

امتزاز النيكل (II) من المحاليل المائية باستخدام البيلون الطبيعي

الدكتور محمد غفر*

الدكتور طارق عراج**

كرم حداد***

(تاريخ الإيداع 20 / 12 / 2018. قُبِلَ للنشر في 28 / 3 / 2019)

□ ملخص □

استخدم في هذا البحث خام البيلون الطبيعي السوري من منطقة تل رفعت في محافظة حلب كطور صلب لاممتاز أيونات النيكل الثنائية من المحاليل المائية. درس معامل توزع الأيونات على سطح البيلون بدلالة زمن التماس (t)، الحجم الحبيبي (Vs)، قيمة (pH) محلول النيكل و كتلة الطور الصلب، كما درس تأثير التركيز الابتدائي لشاردة النيكل الثنائية في المحلول و حدد نموذج الامتزاز. طبقت تجربة الامتزاز على عينة مياه مرافقة حقيقية تم الحصول عليها من الخزان (247) التابع للشركة السورية لنقل النفط. تبين بأن كمية الامتزاز تزداد بزيادة زمن التماس ابتداءً من الزمن (د1) الوصول إلى زمن التماس التوازني (60 د) وبعد هذه القيمة تثبت كمية الامتزاز حتى زمن التماس (24 ساعة). بينت التجارب أن كمية الامتزاز تزداد بانخفاض الحجم الحبيبي للطور الصلب اعتباراً من المجال (1-2) مم حتى الوصول لأعلى كمية امتزاز باستخدام الحجم الحبيبي ضمن المجال (100 - 250) مايكرومتر، ثم تتخفص كمية الامتزاز حتى الحجم الحبيبي الأصغر من (53) مايكرومتر.

تزداد كمية امتزاز أيونات النيكل الثنائية بزيادة قيمة (pH) المحلول حتى المجال (5 - 6) و بعد هذا المجال تبدأ عملية ترسيب الشوارد على شكل هيدروكسيد، و بزيادة كتلة البيلون الحليبي تزداد نسبة الإزالة الكلية لتكون قيمتها العظمى عند (2غ) طور صلب لكل (30 مل) و تتخفص كمية الامتزاز كل (1غ) من البيلون، كما تبين أن امتزاز النيكل على سطح البيلون يتبع نموذج فريندليش.

عند تطبيق التجربة على عينة المياه المرافقة الحقيقية وصلت نسبة إزالة النيكل باستخدام البيلون الخام إلى (91.39±0.23%).

الكلمات المفتاحية: خام البيلون، أيونات النيكل الثنائية، نسبة الإزالة، كمية الامتزاز، معادلة فريندليش، الحجم الحبيبي، المياه المرافقة للنفط.

*مدرس - قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. (moghafar@gmail.com).

**مدرس - قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. (arrajtareq@yahoo.com).

***طالب دراسات عليا (ماجستير) - قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

(karamhaddad28@gmail.com).

Adsorption of Ni(II) ions from aqueous solutions using natural Bentonite

Dr. Mohammad Ghafar*
Dr. Tareq Arraj**
Karam Haddad***

(Received 20 / 12 / 2018. Accepted 28 / 3 /2019)

□ ABSTRACT □

In this study, natural Syrian bentonite was used from the Tel Rifaat area in Aleppo governorate as a solid phase for adsorption of nickel (II) ions from aqueous solutions. The coefficient of the distribution of ions on the surface of bentonite was studied in terms of the time of contact (T), the particle size (Vs), the (pH) value of nickel solution and the solid phase mass (m). Primary concentration effect of the nickel ions was studied and adsorption model was determined. The adsorption experiment was applied to a real produced water sample obtained from tank 247 of the Syrian Oil Transport Company. It was found that the amount of adsorption increases by increasing the contact time from time (1 min) until reaching the equilibrium time (60 min). The value of the adsorption until the contact time (24 hours) stay steady.

The experiment showed that the amount of adsorption increases by decreasing the particle size of bentonite from the range (1-2) mm until reaching the highest amount of adsorption using the particle size within the range (100 - 250) μm . then, The amount of adsorption decreases until the particle size $< (53) \mu\text{m}$.

The amount of adsorption of the nickel (II) ions increases with pH increase until the range (5-6). After this range, the process of Ion deposition begins.

By increasing the bentonite mass, the total removal ratio increases to a maximum value at (2gr/30ml) and the adsorption amount decreases. it was found that the nickel adsorption on the surface of the bentonite follows the Freundlich model.

When the experiment was applied to the real water sample, the ratio of nickel removal using raw bentonite was $91.39 \pm 0.23\%$.

Keywords: Bentonite ore, nickel ions, distribution coefficient, adsorption quantity, Freundlich equation, particle size, oil produced water

* professor , Higher Institute for Environmental Research ,dep. Environmental Chemistry, Tishreen Univ, Lattakia ,Syria. (moghafar@gmail.com).

** professor , Higher Institute for Environmental Research ,dep. Environmental Chemistry, Tishreen Univ, Lattakia ,Syria. (arrajtareq@yahoo.com).

*** postgraduate student, Higher Institute for Environmental Research ,dep. Environmental Chemistry, Tishreen Univ, Lattakia ,Syria. (karamhaddad28@gmail.com).

مقدمة:

تنتج المياه المرافقة خلال عمليات إنتاج النفط والغاز من الآبار المحفورة على البر وفي البحر. المياه المرافقة هي مياه عذبة أو مياه البحر بالأصل تم احتجازها لملايين السنين مع النفط والغاز ضمن التشكيلات الجيولوجية الخازنة المؤلفة من صخور رسوبية مسامية محاطة بين طبقات صخرية كثيفة [1].

يلاحظ أن المياه المرافقة تحتوي على تراكيز مرتفعة جداً من الكلوريد وعلى تراكيز ملموسة من العناصر الثقيلة، مما يشكل خطراً جدياً على الأراضي وبالتالي يخرجها من الاستخدام المستدام و يؤدي لتلويث المنظومات المائية المجاورة [2].

تختلف المعادن الثقيلة عن المركبات العضوية كونها ثابتة وغير قابلة للتحلل في الطبيعة مما يسبب آثاراً سلبية خطيرة للمنتجات الزراعية والمياه الجوفية ويساهم هذا في تراكمها ضمن أجسام الكائنات الحية مما يسبب مشاكل صحية عديدة [3].

عندما ترتفع تراكيز المعادن الثقيلة إلى حدود أعلى من الحدود المسموح بها تصبح ذات تأثيرات ضارة على البيئة والإنسان فيمكن أن تسبب أمراض الحساسية مثل تهيج الجلد واضطرابات وتشوهات خلقية، أما المستويات المرتفعة فيمكن أن تسبب سرطان العظام والرئتين والأنف وتلف الجهاز العصبي [4]، أما في البيئة المائية فإن ارتفاع تراكيز النيكل إلى قيم أعلى من الحدود المسموح بها يؤثر على مختلف أشكال الحياة ضمن البيئة المائية و خارجها ، فعلى سبيل المثال يمكن أن يؤدي التعرض لتركيز النيكل عند المستوى (LC50) إلى التأثير على أنواع من القريدس التي تعيش في البيئة المائية من حيث فرط في النشاط الحركي خلال التعرض لمدة 24 ساعة و ، و بعد 48 ساعة من التعرض لوحظ انخفاض في النشاط الحركي و اختفاء أجزاء من جسم الكائن الحي و من ضمنها المخالب [5].

