هي كمية ضئيلة أما النترات فعادة تكون صغيرة جدا فهي تعتبر بعيدة نوعا ما على المعايير العالمية .

2-8)- ايزوتارم الإمتزاز:

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

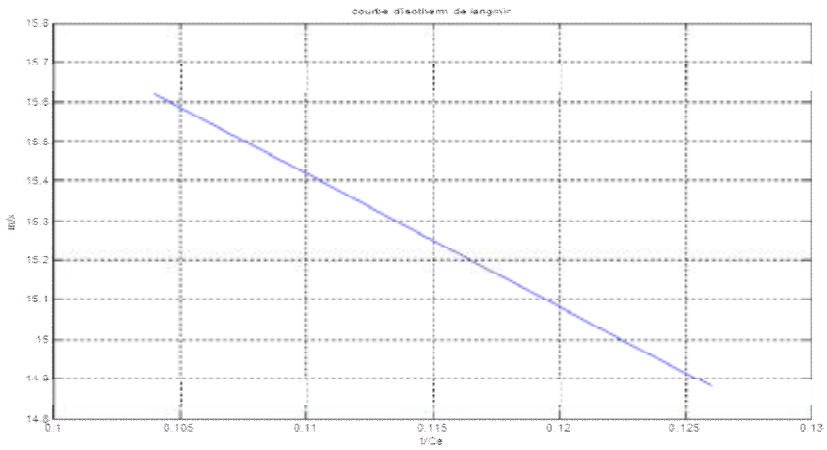
أخذنا في هذه الدراسة كتلة مختلفة للكربون المنشط من عظام البقر و هي :0.5، 0.25، 0.75، 1، 1.25،مع تثبيت التراكيز و دونت النتائج في الجدول (III... 11).



الشكل (III... 15): منحنى ايزوتارم الامتزاز في حالة تثبيت التركيز وتغيير الكتلة.

3-8)- عملية النمذجة :

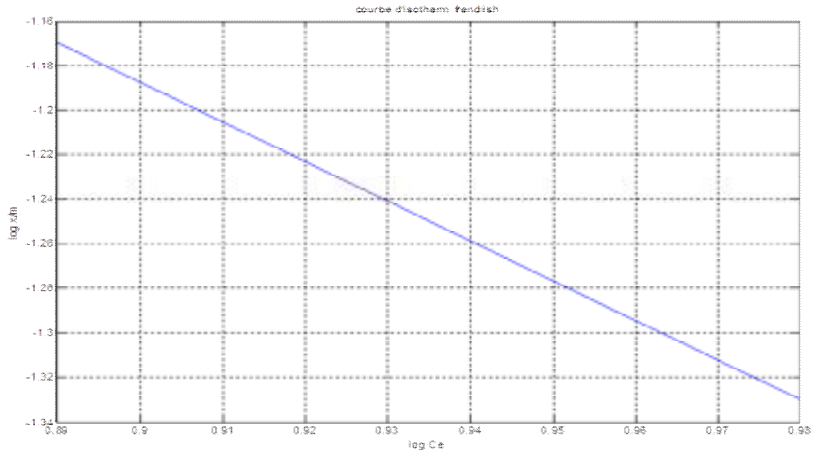
1-3-8)- ايزوتارم الامتزاز للانجمير : النتائج مدونة في الجدول (III... 11)



الشكل (III... 16): منحنى ايزوتارم الامتزاز للانجمير في حالة تثبيت التركيز وتغيير الكتلة.

2-3-8)- ايزوتارم الامتزاز لفراندليش: النتائج مدونة في الجدول (III… 11)

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



الشكل (III... 17): منحنى ايزوتارم الامتزاز لفراندليش في حالة تغيير الكتلة وتثبيت التركيز.

v شرح نتائج الإيزوتارم وعملية النمذجة:

النتائج المتحصل عليها انطلاقا من التجارب على الامتزاز عند التوازن ، كما نلاحظ في الشكليين 14 و 15 أن الامتزاز يكون من الصنف الأول وذلك استجابة لنموذج لانجمير بالأغلبية .

أما نموذج فراندليش كانت الاستجابة اقل من نموذج لأنجمير (لاحظ المنحنيات في عملية النمذجة)

الكمية العظمى الممتزة من الفلوريد حسب المنحنى هي :

في حالة تغيير الكتلة كانت القيمة العظمى 15.6 ملغ/لتر وهي اكبر قدرة للامتزاز.

