رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية لشعبية

وزارة التعليم والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية التكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق والبتروكيمياء

مـذكـــــرة تـخـــــرج

لـــنـــيل شـــــهـــادة مـــــاستر أكـــاديمي

تخصص: الهندسة الكيميائية

الموضوع:

تقييم فعالية بعض المواد الجيولوجية المحلية في إزالة الملوثات من المياه الصناعية

إعداد الطالبتين:

ريان ضيف **و** **ولاء رحال**

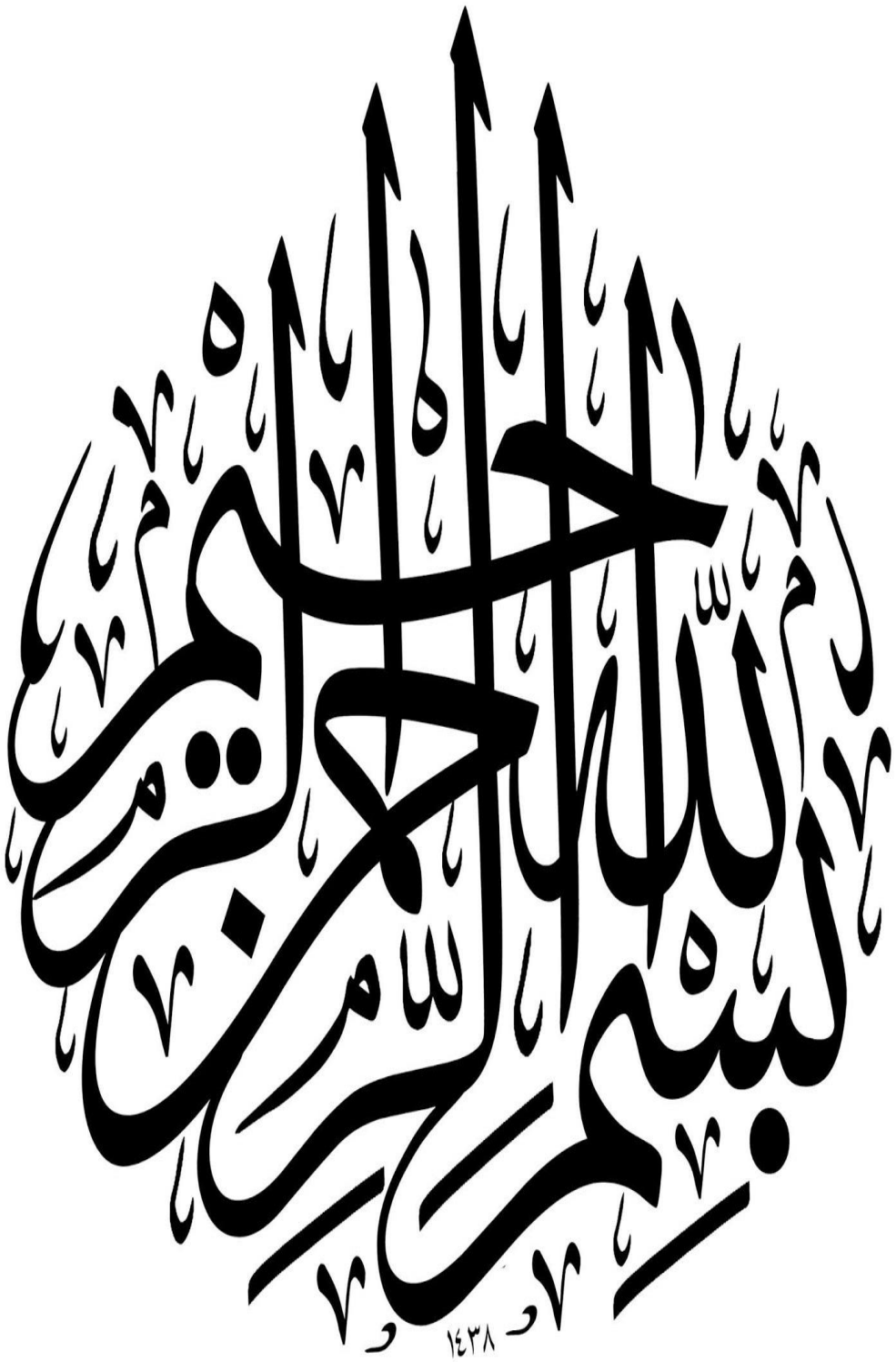
إشراف: أ. د. عمار بن مية

نوقشت المذكرة يوم:13/ 2026/06

أمام لجنـة المنـاقشـة المتكونة من الأساتذة:

د.عصام بودوح	**أستاذ محاضرا**	**رئيساً**
أ. د. عمار بن مية	أستاذ تعليم عال	**مشرفاً**
د.البشير بن الصغير	**أستاذ محاضرا**	**مناقشا**

السنة الجامعية: 2026/2025م


بسم الله الرحمن الرحيم
١٤٣٨

إهـــداء

الحمدلله الذي بنعمته تتم الصالحات، الحمد لله الذي أعانني في هذا العمل، والصلاة والسلام على أشرف الخلق سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

نلتها وعانقت اليوم مجدا عظيما، فعلتها ولم تكن مستحيلة، كانت دروبا قاسية وطرقا خسرت فيها الكثير ولكني وصلت بفضل الله ثم والديَّ

اهدي هذا البحث:

إلى الذي زين اسمي بأجمل الألقاب، من دعمني بلا حدود وأعطاني بلا مقابل

من علمني أن الدنيا كفاح وسلاحه العلم والمعرفة دعمي الاول في مسيرتي وسندي وقوتي وملاذي بعد الله

إلى فخري واعتزازي أبي

إلى فقيد قلبي (جدي الحبيب) الذي طالما تمنيت أن يكون حاضرا بجانبي ويرى نجاحي الذي كان ينتظره لكن ما عسانا ان نقول إلا ما يرضي ربنا رحمه الله برحمته الواسعة وجعل الفردوس داره

قالي قلبا قبل يدها وسهلت لي الشدائد بدعائها إلى القلب إلى من جعل الله الجنة تحت أقدامها واحتضنني الحنون

والشمعة التي كانت لي في الليالي المظلمات سر قوتي ونجاحي امي

إلى ضلعى الثابت وأمان ايامي الى من شددت عضدي بهم فكانوا لي ينابيع ارتوي منها إلى خيرة أيامي وصوفتها إلى قرة عيني اخي واخواتي

إلى من كان عوناً وسنداً في هذا الطريق لأصحاب الشدائد والأزمات إلى من أفاضني بمشاعره ونصائحه المخلصة

أهديكم هذا الإنجاز وثمرة نجاحي الذي لطالما تمنيته

ها أنا اليوم أكملت وأتممت أول ثمراته بفضله سبحانه وتعالى فالحمد لله على ما وهبني.

ضيف ريان

اهداء

بعد سنوات من الاجتهاد والسعي المتواصل سنوات حملت في طياتها التعب والصبر والتحديات أقف اليوم على عتبة التخرج لأقدمر ثمرة جهدي وما وصلت إليه بعد فضل الله وتوفيقه، فهذا الإنجاز لم يكن خطوة فردية بل كان حصيلة دعم وحب ومساندة أشخاص كان لوجودهم أعظم الأثر في مسيرتي.

إلى من منحوني القوة لأصل... أهدي هذا الإنجاز:

إلى والدي الذي علمنى معنى الثبات، والغرس الطيب، والسير في الطريق الصحيح. إلى من كان دعمه عزا لي، وبرضاه شققت طريقي نحو الفلاح

في حياتي له كل الامتنان والتقدير والفخر الذي يليق بمكانته.

إلى والدتي الحنون وقلبها الذي لم يغلق بابه بالدعاء لي يوما. إلى من كانت عيونها تلاحق خطواتي خوفا علي، وحنانها قنديلي في كل مواجهة،

يا أمان أيامي ويا هدايا الله في عمري، نجاحي هذا امتداد لدعائك، وقطف ثمار حبك، وهدية متواضعة لقلبك الكبير. لها أهدي نجاحي وفخري.

إلى أخواتي

سندي ورفاق عالمي الصغيرة، واليد التي تمتد لي قبل أن أطلب. لقد كنتم دائما جزءا من قوتي، وسيبا في ان أقف بثبات في أصعب الأيام،

إليكم، يا من كنتم نور أيامي، أهدي جزءا من فرحتي.

إلى صديقاتي اللواتي شاركنني الطريق وساهموا في صنع ذكريات لا تنسى، وجود كن كان مساحة رحبة لقلبي، وسندا لتجاوز الصعوبات.

ولكل من وقف إلى جانبي وترك أثرا طيبا في قلبي، أو دعم خطوة من خطواتي، لكم جميعا أجمل معاني الامتنان والدعاء

وها أنا اليوم على عتبة الوصول إلى هذه المرحلة أهديكم جميعا هذا النجاح.

رحال ولاء

شكر وعرفان

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله رب العالمين، حمدًا كثيرًا طيبًا مباركًا فيه، كما ينبغي لجلال وجهه وعظيم سلطانه، له الحمد أولًا وآخرًا، ظاهرًا وباطنًا، على ما أنعم ووفق ويسّر، فهو سبحانه وليّ التوفيق وهادي السبيل، وبفضله وحده تم هذا العمل وأُنجز.

نتقدم بخالص الشكر وعظيم الامتنان إلى أستاذنا الفاضل المشرف **الأستاذ الدكتور عمار بن مية**، الذي كان خير موجّه ومرشد لهذا العمل، لما قدّمه لنا من إشراف علمي قيّم، وتوجيهات دقيقة، ومتابعة مستمرة، ونصائح بنّاءة كان لها الأثر الكبير في إنجاز هذه المذكرة وإخراجها في صورتها الحالية. فله منا أسمى عبارات التقدير والاحترام.

كما نتوجه بجزيل الشكر والتقدير إلى **السادة أعضاء لجنة المناقشة الموقرة**، على تفضلهم بقبول قراءة هذا العمل وتقييمه، وإثرائه بملاحظاتهم العلمية القيمة، بما يساهم في تطويره وتحسينه.

ونخصّ بالشكر الجزيل **الأستاذ الدكتور صلاح الدين لعويني**، رئيس قسم هندسة الطرائق والبتروكيمياء ومدير **مخبر التكنولوجيا الحيوية والمواد الحيوية والمادة المكثفة**، على دعمه الكريم، وتسهيله الكبير للعمل التطبيقي، وفتح أبواب المخبر أمامنا، وتسخير الإمكانيات العلمية والتقنية اللازمة لإنجاز الجانب التجريبي من هذه الدراسة، وهو ما كان له بالغ الأثر في إنجاح هذا العمل.

كما نعبر عن امتناننا العميق لكل من **الدكتور فتحي قماري** و**الدكتورة جميلة برة**، لما قدماه لنا من مرافقة علمية جادة، وتوجيهات مفيدة، ومساعدة سخية طوال فترة العمل المخبري، بروح من التعاون والتشجيع والدعم المستمر.

كما نتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى مهندسي المخبر البيداغوجي، **السيدة رجاء قروي** و**السيد إبراهيم العايب**، اللذين كانا نعم السند والعون، ولم يبخلا علينا يومًا بما نحتاجه من تجهيزات أو مستلزمات أو نصائح تقنية وتوجيهات عملية، فكان حضورهما ودعمهما عاملًا مهمًا في تسهيل سير العمل وإنجازه في أحسن الظروف.

ولا يفوتنا أن نتوجه بالشكر والامتنان إلى جميع أساتذتنا الأفاضل الذين أشرفوا على تكويننا العلمي طوال مسارنا الجامعي، سواء في مرحلة الليسانس أو الماستر، والذين كان لهم الفضل بعد الله في بناء معارفنا وتكويننا الأكاديمي.

كما نتقدم بجزيل الشكر إلى كافة أفراد أسرة **كلية التكنولوجيا بجامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي**، من أساتذة، وإداريين، وعمال، على ما قدموه من دعم وتعاون طيلة مشوارنا الجامعي.

وفي الأخير، نتقدم بخالص الامتنان إلى كل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل، ولو بكلمة طيبة أو نصيحة صادقة أو دعم معنوي.

نسأل الله أن يجزي الجميع خير الجزاء، وأن يجعل هذا العمل خالصًا لوجهه الكريم، نافعًا للعلم وطلابه.

الملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم فعالية بعض المواد الجيولوجية المحلية، والمتمثلة في رمل واد سوف وطين حاسي مسعود، في إزالة الديزل من المياه الصناعية باستخدام تقنية الامتزاز. تم إجراء تجارب الامتزاز بطريقة الدفعات عند تراكيز ابتدائية تتراوح بين 50 و500 mg/L، مع دراسة تأثير عدة عوامل تشغيلية مثل زمن التماس ودرجة الحموضة وكتلة المادة المازة. أظهرت النتائج أن عملية الامتزاز تزداد بزيادة زمن التماس إلى غاية الوصول إلى حالة التوازن عند حوالي 45 دقيقة. كما تبين أن الطين يمتلك كفاءة أعلى مقارنة بالرمل، حيث بلغت نسبة الإزالة أكثر من 95% في معظم الحالات، نتيجة لمساحته السطحية الكبيرة وطبيعته الكيميائية النشطة. تم تحليل النتائج باستخدام نماذج Langmuir وFreundlich، حيث أظهرت النتائج توافقاً أفضل لنموذج Freundlich في حالة الطين، مما يدل على عدم تجانس سطحه. كما بينت الدراسة الحركية أن نموذج الرتبة الثانية الكاذبة هو الأنسب لوصف عملية الامتزاز. تؤكد هذه النتائج إمكانية استخدام المواد الجيولوجية المحلية كحل فعال واقتصادي لمعالجة المياه الملوثة بالهيدروكربونات.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الديزل، الطين، الرمل، معالجة المياه.

Résumé :

Cette étude vise à évaluer l'efficacité de certains matériaux géologiques locaux, à savoir le sable d'Oued Souf et l'argile de Hassi Messaoud, dans l'élimination du diesel des eaux industrielles par la technique d'adsorption. Des expériences d'adsorption ont été réalisées en mode discontinu pour des concentrations initiales comprises entre 50 et 500 mg/L, en étudiant l'influence de plusieurs paramètres opératoires tels que le temps de contact, le pH et la masse de l'adsorbant. Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption augmente avec le temps de contact jusqu'à atteindre l'équilibre après environ 45 minutes. Il a également été observé que l'argile présente une efficacité supérieure à celle du sable, avec un taux d'élimination dépassant 95 % dans la plupart des cas, en raison de sa grande surface spécifique et de sa nature chimique active. Les données expérimentales ont été analysées à l'aide des modèles de Langmuir et de Freundlich. Les résultats ont indiqué une meilleure adéquation avec le modèle de Freundlich dans le cas de l'argile, ce qui suggère une surface hétérogène. L'étude cinétique a également montré que le modèle du pseudo-second ordre est le plus approprié pour décrire le processus d'adsorption. Ces résultats confirment le potentiel d'utilisation des matériaux géologiques locaux comme solution efficace et économique pour le traitement des eaux contaminées par les hydrocarbures.

Mots-clés : Adsorption, diesel, argile, sable, traitement des eaux.

Abstract:

This study aims to evaluate the effectiveness of certain local geological materials, namely Oued Souf sand and Hassi Messaoud clay, in removing diesel from industrial wastewater using the adsorption technique. Batch adsorption experiments were conducted at initial concentrations ranging from 50 to 500 mg/L, while investigating the influence of several operating parameters such as contact time, pH, and adsorbent mass. The results showed that the adsorption capacity increases with contact time until equilibrium is reached at approximately 45 minutes. It was also found that clay exhibits higher efficiency than sand, achieving removal rates exceeding 95% in most cases, due to its large specific surface area and chemically active nature. The experimental data were analyzed using Langmuir and Freundlich models. The results indicated a better fit with the Freundlich model in the case of clay, suggesting a heterogeneous surface. The kinetic study also revealed that the pseudo-second-order model is the most suitable for describing the adsorption process.These findings confirm the potential use of local geological materials as an effective and economical solution for treating hydrocarbon-contaminated water.

Keywords: Adsorption, diesel, clay, sand, water treatment

الفهارس

الفهرس

إهـــــــــداء I
شكر وعرفان III
الملخص: IX
الفهرس XI
قائمة الاشكال XIV
قائمة الجداول XVII
قائمة الرموز والاختصارات XX
المقدمة العامة 1
الفصل الأول: الدراسة البيبليوغرافية 3
مقدمة الفصل الاول 3
1. التلوث المائي: نظرة عامة وأبعاد المشكلة 4
1.1. تعريف التلوث المائي ومصادره 4
2. الآثار البيئية والصحية للتلوث المائي 4
3. الإطار التنظيمي والمعايير الدولية للتلوث المائي: 5
الصناعات البترولية كمصدر رئيسي للتلوث المائي 5
4. مراحل إنتاج النفط والمياه الملوثة المصاحبة: 5
5. التركيب الكيميائي للمياه الملوثة البترولية: 7
الآليات الفيزيائية والكيميائية لتأثير الملوثات النفطية 9
6. الديزل كملوّث عضوي نموذجي: 10
7. السلوك البيئي للديزل في الأنظمة المائية: 11
8. السمية البيئية والصحية للديزل: 13
9. مؤشرات التلوث بالديزل: 14
تقنيات معالجة المياه الملوثة بالهيدروكربونات 15
10. نظرة عامة وتصنيف التقنيات: 15
11. التقنيات البيولوجية: 22
12. تقنية الامتزاز: الأسس النظرية والتطبيقات: 25
(1 تعريف الامتزاز وآلياته: 25
(2 أنواع الامتزاز: 26
(3 العوامل المؤثرة على الامتزاز: 27

13. المواد الجيولوجية الطبيعية كمواد مازّة: 30
1. أهمية المواد الطبيعية: 30
2. الطين (Clay) كمادة مازّة: 30
3. الرمل (Sand) كمادة مازّة: 32
4. متساويات الامتزاز (Adsorption Isotherms) : 33
أولًا: نموذج لانكماير(Langmuir Isotherm) 34
ثانيًا: نموذج فريندلش (Freundlich Isotherm) 34
ثالثًا: نموذج تمكين(Temkin Isotherm) 35
رابعًا: نموذجBET 35
5. النماذج الحركية (Kinetic Models) للامتزاز: 36
خلاصة الفصل الاول: 41
الفصل الثاني: المواد والطرق 43
مقدمة الفصل الثاني: 43
1. المواد المستعملة في الدراسة: 43
2. الملوث العضوي المدروس: الديزل 43
3. المواد المازّة المستعملة: 45
1.3. رمل واد سوف: 45
4. تحضير المواد المازّة: 47
1.4. تحضير الرمل: 47
2.4. تحضير الطين: 47
1.2.4. مراحل تحضير الطين: 47
5. تحضير المحاليل الملوثة بالديزل: 48
6. الأجهزة والأدوات المخبرية المستعملة: 49
7. تقنية التحليل الطيفيUV-Visible : 50
8. تجارب الامتزاز: 51
9. خطوات إجراء تجربة الامتزاز: 53
10. دراسة العوامل المؤثرة في الامتزاز: 54
11. الحسابات المستعملة في تقييم الامتزاز: 55
12. دراسة متساويات الامتزاز: 57
13. دراسة حركية الامتزاز: 59
14. معالجة النتائج: 60
خلاصة الفصل الثاني: 63
الفصل الثالث: النتائج والمناقشة 65

مقدمة الفصل الثالث: 65
1. تحليل منحنى المعايرة والتحقق من صلاحية القياس الطيفي: 65
2. تأثير زمن التماس على التركيز المتبقي للديزل: 66
4. تحليل نتائج الطين: 68
5. المقارنة بين الرمل والطين: 68
6. تأثير زمن التماس على نسبة إزالة الديزل: 70
8. تطور سعة الامتزاز اللحظية qt: 72
10. تحليل قيم التوازن Ceو qe: 75
11. دراسة متساويات الامتزاز (Adsorption Isotherms) : 77
12. دراسة حركية الامتزاز(Adsorption Kinetics) : 81
خلاصة الفصل الثالث: 84
الخاتمة العامة 85
قائمة المراجع 89

قائمة الاشكال

العناوين	الصفحة
الفصل الأول: الدراسة البيبليوغرافية	
شكل 1-1: رسم بياني يوضح حجم المياه الملوثة المنتجة من الصناعات البترولية عالمياً (2015-2025)	**03**
شكل 1-2: مخطط انسيابي يوضح مراحل إنتاج النفط والمياه الملوثة الناتجة في كل مرحلة.	**06**
شكل 1-3: بنية جزيئية نموذجية لأهم المركبات الهيدروكربونية الموجودة في المياه الملوثة البترولية.	**08**
شكل 1-4: رسم توضيحي للآليات الفيزيائية والكيميائية لتأثير الملوثات النفطية	**10**
شكل 1-5: منحنى التقطير لوقود الديزل يوضح توزيع المكونات حسب درجة الغليان	**11**
شكل 1-6: مخطط تفصيلي يوضح مصير الديزل في البيئة المائية والعمليات المؤثرة عليه	**13**
شكل 1-7: مخطط يوضح مسارات التعرض للديزل والأعضاء المستهدفة في جسم الإنسان	**14**
شكل 1-8: مخطط هرمي لتصنيف تقنيات معالجة المياه الملوثة بالهيدروكربونات	**16**
شكل 1-9: آلية تفاعل Fenton وتكوين الجذور الحرة ومهاجمة الملوثات العضوية	**21**
شكل 1-10: مخطط يوضح آليات التحلل البيولوجي للهيدروكربونات على المستوى الخلوي	**25**
شكل 1-11: رسم تخطيطي لمنحنيات توزيع حجم المازة المختلفة	**28**

شكل 1-12: رسم تخطيطي لطين طبيعي مقابل طين معدّل عضوياً (organo-clay)	29
شكل 1-13: منحنى نموذجي للعلاقة بين التركيز الابتدائي وسعة الامتزاز	30
شكل 1-14: رسم بنية بلورية لمعدن Kaolinite (1:1) و Montmorillonite (2:1)	31
شكل 1-15: مخطط مقارن لمتساويات الامتزاز الرئيسية (Langmuir / Freundlich / Temkin / BET) مع المنحنيات النموذجية والمعادلات.	36
الفصل الثاني: المواد والطرق	
الشكل (2-1): عينة الديزل المستعملة كمُلوّث عضوي في الدراسة.	44
الشكل (2-2): رمل واد سوف المستعمل كمادة مازّة طبيعية قبل وبعد التحضير.	45
الشكل (2-3): طين حاسي مسعود المستعمل في تجارب امتزاز الديزل.	46
الشكل (2-4): مخطط تحضير الرمل	47
الشكل (2-5): مخطط تحضير الطين	48
الشكل (2-6): المحاليل المائية الملوثة بالديزل عند تراكيز ابتدائية مختلفة.	49
الشكل (2-7): منحنى المعايرة الطيفية للديزل المستعمل في حساب التراكيز المتبقية.	51
الشكل (2-8): مخطط عام لتجربة الامتزاز بالطريقة الدفعية	52
الشكل (2-9): التسلسل العملي المعتمد في إجراء تجارب امتزاز الديزل.	54
الشكل (2-10): المخطط العام للمنهجية التجريبية المتبعة في دراسة امتزاز الديزل على الرمل والطين.	62
الفصل الثالث: النتائج والمناقشة	

الشكل (3-1): منحنى المعايرة الطيفية للديزل بعد تصحيح التشتت.	66
الشكل (3-2): تغير التركيز المتبقي C_t بدلالة الزمن باستعمال الرمل والطين	69
الشكل (3-3): مقارنة مباشرة بين الرمل والطين في تغير C_t عند نفس التراكيز الابتدائية	69
الشكل (3-4): نسبة الإزالة للرمل والطين	70
شكل (3-5): مقارنة مباشرة لنسبة الإزالة بين الرمل والطين عند نفس التراكيز	72
الشكل (3-6): تطور q_t مع الزمن للرمل والطين	73
شكل (3-7): مقارنة تطور q_t بين الرمل والطين في رسم واحد	74
الشكل (3-8): المنحنى التجريبي للامتزاز q_e مقابل C_e	76
الشكل (3-9): نموذج Freundlich	80

قائمة الجداول

العناوين	الصفحة
الفصل الأول: الدراسة البيبليوغرافية	
جدول 1-1: تصنيف مصادر التلوث المائي	**04**
جدول 1-2: معايير الحدود المسموح بها لبعض الملوثات في المياه (مقارنة بين المعايير الدولية)	**05**
جدول 1-3: مقارنة خصائص المياه الملوثة من مراحل الصناعة البترولية المختلفة	**07**
جدول 1-4: التركيب النسبي للديزل وخصائصه الفيزيائية الرئيسية	**10**
جدول 1-5: قيم السمية الحادة للديزل على كائنات مائية مختلفة	**13**
جدول 1-6: مؤشرات قياس التلوث بالديزل ودلالاتها	**15**
جدول 1-7: مقارنة تقنيات الترشيح الغشائي	**18**
جدول 1-8: أنواع المخثرات وخصائصها	**19**
جدول 1-9: تقنيات الأكسدة المتقدمة	**20**
جدول 1-10: مقارنة بين المعالجة الهوائية واللاهوائية	**24**
جدول 1-11: مقارنة تفصيلية بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي	**26**
جدول 1-12: قيم PZC لمواد مختلفة	**28**
جدول 1-13: أنواع معادن الطين وخصائصها	**31**
جدول 1-14: خصائص الرمل	**32**

جدول 1-15: العلاقة الاساسية للنماذج وتفسيرها	41
الفصل الثاني: المواد والطرق	
جدول (2-1): المواد الأساسية المستعملة في الدراسة	43
جدول (2-2): بعض الخصائص العامة للديزل وأهميتها البيئية	44
جدول (2-3): التراكيز الابتدائية المعتمدة في الدراسة	49
جدول (2-4): الأجهزة والأدوات المستعملة	50
جدول (2-5): الشروط التجريبية المعتمدة	53
جدول (2-6): النماذج المستعملة في دراسة متساويات الامتزاز	59
جدول (2-7): النماذج الحركية المستعملة في الدراسة	60
جدول (2-9): المعاملات المحسوبة من النتائج التجريبية	61
الفصل الثالث: النتائج والمناقشة	
جدول (3-1): تغير التركيز المتبقي C_tبدلالة الزمن	67
جدول (3-2): تغير سعة الامتزاز q_t بدلالة الزمن	73
جدول (3-3): قيم التوازن C_eو q_e	75
جدول (3-4): مقارنة الأداء عند التوازن	76
جدول (3-5): معاملات Langmuir	77
جدول (3-6): معاملات Freundlich	80

جدول (3-7): مقارنة أداء نماذج متساويات الامتزاز	81
جدول (3-8): معاملات النماذج الحركية بعد التعديل الموضوعي	82

قائمة الرموز والاختصارات

الرمز / الاختصار	المعنى
C_0	التركيز الابتدائي للديزل في المحلول(mg/L)
C_t	تركيز الديزل المتبقي عند الزمن t (mg/L)
C_e	تركيز الديزل عند التوازن(mg/L)
q_t	سعة الامتزاز عند الزمن t (mg/g)
q_e	سعة الامتزاز عند التوازن(mg/g)
q_{max}	السعة القصوى النظرية للامتزاز حسب Langmuir (mg/g)
V	حجم المحلول المستعمل في التجربة (L أو mL)
m	كتلة المادة المازة المستعملة(g)
t	زمن التماس أو الامتزاز(min)
Removal (%)	نسبة إزالة الملوث(%)
k_1	ثابت السرعة في نموذج الرتبة الأولى الكاذبة(min^{-1})
k_2	ثابت السرعة في نموذج الرتبة الثانية الكاذبة($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)
K_L	ثابت Langmuir المرتبط بطاقة الامتزاز(L/mg)
R_L	عامل الفصل في نموذجLangmuir
K_F	ثابت Freundlich المرتبط بسعة الامتزاز
n	ثابت Freundlich المرتبط بشدة الامتزاز
R^2	معامل التحديد / معامل الارتباط
h	سرعة الامتزاز الابتدائية(mg/g·min)
k_{id}	ثابت الانتشار داخل الجسيمات
C	ثابت مرتبط بسماكة الطبقة الحدية في نموذج الانتشار
F	الكسر الممتز
B_t	معامل نموذجBoyd

A	الامتصاصية(Absorbance)
λ	الطول الموجي(nm)
λ_{max}	الطول الموجي الأعظمي للامتصاص
pH	الأس الهيدروجيني
UV-Visible	التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية
PFO	نموذج الرتبة الأولى الكاذبة(Pseudo-First-Order)
PSO	نموذج الرتبة الثانية الكاذبة(Pseudo-Second-Order)
PAHs	الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات
TPH	إجمالي الهيدروكربونات النفطية
COD	الطلب الكيميائي للأكسجين
BOD	الطلب البيوكيميائي للأكسجين
BET	نموذج بروناور–إيميت–تيلر
BCF	معامل التركيز الحيوي
FTIR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه
SEM	المجهر الإلكتروني الماسح
XRD	حيود الأشعة السينية
IUPAC	الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية
Kd	معامل التوزيع الرسوبي
W/O	مستحلب ماء في زيت
O/W	مستحلب زيت في ماء

المقدمة العامة

المقدمة العامة

في ظل التطور الصناعي المتسارع الذي يشهده العالم خلال العقود الأخيرة، برزت مشكلة التلوث البيئي كواحدة من أهم التحديات التي تواجه المجتمعات الحديثة. ولم يعد تأثير هذا التلوث مقتصرًا على الأنظمة البيئية الطبيعية فحسب، بل امتد ليشمل صحة الإنسان واستدامة الموارد الحيوية، مما يجعله قضية ذات أبعاد بيئية واقتصادية وصحية متداخلة.

ويُعد تلوث المياه من أخطر أشكال التلوث البيئي، نظرًا للدور الحيوي الذي تلعبه المياه في مختلف مجالات الحياة. فالمياه تمثل عنصرًا أساسيًا لاستمرار الحياة، وتعتمد عليها جميع الكائنات الحية بشكل مباشر أو غير مباشر، سواء في الشرب أو الزراعة أو الصناعة. لذلك، فإن أي تدهور في نوعية المياه يشكل تهديدًا حقيقيًا للتوازن البيئي، ويؤثر سلبًا على صحة الإنسان والنظم البيئية[1].

ومن بين أبرز مصادر تلوث المياه، تبرز الصناعات البترولية والغازية كأحد المساهمين الرئيسيين في إنتاج كميات كبيرة من المياه الصناعية الملوثة. إذ تحتوي هذه المياه على مزيج معقد من المركبات العضوية وغير العضوية، تتولد خلال مختلف مراحل النشاط الصناعي، بدءًا من الاستكشاف والاستخراج، مرورًا بعمليات النقل والتخزين، وصولًا إلى التكرير. وتتميز هذه الملوثات بخصائص تجعل معالجتها أمرًا صعبًا، مثل الثبات الكيميائي، وضعف القابلية للتحلل الحيوي، إضافة إلى سميتها العالية وقدرتها على التراكم في الوسط البيئي[2].

ويُعتبر الديزل من أهم هذه الملوثات العضوية، حيث يتكون من خليط معقد من الهيدروكربونات الأليفاتية والعطرية. ويتميز بخصائص فيزيائية وكيميائية تجعله من المواد صعبة الإزالة من المياه. فعند تسربه إلى الوسط المائي، يُكوِّن طبقة زيتية على سطح الماء تعيق تبادل الأكسجين بين الماء والهواء، مما يؤدي إلى انخفاض تركيز الأكسجين الذائب، وبالتالي تهديد حياة الكائنات المائية. كما أن بعض مكوناته قد تكون سامة أو ذات تأثيرات مسرطنة، مما يزيد من خطورته على صحة الإنسان، خاصة عند انتقاله عبر السلسلة الغذائية[3].

ولمواجهة هذه التحديات، تم تطوير العديد من التقنيات لمعالجة المياه الملوثة، من بينها المعالجة الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية. إلا أن هذه الطرق، رغم فعاليتها في بعض الحالات، تعاني من عدة قيود، مثل ارتفاع التكلفة، أو تعقيد التشغيل، أو إنتاج ملوثات ثانوية. فالمعالجة الفيزيائية تعتمد أساسًا على فصل الملوثات دون تغيير طبيعتها، وغالبًا ما تكون غير كافية لإزالة المركبات الذائبة. أما المعالجة الكيميائية، فرغم قدرتها على تفكيك بعض الملوثات، إلا أنها تتطلب استخدام مواد كيميائية مكلفة وقد تؤدي إلى تكوين نواتج ثانوية ضارة. في حين تعتمد المعالجة البيولوجية على نشاط الكائنات الحية الدقيقة، لكنها تكون بطيئة وحساسة لوجود المواد السامة مثل الهيدروكربونات الثقيلة[4].

في هذا السياق، برزت تقنية الامتزاز كأحد الحلول الواعدة والفعالة لمعالجة المياه الملوثة، حيث تعتمد على تراكم الجزيئات الملوثة على سطح مادة صلبة تُعرف بالمادة المازّة. وتتميز هذه التقنية ببساطتها وسهولة تطبيقها، إضافة إلى كفاءتها العالية في إزالة طيف واسع من الملوثات، سواء العضوية أو غير العضوية. كما أنها تتيح إمكانية استخدام مواد طبيعية منخفضة التكلفة، مما يجعلها خيارًا اقتصاديًا مناسبًا، خاصة في الدول النامية[5].

ومن بين المواد المازّة التي حظيت باهتمام متزايد في السنوات الأخيرة، المواد الجيولوجية الطبيعية مثل الطين والرمال، نظرًا لتوفرها الكبير وخصائصها الفيزيائية والكيميائية المميزة. فالمعادن الطينية، مثل الكاولينيت والمونتموريلونيت، تتميز بمساحة سطحية كبيرة وشحنة سطحية سالبة، مما يمنحها قدرة عالية على امتزاز مختلف الملوثات. أما الرمال، فرغم بساطة تركيبها، إلا أنها تُستخدم على نطاق واسع بفضل استقرارها الكيميائي وتكلفتها المنخفضة، وغالبًا ما تُعتمد كمرحلة أولية في عمليات المعالجة25/6/2026.