وأجريت العديد من الدراسات والأبحاث التي اهتمت بإزالة الكميات الفائضة من الشوارد المعدنية ومنها النيكل من المياه المرافقة وذلك باستخدام العديد من التقنيات ومنها تقنية المرشحات الهوائية البيولوجية، الفصل الغشائي، الترسيب الكيميائي، التبخير، طرق المعالجة الحرارية، الامتزاز باستخدام طور صلب، التبادل الأيوني، الأكسدة، التبخير، التناضح العكسي وغيرها من التقنيات [6]

يكون استخدام بعض هذه التقنيات محدوداً في عمليات المعالجة إما بسبب التكلفة العالية أو نظراً للحاجة لمعدات خاصة مثل عمليات الفصل الغشائي، كما أن بعض هذه التقنيات صالح للتطبيق على عينات ذات أحجام صغيرة من المياه مثل الترسيب الكيميائي ومنها ما يستهلك كميات كبيرة من الطاقة ويطلق مركبات تسبب مشاكل بيئية مثل تقنية التخثير الكهربائي [4]

تعد تقنية الامتزاز من التقنيات المفضلة المستخدمة في عملية معالجة المياه المرافقة أكثر من التقنيات الأخرى كون أن المواد المازة قادرة على إزالة 80% من المعادن الثقيلة والكربون العضوي الموجود في المياه المرافقة، حيث أن الكربون المنشط، الزيوليت والغضار يمكن أن تستخدم كمادة مازة فعالة [7].

بينت النتائج بأن طرائق التبادل الأيوني والامتزاز على الكربون المنشط مكلفة جداً وخاصة عندما يراد تنقية كميات كبيرة من المياه لذا سعى الباحثون لإيجاد طرق أخرى كالامتزاز على المواد الطبيعية كالغضار المعدني (البليون) والذي يتميز بسعة تبادل كاتونية عالية تصل إلى (64.25) ميلي مكافئ لكل 100 غ تربة حيث تعتمد عملية الإزالة على عدة عوامل منها الخواص الكهربائية للغضار وخصائصه الحامضية والقلوية وطبيعة الأيون نفسه وتركيز الأيون والأيونات المنافسة ودرجة حموضة المحلول [8]

تُعد فلزات smectite من مكونات التربة وهي تدخل بشكل رئيسي في تركيب البيلون، يحتوي البيلون بشكل رئيس مادة المونتموريونيت التي تمتلك بنية 2:1 تتحصر فيها طبقة $(AlO_6)_9$ -ثمانية الوجوه بين طبقتي $(SiO_4)_4$ -رباعية الوجوه، يتمتع البيلون بصفات مُميّزة مثل السعة التبادلية الكبيرة وتوفره وثباتته الحرارية إضافة إلى انتباجه [9].

أهمية البحث وأهدافه:

يوجد البيلون كخام طبيعي في سوريا ويستخدم ضمن الحقول النفطية في عمليات الحفر و الإنتاج وبالتالي تأتي أهمية وهدف هذا البحث كون أن خام البيلون الطبيعي السوري ذي التكلفة الاقتصادية المنخفضة يستخدم في عمليات إزالة أيونات النيكل الثنائية من المياه المرافقة المنتجة من آبار الحقول النفطية باعتبار أن زيادة تراكيز هذه العناصر يؤدي لانتقاله للإنسان عن طريق الماء و الغذاء الملوثين بهذا العنصر مما يؤدي إلى حدوث تداخل في عملية التمثيل الغذائي مع عناصر أخرى مثل المنغنيز و الحديد و الزنك و النحاس و غيرها و التي يمكن أن تزيد الآثار السامة و المسرطنة للنيكل حيث يقوم باستبدال شوارد معدنية أخرى في الأنزيمات و البروتينات أو الارتباط بالمركبات الخلوية المحتوية على ذرات (O, S , N) مثل الأحماض النووية مما يؤدي لتثبيطها [10]

طرائق البحث ومواده:

استخدم في هذا البحث خام البيلون السوري الطبيعي من منطقة تل رفعت، وهو عبارة عن كتل صخرية تم طحنها ونخلها من أجل الحصول على الأحجام الحبيبية المناسبة لإجراء التجارب. تم توصيف البيلون الحلبي مخبرياً عن طريق تحديد نسبة الرطوبة، قياس مساحة السطح النوعي، و إجراء قياس طيف الأشعة تحت الحمراء (IR).

استخدمت كمية (1g) من البيلون في عمليات الامتزاز مع حجم (30ml) من الطور السائل الحاوي على شوارد النيكل الثنائية بتركيز بدائي (25ppm)، وذلك اعتماداً على توصيف الحمولة اللاعضوية للمياه المرافقة للنفط السوري، وتم تحضيره باستخدام محلول عياري من نترات النيكل $(NiNO_3)$ بتركيز (1000ppm).

أجريت تجارب الامتزاز بدرجة حرارة المخبر وتم خلط العينات باستخدام الخلاط الكهربائي الموجود في مخبر المعهد العالي لبحوث البيئة والذي يتسع لثلاثين عينة معاً ويعتمد على مبدأ تدوير العينات من أجل تعزيز عملية التماس وإتاحة أكبر فرصة للتماس بين الطورين ، و استخدم مقياس pH من نوع (Metrohm-744) من أجل قياس قيمة pH العينات المخبرية.

تم ترشيح العينات للحصول على طور سائل نقي باستخدام قمع بوخنر و فلتر ترشيح من نوع (ALBET diameter (pore = 0.45 mm).

قيس التركيز المتبقي ضمن المحلول من شوارد النيكل الثنائية باستخدام الطريقة اللونية للكشف اعتماداً على كاشف تشوغايف وجهاز (UV-Spectrophotometer) من نوع (Shimadzu UV-1700) والموجود ضمن مخابر المعهد العالي لبحوث البيئة عند طول موجة (520nm)[11].

أجريت حسابات نسبة الإزالة وكمية الامتزاز كما يلي:

$$Removal \% = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad q = \frac{C_i - C_f}{C_i} * \frac{V}{m}$$

حيث : C_i : التركيز البدائي لمحلول نترات النيكل. (mg/L).

C_f : التركيز النهائي لمحلول نترات النيكل. (mg/L).

V : حجم الطور السائل (L).

m : كتلة الطور الصلب بدون تجفيف (gr).

q : كمية الإزالة (mg/g)

علماً بأن كمية الامتزاز ونسبة الإزالة تعتمد على كمية شوارد النيكل المتواجدة في الحجم (30 ml) حيث تم حساب هذه المقادير اعتماداً على الحجم والتركيز المستخدم في التجارب.

النتائج والمناقشة:

1 توصيف البيلون الحلبى:

1.1 حساب الرطوبة:

استخدمت الطريقة 10 – ASTM D2216 في تحديد الرطوبة [12] و تم تجفيف عينات البيلون و وزن كل منها قبل و بعد التجفيف و حصلنا على النتائج التالية:

• كتلة البيلون مع الجفنة قبل التجفيف ($M_1=68.7$ gr)

• كتلة الجفنة ($M_2=58.65$ gr)

• كتلة البيلون مع الجفنة بعد التجفيف ($M_3=67.52$ gr)

