



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية _ كلية التربية

استعمال غبار أفران الاسمنت وبعض الاطيان في ازالة صبغة المثليين الزرقاء من محاليلها المائية

رسالة تقدم بها

خالد صالح علي

الى مجلس كلية التربية - جامعة القادسية
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في
علوم الحياة

بأشراف

أ.م.د. حازم عزيز حمزة الربيعي

٢٠١٦ م

١٤٣٧ هـ

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

﴿وَمَا خَلَقَ حُلَّ شَيْءٍ فَفَطَّرَهُ
تَقَطِّيراً﴾

صدق الله

العظيم

سورة الفرقان)

(الآية ٣)

الى من وصفه الله تعالى بقوله (وَإِنَّكَ لَعَلَىٰ خُلُقٍ عَظِيمٍ) [القلم: ٤]
رسولنا الكريم محمد (ﷺ)

الى من اتخذته قدوة في حياتيوالدي

إلى نبع الحنانوالدتي

الى سندي في ديني ودنيايأخوتي وأخواتي

الى العين التي سهرت لأواصل مسيرتي زوجتي

الى رياحين حياتي أولادي

الى من يملأ قلبي حبُّهمأصدقائي

اهدي جهدي المتواضع هذا.

شكر وتقدير

الحمد لله الاول قبل الانشاء والآخر بعد فناء الاشياء،العليم الذي لا ينسى من ذكره ولا ينقص من شكره.يسرني ان اتقدم بأسمى آيات الشكر وعظيم التقدير الى الاستاذ الفاضل الدكتور حازم عزيز الربيعي ينبوع العلم والمعرفة لمساعدتي في اختيار موضوع البحث. والذي طال ما وقف بجانبني وساعدني رغم كل المصاعب التي مررت بها،ورفده بالتوجيهات العلمية والملاحظات القيمة، فليمده الله بالصحة ويبقيه رافدا من روافد العلم يستسقي منه كل طالب علم .

كل الشكر والتقدير الى عمادة كلية التربية وقسم علوم الحياة في جامعة القادسية .

وشكري وامتثاني الى عمادة كلية علوم البيئة- جامعة القاسم الخضراء لإتاحة الفرصة لإكمال الدراسة و متطلبات البحث .

ومن الوفاء ان اتقدم بالشكر الى الاستاذة الفاضلة هديل علي عبد الحسين الحسيني استاذة في كلية الهندسة- جامعة بابل لما قدمته من مساعدة وعون .
شكري واعتزازي وتقديري الى اخوتي وزملائي كل من علي اكرم وحيدر عمار لما قدموه لي من مساعده.

وعرفانا " بالجميل حبا" وتقديرا" واحتراما" ان اقدم شكري وامتناني الى رفيقة
الدرب زوجتي التي ذللت الصعاب امامي ورافقتني من اول خطوة في الدراسة حتى
آخر كلمة كتبت في هذه الرسالة .

كما وتعجز كلمات الشكر امام كل من استخدمت له مرجعا" وكل من قدم لي
العون والمساعدة ولم انكر اسمه .

الباحث

خالد صالح

علي

إقرار الاستاذ المشرف

أشهد أنّ هذه الرسالة الموسومة بـ (استعمال غبار أفران الاسمنت وبعض الاطيان في إزالة صيغة المتكثبات الزرقاء من محاليلها المائية) قد أعدت تحت إشرافى في قسم التلوث البيئي كلية علوم البيئة / جامعة القاسم الخضراء ، وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الحياة/ تلوث بيئي.

التوقيع:

الاسم: د. حاتم عزيز حمزة الربيعي

اللقب العلمي: أستاذ مساعد

العنوان: كلية علوم البيئة / جامعة القاسم الخضراء

التاريخ: / /

توصية رئيس قسم علوم الحياة

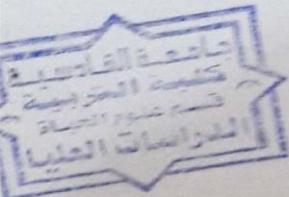
إشارة إلى التوصية المقدمة من الأستاذ المشرف أحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها.

التوقيع:

الاسم: د. راند كاسم عبد

اللقب العلمي: أستاذ مساعد

التاريخ: / /



إقرار المقوم اللغوي

أشهد أن هذه الرسالة الموسومة الموسومة بـ (استعمال غبار أفران الاسمنت وبعض الاطيان في إزالة صبغة المثلين الزرقاء من محاليلها المائية) خالية من الأخطاء اللغوية بعد مراجعتي لها.

التوقيع: 

الاسم: م.م. علاء حميد جاسم

اللقب العلمي: مدرس مساعد

التاريخ: / /

اقرار لجنة المناقشة

نشهد بأننا اعضاء لجنة التقييم والمناقشة اطلعنا على الرسالة الموسومة (استعمال غبار افران الاسمنت وبعض الاطيان في ازالة صبغة المثلين الزرقاء من محاليلها المائية) وقد ناقشنا الطالب (خالد صالح علي) في محتوياتها وفيما له علاقة بها وذلك في يوم الثلاثاء المصادف 2017/1/17 ووجدنا انها جديرة لنيل درجة الماجستير بتقدير (جيد جدا) في علوم الحياة.

التوقيع :- 

العضو :- حازم عبد والي

المرتبة العلمية :- أستاذ مساعد

العنوان :- كلية العلوم – جامعة القادسية

التاريخ :- 2017 / /

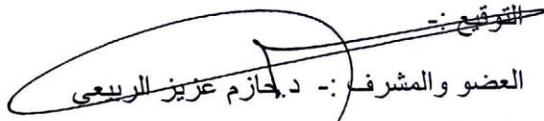
التوقيع :- 

رئيس اللجنة :- د. ابراهيم مهدي عزوز

المرتبة العلمية :- أستاذ

العنوان :- كلية التربية / ابن الهيثم – جامعة بغداد

التاريخ :- 2017 / /

التوقيع :- 

العضو والمشرف :- د. حازم عزيز الربيعي

المرتبة العلمية :- أستاذ مساعد

العنوان :- كلية علوم البيئة – جامعة القاسم الخضراء

التاريخ :- 2017 / /

التوقيع :- 

العضو :- د. حيدر عبد الواحد مالك

المرتبة العلمية :- أستاذ مساعد

العنوان :- كلية التربية – جامعة القادسية

التاريخ :- 2017 / /

مصادقة عمادة كلية التربية – جامعة القادسية

التوقيع :- 

الاسم :- د. خالد جواد العادلي

المرتبة العلمية :- أستاذ

العنوان :- كلية التربية – جامعة القادسية

التاريخ :- 2017 / 3 / 16

Abstract: الخلاصة

في الدراسة الحالية تم اجراء فحص مختبري اولي لاختبار كفاءة مواد مازة طبيعية وهي غبار افران السمنت وأطيان المونتمويرلينايت والبنتونايت لازالة صبغة المثيلين الزرقاء من محاليلها المائية وتبين ان غبار افران السمنت قد اظهر كفاءة عالية لازالة الصبغة ، ولأجل تحقيق ذلك اجريت سلسلة من تجارب الامتزاز مختبريا لتفاعلات الحركيات وتفاعلات الاتزان لدراسة تأثير معايير مهمة لإزالة الصبغة منها كمية المادة المازة(غبار افران السمنت) وتركيز المادة الممتزة (صبغة المثيلين الزرقاء) وقيمة الاس الهيدروجيني (pH) لمحاليل الصبغة المائية ووقت التماس.

تضمنت المعايير المستخدمة في تجارب الامتزاز عند درجة حرارة المختبر كمية المادة المازة 1 و 2 و 4 و 6 و 8 و 10 و 20 و 40 و 60 و 80 ملغم/لتر وقيمة اس هيدروجيني 3.1 و 7.5 و 9.5 وزمن تماس 15 و 30 و 60 و 120 و 180 دقيقة .

اتضح من نتائج تفاعلات الحركيات ان الزمن التماس عند تراكيز مختلفة من صبغة المثيلين الزرقاء وكمية CKD دوراً واضحاً في عملية ازالة الصبغة من محاليلها المائية.

اذ اتضح ان اقل نسبة ازالة للصبغة كانت عند استخدام تركيز صبغة 10 و 20 و 40 و 60 و 80 ملغم/لتر و 1 غم من CKD وزمن تماس ما بين 15- 180 دقيقة عند قيمة اس هيدروجيني 3.1 وبشكل نسبي عند قيمة اس هيدروجيني 9.5 ، إلا ان الامر لم يكن كذلك عند قيمة اس هيدروجيني 7.5 . وما لوحظ من النتائج ان اعلى قيم ازالة للصبغة بنسبة 100% قد تحقق عند قيمة اس هيدروجيني 7.5 و 9.5 باستخدام 8غم من المادة المازة وتركيز صبغة 10ملغم/لتر وزمن اتزان 15 دقيقة وباستخدام 8 غم من المادة المازة وتركيز صبغة 10 و 40 ملغم/لتر عند زمن 120 دقيقة على التوالي.

ان سبب حصول نسبة ازالة منخفضة نسبيا للصبغة في المراحل الاولى لزمن التماس عند قيمة اس هيدروجيني 3.1 باستخدام 1 غم من المادة المازة وقيم مختلفة من تراكيز الصبغة قد يكون نتيجة توافر المجاميع الوظيفية على سطوح المادة المازة التي

تحمل شحنات سالبة محدودة لها القابلية على جذب جزء من الشحنات الموجبة للصبغة. وفيما يخص سبب زيادة نسبة ازالة الصبغة عند زيادة كمية المادة المازة تحت الظروف المختبرية نفسها فقد يعزى الى حصول وفرة اضافية من الشحنات السالبة على سطوح دقائق المادة المازة المتزايدة وكذلك الشحنات السالبة على ايونات الهيدروكسيل في المحلول .

ومن نتائج تجارب الامتزاز عند تفاعلات الاتزان يتضح ان نسبة ازالة الصبغة من محاليلها المائية كانت منخفضة نسبيا عند الظروف الحامضية وزمن اتزان 120 دقيقة عند استخدام تركيز 10 ملغم لترمن الصبغة و1غم من المادة المازة قد يكون ذلك بسبب وجود وفرة من ايونات الهيدروجين H^+ المكتسبة من حامض الهيدروكلوريك . وعند زيادة قيمة الاس الهيدروجيني الى 7.5 و9.5 لوحظت زيادة كبيرة في نسبة الازالة وصلت الى 98.5%. قد تكون بسبب الظروف القاعدية التي تؤدي الى وفرة من ايونات الهيدروكسيل (OH^-).

وفيما يخص تأثير تركيز الصبغة قد لوحظ من نتائج الدراسة وجود زيادة في نسبة ازالة الصبغة من محاليلها المائية عند نقطة او زمن الاتزان عند زيادة تركيز الصبغة. ولوحظ عند تثبيت كمية المادة المازة عند 1غم انخفاض نسبي في نسبة ازالة الصبغة قد يكون السبب فيه تشبع مواقع التبادل للمادة المازة بجزيئات الصبغة الكاتيونية عند زمن الاتزان تبعا لتراكيزها المتزايدة ومن ثم حصول حالة تنافر بين شحنات جزيئات الصبغة نفسها لتبقى في المحلول بعيدا عن سطوح المادة المازة ، الامر الذي يفسر انخفاض نسبة الازالة. وعند زيادة جرعة المادة المازة قد لوحظت زيادة كبيرة في نسبة الازالة لتصل الى 99.9% والسبب في ذلك يعود إلى تآزر تأثير كُلي من قيمة الاس الهيدروجيني للوسط وتأثير القاعدية المضافة من ذوبان المادة المازة في الوسط اضافة الى وجود مواقع تبادل اضافية كلما زادت جرعة المادة المازة .

المحتويات

الصفحة	الموضوع	ت
١	Introduction المقدمة	١
١	Aim of Study هدف الدراسة:	١:١
٢-٢٠	Litieture review استعراض المراجع	٢
٢	Dyes الصبغات	1:2
٢	Basic of Color اساسيات اللون:	٢-٢
٣	Textile Industry and Environment صناعة النسيج والبيئة:	٣- ٢
٦	Removing Dyes ازالة الصبغات:	٤:٢
٧	١٩٥٠-١٩١٠ المحاولات الاولى:	١:٤:٢
٨	١٩٧٠- ١٩٥ المعرفة الاولى :	٢:٤:٢
٨	١٩٧١- التطور الاقتصادي : ٢٠٠٠	٣:٤:٢
٩	Twenty-one-century القرن الحادي والعشرون	٤:٤:٢
٩	Activated Carbon الكربون المنشط :	1:٤:٤: ٢
١٠	Chitosan كيتوسان:	:٢
١١	Agricultural Waste الفضلات الزراعية:	:٣
١١	Nanomaterials المواد النانوية:	:٤
١٢	Fungi and Bacteria الفطريات والبكتريا:	:٥
١٣	Algae الطحالب:	:٦
١٣	adsorbate المادة الممتزة (الصبغة) :	5:2

١٣	Methylene Blue	صبغة المثلين الزرقاء :	١:5:2
١٤	Local Studies	الدراسات المحلية:	٢:٥:٢
١٦	Global Studies	الدراسات العالمية:	٣:٥:٢
١٧	CKD	غبار افران السمنت:	٦:٢
١٨	CKD	صفات غبار افران السمنت	١:٦:٢
١٩	Environmental Effects of CKD	التاثيرات البيئية لغبار السمنت:	٢:٦:٢
٢٠		استخدام غبار افران السمنت في ازالة الملوثات:	٣:٦:٢
٢١	Methods and Materials	المواد وطرائق العمل:	:3
٢١	Materials:	المواد	1:3
٢١	Chemicals	المواد الكيميائية:	1:1:3
٢١	adsorbent	٣ المادة المازة :	1:1:1:3
٢٢	Equipments	الاجهزة:	٢:٣
٢٢	Effect of Adsorbent Dose	تأثير كمية المادة المازة:	٣:٣
٢٢	Effect of Adsorbate Concentration	تأثير تركيز المادة الممتزة :	٤:٣
٢٣	Effect of pH	تأثير قيم الاس الهيدروجيني:	5:3
٢٣	Effect of Time	تأثير زمن التماس:	٦:٣
٢٣	Sorption Experiments	تجارب الامتزاز:	٧:٣
٢٤	Calibration Curve:	منحني المعايرة:	٨:٣
٢٥		النسبة المئوية% لإزالة الصبغة	٩:٣
٢٥		تركيز الصبغة الممتزة (mg/l)	١٠:٣
٢٦		حركات التفاعل	١:٤
٢٦		حركات التفاعل عند تركيز الصبغة (١٠) ملغم/لتر	1:1:4
٢٦		تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 3.1	١:١:١:٤
٢٧		تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 7.5	:2
٢٩		تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 9.5	:3

٣١	تركيز الصبغة ٢٠ ملغم/كغم	2:1:1:4
٣١	تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 3.1	1:2:1:1:4
٣٢	تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 7.5	:2
٣٤	تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 9.5	:3
٣٥	تركيز الصبغة (٤٠) ملغم/كغم	3:1:1:4
٣٥	تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 3.1	١:٣:١:١:٤
٣٧	تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة pH 7.5	:2
٣٨	تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 9.5	:3
٤٠	تركيز الصبغة (٦٠) ملغم/كغم	4:1:1:4
٤٠	تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 3.1	1:4:1:1:4
٤١	تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة pH 7.5	:2
٤٣	تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 9.5	:3
٤٤	تركيز الصبغة (٨٠) ملغم/كغم	5:1:1:4
٤٤	تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 3.1	1:5:1:1:4
٤٦	تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة pH 7.5	:2
٤٧	تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 9.5	:3
٤٩	ثانياً: تفاعلات الاتزان	:2:1:4
٤٩	تأثير قيمة pH	:1:2:1:4
٥٠	تأثير تركيز الصبغة	:2:2:1:4
٥١	تأثير كمية المادة المارة	:3:2:1:4
٥٢	المناقشة	2:4
٥٢	اولاً / زمن التماس	1:2:4
٥٤	ثانياً: تفاعلات الاتزان	2:2:4
٥٤	تأثير قيمة pH	1:2:2:4
٥٥	اليات امتزاز الصبغة	2:2:2:4
٥٥	اولاً : عند قيم الاس الهيدروجيني الواطئة (الحامضية)	1:2:2:2:4
٥٦	ثانياً: عند قيم الاس الهيدروجيني العالية (القاعدية)	2:2:2:2:4

٥٧	الآلية الأولى	1:2:2:2:2:4
٦١	الآلية الثانية	2:2:2:2:2:4
٦١	تأثير تركيز الصبغة	2:2:2:4
٦٢	تأثير كمية المادة المازة	3:2:2:4
٦٤	الاستنتاجات والتوصيات	: 5
٦٤	Conclusions	الاستنتاجات 1:5
٦٥	Recommendations	التوصيات: ٢:٥
٦٦-٨٢	المصادر	

فهرس الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
3	الطول الموجي لامتناس الضوء مقابل اللون في الصبغات العضوية	1-2
6	صفات الصبغات التي تستخدم في صناعة النسيج (USEPA ، 1997)	2-2
١٤	الصفات الفيزيائية والكيميائية لصبغة المثلين الزرقاء	3-2
٢١	المواد الكيميائية المستخدمة	1-3
٢٢	الاجهزة المستخدمة	2-3