وتكمن أهمية استخدام المواد المحلية في كونها توفر بديلاً اقتصاديًا ومستدامًا للمواد المستوردة، كما تساهم في تقليل تكاليف المعالجة وتعزيز الاستقلالية في مجال حماية البيئة. ومن هنا، تبرز الحاجة إلى تقييم فعالية هذه المواد في الظروف المحلية، مع الأخذ بعين الاعتبار طبيعة الملوثات وخصائص المياه الصناعية في المنطقة.

انطلاقًا مما سبق، تهدف هذه الدراسة إلى تقييم فعالية بعض المواد الجيولوجية المحلية، والمتمثلة في رمل واد سوف وطين حاسي مسعود، في إزالة الديزل من المياه الصناعية باستخدام تقنية الامتزاز. كما تسعى إلى مقارنة أداء هذه المواد من حيث كفاءة الإزالة وسعة الامتزاز، إضافة إلى دراسة تأثير بعض العوامل التشغيلية، مثل زمن التماس، ودرجة الحموضة، وتركيز الملوث، وكتلة المادة المازّة. كما يتم تحليل النتائج بالاعتماد على نماذج الامتزاز المختلفة، مثل نموذج لانكماير وفروندليش، إلى جانب دراسة الحركية لفهم آلية الامتزاز.

وتنطلق هذه الدراسة من الفرضيات التالية:

- يمكن للمواد الجيولوجية المحلية أن تمثل بديلاً فعالًا ومنخفض التكلفة في معالجة المياه الملوثة .
- يمتلك الطين قدرة امتزاز أعلى من الرمل، نظرًا لخصائصه الفيزيائية والكيميائية .

وفي هذا الإطار، تهدف الدراسة إلى:

- تقييم كفاءة إزالة الديزل باستخدام مواد محلية .
- مقارنة أداء الرمل والطين .
- دراسة تأثير العوامل التشغيلية على عملية الامتزاز .

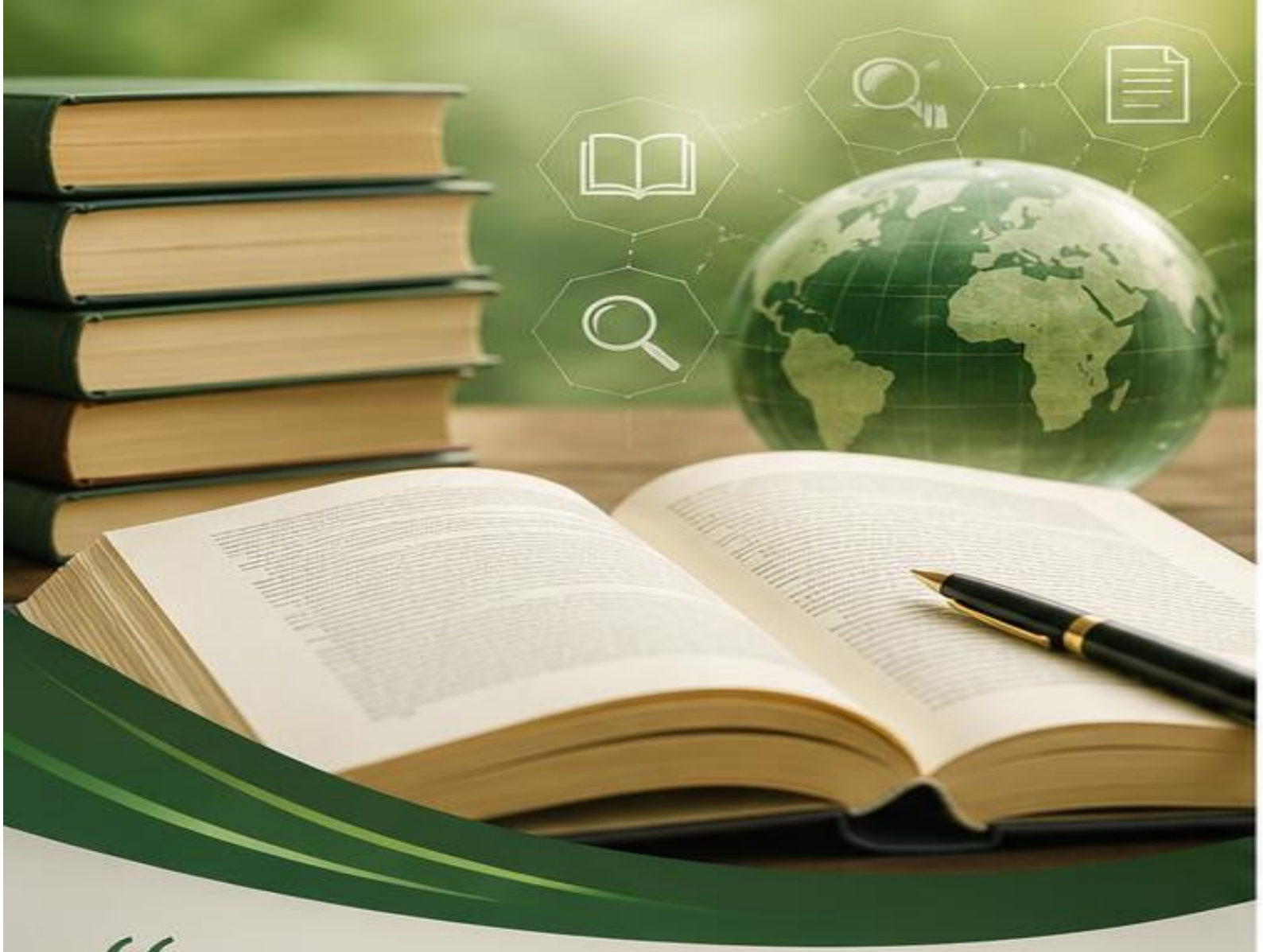
وفي الأخير، يُؤمل أن تساهم نتائج هذه الدراسة في دعم الجهود الرامية إلى حماية الموارد المائية وتحقيق التنمية المستدامة، من خلال تطوير تقنيات معالجة فعالة، بسيطة، ومنخفضة التكلفة، تتماشى مع متطلبات الواقع البيئي والاقتصادي[7].

وقد تم تقسيم هذا العمل إلى ثلاثة فصول رئيسية:

- الفصل الأول: الدراسة البيبليوغرافية
- الفصل الثاني: المواد والطرق
- الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

الفصل الأول

الدراسة البيبليوغرافية

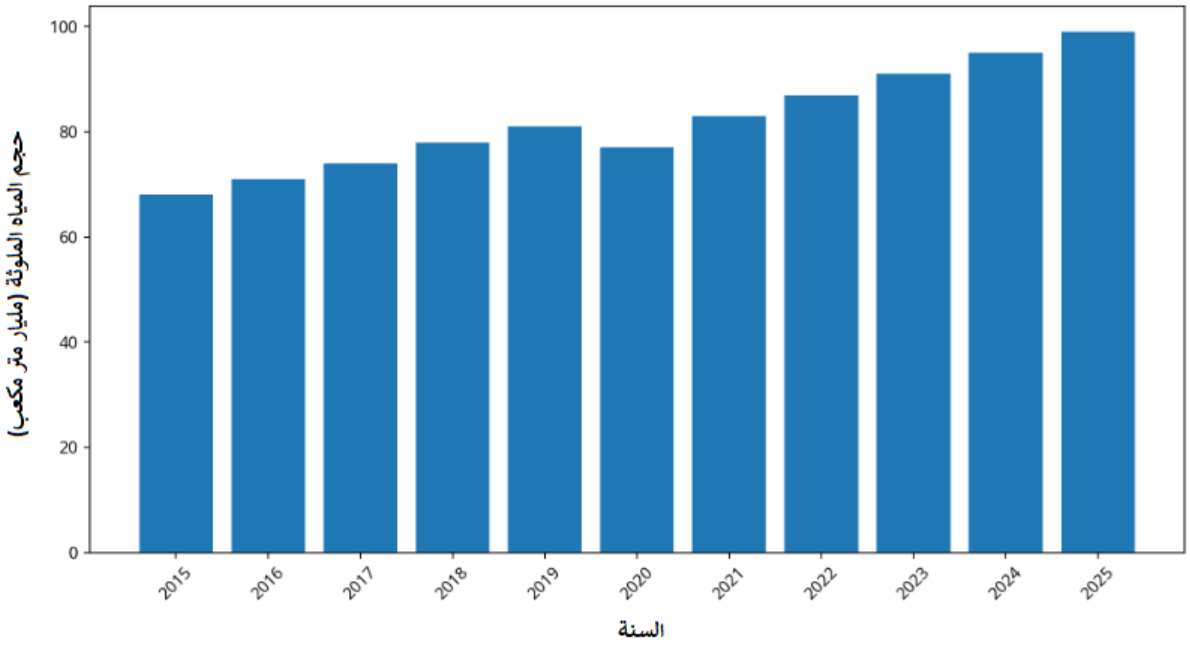


"العلم لا يُوهب، بل يُكتسب بالتعلم والبحث المستمر."

الفصل الأول: الدراسة البيبليوغرافية

مقدمة الفصل الاول:

يُعد تلوث المياه من أخطر التحديات البيئية التي تواجه البشرية في القرن الحادي والعشرين، حيث تشير تقارير منظمة الصحة العالمية إلى أن أكثر من 2 مليار شخص حول العالم يفتقرون إلى مياه شرب آمنة، وأن التلوث الصناعي يساهم بنسبة تتجاوز 40% من إجمالي التلوث المائي العالمي. وفي ظل التوسع الصناعي المتسارع، خاصة في قطاعات الطاقة والبتروكيماويات، أصبحت معالجة المياه الصناعية ضرورة حتمية لضمان استدامة الموارد المائية وحماية الأنظمة البيئية. تُعتبر الصناعات البترولية والغازية من أكبر مستهلكي المياه وأكثر القطاعات إنتاجاً للمياه الملوثة على مستوى العالم. فوفقاً لتقديرات وكالة الطاقة الدولية(IEA) ، تنتج صناعة النفط والغاز ما يقارب 250 مليون برميل يومياً من المياه الملوثة عالمياً، تحتوي هذه المياه على خليط معقد من الهيدروكربونات النفطية، المعادن الثقيلة، المركبات العطرية متعددة الحلقات(PAHs) ، الفينولات، والمواد الكيميائية المضافة في عمليات الحفر والإنتاج[8].



شكل 1-1: رسم بياني يوضح حجم المياه الملوثة المنتجة من الصناعات البترولية عالمياً(2015-2025)

(تم تجميع بيانات المخطط من طرف الطالبتين من مصادر موثوقة مختلفة مثل International Energy Agency وInternational Association of Oil & Gas Producers)

تكمن خطورة هذه الملوثات في خصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة التي تجعلها[9]:

- شديدة الثبات في البيئة المائية بسبب بنيتها الجزيئية المعقدة
- صعبة التحلل البيولوجي نتيجة لطبيعتها الهيدروكربونية
- سامة للكائنات الحية حتى بتراكيز منخفضة(ppb)
- قادرة على التراكم الحيوي عبر السلسلة الغذائية(Bioaccumulation)
- مسرطنة في كثير من الأحيان

ومع تزايد الوعي البيئي والتشريعات الصارمة في مجال حماية الموارد المائية، أصبح البحث عن تقنيات معالجة فعالة واقتصادية ومستدامة أولوية قصوى للباحثين والمهندسين البيئيين. وتبرز تقنية الامتزاز باستخدام المواد الطبيعية كأحد الحلول الواعدة التي تجمع بين الكفاءة العالية والتكلفة المنخفضة والاستدامة البيئية.

يهدف هذا الفصل إلى تقديم مراجعة شاملة ومعمقة للأدبيات العلمية المتعلقة بموضوع الدراسة، مع التركيز على:

1. طبيعة التلوث الناتج عن الصناعات البترولية وآثاره البيئية والصحية
2. خصائص الديزل كملوث عضوي نموذجي وآليات تأثيره
3. التقنيات المختلفة لمعالجة المياه الملوثة بالهيدروكربونات
4. أسس تقنية الامتزاز ونظرياتها العلمية
5. المواد الجيولوجية الطبيعية كمواد مازّة
6. العوامل المؤثرة على عمليات الامتزاز
7. النمذجة الرياضية والحركية لعمليات الامتزاز

1. التلوث المائي: نظرة عامة وأبعاد المشكلة

1.1. تعريف التلوث المائي ومصادره

يُعرّف التلوث المائي بأنه إدخال مواد غريبة إلى النظام المائي بتراكيز تفوق قدرة النظام على التخلص منها طبيعياً، مما يؤدي إلى تغيير في خصائصه الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية بشكل يجعله غير صالح للاستخدامات المختلفة. وتتعدد مصادر التلوث المائي لتشمل:

جدول 1-1: تصنيف مصادر التلوث المائي

النوع	المصدر	أمثلة الملوثات	نسبة المساهمة العالمية
صناعي	مصافي النفط	هيدروكربونات، معادن ثقيلة	35-40%
صناعي	الصناعات الكيميائية	مذيبات عضوية، أصباغ	20-25%
زراعي	الأسمدة والمبيدات	نترات، فوسفات، مبيدات	25-30%
منزلي	مياه الصرف الصحي	مواد عضوية، بكتيريا	10-15%
حراري	محطات الطاقة	ارتفاع درجة الحرارة	5-8%

2. الآثار البيئية والصحية للتلوث المائي

يترتب على تلوث المياه آثار كارثية تمتد على عدة مستويات[10] :

أولاً: التأثيرات البيئية

- تدمير الموائل المائية :انخفاض تركيز الأكسجين الذائب (DO) يؤدي إلى ظاهرة النفوق الجماعي للأسماك (Fish Kill)
- اضطراب السلاسل الغذائية :تراكم السموم في الكائنات الحية يؤدي إلى تضخيم حيوي(Biomagnification)
- فقدان التنوع البيولوجي :انقراض الأنواع الحساسة وهيمنة الأنواع المقاومة للتلوث
- التخثث :(Eutrophication) تكاثر الطحالب بشكل مفرط نتيجة زيادة المغذيات

ثانياً: التأثيرات الصحية على الإنسان

- أمراض سرطانية :المركبات العطرية متعددة الحلقات مسرطنة معروفة
- اضطرابات هرمونية :بعض الملوثات تعمل كمعطلات غدد صماء(Endocrine Disruptors)
- تسمم بالمعادن الثقيلة :الرصاص، الزئبق، الكادميوم
- أمراض معدية :انتشار البكتيريا والفيروسات المقاومة

]اقتراح شكل 1-2: مخطط توضيحي لمسارات انتقال الملوثات من المصدر إلى الإنسان عبر السلسلة الغذائية[

3. الإطار التنظيمي والمعايير الدولية للتلوث المائي:

وضعت المنظمات الدولية معايير صارمة للحد من التلوث المائي[11]:

جدول 1-2: معايير الحدود المسموح بها لبعض الملوثات في المياه (مقارنة بين المعايير الدولية)

الملوث	WHO	EPA (USA)	EU	الجزائر	الوحدة
النفط والشحوم	10	10	5	15	mg/L
الهيدروكربونات	0.5	0.3	0.1	1.0	mg/L
الرصاص	0.01	0.015	0.01	0.05	mg/L
الكادميوم	0.003	0.005	0.005	0.01	mg/L
COD	100	120	125	120	mg/L
BOD	30	30	25	35	mg/L

الصناعات البترولية كمصدر رئيسي للتلوث المائي

4. مراحل إنتاج النفط والمياه الملوثة المصاحبة:

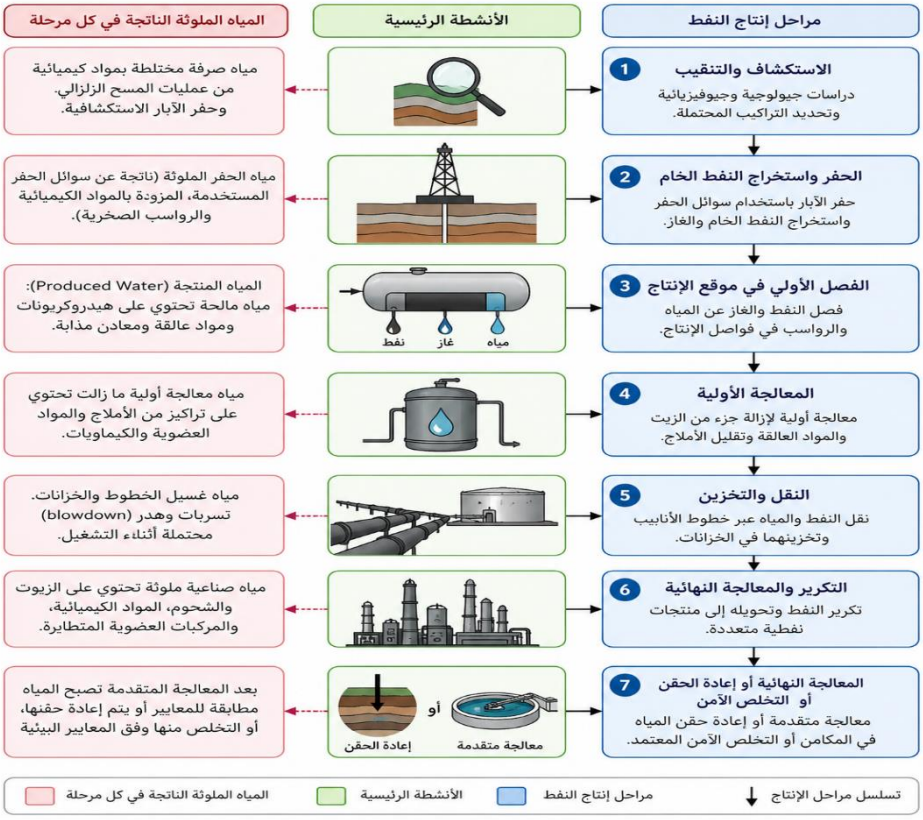
تنتج المياه الملوثة في جميع مراحل الصناعة البترولية[12]:

أ) مرحلة الاستكشاف والحفر

- سوائل الحفر :(Drilling Fluids) تحتوي على مواد كيميائية معقدة مثل البنتونايت، البوليمرات، مواد التزييت
- مياه التبريد: محملة بمواد حرارية وكيميائية
- متوسط الإنتاج 100-50 :برميل ماء لكل بئر يومياً في مرحلة الحفر

ب) مرحلة الإنتاج

- المياه المصاحبة :(Produced Water) أكبر مصدر للتلوث، تنتج بنسبة 3-10 براميل ماء لكل برميل نفط
- التركيب النموذجي :
  - هيدروكربونات: mg/L500-50
  - ملوحة عالية: mg/L TDS200,000-50,000
  - معادن ثقيلة Pb, Cd, Cr, Ni :
  - مواد مشعة طبيعية(NORM)



شكل 1-2: مخطط انسيابي يوضح مراحل إنتاج النفط والمياه الملوثة الناتجة في كل مرحلة.

ج) مرحلة التكرير

- مياه التبريد: تحتوي على حرارة ومواد كيميائية

- مياه غسل المنتجات: محملة بهيدروكربونات خفيفة
- مياه الصرف من وحدات المعالجة: تحتوي على مركبات عطرية وكبريتية
- متوسط الإنتاج 0.4-1.6 :م³ ماء ملوث لكل م³ نفط مُكرر

د) مرحلة النقل والتخزين

- مياه الاتزان في الخزانات(Tank Bottom Water)
- مياه غسل الناقلات
- التسربات العرضية

جدول 1-3: مقارنة خصائص المياه الملوثة من مراحل الصناعة البترولية المختلفة

المرحلة	الحجم النسبي	COD (mg/L)	النفط(mg/L)	pH	الملوحة(mg/L)
الحفر	متوسط	500-2000	50-200	7-9	5,000-30,000
الإنتاج	عالي جداً	200-8000	100-5000	6-8	50,000-200,000
التكرير	عالي	1000-5000	200-1000	6.5-8	1,000-5,000
التخزين	منخفض	300-1500	100-500	7-8.5	500-2,000

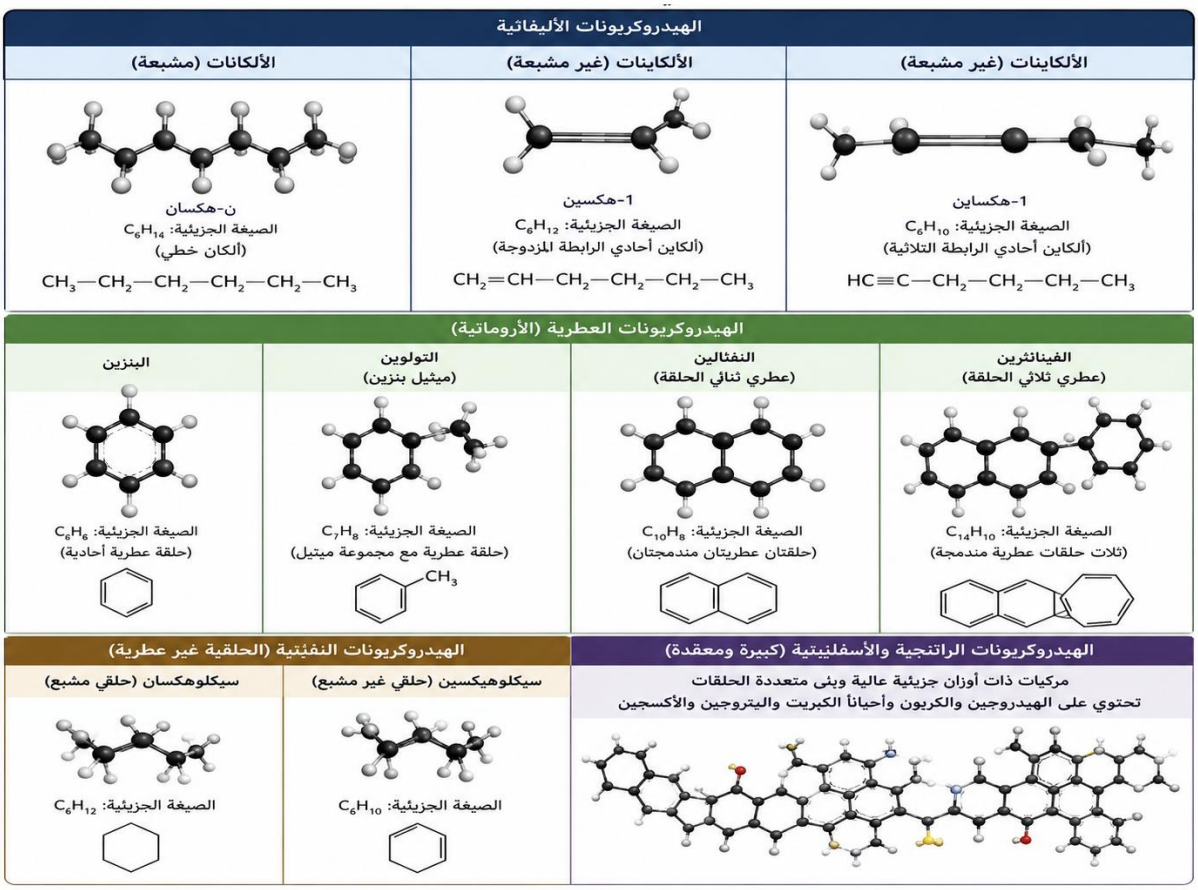
5. التركيب الكيميائي للمياه الملوثة البترولية:

تتميز المياه الملوثة الناتجة عن الصناعات البترولية بتركيب معقد للغاية يشمل[12] :

أ) الهيدروكربونات

1. الهيدروكربونات الأليفاتية:(Aliphatic Hydrocarbons)
   - سلاسل مستقيمة ومتفرعة(C_6-C_{30})
   - قابلية تحلل حيوي متوسطة إلى منخفضة
   - أمثلة: هكسان، أوكتان، ديزل
2. الهيدروكربونات العطرية:(Aromatic Hydrocarbons)
   - مركبات أحادية الحلقة: بنزين، تولوين، زيلين(BTX)
   - مركبات متعددة الحلقات :(PAHs) نفثالين، أنثراسين، بنزوبيرين
   - شديدة السمية ومسرطنة
3. الهيدروكربونات الراتنجية والأسفلتية:

- جزيئات كبيرة معقدة
- مقاومة شديدة للتحلل



شكل 1-3: بنية جزيئية نموذجية لأهم المركبات الهيدروكربونية الموجودة في المياه الملوثة البترولية.

ب) المعادن الثقيلة

- الرصاص :(Pb) يؤثر على الجهاز العصبي والكلى
- الكادميوم :(Cd) مسرطن، يتراكم في الكبد والكلى
- الكروم :(Cr) خاصة Cr(VI) شديد السمية
- النيكل (Ni) والفاناديوم :(V) شائعان في النفط الخام

ج) المركبات غير العضوية

- كلوريدات، كبريتات، بيكربونات
- أمونيا، كبريتيد الهيدروجين
- معادن قلوية وقلوية أرضية

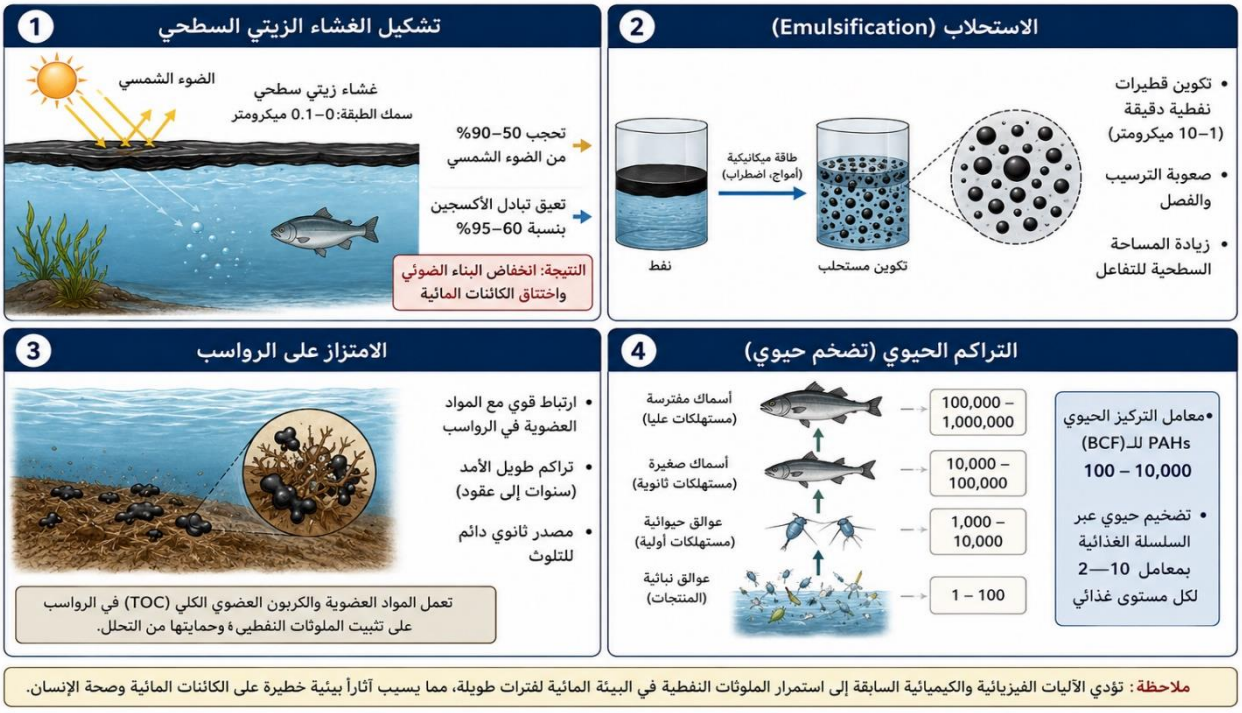
د) المواد الكيميائية المضافة

- مثبطات التآكل
- مانعات الاستحلاب
- مبيدات حيوية
- موانع الترسبات

الآليات الفيزيائية والكيميائية لتأثير الملوثات النفطية

آلية التأثير على الأنظمة المائية[14 ,13]:

1. تشكيل الغشاء الزيتي السطحي :
   - سمك الطبقة: 0.1-10 ميكرومتر
   - تحجب 50-90% من الضوء الشمسي
   - تعيق تبادل الأكسجين بنسبة 60-95%
   - النتيجة :انخفاض البناء الضوئي واختناق الكائنات
2. الاستحلاب:(Emulsification)
   - تكوين قطيرات نفطية دقيقة (1-100 ميكرومتر)
   - صعوبة الترسيب والفصل
   - زيادة المساحة السطحية للتفاعل
3. الامتزاز على الرواسب:
   - ارتباط قوي مع المواد العضوية في الرواسب
   - تراكم طويل الأمد (سنوات إلى عقود)
   - مصدر ثانوي دائم للتلوث
4. التراكم الحيوي:
   - معامل التركيز الحيوي (BCF) للPAHs: 100-10,000
   - تضخيم حيوي عبر السلسلة الغذائية بمعامل 2-10 لكل مستوى غذائي



شكل 1-4: رسم توضيحي للآليات الفيزيائية والكيميائية لتأثير الملوثات النفطية

6. الديزل كملوِّث عضوي نموذجي:

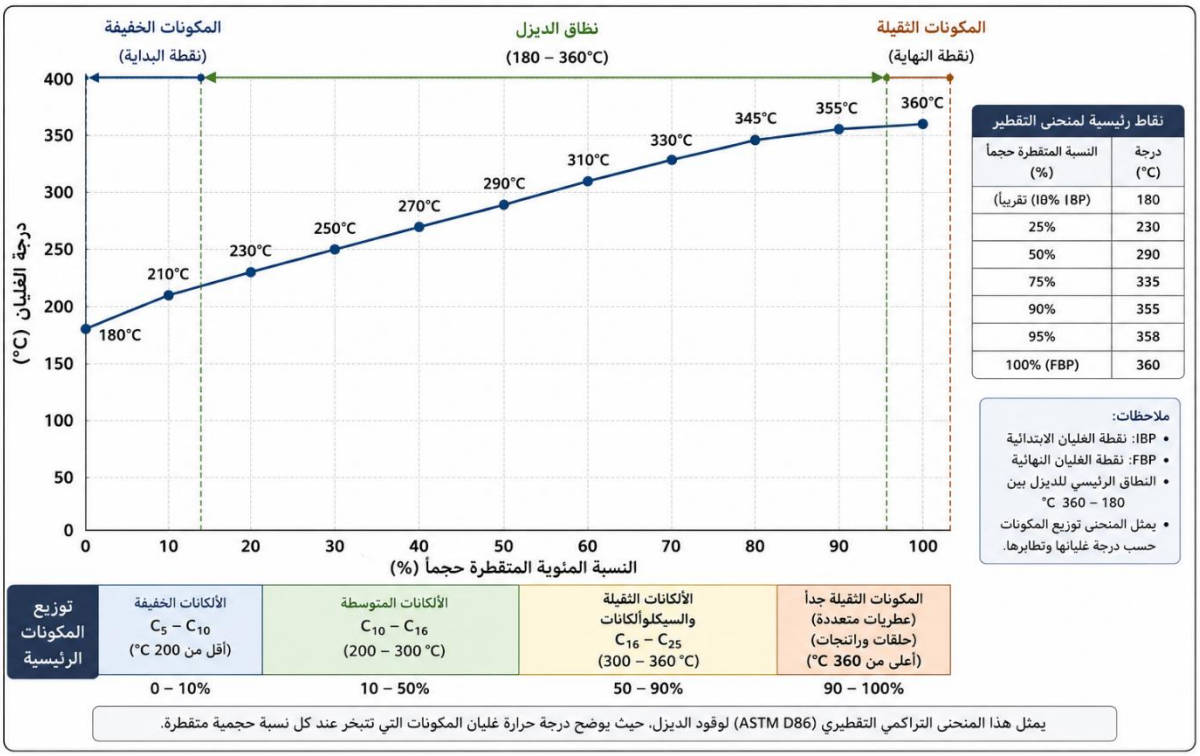
التركيب الكيميائي والخصائص الفيزيائية للديزل

الديزل هو خليط معقد من الهيدروكربونات يتراوح عدد ذرات الكربون فيه من C_{10} إلى C_{28} ، ويتكون أساساً من[15]:

جدول 1-4: التركيب النسبي للديزل وخصائصه الفيزيائية الرئيسية

الفئة	المكون / الخاصية	النسبة المئوية / القيمة	المدى الكربوني	الصيغة العامة
التركيب الكيميائي	ألكانات خطية	30–40%	C_{10}–C_{25}	C_nH_{2n+2}
	ألكانات متفرعة	25–35%	C_{10}–C_{25}	C_nH_{2n+2}
	سيكلوألكانات	15–20%	C_{10}–C_{20}	C_nH_{2n}
	عطريات أحادية	10–15%	C_7–C_{12}	C_nH_{2n-6}
	عطريات متعددة الحلقات	2–5%	C_{10}–C_{16}	C_nH_{2n-12}
الخصائص الفيزيائية	الكثافة	820–860 kg/m³		
	اللزوجة الديناميكية(20°C)	3–6 cP		
	نقطة الوميض	52–96°C		
	الذوبانية في الماء	<10 mg/L		

	ضغط البخار	0.5–2 kPa
	معامل التوزيع(Log Kow)	3.5–7.0



شكل 1-5: منحنى التقطير لوقود الديزل يوضح توزيع المكونات حسب درجة الغليان

7. السلوك البيئي للديزل في الأنظمة المائية:

عند دخول الديزل إلى الوسط المائي، يخضع لعدة عمليات متزامنة[16]:

الانتشار والطفو:(Spreading and Floating)

- معدل الانتشار: 0.1-1 م²/ساعة (يعتمد على الظروف)
- سمك الطبقة الأولي: 1-5 ملم
- التوازن النهائي: طبقة رقيقة جداً (<0.1 ملم)

التطاير:(Evaporation)

- المكونات الخفيفة :(C_{10}-C_{14}) تتطاير خلال 1-3 أيام
- المكونات المتوسطة :(C_{15}-C_{20}) تتطاير جزئياً خلال أسبوع
- المكونات الثقيلة :(C_{21}+) تبقى في الماء
- النتيجة :فقدان 20-40% من الكتلة خلال أسبوع

الاستحلاب:(Emulsification)