يتم حساب الرطوبة باستخدام المعادلة التالية:

$$W = \left[\frac{M_1 - M_3}{M_3 - M_2} \right] * 100$$

و بالتالي:

$$W = \left[\frac{68.7 - 67.52}{67.52 - 58.65} \right] * 100 = 13.3 \%$$

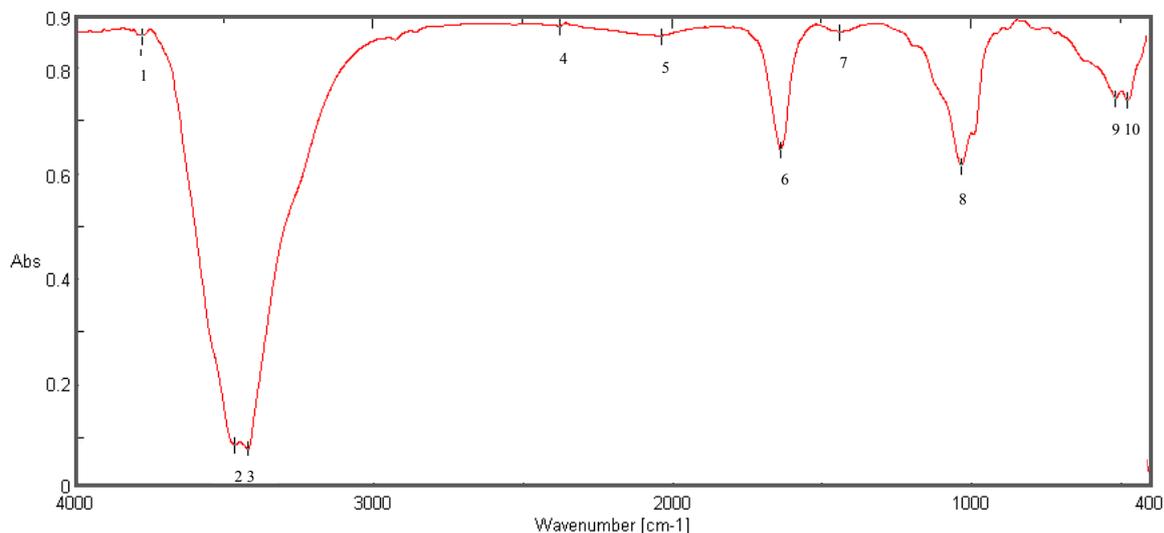
1.2 حساب السطح النوعي للبيلون الخام المستخدم:

استخدم جهاز قياس السطح النوعي نوع Gemini 2375 لدراسة السطح النوعي للبيلون المدروس، و كانت مساحة السطح النوعي للبيلون الخام (119.92 ± 1.2 m²/g)

1.3 قياس طيف (IR) والتحليل الكيميائي:

يبين الشكل (1) قياس طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة البيلون الحلبى و من الملاحظ وجود قمة عند طول الموجة (3462.56 cm⁻¹) تشير إلى زمرة الهيدروكسيل في الطبقة ثمانية الوجوه، أما القمة عند ($3418,21$ cm⁻¹) تشير إلى اهتزاز الاستطالة لرابطة الهيدروكسيل الموجودة في المياه و في تركيب البيلون و هذا يشير إلى قدرة الهيدروكسيل على الربط بين طبقتين رابعة و ثمانية الوجوه، و القمة عند طول الموجة (1636.3 cm⁻¹) ناتجة عن اهتزاز التمدد غير المتماثل لزمرة الهيدروكسيل (حالة التشوه) الموجود في المياه ضمن تركيب البيلون، و القمة عند طول الموجة (1438.64 cm⁻¹) فهي تدل على وجود الدلوميت، و القمة (1031.73 cm⁻¹) تعد سمة

من سمات السيليكات و تدل على اهتزاز التمدد للرابطة (Si-O)، و القمة عند طول الموجة (514.901 cm^{-1}) تشير إلى وضع التشوه في الرابطة (Si-O-AL) والقمة عند (475.367 cm^{-1}) تشير إلى اهتزازات الانحناء (حالة التشوه) للرابطة (Si-O-Si) و هذا يتطابق مع دراسات سابقة اهتمت بتفسير طيف (IR) للبيلون [13]،[14]،[15].



الشكل (1) طيف (IR) للبيلون الحليبي

أما بالنسبة للتركيب الكيميائي للبيلون الحليبي تبين أن البيلون الحليبي يتألف من الأكاسيد الموضحة في الجدول (1) معبراً عنها بالنسبة المئوية الوزنية للأكاسيد [16]

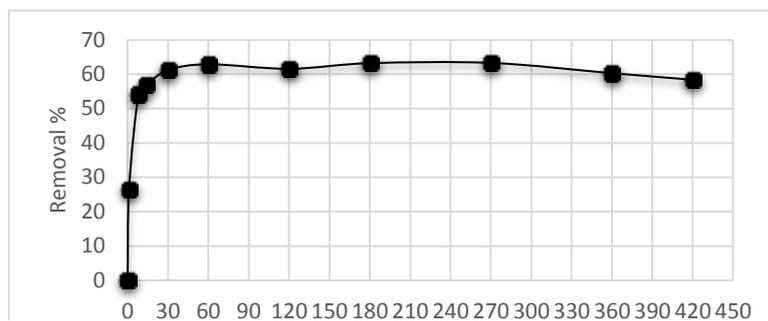
الجدول(1): التركيب الكيميائي للبيلون الحليبي

النسبة المئوية	الأكسيد	النسبة المئوية	الأكسيد
4.7%	CaO	58%	SiO ₂
7.6%	MgO	10.7%	Al ₂ O ₃
0.92%	K ₂ O	6.2%	Fe ₂ O ₃
0.29%	Na ₂ O	0.07%	MnO

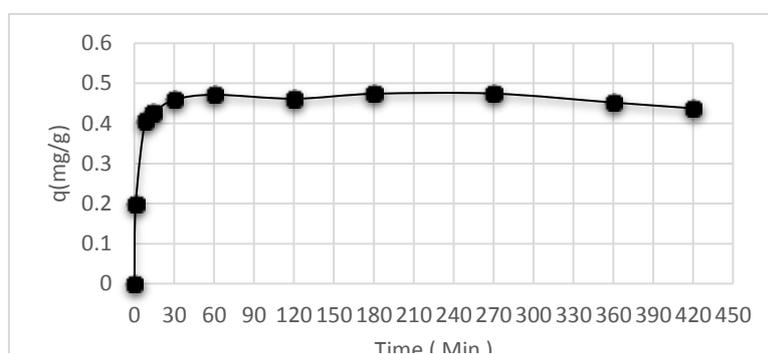
2 تحديد زمن التماس:

حضرت عينات مخبرية بتركيز بدائي لمحلول النيكل (25ppm) و بحجم (30ml) تحوي على تركيز بدائي (25ppm) من شوارد النيكل الثنائية وأضيف لكل عينة كتلة مقدارها (1g) من البيلون الطبيعي وتم خلط الطورين باستخدام الخلاط الكهربائي الدوراني بسرعة دوران (50rpm) وبأزمنة مختلفة انطلاقاً من (1 min) وحتى (24 hour)، تم ترشيح المحلول وقياس تركيز شوارد النيكل المتبقية فيه وقد أجريت ثلاثة مكررات لتجربة الامتزاز عند كل زمن وتم حساب المتوسط الحسابي للتركيز المتبقي واعتماداً عليه تم حساب نسبة الإزالة و كمية الامتزاز ورسم المنحني

البياني الممثل للعلاقة بين تغير نسبة الإزالة بدلالة زمن التماس كما يبين الشكل (2) كما يبين الشكل (3) تغير كمية الامتزاز مع تغير زمن التماس.



الشكل (2): تغير نسبة الإزالة بدلالة زمن التماس



الشكل (3): تغير كمية الامتزاز مع تغير زمن التماس

يلاحظ من الشكل (2) أن نسبة الإزالة تزداد مع الزمن حتى تبلغ القيمة (60.455%) بعد زمن قدره (60) دقيقة وهذا يتطابق مع الشكل (3) حيث نلاحظ ثبات نسبي في كمية الامتزاز بعد الزمن (60) دقيقة، لذا تم اعتبار هذا الزمن هو زمن التوازن وقد أجريت كافة التجارب اللاحقة عند هذا الزمن.