فهرس الاشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
7	معالجة المياه العادمة الناتجة من مصانع النسيج	1-2
13	التركيب الكيميائي لصبغة المثلين الزرقاء	2-2
24	منحني المعايرة لصبغة المثلين الزرقاء	1-3
26	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة ١٠ ملغ /لتر و pH 3.1 وكميات مختلفة من CKD	1-4
27	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة 10 ملغ/لتر و pH 3.1 وكميات مختلفة من CKD.	٢-٤
28	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة 10 ملغ/لتر و pH 7.5 وكميات مختلفة من CKD	٣-٤
28	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة 10 ملغ/لتر و pH 7.5 وكميات مختلفة من CKD.	٤-٤
30	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة 10 ملغ/لتر و pH 9.5 وكميات مختلفة من CKD.	٥-٤
30	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة 10 ملغ/لتر و pH 9.5 وكميات مختلفة من CKD.	٦-٤
31	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة 20 ملغ/لتر و pH 3.1 وكميات مختلفة من CKD.	٧-٤

32	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة 20 ملغ/لتر و pH 3.1 وكميات مختلفة من CKD.	٨-٤
33	تأثير زمن التماس على ازالة الصبغة عند تركيز صبغة 20 ملغ/لتر و pH 7.5 وكميات مختلفة من CKD.	٩-٤
33	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة 20 ملغ/لتر و pH 7.5 وكميات مختلفة من CKD.	١٠-٤
34	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة 20 ملغ/لتر و pH 9.5 وكميات مختلفة من CKD.	11-4
35	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة 20 ملغ/لتر و pH 9.5 وكميات مختلفة من CKD.	12-4
36	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة 40 ملغ/لتر و pH 3.1 وكميات مختلفة من CKD.	١٣-٤
36	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة المتميزة عند تركيز صبغة 40 ملغ/لتر و pH 3.1 وكميات مختلفة من CKD.	١٤-٤
37	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة 40 ملغ/لتر و pH 7.5 وكميات مختلفة من CKD.	١٥-٤
38	تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة 40 ملغ/لتر و pH 7.5 وكميات مختلفة من CKD.	١٦-٤
39	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة 40 ملغ/لتر و pH 9.5 وكميات مختلفة من CKD.	١٧-٤
39	تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة 40 ملغ/لتر و pH 9.5 وكميات مختلفة من CKD.	١٨-٤
40	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة 60 ملغ/لتر و pH 3.1 وكميات مختلفة من CKD.	١٩-٤
41	تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة 60 ملغ/لتر و pH 3.1 وكميات مختلفة من CKD.	20-4
42	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة 60 ملغ/لتر و pH	21-4

	7.5 وكميات مختلفة من CKD	
42	تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة 60 ملغ/لتر و pH 7.5 وكميات مختلفة من CKD.	22-4
43	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة 60 ملغ/لتر و pH 9.5 وكميات مختلفة من CKD.	23-4
44	تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة 60 ملغ/لتر و pH 9.5 وكميات مختلفة من CKD	٢٤-٤
45	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة 80 ملغ/لتر و pH 3.1 وكميات مختلفة من CKD.	٢٥-٤
45	تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة 80 ملغ/لتر و pH 3.1 وكميات مختلفة من CKD .	٢٦-٤
46	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة 80 ملغ/لتر pH 7.5 وكميات مختلفة من CKD.	٢٧-٤
47	تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة 80 ملغ/لتر و pH 7.5 وكميات مختلفة من CKD	٢٨-٤
48	تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة 80 ملغ/لتر و pH 9.5 وكميات مختلفة من CKD.	٢٩-٤
48	تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة 80 ملغ/لتر و pH 9.5 وكميات مختلفة من CKD.	٣٠-٤
49	تأثير قيمة pH على نسبة ازالة الصبغة عند زمن الاتزان وتركيز 10 ملغ/لتر من الصبغة و ١ غم من CKD.	٣١-٤
50	تأثير تركيز الصبغة على نسبة ازالة الصبغة عند زمن الاتزان وقيم مختلفة من pH و 1 غرام CKD.	٣٢-٤
51	تأثير كمية المادة المازة على نسبة ازالة الصبغة عند زمن الاتزان وقيم مختلفة من pH وتركيز 40 ملغ/لتر من الصبغة	٣٣-٤
58	تركيب اكاسيد السليكون موضعا" فيه الاواصر الكيميائية والمجاميع الوظيفية .	٣٤-٤

جدول المختصرات

التفاصيل	الرمز	الرقم
Cement Kiln Dust	CKD	1
Methylene Blue	MB	2
Activated carbon fibers	ACF	3
reactive yellow	RY 145	4
السليكا النانوي	NPS	5
reactive red	RR 222	6
Reactive blue	RB 222	7
nanoscale zero valent iron	NZVI	8
magnetic multi-wall carbon nanotube	MMWCNI	9
magnetic graphene oxide	MGO	10
معامل الارتباط	RL	11
الهيدروكربونات الحلقية	PAHS	12
الاس الهيدروجيني	Ph	13
Biological oxygen demand	BOD	14
Kemecal oxygen demand	COD	15

1: المقدمة: Introduction

يعد التلوث البيئي واحدا من اكبر المشاكل الحقيقية على العالم الحديث وأكثرها انتشارا بسبب التطور الصناعي والزراعي والزيادة المطردة في سكان العالم. و تعد الصناعة اكبر ملوث للبيئة؛ فعلى سبيل المثال إن عدداً من الصناعات كصناعة النسيج والجلود ومستحضرات التجميل والورق والطباعة والبلاستيك وغيرها تستعمل العديد من الصبغات الاصطناعية لتلوين منتجاتها لذا فمن الطبيعي ان تحتوي النفايات السائلة المطروحة من هذه الصناعات أنواعاً مختلفة من هذه الصبغات الاصطناعية التي تسبب تأثيرات مختلفة في البيئة المائية حتى عند التراكيز الواطئة والتي يمكن ان تبقى واضحة بصرياً، لذا عُدت الصبغات من بين الملوثات المؤثرة في النظام البيئي المائي كونها تتألف من مجموعة كبيرة من الكيمائيات الضارة (Khattari and Singh ١٩٩٨)

وما يزيد المشكلة البيئية ان صناعة النسيج تعد واحدة من الصناعات التي تستنفذ كميات كبيرة من المياه وتنتج كميات كبيرة من المياه العادمة الملوثة بالصبغات المختلفة. فضلاً عن أن مركبات الصبغات العضوية وتراكيبها الجزيئية المعقدة ووزنها الجزيئي العالي تزيد من صعوبة معالجة المياه العادمة الملوثة بالصبغات. في السنوات الاخيرة اصبحت تقنية الامتزاز من اكثر تقنيات المعالجة لإزالة الصبغات من المياه العادمة شيوعاً بسبب كفاءتها في ازالة الملوثات وان اليات الامتزاز والتبادل الايوني تتأثر بعدد من العوامل ، هي تركيز الصبغة وكمية المادة المازة ومساحتها السطحية ودرجة الحرارة وقيمة الاس الهيدروجيني وزمن التماس (Banat et al., 1996).

1:1 هدف الدراسة: Aim of Study

تهدف هذه الدراسة الى اختبار كفاءة غبار افران السمنت (CKD) بوصفها مواد فائضة ونواتج عرضية لعلمية انتاج السمنت في ازالة التلوث العضوي لصبغة المثيلين الزرقاء من محاليلها المائية باستخدام تقنية الامتزاز الفيزيوكيميائي تبعاً لتأثير مؤشرات:

١. قيمة الاس الهيدروجيني لمحاليل الصبغة المائية

٢. تركيز الصبغة

٣. كمية مادة غبار افران الاسمنت (CKD)

٤. زمن التماس

Literatures Review

٣: استعراض المراجع :-

1:2 الصبغات : Dyes

اكتشفت اول صبغة صناعية عام 1856م من قبل (وليم بيركن) طالب كلية الكيمياء الذي حاول صنع دواء الكواينين من الالنين (مادة كيميائية موجود في القمح) اذ انتجت التجربة مادة متخثرة سميكة داكنة اللون، وبدلاً من اهمالها خفف بيركن المادة المتخثرة باستخدام الكحول اذ كان الناتج محلولاً ارجوانياً له امكانية التصبيغ وله صفة المقاومة للغسل ثم توالى الاكتشافات التي دعمت باكتشاف التركيب الجزيئي للبنزين من قبل (كيكول) عام ١٨٦٥ وفي بداية القرن العشرين فان الصبغات الصناعية حلت محل الصبغات الطبيعية بشكل كامل (Welham, 2000).

٢:٢ اساسيات اللون: Basic of Color

على خلاف معظم المركبات العضوية فان الصبغات تظهر اللون من خلال: ١. امتصاص الضوء في الحزمة المرئية ٤٠٠-٧٠٠ نانومتر جدول (١) ٢. امتلاك الصبغة الحاملة للون على الاقل واحداً من الكروموفور (*chromophore*) ٣. امتلاك الصبغة نظام دمج (تركيب مزدوج لأواصر منفردة ومزدوجة). ٤. اظهار رنين اليكتروني يثبت القوة في المركبات العضوية. عند فقدان أية صفة من هذه الصفات من التركيب الجزيئي يتسبب بفقدان اللون. تحتوي اغلب الصبغات فضلاً عن الكروموفور على مساعدات اللون وهي مجاميع تعرف باوكسوكروموس (*auxochromes*) كحامض الكاربوكسيل وحمض السلفونك والامينات ومجاميع الهيدروكسيل، ان هذه المجاميع غير مسؤولة عن اللون ولكن وجودها يمكن ان يغير اللون وغالبا ماتستخدم في التأثير في ذوبانية الصبغة وتعد حلقة ضرورية في التبادل لإظهار اللون المطلوب (Abrahart, 1977).

جدول (1-2) الطول الموجي لامتصاص الضوء مقابل اللون في الصبغات العضوية

Wavelength Absorbed (nm)	Colour Absorbed	Colour Observed
400–435	Violet	Yellow-Green
435–480	Blue	Yellow
480–490	Green-Blue	Orange
490–500	Blue-Green	Red
500–560	Green	Purple
560–580	Yellow-Green	Violet
580–595	Yellow	Blue
595–605	Orange	Green-Blue
605–700	Red	Blue-Green

٣:٣ صناعة النسيج والبيئة *Textile Industry and Environment*

تعد النواتج العرضية لصناعة النسيج واحدة من اكبر التهديدات التي تواجه البيئة بسبب العمليات المختلفة التي تتم في هذه الصناعة التي تنتج كميات كبيرة من انبعاثات غازية و فضلات سائلة وصلبة. اذ تستعمل هذه الصناعة مواد كيميائية مختلفة وكميات كبيرة من الماء في مراحل عمليات التصنيع وبشكل اساسي في تهيئة المواد الكيميائية وغسل المنسوجات الناتجة ، اذ وتقدر كمية الماء التي تستهلك لإنتاج ١ كغم من المنسوجات بحدود ٢٠٠ لتر (Choy *et al.*,2000) وان الكميات الحقيقية المستهلكة تعتمد على عمليات الصباغة ونوع المادة الخام المستعملة لإنتاج خامات النسيج (McKay *et al.*,1984).

تتطلب عمليات الترطيب كميات كبيرة من المواد الكيميائية والمياه بحدود ١٠٠٠-٣٠٠٠ م^٣ من المياه العادمة يعاد استخدامها بعد العمليات اي مايعادل ١٢-٢٠ طن باليوم الواحد(Karanfilet *al.*,2006). ان المياه الناتجة عن عمليات تصنيع المنسوجات تحتوي كميات كبيرة من الصبغات ومواد كيميائية اخرى ضارة للبيئة (Allègre *et al.*,2006) فضلاً عن مستوى السمية لمطروحات صناعة النسيج يختلف من مصنع إلى آخر (Kannan and Sundaram,2001) و في عمليات الترطيب في صناعة النسيج عادة ما يكون هناك جزء غير مثبت من الصبغة يجد طريقه إلى المياه.اذ وجد ان المياه العادمة تحتوي تراكيز عالية من الصبغات غير المثبتة, Zollinger (1978). ومن الملوثات الاخرى التي تنتجها صناعة النسيج الانبعاثات الغازية من البويلرات والأفران والخزانات،اذ ينتج عن البويلرات اكاسيد الكبريت والنتروجين اما الحرارة العالية فأنها تنتج عن عمليات التجفيف تتبعث عنها الهيدروكربونات وبشكل عام فان الملوثات تنتج كذلك من متبقيات عمليات تهيئة الالياف . ان صفات مطروحات صناعة النسيج تختلف وتعتمد على نوع المنسوج المصنع والمواد الكيميائية المستخدمة.اذ تحتوي المياه العادمة الناتجة كميات كبيرة من مواد مسببة لدمار البيئة وصحة الانسان تشمل المواد الصلبة الذائبة والعالقة المتطلب الحيوي للأوكسجين BOD ومتطلب الاوكسجين الكيميائي وروائح وألوان غير مستساغة (Robinson *et al* 2002) .

ان نسبة BOD/COD غالباً ماتكون بحدود ١:٤ الامر الذي يشير الى وجود مواد غير متحللة بيولوجيا (McConvey and McKay,1985). وتحتوي مطروحات صناعة النسيج كذلك عناصر نزره مثل Cr و As و Cu و Zn التي تسبب ضرر للبيئة (Allègre *et al.*,2006). فضلاً عن مركبات يمكنها منع اختراق اشعة الشمس عمود الماء الامر الذي يؤدي الى منع عملية التركيب الضوئي وان الصبغات يمكن ان تزيد المتطلب الاوكسجين الحيوي وبالمقابل تقلل من عملية اعاده الاوكسجين إلى الماء reoxygenation مما يعيق نمو الكائنات الحية.ان تراكيز المواد الصلبة الذائبة في المطروحات تقوم بدور مهم في التأثير في البيئة وترتبط مع الزيوت وتسبب تداخلاً مع اليات انتقال الاوكسجين بين هواء-ماء (Robinson *et al.*,2002).

اما المواد غير العضوية في مطروحات النسيج فانها تجعل الماء غير مقبول للاستعمال بسبب وجود تراكيز عالية من الاملاح الذائبة ،اذ وجد أن بعض هذه المواد

بتراكيها الواطئة سام للحياة المائية *et Al-Degs Nassar and Magdy,1997*; (2006, *al.*) . لذا فان تعرض الانسان لصبغات صناعة النسيج قد يسبب مشاكل صحية كبيرة على صحته تتراوح مابين التأثيرات البسيطة الى التأثيرات المسرطنة والمطفرة اذ وجد ان الصبغات يمكن ان تسبب اضراراً كبيرة على الرئة والجلد وتسبب الصداع والغثيان فضلاً عن احداث تشوهات خلقية (*Sabio et al 2004*) يضاف إلى ذلك أن للصبغات تأثيرات في الكلى والكبد والمثانة والتهاب الجلد والربو وتسبب مشاكل في الأنف والتهاب الأنف للأشخاص العاملين في مجال صناعة النسيج بعد التعرض لفترات طويلة (Martin *et al.*,1987).

تصنف الصبغات التي تستخدم في الصناعات النسيجية إلى ثلاث فئات:
أ:أيونية (المباشرة، والحامضية، والأصبغ الفعالة) و ب:الكاتيونية (كل الأصباغ القاعدية)
و ج: غير الأيونية (الأصبغ المنتشرة) جدول(٢) (*US-EPA,1997*)

تستخدم الصبغات القاعدية والفعالة على نطاق واسع في صناعة الغزل والنسيج لخصائصها المفضلة من الألوان الزاهية ولسهولة ذوبانها في الماء، وتكاليفها الواطئة فضلاً عن سهولة استخدامها (*Purkait and DasGupta,2005 Karadag et al.*,2007).