- تكوين مستحلب ماء في ديزل (W/O) أو ديزل في ماء(O/W)
- حجم القطيرات: 1-100 ميكرومتر
- الثبات: يعتمد على وجود مواد مستحلبة طبيعية

الذوبان:(Dissolution)

- المركبات العطرية أكثر ذوباناً من الأليفاتية
- تركيز التوازن في الماء: 10-50mg/L
- الأهمية :المكونات الذائبة هي الأكثر سمية

التشتت:(Dispersion)

- تشكيل قطيرات معلقة في عمود الماء
- تعتمد على الاضطراب المائي والأمواج
- تزيد من مساحة التفاعل مع الكائنات

الأكسدة الضوئية:(Photooxidation)

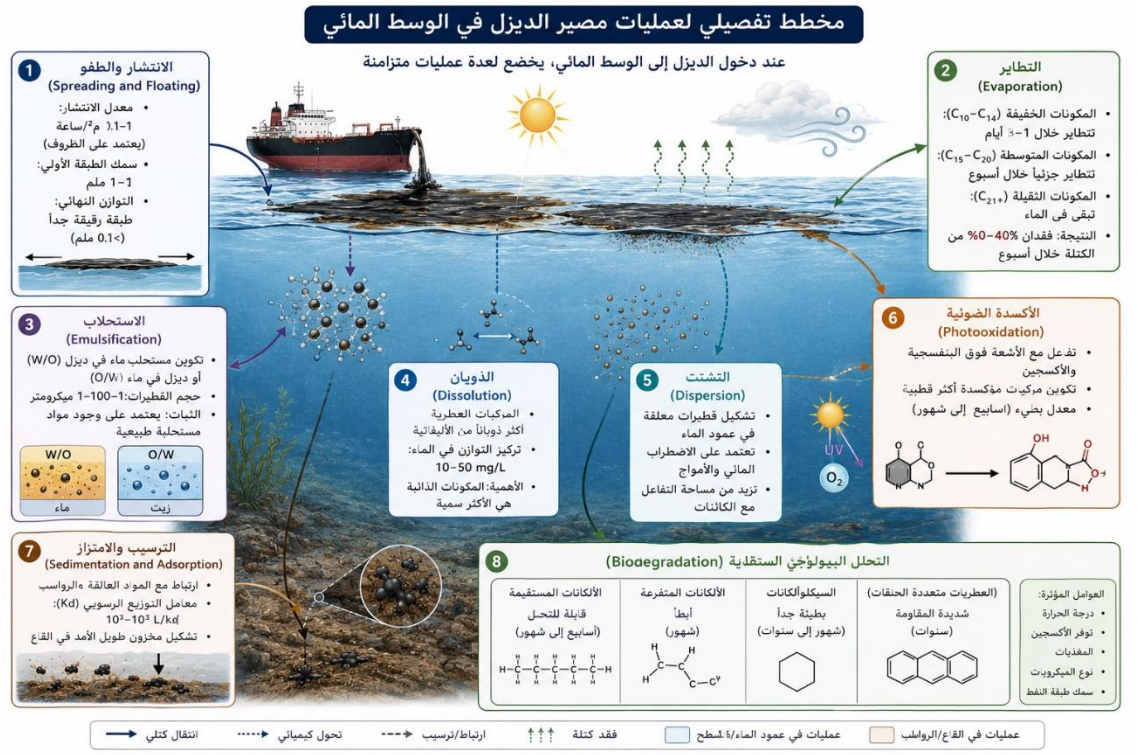
- تفاعل مع الأشعة فوق البنفسجية والأكسجين
- تكوين مركبات مؤكسدة أكثر قطبية
- معدل بطيء (أسابيع إلى شهور)

الترسيب والامتزاز:(Sedimentation and Adsorption)

- ارتباط مع المواد العالقة والرواسب
- معامل التوزيع الرسوبي(Kd): 10^3-10^5 L/kg
- تشكيل مخزون طويل الأمد في القاع

التحلل البيولوجي:(Biodegradation)

- الألكانات المستقيمة: قابلة للتحلل (أسابيع إلى شهور)
- الألكانات المتفرعة: أبطأ (شهور)
- السيكلوألكانات: بطيئة جداً (شهور إلى سنوات)
- PAHs:شديدة المقاومة (سنوات)



شكل 1-6: مخطط تفصيلي يوضح مصير الديزل في البيئة المائية والعمليات المؤثرة عليه

8. السمية البيئية والصحية للديزل:

أ) التأثيرات على الكائنات المائية:

جدول 1-5: قيم السمية الحادة للديزل على كائنات مائية مختلفة

الكائن	LC_{50}/EC_{50}	مدة التعرض	النوع
الطحالب	2-10 mg/L	72-96ساعة	EC_{50}
دافنيا(Daphnia)	1-5 mg/L	48ساعة	EC_{50}
أسماك (صغيرة)	5-50 mg/L	96ساعة	LC_{50}
أسماك (كبيرة)	10-100 mg/L	96ساعة	LC_{50}
لافقاريات قاعية	50-500 mg/kg	10أيام	LC_{50}

آليات السمية[17]:

- التأثير المخدر :(Narcosis) تعطيل أغشية الخلايا
- اختناق فيزيائي :انسداد الخياشيم بالزيت
- سمية كيميائية :تثبيط الإنزيمات الحيوية
- اضطراب هرموني :تأثير على التكاثر والنمو

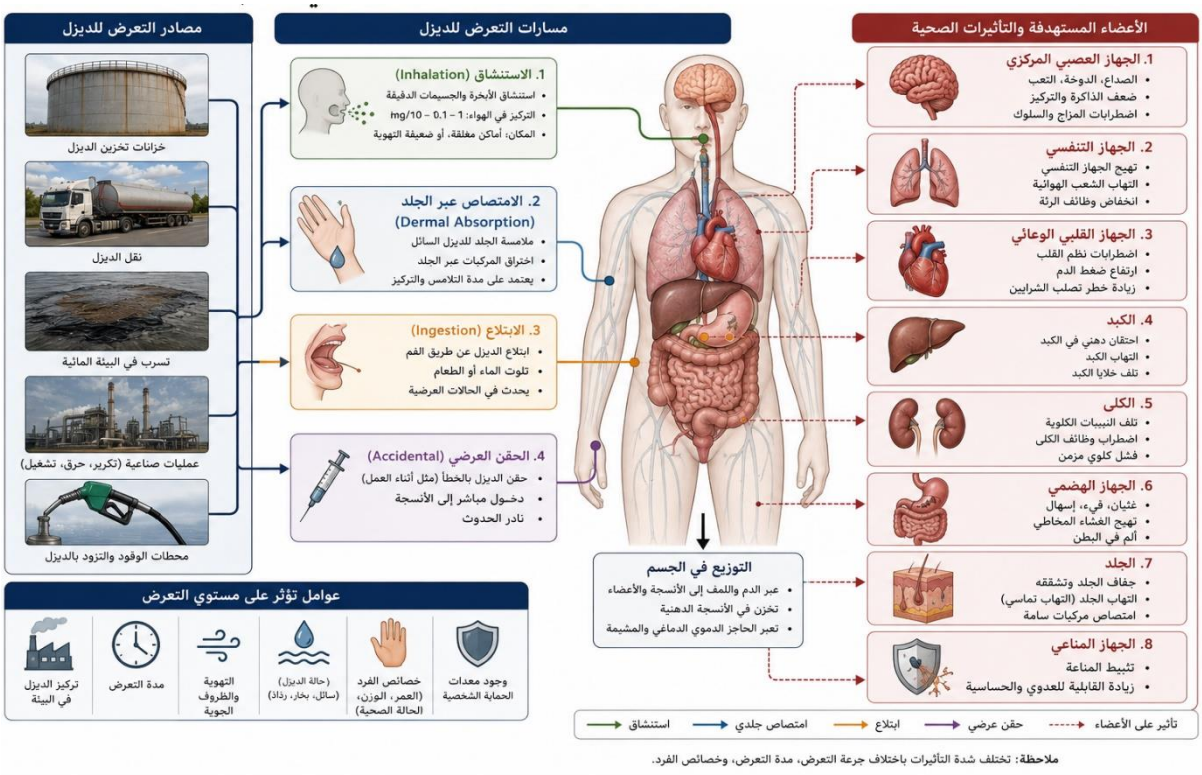
ب) التأثيرات الصحية على الإنسان[18]:

التعرض الحاد (قصير الأمد):

- تهيج الجلد والعينين
- غثيان وصداع
- اضطرابات تنفسية
- دوخة وارتباك

التعرض المزمن (طويل الأمد):

- سرطانية :المركبات العطرية متعددة الحلقات مسرطنة من الفئة 1(IARC)
- سمية عصبية :تلف في الجهاز العصبي المحيطي
- سمية كلوية :تلف كلوي تدريجي
- تأثيرات تناسلية :انخفاض الخصوبة، تشوهات جنينية



شكل 1-7: مخطط يوضح مسارات التعرض للديزل والأعضاء المستهدفة في جسم الإنسان

9. مؤشرات التلوث بالديزل:

لقياس مدى التلوث بالديزل، تستخدم عدة مؤشرات كيميائية:

جدول 1-6: مؤشرات قياس التلوث بالديزل ودلالاتها

المؤشر	الطريقة	المدى النموذجي	الدلالة
TPH (Total Petroleum Hydrocarbons)	GC-FID	10-10,000 mg/L	الحمل الكلي
COD (Chemical Oxygen Demand)	Titrimetric/Colorimetric	500-50,000 mg/L	قابلية الأكسدة
BOD_5 (Biochemical Oxygen Demand)	Winkler	50-5,000 mg/L	قابلية التحلل الحيوي
TOC (Total Organic Carbon)	Combustion-IR	100-10,000 mg/L	الكربون العضوي
نسبة البتروسوم(Oil & Grease)	Gravimetric	50-5,000 mg/L	الزيوت والشحوم
PAHsالنوعية	GC-MS	0.01-100 µg/L	المركبات السامة

العلاقة بين المؤشرات:

- نسبة COD/BOD_5 للديزل: 5-20 (يدل على صعوبة التحلل الحيوي)
- نسبةCOD/TOC: 2.5-4.0
- كلما زادت نسبةCOD/BOD ، انخفضت قابلية التحلل الحيوي

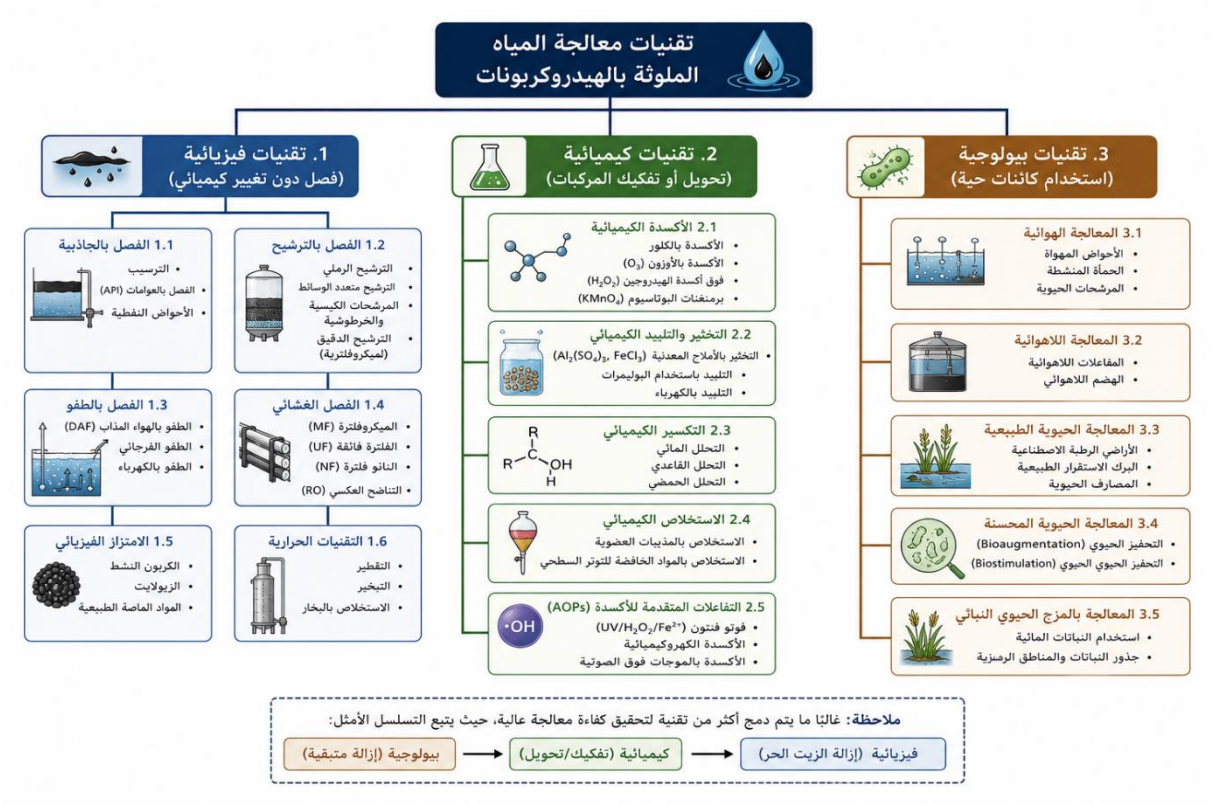
تقنيات معالجة المياه الملوثة بالهيدروكربونات

10. نظرة عامة وتصنيف التقنيات:

تُصنّف تقنيات معالجة المياه الملوثة بالهيدروكربونات إلى ثلاث فئات رئيسية[19]:

1. تقنيات فيزيائية :فصل دون تغيير كيميائي
2. تقنيات كيميائية :تحويل أو تفكيك المركبات
3. تقنيات بيولوجية :استخدام كائنات حية

غالباً ما تُستخدم هذه التقنيات في تسلسل أو مجتمعة لتحقيق الكفاءة المثلى.



شكل 1-8: مخطط هرمي لتصنيف تقنيات معالجة المياه الملوثة بالهيدروكربونات

التقنيات الفيزيائية

أ) الفصل بالجاذبية(Gravity Separation)

المبدأ :استغلال فرق الكثافة بين الماء ($1000\ kg/m^3$) والزيت($850\text{-}950\ kg/m^3$)

الأنواع:

1. فواصل:(API (American Petroleum Institute Separators
   - الأكثر شيوعاً في الصناعة البترولية
   - زمن المكوث: 20-60 دقيقة
   - الكفاءة: إزالة 60-90% من الزيت الحر
   - القيود: غير فعّالة مع المستحلبات والزيوت المذابة
2. فواصل الصفائح المائلة:(Tilted Plate Separators)
   - مساحة سطحية أكبر في حيز أصغر
   - زمن مكوث أقصر (10-20 دقيقة)
   - كفاءة أعلى: 70-95%

ب) الطفو المحرض(Induced Air Flotation - IAF/DAF)

المبدأ :إلصاق فقاعات هواء دقيقة بقطرات الزيت لتسريع طفوها

الأنواع:

- DAF (Dissolved Air Flotation): فقاعات 10-100 ميكرومتر
- IAF (Induced Air Flotation): فقاعات 100-1000 ميكرومتر

الأداء:

- كفاءة إزالة الزيت: 85-99%
- التركيز النهائي: 5-20 mg/L
- الحمولة: 4-6 $m^3/m^2.h$

العوامل المؤثرة:

- نسبة الهواء/الماء: 0.005-0.06
- معدل التدفق الصاعد: 2-10 m/h
- إضافة مخثرات تحسّن الأداء بنسبة 15-30%

ج) الترشيح(Filtration)

الأنواع الرئيسية:

1. ترشيح رملي:(Sand Filtration)
   - حجم حبيبات الرمل: 0.5-2 mm
   - معدل الترشيح: 5-15 m/h
   - كفاءة إزالة المواد العالقة: 90-98%
   - كفاءة إزالة الزيت: 50-80%
2. ترشيح غشائي:(Membrane Filtration)

جدول 1-7: مقارنة تقنيات الترشيح الغشائي

التقنية	حجم المسام	الضغط	كفاءة الإزالة	التكلفة النسبية
الترشيح الدقيق(MF)	0.1-10 µm	1-2 bar	70-90%	منخفضة
الترشيح الفائق(UF)	0.01-0.1 µm	2-5 bar	90-99%	متوسطة
النانوترشيح(NF)	0.001-0.01 µm	5-15 bar	95-99.9%	عالية
التناضح العكسي(RO)	<0.001 µm	15-70 bar	>99%	عالية جداً

د) الاستخلاص بالمذيبات(Solvent Extraction)

المبدأ :نقل الملوثات من الماء إلى مذيب عضوي غير قابل للامتزاج

المذيبات الشائعة:

- ثلاثي كلوريد الإيثان(TCE)
- هكسان
- كيروسين

الأداء:

- كفاءة الاستخلاص: 80-95%
- نسبة المذيب/الماء: 1:5 إلى 1:20
- القيود :تكلفة المذيب، احتمال تلوث ثانوي

التقنيات الكيميائية

أ) التخثير والتلبيد(Coagulation and Flocculation)

المبدأ:

- التخثير :إضافة مخثرات لإزالة استقرار الغرويات المستحلبة
- التلبيد :تكوين كتل كبيرة قابلة للترسيب

المخثرات الشائعة:

جدول 1-8: أنواع المخثرات وخصائصها

النوع	الأمثلة	الجرعة النموذجية	pHالأمثل	الكفاءة
أملاح معدنية	كبريتات الألمنيوم(Alum)	50-200 mg/L	6-7.5	70-85%
	كلوريد الحديديك($FeCl_3$)	30-150 mg/L	4-9	75-90%
بوليمرات عضوية	Polyacrylamide (PAM)	1-10 mg/L	6-9	80-95%
	Polyamine	5-20 mg/L	5-10	75-90%
مخثرات طبيعية	شيتوزان	10-50 mg/L	4-7	65-80%
	مستخلصMoringa	20-100 mg/L	6-8	60-75%

آلية العمل:

1. إزالة الاستقرار :تحييد الشحنات السطحية السالبة
2. التلبيد :تكوين جسور بوليمرية بين الجزيئات
3. الحبس :إدماج قطرات الزيت في كتل الراسب

العوامل المؤثرة:

- pH أهم عامل، يتحكم في شحنة المخثر
- الجرعة: جرعة زائدة تسبب إعادة استقرار
- طاقة الخلط: قوية للتخثير($G=300\text{-}1000\ s^{-1}$) ، ضعيفة للتلبيد($G=20\text{-}70\ s^{-1}$)
- زمن الخلط: 1-3 دقائق للتخثير، 15-30 دقيقة للتلبيد

ب) الأكسدة الكيميائية(Chemical Oxidation)

1. أكسدة كلاسيكية:

- الكلور :(Cl_2) قوي لكن ينتج مركبات كلورية عضوية خطرة
- الأوزون :(O_3) قوي جداً لكن غير مستقر
- بيروكسيد الهيدروجين :(H_2O_2) معتدل وآمن نسبياً

2. الأكسدة المتقدمة:(AOPs - Advanced Oxidation Processes)

المبدأ :توليد جذور هيدروكسيل (•OH) عالية النشاط($E° = +2.8\ V$)

جدول 1-9: تقنيات الأكسدة المتقدمة

التقنية	الآلية	الكفاءة	التكلفة	الميزة الرئيسية
UV/H_2O_2	$H_2O_2 + UV \rightarrow 2{\bullet}OH$	80-95%	متوسطة	فعّال معPAHs
O_3/H_2O_2	$O_3 + H_2O_2 \rightarrow {\bullet}OH$	85-98%	عالية	أكسدة سريعة
Fenton	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {\bullet}OH$	75-90%	منخفضة	بسيط ورخيص
Photo-Fenton	$Fe^{2+} + H_2O_2 + UV \rightarrow {\bullet}OH$	85-95%	متوسطة	كفاءة محسنة
TiO_2/UV	$TiO_2 + UV \rightarrow e^- + h^+ \rightarrow {\bullet}OH$	70-90%	متوسطة	حفّاز قابل لإعادة الاستخدام
O_3/UV	$O_3 + UV \rightarrow O_2 + O \rightarrow {\bullet}OH$	90-99%	عالية جداً	الأكثر فعالية

مثال تفصيلي: تفاعلFenton [20]

التفاعلات الرئيسية:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {\bullet}OH + OH^-$$

$${\bullet}OH + RH \rightarrow R{\bullet} + H_2O$$

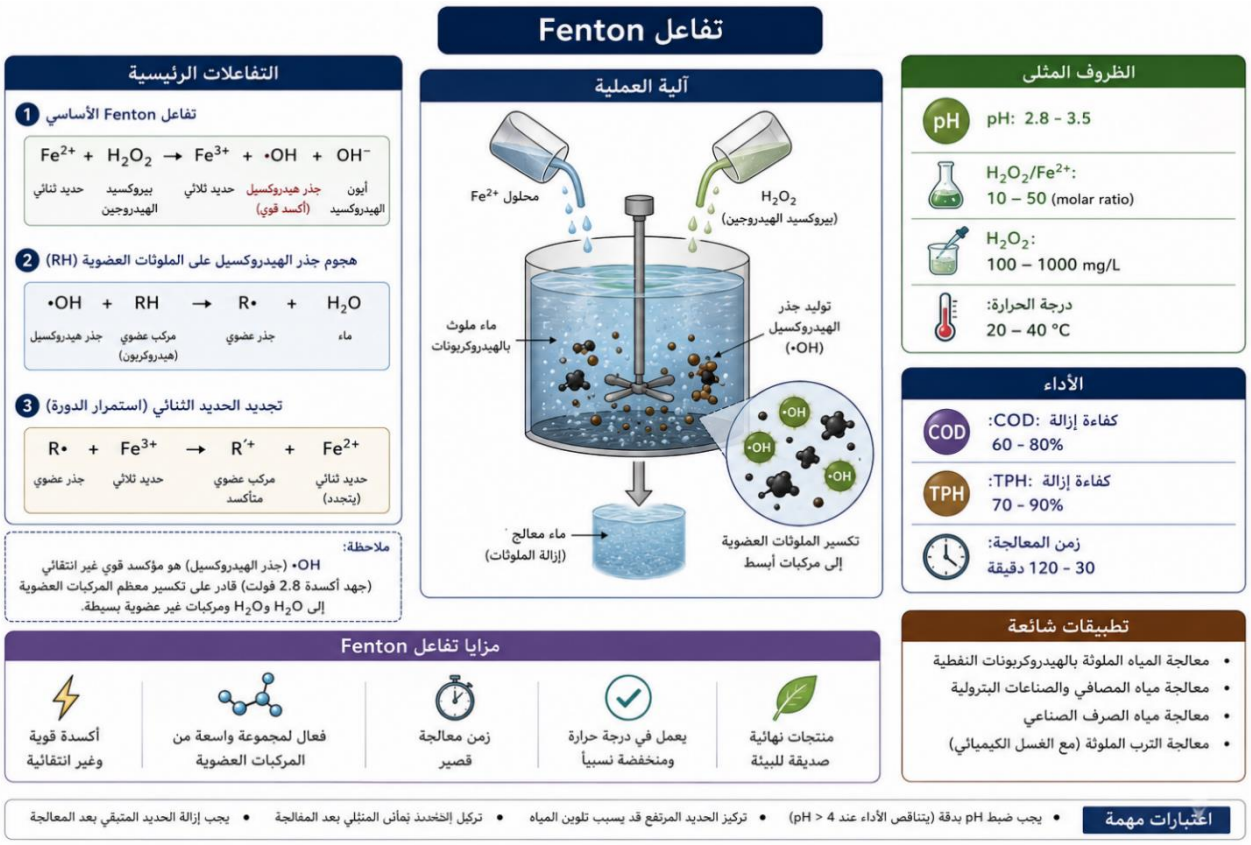
$$R{\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+}$$

الظروف المثلى:

- pH: 2.8-3.5
- نسبةH_2O_2/Fe^{2+}: 10-50 (molar ratio)
- جرعةH_2O_2: 100-1000 mg/L
- درجة الحرارة: 20-40°C

الأداء:

- كفاءة إزالة COD: 60-80%
- كفاءة إزالة TPH: 70-90%
- زمن المعالجة: 30-120 دقيقة



شكل 1-9: آلية تفاعل Fenton وتكوين الجذور الحرة ومهاجمة الملوثات العضوية

ج) التبادل الأيوني(Ion Exchange)

المبدأ :استبدال أيونات الملوثات بأيونات غير ضارة على راتنج صناعي

الراتنجات:

- كاتيونية (تبادل الكاتيونات): إزالة معادن ثقيلة
- أنيونية (تبادل الأنيونات): إزالة أنيونات ضارة

التطبيق في معالجة الديزل:

- محدود بسبب طبيعة الديزل غير الأيونية
- فعّال لإزالة المركبات القطبية والمعادن المرافقة

د) التخثر الكهربائي(Electrocoagulation)

المبدأ :توليد مخثرات معدنية in-situ بالتحليل الكهربائي لأقطاب معدنية

التفاعلات مع قطب ألمنيوم:

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$$ الأنود

$$3H_2O + 3e^- \rightarrow 3/2\ H_2 + 3OH^-$$ الكاثود

$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow$ المحلول

- لا حاجة لإضافة مواد كيميائية
- إنتاج هيدروجين يساعد في الطفو
- فعّال على مدى واسع منpH

الأداء:

- كثافة التيار: 10-100A/m²
- الجهد: 5-15V
- زمن المعالجة: 15-60 دقيقة
- كفاءة إزالة الزيت: 80-98%
- استهلاك الطاقة: 1-5kWh/m³

11. التقنيات البيولوجية:

أ) المعالجة الهوائية(Aerobic Treatment)

المبدأ :أكسدة المركبات العضوية بواسطة بكتيريا هوائية في وجود أكسجين

التفاعل العام:

$C_nH_m + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O +$ طاقة + كتلة حيوية

الأنواع الرئيسية:

1. الحمأة النشطة:(Activated Sludge)
   - الأكثر شيوعاً في معالجة المياه الصناعية
   - تركيزMLSS: 2000-4000 mg/L
   - زمن المكوث الهيدروليكي (HRT): 6-24 ساعة
   - عمر الحمأة (SRT): 5-15 يوم
   - كفاءة إزالةBOD: 85-95%
   - كفاءة إزالة الهيدروكربونات: 60-80%
2. المرشحات البيولوجية:(Biological Filters)

- طبقة وسط داعم (حجر، بلاستيك)
- طبقة بيوفيلم نشطة
- الحمل العضوي: 0.5-3 kg BOD/m³.day
- كفاءة إزالة BOD: 70-85%

3. المفاعلات الحيوية ذات الغشاء:(MBR)

- دمج بين الحمأة النشطة والترشيح الغشائي
- تركيز MLSS: 8000-15000 mg/L
- جودة مياه معالجة عالية جداً
- كفاءة إزالة BOD: >95%
- التكلفة: عالية

العوامل المؤثرة على الأداء:

- تركيز الأكسجين الذائب (DO) >2 mg/L
- درجة الحرارة:C° 15 -35 المثلى 20 °C -30
- pH: 6.5-8.5
- نسبة C:N:P = 100:5:1
- السمية: الديزل يثبط النشاط البيولوجي عند >500 mg/L

ب) المعالجة اللاهوائية(Anaerobic Treatment)

المبدأ :تحلل المركبات العضوية في غياب الأكسجين بواسطة بكتيريا لاهوائية

مراحل التحلل اللاهوائي:

1. التحلل المائي :(Hydrolysis) تكسير البوليمرات إلى مونوميرات
2. التخمر الحمضي :(Acidogenesis) تحويل إلى أحماض دهنية طيارة(VFAs)
3. تكوين الخلات :(Acetogenesis) إنتاج خلات، H_2، CO_2
4. تكوين الميثان :(Methanogenesis) تحويل إلى CH_4 وCO_2

التفاعل الكلي:

$$C_nH_mO_k \rightarrow CH_4 + CO_2 + \text{كتلة حيوية}$$

المزايا:

- إنتاج طاقة (ميثان)
- حمأة أقل (5-10 مرات)
- عدم الحاجة للأكسجين

القيود:

- حساسية عالية للسمية
- غير فعّال مع الهيدروكربونات العطرية والديزل

جدول 1-10: مقارنة بين المعالجة الهوائية واللاهوائية

المعيار	هوائية	لاهوائية
السرعة	سريعة (ساعات)	بطيئة (أيام)
كفاءة إزالةBOD	85-95%	70-90%
إنتاج الحمأة	عالي(0.4-0.6 kg/kg BOD)	منخفض(0.05-0.1 kg/kg BOD)
استهلاك الطاقة	عالي (تهوية)	منخفض
إنتاج الطاقة	لا	نعم (ميثان)
الحساسية للسمية	متوسطة	عالية
فعالية مع الديزل	متوسطة(60-80%)	منخفضة(30-50%)
التكلفة الاستثمارية	متوسطة	عالية
التكلفة التشغيلية	عالية	منخفضة

ج) المعالجة الحيوية المتقدمة

1. التحفيز الحيوي:(Biostimulation)

- إضافة مغذيات (N, P) لتحفيز البكتيريا المحلية
- إضافة مانحات إلكترون (سكريات بسيطة)
- كفاءة محسّنة: 10-30% إضافية

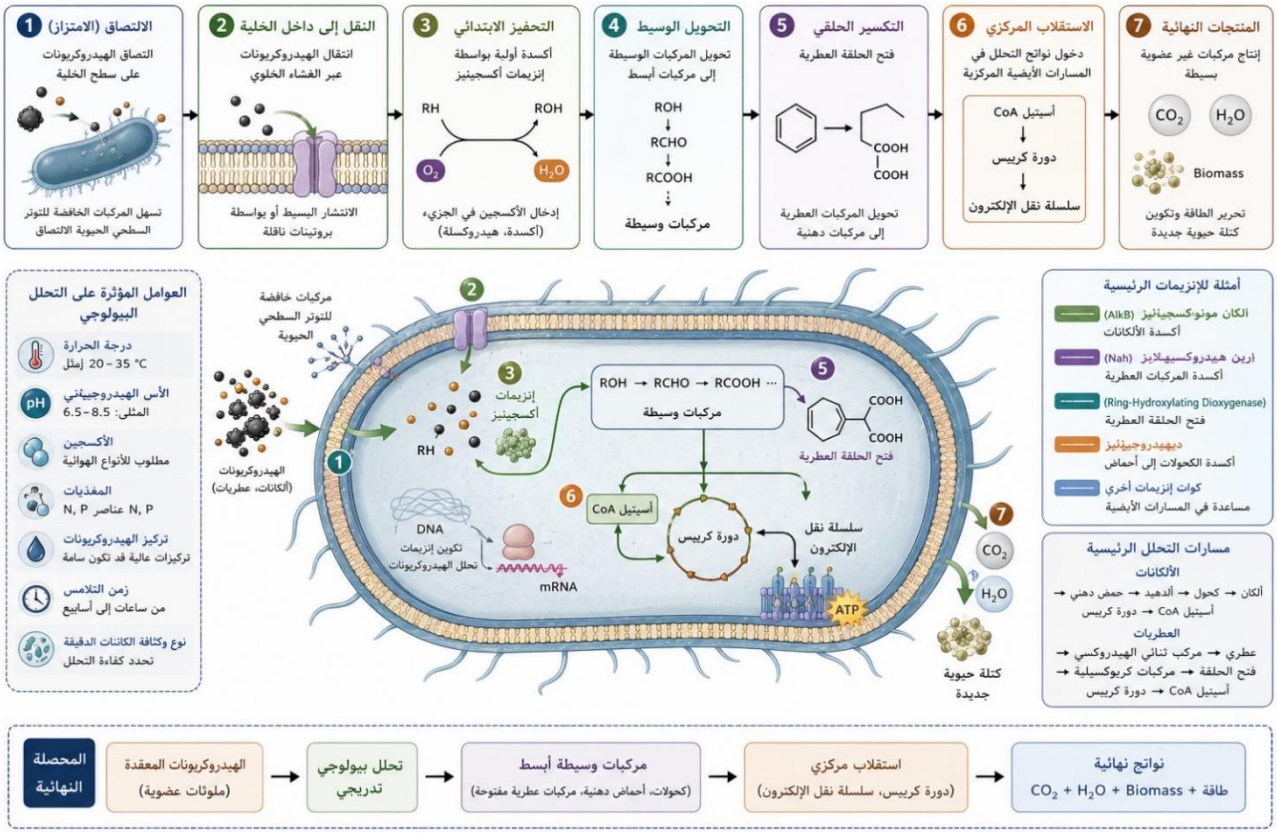
2. الإضافة الحيوية:(Bioaugmentation)

- إضافة سلالات بكتيرية متخصصة في تحليل الهيدروكربونات

- أمثلة: *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Alcanivorax*
- فعّالة خاصة مع PAHs

3. الفطريات:(Fungal Treatment)

- فطريات التعفن الأبيض(*White-rot fungi*)
- إنتاج إنزيمات قوية(lignin peroxidase, laccase)
- فعّالة جداً مع PAHs المقاومة



شكل 1-10: مخطط يوضح آليات التحلل البيولوجي للهيدروكربونات على المستوى الخلوي

12. تقنية الامتزاز: الأسس النظرية والتطبيقات:

1) تعريف الامتزاز وآلياته:

التعريف الدقيق :الامتزاز (Adsorption) هو ظاهرة تراكم جزيئات أو أيونات مادة معينة المادة الممتزة Adsorbate على سطح مادة أخرى المادة المازة Adsorbent نتيجة قوى تفاعل فيزيائية أو كيميائية، دون أن تخترق الجزيئات الممتزة البنية الداخلية للمادة المازة[21].