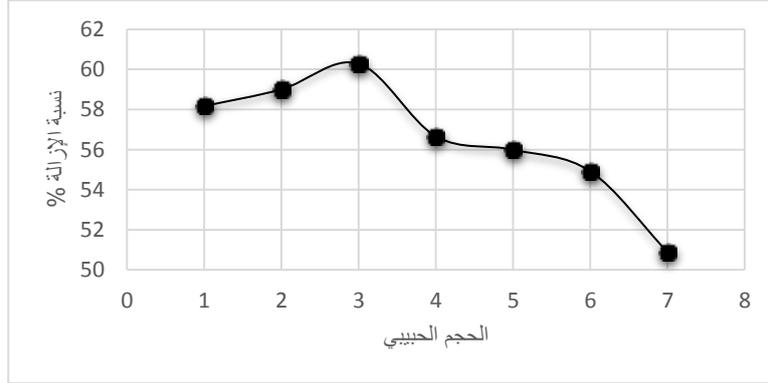
3 تأثير الحجم الحبيبي على معدل الامتزاز:

تم طحن البيلون الخام باستخدام هاون البورسلان وتم نخل الكمية المطحونة باستخدام المنخل الموجود في مخبر المعهد العالي لبحوث البيئة من نوع (Glenamer – Serial No: 10031115) بقياسات مختلفة من أجل الحصول على أحجام حبيبية مختلفة وبعد الانتهاء تم الحصول على سبعة أحجام حبيبية وهي موضحة في الجدول (2)

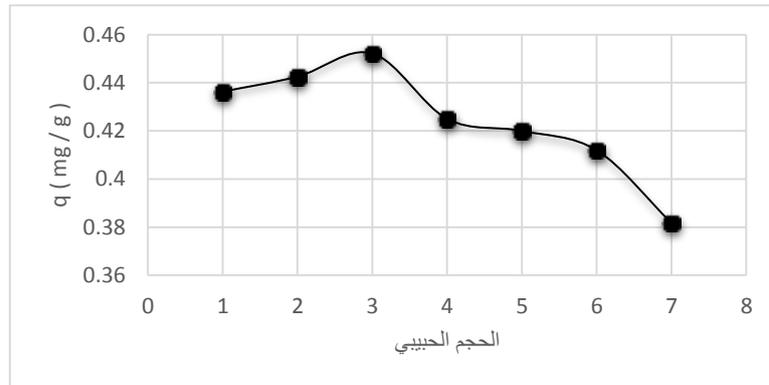
الجدول (2): الأحجام الحبيبية المستخدمة في تجربة الامتزاز

الحجم الحبيبي	تسلسل
(< 53) μm	1
(100-53) μm	2
(250 -100) μm	3
(300-250) μm	4
(500-300) μm	5
(1 mm-500 μm)	6
(2-1) mm	7

استخدم (21) عينة حيث تم تكرار التجربة ثلاث مرات لكل حجم حبيبي باستخدام حجم قدره (30 ml) من محلول نترات النيكل $[Ni(NO_3)_2]$ و بتركيز (25ppm)، و تم وزن (1 gr) من كل حجم حبيبي و توزيع هذه الأوزان على أنابيب الاختبار، و تم اعتماد زمن التوازن (60min) و المحدد سابقاً حيث أن زمن التماس يبدأ من لحظة إضافة الطور الصلب للطور السائل، و تم وضع الأنابيب بالخلاط الكهربائي و بسرعة دوران (50 rpm)، وبعد الانتهاء من عملية الخلط، حسب الوقت المحدد، تم ترشيح كل عينة باستخدام قمع بوخنر الموجود في مخبر المعهد العالي لبحوث البيئة عن طريق الفلاتر المناسبة و رسم المنحني البياني الممثل للعلاقة بين تغير نسبة الإزالة بدلالة الحجم الحبيبي كما يبين الشكل (4) أما الشكل (5) يبين تغير كمية الامتزاز مع الحجم الحبيبي.



الشكل (4): تغير نسبة الإزالة بدلالة الحجم الحبيبي



الشكل (5): تغير كمية الامتزاز مع تغير الحجم الحبيبي

نلاحظ من الشكل (4) و الشكل (5) انخفاض قيمة نسبة الإزالة من المحلول وكمية الامتزاز مع زيادة الحجم الحبيبي وتعزى هذه التغيرات إلى أنه ومع زيادة الحجم الحبيبي تتناقص مساحة السطح النوعي لحبيبات البيلون مما يؤدي إلى تناقص عدد المواقع الفعالة التي يمكن أن تشغلها شوارد النيكل.

كما يلاحظ أن الحجم الحبيبي (100 μm - 250 μm) أي المجال رقم (3) تكون عنده قيمة نسبة الإزالة وكمية الامتزاز أفضل ما يمكن، أما انخفاض قيمة نسبة الإزالة وكمية الامتزاز عند استخدام الأحجام الحبيبية الأصغر من المجال (100 μm - 250 μm) يمكن أن يعزى إلى إمكانية اختلاف التركيب بين الأحجام الحبيبية المختلفة نتيجة لعمليات الطحن والنخل حيث تكون نسبة المونتوريلونيت أعلى في الحبيبات ذات الحجم ضمن هذا المجال.

مما سبق نستنتج أن يجب استخدام الحجم الحبيبي الذي يقع ضمن المجال (100 μm - 250 μm) واعتماده في التجارب اللاحقة.

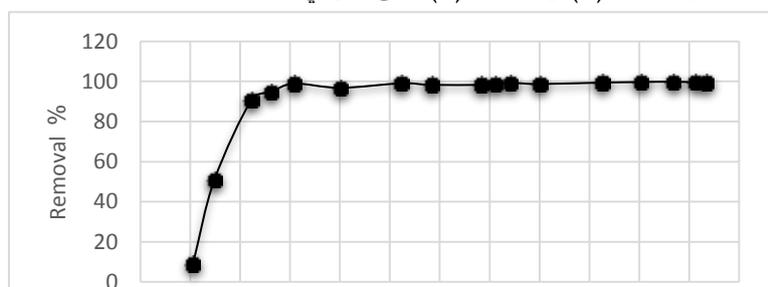
4 تأثير pH الوسط:

تم تحضير محاليل لشوارد النيكل الثنائية بتركيز بدائي (25ppm) ولكن بقيم (pH) مختلفة و إجراء تجارب الامتزاز باستخدام هذه المحاليل مع بتطبيق الشروط السابقة من أجل الحصول على قيمة (pH) المثالية التي تحقق أعلى نسبة إزالة و أعلى كمية امتزاز، و تم تحضير 17 عينة مخبرية بقيم (pH) مختلفة تم ضبطها باستخدام محاليل بتركيز مختلفة من (LiOH) و (HClO_4) منها عينة واحدة بدون إضافات [العينة 2] حيث تمثل هذه القيمة pH محلول نترات النيكل بتركيز بدائي (25ppm) لشوارد النيكل و تم الحصول على العينات الموضحة في الجدول (3):

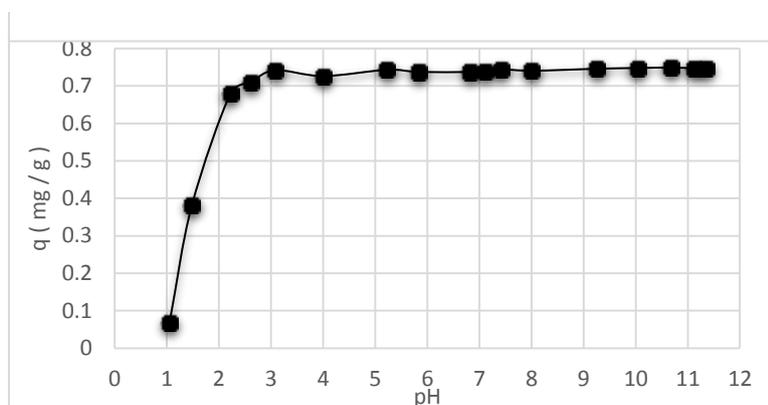
الجدول (3): عينات محلول $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ بقيم pH مختلفة

العينة	pH	العينة	pH	العينة	pH	العينة	pH	العينة	pH
1	1.05	5	3.08	9	6.82	13	9.25	17	11.34
2	1.48	6	4	10	7.11	14	10.3		
3	2.22	7	5.22	11	7.41	15	10.67		
4	2.61	8	5.83	12	8	16	11.11		