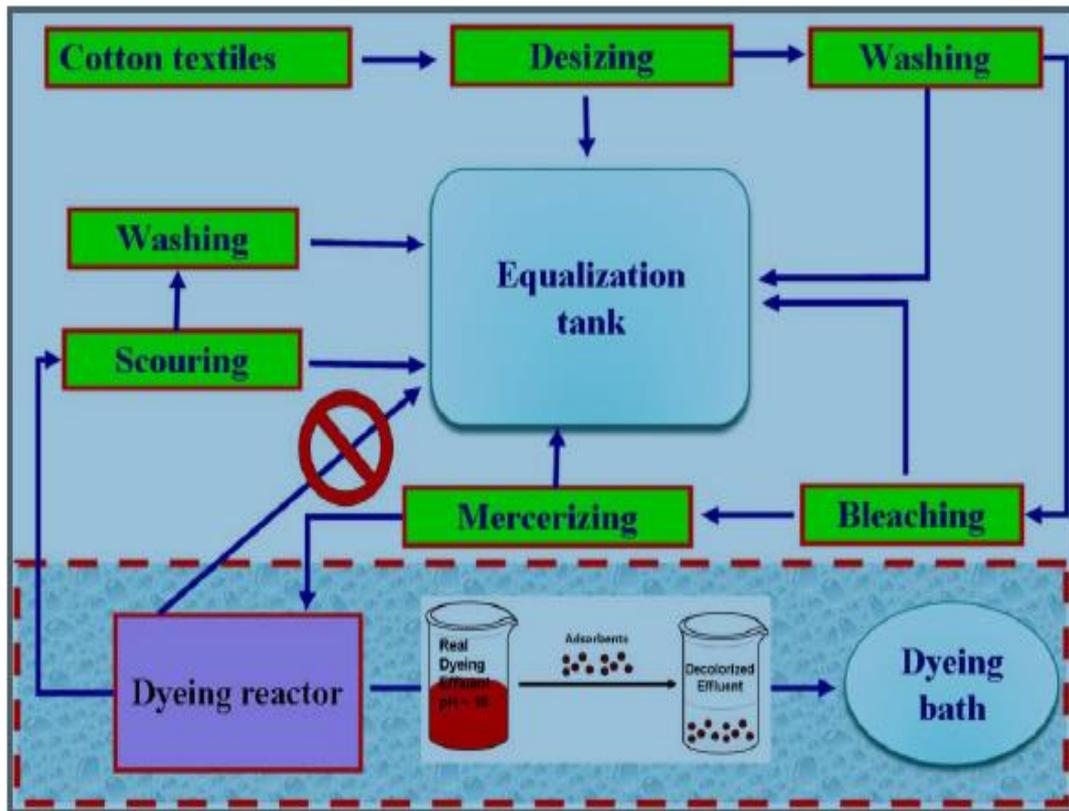
هناك أكثر من ١٠٠٠٠ نوع من الصبغات المتاحة تجارياً ويُنتج أكثر من ٧٠٠,٠٠٠ طن سنوياً من هذه الصبغات (*Pearce et al.,2003 ; McMullan et al.*,2001) وبسبب ذوبانيتها العالية في الماء فان الصبغات الاصطناعية تعد من ملوثات المياه الشائعة ، وغالباً ما نحو متزايد على المحتوى العضوي في النفايات السائلة فمن الضروري ازالة هذه الصبغات من مياه الصرف الصحي قبل تصريفها لكون العديد منها سامة ومسرطنة ، وهذا يشكل خطراً كبيراً على البيئة والكائنات الحية (*O'Neill et al.*,1999; Vandevivere, 1998). اذ تقدر الصبغات التي تفقد من عملية الصباغة ضمن النفايات السائلة المطروحة بـ ١٠٪ - ٥٠٪ للصبغات الفعالة و ٠-٥٪ للصبغات القاعدية (Blackburn,2004) ولذلك فان المياه العادمة التي تحتوي الصبغات الملوثة ليست معالجتها بالأمر البسيط (*Kumar et al .,1998 ; Sun et al.,2003*).

جدول (2-2) صفات الصبغات التي تستخدم في صناعات النسيج (US-EPA,1997)

Dye Class	Description	Typically Applied to	Fixation (%)	Typical pollutants associated with the dyes
Acid	water-soluble anionic compounds	wool nylon	80-93	Color, organic acids, and unfixed dyes
Basic	water-soluble, applied in weakly acidic dye baths, very bright dyes	acrylic some polyesters	97-98	N/A
Direct	water-soluble, anionic compounds, can be applied directly to celluloses without mordant (or metals like chromium and copper)	cotton rayon other celluloses	70-95	Color, salt, unfixed dye, cationic Fixing agents, surfactant, leveling, retarding agents, finish, diluents
Disperse	non-water soluble	polyester acetate other synthetics	80-92	Color, organic acids, carriers, Leveling agents, phosphates, lubricants, and dispersants
Reactive	water-soluble, anionic compounds, largest dye class	cotton other celluloses wool	60-90	Color, alkali, oxidizing agent, Reducing agent, and unfixed dye
Sulfur	organic compounds containing sulfur or sodium sulfide	cotton other celluloses	60-70	Color, alkali, oxidizing agent, reducing agent, and unfixed dye
Vat	oldest dyes, more chemically complex, water-insoluble	cotton other celluloses	80-95	Color, alkali, oxidizing agents, and reducing agents

٤:٣ إزالة الصبغات: Removing Dyes

استخدمت عملية الامتزاز بأسلوب منفرد او بأسلوب مترابط لإزالة الصبغات بشكل تام من المياه العادمة. في فترات سابقة استخدمت مواد اقتصادية كمواد مازة بديلاً للكربون المنشط في المرحلة الثالثة من معالجة النفايات السائلة، مواد طبيعية ومزات حيوية (biosorbent) وفضلات صناعية وزراعية واطيان البنتونايت والزيولايت والسليكا والكاولينات ومخلفات زراعية من قصب السكر والذرة وقشور الرز وجوز الهند (Kaushik et al., 2009 ; Crini, 2006) ولأجل معالجة المياه العادمة الناتجة من مصانع النسيج فان التقنية المعول عليها بشكل كبير هي تقنية الامتزاز من خلال تمرير المطروحات الملونة الناتجة من مفاعلات التصنيع في اعمدة امتزاز بدلاً من احواض التعادل (شكل-1-2).



شكل(1-2) معالجة المياه العادمة الناتجة من مصانع النسيج

١:٤:٣ المحاولات الاولى: ١٩١٠-١٩٥٠

نشر اول بحث حول عملية امتزاز الصبغة في عام ١٩١٢ عندما حاول Siebold and Chapman (1912) فصل جزيئات صبغة معينة بتقنية الامتزاز ومع هذا كانت تلك التقنية في حقل التحليل اكثر مما كانت في الحقل التقني. وعلاوة على ذلك فقد أزيلت الصبغات من المحاليل مع تنامي بلورة نترات الصوديوم ونترات الرصاص ونترات الباريوم خلال دراسات اجريت لمدة ١٠ سنوات متواصلة (Davis and France, 1932 ; Weinland and France, 1936) وأكثر الدراسات تطبيقاً كانت إزالة الصبغة البنفسجية 4BN من كبريتات الرصاص (Kolthoff et al., 1934).

٢:٤:٣ المعرفة الاولى: ١٩٥١-١٩٧٠

اعتمادا على معرفة السنوات السابقة لعملية امتزاز الصبغات فقد درس Ewing and Liu (١٩٥٣) امتزاز صبغة البنفسج البلوري والصبغة البرتقالية (II) من محاليلها المائية باستخدام تقنية الامتزاز على مواد مازة كأكسيد الزنك اذ وجد ان طبيعة المواد المازة المستخدمة قد اختلفت وان حالة الاتزان قد تطلبت درجات حرارة عالية و ٩ ايام من الرج للوصول الى حالة الاتزان.

درس Haldeman and Emmett (1955) الامتزاز النوعي لصبغات الالكيل البرتقالي على مادة هلام سليكا. اذ اكدت النتائج ان مادة هلام سليكا لها قابلية امتزاز خاصة للصبغة. اما Prasad and Dey (1962) فقد درسا الديناميكية الحرارية لامتزاز الصبغات من خلال حساب حرارة الامتزاز لصبغة الكونكو الاحمر والفيوسين (Congo Red and Fuchsine) باستخدام مادة هيدرواوكسيد الثوريوم (hydrous thorium oxide).

ان التغير بالدراسات حول امتزاز الصبغات من السنين الاولى الى السنين التالية قد لوحظت من قبل Brooks (١٩٦٤) الذي بين ميكانيكية ازالة صبغة المثلين الزرقاء من محاليلها المائية في انظمة مازات مختلفة تماماً كمواد موجودة مستخرجة من البترول ومعادن المونتموريلينايت والكاؤولينايت والسليكا باستخدام معايير حراريات الامتزاز.

٣:٤:٣ التطور الاقتصادي: ١٩٧١-٢٠٠٠

تحققت العديد من التغييرات خلال الفترة من ١٩٧١-٢٠٠٠ فيما يتعلق بتقنية امتزاز الصبغات ونمذجتها من محاليلها المائية اذ طورت وعدلت مواد و معايير ومقاييس جديدة، ووضعت فلسفة جديدة لتقنية الامتزاز ،اذ اوضح Lyer. وجماعته (1974) من خلال التجارب التطبيقية لإزالة الصبغات وجود دور لتأثيرات الاليكتروليات في المحاليل المائية للصبغات. وان معايير الديناميكية الحرارية الامتزاز للنماذج اختبرت كوظيفة لتركيز الاليكتروليات.

الطريقة الاولى التي استخدمت في ازالة الصبغات من المياه العادمة الملونة كانت من قبل *Rock and Stevens* (١٩٧٥) وان استخدام التقنية المشتركة التي تتضمن تقنية الامتزاز بواسطة البوليميرات الاصطناعية وتقنية التبادل الايوني قد حققت العديد من الفوائد التطبيقية عند استخدام الكربون المنشط والتي أنجز المزيد من الاعمال في عام ١٩٧٥ من قبل (Sethuraman and Raymahashay 1975) من خلال إجراء تجارب لدراسة حركيات امتزاز اثنتين من الصبغات الصناعية الميثيلين الزرقاء (الكاتيونية) والكبريت الأزرق (الانيونية) بواسطة اطيان الكاؤولينايت والمونتموريلينايت ، اذ ازيلت الصبغة الكاتيونية من المحلول المائي بمعدل متناقص مستمر من 0.07 - 10 ملغم .غم. دباستخدام اطيان المونتموريلونايت، في حين امتزت اطيان الكاؤولينايت الصبغة بمعدل أسرع قدره ١٦ ملغم /غم / دقيقة وأزيلت الصبغة الايونية بمعدل ٢,٥ ملغم /غم / دقيقة من قبل الكاؤولينايت و ٢,٦ ملغم /غم / دقيقة من قبل المونتموريلونايت.

من المعايير التي بدأت تُؤخذ بنظر الاعتبار قيمة الاس الهيدروجيني والحركيات وسعة الامتزاز اتضح أن تقنية امتزاز الكربون المنشط هي اكثر تأثيرا لاكتسابها اهمية اقتصادية في المعالجة الثالثة لإزالة المواد العضوية و منها الصبغات Mitchell وجماعته (1978).

٢:٤:٢١ القرن الحادي والعشرون : *Twenty-one-century*

٢:٤:٢١ 1: الكربون المنشط : *Activated Carbon*

من بين جميع المواد المازة المقترحة في القرن الحادي والعشرين يُعد الكربون المنشط أكثر المواد استخداماً في إزالة الملوثات من المياه العادمة (Babel and

والى وجه (Kurniawan,2003; Ramakrishn and Viraraghavan,1997) والى وجه الخصوص عُدتَّ فعالية الامتزاز على الكربون المنشط التجاري لإزالة مجموعة واسعة من الصبغات من المياه العادمة بديلاً مثالياً لخيارات المعالجة الأخرى الباهضة الثمن نظراً لقدرته الكبيرة على امتزاز الصبغات . يعد الكربون المنشط أكثر المواد المازة الأكثر فعالية، هذا يرجع بشكل رئيس إلى خصائصه التركيبية ونسجته المسامية التي تكسبه مساحة سطحية كبيرة وكذلك يرجع الى طبيعته الكيميائية، اذ انقابلية امتزاز الكربون المنشط تعتمد على عوامل مختلفة، مثل مساحة السطح وتوزيع حجم المسامات والمجاميع الوظيفية على سطح الامتزاز والاستقطاب والذوبان وحجم جزيئة المادة المازة وحموضة المحلول و وجود الأيونات الأخرى في المحلول .

ان الكربون المنشط الأكثر استخداما هو من النوع الذي يمتلك مسامات صغيرة ومساحات سطحية عالية ونتيجة لذلك يظهر كفاءة عالية لامتزاز المركبات منخفضة الوزن الجزيئي والجزئيات الاكبر .وقد أجريت دراسة لامتزاز صبغة الميثيلين الزرقاء (MB) على ألياف الكربون المنشط (ACF).

(وقد استخدم في أنظمة الامتزاز، بما في ذلك إزالة الغازات الضارة. وان تاثيرات معايير تجريبية مختلفة مثل التركيز الاولي لصبغة الميثيلين الزرقاء و كتلة الياف الكربون المنشط (ACF) على معدلات الامتزاز قد درست وقد اختبرت بيانات الاتزان باستخدام معادلة فرنديلج اذ بينت بيانات الامتزاز أنها كانت عملية سريعة جدا (Wang et al .,2007).

٣: كيتوسان: *Chitosan*

مادة الكيتوسان عبارة عن مادة حيوية (بوليمر متعدد السكريات) واعدة لها اهمية نافعة كونه بوليمر حيوياً فعالاً له قابلية التحطم الحيوي ويمتلك العديد من المجاميع الامينية ومجاميع الهيدروكسيل الفعالة وكثير من البحوث لها علاقة بتقييم تطبيقات الامتزاز باستخدام مادة الكيتوسان خصوصا فيما يتعلق بسعة الامتزاز (كمية المادة المازة او الصبغة الممتزة) وفي النظام الدفعي batch فان تقدير معدل امتزاز الصبغة بمادة الكيتوسان غالبا ما يعتمد على حالة الاتزان لنظام الامتزاز وعلى الاقل فان ١٠٠ صبغة وبشكل رئيس الايونية قد درست بشكل موسع (Dutta et al .,2004).

تعد ألفة مادة الكيتوسان العالية للعديد من انواع الصبغات الى التركيب الكاتيوني المتعدد الذي يمتلكه. وان فعالية هذه المادة في تداخلها مع الصبغات قد درس من قبل (Wu et al.,2000 , Wu et al.,2001) الذين وضحو فوائد هذه المادة في ازالة الصبغات الفعالة اذ وجدوا سعة الامتزاز العظمى لصبغات RY 145 reactive و RB 222 reactive blue و RR 222 (reactive red) (yellow) هي 1653 و 1009 و 885 ملغم غم⁻ على التوالي.وقد درست هذه المادة أيضاً ووجد أنها قد تكون نافعة كمادة مازة للمياه العادمة لمعامل النسيج بسبب سعة الامتزاز العالية التي تمتلكها (Annadurai,2000; Crini et al.2008).

ان مادة الكيتوسان يمكن ان تستخدم في امتزاز الصبغات موازنةً مع اغلب المواد المازة الأخرى وهذه المادة متعددة السكريات اظهرت سعة امتزاز عالية للصبغات موازنةً بالكربون المنشط التجاري (CAC) ومواد مازة رخيصة اخرى (Uzun,2006; Guzel,2005). ان التداخل بين الكيتوسان والصبغات الانيونية درس بشكل مكثف اذ تبين ان هذه المادة لها انتقائية طبيعية عالية لجزيئات الصبغات وهي نافعة جداً لمعالجة المياه العادمة الملوثة بالصبغات (Gibbs et al., 2003; Guibal et al ., 2005).

٣: الفضلات الزراعية: *Agricultural Waste*

هناك العديد من المحاولات لإيجاد مواد رخيصة ومتيسرة لاستخدامها مواد مازة من الفضلات الزراعية والفضلات الصلبة لإزالة الملوثات وتكون كفاءتها مرتبطة بصفاتها الفيزيوكيميائية ورخص ثمنها (Rafatullah et al.,2010). ان المنتجات الزراعية متيسرة بشكل كبير و بكميات كبيرة حول العالم لذا فمن المتوقع ان كميات كبيرة منها تطرح كفضلات لتكون افضل من المواد المازة الاخرى كونها تستخدم وتُهيأ بشكل بسيط بعمليات الغسل والتجفيف والطحن فضلاً عن رخص ثمنها (Franca et al.,2009).

٤: المواد النانوية: *Nanomaterials*

بعد عام ١٩٩٥ انجزت بعض المحاولات لتحضير واستخدام مواد نانوية تستخدم مواد مازة لإزالة الصبغات من المطروحات المائية او من الانظمة المائية ومنها محاولة انجزت من قبل Wu وجماعته (١٩٩٧) الذين درسوا امتزاز العديد من الصبغات على

الالمنيوم النانوي المعدل من دقائق السليكا النانوية التي لها صفات سطح كما في انتشار الالومينا في المحاليل المائية. و درس Khan وجماعته (٢٠١٢) استخدام مواد نانوية ذات حديد صفر الشحنة nanoscale zero valent iron (NZVI) في تنقية المياه العادمة ملوثة بالصبغة الزرقاء القاعدية. وفي دراسة حول استخدام السليكا النانوي (NPS) بمعدل قطر مسام ٢,٤ نانومتر ومساحة سطحية 949 m²/g صنعت باستخدام Nonyl phenol ethoxylated decylether (NP-10) and ethyl silicate 40% (ETS-40) ظروف حامضية (Zarezadeh et al., 2013).

وبين Liu and Zhang (2007) صفات امتزاز اطيان منشطة نانوية لإزالة الصبغات العضوية من خلال عملية الامتزاز من محاليلها المائية. وبشكل عام فالأطيان والمواد الصديقة للبيئة التي لها مساحة سطحية عالية تستخدم بشكل واسع لازالة الملوثات العضوية.

وحضر cheung وجماعته (2009) مواد نانوية من مادة الكيتوسان في هيئة عالق من خلال اضافة محلول ثلاثي متعدد الفوسفات tripolyphosphate الى محلول الكيتوسان وقورنت سعة امتزاز الكيتوسان النانوي مع سعة امتزاز الكيتوسان الاعتيادي للصبغات المستخدمة. في جميع الحالات اظهرت مادة الكيتوسان النانوي سعة امتزاز عُليا وقد استخدم خليط من مادة الكيتوسان ومادة السايكلودكسترين cyclodextrin في دراسات اخرى (Fan et al ٢٠١٣).

كما واستخدمت المواد الكربونية النانوية الممغنطة متعددة الجدران كمازات لصبغات النسيج magnetic multi-wall carbon nanotube (MMWCNT) واختبرت صفات الامتزاز لهذه المواد باستخدام صبغة المثيلين الزرقاء (Gong et al., 2009).