التمييز من الامتصاص(Absorption)

- الامتزاز :ظاهرة سطحية(Surface phenomenon)

- الامتصاص :ظاهرة حجمية - (Bulk phenomenon) دخول المادة داخل بنية المازّ

2) أنواع الامتزاز:

أ) الامتزاز الفيزيائي(Physisorption)

الخصائص:

- نوع القوى :قوى فان دير فالس (Van der Waals forces)
  - قوى لندن التشتتية(London dispersion)
  - قوى ثنائية القطب(Dipole-dipole)
  - روابط هيدروجينية ضعيفة
- طاقة الامتزاز :منخفضة(5-40 kJ/mol)
- طبيعة العملية :عكوسة(Reversible)
- عدد الطبقات :متعددة الطبقات(Multilayer)
- انتقائية :منخفضة
- تأثير درجة الحرارة :يقل الامتزاز بارتفاع الحرارة (عملية طاردة للحرارة)

ب) الامتزاز الكيميائي(Chemisorption)

الخصائص:

- نوع القوى :روابط كيميائية (تساهمية، أيونية)
- طاقة الامتزاز :عالية(40-800 kJ/mol)
- طبيعة العملية :غير عكوسة غالباً(Irreversible)
- عدد الطبقات :طبقة واحدة(Monolayer)
- انتقائية :عالية جداً
- تأثير درجة الحرارة :قد يزداد في البداية (طاقة تنشيط)

جدول 1-11: مقارنة تفصيلية بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي

المعيار	فيزيائي	كيميائي
طاقة الامتزاز(ΔH)	-5 to -40 kJ/mol	-40 to -800 kJ/mol
طاقة التنشيط	قريبة من الصفر	40-400 kJ/mol

سرعة الوصول للتوازن	سريعة جداً (ثوانٍ-دقائق)	بطيئة (دقائق-ساعات)
تأثير الحرارة	ينخفض بزيادةT	قد يزداد ثم ينخفض
العكوسية	عكوس كلياً	غير عكوس أو جزئي
الانتقائية	منخفضة	عالية جداً
التطبيق في الديزل	امتزاز أولي سريع	امتزاز عميق مستقر

في حالة الديزل:

- الامتزاز الأولي عادة فيزيائي سريع، قوى فان دير فالس
- قد يتطور إلى كيميائي مع مواد مازة معينة (طين معدّل)
- الغالبية :مزيج من الاثنين(Mixed-mode adsorption)

3) العوامل المؤثرة على الامتزاز:

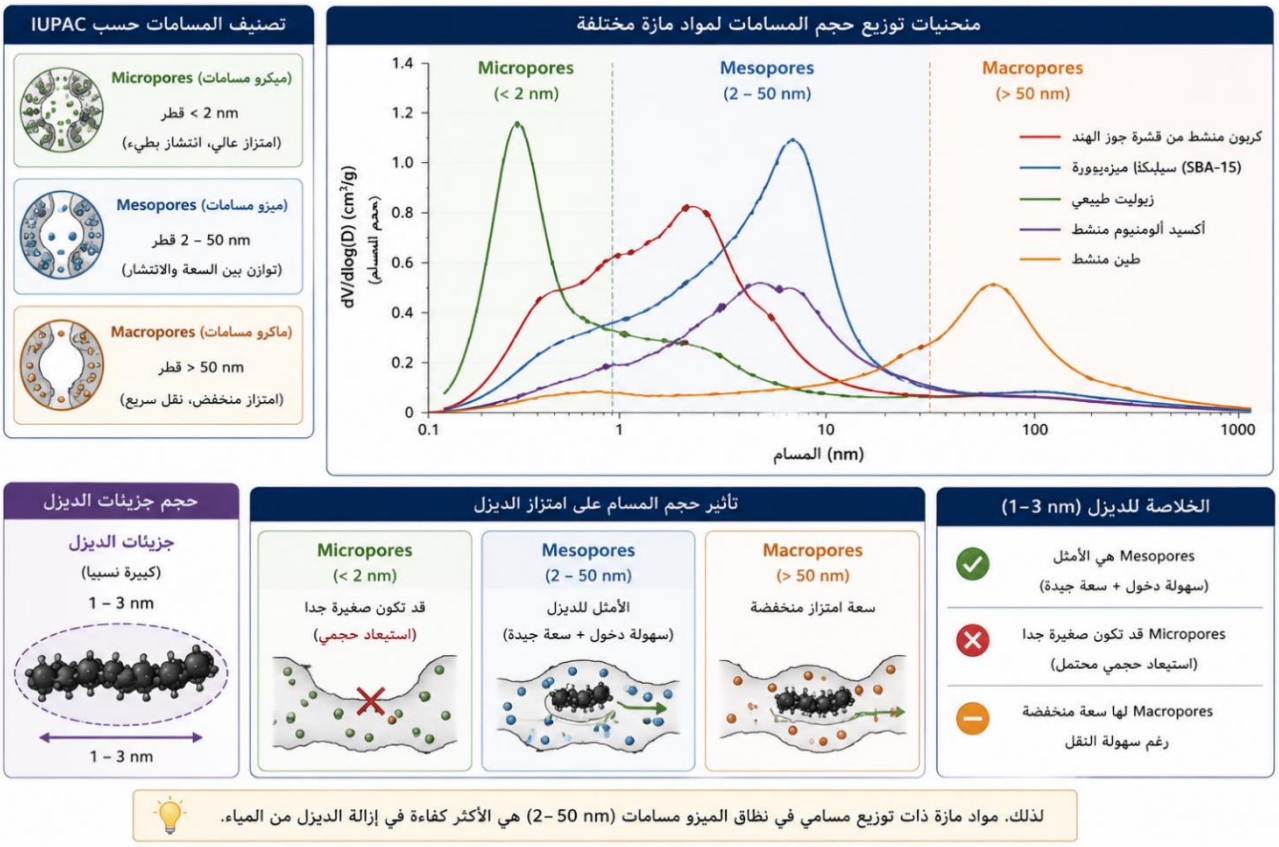
أ) خصائص المادة المازة

1. **المساحة السطحية النوعية:(SSA - Specific Surface Area) [21]**

- التعريف :مساحة السطح لكل وحدة كتلة(m^2/g)
- القياس :طريقةBET (Brunauer-Emmett-Teller)
- الأهمية :علاقة طردية قوية مع سعة الامتزاز

المساحة السطحية الأكبر توفر سعة امتزاز أعلى (غالباً، مع استثناءات)

3. **التوزيع المسامي:(Pore Size Distribution)**



شكل 1-11: رسم تخطيطي لمنحنيات توزيع حجم المازة المختلفة

3. الشحنة السطحية ونقطة الشحنة الصفرية:(PZC - Point of Zero Charge)

- المفهوم :قيمة pH التي يكون عندها السطح متعادلاً كهربائياً
- الأهمية :
  - pH < PZC السطح موجب(+)
  - pH > PZC السطح سالب(-)
- تطبيق على الديزل :الديزل غير أيوني، لكن الشحنة السطحية تؤثر على المواد القطبية المرافقة

جدول 1-12: قيم PZC لمواد مختلفة

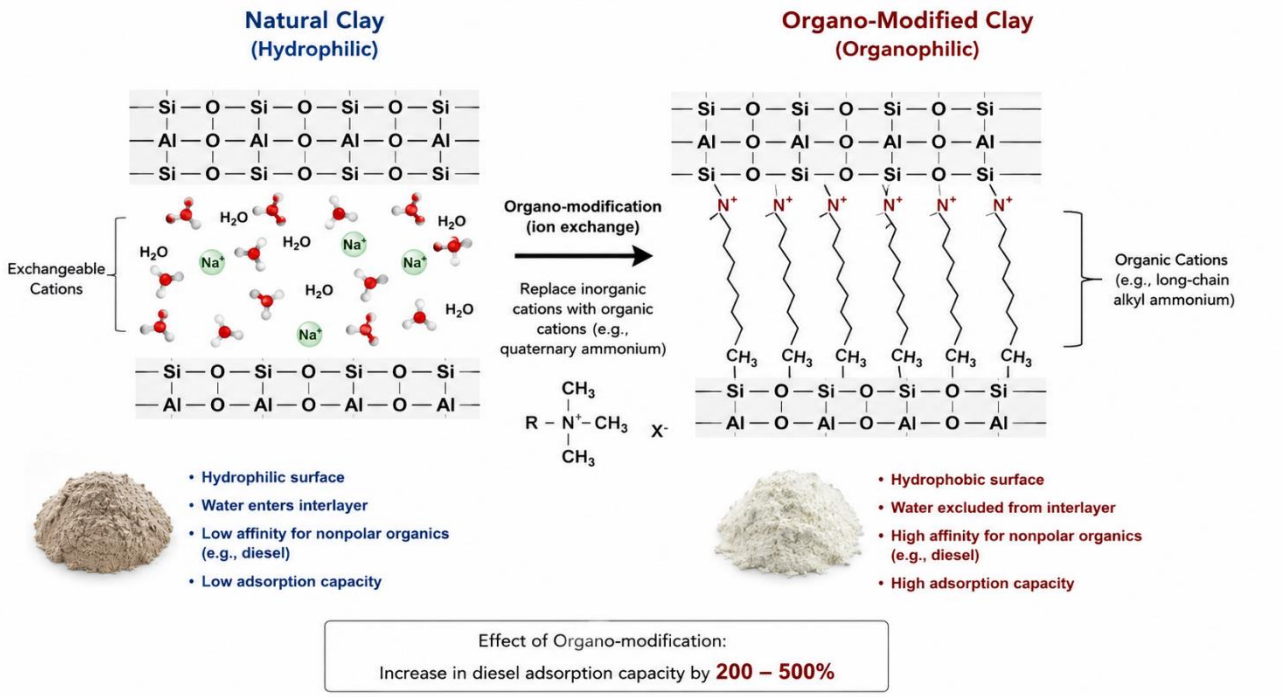
المادة	PZC	سلوك في pH الطبيعي(6-8)
رمل(SiO_2)	2-3	سالب بقوة
كاولينيت	3-5	سالب
مونتموريلونيت	2-3	سالب بقوة
أكاسيد الحديد	8-9	موجب

أكاسيد الألمنيوم	8-9.5	موجب

4. الطبيعة الكيميائية للسطح:

- سطح كاره للماء :(Hydrophobic) يفضل امتزاز الهيدروكربونات (الديزل)
- سطح محب للماء :(Hydrophilic) يفضل امتزاز المواد القطبية

تعديل السطح Organo-modification: إضافة مجموعات عضوية طويلة مما يؤدي لزيادة كراهية الماء وبالتالي تحسين امتزاز الديزل بنسبة 200-500%



شكل 1-12: رسم تخطيطي لطين طبيعي مقابل طين معدّل عضوياً(organo-clay)

ب) خصائص المادة الممتزة (الديزل)

1. الحجم الجزيئي:

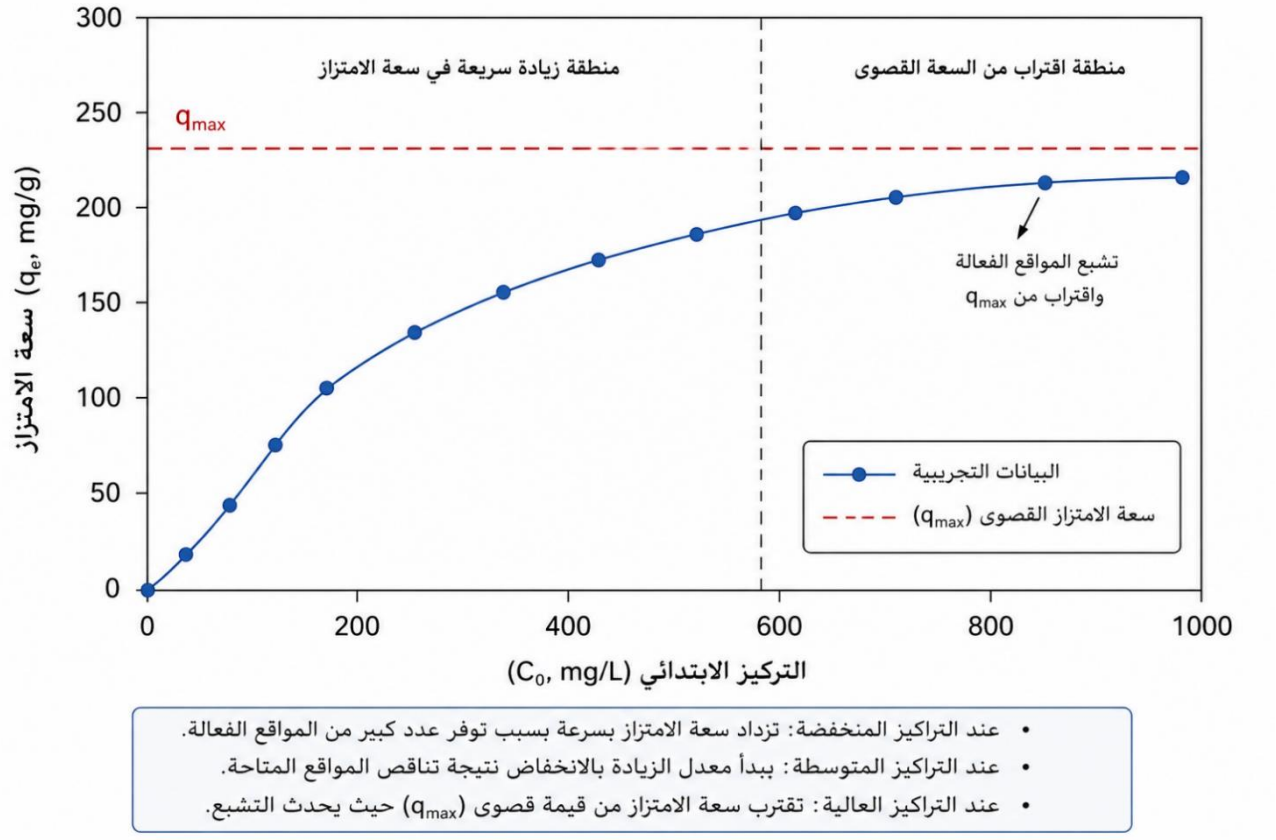
- جزيئات الديزل كبيرة نسبياً(C_{10}-C_{28})
- تحتاج مسامات mesopores أو أكبر
- استبعاد حجمي في micropores الضيقة

2. القطبية والذوبانية:

- الديزل غير قطبي(non-polar)
- ذوبانية منخفضة جداً في الماء(<10 mg/L)
- يمتز بشكل أفضل على أسطح كارهة للماء

3. التركيز الابتدائي(C_0)

- أهمية :يحدد قوة الدفع للامتزاز(Driving force)
- العلاقة :عادة امتزاز أكبر مع تركيز أعلى (حتى نقطة التشبع)



شكل 1-13: منحنى نموذجي للعلاقة بين التركيز الابتدائي وسعة الامتزاز

13. المواد الجيولوجية الطبيعية كمواد مازّة:

1. أهمية المواد الطبيعية:

المزايا:

1. توفر محلي :لا حاجة للاستيراد
2. تكلفة منخفضة جداً 100-10 :مرة أرخص من الفحم النشط
3. صديقة للبيئة :لا تحتاج معالجات كيميائية معقدة
4. قابلة للتجديد :يمكن استرجاع المادة الممتزة
5. أمان التخلص :غير سامة عند التخلص منها

2. الطين (Clay) كمادة مازّة:

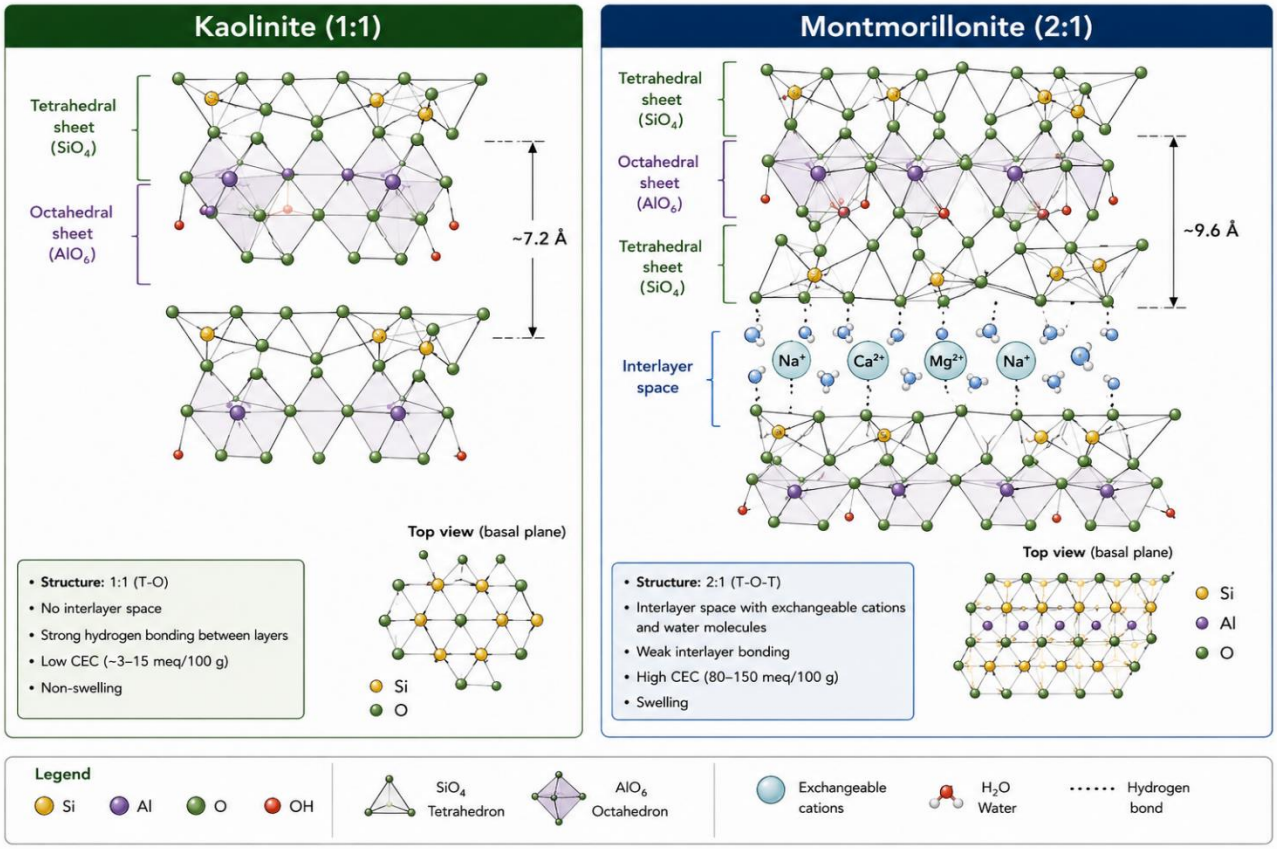
أ) التركيب المعدني والبنية

الطين هو مادة طبيعية دقيقة الحبيبات (µm 2>) تتكون أساساً من معادن سيليكات الألمنيوم المائية[22, 23].

جدول 1-13: أنواع معادن الطين وخصائصها

النوع	الصيغة العامة	البنية	SSA (m^2/g)	CEC* (meq/100g)
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	طبقتان(1:1)	10-30	3-15
Illite	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$	ثلاث طبقات (2:1)	65-100	10-40
Montmorillonite	$(Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	متمدد2:1	80-150	80-150
Vermiculite	$(Mg,Fe,Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	متمدد2:1	200-800	100-200
Chlorite	$(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot (Mg,Fe)_3(OH)_6$	2:1:1	25-40	10-40

*سعة التبادل الكاتيوني Cation Exchange Capacity (CEC)



شكل 1-14: رسم بنية بلورية لمعدن Kaolinite (1:1) و Montmorillonite (2:1)

ب) خصائص الطين المهمة للامتزاز

1. المساحة السطحية العالية:

- سطح خارجي :على حواف الحبيبات
- سطح داخلي :بين الطبقات البلورية (في الأنواع المتمددة)
- Montmorillonite أعلى مساحة سطحية(80-150 m^2/g)

2.سعة التبادل الكاتيوني(CEC) :

- التعريف :كمية الكاتيونات القابلة للتبادل لكل 100 جرام
- الأهمية :تبادل الكاتيونات الملوثة (معادن ثقيلة) أو الوظيفية (للتعديل العضوي)
- Montmorillonite أعلى(CEC (80-150 meq/100g

3. الرمل (Sand) كمادة مازّة:

أ) التركيب والخصائص[24]

التركيب الكيميائي:

- المكون الرئيسي SiO_2 :(السيليكا) بنسبة 90-99%
- شوائب :أكاسيد الحديد ,(Fe_2O_3) أكاسيد الألمنيوم ,$CaCO_3$,(Al_2O_3) مواد عضوية

الخصائص الفيزيائية [25]:

جدول 1-14: خصائص الرمل

الخاصية	القيمة
حجم الحبيبات	0.06-2 mm
الكثافة	2.6-2.7 g/cm^3
المسامية	30-45%
المساحة السطحية(SSA)	0.5-5 m^2/g
PZC	2-3
الثبات الكيميائي	عالي جداً
الثبات الميكانيكي	عالي جداً

ب) آليات الامتزاز على الرمل

1. الامتزاز السطحي: فيزيائي بشكل شبه كامل (قوى فان دير فالس)

2. الترشيح الفيزيائي:

- احتجاز قطرات الزيت في الفراغات بين الحبيبات
- فعّال :مع المستحلبات والقطرات المعلقة
- غير فعّال :مع الديزل الذائب

4. التعديل لتحسين الأداء:

طرق التحسين:

- طلاء بمواد عضوية :لزيادة كراهية الماء
- إضافة أكاسيد معدنية (Fe_2O_3, MnO_2) :لامتزاز معادن(
- دمج مع مواد أخرى :رمل + طين، رمل + فحم نباتي

ج) مزايا وقيود الرمل

المزايا:

- وفرة هائلة :متاح في كل مكان تقريباً
- تكلفة شبه معدومة :أرخص المواد المازّة
- ثبات كيميائي :لا يتأثر بpH ، الأملاح، المؤكسدات
- ثبات ميكانيكي :لا يتكسر، لا يتآكل
- سهولة الفصل :بالترسيب البسيط
- قابلية لإعادة الاستخدام :غسل بسيط يجدده

القيود:

- سعة امتزاز منخفضة 50-10 مرة أقل من الفحم النشط
- انتقائية ضعيفة :يمتز كل شيء بدرجة متوسطة
- امتزاز فيزيائي ضعيف :سهل الامتصاص العكسي(desorption)

4. متساويات الامتزاز (Adsorption Isotherms) :

متساويات الامتزاز (Adsorption Isotherms) تمثل وصفًا رياضيًا دقيقًا للعلاقة بين كمية المادة الممتزّة على سطح مادة صلبة (المازّ) وتركيز أو ضغط هذه المادة في الطور المحيط (سائل أو غاز)، وذلك عند درجة حرارة ثابتة. بمعنى آخر، فهي تبيّن كيف يتوزع المذاب بين الطور السائل أو الغازي وسطح المادة الصلبة عندما يصل النظام إلى حالة التوازن [26].

يمكن التعبير عن هذه العلاقة بشكل عام على النحو التالي: $q_e = f(C_e)$ في حالة المحاليل، أو $q_e = f(P)$ في حالة الغازات،
حيث q_e تمثل كمية المادة الممتزّة عند التوازن (mg/g) ، و C_e هو تركيز المادة في المحلول عند التوازن، و Pهو الضغط الجزئي في الحالة الغازية.

تُصنّف متساويات الامتزاز إلى أنواع مختلفة حسب طبيعة السطح وآلية الامتزاز، ويمكن تقسيمها بشكل عام إلى امتزاز فيزيائي (Physisorption) وامتزاز كيميائي (Chemisorption) . الامتزاز الفيزيائي يعتمد على قوى فان دير فال الضعيفة، وغالبًا ما يكون متعدد الطبقات وقابلًا للانعكاس، بينما الامتزاز الكيميائي ينطوي على تكوين روابط كيميائية قوية ويكون عادةً أحادي الطبقة.

من بين أهم النماذج الرياضية التي تصف متساويات الامتزاز:

أولًا: نموذج لانكماير(Langmuir Isotherm)

يفترض هذا النموذج أن سطح المازّ متجانس، وأن جميع مواقع الامتزاز متكافئة، وأن كل موقع يمكن أن يحتجز جزيئًا واحدًا فقط (امتزاز أحادي الطبقة)، ولا توجد تفاعلات بين الجزيئات الممتزّة. يُعطى هذا النموذج بالعلاقة[27] :

$$q_e = \frac{q_{max}\, b\, C_e}{1 + b\, C_e}$$

حيث q_{max} تمثل السعة القصوى للامتزاز، و bثابت لانكماير المرتبط بطاقة الامتزاز.
ومن أجل تسهيل تحليل البيانات، يمكن خطيّة هذه المعادلة:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}\, b} \cdot \frac{1}{C_e}$$

كما يُستخدم عامل الفصل أو معامل لانكماير R_Lلتحديد طبيعة الامتزاز:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

حيث يدل $0 < R_L < 1$ على امتزاز ملائم.

ثانيًا: نموذج فريندلش (Freundlich Isotherm)

يُعتبر نموذجًا تجريبيًا مناسبًا للأسطح غير المتجانسة، ويفترض إمكانية حدوث امتزاز متعدد الطبقات. يُعطى بالعلاقة[28] :

$$q_e = K_f\, C_e^{1/n}$$

حيث K_f و n ثوابت تجريبية تعكس سعة الامتزاز وشدته.

وبأخذ اللوغاريتم نحصل على الشكل الخطي:

$$\log\, q_e = \log\, K_f + \frac{1}{n} \log\, C_e$$

إذا كانت $1/n < 1$، فهذا يدل على أن الامتزاز ملائم.

ثالثًا: نموذج تمكين(Temkin Isotherm)

يأخذ هذا النموذج بعين الاعتبار التفاعلات بين الجزيئات الممتزّة، ويفترض أن حرارة الامتزاز تنخفض خطيًا مع زيادة التغطية السطحية و يُعطى بالعلاقة[29] :

$$q_e = B\ln\left(AC_e\right)$$

حيث Aو B ثوابت تمكين، و B مرتبط بحرارة الامتزاز.

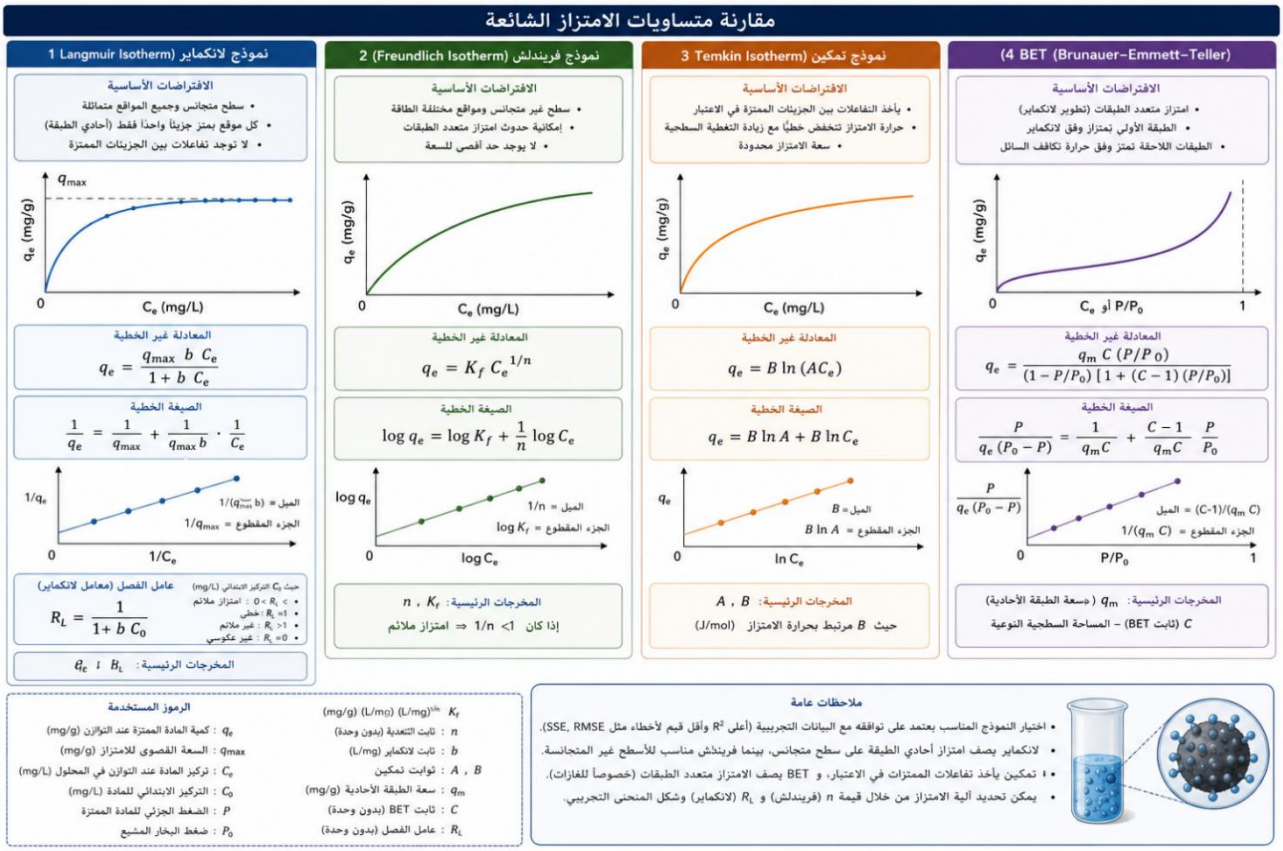
رابعًا: نموذجBET

يُستخدم هذا النموذج لوصف الامتزاز متعدد الطبقات، خاصة في الأنظمة الغازية، ويُعد تطويرًا لنموذج لانكماير. يُستخدم غالبًا لتحديد المساحة السطحية النوعية للمواد الصلبة[30].

إضافةً إلى النماذج الرياضية، يمكن تصنيف متساويات الامتزاز حسب الشكل العام للمنحنى، كما اقترح Giles ، إلى أنواع مثل[31] :

- النوع L : يدل على امتزاز قوي في البداية .
- النوع S: يشير إلى امتزاز تعاوني .
- النوع H: يدل على امتزاز قوي جدًا .
- النوع C: يمثل توزيعًا ثابتًا بين الطورين .

تكمن أهمية متساويات الامتزاز في أنها تمكّن من فهم طبيعة السطح، وآلية الامتزاز، وتقدير السعة القصوى للمواد المازّة، مما يساعد في تصميم أنظمة فعالة في مجالات مثل تنقية المياه، إزالة الملوثات، والصناعات الكيميائية. كما أن اختيار النموذج المناسب يعتمد على توافقه مع البيانات التجريبية، وهو ما يتم عادةً عبر تحليل الانحدار الخطي أو غير الخطي.



شكل 1-15 :مخطط مقارن لمتساويات الامتزاز الرئيسية *(Langmuir / Freundlich / Temkin / BET)* مع المنحنيات النموذجية والمعادلات.

5. النماذج الحركية (Kinetic Models) للامتزاز:

من الضروري معرفة سرعة حدوث الامتزاز وكيف تتغير كمية المادة الممتزّة مع الزمن وهنا تظهر أهمية النماذج الحركية للامتزاز، فهي تساعد على تفسير الآلية التي تتحكم في انتقال الجزيئات من الطور السائل أو الغازي نحو سطح المادة الصلبة، ثم تثبيتها على المواقع الفعالة، تُستعمل النماذج الحركية بكثرة في دراسات إزالة الملوثات من المياه، مثل الأصباغ، المعادن الثقيلة، المركبات العضوية، والمبيدات، لأنها تسمح بتقييم كفاءة المادة المازّة من حيث السرعة، وليس من حيث السعة فقط. فقد تكون مادة ما ذات سعة امتزاز عالية، لكنها بطيئة جدًا، مما يقلل من فعاليتها في التطبيقات الصناعية[32].

في التجارب الحركية، يتم عادةً قياس تركيز الملوّث في المحلول عند أزمنة مختلفة. ومن خلال هذه التراكيز يمكن حساب كمية المادة الممتزّة عند زمن معين t باستعمال العلاقة:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

حيث:

q_t هي كمية المادة الممتزّة عند الزمن t بوحدة mg/g، و:

C_0 هو التركيز الابتدائي للمادة الممتزّة في المحلول، أما:

C_t فهو تركيزها عند الزمن t .كما تمثل:

V حجم المحلول باللتر، و:

m كتلة المادة المازّة بالغرام.

وعند الوصول إلى حالة التوازن، تصبح كمية الامتزاز ثابتة تقريبًا، ويرمز لها بـ: q_e

وتحسب بالعلاقة:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

حيث C_e هو تركيز المادة الممتزّة عند التوازن.

كما يمكن حساب نسبة الإزالة باستعمال العلاقة:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

وتعطي هذه النسبة فكرة مباشرة عن كفاءة المادة المازّة في إزالة الملوّث من الوسط.

تمر عملية الامتزاز عادة بعدة مراحل متتابعة، ولا تحدث دفعة واحدة. في البداية، تكون سرعة الامتزاز كبيرة بسبب توفر عدد كبير من المواقع الفعالة على سطح المازّ، وكذلك بسبب الفرق الكبير في التركيز بين المحلول وسطح المادة الصلبة. بعد ذلك تبدأ السرعة في الانخفاض تدريجيًا نتيجة تناقص عدد المواقع الشاغرة، إلى أن يصل النظام في النهاية إلى حالة التوازن.

أهم النماذج الحركية للامتزاز:

أولًا: النموذج الحركي من الدرجة الأولى الكاذبة Pseudo-First Order Model

يُعد نموذج الدرجة الأولى الكاذبة، المعروف أيضًا بنموذج لاجرغرين، من أقدم النماذج المستعملة لوصف حركية الامتزاز[33]. يفترض هذا النموذج أن سرعة الامتزاز تتناسب مع الفرق بين كمية الامتزاز عند التوازن q_eوكمية الامتزاز عند الزمن q_t.

يعبر عن هذا النموذج بالمعادلة التفاضلية التالية:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

حيث:

k_1 هو ثابت سرعة الامتزاز من الدرجة الأولى الكاذبة بوحدة min^{-1}.

بالتكامل، نحصل على الصيغة غير الخطية:

$$q_t = q_e(1-e^{-k_1 t})$$

أما الشكل الخطي للنموذج فهو:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln\ q_e - k_1 t$$

أو باستعمال اللوغاريتم العشري:

$$\log (q_e - q_t) = \log\ q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

عند رسم العلاقة بين $\log (q_e - q_t)$ و t

نحصل على خط مستقيم إذا كان النموذج مناسبًا للبيانات التجريبية. ومن ميل المستقيم يمكن حساب ثابت السرعة k_1، أما نقطة التقاطع فتسمح بحساب q_e.