نلاحظ أن منحنى لأنجمير عبارة عن خط مستقيم لا يمر بالمبدأ. إن هذا النموذج هو الذي يطابق النتائج التجريبية الإيزوتارم الامتزاز وذلك في الشرح التالي :

لدينا معادلة لانجمير $q = abCe/(1 + b.Ce)$

عندما التركيز يكون صغير جدا تهمل القيمة $b.Ce$ أمام الواحد وتصبح $q = abCe$

وهي معادلة مستقيم وهي متوافقة مع الإيزوتارم في القيم الصغيرة للتركيز .

عندما التركيز يكون كبير جدا يهمل الواحد أمام القيمة $b.Ce$ وتصبح $q = ab$ أي هي قيمة ثابتة وهذا يوافق نتيجة الإيزوتارم في التراكيز الكبيرة .

بالنسبة التراكيز في القيم الوسطية فإن ايزوتارم الامتزاز يخضع تقريبا لمعادلة فراندليش :

$$q = k\,C1/n$$

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

m	0.25	0.5	0.75	1	1.25
C_e	9.6	9.1	8.6	8.2	7.9
C_0-C_e	0.4	0.9	1.4	1.8	2.1
$(C_0- C_e)*V$	0.016	0.036	0.056	0.072	0.084
X/m	0.046	0.072	0.074	0.072	0.067
m/X	15.62	13.88	13.39	13.88	14.88
Log C_e	0.98	0.95	0.94	0.91	0.89
Log(X/m)	-1.33	-1.14	-1.13	-1.14	-1.17
$1/C_e$	0.104	0.109	0.116	0.121	0.126

الجدول (III… 11) :يوضح قيم عملية النمذجة.

حيث:

C_0=10 ملغ/ل ، X = (C0- Ce)*V ، V =40مل .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

الخاتمة:

إن الهدف من هذا العمل التجريبي يكمن في دراسة فعالية فحوم نشطة محضرة من بقايا العظام وهي نواة عظام البقر في تخفيض كمية الفلوريد في الماء .

وجد أن الكربون المنشط المحضر من عظام البقر أدى إلى نتيجة ايجابية.

كما أنه تم القيام بدراسة تفصيلية للعوامل المؤثرة على قدرة إدمصاص الفلوريد: الزمن ، pH الوسط ، درجة الحرارة ، التركيز .

إن قدرة الادمصاص الأقصى حسب نموذج لانجمير تصل إلى 15.73 ملغ /لتر في حالة تثبيت التركيز 5ملغ/لتر وتغيير الكتلة.

إن الكربون المنشط المحضر من عظام البقر جرب على مياه الشهداء الباردة بولاية الوادي فكانت نتيجة الإد مصاص وهذا الكربون المنشط يتميز بخصائص مسامية و إدمصاصية للسوائل من شانها أن تساعد في تثمين عظام البقر .

الكلمات المفتاحية : نزع الفلور ،الكربون المنشط ، الماء

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

[01]: Georgsson, G. and Petursson, G. Fluorosis of sheep caused by the Hekla eruption in 1970. Fluoride 5, 1972,p 58–66.

[02]: Fridriksson, S. Fluoride problems following volcanic eruptions. In: Shupe, J.L., Peterson, H.B. and Leone, N.C. (eds) Fluorides. Effects on Vegetation، Animals and Humans. Paragon Press, Salt Lake City, Utah,1983, p 339–344.

[03]: Johnsson , K. Chemical dating of bones based on diagenetic Changes in bone apatite .Journal of Archaeological Science 24, 1997,431–437.

[04]: Meiers, P. History of many aspects of fluoride,2003.
www.pmeiers.bei.t-online.de/

[05]: Higgins, J., Warnken, J., Sherman, P.P. and Teasdale, P.R. (2002) Survey Of users and providers of recycled water: quality concerns and directions for applied Research .Water Research 36, 5045–5056.

[06]: Weinstein, Leonard H. ,Fluorides in the environment / by L.H.Weinstein and A. Davison. 1926 .

[09]: Koritnig, S. (1951) Ein Beitrag zur Geochemie des Fluor.Geochimica et Cosmochimica Acta 1, 89–116.

[10]: Pr- L.H. Weinstein, Pr- A. Davison , (2003), Fluorides in the Environment , Effects on Plants and Animals, p 8,

[11]: Tabouche , Achour : Etude de La Qualité des eaux souterraines de la région orientale du Sahara septentrional Algérien, 03, Juin 2004,p111.

[12]: Symonds, R., Rose, W. and Reed, M. (1988) Contribution Of Cl- and F-bearing gases to the atmosphere by volcanoes. Nature 334,415–418.