و درس Deng وجماعته, (2013) استخدام مادة اوكسيد الكرافين الممغنط magnetic graphene oxide (MGO) مادة مازة لإزالة ايونات الكادميوم وصبغة المثيلين الزرقاء والصبغة البرتقالية G اذ وجد ان سعة الامتزاز العظمى لصبغة المثيلين الزرقاء والصبغة البرتقالية في مياه عالية النقاوة كانت ٦٤,٢٣ و ٢٠,٨٥ ملغم/غم على التوالي.

5: الفطريات والبكتريا Fungi and Bacteria.

للعديد من الفطريات القابلة على ازالة مدى واسع من الصبغات وان اجناساً عديدة من الفطريات استخدمت بصورة حية او غير حية .ان الالية الاساسية للخلايا الحية هي التحطيم نتيجة تكوين انزيمات لها القابلية على التحطيم تعد هذه الخطوة الاولى (Raghukumaret al.,1996).فضلاً عن الية التحطيم الحيوي هناك الية الامتزاز الحيوي للفطريات والتي يمكنها القيام بدور مهم في عملية ازالة الصبغات .اما الخلايا الميتة فان الية الازالة تكون من خلال الامتزاز الحيوي التي تتضمن تداخلات فيزيوكيميائية كالامتزاز والازالة الموقعية والتبادل الايوني (Fu and Viraraghavan 2001^B; Fu and Viraraghavan 2001^A)

ركزت اغلب البحوث على دراسة التحطيم الحيوي لإزالة الصبغات بواسطة البكتريا (Forgacs and Oros,2004) وقلّ توجيه الانتباه نحو استخدام الكتلة البكتيرية الميتة في ازالة الصبغات من خلال الامتزاز الحيوي .وان العديد من الدراسات قد ركزت على استخدام البكتريا في ازالة الصبغات بواسطة اليات التحطيم الحيوي والامتزاز الحيوي اذ تقوم المجاميع الوظيفية لجدار الخلية بالدور الاساسي لعملية الامتزاز الحيوي اما التحطيم الحيوي فيكون من خلال البكتريا اللاهوائية او الهوائية او كليهما (George et al.,2013).

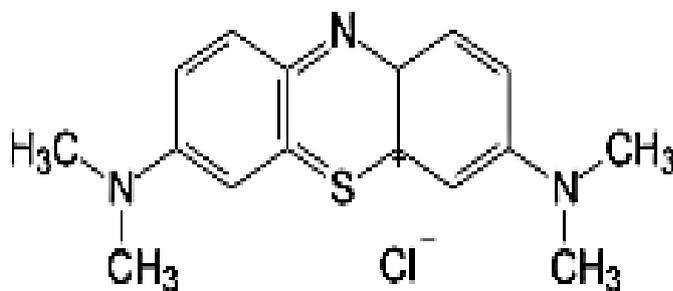
6: الطحالب: Algae

وجد ان الطحالب تقوم بدور كبير في ازالة الصبغات لأنها تعد مازات حيوية في المياه العذبة والمالحة اذتعزى قابلية الامتزاز الحيوي للطحالب لمساحتها السطحية الكبيرة نسبياً وميلها العالي الى الارتباط مع الصبغات.وان صفات جدران خلايا الطحالب تكسبها دوراً كبير تقوم به في عملية الامتزاز الحيوي من خلال التجاذب الاليكتروستاتيكي والتعقيد(Şatiroğlu et al.,2002)نتيجة لتواجد المجاميع الوظيفية كالكاربوكسيل والهيدروكسيل والامينات والفوسفات على سطوح خلاياها ممايخلق منها سطوحاً ذات قابلية عالية لانتزاع الملوثات ومنها الصبغات من المياه العادمة (Özer et al.,2006).

5:2 المادة الممتزة (الصبغة): adsorbate

1: 5:2 صبغة المثلين الزرقاء : Methylene Blue

صبغة المثلين الزرقاء كاتيونية قاعدية (MB, basic blue 9, C.I. 52015 [3,9-bis dimethyl- aminophenazothionium chloride] اكتشفها (كارو) عام ١٨٧٨م (مشروع بكلوريوس في الهند) تستخدم بشكل شائع في مصانع النسيج ، صيغتها الكيميائية (C₁₆ H₁₈ N₃SCl. 3 H₂O)، وزنها الجزيئي (373.91)، درجة الذوبان ١٠٠-١١٠ م، الامتصاص الاعظم ٦٦٤ nm عمليا (٦٦٥) ، صنعتها شركة ميرك الهندية، وقيست تراكيز الصبغات باستخدام جهاز السبكتروفوتوميتر عند طول موجي ٦٦٥ مقابل منحنى المعايرة (شكل ٢-٢) (Gong et al,2013).



شكل (٢-٢) التركيب الكيميائي لصبغة المثلين الزرقاء (Momcilovic et al.,2012).

جدول (٢-٣) الصفات الفيزيائية والكيميائية لصبغة المثلين الزرقاء

Properties	Values
Chemical Name	Methylene Blue trihydrate
Chemical Formula	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S * x H ₂ O (x=2-3)
Formula Weight	373.9
Type	Basic dye
IUPAC name	3,7-bis(Dimethylamino)-Phenazathionium chloride Tetramethylthionine chloride, Trihydrate
Water Solubility :	4 g/100 m
density :	0.98 g/mL at 25 °
Melting Point	180 °C (decomposition)

pH value	3 (10 g/l, H ₂ O, 20 °C)
Solubility	50 g/l (20 °C)
LD 50 oral	LD50 Rat 1180 mg/kg
Hazard Pictogram(s)	
Hazard Statement(s)	H302: Harmful if swallowed
Hazard Symbols	 Harmful

٢:٥:٢ الدراسات المحلية: *Local Studies*

انجز Abdul Hussein وجماعته (2007) دراسة موازنة بين طين البنتونايت العراقي وطين البنتونايت الانجليزي لازالة صبغة المثيلين الزرقاء من محاليلها المائية ووجدان لكلا النوعين القدرة على امتزاز الصبغة من المحلول وان كمية الامتزاز تزداد مع كمية التركيز الاولي ولا توجد فروق معنوية في كمية المادة الممتزة العظمى لكلا السطحين مما يدل على تماثل المواقع الفعالة للنوعين وان الدراسة وجدت تقارباً في كفاءة الطين العراقي موازنةً مع الطين الانجليزي في عملية امتزاز الصبغة .

دراسة AL-Asadi (2013) امتزاز صبغة المثيلين الزرقاء على طين البنتونايت العراقي والبنتونايت المعامل مع كميات مختلفة من اوكسيد الخارصين. وقد طُبِّقَتْ متساويات الحرارة لانكماير وفرندلش، ومن حساب الثوابت لهاتين المعادلتين تبين ان تطبيق موديل لانكماير افضل من موديل فرندلش وقد حُسب أيضاً معامل الفصل او معامل التوازن لكل من البنتونايت والبنتونايت المعامل مع كميات مختلفة من اوكسيد الخارصين إذ تبين من قيم (RL) ان سطح البنتونايت المعامل مع 0.05غم من اوكسيد الخارصين هو الافضل في قابلية امتزاز صبغة المثيلين الزرقاء من محاليلها.

استخدم Saed وجماعته (٢٠١٤) قصب البردي سطحاً مازاً ذا كفاءة عالية غير ضار للبيئة لإزالة صبغة المثيلين الزرقاء بطريقة الامتزاز بالنظام الدفعي وطريقة الامتزاز بواسطة السطح الثابت وقد طبقت ثلاثة نماذج رياضية لحساب ثوابت الامتزاز . إذ وجد

ان النتائج العملية تنطبق على المعادلات وان معدل الازالة تراوح بين ٩٠-٩٩% عند وقت ١٠-٢٠ دقيقة واعلى نسبة ازالة كانت ١٠٠% عند $pH=8$.

درس Oda وجماعة (٢٠١٤) الإزالة اللونية المحفزة ضوئيا لصبغة المثلين الزرقاء في الماء التي اختبرت بوساطة مفاعل ذو إشعاع فوق بنفسجي باستعمال اوكسيد الزنك كونه شبة موصل محفز ضوئيا. وتأثير العوامل في العملية كتركيز الصبغة الابتدائي ، وتركيز العامل المساعد ،والدالة الحامضية على الإزالة اللونية درست باستخدام هذا المفاعل .وجدت مرحلتان للإزالة اللونية المحفزة لصبغة المثلين الأزرق ، الأولى هي الإزالة اللونية السريعة وتعقبها المرحلة الثانية نوعا ما تكون بطيئة. ان كفاءة الإزالة اللونية للصبغة تزداد كلما قل التركيز الابتدائي لها . ووجد أن أفضل تركيز لأوكسيد الزنك هو ١٥٠٠ ppm . ووجد أن أفضل دالة حامضية حوالي ٧ إذ تقل سرعة التفاعل فوق من هذه القيمة وأقل منها.

اجرى Hamud, (٢٠١٣) دراسة للتبادل الايوني المخلي للراتنج لصبغة المثلين الزرقاء (MB) في المحيط المائي في مدى من التراكيز (١٠٠-٢٠٠ ملغم/لتر) واجريت دراسة الامتزاز في مدى من الدالة الحامضية ووقت الرج وإجراء عدة دراسات حركية. قيست العوامل الديناميكية الحرارية مثل الانتالبي ، الانتروبي و طاقة كبس الحرة لامتزاز صبغة المثلين الازرق من سطح الراتنج الجديد MFA بعدة درجات حرارية مختلفة . ولوصف الامتزاز عند الاتزان درست ايزوثيرمات لانكماير، فريندلج ووجد ان معامل التصحيح $R^2=0.987$ لايزوثيرم لانكماير ليعطي اقصى سعة للامتزاز عند تركيز مثالي ٢٠٠ ملغم/لتر وتشير التصحيحات العالية R^2 المدى ٠,٩٨٣-٠,٩٨٧ .

درس Ismael, (٢٠١٥) ازالة صبغة المثلين الزرقاء الموجودة في نموذج للمياه الصناعية باستخدام اوكسيد الزنك المجرد والمحسس بصبغة المثلين البرتقالي كونه متحسناً ضوئياً. وتمت عملية التحسيس للسطح باستعمال طريقة الاشباع ثم درس السطح المحسس باستخدام طيف الاشعه تحت الحمراء وكذلك بوساطة حيود الاشعه السينية. توبعت عملية ازالة الصبغة من المحلول المائي للصبغة من خلال متابعة الامتصاصية عند الطول الموجي ٦٦٥ نانومتر. وجد في هذه الدراسة ان الاوكسيد

المحسس بالصبغة كان اكثر كفاءة من المجرد في عملية ازالة الصبغه وظروف التفاعل المختلفة.

Global Studies : ٣:٥:٣ الدراسات العالمية:

درس Khan وجماعته (٢٠٠٥) ازالة صبغة المثيلين الزرقاء من المياه العادمة باستخدام سطوح الياف الصوف والقطن. اذ بينت النتائج ان كفاءة الامتزاز بالنسبة المئوية باستخدام سطوح الصوف كانت افضل موازنةً بالامتزاز باستخدام سطوح القطن وان البيانات اختبرت باستخدام معادلتى فرندلج ولانكماير وأوصت الدراسة باستخدام الياف الصوف

مازات طبيعية بسبب كفاءتها الانتقائية لإزالة الصبغات

ودراسة Sarioglu (2006) حول ازالة صبغة المثيلين الزرقاء باستخدام حمأة المجاري إذ بينت النتائج ان كفاءة الازالة تزداد بزيادة التركيز الاولي للصبغة والحمأة وان النتائج صُنعت طبقاً لمعادلتى فرندلج ولانكماير وان الحمأة المستخدمة يمكن استخدامها بصفتها مواد رخيصة لإزالة صبغة المثيلين الزرقاء من محاليلها المائية.

وبين Ellass وجماعته (٢٠١٢) بدراستهم حول امكانية استخدام اطيان الكاسول المتوفرة بشكل كبير في المغرب لإزالة صبغة المثيلين الزرقاء اذ بينت الدراسة ان ازالة الصبغة من محاليلها المائية كانت سريعة جداً، الامر الذي يشير الى ان عملية الامتزاز هي ظاهرة السطوح. وان زمن التماس تطلب ٩٠ دقيقة. وبينت البيانات ان معادلة الرتبة الثانية الكاذبة اعطت علاقة افضل للبيانات التجريبية وان معادلة لانكماير اعطت نتائج جيدة في وصف ظاهرة الامتزاز عند سعة 290 ملغم/غم وأوصت الدراسة بإمكانية استخدام هذه الاطيان بديلاً للكربون المنشط في ازالة الصبغة من المياه العادمة .

اما Rauf وجماعته (٢٠٠٩) فقد درسوا ازالة صبغة المثيلين الزرقاء من محاليلها المائية باستخدام مادة الجبس عند قيم مختلفة من الاس الهيدروجيني والتركيز اوضحت النتائج ان سعة الامتزاز كانت ٣٦ ملغم/غم جبس وانها كانت متوافقة مع معادلة الرتبة الثانية الكاذبة .

واستخدم *Soni* وجماعته (2012) جذور النباتات المائية لإزالة صبغة المثلين الزرقاء من المحلول المائي باستخدام متغيرات كالأس الهيدروجيني وجرعة المادة المازة إذ كانت كفاءة الاستخلاص 95% وان الامتزاز الاعظم كان 8.04 ملغم/غم

اظهرت دراسة Rahman وجماعته (٢٠١٢) لازالة صبغة المثلين الزرقاء القاعدية بتركيز اولي 4.0 mg/L باستخدام الكربون المنشط المحضر من قشور الرز بوساطة حامض الكبريتيك وكلوريد الزنك. ان كفاءة الازالة .97.15% وان الدراسة بينت إمكان استخدام الكربون المنشط المحضر من قشور الرز الرخيصة الثمن في ازالة صبغات النسيج من المياه العادمة.

بين Mourchid وجماعته (٢٠١٣) ان ازالة صبغة المثلين الزرقاء من المياه العادمة باستخدام الطين المغربي وتطبيق معايير مختبرية ان اتزان الامتزاز حصل بعد ٢٠ دقيقة و استخدمت معادلتى فرنديج ولانكماير وحركيات الامتزاز باستخدام معادلة الرتبة الاولى ومعادلة الرتبة الثانية وان النتائج اظهرت ان الطين المغربي يمكن اعتباره مادة مازة جيدة لازالة الصبغة.

٦:٣ غبار افران السمنت : *Cement Kiln Dust*

يعد الغبار المنبعث من مداخن الافران من المشاكل البيئية الرئيسة المرتبطة بعملية تصنيع السمنت .ان المصدر النقطي (point source) للغبار يمثل الدقائق الناعمة المنبعثة من مداخن الافران وهو ينشأ من عمليات سحق المادة الخام وطحنها فضلاً عن عمليات الإحتراق والتبريد التي تتم في منظومة الافران والتي تؤثر في نوع الهواء لمساحات واسعة. اما الانبعاثات الغبارية الناتجة عن عمليات تداول المواد و تخزينها ونقلها فانها تمثل الغبار الهارب الذي غالباً ما يكون تأثيره موقعياً (European Ecommission, 2007; MEFGI, 2009).

يتكون غبار افران السمنت من دقائق ناعمة محترقة او غير محترقة للمادة الاولية والكلنكر فضلاً عن المواد الناتجة من عمليات التآكل التي تحصل لمنظومة الافران نفسها. ويشمل غبار افران السمنت الدقائق المنبعثة من منظومة الافران سواء كانت المنبعثة من المداخن او الهاربة من اي جزء من منظومة الافران او الدقائق المجمعة في انظمة

السيطرة على تلوث الهواء. و ترتبط الصفات الكيميائية والفيزيائية لدقائق الغبار بقوة بنوعية التركيب الكيميائي للمواد الخام والوقود المستخدم. وتعتمد بصورة جزئية على نوع عمليات الافران والطريقة المستخدمة في تصنيع السمنت (Bhatty,1995; USDOT, 1998).

ان غبار افران السمنت يمكن ان يكون في صورتين ،الاولى:غبار افران السمنت المجمع بوساطة انظمة السيطرة على التلوث(غبار المرسبات) ويدعى بـ CKD_{fresh} الذي يتميز بنعومة وجفاف عاليين ،الامر الذي يعني صعوبة في التعامل مع هذه الدقائق في اثناء نقلها الى اماكن الطرح وان اضافة الماء إلى الطبقة السطحية لهذه الدقائق لغرض تسكينها في اثناء نقلها الى اماكن الطرح يعمل على تميأ (Hydration) الكلس الحر فيها مما يفقدها الصفة السمنتية. اما الصورة الثانية فهي غبار افران السمنت المطروح ارضا ويدعى بـ $CKD_{landfill}$ الذي يمثل دقائق غبار المرسبات CKD_{fresh} المنقولة والمطروحة بكميات كبيرة على الارض وفي حُفر قريبة من معامل السمنت ويمثل سنوات عديدة من انتاج مادة السمنت ،الامر الذي يعرضها لظروف بيئية سائدة كالرص والرطوبة مما يؤدي الى تغيير في حجوم دقائقها فضلاً عن خفض الفعالية الكيميائية وتغيير صفتها السمنتية.و كذلك يسهل عملية تكوين قشرة او طبقة سطحية متصلبة ،وفي الوقت نفسه يمكن ان تكون الطبقة تحت السطحية مفككة ويمكن ان تبقى غير متميأة لسنوات عديدة في حال تعرضها الى رطوبة محددة (Khanna, 2009).