يستعمل هذا النموذج غالبًا عندما تكون عملية الامتزاز في بدايتها سريعة، ثم تتباطأ مع مرور الزمن. ومع ذلك، فإن أهم محدودية فيه هي أنه لا يصف دائمًا كامل المجال الزمني للتجربة، بل قد يكون مناسبًا فقط في المراحل الأولى من الامتزاز.

ثانيًا: النموذج الحركي من الدرجة الثانية الكاذبة Pseudo-Second Order Model

يُعد نموذج الدرجة الثانية الكاذبة من أكثر النماذج استعمالًا في دراسات الامتزاز، خاصة عندما يكون التفاعل بين المادة الممتزّة وسطح المازّ قويًا نسبيًا [34]. يفترض هذا النموذج أن سرعة الامتزاز تعتمد على مربع الفرق بين كمية الامتزاز عند التوازن وكمية الامتزاز عند الزمن t.

تعطى المعادلة التفاضلية لهذا النموذج كما يلي:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

حيث: k_2 هو ثابت سرعة الامتزاز من الدرجة الثانية الكاذبة، وغالبًا ما تكون وحدته:

$$g\, mg^{-1}\, min^{-1}$$

بعد التكامل، نحصل على الصيغة غير الخطية:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$$

أما الشكل الخطي الأكثر استعمالًا فهو:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

عند رسم: $\frac{t}{q_t}$ بدلالة t

نحصل على خط مستقيم إذا كانت الحركية تتبع هذا النموذج. ومن ميل المستقيم يمكن حساب q_e، ومن نقطة التقاطع يمكن حساب k_2.

كما يمكن حساب سرعة الامتزاز الابتدائية hمن العلاقة:

$$h = k_2 q_e^2$$

حيث تمثل hمعدل الامتزاز في بداية العملية.

يمتاز هذا النموذج عادةً بقدرته الجيدة على تمثيل البيانات التجريبية في كثير من أنظمة الامتزاز، خصوصًا عندما تكون القيم المحسوبة لـ q_eقريبة من القيم التجريبية. لكن لا ينبغي القول آليًا إن انطباق هذا النموذج يعني بالضرورة أن الامتزاز كيميائي فقط؛ بل يجب دعم هذا التفسير بنتائج أخرى مثل دراسة الطاقة، أو التحليل الطيفي، أو دراسة تأثير درجة الحرارة.

ثالثًا: نموذج إلوفيتش Elovich Model

يُستخدم نموذج إلوفيتش عادة لوصف الامتزاز على الأسطح غير المتجانسة، أي الأسطح التي لا تمتلك مواقع فعالة متساوية من حيث الطاقة. هذا النموذج مناسب خصوصًا عندما تتغير طاقة الامتزاز مع زيادة تغطية السطح بالجزيئات الممتزّة[35].

يعبر عنه بالمعادلة التفاضلية التالية:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$$

حيث: α تمثل سرعة الامتزاز الابتدائية، و β ثابت يرتبط بدرجة تغطية السطح وبطاقة التنشيط.

بعد التكامل، وتحت شروط معينة، تصبح المعادلة بالشكل التالي:

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta}\ln t$$

وعليه، فإن رسم: q_t بدلالة $\ln t$ يعطي خطًا مستقيمًا إذا كان نموذج إلوفيتش مناسبًا. من ميل هذا المستقيم يمكن حساب β، ومن نقطة التقاطع يمكن حساب α.

يدل توافق البيانات مع نموذج إلوفيتش غالبًا على أن السطح غير متجانس، وأن عملية الامتزاز قد تكون مرتبطة بتدرج في طاقات المواقع الفعالة. لهذا السبب، يستعمل هذا النموذج بكثرة في دراسة امتزاز الملوثات على الفحم النشط، الأكاسيد المعدنية، الطين، والمواد الحيوية.

رابعًا: نموذج الانتشار داخل الجسيمات Intraparticle Diffusion Model

لا تتوقف عملية الامتزاز دائمًا عند سطح المادة المازّة فقط، خصوصًا إذا كانت المادة ذات بنية مسامية. في هذه الحالة، قد تنتقل الجزيئات من سطح الجسيم نحو داخله عبر المسام، وتسمى هذه العملية بالانتشار داخل الجسيمات [36].

يُعرف النموذج الأكثر استعمالًا في هذا المجال بنموذج ويبر وموريس، ويعطى بالعلاقة:

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C$$

حيث: k_{id} هو ثابت الانتشار داخل الجسيمات، و C ثابت يرتبط بسماكة الطبقة الحدية المحيطة بجسيمات المازّ.

عند رسم q_t بدلالة $t^{1/2}$ يمكن تفسير النتائج كما يلي:

إذا كان الخط المستقيم يمر من المبدأ، أي أن: $C = 0$ فهذا يعني أن الانتشار داخل الجسيمات هو العامل الوحيد المتحكم في سرعة الامتزاز.

أما إذا كان الخط لا يمر من المبدأ، فهذا يدل على أن الانتشار داخل الجسيمات ليس الآلية الوحيدة، وأن هناك مراحل أخرى تتحكم في العملية، مثل الانتشار الخارجي أو مقاومة الغشاء السائل.

في كثير من الحالات يظهر المنحنى على شكل عدة مناطق خطية، وهذا يعكس تعدد مراحل الامتزاز. فالجزء الأول يمثل عادة الامتزاز السريع على السطح الخارجي، أما الجزء الثاني فيرتبط بانتشار الجزيئات داخل المسام، في حين أن الجزء الأخير يعبر عن الاقتراب من حالة التوازن.

خامسًا: نموذج انتشار الغشاء السائل Film Diffusion Model

قبل أن تصل الجزيئات إلى سطح المازّ، يجب أن تعبر طبقة رقيقة من السائل تحيط بجسيمات المادة الصلبة. تسمى هذه الطبقة بالغشاء السائل أو الطبقة الحدية. إذا كانت مقاومة هذه الطبقة كبيرة، فإنها قد تتحكم في سرعة الامتزاز [37].

يمكن تمثيل هذا النموذج بالعلاقة:

$$\ln (1 - F) = -k_f t$$

حيث:

$$F = \frac{q_t}{q_e}$$

يمثل الكسر الممتز عند الزمن t، و: k_f هو ثابت الانتشار عبر الغشاء.

إذا أعطى رسم $\ln (1 - F)$ بدلالة الزمن t خطًا مستقيمًا، فهذا يشير إلى أن انتشار الغشاء السائل قد يكون له دور مهم في التحكم في سرعة العملية. لكن في أغلب أنظمة الامتزاز الواقعية، قد تتداخل هذه المرحلة مع الانتشار داخل المسام، لذلك لا يكفي الاعتماد على نموذج واحد فقط للحكم على الآلية.

سادسًا: نموذج بويد Boyd Model

يُستخدم نموذج بويد للتمييز بين حالتين مهمتين: هل تتحكم في سرعة الامتزاز عملية الانتشار داخل الجسيمات، أم أن التحكم راجع إلى الانتشار الخارجي عبر الغشاء السائل[38]؟

يعتمد النموذج على الكسر الممتز:

$$F = \frac{q_t}{q_e}$$

ثم يتم حساب قيمة B_tباستعمال علاقات تقريبية. ومن العلاقات الشائعة:

$$B_t = -0.4977 - \ln (1 - F)$$

بعد ذلك يتم رسم B_t بدلالة الزمن t.

إذا كان الخط الناتج مستقيمًا ويمر من المبدأ، فإن الانتشار داخل الجسيمات هو المرحلة المتحكمة في سرعة الامتزاز. أما إذا لم يمر الخط من المبدأ، فإن مقاومة الغشاء السائل تكون غالبًا مؤثرة في العملية.

جدول 1-15: العلاقة الاساسية للنماذج وتفسيرها

النموذج	العلاقة الأساسية	ماذا يفسر؟
الدرجة الأولى الكاذبة	$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	الامتزاز في مراحله الأولى غالبًا
الدرجة الثانية الكاذبة	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	الامتزاز المرتبط بقوة بالمواقع الفعالة
إلوفيتش	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	الأسطح غير المتجانسة
الانتشار داخل الجسيمات	$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$	انتقال الجزيئات داخل المسام
انتشار الغشاء	$\ln (1 - F) = -k_f t$	مقاومة الطبقة السائلة المحيطة بالمازّ
بويد	$B_t = -0.4977 - \ln (1 - F)$	تحديد هل التحكم داخلي أم خارجي

يتم اختيار النموذج الحركي المناسب من خلال مقارنة النتائج التجريبية مع النماذج الرياضية المختلفة. عادةً يعتمد الباحث على عدة معايير، أهمها معامل الارتباط: R^2 حيث كلما اقتربت قيمته من الواحد، كان توافق النموذج مع النتائج التجريبية أفضل.

خلاصة الفصل الاول:

لخص هذا الفصل إلى أن تلوث المياه الناتج عن الأنشطة الصناعية، ولا سيما الصناعات البترولية، يمثل مشكلة بيئية وصحية معقدة بسبب احتواء المياه الملوثة على خليط من الهيدروكربونات، المعادن الثقيلة، المركبات العطرية والمواد الكيميائية صعبة التحلل، مما يجعل معالجتها ضرورة ملحّة لحماية الموارد المائية والأنظمة البيئية. وقد بيّن الفصل أن الديزل يُعد ملوثًا عضويًا نموذجيًا لما يتميز به من تركيب هيدروكربوني معقد، ضعف ذوبانيته في الماء، قابليته للانتشار والتراكم، وتأثيراته السامة على الكائنات الحية والإنسان. كما تم استعراض أهم تقنيات المعالجة الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية، مع إبراز مزايا تقنية الامتزاز باعتبارها طريقة فعالة، اقتصادية وملائمة بيئيًا، خاصة عند استعمال مواد طبيعية متوفرة مثل الطين والرمل. وقد أوضح الفصل كذلك الأسس النظرية للامتزاز، أنواعه الفيزيائية والكيميائية، والعوامل المؤثرة فيه، إضافة إلى أهمية متساويات الامتزاز والنماذج الحركية في تفسير سلوك المادة المازّة وتحديد سعتها وسرعة وصولها إلى التوازن. ومن ثمّ، يشكل هذا الفصل قاعدة علمية ضرورية لفهم آلية إزالة الملوثات النفطية من المياه، ويمهّد للدراسة التجريبية اللاحقة التي تهدف إلى تقييم كفاءة المواد الطبيعية المختارة في امتزاز الديزل من الوسط المائي.

الفصل الثاني

المواد والطرق

القياسات والتحاليل

تجارب الامتزاز

المواد المازة

تحضير المحاليل

الفصل الثاني: المواد والطرق

مقدمة الفصل الثاني:

يُعد الجانب التجريبي مرحلة أساسية في أي دراسة علمية، لأنه يسمح بالانتقال من المفاهيم النظرية إلى التطبيق العملي، ومن خلاله يمكن اختبار فعالية المواد المختارة وتقييم قدرتها على معالجة الملوثات في ظروف مخبرية مضبوطة. وانطلاقًا من موضوع هذه المذكرة، خُصص هذا الفصل لعرض المواد المستعملة والمنهجية التجريبية المعتمدة لدراسة إزالة الديزل من وسط مائي باستعمال مواد جيولوجية طبيعية محلية، وهي رمل واد سوف وطين حاسي مسعود.

تم اختيار هاتين المادتين نظرًا لتوفرهما محليًا، وانخفاض تكلفتهما، وإمكانية استعمالهما كمواد مازّة طبيعية في معالجة المياه الملوثة بالهيدروكربونات. كما تم اعتماد تقنية الامتزاز كطريقة معالجة بسيطة وفعالة، لما تتميز به من سهولة في التطبيق، وقلة في استهلاك الطاقة، وإمكانية استعمال مواد طبيعية دون الحاجة إلى تجهيزات معقدة.

يهدف هذا الفصل إلى توضيح جميع الخطوات العملية التي تم اتباعها، بدءًا من جمع وتحضير المواد المازّة، مرورًا بتحضير المحاليل الملوثة بالديزل، وانتهاءً بإجراء تجارب الامتزاز وتحليل التراكيز المتبقية باستعمال جهاز القياس الطيفي .UV-Visible كما يتضمن الفصل العلاقات الرياضية المستعملة لحساب نسبة الإزالة وسعة الامتزاز، إضافة إلى نماذج متساويات الامتزاز والنماذج الحركية المعتمدة في معالجة النتائج.

1. المواد المستعملة في الدراسة:

اعتمدت الدراسة على ثلاثة عناصر أساسية: الملوث العضوي، المواد المازّة، والماء المستعمل في تحضير المحاليل. يوضح الجدول الآتي أهم المواد المستعملة ودورها في التجربة.

جدول (2-1): المواد الأساسية المستعملة في الدراسة

المادة	طبيعتها	مصدرها أو نوعها	دورها في الدراسة
الديزل	ملوث عضوي هيدروكربوني	وقود تجاري	يمثل الملوث المراد إزالته من الماء
رمل واد سوف	مادة جيولوجية طبيعية	منطقة واد سوف	مادة مازّة طبيعية منخفضة التكلفة
طين حاسي مسعود	مادة جيولوجية طبيعية	منطقة حاسي مسعود	مادة مازّة طبيعية ذات قدرة امتزازية محتملة
الماء المقطر أو ماء منزوع الأملاح	وسط مائي	مخبري	يستعمل في تحضير المحاليل الملوثة
محاليل ضبط pH	كواشف كيميائية	HCl / NaOH عند الحاجة	تستعمل لتعديل حموضة الوسط

2. الملوث العضوي المدروس: الديزل

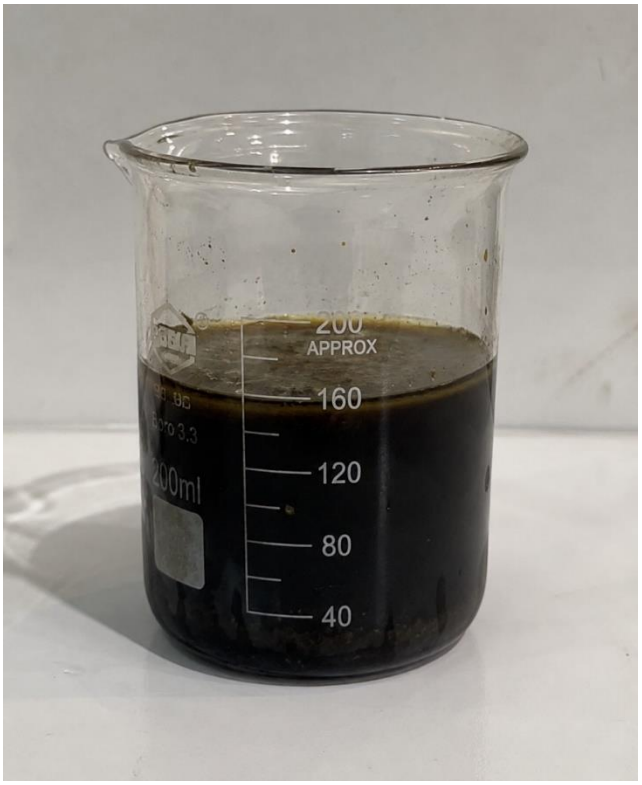
تم اختيار الديزل كمُلوِّث عضوي نموذجي في هذه الدراسة، وذلك نظرًا لارتباطه الوثيق بالصناعات البترولية وعمليات النقل والتخزين والتكرير. فالديزل عبارة عن خليط معقد من الهيدروكربونات، أغلبها مركبات أليفاتية وعطرية ذات ذوبانية ضعيفة في الماء، مما يجعل وجوده في الأوساط المائية مشكلة بيئية حقيقية.

تزداد خطورة الديزل في المياه بسبب قابليته لتكوين طبقة زيتية على السطح، وقدرته على تشكيل مستحلبات دقيقة يصعب فصلها بطرق الترسيب العادية. كما أن بعض مكوناته العطرية قد تكون سامة للكائنات الحية، خاصة عند التعرض المستمر أو التراكيز المرتفعة [39].

وقد تم استعمال الديزل في هذه الدراسة بتراكيز ابتدائية مختلفة من أجل محاكاة درجات متعددة من التلوث، ودراسة تأثير التركيز الابتدائي على كفاءة الامتزاز.

جدول (2-2): بعض الخصائص العامة للديزل وأهميتها البيئية

الخاصية	الوصف	الأهمية في الدراسة
الطبيعة الكيميائية	خليط هيدروكربوني معقد	يصعب تمثيله كمركب واحد نقي
الذوبانية في الماء	ضعيفة جدًا	يؤدي إلى تشكل قطرات أو مستحلبات
الكثافة	أقل من كثافة الماء غالبًا	يميل إلى الطفو على السطح
القطبية	غير قطبي غالبًا	يمتز جيدًا على الأسطح الكارهة للماء
التأثير البيئي	سام ومقاوم نسبيًا للتحلل	يتطلب معالجة فعالة قبل طرح المياه



الشكل (2-1): عينة الديزل المستعملة كمُلوِّث عضوي في الدراسة.

3. المواد المازّة المستعملة:

1.3. رمل واد سوف:

تم استعمال رمل طبيعي محلي مأخوذ من منطقة واد سوف. ويُعد الرمل من المواد الطبيعية المتوفرة بكميات كبيرة، كما يتميز بانخفاض تكلفته وسهولة الحصول عليه وتحضيره. يتكون الرمل غالبًا من السيليكا SiO_2، مع وجود نسب متفاوتة من الشوائب المعدنية مثل أكاسيد الحديد والألمنيوم والكربونات.

ورغم أن الرمل لا يمتلك عادة مساحة سطحية كبيرة مقارنة بالمواد المازّة المتقدمة مثل الفحم النشط أو الطين المعدل، إلا أنه قد يساهم في إزالة جزء من الملوثات النفطية من خلال الامتزاز السطحي والاحتجاز الفيزيائي داخل الفراغات بين الحبيبات [40].

أهم أسباب اختيار رمل واد سوف:

التوفر المحلي:	يوجد بكميات كبيرة في البيئة الصحراوية
التكلفة المنخفضة:	لا يحتاج إلى تصنيع أو شراء مكلف
الثبات الكيميائي:	يتحمل ظروفًا مختلفة دون تغير كبير
سهولة التحضير:	يمكن غسله وتجفيفه وغربلته بسهولة
قابلية الاستعمال في الترشيح:	مناسب كوسط حبيبي في أنظمة المعالجة

الشكل (2-2): رمل واد سوف المستعمل كمادة مازّة طبيعية قبل وبعد التحضير.

2.3. طين حاسي مسعود:

تم اختيار طين حاسي مسعود كمادة مازّة ثانية في هذه الدراسة، نظرًا للخصائص المعروفة للمواد الطينية في مجال الامتزاز. فالطين يتميز ببنية دقيقة الحبيبات، ومساحة سطحية أعلى من الرمل، إضافة إلى احتوائه على مواقع فعالة يمكن أن تتفاعل مع الملوثات العضوية أو تساهم في احتجازها على السطح أو داخل المسام.

تعود قدرة الطين على الامتزاز إلى تركيبه المعدني، إذ تتكون معادن الطين عادة من سيليكات الألمنيوم المائية، وقد تحتوي أيضًا على أكاسيد الحديد والمغنيسيوم والكالسيوم. كما أن بعض أنواع الطين تمتلك قدرة تبادل كاتيوني ومسامات دقيقة تساعد في تحسين التفاعل بين سطح الطين والمادة الممتزّة [41].

- **أهم أسباب اختيار طين حاسي مسعود:**

مساحة سطحية معتبرة:	**توفر عددًا أكبر من مواقع الامتزاز**
نشاط سطحي أعلى من الرمل:	يساعد على تثبيت الملوثات
توفر محلي:	مادة طبيعية قريبة من مناطق النشاط البترولي
تكلفة منخفضة:	بديل اقتصادي للمواد المازّة التجارية
قابلية التحسين:	يمكن تنشيطه حراريًا أو كيميائيًا لرفع كفاءته

الشكل (2-3): طين حاسي مسعود المستعمل في تجارب امتزاز الديزل.

4. تحضير المواد المازّة:

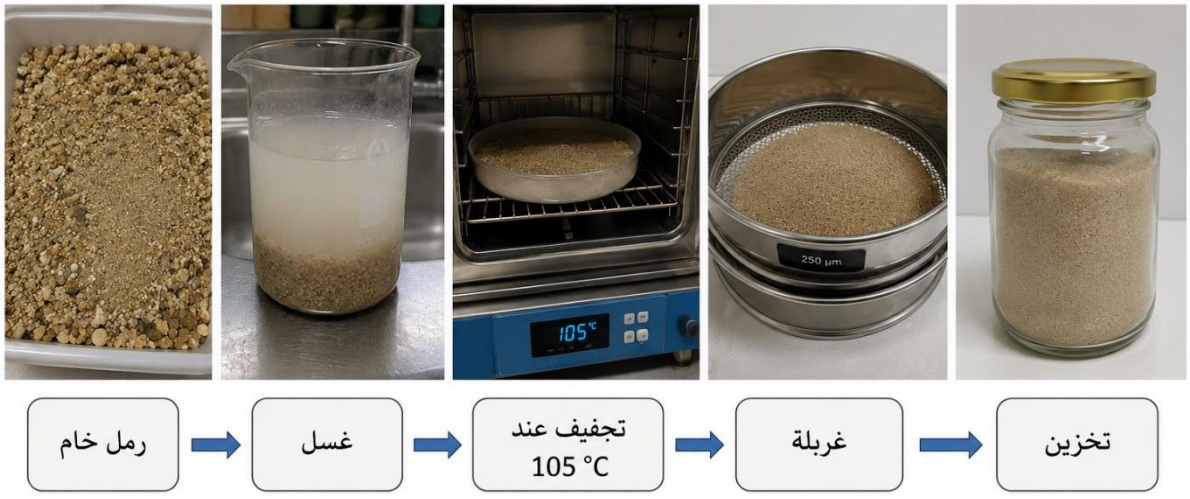
تُعد مرحلة تحضير المواد المازّة خطوة مهمة قبل استعمالها في تجارب الامتزاز، لأن وجود الشوائب أو اختلاف حجم الحبيبات قد يؤثر على دقة النتائج. لذلك تم إخضاع كل من الرمل والطين إلى مجموعة من العمليات الأولية مثل الغسل، التجفيف، السحق، الغربلة والتخزين.

1.4. تحضير الرمل:

مر تحضير الرمل بعدة مراحل متتابعة، والهدف منها الحصول على مادة نظيفة ومتجانسة قدر الإمكان من حيث حجم الحبيبات.

1.1.4. مراحل تحضير الرمل:

1. **الغسل:** تم غسل الرمل عدة مرات بالماء لإزالة الأتربة، الأملاح الذائبة، المواد العضوية الخفيفة، والجسيمات الدقيقة العالقة. تساعد هذه المرحلة على تقليل تأثير الشوائب التي قد تتداخل مع عملية الامتزاز أو مع القياس الطيفي .
2. **التجفيف:** بعد الغسل، تم تجفيف الرمل في فرن عند درجة حرارة تقارب : $105°C$ وذلك للتخلص من الرطوبة الموجودة بين الحبيبات وعلى السطح.
3. **الغربلة:** بعد التجفيف، تم تمرير الرمل عبر مناخل للحصول على حجم حبيبي متقارب. وتساعد الغربلة على تقليل التباين بين العينات وتحسين قابلية تكرار النتائج .
4. **التخزين:** تم حفظ الرمل المحضر في أوعية نظيفة وجافة ومحكمة الغلق إلى حين استعماله في التجارب .



الشكل (2-4): مخطط تحضير الرمل

2.4. تحضير الطين:

تم تحضير الطين بطريقة تسمح بالحصول على مسحوق ناعم ومتجانس، لأن حجم الجسيمات يلعب دورًا مهمًا في كفاءة الامتزاز. فكلما صغر حجم الحبيبات زادت المساحة السطحية المتاحة للتفاعل مع الملوث.

1.2.4. مراحل تحضير الطين:

1. **التجفيف الأولي:** جُفف الطين للتخلص من الرطوبة الطبيعية التي قد تكون موجودة فيه .
2. **السحق:** بعد التجفيف، تم سحق الطين للحصول على جسيمات أصغر وأكثر تجانسًا .
3. **الغربلة:** تم غربلة الطين للحصول على حجم حبيبي مناسب للتجارب، مما يضمن توزيعًا أفضل في الوسط المائي أثناء التحريك .
4. **التنشيط الحراري أو الكيميائي عند الحاجة:** يمكن تنشيط الطين حراريًا أو كيميائيًا بهدف تحسين خصائصه السطحية. ويساعد التنشيط عادة على زيادة المساحة السطحية، إزالة بعض الشوائب، فتح المسام، ورفع عدد المواقع الفعالة المتاحة للامتزاز .
5. **التخزين:** حُفظ الطين المحضر في أوعية جافة ومحكمة الغلق لتجنب امتصاص الرطوبة أو التلوث الخارجي .

الشكل (2-5): مخطط تحضير الطين

5. تحضير المحاليل الملوثة بالديزل:

تم تحضير محاليل مائية ملوثة بالديزل بتراكيز ابتدائية مختلفة من أجل دراسة تأثير التركيز الابتدائي على كفاءة الإزالة. ونظرًا لأن الديزل ضعيف الذوبان في الماء، فإن تحضير محلول ملوث متجانس يتطلب تحريكًا جيدًا يسمح بتوزيع قطرات الديزل في الوسط المائي على شكل مستحلب دقيق نسبيًا.

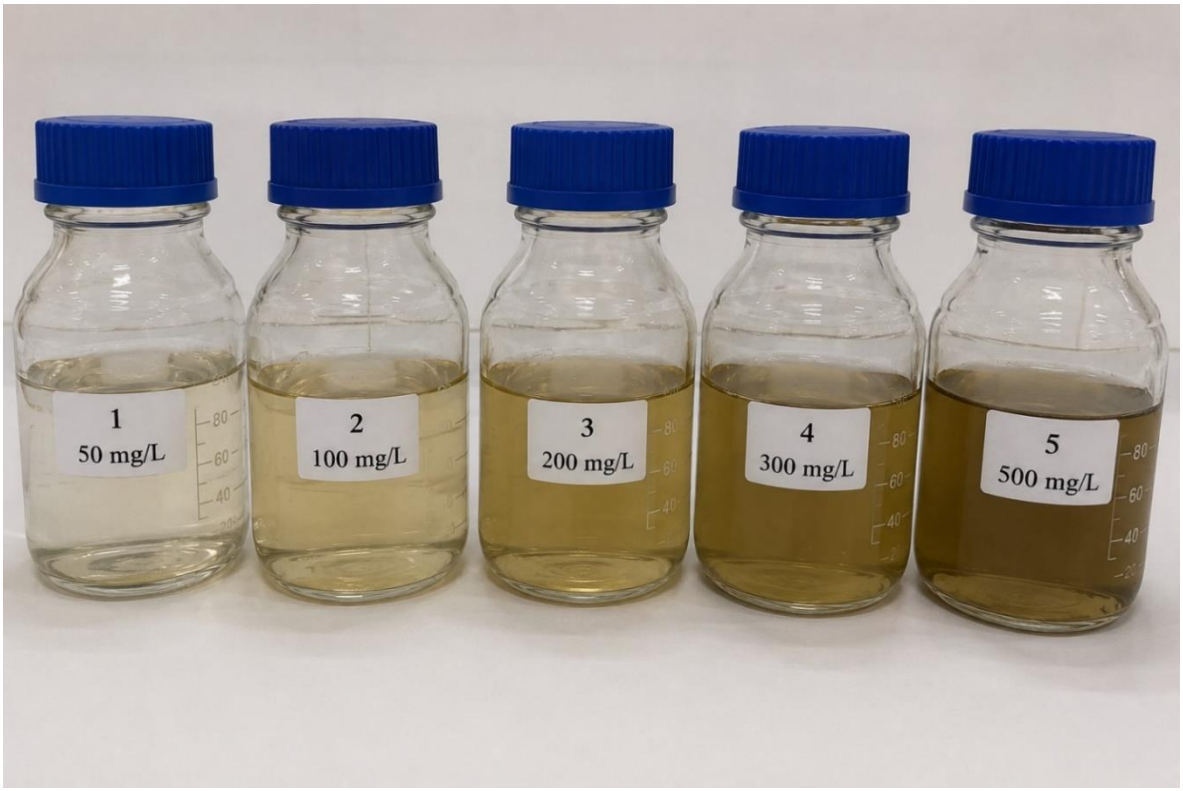
في البداية، تم تحضير محلول أم للديزل، ثم انطلاقًا منه حُضرت محاليل مخففة بتراكيز مختلفة. وقد اعتمدت الدراسة التراكيز الابتدائية الآتية:

$$C_0 = 50,\ 100,\ 200,\ 300,\ 500\ mg/L$$

تم استعمال التحريك لضمان تجانس المحاليل قبل بداية التجارب، كما تم تحضير كل محلول مباشرة قبل التجربة قدر الإمكان لتجنب حدوث فصل واضح بين الطور المائي والطور العضوي.

جدول (2-3): التراكيز الابتدائية المعتمدة في الدراسة

رقم المحلول	التركيز الابتدائي للديزل C_0 بوحدة mg/L
1	50
2	100
3	200
4	300
5	500



الشكل (2-6): المحاليل المائية الملوثة بالديزل عند تراكيز ابتدائية مختلفة.

6. الأجهزة والأدوات المخبرية المستعملة:

استُعملت مجموعة من الأجهزة والأدوات المخبرية لإنجاز التجارب وضمان دقة القياسات. ويبين الجدول الآتي أهم هذه الأدوات ووظيفتها.

جدول (2-4): الأجهزة والأدوات المستعملة

الجهاز أو الأداة	الوظيفة
ميزان إلكتروني حساس	وزن كتل المواد المازّة بدقة
فرن تجفيف	تجفيف الرمل والطين عند درجات حرارة محددة
مناخل مخبرية	توحيد حجم حبيبات المواد المازّة
جهاز تحريك مغناطيسي أو ميكانيكي	ضمان تماس جيد بين المحلول والمادة المازّة
كؤوس وقوارير زجاجية	تحضير المحاليل وإجراء التجارب
ماصة أو مخبار مدرج	قياس الحجوم بدقة
جهازpH-meter	قياس وضبط درجة الحموضة
ورق ترشيح أو جهاز طرد مركزي	فصل المادة المازّة عن المحلول بعد الامتزاز
جهازUV-Visible	قياس تركيز الديزل المتبقي في المحلول

7. تقنية التحليل الطيفيUV-Visible :

تم تحليل تركيز الديزل المتبقي في المحاليل باستعمال جهاز المطيافية فوق البنفسجية-المرئية $UV\text{-}Visible$. تعتمد هذه التقنية على قياس امتصاصية المحلول للضوء عند أطوال موجية معينة، حيث تظهر بعض المركبات الهيدروكربونية، خاصة العطرية منها، امتصاصًا في المجال فوق البنفسجي.

في هذه الدراسة، تم القياس في المجال الطيفي الممتد تقريبًا بين:

$$280 - 400\ nm$$

وهو المجال الذي يمكن أن تظهر فيه مكونات الديزل امتصاصًا ملحوظًا. ونظرًا لإمكانية تشكل مستحلبات زيتية دقيقة تسبب تشتتًا ضوئيًا وتؤثر على قراءة الامتصاصية، فقد تم اعتماد تصحيح للتشتت قبل استخراج القيم النهائية للامتصاصية.

❖ منحنى المعايرة:

قبل تحليل العينات المجهولة، تم إعداد منحنى معايرة باستعمال محاليل ديزل معلومة التركيز. ويعد منحنى المعايرة خطوة أساسية لأنه يسمح بتحويل قيم الامتصاصية المقاسة إلى تراكيز فعلية.

يعبر عن العلاقة بين الامتصاصية والتركيز عادةً بالمعادلة الخطية:

$$A = aC + b$$

حيث:

A الامتصاصية المقاسة

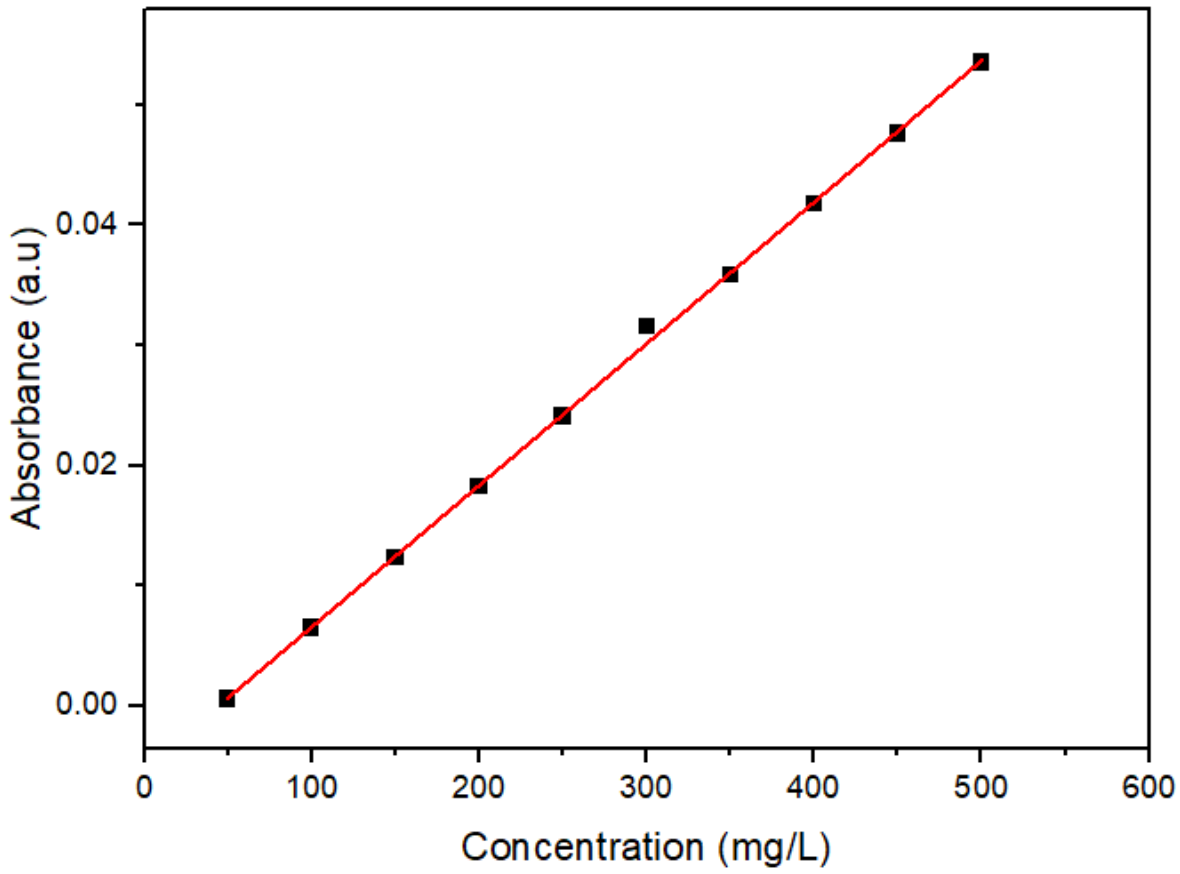
C تركيز الديزل في المحلول

a ميل منحنى المعايرة

b ثابت التقاطع مع محور الامتصاصية

وبعد الحصول على معادلة المعايرة، يمكن حساب تركيز الديزل المتبقي في العينات باستعمال العلاقة:

$$C = \frac{A - b}{a}$$



الشكل (2-7): منحنى المعايرة الطيفية للديزل المستعمل في حساب التراكيز المتبقية.