كما في التجارب السابقة، أجريت تجارب الامتزاز بإضافة (1g) من البيلون الخام لكل عينة مع الأخذ بعين الاعتبار النتائج التي تم التوصل إليها في التجارب السابقة من زمن ز حجم حبيبي وتم تحليل العينات لمعرفة التركيز المتبقي من شوارد النيكل في المحلول، ومن ثم تم رسم المنحني البياني الممثل للعلاقة بين تغيير نسبة الإزالة وكمية الامتزاز بدلالة pH المحلول كما يظهر الشكل (6) و الشكل (7) على التوالي:



الشكل (6): تغيير نسبة الإزالة بدلالة pH



الشكل (7): تغيير وكمية الامتزاز بدلالة pH

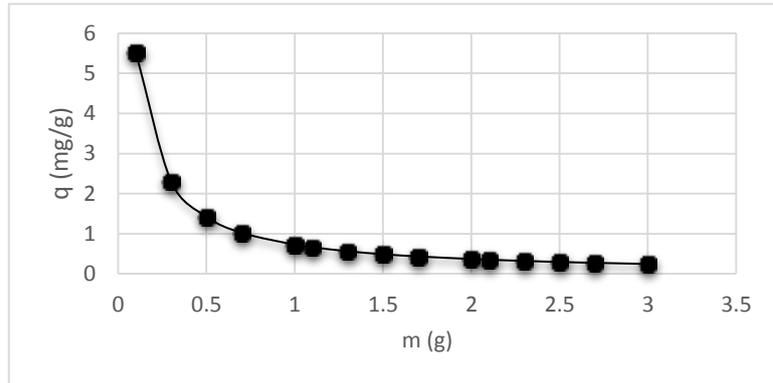
يلاحظ من الشكل (6) زيادة نسبة إزالة النيكل من المحلول بزيادة قيمة (pH) المحلول ويعزى ذلك إلى أنه في المجال الحمضي القوي تكون كمية شوارد الهيدروجين مرتفعة وهي قادرة على منافسة شوارد النيكل على المواقع الفعالة على سطح البيلون كونه قادر على التحرك بشكل أسرع باتجاه المواقع الفعالة، ومع ارتفاع قيمة (pH) ينخفض تركيز هذه الشوارد مما يتيح الفرصة لشوارد النيكل بشغل المواقع الفعالة بدرجة أكبر.

عند قيمة محددة ($pH > 6$) يبدأ ترسيب النيكل على شكل هيدروكسيد النيكل وحسب القيم المرجعية، فإن الترسيب يبدأ عند القيمة (6.8) وينتهي الترسيب عند القيمة (8) حيث يلاحظ من الشكل (6) أنه وبعد القيمة (6.8) تزداد نسبة الإزالة ويعزى ذلك لعملية الامتزاز والترسيب بأن معاً [17] وبالتالي وبالمقارنة مع المراجع ونتائج التجارب نلاحظ أن مجال pH محلول نترات النيكل (5-6) يحقق أعلى نسبة إزالة دون ترسيب شوارد النيكل على شكل هيدروكسيد النيكل وقد بينت نتائج هذه الدراسة مع نتائج دراسة سابقة بينت أن قيمة pH المثالي للامتزاز على سطح الزيوليت الطبيعي يقع أيضاً ضمن هذا المجال [4].

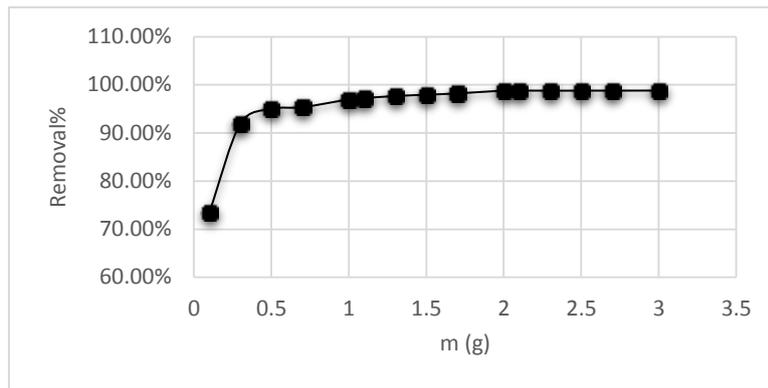
5 دراسة تأثير كتلة البيلون على معدل الامتزاز:

لدى دراسة تأثير كتلة البيلون (m) على كمية الامتزاز و نسبة الإزالة أجريت تجربة الامتزاز و عملية الترشيح و من ثم التحليل لتحديد التركيز المتبقي في الرشاحة و من ثم تم حساب نسبة الإزالة و كمية الامتزاز و رسم المنحني البياني الممثل للعلاقة بين تغير الكتلة (m) و كمية الامتزاز (q) كما يظهر في الشكل (8) و المنحني الممثل للعلاقة بين الكتلة (m) و نسبة الإزالة (Removal %) كما يوضح الشكل (9).

نلاحظ من الشكل (8) أنه بزيادة كتلة البيلون تتناقص كمية الامتزاز لكل (1g) منه و يفسر ذلك بأنه لدى زيادة مع ثبات تركيز شاردة النيكل في المحلول يؤدي لعدم كفاية الشوارد المتواجدة لتغطية و إشغال كافة المواقع الفعالة على سطح البيلون لكل (1gr) منه، بالإضافة إلى زيادة احتمالية تصادم و اندماج جزيئات البيلون مع بعضها فيزداد الحجم الحبيبي مما ينقص السطح النوعي و ينقص عدد المواقع الارتباط المتاحة للارتباط و غير المشبعة على هذا السطح لكل (1gr) من بيلون و بالتالي يزيد من طول مسار الانتشار و تتخفف كمية الامتزاز لكل واحدة كتلة من الطور الصلب



الشكل (8): العلاقة بين كتلة الطور (m) الصلب و كمية الامتزاز (q)



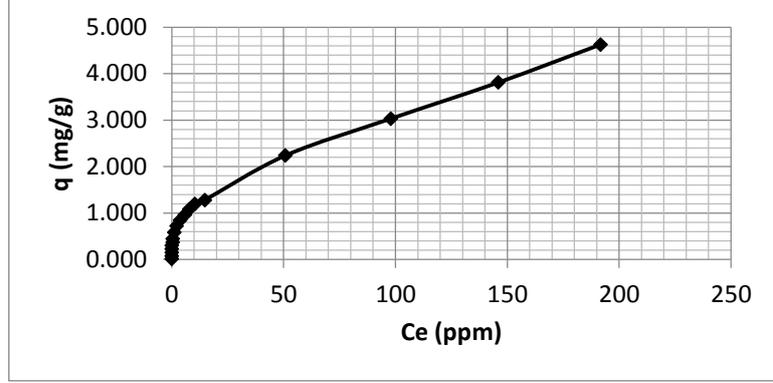
الشكل (9): العلاقة بين كتلة الطور (m) الصلب و نسبة الإزالة