١:٦:٣ صفات غبار افران السمنت (CKD)

تتميز دقائق غبار افران السمنت Ckd_{fresh} بصفة القاعدية ولكونها دقائق ناعمة وجافة فانها تمتلك قابلية عالية لامتصاص الماء.وانها تختلف في حجومها تبعاً لنوع العملية المستخدمة في التصنيع ،إذ تتراوح اقطارها من ١-٥ مايكرون تقريبا (بحجم الطين) الى اكبر من ٥٠ مايكرون (بحجم الغرين).ان المكونات الاولية التي توجد بكميات اكبر من ٥% في دقائق غبار افران السمنت هي السليكا واوكسيد الكالسيوم والكربونات واوكسيد البوتاسيوم واوكسيد الكبريت والصوديوم والكلورايد واكاسيد عناصر مختلفة .اما المكونات الثانوية التي تشكل اقل من ٥% فانها تمثل تراكيز متغايرة من مكونات خطرة كبعض الكيميائيات العضوية والعناصر الثقيلة مثل الرصاص والكادميوم والسيلينيوم والنويدات المشعة (EPA, 1993).

التركيب الكيميائي للمادة الاولية والوقود ونوع الطريقة المستخدمة لها تاثير كبير في تركيب الغبار الكيميائي وكميته ،فعلى سبيل المثال اذا احتوت المواد الاولية والوقود كميات من العناصر المتطايرة كالبوتاسيوم والصوديوم والكبريت سوف تتكون كميات كبيرة من غبار افران السمنت (Hawkins, 2004). ان التركيب الكيميائي لغبار افران السمنت لا يختلف فيما بين الشركات المالكة لمعامل السمنت فقط بل يختلف أيضاً فيما بين معامل الشركة الواحدة نفسها ، بل في المعمل الواحد أيضاً عبر الزمن التشغيلي ويعزى السبب في ذلك الى التغيرات في نوع المواد الخام والوقود المستخدم (Williams, 2005).

٢:١:٢ التأثيرات البيئية لغبار السمنت: Environmental Effects of (CKD)

اوضح Darley وجماعته (١٩٦٦) و Mandre وجماعته (١٩٩٩) ان غبار افران السمنت يعمل على تكوين قشرة متصلبة على سطوح اوراق النباتات نتيجة تفاعل سليكات الكالسيوم مع الرطوبة الجوية الامر الذي ينتج عنه سليكات الكالسيوم الجيلاتينية التي تجف وتتصلب في ما بعد لتعمل على اعاقه الثغور وإغلاقها ومنع عملية التبادل الغازي و وصول الضوء الى الاوراق .

ان غبار افران السمنت يسبب كثيراً من امراض الجهاز التنفسي في الانسان ونتيجة ذلك فان صحة العاملين في بيئة معامل السمنت غالباً ما تكون عرضة للخطر نتيجة استنشاقهم الهواء الملوث بالدقائق الناعمة (Sharma and Pervez, ٢٠٠٤).

ان معظم التأثيرات المرضية الناتجة عن الدقائق الناعمة تكون عن طريق عملية التنفس وبدرجة اقل عن طريق الهضم (McKenna et al.,2008) وعلى الرغم من ذلك فان دقائق غبارية ناعمة قطرها الديناميكي يتراوح ما بين (١,٠ - ١) مايكرون قد تكون قادرة على الوصول عميقاً في الجهاز التنفسي والتراكم في داخل الرئتين مسبباً اعاقه للوظائف الفسيولوجية في الجسم نتيجة احتوائها عناصر سامة مختلفة كالكاديوم والرصاص والزرنيخ والزيئق ،و مركبات سامة كالهيدروكربونات الحلقية PAHs. او انها تعمل كأنوية تكثيف للماء او ابخرة اخرى ينتج عنها قطيرات تحفز التأثيرات البيولوجية الضارة (EPA, 2002; Sharma and Pervez, 2004; Ming-Ho ,2004).

٣:٦:٣ استخدام غبار افران السمنت في ازالة الملوثات:

Using of(CKD)in Removing Pollutants

بينت دراسة Klimantavièiûtë وجماعته (٢٠٠٥) حول تداخل العناصر الثقيلة مع غبار افران السمنت اذ بينت النتائج ان CKD تعد مادة كفوءة في ازالة العناصر الثقيلة من المياه العادمة الملوثة وان كفاءة هذه المادة مشابهة لمادة الفوسفات الارضية القاعدية .وان تداخل CKD مع العناصر الثقيلة بطيء وقد يكون سبب ذلك الانتشار البطيء خلال نواتج التفاعل املاح قاعدية او هيدروكسيدات .ويمكن ان يستخدم CKD الذي يحتوي عناصر نزره من النحاس والكوبلت بصفتها إضافات سمادية والغبار الحاوي عناصر ثقيلة يستخدم لصناعة الطابوق وإنتاج الكونكريت والاسفلت.

درس , Waly وجماعته (٢٠٠٧) كفاءة ازالة بعض العناصر الثقيلة , Cd (II), Zn (II), Co (II), Al (III) من المياه العادمة باستخدام CKD بتقنية الامدصاص التي اظهرت كفاءة عالية عند 8 - 5.5 ph وان ايون الالمنيوم تتطلب وقت تماس اقل ووقت تماس عنصرى Zn (II) و Cd (II) كان وقت ٢٠-٤٠ دقيقة.

بين Al-Meshragi وجماعته ٢٠٠٨ بدراستهم حول اتران الكروم الثلاثي وحركياته على غبار افران السمنت إمكن استخدام CKD بوصفها مواد واطئة الكلفة طبيعية متوفرة بشكل كبير لإزالة الكروم الثلاثي.

أما دراسة El-Shahate وجماعته (٢٠١١) ازالة الصبغات المباشرة من محاليلها المائية باستخدام CKD فقد استخدم تركيز 0.8 غم/لتر من صبغة المثلين الزرقاء و جرعات مختلفة من ckd لحين اختفاء اللون .وأظهرت النتائج كفاءة CKD في ازالة الصبغة .

ودراسة El-Shahate وجماعته (٢٠١٢) استخدام 0.4 غم /لتر من مادة CKD في ازالة الصبغات الحامضية من المحاليل المائية بينت كفاءة CKD في ازالة الصبغات وأوصت الدراسة باستخدام هذه المادة في ازالة الصبغات الملوثة من المياه العادمة.

اظهرت نتائج دراسة El-Dakrouy وجماعته(٢٠١١) ان CKD بوصفه نواتج عرضية لصناعة السمنت الرخيصة الثمن يمكن عدها مواد كفوءة في ازالة ٩٩,٩٩% من عنصر الكروم الخماسي Cr (VI) عند درجة حرارة ٢٥ مؤوي وان امتزاز

العنصر كان معتمدا بشكل كبير على قيمة الاس الهيدروجيني وان زيادة التركيز الاولي للكروم ووقت التماس وجد بأنه يعمل على زيادة عملية الامتزاز ثم فضلاً عن الازالة.

3:المواد وطرائق العمل: *Materials and Methods*

في الدراسة الحالية تم اجراء فحص مختبري اولي لاختبار كفاءة مواد مازة طبيعية (بدون تنشيط) مقترحة وهي غبار افران السمنت وأطيان المونتمويرلينايت والبنتوناييت لازالة صبغة المثلين الزرقاء من محاليلها المائية وتبين ان غبار افران السمنت قد اظهر كفاءة عالية لازالة الصبغة ووفقا لذلك تم اختيار غبار افران اسمنت (CKD) كمادة مازة لازالة الصبغة من المياه العادمة الناتجة عن نشاطات معامل النسيج ونشاطات اخرى وأجريت سلسلة من تجارب الامتزاز مختبرياً وفق متغيرات متعددة مثل قيمة الاس الهيدروجيني لمحاليل الصبغة المائية ، تركيز الصبغة ،كمية مادة غبار افران السمنت (CKD) وزمن التماس

(Sarioglu and Atay,2006; Soni *et al.*,2012;Öden and Özdemir, 2013)

1:3 المواد: *Materials*

1:1:3 المواد الكيميائية: *Chemicals*

استعملت مواد كيميائية كما مبينة في الجدول(3-1) ادناه:-

الرقم	اسم المادة	الرمز الكيميائي	المنشأ
١	غبار افران السمنت	CKD	معمل سمنت الكوفة
٢	صبغة المثلين الزرقاء	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCI.3H ₂ O	سي دي اج - هندي
٣	حامض الهيدروكلوريك	HCl	سي دي اج - هندي
٤	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	هاي ميديا - هندي
٥	ماء مقطر	H ₂ O	مختبري

٣:١:١:٣ المادة المازة : adsorbent

استُخدم غبار افران السمنت (CKD_{fresh}) الذي يعد كنواتج عرضية من عمليات تصنيع السمنت في معمل سمنت الكوفة .جمعت العينات في اكياس بلاستيكية مصنوعة من البولي اثيلين وأرسلت الى المختبر ثم جُففت في فرن كهربائي بدرجة حرارة ١٥٠ درجة مئوية لمدة ٥ ساعات ثم طحنت العينات ومُررت بمنخل (٢ ملم) و جمعت مرة اخرى في اكياس بولي اثيلين لتصبح العينات جاهزة لإجراء تجارب الامتزاز . (European Ecommission, 2007; MEFGI, 2009)

٣:٣ الاجهزة : Equipments

استخدمت في هذه الدراسة اجهزة مختبرية المبينة في الجدول (3-2) ادناه :-

الرقم	اسم الجهاز	نوعه	المنشأ
١	سبكتروفوتوميتر	اوبتما ٣٠٠٠ نانو	ياباني
٢	جهاز رج	سانكو	كوري
٣	قياس الاس الهيدروجيني	WTW	انكليزي
٤	ميزان حساس	ستارتريس	الماني
٥	جهاز تقطير	GFL	الماني
٦	فرن تجفيف	ممرت	الماني

٣:٣ تأثير كمية المادة المازة : Effect of Adsorbent Dose

وُزنت كميات مختلفة من غبار افران السمنت الجاهز (١ و ٢ و ٤ و ٦ و ٨) غم بميزان حساس اربعة مراتب لإجراء التجارب المختبرية .

٤:٣ تأثير تركيز المادة الممتزة: *Effect of Adsorbate Concentration*

بحدود ١ غم من صبغة المثلين الزرقاء (MB) وزنت بميزان حساس لأربع مراتب بعد الفارزة ووضعت في قنينة حجمية سعة ١٠٠٠ مل ثم اكمل الحجم للعلامة بالماء المقطر ليصبح التركيز ١٠٠٠ ملغم/لتر كمحلول صبغة المثلين الزرقاء MB الأساسية (Stock Solution) .

أخذت حجوم محددة من المحلول الاساسي للصبغة بالماصة الميكانيكية ووضعت في قناني حجمية وأكملت الى العلامة لغرض الحصول على التراكيز المطلوبة لإجراء التجارب المختبرية : (١٠ و ٢٠ و ٤٠ و ٦٠ و ٨٠) ملغم/لتر.

5:3 تأثير قيم الاس الهيدروجيني : *Effect of pH*

تعد قيمة الاس الهيدروجيني مقياسا مهما للسيطرة على عمليات الامتزاز ولذلك عُدّت محاليل صبغة المثلين الزرقاء المستخدمة في تجارب الامتزاز الى قيم اس هيدروجيني (3.1 و 7.5 و 9.5) باستخدام محلول (٠,١) عياري حامض الهيدروكلوريك او هيدروكسيد الصوديوم (٠,١) عياري.

٦:٣ تأثير زمن التماس : *Effect of Contact Time*

زمن التماس (زمن الرج) من المقاييس المهمة في عمليات الامتزاز وفي هذه الدراسة الحالية تُوَقِّبَت ازمان رج مختلفة (١٥ و ٣٠ و ٦٠ و ٩٠ و ١٢٠ و ١٨٠) دقيقة .

٧:٣ تجارب الامتزاز *Adsorption Experiments*

اجريت تجارب الامتزاز عند درجة حرارة المختبر (25 C) لدراسة تاثيرات مقاييس مهمة :كمية المادة المازة (غبار افران السمنت) وتركيز المادة الممتزة (صبغة المثيلين الزرقاء MB) وقيمة الاس الهيدروجيني ووقت التماس.

أضيفت كميات محددة من غبار افران السمنت (المادة المازة) (١ و ٢ و ٤ و ٦ و ٨ غم) في عبوات سعة ٢٥٠ مل محكمة الإغلاق تحتوي على ١٢٥ مل من محاليل صبغة المثيلين الزرقاء(المادة الممتزة) بتركيز مختلفة من الصبغة (١٠ و ٢٠ و ٤٠ و ٦٠ و ٨٠ ملغم/لتر) وبقيم اس هيدروجيني (١,٣ و ٥,٧ و ٥,٩).

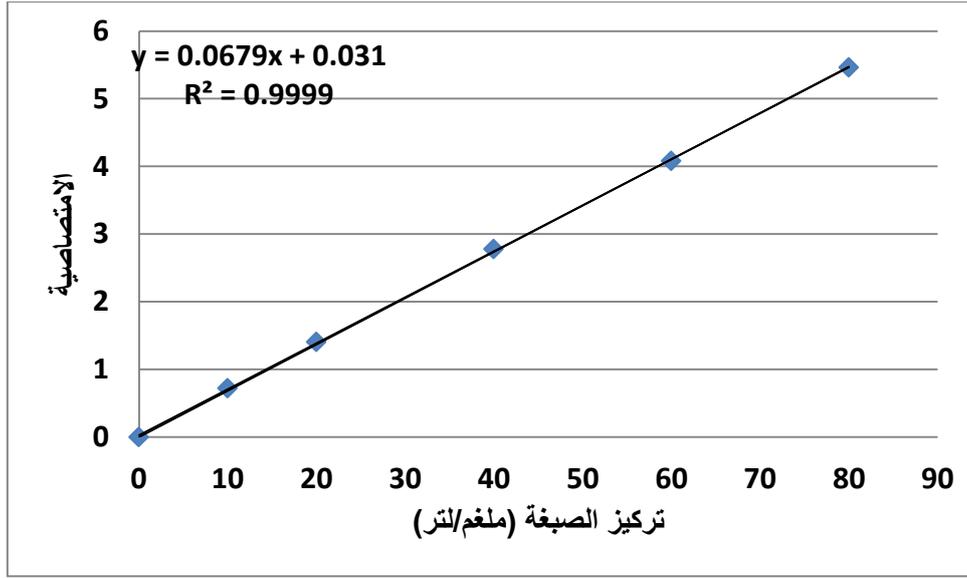
وضعت العبوات الحاوية على كميات محددة من المادة المازة وتراكيز مختلفة من المادة الممتزة وبقيم اس هيدروجيني مختلفة على جهاز الرج الميكانيكي (الشيكو) في المختبر عند سرعة رج ٢٢٥ rpm لازمان (١٥ و ٣٠ و ٦٠ و ١٢٠ و ١٨٠ دقيقة).

بعد اكتمال عمليات الرج جمعت العينات بعناية فائقة ورشحت باستخدام ورق ترشيح نوع Whatman No:42 لتصبح العينات جاهزة للقياس.

قيست تراكيز صبغة المثيلين الزرقاء MB قبل اجراء تجارب الامتزاز وبعدها قيس عند امتزاز اعظم قدره ٦٦٥nm باستعمال جهاز سبكتروفوتوميتر.

٨:٣ منحنى المعايرة: Calibration Curve

من اجل حساب تراكيز صبغة المثيلين الزرقاء صُمم منحنى معايرة لتراكيز الصبغة تتراوح بين ١٠-٨٠ ملغم/لتر.



شكل (٣ - ١) منحنى المعايرة لصبغة الميثيلين الزرقاء

٩.٣ النسبة المئوية % لإزالة الصبغة:

النسبة المئوية لإزالة الصبغة هي عبارة من معدل الفرق بين تركيز الصبغة قبل عملية الامتزاز وبعدها ($C_0 - C_e$) الى التركيز الاولي للصبغة في محلولها المائي (C_0) وقد حسبت وفق العلاقة الآتية (Soni et al,2012):

$$\text{Percentage removal \%} = (C_0 - C_e) \times 100 / C_0$$

إذ تمثل:

C_0 : التركيز الاولي للصبغة : (ملغم/لتر)

C_e التركيز النهائي للصبغة : (ملغم/لتر)

١٠.٣ تركيز الصبغة الممتزة (ملغم/لتر) :

حسبت كمية الصبغة الممتزة (ملغم/غم) على دقائق غبار افران السمنت بالعلاقة الاتية
(Soni et al,2012):

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V / W$$

إذ تمثل:

C_0 : التركيز الاولي للصبغة ملغم/لتر

C_e : التركيز النهائي للصبغة ملغم/لتر

V : حجم المحلول .مل

W : وزن المادة المازة غم.