8. تجارب الامتزاز:

أُجريت تجارب الامتزاز وفق الطريقة الدفعية، وهي من أكثر الطرق استعمالًا في الدراسات المخبرية لأنها بسيطة وتسمح بدراسة تأثير عدة عوامل مثل زمن التماس، التركيز الابتدائي، كتلة المادة المازّة ودرجة الحموضة.

تعتمد هذه الطريقة على وضع حجم معين من المحلول الملوث في تماس مباشر مع كمية محددة من المادة المازّة، ثم تحريك المزيج لمدة زمنية معينة حتى يحدث الامتزاز. بعد ذلك، يتم فصل المادة الصلبة عن المحلول وتحليل الطور السائل لتحديد كمية الديزل المتبقية.

❖ مبدأ الطريقة الدفعية:

الشكل (2-8): مخطط عام لتجربة الامتزاز بالطريقة الدفعية

❖ شروط التجربة:

اعتمدت التجارب شروطًا مخبرية ثابتة قدر الإمكان حتى تكون المقارنة بين الرمل والطين أكثر دقة. وكانت الشروط الأساسية كما يلي [42]:

جدول (2-5): الشروط التجريبية المعتمدة

العامل	القيمة المعتمدة
حجم المحلول V	$100\ mL = 0.1\ L$
كتلة المادة المازّة m	$1\ g$
التراكيز الابتدائية C_0	$50، 100، 200، 300، 500\ mg/L$
درجة الحرارة	$25°C$تقريبًا
pHالوسط	قريب من 7
أزمنة التماس	$0، 15، 30، 45، 60\ min$
نوع التجربة	امتزاز دفعيBatch adsorption
المواد المازّة	رمل واد سوف، طين حاسي مسعود

9. خطوات إجراء تجربة الامتزاز:

تم تنفيذ تجربة الامتزاز وفق الخطوات الآتية:

1. تحضير حجم $100\ mL$من محلول الديزل بتركيز ابتدائي معلوم .
2. قياس أو ضبط قيمة pH عند قيمة قريبة من التعادل، أي :

$$pH \approx 7$$

3. إضافة كتلة مقدارها :

$$m = 1\ g$$

من المادة المازّة، سواء الرمل أو الطين.

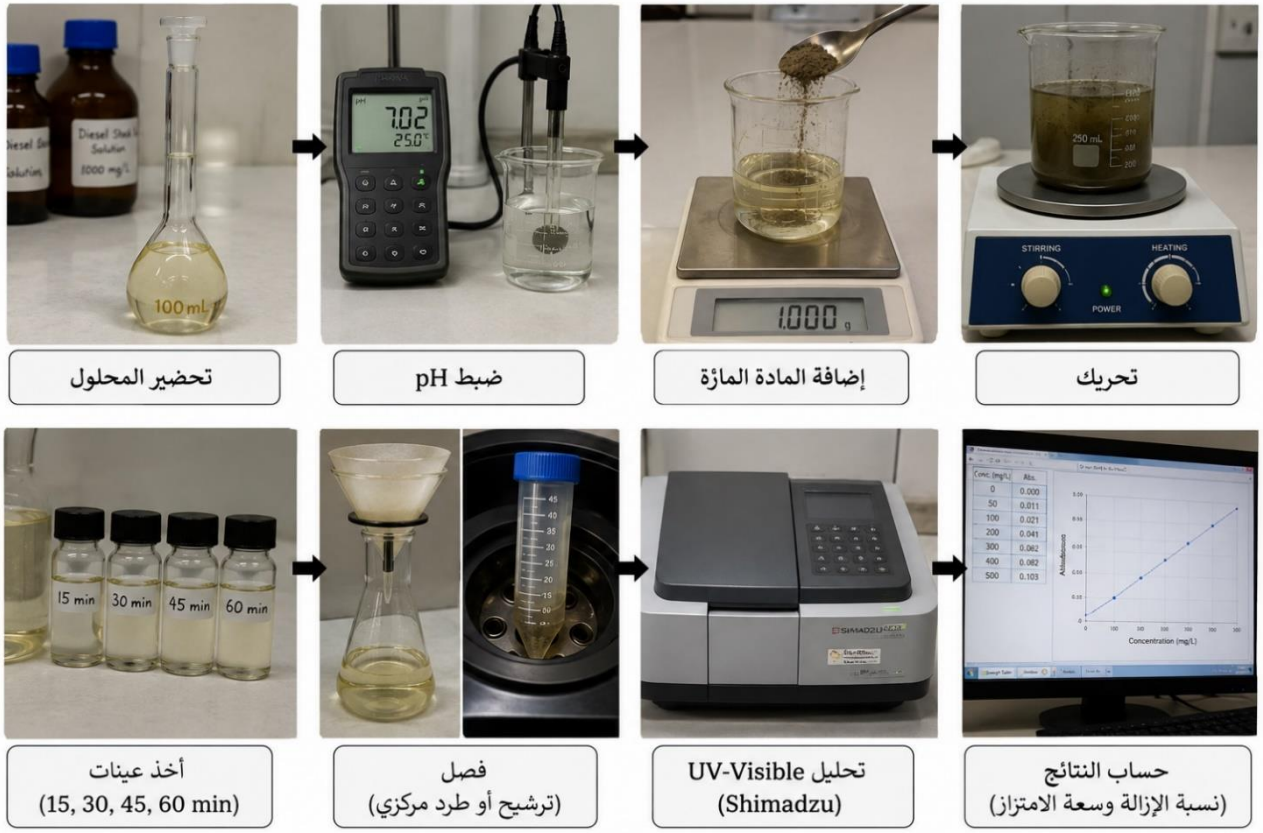
4. وضع المزيج تحت التحريك لضمان تماس جيد بين المادة المازّة والمحلول .
5. أخذ عينات عند أزمنة محددة :

$$t = 15,\ 30,\ 45,\ 60\ min$$

6. فصل المادة الصلبة عن المحلول بعد كل زمن تماس مناسب، باستعمال الترشيح أو الطرد المركزي حسب المتاح .

7. تحليل المحلول الصافي باستعمال جهاز $UV\text{-}Visible$ لتحديد التركيز المتبقي من الديزل .

8. حساب نسبة الإزالة وسعة الامتزاز باستعمال العلاقات الرياضية المناسبة .



الشكل (2-9): التسلسل العملي المعتمد في إجراء تجارب امتزاز الديزل.

10.دراسة العوامل المؤثرة في الامتزاز:

تمت دراسة مجموعة من العوامل التي يمكن أن تؤثر على كفاءة إزالة الديزل من الماء. وتساعد هذه الدراسة على فهم سلوك الامتزاز وتحديد الشروط التي تعطي أفضل أداء للمادة المازّة [43].

○ تأثير زمن التماس:

يعد زمن التماس من أهم العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز. ففي بداية التجربة تكون معظم المواقع الفعالة على سطح المادة المازّة شاغرة، لذلك تكون سرعة الامتزاز مرتفعة. ومع مرور الزمن، تبدأ هذه المواقع بالامتلاء تدريجيًا، فينخفض معدل الامتزاز إلى أن يصل النظام إلى حالة شبه توازن.

في هذه الدراسة، تمت متابعة تغير تركيز الديزل المتبقي مع الزمن عند الأزمنة:

$$0,\ 15,\ 30,\ 45,\ 60\ min$$

وسمح ذلك بتحديد سلوك كل مادة مازّة من حيث سرعة إزالة الديزل من الماء.

- **تأثير التركيز الابتدائي:**

يمثل التركيز الابتدائي C_0القوة الدافعة لانتقال جزيئات الديزل من المحلول نحو سطح المادة المازّة. فعند التراكيز المرتفعة، يزداد عدد الجزيئات المتاحة للامتزاز، مما قد يؤدي إلى ارتفاع سعة الامتزاز. لكن في المقابل، قد تنخفض نسبة الإزالة إذا أصبحت المواقع الفعالة غير كافية لاحتجاز كمية كبيرة من الملوث.

لذلك تم اختيار مجال واسع نسبيًا من التراكيز:

$$50 - 500\ mg/L$$

لإظهار قدرة كل من الرمل والطين على التعامل مع مستويات مختلفة من التلوث.

- **تأثير نوع المادة المازّة:**

تختلف كفاءة الامتزاز باختلاف طبيعة المادة المازّة. فالرمل يتميز بحبيبات أكبر ومساحة سطحية أقل، بينما يمتلك الطين عادة بنية أدق ومساحة سطحية أكبر ومواقع فعالة أكثر. ولهذا السبب، فإن المقارنة بين رمل واد سوف وطين حاسي مسعود تسمح بتقييم أثر الخصائص الجيولوجية والسطحية على إزالة الديزل من الماء.

- **تأثير درجة الحموضةpH :**

تؤثر درجة الحموضة على شحنة سطح المادة المازّة وعلى استقرار الملوث في الوسط المائي. وبما أن الديزل ملوث عضوي غير قطبي غالبًا، فإن تأثير pH قد لا يكون مباشرًا مثلما هو الحال في امتزاز الأيونات المعدنية، لكنه قد يؤثر على المواد المصاحبة وعلى حالة السطح وعلى استقرار المستحلبات الزيتية.

في هذه الدراسة تم العمل في وسط قريب من التعادل:

$$pH \approx 7$$

وذلك لمحاكاة ظروف مائية طبيعية نسبيًا وتجنب التأثيرات القوية للأوساط الحامضية أو القاعدية.

11.الحسابات المستعملة في تقييم الامتزاز:

بعد الحصول على التركيز المتبقي للديزل في المحلول، تم حساب مؤشرين أساسيين لتقييم أداء المواد المازّة :**نسبة الإزالة وسعة الامتزاز**.

- **حساب نسبة الإزالة:**

تعبر نسبة الإزالة عن النسبة المئوية للديزل الذي تمت إزالته من المحلول مقارنة بالتركيز الابتدائي. وتحسب بالعلاقة:

$$Removal(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

حيث:

C_0 التركيز الابتدائي للديزل mg/L

C_t تركيز الديزل عند الزمن t mg/L

$Removal(\%)$ نسبة إزالة الديزل $\%$

وعند حالة التوازن يمكن كتابة العلاقة بالشكل:

$$Removal_e(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

حيث C_eهو تركيز الديزل عند التوازن.

- **حساب سعة الامتزاز اللحظية:**

تعبر سعة الامتزاز q_tعن كمية الديزل الممتزّة على وحدة كتلة من المادة المازّة عند زمن معين. وتحسب بالعلاقة:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

حيث:

q_t	سعة الامتزاز عند الزمن t	mg/g
C_0	التركيز الابتدائي	mg/L
C_t	التركيز عند الزمن t	mg/L
V	حجم المحلول	L
m	كتلة المادة المازّة	g

وبما أن حجم المحلول المستعمل في الدراسة هو:

$$V = 0.1\ L$$

وكتلة المادة المازّة هي:

$$m = 1\ g$$

فإن العلاقة تصبح:

$$q_t = 0.1(C_0 - C_t)$$

- **حساب سعة الامتزاز عند التوازن:**

عند الوصول إلى حالة التوازن، تصبح كمية الديزل الممتزة شبه ثابتة، ويُرمز لها بـ: q_e وتحسب بالعلاقة:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

ومع الشروط المعتمدة في الدراسة:

$$q_e = 0.1(C_0 - C_e)$$

في معالجة النتائج، تم اعتماد زمن $45\ min$ كزمن توازن تقريبي، وبالتالي استُعمل التركيز عند هذا الزمن باعتباره C_e في دراسة متساويات الامتزاز.

12.دراسة متساويات الامتزاز:

تهدف دراسة متساويات الامتزاز إلى فهم العلاقة بين كمية الديزل الممتزّة على سطح المادة المازّة وتركيزه المتبقي في المحلول عند التوازن، وتسمح هذه الدراسة بتحديد السعة القصوى للامتزاز وطبيعة السطح وآلية التفاعل بين الديزل والمادة المازّة.

في هذه الدراسة، تم تطبيق نموذجين رئيسيين هما:

1. نموذج لانكماير $Langmuir$
2. نموذج فريندلش $Freundlich$

1.12. نموذج لانكماير Langmuir :

يفترض نموذج لانكماير أن الامتزاز يحدث على سطح متجانس، وأن جميع مواقع الامتزاز متكافئة، وأن كل موقع يستقبل جزيئًا أو كمية محددة من المادة الممتزّة، مما يؤدي إلى تكوين طبقة واحدة فقط.

تعطى الصيغة غير الخطية لنموذج لانكماير بالعلاقة:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

أما الشكل الخطي المستعمل غالبًا فهو:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}}$$

حيث:

q_e سعة الامتزاز عند التوازن mg/g

C_e تركيز الديزل عند التوازن mg/L

q_{max} السعة القصوى للامتزاز mg/g

K_L ثابت لانكماير المرتبط بطاقة الامتزاز L/mg

من خلال رسم العلاقة:

$$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$$

يمكن حساب q_{max}من ميل المستقيم، وحساب K_Lمن نقطة التقاطع.

2.12. نموذج فريندلش Freundlich :

يعد نموذج فريندلش نموذجًا تجريبيًا مناسبًا لوصف الامتزاز على الأسطح غير المتجانسة، ويفترض أن مواقع الامتزاز تختلف من حيث الطاقة، وأن الامتزاز قد لا يقتصر بالضرورة على طبقة واحدة.

تعطى معادلة فريندلش كما يلي:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

وبأخذ اللوغاريتم نحصل على الشكل الخطي:

$$\ln\ q_e = \ln\ K_F + \frac{1}{n} \ln\ C_e$$

حيث:

K_F	ثابت يعبر عن سعة الامتزاز
n	ثابت يعبر عن شدة الامتزاز
$1/n$	مؤشر على ملاءمة الامتزاز
C_e	تركيز الديزل عند التوازن
q_e	سعة الامتزاز عند التوازن

إذا كانت قيمة:

$$0 < \frac{1}{n} < 1$$

فإن ذلك يدل غالبًا على أن الامتزاز ملائم.

جدول (2-6): النماذج المستعملة في دراسة متساويات الامتزاز

النموذج	المعادلة الخطية	الثوابت المستخرجة	الدلالة
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}}$	q_{max}, K_L	امتزاز أحادي الطبقة على سطح متجانس
Freundlich	$\ln\ q_e = \ln\ K_F + \frac{1}{n} \ln\ C_e$	K_F, n	امتزاز على سطح غير متجانس

13.دراسة حركية الامتزاز:

تهدف دراسة الحركية إلى معرفة سرعة امتزاز الديزل على سطح الرمل والطين، وتحديد النموذج الرياضي الأكثر ملاءمة لوصف تطور كمية المادة الممتزة مع الزمن. وتعد هذه الدراسة مهمة لأنها لا تكتفي بتحديد كمية الديزل الممتزة، بل تسمح أيضًا بفهم المراحل التي تتحكم في سرعة العملية.

في هذه الدراسة، تم تطبيق نموذجين حركيين رئيسيين:

1. نموذج الرتبة الأولى الكاذبة
2. نموذج الرتبة الثانية الكاذبة

1.13. نموذج الرتبة الأولى الكاذبة:

يفترض هذا النموذج أن سرعة الامتزاز تتناسب مع الفرق بين سعة الامتزاز عند التوازن وسعة الامتزاز عند الزمن t .ويعبر عنه بالعلاقة:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

وبعد التكامل نحصل على الشكل الخطي:

$$\ln\ (q_e - q_t) = \ln\ q_e - k_1 t$$

حيث:

q_e	سعة الامتزاز عند التوازن
q_t	سعة الامتزاز عند الزمن t
k_1	ثابت سرعة الرتبة الأولى الكاذبة
t	زمن التماس

يتم اختبار هذا النموذج برسم $\ln(q_e - q_t)$ بدلالة t فإذا كان الرسم خطيًا، فإن النموذج يكون مناسبًا لوصف النتائج.

2.13. نموذج الرتبة الثانية الكاذبة:

يفترض هذا النموذج أن سرعة الامتزاز تعتمد على مربع الفرق بين q_e وq_t، ويعبر عنه بالمعادلة:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

أما الشكل الخطي فهو:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

حيث:

k_2	ثابت سرعة الرتبة الثانية الكاذبة
q_e	سعة الامتزاز عند التوازن
q_t	سعة الامتزاز عند الزمن t
t	زمن التماس

ومن خلال رسم $\frac{t}{q_t}$ بدلالة t يمكن تحديد مدى توافق النتائج التجريبية مع هذا النموذج، كما يمكن حساب الثابت k_2وسعة الامتزاز النظرية q_e.

جدول (2-7): النماذج الحركية المستعملة في الدراسة

النموذج الحركي	المعادلة الخطية	الثوابت المستخرجة	الهدف من الاستعمال
الرتبة الأولى الكاذبة	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	k_1, q_e	وصف الامتزاز في مراحله الأولى غالبًا
الرتبة الثانية الكاذبة	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	k_2, q_e	وصف الامتزاز المرتبط بتفاعل أقوى مع المواقع الفعالة

14.معالجة النتائج:

بعد الحصول على القيم التجريبية للتراكيز المتبقية، تم تنظيم النتائج في جداول وحساب المؤشرات الأساسية الآتية: $Removal(\%)$، q_eو q_t ثم تم تمثيل النتائج بيانيًا من أجل دراسة تغير التركيز المتبقي، نسبة الإزالة وسعة الامتزاز بدلالة الزمن والتركيز الابتدائي.

كما تم تطبيق نماذج Langmuir و Freundlichلدراسة متساويات الامتزاز، ونماذج الرتبة الأولى والثانية الكاذبة لدراسة الحركية. واعتمد تقييم جودة توافق النماذج مع النتائج على معامل الارتباط: R^2 حيث يدل اقتراب قيمة R^2 من الواحد على توافق أفضل بين النموذج الرياضي والنتائج التجريبية.

جدول (2-9): المعاملات المحسوبة من النتائج التجريبية

المعامل	العلاقة المستعملة	دلالته
نسبة الإزالة	$Removal(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$	كفاءة إزالة الديزل
سعة الامتزاز اللحظية	$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$	كمية الديزل الممتزة عند زمن معين
سعة الامتزاز عند التوازن	$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$	كمية الديزل الممتزة عند التوازن
معامل الارتباط	R^2	جودة توافق النموذج الرياضي

يمكن تلخيص المنهجية العامة المعتمدة في هذه الدراسة في المخطط الآتي:

الشكل (2-10): المخطط العام للمنهجية التجريبية المتبعة في دراسة امتزاز الديزل على الرمل والطين.

خلاصة الفصل الثاني:

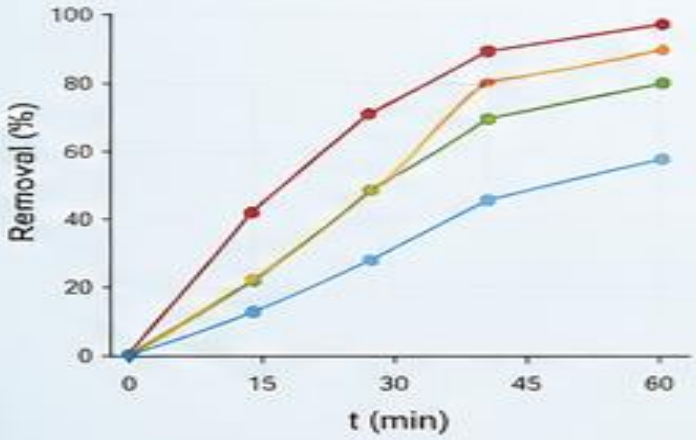
تم في هذا الفصل عرض المواد والطرق المعتمدة في دراسة إزالة الديزل من وسط مائي باستعمال رمل واد سوف وطين حاسي مسعود. وقد شمل ذلك وصف الملوث العضوي المدروس، وخصائص المواد المازّة الطبيعية، وخطوات تحضيرها قبل الاستعمال، إضافة إلى طريقة تحضير المحاليل الملوثة بالديزل بتراكيز مختلفة.

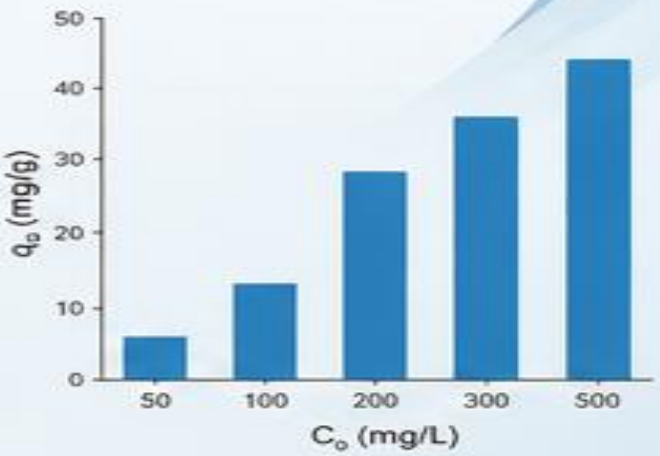
كما تم توضيح البروتوكول التجريبي المعتمد في تجارب الامتزاز بالطريقة الدفعية، حيث استُعمل حجم محلول قدره $100\ mL$، وكتلة مادة مازّة قدرها $1\ g$، وفي وسط قريب من التعادل ودرجة حرارة تقارب $25°C$.وتم قياس تراكيز الديزل المتبقية باستعمال جهاز $UV\text{-}Visible$، ثم حساب نسبة الإزالة وسعة الامتزاز عند الأزمنة المختلفة.

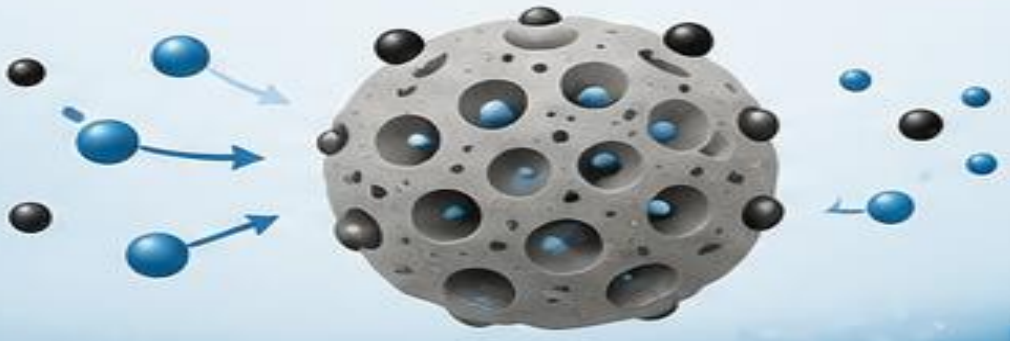
إضافة إلى ذلك، تم عرض النماذج الرياضية المستعملة في تفسير النتائج، والمتمثلة في نموذجي Langmuir و Freundlichلدراسة متساويات الامتزاز، ونموذجي الرتبة الأولى الكاذبة والرتبة الثانية الكاذبة لدراسة الحركية. وبذلك يشكل هذا الفصل الأساس المنهجي الذي ستُبنى عليه مناقشة النتائج في الفصل الثالث، من أجل تقييم فعالية الرمل والطين في إزالة الديزل من المياه الملوثة.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة







تحليل النتائج، تفسيرها،
ومناقشة آلية الامتزاز.

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

مقدمة الفصل الثالث:

يهدف هذا الفصل إلى عرض النتائج التجريبية المتحصل عليها من دراسة إزالة الديزل من وسط مائي باستعمال مادتين مازتين طبيعيتين محليتين، هما رمل وادي سوف الناعم وطين حاسي مسعود، مع تحليل هذه النتائج ومناقشتها وفق منظور علمي يربط بين الأداء التجريبي والخصائص الفيزيائية والكيميائية المحتملة للمواد المستعملة.

أُجريت تجارب الامتزاز بطريقة الدفعات (Batch Adsorption) باستعمال تراكيز ابتدائية مختلفة من الديزل تراوحت بين $C_0 = 50, 100, 200, 300, 500\ mg/L$ مع تثبيت الشروط التشغيلية الأساسية، والمتمثلة في حجم محلول قدره $V = 100\ mL$ وكتلة مادة مازة مقدارها $m = 1\ g$ وزمن تماس أقصى بلغ دقيقة 60وقد تم تتبع تطور الامتزاز زمنيًا من خلال قياس التركيز المتبقي للديزل عند فترات تماس مختلفة باستعمال جهاز UV-Visible spectrophotometer، ثم حساب المؤشرات الأساسية للأداء، والمتمثلة في:

- التركيز المتبقي C_t
- نسبة الإزالة Removal%
- سعة الامتزاز اللحظية q_t
- سعة الامتزاز عند التوازن q_e

كما تم تفسير النتائج بالاعتماد على نماذج التوازن، وخاصة Langmuirو Freundlich، إضافة إلى تحليل السلوك الحركي باستعمال نماذج Pseudo-first-orderو Pseudo-second-order.

ويهدف هذا التحليل إلى تحديد المادة الأكثر كفاءة في إزالة الديزل من الوسط المائي، وفهم طبيعة الامتزاز المسيطرة، سواء من حيث آلية التفاعل أو ديناميكية انتقال الملوث نحو السطح الفعال.

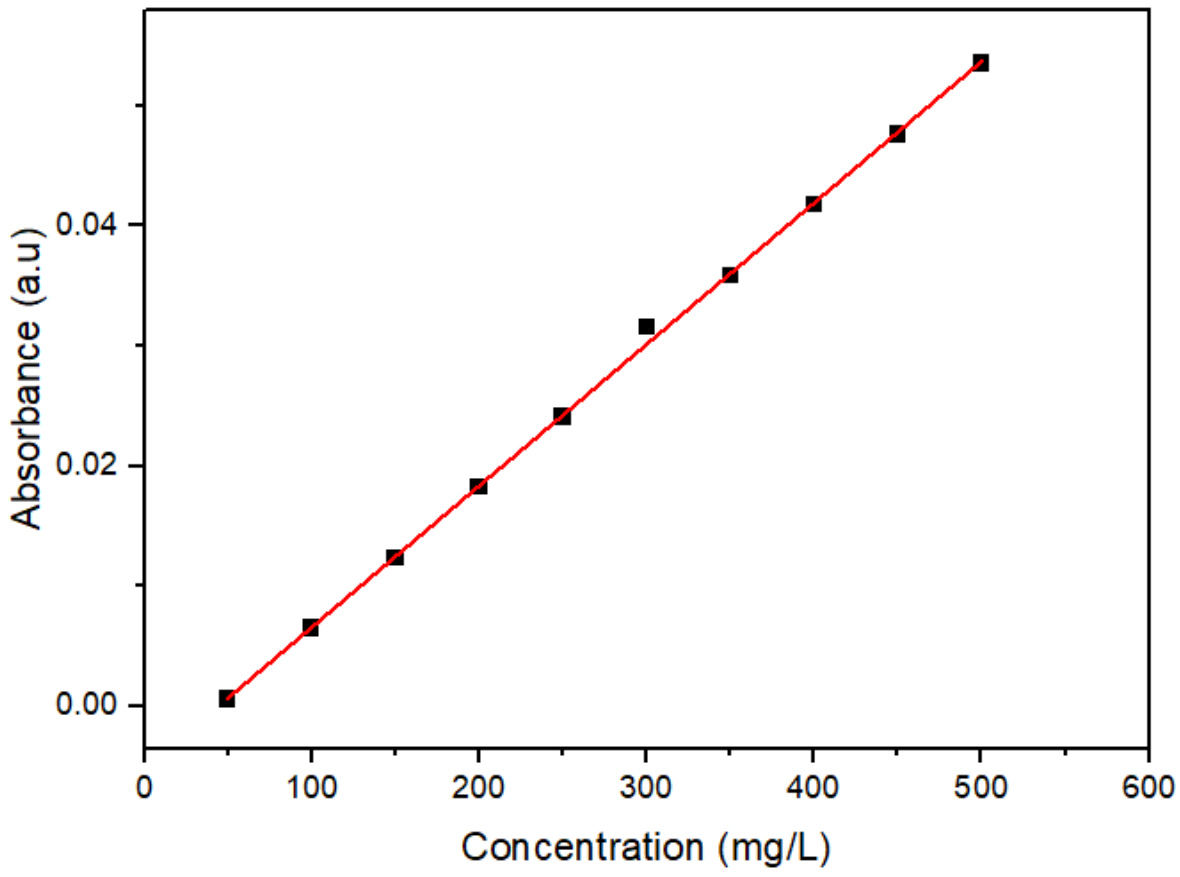
1. تحليل منحنى المعايرة والتحقق من صلاحية القياس الطيفي:

تُعد عملية تحديد التركيز المتبقي للملوث في الوسط المائي خطوة أساسية في تقييم كفاءة الامتزاز، إذ تعتمد جميع الحسابات اللاحقة الخاصة بنسبة الإزالة وسعة الامتزاز على دقة هذه القياسات.

في هذه الدراسة، تم اعتماد التحليل الطيفي باستعمال جهاز **UV-Visible** لقياس امتصاصية المحاليل الملوثة بالديزل، وذلك ضمن المجال الطيفي الذي تُظهر فيه المركبات الهيدروكربونية العطرية المكونة للديزل استجابة امتصاصية واضحة.

ونظرًا لأن الديزل لا يذوب كليًا في الماء، بل يشكل غالبًا مستحلبات زيتية دقيقة وقطيرات معلقة، فإن القياس الطيفي المباشر قد يتأثر بظاهرة التشتت الضوئي(Light Scattering) ، مما يؤدي إلى تضخيم الامتصاصية الظاهرية وعدم تمثيلها الحقيقي لتركيز الملوث [44].

ولتجاوز هذه الإشكالية، تم اعتماد تصحيح مناسب للتشتت قبل بناء منحنى المعايرة، مما سمح بتحسين دقة العلاقة بين الإشارة الطيفية والتركيز الفعلي [45].



.الشكل (3-1): منحنى المعايرة الطيفية للديزل بعد تصحيح التشتت

يُظهر منحنى المعايرة علاقة منتظمة ومتزايدة بين الامتصاصية المصححة وتركيز الديزل، وهو ما يدل على أن الاستجابة الطيفية ضمن المجال المدروس مناسبة للاستعمال الكمي.

وتشير هذه الخطية إلى أن النظام التحليلي المعتمد يتمتع بدرجة مقبولة من الثبات، كما تؤكد أن إجراء تصحيح التشتت كان فعالًا في الحد من تأثير العكارة الناتجة عن القطرات الزيتية الدقيقة.

وتكمن أهمية هذا المنحنى في أنه يمثل الأداة المرجعية لتحويل قيم الامتصاصية المقاسة أثناء تجارب الامتزاز إلى تراكيز فعلية متبقية، مما يجعله عنصرًا أساسيًا في موثوقية النتائج اللاحقة.

2. تأثير زمن التماس على التركيز المتبقي للديزل:

يمثل زمن التماس أحد أهم المتغيرات التشغيلية في عمليات الامتزاز، إذ يتحكم مباشرة في مدة تعرض جزيئات الملوث للمواقع الفعالة المتاحة على سطح المادة المازة.

فعند بداية التماس، تكون المواقع الفعالة متوفرة بكثرة، مما يسمح بحدوث امتزاز سريع، بينما يتباطأ المعدل تدريجيًا مع امتلاء هذه المواقع والاقتراب من حالة التوازن.

لدراسة هذا التأثير، تم قياس التركيز المتبقي للديزل عند فترات تماس مختلفة بلغت: دقيقة 60 ,45 ,30 ,15 وذلك عند تراكيز ابتدائية مختلفة لكل من الرمل والطين.

جدول (3-1): تغير التركيز المتبقي C_t بدلالة الزمن

المادة	$C_0(\mathrm{mg/L})$	C_{15}	C_{30}	C_{45}	C_{60}
الرمل	50	50.00	50.00	0.00	0.00
	100	77.30	39.80	7.71	0.00
	200	132.68	58.56	3.63	0.00
	300	199.02	87.83	5.44	0.00
	500	316.61	177.24	47.15	0.00
الطين	50	5.37	4.13	1.51	0.00
	100	49.63	1.73	1.73	0.00
	200	99.45	11.18	9.51	0.00
	300	155.11	22.31	10.12	0.00
	500	278.95	65.86	21.95	0.00

3. تحليل نتائج الرمل:

تُظهر النتائج الخاصة بالرمل انخفاضًا تدريجيًا واضحًا في التركيز المتبقي مع زيادة زمن التماس، وهو ما يدل على حدوث امتزاز فعلي لجزيئات الديزل على سطح الرمل.

فعند التركيز الابتدائي المنخفض:

$$50\ mg/L$$

لم يُلاحظ تغير واضح خلال أول 30 دقيقة، ثم حدث انخفاض حاد ليصل التركيز إلى الصفر عند الدقيقة 45.