أما عند مناقشة الموضوع من منظور نسبة الإزالة فيلاحظ من الشكل (9) أنه بزيادة كتلة البيلون تزداد نسبة الإزالة و يفسر ذلك أنه لدى ازدياد كتلة البيلون يؤدي لزيادة مساحة السطح الماز الكلي لكامل كتلة البيلون الموجودة في المحلول و الذي بدوره يؤدي لزيادة عدد مواقع الارتباط الكلية المتاحة لكامل كتلة الطور الصلب مع بقاء حجم الطور السائل و تركيز شوارد النيكل الثنائية نفسه مما يؤدي لارتباط عدد أكبر من الشوارد على سطح الطور الصلب و نقصان تركيزها بالمحلول مما يؤدي لزيادة نسبة الإزالة المحسوبة من أجل كامل كتلة البيلون و من الملاحظ أن هذه الزيادة تستمر حتى القيمة (m=2g) بعدها يلاحظ بوضوح ثبات نسبة الإزالة و هذا ما يوضحه الشكل (9) و يفسر هذا الثبات في هذه الحالة أنه و مع زيادة كتلة الطور الصلب و زيادة عدد مواقع الارتباط المتاحة مع ثبات حجم الطور السائل (30ml) و تركيز شوارد النيكل (25ppm) يصبح تركيز الشوارد في المحلول منخفضاً بعد حدوث عملية الامتزاز لدرجة تصبح فيها احتمالية وصولها إلى مواقع الارتباط المتاحة منخفضة و بالتالي تبقى هذه الكمية المتبقية من شوارد النيكل في المحلول ثابتة تقريباً، و تتطابق هذه النتيجة مع نتائج دراسات أخرى أظهرت ثباتاً في نسبة الإزالة عند قيمة محددة للكتلة (m) وفق شروط التجربة الخاصة بها [18]، [19] و بالتالي يمكن القول بأن استخدام كتلة من الطور الصلب بمقدار (m=2g) لكل (30ml) من محلول لشوارد النيكل بتركيز (25ppm) و درجة (pH) تقع ضمن المجال (5-6) للحصول على أعلى كمية امتزاز و نسبة إزالة. نلاحظ من الشكل (8) أنه بزيادة كتلة البيلون تتناقص كمية الامتزاز لكل (1g) منه و يفسر ذلك بأنه لدى زيادة مع ثبات تركيز شاردة النيكل في المحلول يؤدي لعدم كفاية الشوارد المتواجدة لتغطية و إشغال كافة المواقع الفعالة على سطح البيلون لكل (1gr) منه، بالإضافة إلى زيادة احتمالية تصادم و اندماج جزيئات البيلون مع بعضها فيزداد الحجم الحبيبي مما ينقص السطح النوعي و ينقص عدد المواقع الارتباط المتاحة للارتباط و غير المشبعة على هذا السطح لكل (1gr) من بيلون و بالتالي يزيد من طول مسار الانتشار و تنخفض كمية الامتزاز لكل وحدة كتلة من الطور الصلب [20].

6 دراسة تأثير التركيز البدائي لشوارد النيكل (Ci) وتحديد نموذج الامتزاز:

تم دراسة تأثير التركيز البدائي لشاردة النيكل في المحلول أجريت تجربة الامتزاز و عملية الترشيح و من ثم التحليل لتحديد التركيز المتبقي في الرشاحة و من ثم تم حساب نسبة الإزالة و كمية الامتزاز .
لدراسة تأثير التركيز البدائي و تحديد نموذج الامتزاز تم رسم إيزوثيرم الامتزاز و هو العلاقة بين تركيز التوازن (Ce) و كمية الامتزاز كما يوضح الشكل (10) و نلاحظ تزايد كمية الامتزاز (q) مع تزايد قيمة التركيز الابتدائي لأيونات النيكل في المحلول ويمكن تفسير ذلك بزيادة تركيز الشوارد في المحلول فتزداد احتمالية اصطدام و التقاء الشوارد

بالمواقع الفعالة على سطح البيلون تبعاً للقدرة الامتزازية للبيلون فتزداد الكمية الممتزة على واحدة الكتلة ولدراسة هذه الظاهرة و تحديد نموذج و آلية الامتزاز نلجأ لتطبيق معادلتى لانغموير و فريندليش على البيانات التي تم الحصول عليها من التجارب [21].



الشكل(10): العلاقة بين تركيز التوازن (Ce) و كمية الامتزاز (q)

- تستخدم معادلة لانغموير لوصف الامتزاز على السطوح المتجانسة و تتبنى عدة فرضيات:
- يحدث الامتزاز على السطوح التي تحتوي على عدد ثابت و متشابه من المواقع و التي تمتلك قدرة على امتزاز جزيء واحد فقط أي تشكيل طبقة امتزاز واحدة و هذه الطبقة تشكل القيمة القصوى للامتزاز .
 - الامتزاز هو عملية عكسية.
 - لا توجد حركة جانبية للجزيئات على السطح.
 - طاقة الامتزاز بالنسبة لجميع المواقع متساوية ومستقلة عن مواقع الامتزاز أي أن السطح متجانس و لا يوجد أي تفاعل بين الأيونات الممتزة.

و يمكن التعبير عن معادلة لانغموير كما يلي :

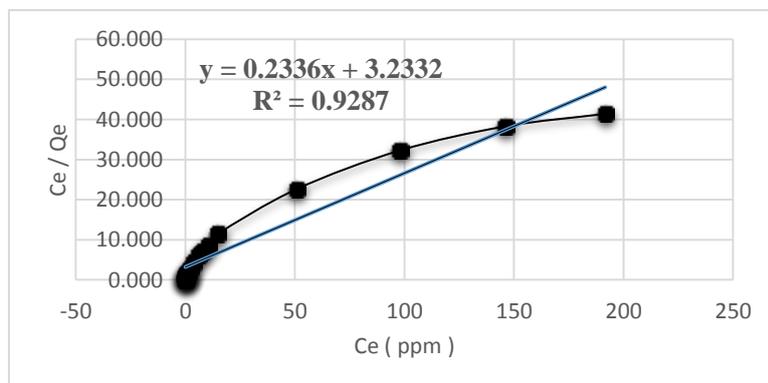
$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{q_{max} \cdot k_l} + \frac{C_{eq}}{q_{max}}$$

q: كمية المادة الممتزة (mg/g) C_{eq} : تركيز المحلول عند التوازن (mg/l)

K_l : ثابت لانغموير له علاقة بقوة الارتباط. q_{max} : ثابت يتعلق بطاقة الامتزاز العظمى.

يتم توقيع (C_{eq}) على محور السينات و ($\frac{C_{eq}}{q}$) على محور العيانات حيث يمثل الميل ($\frac{1}{q_{max}}$) و التقاطع مع المحور الشاقولي يمثل القيمة ($\frac{1}{q_{max} \cdot k_l}$) [22].

تمت معالجة النتائج و تمثيلها بيانياً كما يبين الشكل (11) وقيم الثوابت موضحة في الجدول (4).



الشكل (11): معالجة بيانات التحليل وفق نموذج لانغموير

بينما يصنف نموذج فريندليش (Freundlich model) الامتزاز على السطوح غير المتجانسة طاقياً ويعبر عن النموذج بالعلاقة التالية:

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

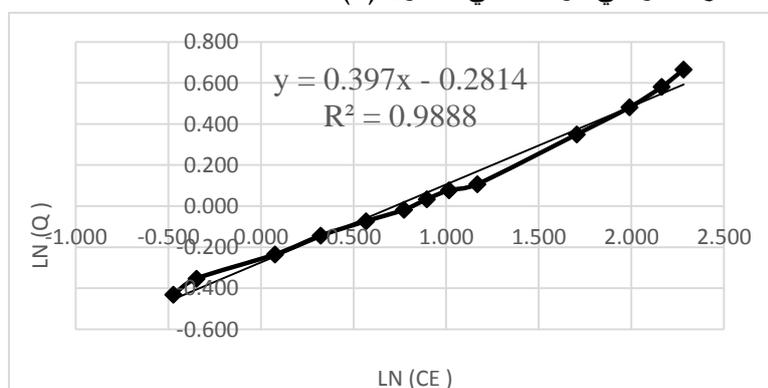
حيث n و K_f ثابت فريندليش: يعبر K_f عن السعة الامتزازية العظمى بينما يعبر الثابت n عن قوة الامتزاز أثناء حدوث العملية الامتزازية ، فإذا كانت:

- $n=1$ فيكون توزيع الأيونات الممتزة بين الطورين السطحي والحجمي مستقلاً عن التركيز.
- $n>1$ فيشير ذلك إلى حدوث الامتزاز التنافسي على المراكز مختلفة القدرة الامتزازية.
- $n<1$ فيعبر ذلك عن حدوث الامتزاز بشكل طبيعي.