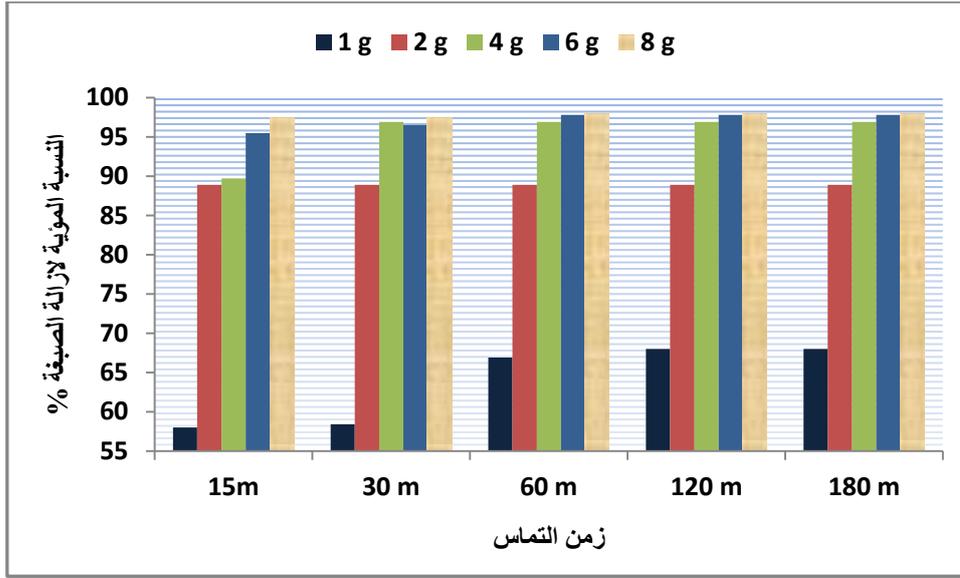
٤:١ حركيات التفاعل

٤:١:١ حركيات التفاعل عند تركيز الصبغة (١٠) ملغم/لتر:

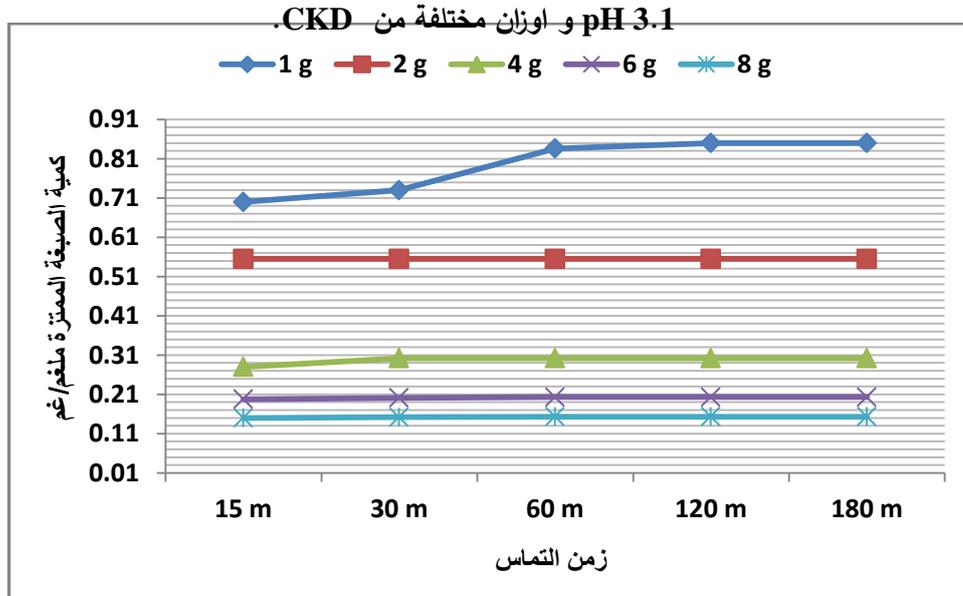
٤:١:١:١ تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH3.1

يبين الشكلان (1-4) و (2-4) ان نسبة ازالة صبغة المثلين الزرقاء تراوحت بين أقل نسبة ٥٨% عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ١غم CKD وأعلى نسبة ازالة للصبغة ٩٨% عند زمن تماس ٦٠ دقيقة باستخدام ٨ غم CKD. وان كمية الصبغة الممتزة (ملغم/غم) من قبل CKD تراوحت بين اقل تركيز ٠,١٥ ملغم /غم عند زمن تماس ٦٠ دقيقة باستخدام ٨ غم CKD و اعلى تركيز (٠,٨٥ ملغم/غم) عند زمن تماس ١٢٠ دقيقة باستخدام ١غم CKD على التوالي .

وأظهرت نتائج التحليل الاحصائي وجود علاقة ارتباط قوية ($r=0.826$) بين نسبة ازالة الصبغة عند استخدام ١غم CKD و ($r=0.539$) ارتباط متوسط بين نسبة ازالة الصبغة عند استخدام 4غم CKD.



شكل (1-4) تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة ١٠ ملغم/ لتر و



شكل (2-4) تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة ١٠ ملغم/ لتر و pH

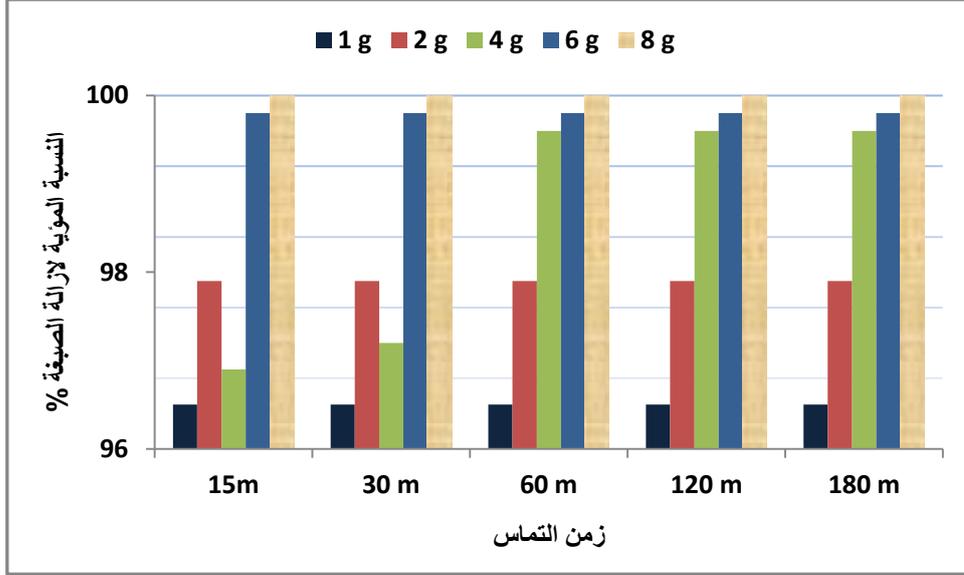
٣,١ و اوزان مختلفة من CKD.

2: تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 7.5

يبين الشكلان (3-4) و (4-4) ان نسبة ازالة صبغة المثيلين الزرقاء تراوحت بين اقل نسبة ٩٦,٥% عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ١غم CKD وأعلى نسبة ازالة للصبغة ١٠٠% عند زمن ١٥ دقيقة باستخدام ٨غم CKD. وان كمية الصبغة الممتزة (ملغم/غم) من قبل CKD تراوحت بين اقل تركيز ٠,١٣ عند زمن تماس ١٥ دقيقة

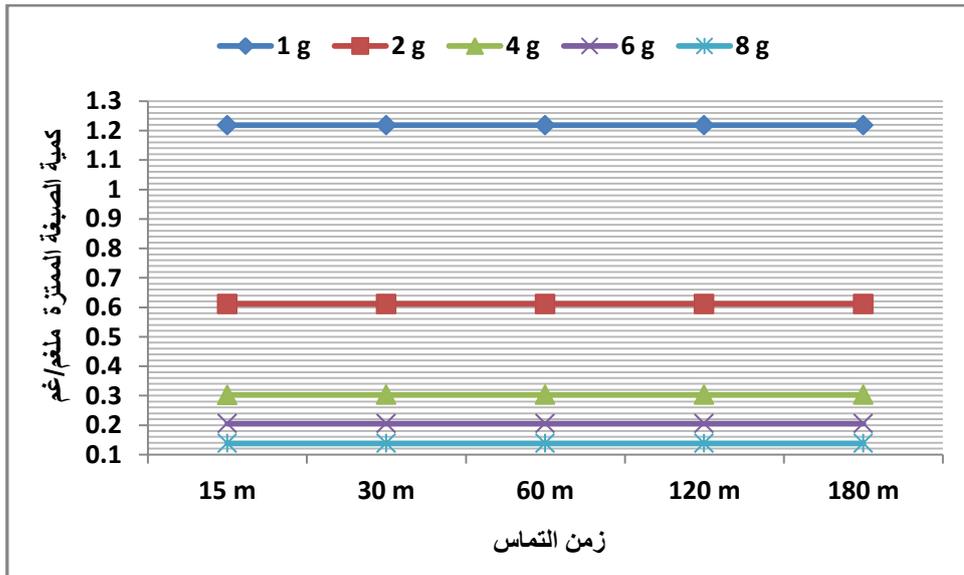
باستخدام ٨غم CKD و اعلى تركيز ١,٢٢ عند زمن اتزان ١٥ دقيقة باستخدام ١غم CKD على التوالي.

وأظهرت نتائج التحليل الاحصائي علاقة ارتباط قوية ($r=0.784$) بين نسبة ازالة الصبغة وزمن التماس عند استخدام ٤غم CKD, ولم تظهر أية علاقة ارتباط بين نسبة ازالة الصبغة وزمن التماس عند استخدام (٢ و ٦ و ٨) غم CKD.



شكل (3-4) تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة ١٠ ملغم/لتر و

pH7.5 و اوزان مختلفة من CKD.

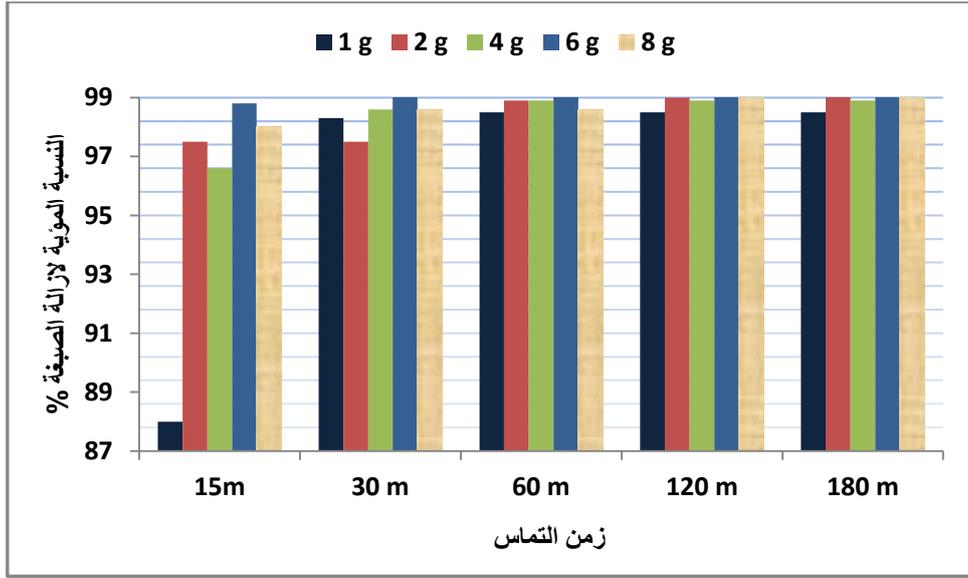


شكل (4-4) تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة ١٠ ملغم/لتر و pH 7.5 و اوزان مختلفة من CKD.

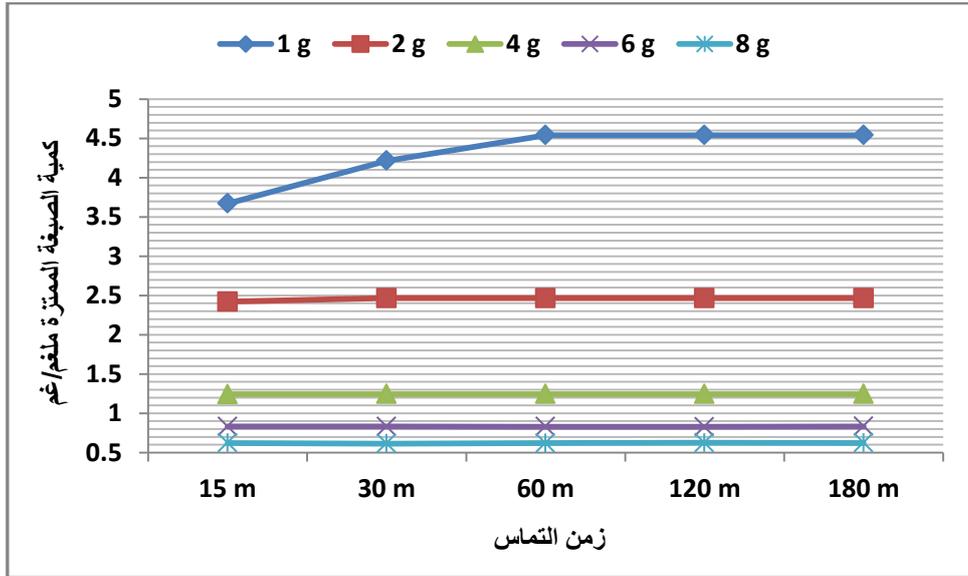
3: تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 9.5

يبين الشكلان (4-5) و (4-6) ان نسبة ازالة صبغة المثيلين الزرقاء تراوحت بين اقل نسبة ٨٨% عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ١غم CKD وأعلى نسبة ازالة للصبغة ١٠٠% عند زمن تماس ١٢٠ دقيقة باستخدام ٨غم CKD. وان كمية الصبغة الممتزة (ملغم/غم) من قبل CKD تراوحت بين اقل تركيز ٠,١٦ عند زمن اتزان ١٢٠ دقيقة باستخدام ٨غم CKD و اعلى تركيز ١,٢٣ عند زمن اتزان ٦٠ دقيقة باستخدام ١غم CKD على التوالي .

وأظهرت نتائج التحليل الاحصائي علاقة ارتباط قوية ($r=0.935^*$) بين نسبة ازالة الصبغة عند استخدام ٨غم CKD, علاقة ارتباط متوسطة ($r=0.539$) بين نسبة ازالة الصبغة عند استخدام ٦غم CKD.



شكل (4-5) تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة ١٠ ملغم/لتر و pH 9.5 و اوزان مختلفة من CKD .



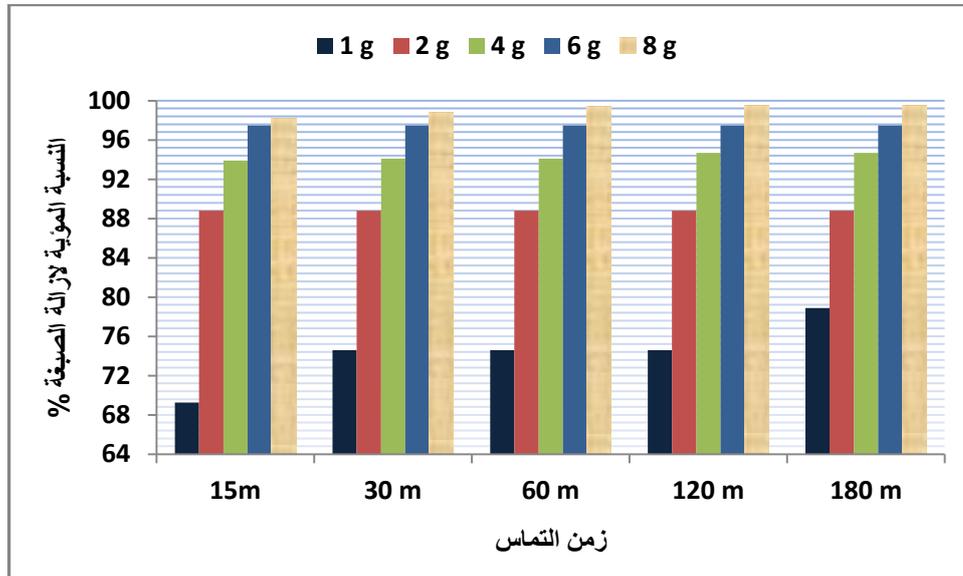
شكل (4-6) تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة ١٠ ملغم/لتر و pH 9.5 و اوزان مختلفة من CKD .

2:1:1:4 تركيز الصبغة ٢٠ ملغم/كغم

1:2:1:1:4 تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 3.1

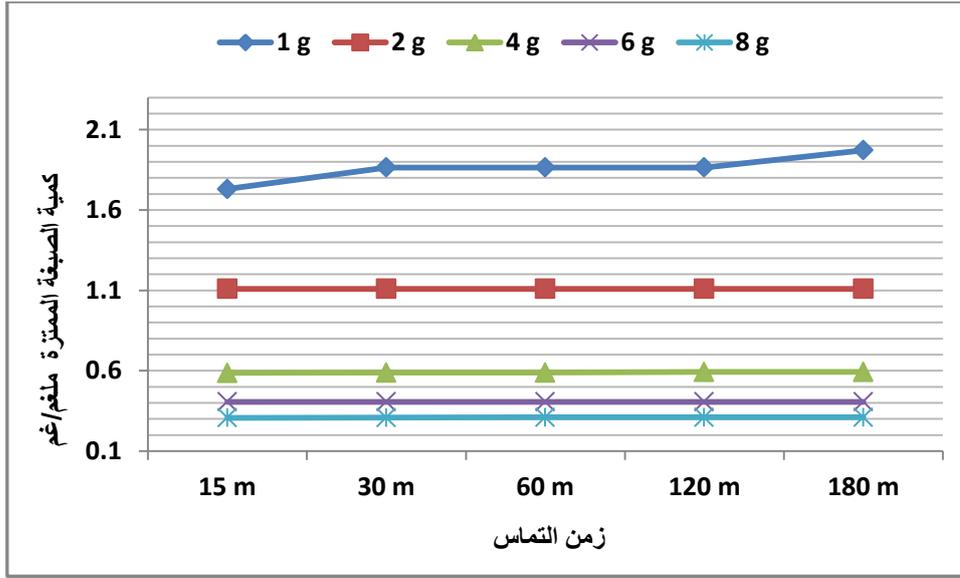
يبين الشكلان (4-7) و (4-8) ان نسبة ازالة صبغة المثيلين الزرقاء تراوحت بين اقل نسبة ٦٩,٣% عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ١غم CKD وأعلى نسبة ازالة للصبغة ٩٩,٥% عند زمن تماس ١٢٠ دقيقة باستخدام ٨غم CKD. وان كمية الصبغة الممتزة (ملغم/غم) من قبل CKD تراوحت بين اقل تركيز ٠,٣١ عند زمن تماس ١٢٠ دقيقة باستخدام ٨غم CKD و اعلى تركيز ١,٩٧ عند زمن اتزان ١٨٠ دقيقة باستخدام ١غم CKD على التوالي .