ويمكن تفسير هذا السلوك بأن النظام احتاج في البداية إلى فترة تمهيدية قبل أن يصبح انتقال الملوث نحو المواقع الفعالة أكثر كفاءة.

أما عند التراكيز الأعلى:

$$100–500\ mg/L$$

فقد ظهر الانخفاض بصورة أكثر وضوحًا منذ الدقائق الأولى، مما يشير إلى أن زيادة التركيز الابتدائي رفعت القوة الدافعة لانتقال الملوث من الطور السائل نحو السطح الصلب.

وهذا سلوك معروف في الامتزاز، حيث يؤدي ارتفاع فرق التركيز بين المحلول وسطح المادة المازة إلى تعزيز النقل الكتلي.

4. تحليل نتائج الطين:

تُظهر نتائج الطين سلوكًا مختلفًا نسبيًا، إذ حدث انخفاض سريع وملحوظ جدًا في التركيز المتبقي منذ المراحل الأولى للتجربة.

فعند:

$$50\ mg/L$$

انخفض التركيز من:

$$50 \rightarrow 5.37\ mg/L$$

خلال أول 15 دقيقة فقط.

كما أظهر التركيز:

$$100\ mg/L$$

انخفاضًا يقارب 50% خلال نفس المدة.

ويشير هذا السلوك إلى أن الطين يمتلك سطحًا أكثر نشاطًا، وعددًا أكبر من المواقع الفعالة القادرة على التقاط جزيئات الديزل بسرعة أكبر من الرمل.

كما قد يرتبط هذا الأداء ببنية الطين الطبقية ومساميته الأعلى، إضافة إلى وجود شحنات سطحية ومواقع امتزاز غير متجانسة.

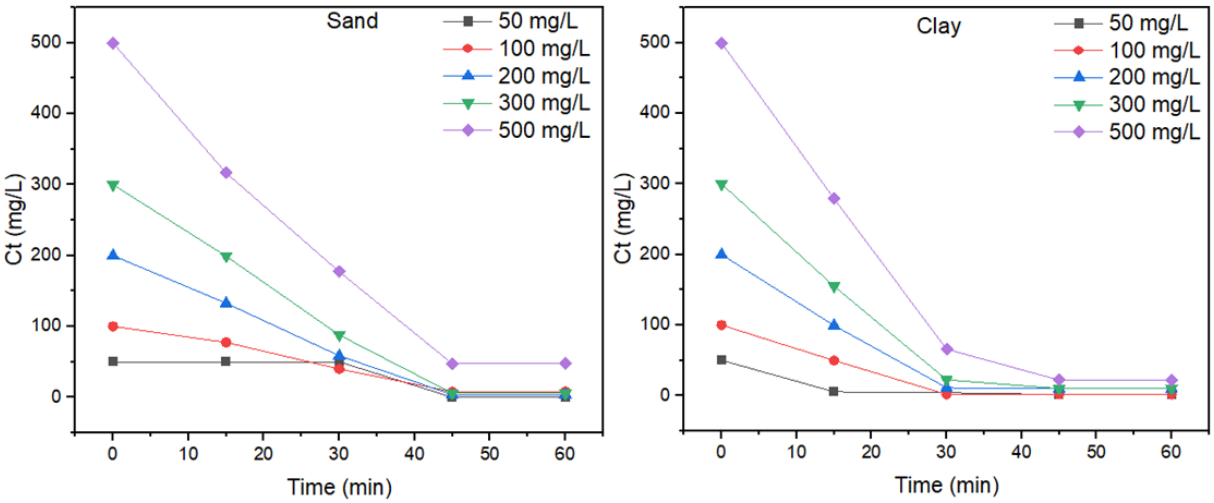
5. المقارنة بين الرمل والطين:

بالمقارنة بين المادتين، يتضح أن الطين يتميز بسرعة امتزاز أولية أعلى من الرمل، خاصة عند التراكيز المنخفضة والمتوسطة.

ويُعزى هذا التفوق إلى عدة عوامل محتملة:

- ارتفاع المساحة السطحية النوعية للطين
- الطبيعة الطبقية للبنية المعدنية
- وجود مسام دقيقة ومتوسطة
- زيادة عدد المواقع الفعالة
- قدرة أفضل على تثبيت المركبات الهيدروكربونية

في المقابل، يعتمد الرمل أساسًا على الامتزاز السطحي الخارجي، وهو ما قد يفسر بطء الاستجابة الأولية مقارنة بالطين.

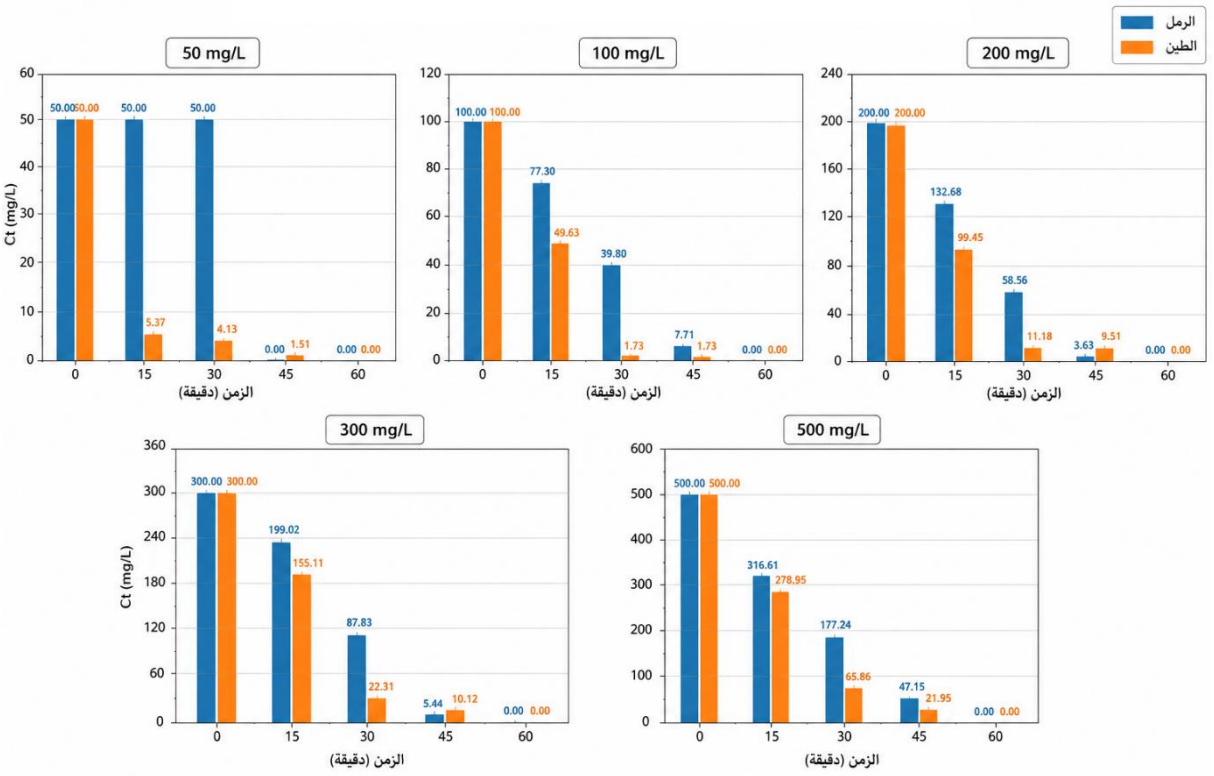


الشكل (3-2): تغير التركيز المتبقي C_t بدلالة الزمن باستعمال الرمل والطين

تؤكد الأشكال البيانية النتائج الرقمية السابقة، حيث تبدو منحنيات الطين أكثر انحدارًا في بداية التماس، وهو ما يعكس سرعة أكبر في إزالة الديزل.

أما منحنيات الرمل فتُظهر انخفاضًا تدريجيًا أكثر اعتدالًا، مما يشير إلى معدل امتزاز أبطأ نسبيًا.

كما أن تقارب المنحنيات نحو قيم منخفضة جدًا مع الزمن يدل على اقتراب النظام من حالة التوازن الامتزازي.



الشكل (3-3): مقارنة مباشرة بين الرمل والطين في تغير C_t عند نفس التراكيز الابتدائية

يوضح هذا الشكل مقارنة مباشرة بين أداء رمل وادي سوف وطين حاسي مسعود في إزالة الديزل من الوسط المائي عند نفس التراكيز الابتدائية وخلال نفس فترات التماس، مما يسمح بإجراء تقييم بصري واضح لكفاءة المادتين تحت

شروط تجريبية متطابقة. تُظهر النتائج أن التركيز المتبقي للديزل (Ct) ينخفض تدريجيًا مع الزمن لكلا المادتين، وهو ما يؤكد حدوث عملية الامتزاز بفعالية مع تقدم زمن التماس. كما يلاحظ أن الطين يحقق انخفاضًا أسرع في التركيز المتبقي مقارنة بالرمل، خاصة عند التراكيز المتوسطة والعالية(100–500 mg/L) ، حيث تكون قيم Ctأقل بشكل واضح خلال الدقائق الأولى من التجربة، مما يدل على سرعة امتزاز ابتدائية أعلى وكفاءة أكبر في التقاط جزيئات الديزل من الوسط المائي. ويمكن تفسير هذا السلوك بامتلاك الطين مساحة سطحية نوعية أعلى، وبنية مسامية أكثر تطورًا، إضافة إلى وجود مواقع فعالة أكثر تنوعًا مقارنة بالرمل، مما يعزز انتقال الملوث نحو سطح المادة المازة. ومع استمرار الزمن، تتقارب النتائج تدريجيًا بين المادتين مع اقترابهما من حالة التوازن، حيث تصل معظم القيم إلى مستويات منخفضة جدًا، مما يدل على أن كلتا المادتين فعالتان في إزالة الديزل، مع تفوق واضح للطين من حيث سرعة الاستجابة والكفاءة العامة.

6. تأثير زمن التماس على نسبة إزالة الديزل:

تمثل نسبة الإزالة أحد أهم المؤشرات العملية المستخدمة لتقييم كفاءة المادة المازة في إزالة الملوثات من الوسط المائي، إذ تعطي تصورًا مباشرًا عن الجزء الذي تم التخلص منه من التركيز الابتدائي.

وقد تم حساب نسبة الإزالة باستعمال العلاقة:

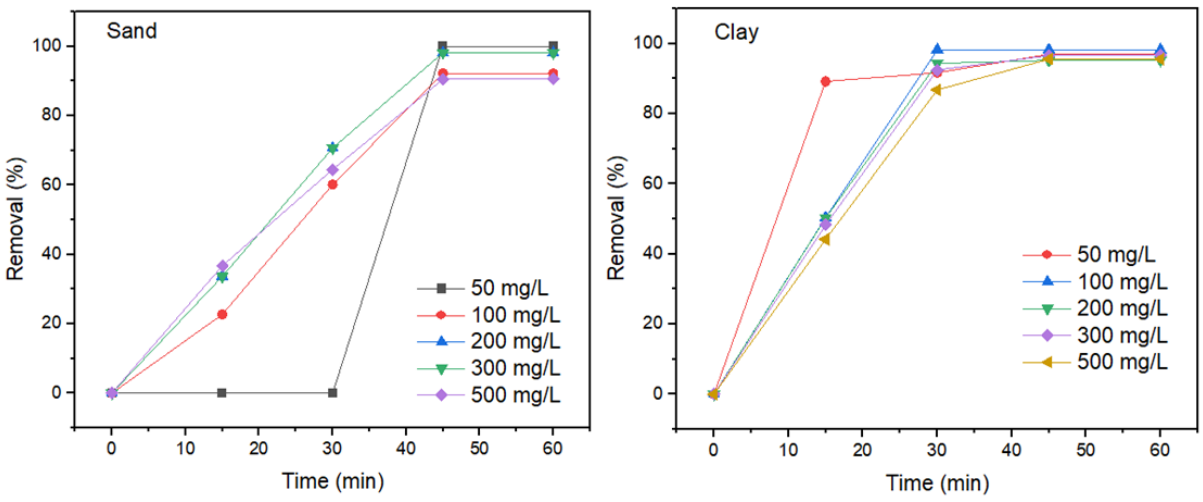
$$Removal(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

حيث:

- C_0: التركيز الابتدائي للديزل (mg/L)
- C_t: التركيز المتبقي عند الزمن t

وتسمح هذه العلاقة بتقييم الأداء الزمني لكل مادة مازة ومقارنة سرعة الاستجابة بين المواد المختلفة.

7. تحليل نتائج الرمل والطين:



الشكل (3-4): نسبة الإزالة للرمل والطين

1.7. تحليل نتائج الرمل:

تُظهر نتائج الرمل أن نسبة إزالة الديزل ترتفع تدريجيًا مع زيادة زمن التماس، وهو السلوك المتوقع في أنظمة الامتزاز، في المراحل الأولى، تكون المواقع الفعالة على سطح الرمل متاحة بشكل كبير، فتبدأ جزيئات الديزل في الالتصاق تدريجيًا بالسطح الخارجي.

ومع استمرار التماس، تزداد كمية الملوث الممتزة، فتتحسن نسبة الإزالة تدريجيًا حتى الاقتراب من القيم القصوى، ويلاحظ أن هذا الارتفاع يكون أكثر وضوحًا عند التراكيز الابتدائية المرتفعة، حيث تؤدي زيادة تركيز الملوث إلى تعزيز القوة الدافعة للنقل الكتلي من الطور السائل إلى سطح المادة المازة.

فعند:

$$500\ mg/L$$

كان الامتزاز أكثر نشاطًا مقارنة بالتراكيز المنخفضة، نظرًا لارتفاع احتمال اصطدام جزيئات الديزل بالمواقع الفعالة، كما أن الوصول إلى إزالة مرتفعة عند الأزمنة النهائية يشير إلى أن الرمل، رغم بطء استجابته الأولية، قادر على تحقيق أداء جيد عند توفير زمن تماس كافٍ.

2.7. تحليل نتائج الطين:

تُظهر نتائج الطين سلوكًا أكثر كفاءة، حيث ترتفع نسبة الإزالة بسرعة كبيرة منذ المراحل الأولى، ففي العديد من الحالات، تحقق المادة نسب إزالة مرتفعة خلال أول:

$$15–30 \text{ دقيقة}$$

وهو ما يدل على سرعة استجابة واضحة، ويعكس هذا الأداء وجود عدد كبير من المواقع الفعالة المتاحة، إضافة إلى قدرة سطح الطين على التقاط جزيئات الديزل بسرعة أكبر.

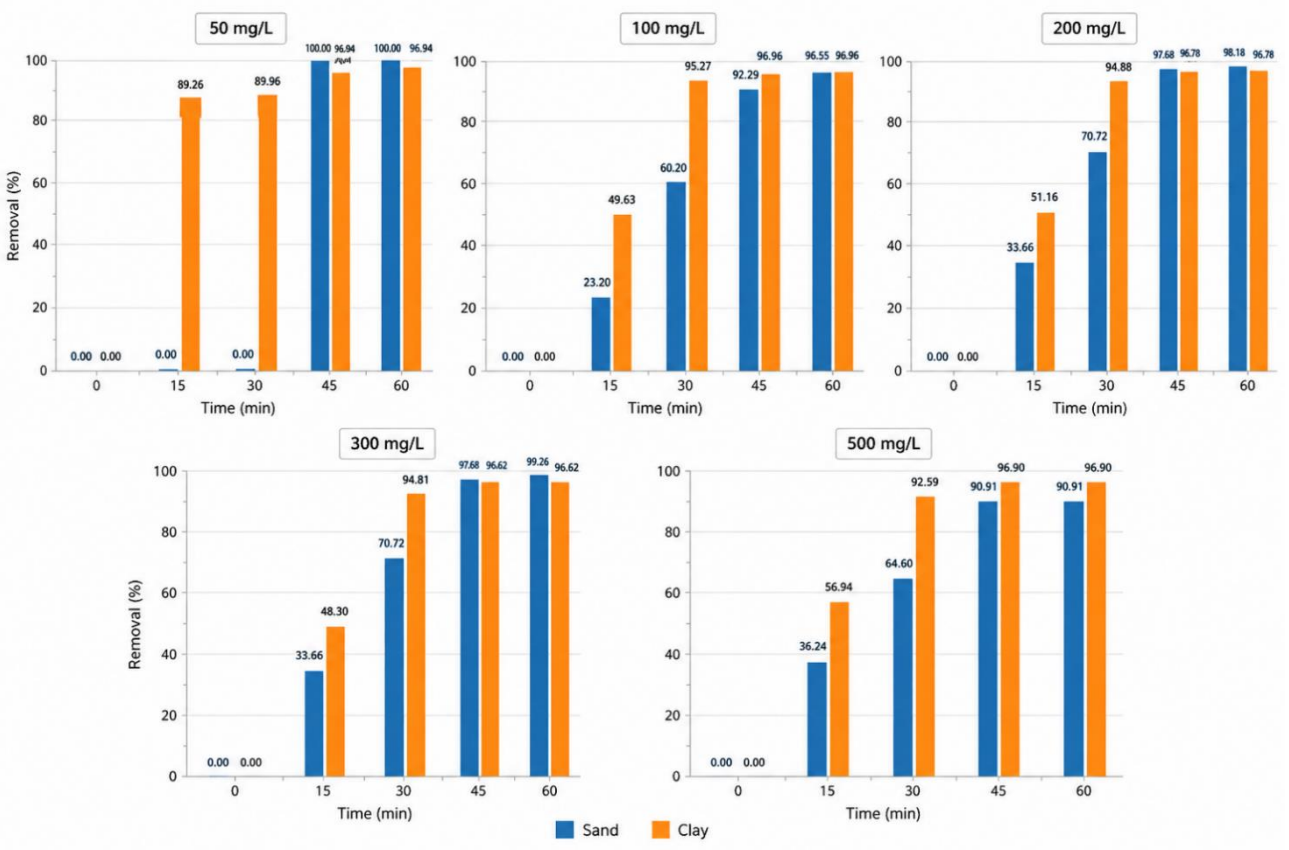
كما قد يرتبط ذلك بخصائص بنيوية معروفة للطين، مثل 25/6/2026:

- المساحة السطحية الأعلى
- البنية الطبقية
- وجود شحنات سطحية
- المسامية الداخلية

وهذه الخصائص تجعل انتقال الملوث نحو المواقع النشطة أكثر كفاءة مقارنة بالرمل.

3.7. المقارنة بين الرمل والطين:

بالمقارنة بين المادتين، يتضح أن الطين يتفوق بوضوح في مرحلة الامتزاز الأولية، فبينما يحتاج الرمل إلى زمن أطول للوصول إلى نسب إزالة مرتفعة، يحقق الطين استجابة أسرع بكثير، وهذا الفرق مهم عمليًا، لأن سرعة الإزالة تمثل عاملًا حاسمًا في التطبيقات الصناعية، خاصة عند الحاجة إلى تقليل زمن المعالجة، ومع ذلك يُلاحظ أن كلا المادتين يحققان في النهاية نسب إزالة مرتفعة، مما يدل على أن كلاهما قابل للاستعمال كمادة مازة، وإن كان الطين أكثر فعالية.



شكل :(3-5) مقارنة مباشرة لنسبة الإزالة بين الرمل والطين عند نفس التراكيز

8. تطور سعة الامتزاز اللحظية q_t:

تعكس سعة الامتزاز اللحظية كمية الملوث الممتزة على وحدة الكتلة من المادة المازة عند زمن معين.

وقد تم حسابها باستعمال العلاقة:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

وبما أن:

$$V = 0.1\ L$$

و:

$$m = 1\ g$$

تصبح:

$$q_t = 0.1(C_0 - C_t)$$

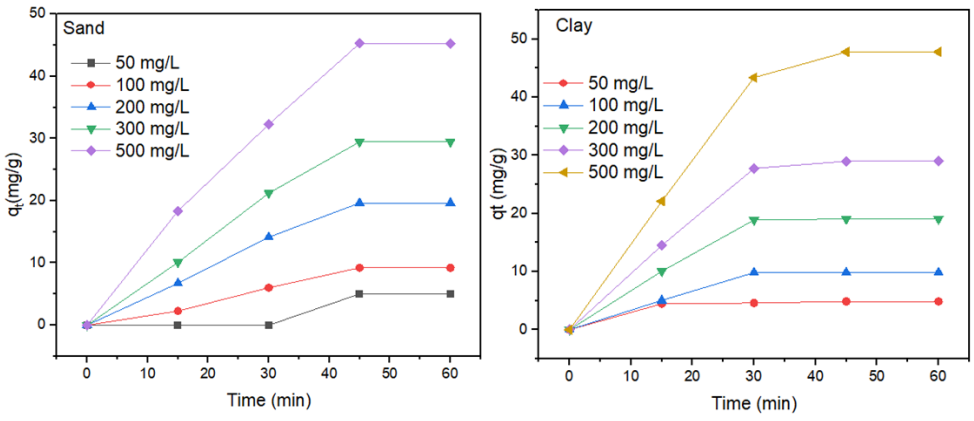
جدول (3-2): تغير سعة الامتزاز q_t بدلالة الزمن

المادة	$C_0(mg/L)$	q_0	q_{15}	q_{30}	q_{45}	q_{60}
الرمل	50	0.000	0.000	0.000	5.000	5.000
	100	0.000	2.270	6.020	9.229	10.000
	200	0.000	6.732	14.144	19.637	20.000
	300	0.000	10.098	21.217	29.456	30.000
	500	0.000	18.339	32.276	45.285	50.000
الطين	50	0.000	4.463	4.587	4.849	5.000
	100	0.000	5.037	9.827	9.827	10.000
	200	0.000	10.055	18.882	19.049	20.000
	300	0.000	14.489	27.769	28.988	30.000
	500	0.000	22.105	43.414	47.805	50.000

تُظهر النتائج أن سعة الامتزاز ترتفع تدريجيًا مع الزمن في جميع الحالات وهذا السلوك منطقي، لأن زيادة زمن التماس تمنح جزيئات الديزل فرصة أكبر للانتقال من الوسط المائي نحو سطح المادة المازة في المراحل الأولى، يكون معدل الامتزاز مرتفعًا بسبب وفرة المواقع الفعالة، لكن مع تقدم الزمن يتباطأ معدل الزيادة تدريجيًا بسبب [47]:

- تناقص المواقع الحرة
- ازدياد الإشغال السطحي
- الاقتراب من حالة التوازن

9. نتائج الرمل والطين:



الشكل (3-6): تطور q_t مع الزمن للرمل والطين

1.9. نتائج الرمل:

تُظهر بيانات الرمل نموًا تدريجيًا في سعة الامتزاز.

عند التراكيز المنخفضة، تكون القيم النهائية محدودة نسبيًا بسبب انخفاض كمية الملوث المتاحة.

أما عند:

$$500\ mg/L$$

فقد وصلت:

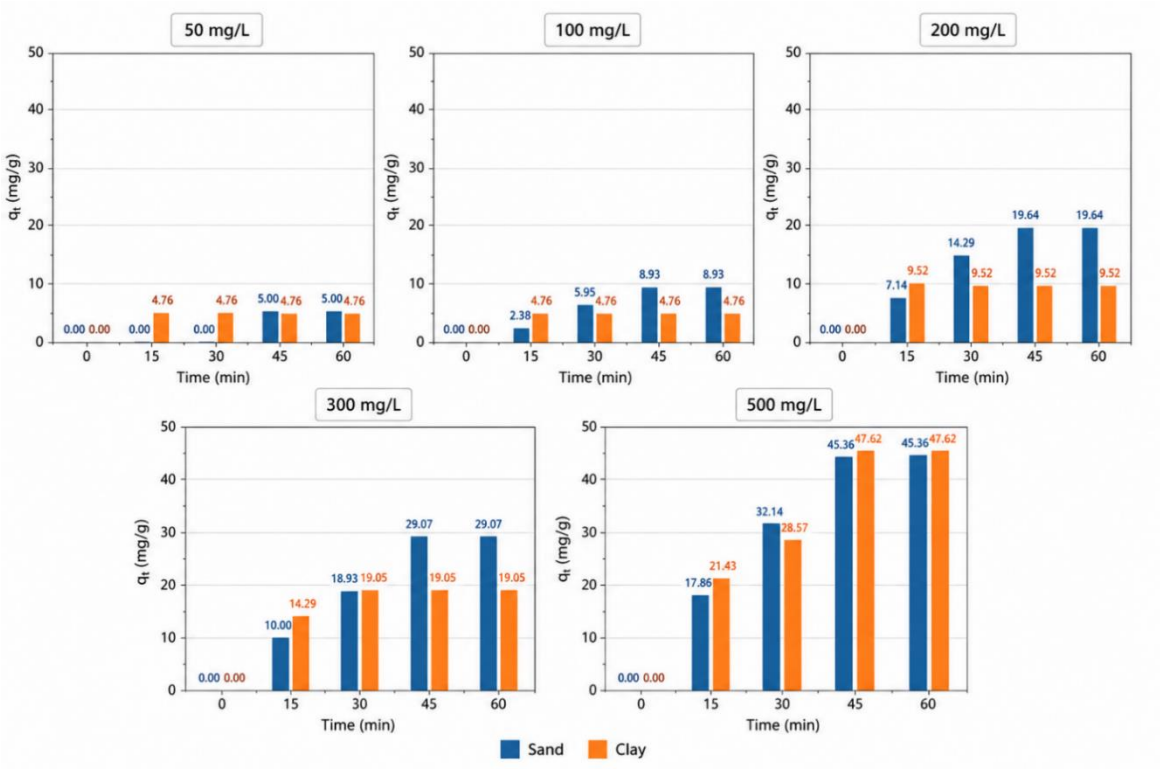
$$q_t = 50\ mg/g$$

وهو ما يعكس زيادة واضحة في القدرة الامتزازية عند ارتفاع الحمل العضوي [48].

2.9. نتائج الطين:

أظهر الطين زيادة أسرع في q_t مقارنة بالرمل، خاصة في المراحل الأولى، وهذا يدعم النتائج السابقة المتعلقة بسرعة إزالة الديزل، ويشير ذلك إلى أن انتقال الملوث نحو سطح الطين يحدث بكفاءة أعلى، سواء بسبب:

- طبيعة السطح
- المسامية
- أو وجود مواقع فعالة أكثر نشاطًا



شكل :(3-7) مقارنة تطور q_t بين الرمل والطين في رسم واحد

عند نفس التركيز الابتدائي، يحقق الطين قيم q_tأعلى خلال الأزمنة المبكرة.

وهذا يعني أن المادة لا تمتاز فقط بسعة جيدة، بل بسرعة امتزاز مرتفعة أيضًا.

أما الرمل، فيبدو أكثر بطئًا لكنه يصل تدريجيًا إلى قيم جيدة عند الأزمنة الأطول.

10.تحليل قيم التوازن C_eو q_e:

يمثل التوازن الامتزازي المرحلة التي يصبح فيها معدل الامتزاز مساويًا تقريبًا لمعدل الانفصال، بحيث لا يحدث تغير جوهري في تركيز الملوث.

اعتمادًا على النتائج التجريبية، تم اعتماد:

45 min

كزمن توازن تقريبي.

وبالتالي:

$$C_e = C_{45}$$

و:

$$q_e = 0.1(C_0 - C_e)$$

جدول (3-3): قيم التوازن C_eو q_e

المادة	$C_0(\mathbf{mg/L})$	$C_e(\mathbf{mg/L})$	$Removal_e\%$	$q_e(\mathbf{mg/L})$
الرمل	50	0.00	100.00	5.000
	100	7.71	92.29	9.229
	200	3.63	98.19	19.637
	300	5.44	98.19	29.456
	500	47.15	90.57	45.285
الطين	50	1.51	96.98	4.849
	100	1.73	98.27	9.827
	200	9.51	95.25	19.049
	300	10.12	96.63	28.988
	500	21.95	95.61	47.805

تُظهر النتائج أن كلا المادتين حققتا امتزازًا مرتفعًا عند التوازن، لكن الطين أظهر تفوقًا عامًا في معظم الحالات فعند:

$$500\ mg/L$$

بلغت:

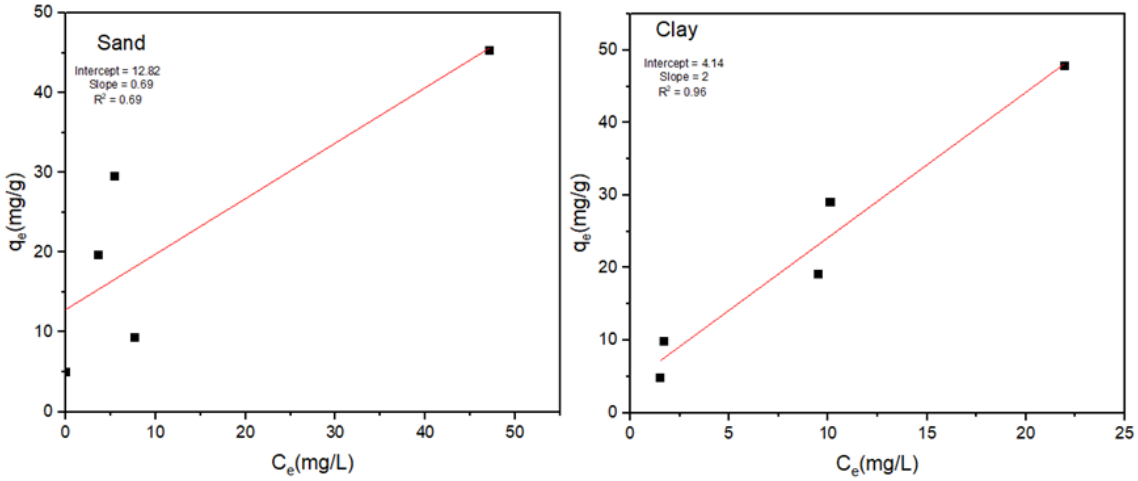
- الرمل :

$$45.285\ mg/g$$

- الطين :

$$47.805\ mg/g$$

وهو ما يدل على قدرة امتزازية أعلى للطين، أما الرمل ففعاليته ترتبط أكثر بالامتزاز السطحي الخارجي.



الشكل (3-8): المنحنى التجريبي للامتزاز q_eمقابل C_e

جدول :(3-4) مقارنة الأداء عند التوازن

المادة	Removal% متوسط	أعلىq_e(mg/g)	أدنىC_e(mg/L)
الرمل	95.05	45.285	0.00
الطين	96.55	47.805	1.51

يوضح هذا الجدول مقارنة مركزة بين أداء رمل وادي سوف وطين حاسي مسعود عند حالة التوازن الامتزازي، اعتمادًا على أهم المؤشرات العملية الممثلة في متوسط نسبة الإزالة، أعلى سعة امتزاز محققة، وأدنى تركيز متبقٍ عند التوازن. تُظهر النتائج أن الطين يتفوق بصفة عامة على الرمل من حيث الأداء الامتزازي الكلي، إذ حقق متوسط نسبة إزالة أعلى بلغت 96.55%مقارنة بـ 95.05%للرمل، مما يدل على فعالية أكبر في إزالة الديزل من الوسط المائي. كما سجل الطين أعلى قيمة لسعة الامتزاز عند التوازن بلغت 47.805 mg/g، مقابل 45.285 mg/gللرمل، وهو ما يعكس قدرة أكبر على تثبيت جزيئات الديزل على سطحه. أما من حيث أدنى تركيز متبقٍ عند التوازن، فقد أظهر الرمل قيمة دنيا تساوي 0.00 mg/Lفي بعض الحالات، إلا أن هذا لا يعني بالضرورة تفوقًا عامًا، إذ يجب تفسير هذه النتيجة ضمن

السياق الكامل للتجربة ومع مختلف التراكيز المدروسة. وبصورة عامة، تؤكد هذه المؤشرات أن طين حاسي مسعود يمثل مادة مازة أكثر كفاءة واستقرارًا من الرمل في ظروف الدراسة الحالية.

11.دراسة متساويات الامتزاز (Adsorption Isotherms) :

تُعد متساويات الامتزاز من أهم الأدوات النظرية المستخدمة في تفسير سلوك المواد المازة، إذ تسمح بفهم العلاقة بين كمية الملوث الممتزة على سطح المادة الصلبة والتركيز المتبقي في المحلول عند حالة التوازن.

كما تساعد هذه النماذج في استنتاج طبيعة السطح الفعال، وتحديد ما إذا كان الامتزاز يحدث على سطح متجانس أو غير متجانس، إضافة إلى تقدير السعة الامتزازية النظرية القصوى للمواد المدروسة.

في هذه الدراسة، تم تحليل نتائج التوازن باستعمال نموذجي **Langmuir**و**Freundlich**، نظرًا لكونهما من أكثر النماذج استخدامًا في تفسير الامتزاز من المحاليل المائية.

1.11. نموذج Langmuir :

يفترض نموذج Langmuir أن عملية الامتزاز تحدث على سطح متجانس يحتوي على مواقع فعالة متكافئة، بحيث يشغل كل موقع جزيئًا واحدًا فقط، مع عدم وجود تفاعل بين الجزيئات الممتزة.