تشير هذه المعادلة إلى إن عملية الامتزاز في المحلول في حالة السطوح غير المتجانسة تكون أكثر توافقاً معها مقارنة بمعادلة لانغموير و يكون الامتزاز متعدد الطبقات.

يتم رسم الخط البياني $\log q_e$ بدلالة $\log C_e$ و يكون التقاطع مع المحور الشاقولي ($i = \log K_f$) و منه يمكن تحديد قيمة الثابت (K_f) أما الميل ($m = \frac{1}{n}$) و بالتالي يمكن حساب الثابت (n). [23]، [24].

تمت معالجة بيانات التحليل وفق نموذج فرندلش و تمثيلها بيانياً كما هو موضح في الشكل (12) و حسب قيم ثابت فريندليش و قيمة معامل الارتباط و هي موضحة في الجدول (4)



الشكل (12): معالجة بيانات التحليل وفق نموذج فريندليش

الجدول (4): قيم ثوابت لانغموير و فريندليش لامتناز النيكل (Ni+2) من المحاليل المائية على البيلون الخام

الطور الصلب	أنموذج لانغموير			أنموذج فريندليش		
	qmax (mg/g)	KL	R2	n	Kf (l/g)	R2
البيلون الخام	4.28	0.07225	0.928	2.518	1.19116	0.9888

لدى مقارنة قيمتي معاملي الارتباط عند معالجة البيانات وفق معادلتَي فريندليش و لانغموير نلاحظ أن قيمة معامل الارتباط في معادلة فريندليش أقرب إلى (1) مقارنة بقيمته في معادلة لانغموير و بالتالي يمكن القول أن امتناز شوارد النيكل الثنائية على سطح البيلون يتبع نموذج فريندليش و هو عبارة عن امتناز متعدد الطبقات تكون فيه سطوح الطور الصلب غير متجانسة و على اعتبار أن ($n > 1$) فهذا يدل على أن الامتناز يتم بشكل تنافسي على مواقع ارتباط مختلفة القدرة الامتنازية، و تتطابق هذه النتائج مع نتائج دراسات أخرى [25]، [26] أظهرت أن امتناز شوارد النيكل على سطح البنتونايت (البيلون) يتبع نموذج فريندليش.

و يوضح الجدول (5) مقارنة بين أنواع مختلفة من الأطوار الصلبة و قدرتها على امتناز معادن ثقيلة متنوعة.

الجدول (5): مقارنة بين أنواع مختلفة من الأطوار الصلبة

المرجع	qmax (mg/g)	نموذج الامتناز	العنصر الممتز	CEC	مساحة السطح النوعي (m ² /g)	المادة المازة
الدراسة الحالية	4.28	فريندليش	النيكل	-----	119.92±1.2	البيلون الحلبى
[8]	370.4	فريندليش	الكروم	64.25 meq/100g	-----	البيلون الحلبى
[18]	26.32	لانغموير	النيكل	0.86 meq/g	87	البنتونايت
	31.25	لانغموير	كادميوم			
	85.47	لانغموير	الرصااص			
	32.26	لانغموير	النحاس			
[19]	14.4	لانغموير	النيكل	101.3 meq/100g	44.28	البنتونايت
	12.9	لانغموير	النحاس			
[20]	2.24	فريندليش	النيكل	-----	2.2	البنتونايت العرقى
[21]	90	فريندليش	النيكل	-----	119.8	البنتونايت
[22]	0.114	فريندليش	النحاس	215 meq/100g		الزيوليت السورى
	0.096	فريندليش	الزنك			
[23]	142.8 5	لانغموير	النيكل	4.87 meq/g	-----	الزيوليت السورى

يمكن أن نلاحظ بأن الدراسة في المرجع [20] يتطابق فيه السطح النوعي و نموذج الامتزاز مع نتائج دراستنا الحالية.

7 إجراء تجربة الامتزاز على عينة المياه المرافقة الحقيقية:

تم الحصول على عينة المياه المرافقة من الخزان (274) التابع للشركة السورية لنقل للنفط في بانياس أجريت لها بعد التحضيرات الأولية لإجراء التجارب المخبرية وفق الخطوات التالية:

- فصل قطرات النفط المعلقة ضمن المياه المرافقة باستخدام قمع الفصل اعتماداً على مبدأ اختلاف الكثافات.
- التخلص من الشوائب الميكانيكية عن طريق ترشيح العينة بقمع بوخزر.
- حفظ العينة في عبوات زجاجية عاتمة.

تم توصيف عينة المياه المرافقة والنتائج موضحة في الجدول (6) مع ملاحظة أنه تم تحليل العينة بالطرق ذاتها المتبعة في تحليل العينات المخبرية .

الجدول (6): توصيف عينة المياه المرافقة من الخزان (274) التابع للشركة السورية لنقل للنفط في بانياس

القيمة	المؤشر
6.97	pH
93250 ppm	TDS
16.70C	T
1434.62 ms	الناقلية
11 ppm	Ci (Ni+2)

أجريت تجربة الامتزاز على عينة المياه المرافقة بتطبيق الشروط التي تم الحصول عليها سابقاً وكررت تجربة الامتزاز أربع مرات في كل حالة حيث استخدم البيلون الخام لإزالة شوارد النيكل الثنائية و استخدمت طريقة الاستخلاص سائل - سائل من أجل استخلاص المعادن الثقيلة الموجودة في العينة قبل الامتزاز و المتبقية في العينة بعد الامتزاز [27] و حصلنا على النتائج الموضحة في الجدول (7) فيما يخص عنصر النيكل.

الجدول (7): نتائج تطبيق تجربة الامتزاز على عينة المياه المرافقة لإزالة النيكل باستخدام البيلون الخام

Nickel					
q(mg/g)	Removal%	Cad(ppm)	Ce(ppm)	Ci(ppm)	
0.2515	91.45	10.06	0.94	11	القياس
0.25125	91.36	10.05	0.95	11	
0.2505	91.09	10.02	0.98	11	
0.252	91.64	10.08	0.92	11	
0.25131	91.39	10.05	0.9475	11	المتوسط
0.00063	0.23	0.025	0.025	0	الانحراف المعياري
0.25131±0.00063	91.39± 0.23	10.05±0.025	0.9475±0.025	11	القيمة الحقيقية
0.25%	0.25%	0.25%	2.64%	0	والانحراف القياسي النسبي

$$Q_{ex} = 0.5 < Q_{tab} =$$

التأكد من دقة القياس باستخدام اختبار (Q):
0.76

و بالتالي يمكن القول أنه لا توجد أخطاء كبيرة في القياسات و بدرجة ثقة (95%)

الاستنتاجات والتوصيات

الاستنتاجات:

1. أظهرت هذه الدراسة الكفاءة العالية لخام البيلون الحلبي في إزالة شوارد النيكل الثنائية من المحاليل المائية حيث وصلت نسبة الإزالة عند تحديد زمن التماس (60 د) إلى (60.45%) من أجل تركيز بدائي (mg/l25) و تبين أن الحجم الحبيبي المحصور ضمن المجال (100-250) مايكرومتر هو الحجم الحبيبي الذي تتحقق عنده أعلى نسبة إزالة، وعند دراسة تأثير pH المحلول تبين أن نسبة الإزالة وكمية الامتزاز تزداد بزيادة قيمة pH حتى المجال (5-6) وبعد هذا المجال تبدأ عملية ترسيب شوارد النيكل على شكل هيدروكسيد النيكل بالإضافة لحدوث عملية الامتزاز وبالتالي يعتبر المجال (5-6) هو المجال الأمثل لإزالة النيكل الثنائي من المحاليل المائية اعتماداً على ظاهرة الامتزاز فقط.