وأظهرت نتائج التحليل الاحصائي علاقة ارتباط قوية (r=0.938*) بين نسبة ازالة الصبغة عند استخدام 4غم CKD وعدم وجود علاقة ارتباط بين نسبة ازالة الصبغة وزمن التماس عند استخدام ٢ و ٦غم CKD .



شكل(4-7) تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة ٢٠ ملغم/لتر و pH

3.1 و اوزان مختلفة من CKD .

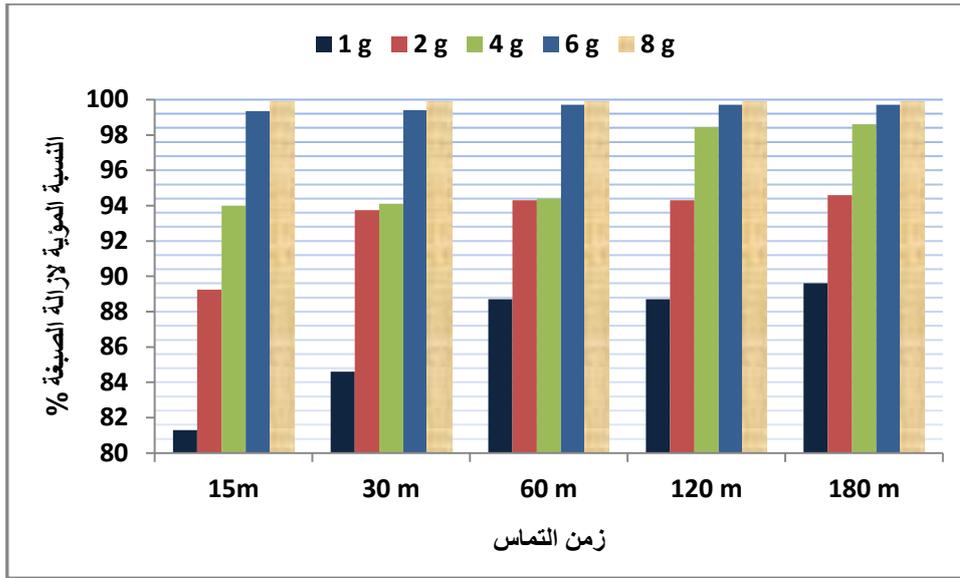


شكل (4-8) تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة ٢٠ ملغم/لتر و pH 3.1 و اوزن مختلفة من CKD .

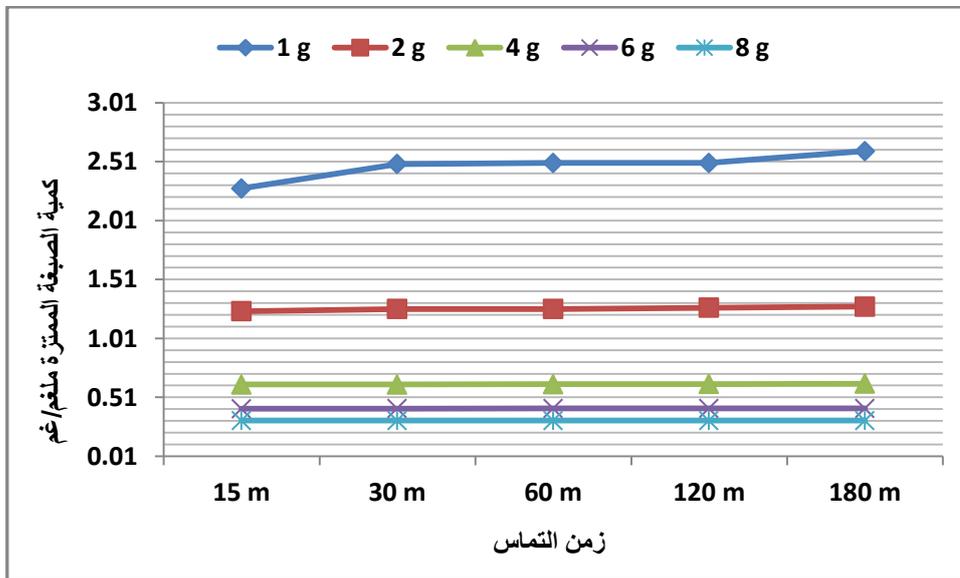
2: تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH7.5

يبين الشكلان (4-9) و (4-10) ان نسبة ازالة صبغة المثلين الزرقاء تراوحت بين اقل نسبة ٨١,٣ % عند زمن اتزان ١٥ دقيقة باستخدام ١غم CKD وأعلى نسبة ازالة للصبغة ٩٩,٩٩ % عند زمن اتزان ١٥ دقيقة باستخدام ٨ غم CKD. وان كمية الصبغة الممتزة (ملغم/غم) من قبل CKD تراوحت بين اقل تركيز ٠,٣١٢ عند زمن اتزان ١٥ دقيقة باستخدام ٨ غم CKD و اعلى تركيز ٢,٦ عند زمن اتزان ١٨٠ دقيقة باستخدام كمية ١غم CKD على التوالي .

وأظهرت نتائج التحليل الاحصائي علاقة ارتباط قوية ($=0.942^*$) بين نسبة ازالة الصبغة عند استخدام 4غم CKD, ولم تظهر أية علاقة ارتباط بين نسبة ازالة الصبغة وزمن التماس عند استخدام 8غم CKD.



شكل (9-4) تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة ٢٠ ملغم/لتر و pH 7.5 و اوزان مختلفة من CKD .

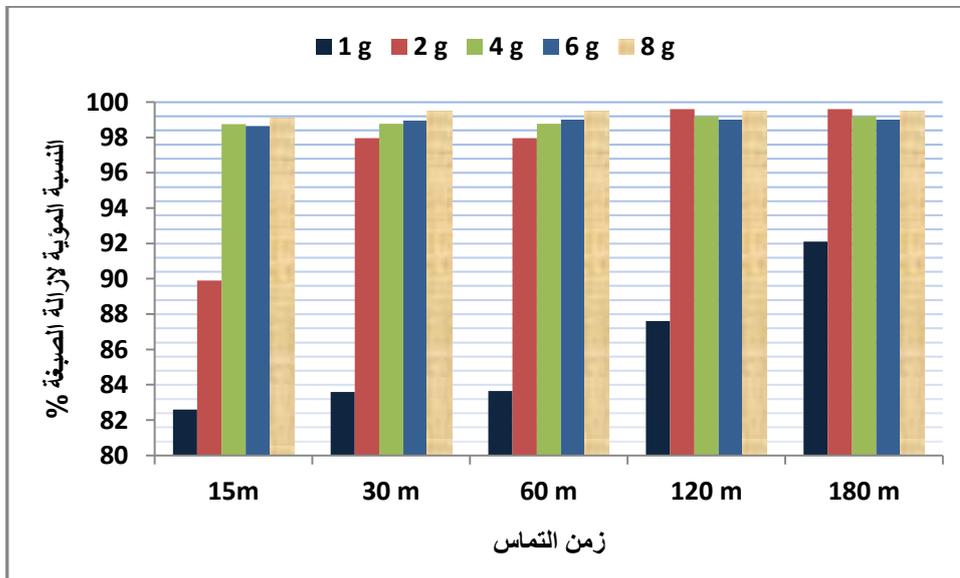


شكل (10-4) تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة ٢٠ ملغم/لتر و pH 7.5 و اوزان مختلفة من CKD .

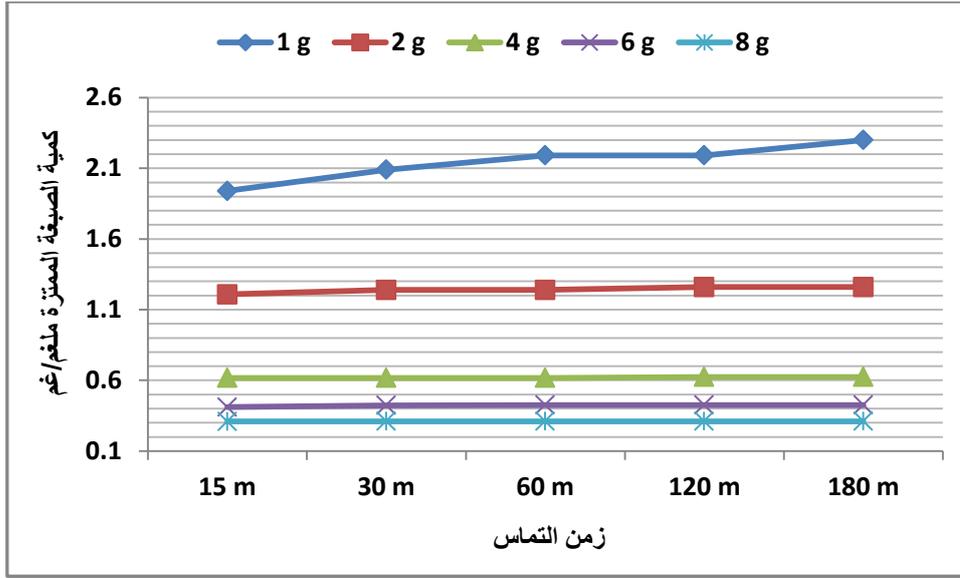
3:تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 9.5

يبين الشكل (4-11) و(4-12) ان نسبة ازالة صبغة المثلين الزرقاء تراوحت بين اقل نسبة ٨٢,٦% عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ١غم CKD وأعلى نسبة ازالة للصبغة ٩٩,٥% عند زمن تماس ٣٠دقيقة باستخدام ٨ غم CKD. وان كمية الصبغة الممتزة (ملغم/غم) من قبل CKD تراوحت بين اقل تركيز ٠,٣١ عند زمن تماس ٣٠ دقيقة باستخدام ٨ غم CKD و اعلى تركيز ٢,٣٠ عند زمن تماس ١٨٠ دقيقة باستخدام ١غم CKD على التوالي .

وأظهرت نتائج التحليل الاحصائي علاقة ارتباط قوية ($r=0.982^*$) بين نسبة ازالة الصبغة عند استخدام 1غم CKD علاقة ارتباط متوسطة ($r=0.59$) بين نسبة ازالة الصبغة وزمن التماس عند استخدام 8 غم CKD.



شكل (4-11) تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة ٢٠ ملغم/كغم و pH 9.5 و اوزان مختلفة من CKD .



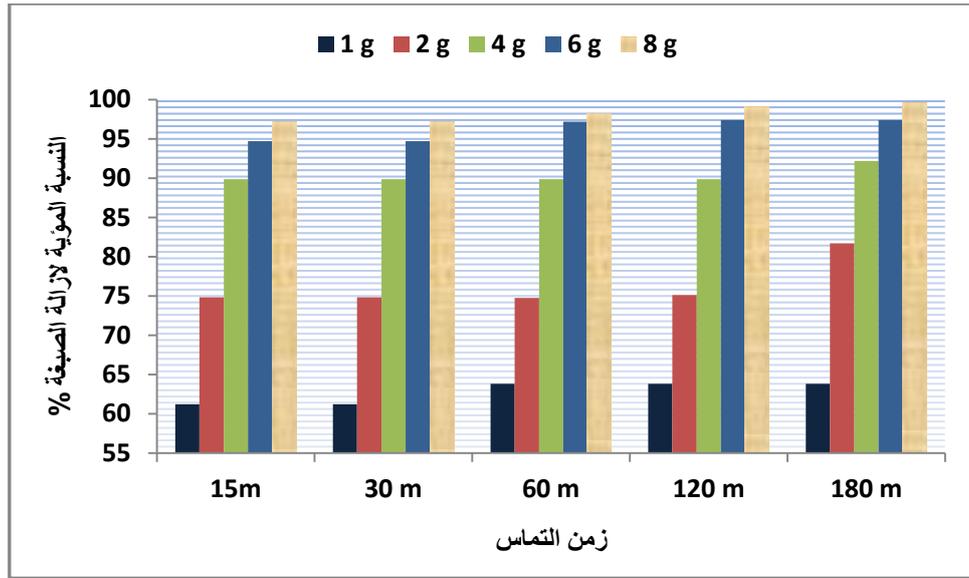
شكل (4-12) تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة ٢٠ ملغم/لتر و pH 9.5 و اوزان مختلفة من CKD.

3:1:1:4 تركيز الصبغة (٤٠) ملغم/كغم:

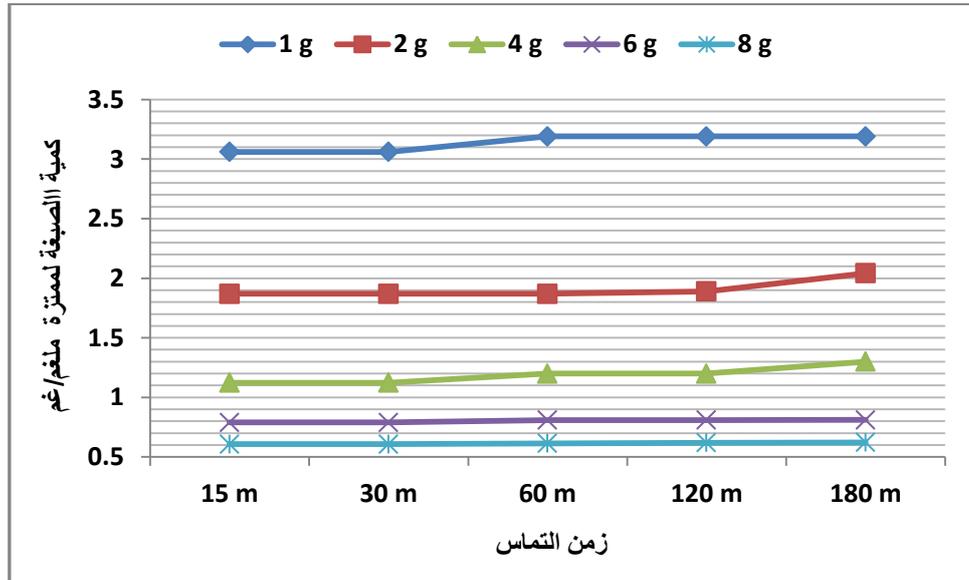
١:٣:١:١:٤ تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH3.1

يبين الشكلان (4-13) و (4-14) ان نسبة ازالة صبغة المثلين الزرقاء تراوحت بين اقل نسبة ٦١,٢٢% عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ٨غم CKD وأعلى نسبة ازالة للصبغة ٩٩,٦% عند زمن تماس ١٨٠ دقيقة باستخدام ٨غم CKD. وان كمية الصبغة الممتزة (ملغم/غم) من قبل CKD تراوحت بين اقل تركيز ٠,٦١ عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام كمية ٨غم CKD و اعلى تركيز ٣,١٩ عند زمن اتزان ٦٠ دقيقة باستخدام ٨غم CKD.

وأظهرت نتائج التحليل الاحصائي علاقة ارتباط قوية بين نسبة ازالة الصبغة عند استخدام ٨غم CKD علاقة ارتباط قوية ($r = 0.967^{**}$) بين نسبة ازالة الصبغة وزمن التماس عند استخدام ١غم CKD. ($r=0.781$)



شكل (4-13) تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة ٤٠ ملغم/لتر و pH 3.1 و اوزان مختلفة من CKD .

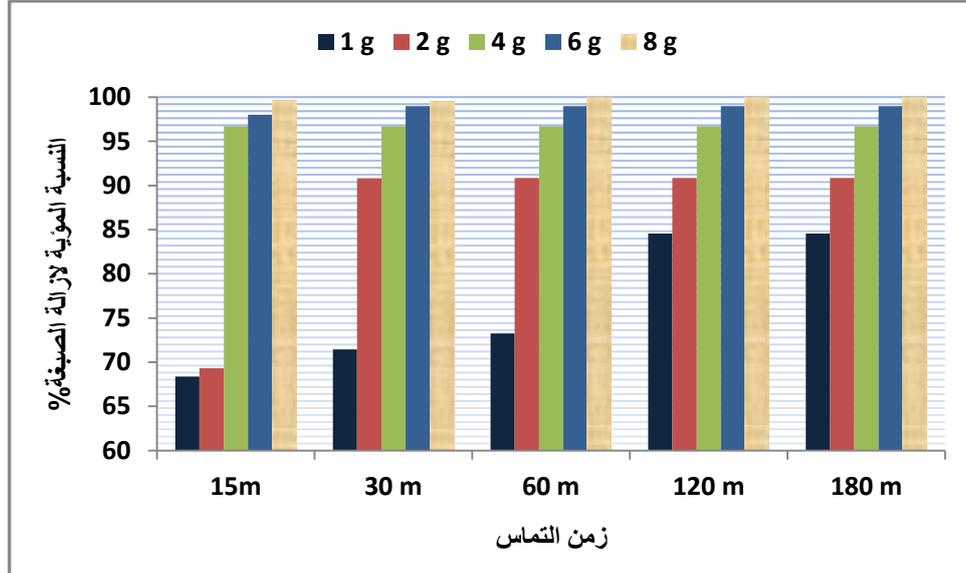


شكل (4-14) تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة ٤٠ ملغم/لتر و pH 3.1 و اوزان مختلفة من CKD .