[13]: Halmer , M.M., Schminke , H.-U. and Graf, H.-F. (2002) the annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere:

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

a global data set for the past 100 years. Journal of Volcanology and Geothermal Research 115,511,528.

[14]: WHO (2002b) Guidelines for Drinking Water Quality. http://www.who.int/water_ sanitation _health/GDWQ/draft chemicals/fluoride2003.pdf

[15]: Wei, M.W. (1992) Primary aluminum industry. In: Bouncier, A.J. and Davis,W.T. (eds) Air Pollution Engineering Manual. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 590–606.

[16]: Mann, H.C. (1992b) Triple superphosphate. In: Bouncier , A.J.and Davis W.T. (eds) Air Pollution Engineering Manual. Air and Waste Management Association, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 5479–5581.

[17]: Mc Gannon, H.E. (1964) the Making, Shaping and Treating of Steel, 8th edn. United States Steel Corporation, Pittsburgh.

[18]: NAS (1971) Biologic Effects of Air Pollutants: Fluorides. National Academy of Sciences, Washington, DC.

[19]: US EPA (1995b) Profile of the Iron and Steel Industry. EPA/310-R-95- 005, EPA Office of Compliance Sector Notebook Project, Office of Enforcement and Compliance Assurance, Washington ,DC.

[20]: Swaine, D.J. (1990) Trace Elements in Coal. Butterworths , London

[21]: US EPA (1995) Profile of the Electronics and Computer Industry. EPA/310-R-95- 002, EPA Office of Compliance Sector Notebook Project, Office of Enforcement and Compliance Assurance, Washington، DC.

[22]: http://www.6abib.com/a-1205.htm March 21-24, 2007

[23]: WHO (1984) Fluorine and Fluorides. Environmental Health Criteria 36, World Health Organization, Geneva.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

[24]: WHO (1994) Fluorides and Oral Health .Report of a WHOExpert Committeeon .Oral Health Status and Fluoride Use. WHO Technical Report Series 846, World Health Organization, Geneva.

[25]: Grynpas , M.D. (1990) Fluoride effects on bone crystals. Journal of Bone Mineral .Research 5, S169–S175.

[26]: Ando, M., Tadano, M., Yamamoto, S., Tamura, K., Asanuma, S. Watanabe , T. Kondo, T., Sakurai, S., Ji , R., Liang, C., Chen, X., Hong, Z .and Cao, S. (2001) . Health effects of fluoride pollution caused by coal burning. Science of the Total . Environment 271, 107–116.

[27]: Sower, M.R., Clark, M.K., Jannausch, M.L. and Wallace, R.B. (1991) A prospective study of bone mineral content and fracture in communities with differential fluoride exposure. American Journal of Epidemiology 133, 649–660.

[28]: Cauley, J., Murphy, P., Riley, T. and Buhari, A. (1995) Effects of fluorinated drinking wateron bone mass and fractures: the study of osteoporotic fractures. Journal of Bone Mineral Research 10, 1076–1086.

[29]: Teotia, S.P.S. and M. Teotia (1992): Endemic Fluoride: Bones And Teeth Update, Fluorosis in India. Manuscript Report-7, Pub. by Inst. of Soc. Sci. pp. 52-61.

[30]: British Geological Survey et Wateraid , 2002. [mis à jour: en 2002]. Water Quality Fact Sheet : Fluoride [en ligne].Disponible sur Internet, <http://www.wateraid.org.uk/other/startdownload.asp?openType=forced & document ID=167>, [consulté le 22/10/05].

[31]: Direction Générale de la Santé, 2005. Circulaire NDGS/SD7A no 2004-602 du 15 décembre 2004 <http://www.sante.gouv.fr/adm/dagpb/bo/2005/0501/a0010030.htm>, [consulté le 21/12/2005].

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

[32]: Savary Patrick. Guide des analyses de la qualité de l'eau. Edition Technicités, Novembre 2003. Chapitre Fluorures p. 100 -101.

[33]: Augenstein W, Spoerke D, Kulig K, Hall A, Hall P, Riggs B, Saadi M, & Rumack B (1991) Fluoride ingestion in children: A review of 87 cases. Pediatrics, 88: 907–912.

[34]: ATSDR (1993) Toxicological profile for fluorides, hydrogen fluoride, and fluorine. Atlanta, Georgia, US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (TP-91/17)

[35]: GHALMI NOURIA et SIFER AICHA " Essai d'adsorption de phénol et de cuivre sur charbon actif valorise à base de Grignons d'olive ",Thèse de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur en Génie l'environnement ,Département Génie de l'environnement ,Université de Boumerdes 2006.