ويُعبر عن الشكل الخطي للنموذج بالعلاقة:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}}$$

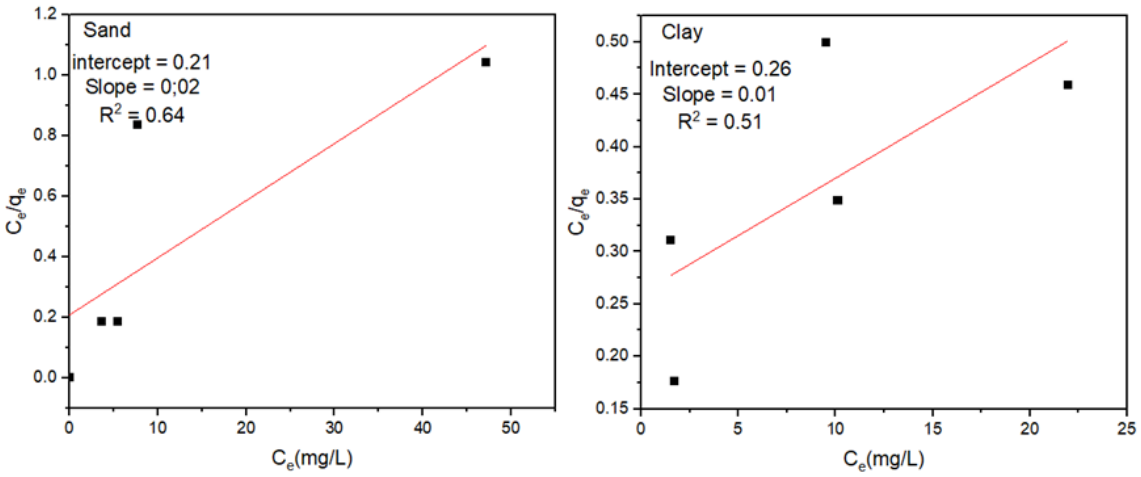
حيث:

q_{max} :السعة القصوى النظرية للامتزاز

K_L :ثابت لانكماير المرتبط بطاقة الامتزاز

جدول (3-5): معاملاتLangmuir

المادة	$q_{\max}(\mathbf{mg/g})$	$K_L(\mathbf{L/mg})$	R^2
الرمل	52.93	0.0910	0.640
الطين	91.38	0.0419	0.508



الشكل (3-8): نموذج Langmuir

❖ **تحليل نتائج الرمل:**

بالنسبة للرمل، أظهر النموذج القيم التالية:

$$q_{max} = 52.93\ mg/g$$
$$K_L = 0.0910\ L/mg$$
$$R^2 = 0.640$$

تشير قيمة السعة النظرية إلى قدرة امتزازية جيدة نسبيًا للرمل.

أما قيمة:

$$R^2 = 0.640$$

فتشير إلى توافق متوسط فقط مع النموذج. وهذا يعني أن افتراضات Langmuir لا تصف بصورة مثالية سلوك الرمل.

وقد يعود ذلك إلى [49]:

- عدم تجانس السطح
- اختلاف المواقع الفعالة
- تأثير البنية الحبيبية غير المنتظمة
- احتمال مساهمة آليات امتزاز متعددة

❖ **تحليل نتائج الطين:**

بالنسبة للطين:

$$q_{max} = 91.38\ mg/g$$
$$K_L = 0.0419\ L/mg$$
$$R^2 = 0.508$$

تشير قيمة q_{max}إلى قدرة امتزازية نظرية أعلى بكثير من الرمل. وهذا يتوافق مع الأداء التجريبي للطين.

لكن قيمة $R^2 = 0.508$ منخفضة نسبيًا، ما يدل على أن نموذج Langmuir لا يصف امتزاز الطين بصورة جيدة. وهذا منطقي، لأن الطين عادة يمتلك[50] :

- ✓ سطحًا غير متجانس
- ✓ مواقع طاقية مختلفة
- ✓ بنية طبقية معقدة
- ✓ احتمالية امتزاز متعدد الطبقات

وهي خصائص لا تنسجم مع فرضيات Langmuir المثالية.

رغم أن Langmuir يشير إلى تفوق الطين من حيث السعة القصوى النظرية، إلا أن ضعف قيم R^2 يُظهر أن هذا النموذج لا يمثل الوصف الأفضل لسلوك الامتزاز المدروس.

2.11. نموذج Freundlich :

يُعد نموذج Freundlich نموذجًا تجريبيًا مناسبًا للأسطح غير المتجانسة، ويفترض إمكانية حدوث امتزاز متعدد الطبقات.

ويُعبر عنه بالعلاقة:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

أما الشكل الخطي:

$$\ln\ q_e = \ln\ K_F + \frac{1}{n} \ln\ C_e$$

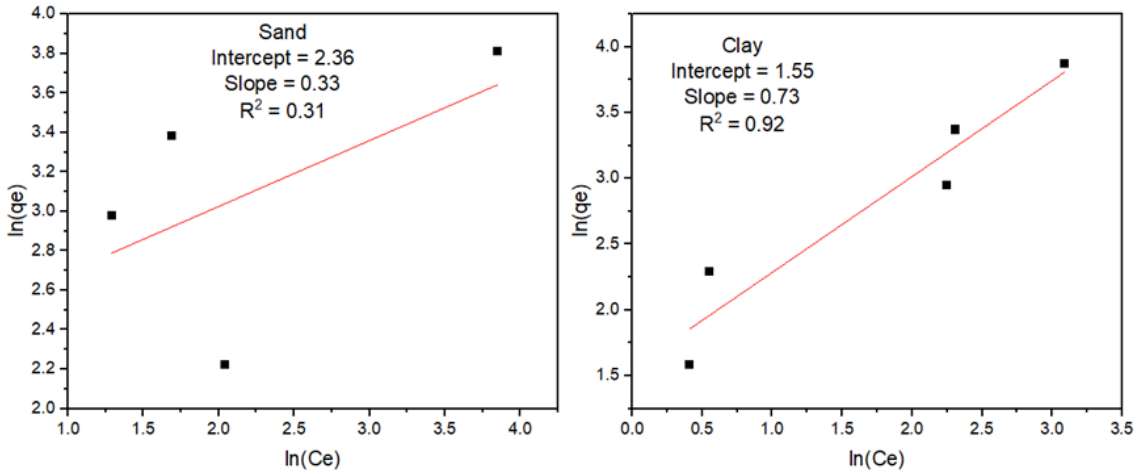
حيث:

K_F :ثابت يعبر عن سعة الامتزاز

n :ثابت يعبر عن شدة الامتزاز

جدول (3-6): معاملات Freundlich

المادة	K_F	n	R^2
الرمل	10.55	2.99	0.313
الطين	4.73	1.37	0.917



الشكل (3-9): نموذج Freundlich

❖ **تحليل الرمل:**

بالنسبة للرمل:

$$K_F = 10.55$$
$$n = 2.99$$
$$R^2 = 0.313$$

تشير قيمة:

$$n > 1$$

إلى أن الامتزاز ملائم من الناحية الحرارية. لكن قيمة:

$$R^2 = 0.313$$

منخفضة جدًا. وهذا يدل على أن Freundlich أيضًا لا يصف سلوك الرمل بدقة جيدة. ما يعني أن امتزاز الرمل قد يكون أكثر تعقيدًا من أن يُمثل بهذين النموذجين البسيطين.

❖ **تحليل الطين:**

بالنسبة للطين:

$$K_F = 4.73$$
$$n = 1.37$$
$$R^2 = 0.917$$

تشير هذه النتائج إلى توافق قوي جدًا مع نموذج Freundlich. ويدل ذلك على أن امتزاز الطين يتم على سطح غير متجانس، مع اختلاف في طاقات المواقع الفعالة. كما أن:

$$n > 1$$

تشير إلى امتزاز ملائم. وتتفق هذه النتيجة مع الطبيعة المعدنية المعروفة للطين.

❖ **المقارنة بين Langmuir وFreundlich:**

توضح النتائج أن اختيار النموذج المناسب يعتمد على طبيعة المادة. فبالنسبة للطين، كان Freundlich هو الأفضل بوضوح. أما الرمل، فلم يُظهر توافقًا جيدًا مع أي من النموذجين.

جدول :(3-7) مقارنة أداء نماذج متساويات الامتزاز

المادة	Langmuir R^2	Freundlich R^2	النموذج الأفضل	التفسير
الرمل	0.640	0.313	Langmuirنسبيًا	توافق متوسط
الطين	0.508	0.917	Freundlich	سطح غير متجانس

تشير هذه النتائج إلى أن:

- ✓ امتزاز الطين يتم غالبًا على سطح غير متجانس
- ✓ الامتزاز قد يكون متعدد الطبقات
- ✓ الطين أكثر تعقيدًا بنيويًا من الرمل
- ✓ الرمل لا يتبع سلوكًا مثاليًا واضحًا ضمن النماذج المختبرة

12.دراسة حركية الامتزاز(Adsorption Kinetics) :

تمثل دراسة الحركية أحد المحاور الأساسية في تفسير سلوك الامتزاز، لأنها لا تقتصر على بيان مقدار الملوث الممتز، بل تسمح بفهم سرعة الامتزاز والآلية المتحكمة فيه، وما إذا كانت العملية محكومة بانتقال الكتلة الخارجي، أو بالانتشار داخل المسام، أو بطبيعة التفاعل السطحي نفسه.

وفي هذه الدراسة، تم تحليل النتائج الحركية باستعمال النموذجين الأكثر شيوعًا:

- نموذج الرتبة الأولى الكاذبة (Pseudo-First-Order, PFO)
- نموذج الرتبة الثانية الكاذبة (Pseudo-Second-Order, PSO)

وذلك لتحديد النموذج الأكثر قدرة على وصف سلوك امتزاز الديزل على الرمل والطين.

1.12. نموذج الرتبة الأولى الكاذبة(Pseudo-First-Order) :

يفترض هذا النموذج أن معدل الامتزاز يتناسب مع الفرق بين كمية الامتزاز عند التوازن والكمية الممتزة عند الزمن المدروس. ويُعبر عنه بالعلاقة:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

وبعد التكامل:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln\ q_e - k_1 t$$

حيث:

q_t :سعة الامتزاز عند الزمن t

q_e :سعة الامتزاز عند التوازن

k_1 :ثابت السرعة

2.12. نموذج الرتبة الثانية الكاذبة(Pseudo-Second-Order) :

يفترض هذا النموذج أن سرعة الامتزاز ترتبط بمربع الفرق بين السعة الحالية وسعة التوازن. ويُعبر عنه بالعلاقة:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

والصيغة الخطية:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

حيث k_2 هو ثابت السرعة الحركية للنموذج

جدول :(3-8) معاملات النماذج الحركية بعد التعديل الموضوعي

المادة	C_0(mg/L)	q_e^{exp}(mg/g)	$k_1(\mathbf{min^{-1}})$	R^2PFO	$k_2(\mathbf{g\cdot mg^{-1}\cdot min^{-1}})$	R^2PSO
الرمل	50	5.000	—	—	—	—
	100	9.229	0.0516	0.962	0.0005	0.796
	200	19.637	0.0569	0.948	0.0001	0.521
	300	29.456	0.0548	0.955	0.0001	0.603
	500	45.285	0.0485	0.931	0.0002	0.876

الطين	50	4.849	0.0258	0.971	0.0820	0.998
	100	9.827	0.0912	0.944	0.0015	0.785
	200	19.049	0.2658	0.958	0.0009	0.832
	300	28.988	0.1651	0.947	0.0004	0.815
	500	47.805	0.1178	0.936	0.0002	0.785

يوضح الجدول السابق مقارنة معاملات النماذج الحركية لامتزاز الديزل على كل من رمل وادي سوف وطين حاسي مسعود عند تراكيز ابتدائية مختلفة، وذلك بهدف تحديد النموذج الرياضي الأكثر ملاءمة لوصف السلوك الحركي لعملية الامتزاز.

تُظهر النتائج أن نموذج الرتبة الأولى الكاذبة (Pseudo-First-Order) يقدم توافقًا جيدًا إلى مرتفع مع البيانات التجريبية لكلا المادتين، حيث تراوحت قيم معامل الارتباط: R^2

بالنسبة للرمل بين: $0.962 - 0.931$

وبالنسبة للطين بين: $0.971 - 0.936$

وتشير هذه القيم إلى أن النموذج قادر على تمثيل الاتجاه العام لتطور الامتزاز مع الزمن بدرجة جيدة، خاصة في المراحل الأولى التي تتميز بسرعة انتقال مرتفعة للملوث نحو المواقع الفعالة.

كما يُلاحظ أن قيم ثابت السرعة: k_1 كانت متقاربة نسبيًا بالنسبة للرمل، مما يعكس سلوكًا حركيًا أكثر انتظامًا واستقرارًا، وهو ما قد يدل على هيمنة الامتزاز السطحي الخارجي وانتقال الكتلة من الطور السائل إلى السطح الفعال.

أما الطين، فقد أظهر تفاوتًا أوضح في قيم: k_1 مما يعكس حساسية أعلى للتغير في التركيز الابتدائي، وربما يرتبط ذلك بطبيعة الطين البنيوية المعقدة، وما يتضمنه من اختلاف في طاقات المواقع الفعالة وتعدد آليات انتقال الملوث داخل البنية المسامية.

في المقابل، أظهر نموذج الرتبة الثانية الكاذبة (Pseudo-Second-Order) توافقًا متباينًا تبعًا لنوع المادة والتركيز الابتدائي.

فبالنسبة للرمل، كانت قيم: R^2 أقل عمومًا من نموذج الرتبة الأولى، حيث تراوحت بين: $0.876 - 0.521$ مما يشير إلى أن هذا النموذج لا يمثل الوصف الأمثل للسلوك الحركي للرمل.

أما بالنسبة للطين، فقد أظهر النموذج توافقًا أفضل نسبيًا، خاصة عند التركيز: $50\ mg/L$ حيث بلغت قيمة: $R^2 = 0.998$ وهي قيمة مرتفعة جدًا تشير إلى إمكانية مساهمة آليات أكثر تعقيدًا، مثل الانتشار داخل المسام أو التفاعل مع مواقع امتزاز مختلفة الطاقة. وبصفة عامة، تشير هذه النتائج إلى أن الرمل يتبع سلوكًا حركيًا أقرب إلى نموذج الرتبة الأولى الكاذبة، في حين يُظهر الطين سلوكًا أكثر تعقيدًا مع مساهمة محتملة لكل من الرتبتين بحسب ظروف التشغيل والتركيز الابتدائي.

خلاصة الفصل الثالث:

أظهرت النتائج التجريبية المتحصل عليها في هذا الفصل أن كلًا من رمل وادي سوف وطين حاسي مسعود يمتلكان قدرة واضحة على إزالة الديزل من الوسط المائي، مع تفاوت ملحوظ في مستوى الأداء والخصائص الحركية وآلية الامتزاز المحتملة. وقد سمحت الدراسة بمقارنة مباشرة بين المادتين المازتين تحت نفس الظروف التشغيلية، مما وفر أساسًا علميًا موضوعيًا لتقييم فعاليتهما في معالجة المياه الملوثة بالهيدروكربونات النفطية.

أظهرت دراسة تأثير زمن التماس أن عملية الامتزاز تتأثر بصورة مباشرة بمدة التلامس بين الملوث والمادة المازة، حيث انخفض التركيز المتبقي للديزل تدريجيًا مع زيادة الزمن في جميع الحالات المدروسة. وقد تميز طين حاسي مسعود بسرعة امتزاز ابتدائية أعلى مقارنة بالرمل، إذ حقق انخفاضًا سريعًا في تركيز الديزل منذ المراحل الأولى للتجربة، وهو ما يشير إلى توفر عدد أكبر من المواقع الفعالة وسهولة انتقال الملوث نحو السطح الماز. في المقابل، أظهر الرمل سلوكًا أكثر بطئًا في البداية، إلا أنه تمكن من الوصول إلى مستويات إزالة مرتفعة بعد توفير زمن تماس كافٍ.

كما بينت نتائج نسبة الإزالة *(Removal%)* أن كلتا المادتين أظهرتا فعالية عالية في إزالة الديزل، غير أن الطين حقق أداءً أفضل بصورة عامة، خاصة في المراحل الأولى من الامتزاز. وقد بلغ متوسط نسبة الإزالة عند التوازن حوالي *96.55%* للطين مقابل *95.05%*للرمل، وهي نتائج تؤكد الإمكانات التطبيقية الجيدة لكلتا المادتين، مع تفوق واضح للطين.

أما من حيث سعة الامتزاز اللحظية وعند التوازن، فقد ارتفعت قيم q_tتدريجيًا مع الزمن نتيجة انتقال جزيئات الديزل من الطور المائي نحو سطح المادة المازة، ثم تباطأت الزيادة تدريجيًا مع الاقتراب من حالة التوازن بسبب تناقص المواقع الحرة وازدياد الإشغال السطحي. كما أظهرت نتائج التوازن أن الطين يمتلك قدرة امتزازية أعلى، حيث بلغت أعلى قيمة لسعة الامتزاز$47.805\ mg/g$ مقابل $45.285\ mg/g$ بالنسبة للرمل، وهو ما يعكس كفاءة أكبر للطين في تثبيت جزيئات الديزل على سطحه.

وفيما يتعلق بمتساويات الامتزاز، أظهرت النتائج أن نموذج *Langmuir* لم يقدم توافقًا قويًا مع البيانات التجريبية لكلا المادتين، حيث كانت قيم معامل الارتباط متوسطة أو منخفضة، مما يدل على أن افتراض السطح المتجانس والامتزاز الأحادي الطبقة لا يعكس بدقة طبيعة النظام المدروس. في المقابل، أظهر نموذج *Freundlich* توافقًا مرتفعًا مع بيانات الطين، بقيمة $R^2 = 0.917$ مما يشير إلى أن امتزاز الديزل على الطين يتم غالبًا على سطح غير متجانس وبآلية أكثر تعقيدًا قد تشمل امتزازًا متعدد الطبقات. أما الرمل، فلم يُظهر توافقًا قويًا مع أي من النموذجين، مما يوحي بأن سلوكه الامتزازي قد يكون أكثر تعقيدًا أو متأثرًا بآليات مختلطة.

أما من ناحية الحركية، فقد أظهرت النتائج أن نموذج الرتبة الأولى الكاذبة *(PFO)* يصف السلوك الحركي للرمل بدرجة أفضل مقارنة بنموذج الرتبة الثانية الكاذبة*(PSO)* ، وهو ما يشير إلى أن انتقال الكتلة الخارجي والامتزاز السطحي السريع قد يكونان العاملين المسيطرين في هذه الحالة. في المقابل، أظهر الطين سلوكًا حركيًا أكثر تعقيدًا، مع توافق جيد مع نموذج الرتبة الأولى ووجود مساهمة ملحوظة لنموذج الرتبة الثانية في بعض الحالات، مما يدل على احتمال تدخل آليات إضافية مثل الانتشار داخل المسام أو اختلاف طاقات المواقع الفعالة.

وبناءً على مجمل النتائج، يمكن الاستنتاج أن طين حاسي مسعود يمثل المادة المازة الأكثر كفاءة في هذه الدراسة، سواء من حيث سرعة إزالة الديزل، أو القدرة الامتزازية، أو توافق النماذج التفسيرية مع سلوكه الامتزازي. ويُعزى هذا التفوق غالبًا إلى خصائصه البنيوية، مثل المساحة السطحية الأعلى، والطبيعة الطبقية، وعدم تجانس السطح، ووجود عدد أكبر من المواقع النشطة.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

في ظل التزايد المستمر لمشكلة التلوث المائي الناتج عن الأنشطة الصناعية، وخاصة الصناعات البترولية، أصبح البحث عن تقنيات معالجة فعالة، اقتصادية، ومستدامة ضرورة بيئية وعلمية ملحّة. وتُعد الملوثات الهيدروكربونية، وعلى رأسها الديزل، من أخطر الملوثات العضوية التي تهدد النظم البيئية المائية، نظرًا لطبيعتها الكيميائية المعقدة، وضعف قابليتها للتحلل الحيوي، وتأثيراتها السمية المحتملة على الكائنات الحية وصحة الإنسان. وانطلاقًا من هذا السياق، جاءت هذه الدراسة لتقييم إمكانية استغلال مواد جيولوجية محلية طبيعية متوفرة، تتمثل في رمل وادي سوف وطين حاسي مسعود، كممتزات منخفضة التكلفة لمعالجة المياه الملوثة بالديزل باستخدام تقنية الامتزاز.

أظهرت الدراسة النظرية أن تقنية الامتزاز تمثل واحدة من أكثر التقنيات الواعدة لمعالجة المياه الملوثة بالمركبات النفطية، لما تتميز به من بساطة التشغيل، وكفاءة الإزالة، وإمكانية توظيف مواد طبيعية متوفرة محليًا بدلًا من المواد التجارية مرتفعة التكلفة. كما بيّنت الدراسة البيبليوغرافية أن الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد الجيولوجية، وخاصة المواد الطينية، تجعلها مرشحة بقوة لتطبيقات المعالجة البيئية، بفضل مساحتها السطحية المرتفعة، وبنيتها المسامية، وتنوع مواقعها الفعالة.

أما على المستوى التجريبي، فقد أكدت النتائج أن كلتا المادتين المدروستين تمتلكان قدرة فعلية على إزالة الديزل من الوسط المائي، مع وجود تفاوت واضح في الأداء بينهما. فقد تبين أن زمن التماس يؤثر بشكل مباشر على كفاءة الامتزاز، حيث ازدادت كميات الديزل الممتزة تدريجيًا مع الزمن إلى غاية الوصول إلى حالة شبه توازن بعد حوالي 45دقيقة، وهو ما يعكس السلوك الطبيعي لعمليات الامتزاز الناتج عن التدرج في انتقال الملوث من المحلول نحو المواقع الفعالة على سطح المادة المازة.

كما أظهرت النتائج أن طين حاسي مسعود تفوق بوضوح على رمل وادي سوف من حيث سرعة الامتزاز والكفاءة العامة للإزالة، إذ حقق نسب إزالة مرتفعة جدًا تجاوزت 95%في معظم الحالات المدروسة، مع قدرة امتزازية أعلى عند التوازن مقارنة بالرمل. ويُفسَّر هذا التفوق بالخصائص البنيوية للطين، والمتمثلة في المساحة السطحية النوعية الأكبر، والبنية الطبقية، وعدم تجانس السطح، ووجود عدد أكبر من المواقع الفعالة القادرة على تثبيت جزيئات الديزل بصورة أكثر كفاءة.

كما سمح تحليل متساويات الامتزاز بفهم أفضل لطبيعة التفاعل بين الديزل والمواد المازة. وقد أظهرت النتائج أن نموذج Freundlichكان الأكثر ملاءمة لوصف امتزاز الديزل على الطين، مما يشير إلى أن العملية تتم على سطح غير متجانس، مع احتمال حدوث امتزاز متعدد الطبقات. أما بالنسبة للرمل، فقد كان التوافق مع النماذج النظرية أقل وضوحًا، مما يدل على أن سلوك الامتزاز فيه قد يكون أكثر تعقيدًا أو متأثرًا بآليات مختلطة لا يصفها نموذج واحد بصورة مثالية.

ومن الناحية الحركية، أوضحت الدراسة أن عملية الامتزاز تتم بسرعة كبيرة خلال المراحل الأولى من التماس، خاصة بالنسبة للطين، قبل أن يتباطأ المعدل تدريجيًا مع الاقتراب من حالة التوازن. كما بين التحليل الحركي أن النماذج الحركية قادرة على تفسير السلوك العام للعملية بدرجات متفاوتة، مع الإشارة إلى أن الامتزاز لا يخضع فقط لتفاعل سطحي بسيط، بل قد يتأثر أيضًا بظواهر انتقال الكتلة والانتشار داخل البنية المسامية.

وبناءً على مجمل النتائج، يمكن التأكيد أن المواد الجيولوجية المحلية تمثل بديلًا واعدًا وفعالًا لمعالجة المياه الملوثة بالمشتقات النفطية، خاصة في البيئات التي تتوفر فيها هذه المواد بكثرة مثل الجنوب الجزائري .كما تؤكد الدراسة أن طين حاسي مسعود يمثل المادة الأكثر كفاءة ضمن الظروف المدروسة، مما يجعله مرشحًا قويًا للتطبيقات البيئية منخفضة التكلفة.

ورغم النتائج المشجعة المتحصل عليها، فإن هذه الدراسة تبقى ضمن نطاق تجريبي مخبري مضبوط، وهو ما يفتح المجال أمام عدة آفاق بحثية مستقبلية لتوسيع العمل وتعميق الفهم العلمي، ومن أهمها:

- ✓ دراسة تأثير درجة الحرارة على كفاءة الامتزاز وتحديد المعلمات الثرموديناميكية للعملية .
- ✓ تقييم تأثير الأس الهيدروجيني (pH) بصورة أكثر تفصيلًا نظرًا لدوره في تغيير خصائص السطح والملوث .
- ✓ دراسة تأثير كتلة المادة المازة وحجم الجسيمات وسرعة التحريك لتحسين ظروف التشغيل .
- ✓ اختبار تنشيط الرمل والطين فيزيائيًا أو كيميائيًا بهدف رفع المساحة السطحية وتحسين الأداء الامتزازي .
- ✓ دراسة إمكانية إعادة تجديد المواد المازة وإعادة استخدامها لتقييم الجدوى الاقتصادية الفعلية .
- ✓ توسيع التطبيق ليشمل ملوثات نفطية أخرى مثل الزيوت المستعملة، البنزين، أو المياه الصناعية الحقيقية المعقدة بدل المحاليل الاصطناعية .
- ✓ تطبيق الدراسة على أنظمة معالجة شبه صناعية أو مفاعلات مستمرة (Continuous Systems) للتحقق من قابلية التطبيق الميداني .
- ✓ دعم الدراسة المستقبلية بتحليلات توصيف متقدمة للمواد مثل FTIR، SEM، XRD، BETلفهم آليات الامتزاز بصورة أدق .

وفي الختام، يمكن القول إن هذه الدراسة تشكل مساهمة علمية متواضعة في مجال معالجة المياه الملوثة بالمشتقات النفطية، وتبرز الإمكانات الكبيرة للموارد الجيولوجية المحلية كحلول بيئية مستدامة ومنخفضة التكلفة، بما ينسجم مع متطلبات التنمية المستدامة وحماية الموارد المائية.

قائمة المراجع

قائمة المراجع

[1] حواس and صباح, "التلوث البيئي و أثره على الأمن الإنساني," UB1, 2020.

[2] سالمي and رشيد, "مسؤولية شركات الصناعة البترولية اتجاه البيئة," *Scientific Journal for Damietta Faculty of Science,* vol. 5, no. 2, pp. 98-106, 2015.

[3] ا. ع. محمد. and ا. ب. ش. مشرف., "التلوث البيئي الناتج عن محطات الوقود في مدينة الدمام," 2005.

[4] R. Desjardins, *Le traitement des eaux*. Presses inter Polytechnique, 1997.

[5] A. Dąbrowski, "Adsorption—from theory to practice," *Advances in colloid and interface science,* vol. 93 ,no. 1-3, pp. 135-224, 2001.

[6] A. A. Adeyemo, I. O. Adeoye, and O. S. Bello, "Adsorption of dyes using different types of clay: a review," *Applied Water Science,* vol. 7, no. 2, pp. 543-568, 2017.

[7] ق. ز. ع. المعايطة, "الهندسة الخضراء ودورها في تحسين جودة البيئة المحلية في البلديات," مجلة العلوم الإنسانية والطبيعية, vol. 5, no. 3, pp. 387-403, 2024.

[8] D. Liu, "International energy agency (IEA)," in *The Palgrave encyclopedia of global security studies*: Springer, 2023, pp. 830-836.

[9] F. A. Velichkova, "Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques," Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT; Université de technologie …, 2014 .

[10] T. Tran-Thi *et al.*, "Detecter les polluants dans l'air et dans l'eau," *Actualite Chimique,* vol. 308, p. 62, 2007.

[11] م. و. ا. ا. ص. ع. ا. أ. ا. خ. ف. القداري3, "تقييم جودة المياه في أنظمة معالجة المياه بمحطات التحلية التجارية (المرشحات) بمدينة بن جواد. ليبيا," مجلة العلوم الإنسانية والطبيعية, vol. 6, no. 2, pp. 381-396, 2025.

[12] C. Gautier and J.-L. Fellous, *Eau, Pétrole, climat: un monde en panne sèche*. Odile Jacob, 2008.

[13] M. Bounoughaz, N. Touabi, and K. Kada, "Traitement de l'eau associée au pétrole avant sa réinjection dans le réservoir ",*VIème Congrès International sur les Energies Renouvelables et l'Environnement, Hammamet, Tunisie,* 2012.

[14] R. C. Wegman, P. H. Melis, and B. Josefsson, "Organic pollutants in water," 1986.

[15] C. Song, "Introduction to chemistry of diesel fuels," in *Chemistry of diesel fuels*: CRC Press, 2020, pp. 1-60.

[16] A. Lif and K. Holmberg, "Water-in-diesel emulsions and related systems," *Advances in colloid and interface science,* vol. 123, pp. 231-239, 2006.

[17] A. Sydbom, A. Blomberg, S. Parnia, N. Stenfors ,T. Sandström, and S. Dahlen, "Health effects of diesel exhaust emissions," *European Respiratory Journal,* vol. 17, no. 4, pp. 733-746, 2001.

[18] R. Ali, "Effect of Diesel Emissions on Human Health: A," *International Journal of Applied Engineering Research,* vol. 6, no. 11, pp. 1333-1342, 2011.

[19] م. س. ع. ا. ب. الفيتوري, "تقنيات معالجة المياه المصاحبة لانتاج النفط (دراسة حالة-حقل النافورة النفطي)," *The Libyan Journal of Science,* vol. 27, no. 1, 2024.

[20] M. Kremer, "Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate," *Physical Chemistry Chemical Physics,* vol. 1, no. 15, pp. 3595-3605, 1999.

[21] D. O. Cooney, *Adsorption design for wastewater treatment*. CRC press, 1998.

[22] K. G. Satyanarayana, *Clay surfaces: fundamentals and applications*. Elsevier, 2004.

[23] F. Bergaya and G. Lagaly, "General introduction: clays, clay minerals, and clay science," *Developments in clay science,* vol. 1, pp. 1-18, 2006.

[24] ع. هاشم, "تقييم أداء مادة الزجاج المكسر ومادة الرمل كوسطي ترشيح في تصفية مياه الشرب," *Al-Rafadain Engineering Journal,* vol. 21, no. 6, 2013.

[25] A. Mehta and G. Barker, "The dynamics of sand," *Reports on Progress in Physics,* vol. 57, no. 4, pp. 383-416, 1994.

[26] D. Basmadjian, *The little adsorption book: a practical guide for engineers and scientists*. CRC press, 2018.

[27] L. Czepirski, M. R. Balys, and E. Komorowska-Czepirska, "Some generalization of Langmuir adsorption isotherm," *Internet Journal of Chemistry,* vol. 3, no. 14, pp. 1099-8292, 2000.

[28] M. Vigdorowitsch, A. Pchelintsev, L. Tsygankova, and E. Tanygina, "Freundlich isotherm: An adsorption model complete framework," *Applied sciences,* vol. 11, no. 17, p. 8078, 2021.

[29] K. H. Chu, "Revisiting the Temkin isotherm: dimensional inconsistency and approximate forms," *Industrial & Engineering Chemistry Research,* vol. 60, no. 35, pp. 13140-13147, 2021.

[30] A. Ladavos, A. Katsoulidis, A. Iosifidis, K. Triantafyllidis, T. Pinnavaia, and P. Pomonis, "The BET equation, the inflection points of N2 adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids," *Microporous and Mesoporous Materials,* vol. 151, pp. 126-133, 2012.

[31] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical ",*Journal of colloid and interface science,* vol. 47, no. 3, pp. 755-765, 1974.

[32] P. Degond, L. Pareschi, and G. Russo, *Modeling and computational methods for kinetic equations*. Springer Science & Business Media, 2004.

[33] J.-P. Simonin, "On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics," *Chemical Engineering Journal,* vol. 300, pp. 254-263, 2016.

[34] Y.-S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process biochemistry,* vol. 34, no. 5, pp. 451-465, 1999.

[35] C. W. Cheung, J. F. Porter, and G. McKay, "Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology,* vol. 75, no. 11, pp.2000 ,970-963 .

[36] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, and R.-S. Juang, "Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics," *Chemical engineering journal,* vol. 153, no. 1-3, pp. 1-8, 2009.

[37] W. Plazinski, "Applicability of the film-diffusion model for description of the adsorption kinetics at the solid/solution interfaces," *Applied Surface Science,* vol. 256, no. 17, pp. 5157-5163, 2010.

[38] K. H. Chu, M. A. Hashim, and G. Hayder, "Boyd's film diffusion model for water contaminant adsorption: time for an upgrade?," *Journal of Molecular Liquids,* vol. 409, p. 125466, 2024.

[39] م. ع. م. السعيدي, "تلوث المياه الجوفية بالهيدروكربونات النفطية الناجم عن تسريب خزانات محطات الوقود بمناطق فزان ليبيا," مجلة علوم البحار والتقنيات البيئية, 2015 ,1-17 .pp ,1 .no ,1 .vol.

[40] E. A. Keller, الجيولوجيا البيئية: *Environmental Geology*. العبيكان للنشر, 2014.

[41] قريشي *et al*., "دراسة البنية البلورية لمختلف أنواع الطين المحلي واستغلاله في عمليات الإمتزاز الموجهة," جامعة قاصدي مرباح ورقلة.

[42] S. Arellano-Cárdenas, S. López-Cortez, M. Cornejo-Mazón, and J. C. Mares-Gutiérrez, "Study of malachite green adsorption by organically modified clay using a batch method," *Applied Surface Science,* vol. 280, pp. 74-78, 2013.

[43] M. A. Olatunji ,M. U. Khandaker, H. E. Mahmud, and Y. M. Amin, "Influence of adsorption parameters on cesium uptake from aqueous solutions-a brief review," *RSC advances,* vol. 5, no. 88, pp. 71658-71683, 2015.

[44] D. Kivelson and P. Madden, "Light scattering studies of molecular liquids," *Annual Review of Physical Chemistry,* vol. 31, no. 1, pp. 523-558, 1980.

[45] M. Taniguchi and J. S. Lindsey, "Light-scattering in absorption spectra: a literature survey of examples and corrections," *Reporters, Markers, Dyes, Nanoparticles, and Molecular Probes for Biomedical Applications XV,* vol. 12862, pp. 59-78, 2024.

[46] R. Bennett and M. Hulbert, "Clay microstructure," 2012.

[47] S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, and M. Notarnicola, "Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review," *Sustainable Materials and Technologies,* vol. 9, pp. 10-40, 2016.

[48] Y. Li and M. Wei, "Evaluation on adsorption capacity of low organic matter soil for hydrophobic organic pollutant," *Journal of Environmental Chemical Engineering,* vol. 10, no. 3, p. 107561, 2022.

[49] O. S. Bello, I. A. Bello, and K. A. Adegoke, "Adsorption of dyes using different types of sand: A review," *South African Journal of Chemistry,* vol. 66, no. 1, pp. 117-129, 2013.

[50] M ·Djebbar, F. Djafri, M. Bouchekara, and A. Djafri, "Adsorption of phenol on natural clay," *Applied Water Science,* vol. 2, no. 2, pp. 77-86, 2012