2. تؤثر كمية الطور الصلب بفعالية على كمية الامتزاز ونسبة إزالة شوارد النيكل وتعتبر النسبة (2g/30ml) أفضل نسبة للحصول على أعلى نسبة إزالة.

3. تبين ان امتزاز شوارد النيكل الثنائية على سطح البيلون الحلبي يتبع نموذج فريندليش وهو نموذج امتزاز متعدد الطبقات تزداد فيه كمية الامتزاز ونسبة الإزالة بزيادة التركيز البدائي لشاردة النيكل.

4. لدى إجراء تجربة الامتزاز على عينة المياه المرافقة الحقيقية و بنفس الشروط المخبرية تبين أن فعالية البيلون الخام في إزالة شوارد النيكل الثنائية جيدة جداً فقد وصلت كمية الامتزاز إلى (0.251mg/g) و نسبة الإزالة إلى(91.39%).

التوصيات:

1. دراسة فعالية استخدام خامات طبيعية أخرى وقدرتها على تنقية المياه المرافقة.
2. دراسة الشروط المثلى اللازمة لإزالة أنواع أخرى من المعادن الثقيلة ذات التأثيرات السامة على البيئة.
3. دراسة ظاهرة التنافسية بين هذه المعادن وإمكانية وجود شروط مثلى مشتركة لإزالة أكثر من نوع في نفس الوقت.

المراجع

- [1] NEFF, M. J, LEE. K, DEBLOIS, E. M. *Produced Water: Overview of Composition - Fates and Effects* , Springer New York, New York, 2011, 3-54.
- [2] عبدالله، سوزان . البلخي، عبد المجيد . غفر، محمد. دراسة تأثير بعض العوامل في ترسيب أيونات المغنيزيوم باستخدام الفسفات ثلاثية الصوديوم من المياه المرافقة لإنتاج النفط الخام في حقل العمر، مجلة جامعة دمشق. سوريا. المجلد (25) العدد (2)، 2009، 91-108.
- [3]] SHI,W.Y, SHAO,H.B, LI. H, SHAO,M.A, DU.S. *Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite*, Journal of Hazardous Materials, 2009, 1-6.
- [4] راهب، إبراهيم . سليمان، سميرة. فياض، مجد. امتزاز النيكل (II) من المحاليل المائية على الزيوليت الطبيعي، مجلة جامعة تشرين. سوريا. المجلد (36) العدد (3) ، 2014 ، 111-120.
- [5]] VERMA ,R.S . *Acute toxicity of nickel to fresh water prawns*, Department of Zoology, University of Lucknow, Lucknow – INDIA, 2010, 534-542.
- [6] XU.P. *Technical assessment of produced water treatment technologies*, Colorado school of mines, Rpsa Project 07122-12 , 2009, 1- 153.
- [7] IGUNNU,E.T , CHEN,G.Z . *Produced water treatment technologies*. International Journal of Low-Carbon Technologies, Faculty of Engineering, Department of Chemical and Environmental Engineering, and Energy and Sustainability Research Division, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, UK, 2014, 1-21.
- [8] عباسي، سونيا . وهبة، هند . المصري، محمد سعيد. إزالة الكروم من مياه الصرف الناتجة عن صناعة دباغة الجلود باستخدام البيولون الحليبي، مجلة جامعة دمشق. سوريا. المجلد (25) العدد (2)، 2009، 51-74.
- [9] المصري، محمد سعيد . العطار، لينا . بدير، يوسف . الشياح، عمر. إزالة نظائر الراديوم من المياه المرافقة للنفط باستعمال البنتوناييت. هيئة الطاقة الذرية. سوريا، 2010، 1-26.
- [10] RASHED ,M. N. *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*. InTech, 2013, 167-194.
- [11] CZYRKLIS,W.F ,FERRARO, T. A. *Photometric Methods for the Determination of Iron, Titanium, Aluminum, Silicon, and Nickel in Boron Carbide*. Army materials and mechanics research center, watertown, Massachusetts, 1971, 1-13.
- [12] SAYSON, J., (2014). **Test Methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass** (No. D2216-10). ASTM International.
- [13] HAMDAOUI, M., HADRI, M., BENCHEQROUN, Z., DRAOUI, K., NAWDALI, M., ZAITAN, H., BARHOUN, A. *Improvement of phenol removal from aqueous medium by adsorption on organically functionalized Moroccan stevensite*. Journal of Materials and Environmental Sciences. 2 (4), 2018. 1119-1128.
- [14] BOURLIVA, A., MICHAILIDIS, K., SIKALIDIS, C., FILIPPIDIS., *Spectroscopic and thermal study of bentonites from Milos Island, Greece*. Bull. Bulletin of the Geological Society of Greece. 47(4), 2013, 20.
- [15] REDDY, R., S, KANEKO., T, ENDO., REDDY LAKSHMI., *Spectroscopic Characterization of Bentonite*. Journal of Lasers, Optics & Photonics. 4(3), 2017

- [16] المصري، محمد سعيد.، العطار، لينا.، بدير، يوسف.، الشياح، عمر.، إزالة نظائر الراديوم من المياه المرافقة للنفط باستعمال البنتونايت. تقرير نهائي عن بحث علمي، (No. 452). هيئة الطاقة الذرية، الجمهورية العربية السورية، 2010.
- [17] JINXING, J., COOPER, W.C. *Nickel speciation in aqueous chloride solutions Electrochim.* University of British Columbia, Vancouver, Canada, 1996, 1549–1560
- [18] ANNA, B., KLEOPAS, M., SIKALIDIS, ANESTIS, F., MARIA, B. *Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono- and multi-metal systems.* Environ. Earth Sci. 73(9), 2015. 5435–5444
- [19] MU'AZU, D., BUKHARI, A., MUNEF, K., *Effect of montmorillonite content in natural Saudi Arabian clay on its adsorptive performance for single aqueous uptake of Cu(II) and Ni(II).* Journal of King Saud University - Science. 2018.
- [20] AL-ATABE, M., HUSSEIN, H. *Adsorption of Nickel Ions From Aqueous Solution Using Natural Clay.* Al-Nahrain J. Eng. Sci. 21(2). 2018. 223-229.
- [21] MOHAMED SALLAM, S., *Adsorption of Toxic Ni (II) from an Aqueous Solution by Bentonite.* International Journal of Ecotoxicology and Ecobiology. 2(4), 2017. 158.
- [22] شمشم، سمير.، السباعي، علا.، دراسة إمكانية تطبيق معادلاتي فرنديش ولانجمير لامتزاز عنصري الزنك والنحاس على الزيوليت. مجلة جامعة البعث، سلسلة العلوم الأساسية، 39(21)، (2017). 1–24.
- [23] فياض، مجد.، إزالة شوارد النيكل من المحاليل المائية و دراسة العوامل المختلفة باستخدام الزيوليت السوري (ماجستير). تشرين، الجمهورية العربية السورية. 2014.
- [24] الشمري، رفاء.، الزركاني، نصير.، الشمري، حيدر.، عبد علي، منصور. مقارنة امتزاز صبغة السفرائين القاعدية من محاليلها المائية على سطحي السيليلوز النقي ونخاله الرز. مجلة كلية العلوم-جامعة الكوفة. 47(4)، 2012. 1–15.
- [25] BANDARU, P., DADHICH, A., SRINIVAS, N., *Adsorption - Desorption Behaviour Of Nickel (II) On Natural Clays Alone and In a Blend.* Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 7(6), 2016. 13.
- [26] VARANK, G., DEMIR, A., TOP, S., SEKMAN, E., YAZICI, S. *Equilibrium and kinetic studies on the removal of heavy metal ions with natural low-cost adsorbents.* Environment Protection Engineering. 40. 2014. 1-23
- [27] BAZZI, A.O., *Heavy metals in seawater, sediments and marine organisms in the Gulf of Chabahar, Oman Sea.* Journal of Oceanography and Marine Science. 5(3), 2014. 20–29.