[36]: AMI ILHAM et HADJOUTI LAMIA " Essai d'adsorption de phénol et de cuivre sur charbon actif préparé apartir de marc café ", Mémoire de fin d'étude vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur en Génie de l'environnement, Département Génie de l'environnement, Université de Boumerdes 2006.

[37]: Degrémont: " Mémento Technique De l'eau ", Huitième édition, 1978

[38]: Maxime P. , Michel R. , Mariama N. , Codou M. , Synthèse sur le problème de la fluorose bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de Défluoruration des eaux de boisson, Cahiers Santé 6, 1996, p. 27-36.

[39]: Desjardins Raymond. Le traitement des eaux – 2° Edition revue & améliorée. Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal 1997.Chapitre 11, Fluoruration et dé fluoruration des eaux, p. 231 – 239.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

[40]: Brodsky .A .Zdenek .V: possibilité décarbonatation des eaux à le Chaux. La technique de l'eau et de l'assainissement, 3,1971.p 33-40.

[41]: ABDUL RAOOF " adsorption, distribution et dynamique de l'eau dans les milieux poreux " Laboratoire central des ponts et chaussée, Paris cedex ×15, 1998.

[42]:K.WINNACKER ET L. KUCHLER " Géni chimique ",1éme édition, Edition eyrolles ParisVe ,1963.

[43]:G.M.BARROW "chimie physique -cinétique chimique " tom2, Edition Paris, New York Barcelone Mi con, 1967

[44]:RAYMOND DESJARDINS " Le traitement des eaux ", 2éme édition revue améliorée, Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal, 1997.

[45]:F .EEDELINE " L'épuration physico-chimique des eaux : théorie et technologie ",4éme édition, Edition CEBEDOC sprl , Liége1998.

[46]:Dilmi Amina "Essais d'adsorption d'un pesticide 'Le lindane' sur charbon actif en poudre " , Mémoir d'ingénieur d'état,2003 -2004.

[47]: P.SOUCHAY "chimie physique –thermodynamique chimique ", Edition Paris VIe, France, 1968.

[48]:M.CHESNEAU " Application Du Carbone : Le Matériaux Carbones Actives ", Gordon and Breach seince Publishers, 1998.

[49]:CHEMS EDDINE CHITOUR " physico-chimie des surfaces " 2éme édition, tom2,Office Publication Universitaires , Alger ,2004.

[50]:GABOR A. SOMORJAI MARIE – PAULE DELPLANCKE" chimie des surfaces et catalyse ", Ediscience international, Paris, 1995.

[51]: Raymond Desjardins, Le traitement des eaux, Eddition de l'école polytechnique de Montréal, 1997, p.182-238.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

[07] د-محمد نصوح،د-رياض حجازي ،الكيمياء الاعضوية (2)[العناصر النموذجية] ،(1988)، سوريا. ص 432 ،438 دار النشر دمشق

[08]: د- أحمد الحاج سعيد،د-محمد علي المنجد،الكيمياء الاعضوية (مقرر الكيمياء 1991،ص 281 دار النشر دمشق سوريا الاعضوية2)

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

الخلاصة العامـــــــــــــة :

بين عملنا هذا بصفة واضحة أنه يمكن تخفيف كمية الفلوريد بإستعمال مواد محلية متوفرة بكثرة و غير مكلفة لتحضير كربون منشط يستعمل فيما بعد في عملية الإمتزاز.

استطعنا في هذا العمل نزع الفلوريد من مياه منطقة الوادي بواسطة الكربون المنشط المحضر من بقايا عظام البقر.

النتائج التي توصلنا إليها تبين أنه من الممكن تخفيف و بكمية معتبرة كميات الفلوريد بواسطة الكربون المنشط المحضر من عظام البقر ، حيث وصلت نسبة التحفيض الفلوريد إلى نسبة كبيرة.

من خلال دراسة تأثير التركيز والكتلة أصبح من الممكن إختيار أحسن الظروف لإجراء العملية ، ويمكن تحسين نسبة التخفيض بالأخذ بعين الاعتبار عوامل أخرى .

النتائج المحصل عليها بالنسبة للكربون المنشط المحضر من بقايا عظام البقر كانت مثمرة ،

و يمكن استعمال خصائص الأمتزاز للكربون المنشط المحضر من عظام البقر بتجريب عدة طرق تحضير لهذا الأخير من حيث الحرق و التنشيط بما قد يؤدي إلى نتائج أفضل .

نتمنى أن يتواصل هذا العمل بتجريب نوعيات أخرى من العظام و من مختلف الحيوانات .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com