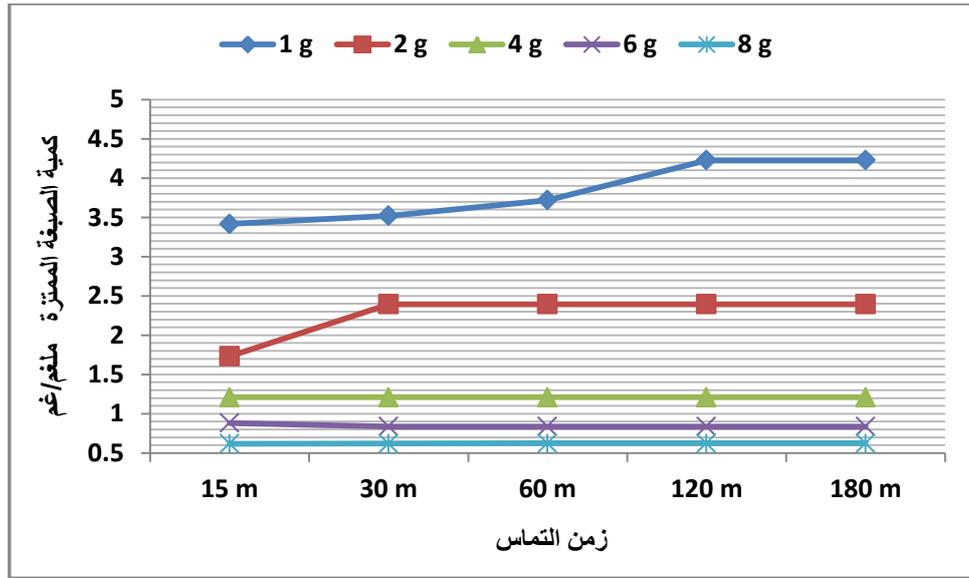
2: تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 7.5

يبين الشكلان (15-4) و (16-4) ان نسبة ازالة صبغة الميثيلين الزرقاء تراوحت بين اقل نسبة 68.4 % عند زمن تماس 15 دقيقة باستخدام 1غم CKD وأعلى نسبة ازالة للصبغة 99,98 % عند زمن تماس 60 دقيقة باستخدام 8 غم CKD. وان كمية الصبغة الممتزة (ملغم/غم) من قبل CKD تراوحت بين اقل تركيز 0,62 عند زمن تماس 60 دقيقة باستخدام 8 غم CKD و اعلى تركيز 4,23 عند زمن تماس 120 دقيقة باستخدام 1غم CKD.

وأظهرت نتائج التحليل الاحصائي علاقة ارتباط قوية ($r=0.947^*$) بين نسبة ازالة الصبغة عند استخدام 1غم CKD ولم تظهر أية علاقة ارتباط بين نسبة ازالة الصبغة وزمن التماس عند استخدام 4 غم CKD.



شكل(4-15) تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة 40 ملغم/لترو pH 7.5 و اوزان مختلفة من CKD .

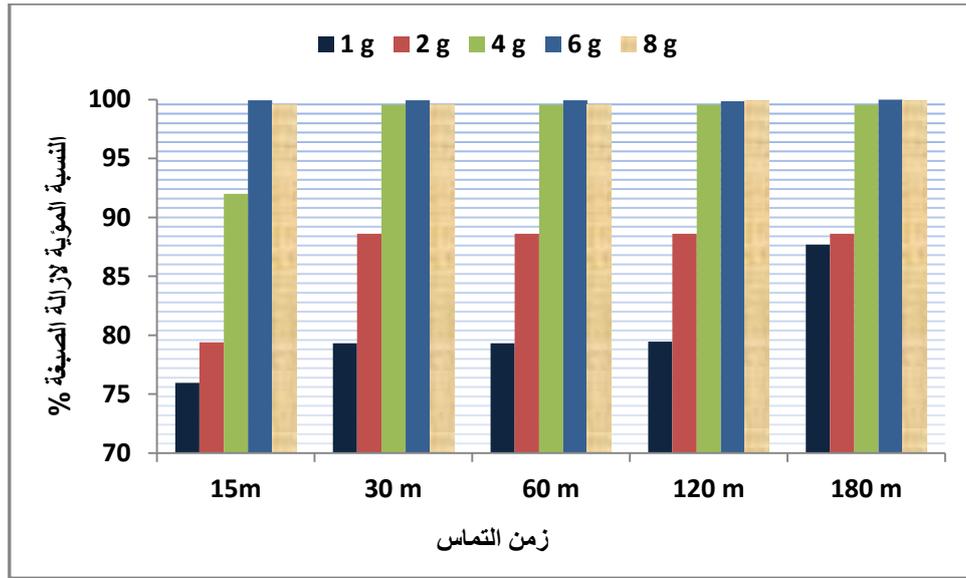


شكل (4-16) تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة ٤٠ ملغم/لتر و pH 7.5 و اوزان مختلفة من CKD .

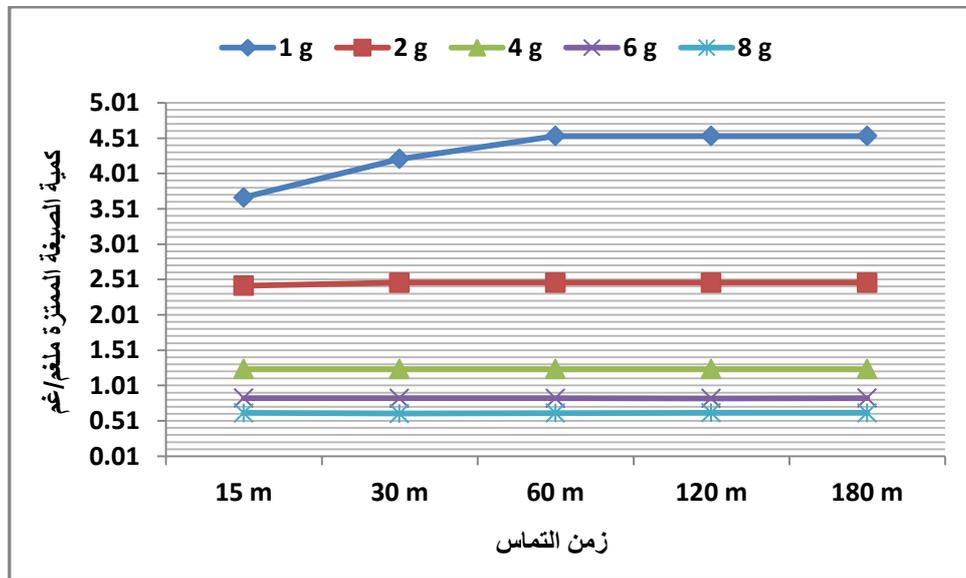
3: تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 9.5

يبين الشكلان (4-17) و (4-18) ان نسبة ازالة صبغة المثلين الزرقاء تراوحت بين اقل نسبة ٧٥,٩ % عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ١غم CKD وأعلى نسبة ازالة للصبغة ٩٩,٩٠ % عند زمن تماس ١٢٠ دقيقة باستخدام ٨غم CKD. وان كمية الصبغة الممتزة (ملغم/غم) من قبل CKD تراوحت بين اقل تركيز ٠,٦ عند زمن تماس ١٢٠ دقيقة باستخدام ٨غم CKD و اعلى تركيز ٤,٦ عند زمن تماس ٦٠ دقيقة باستخدام ١غم CKD.

وأظهرت نتائج التحليل الاحصائي علاقة ارتباط قوية ($r=0.942^*$) بين نسبة ازالة الصبغة عند استخدام 1غم CKD علاقة ارتباط متوسطة ($r=0.539$) بين نسبة ازالة الصبغة وزمن التماس عند استخدام 2غم CKD .



شكل (4-17) تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة ٤٠ ملغم/لتر و pH 9.5 و اوزان مختلفة من CKD .



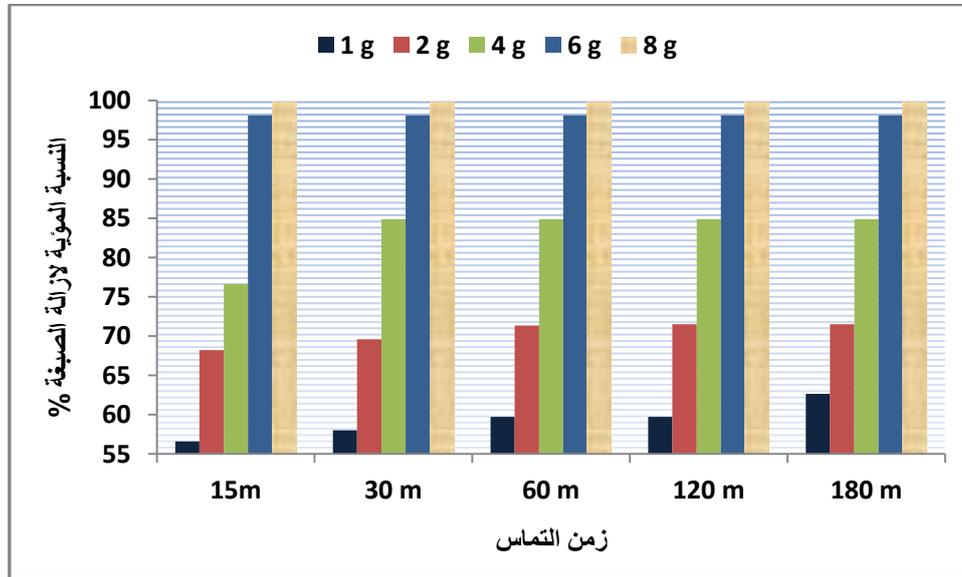
شكل (4-18) تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة ٤٠ ملغم/لتر و pH 9.5 و اوزان مختلفة من CKD .

4:1:1:4 تركيز الصبغة (٦٠) ملغم/كغم:

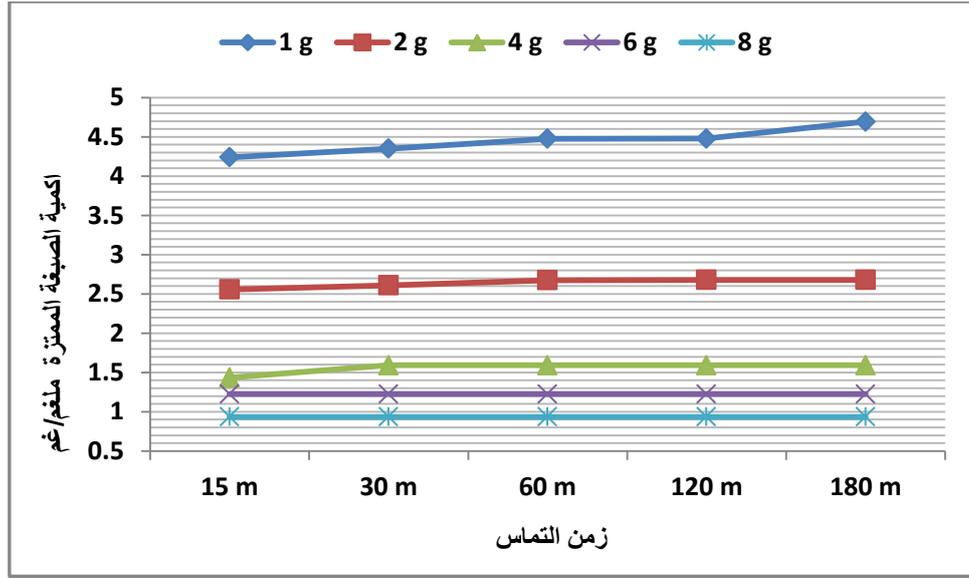
1:4:1:1:4 تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 3.1

يبين الشكلان (4-19) و (4-20) ان نسبة ازالة صبغة المثلين الزرقاء تراوحت بين اقل نسبة ٥٦,٦ % عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ١غم CKD وأعلى نسبة ازالة للصبغة ٩٩,٨٢ % عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ٨ غم CKD . وان كمية الصبغة الممتزة (ملغم/غم) من قبل CKD تراوحت بين اقل تركيز ٠,٩٤ عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ٨ غم CKD و اعلى تركيز ٤,٦٩ عند زمن تماس ١٨٠ دقيقة باستخدام ١غم CKD.

وأظهرت نتائج التحليل الاحصائي علاقة ارتباط قوية ($r=0.939^*$) بين نسبة ازالة الصبغة عند استخدام ١غم CKD ولم تظهر أية ارتباط بين نسبة ازالة الصبغة وزمن التماس عند استخدام ٦ و ٨ غم CKD.



شكل (4-19) تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة ٦٠ ملغم/لتر و pH 3.1 و اوزان مختلفة من CKD .

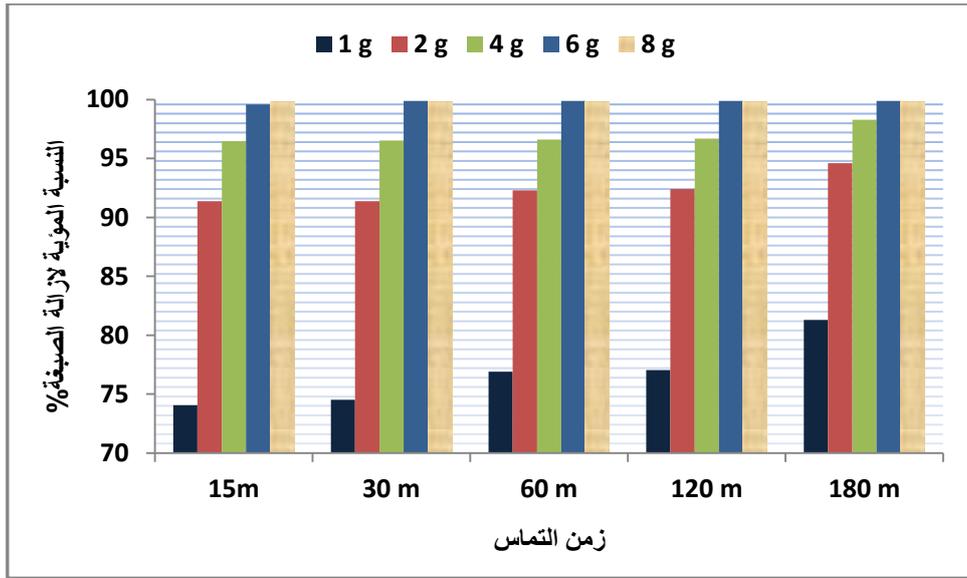


شكل (4-20) تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة ٦٠ ملغم/لتر و pH 3.1 و اوزان مختلفة من CKD .

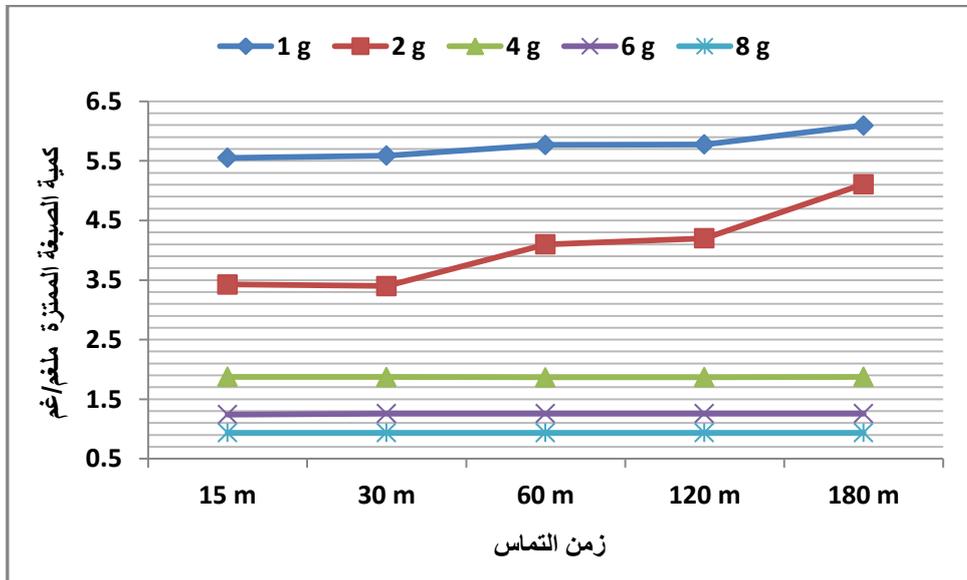
2: تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 7.5

يبين الشكلان (4-21) و (4-22) ان نسبة ازالة صبغة المثيلين الزرقاء تراوحت بين اقل نسبة 74.05% عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ١غم CKD وأعلى نسبة ازالة للصبغة ٩٩,٨٧% عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ٨ غم CKD. وان كمية الصبغة الممتزة (ملغم/غم) من قبل CKD تراوحت بين اقل تركيز ٠,٩٤ عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ٨ غم CKD و اعلى تركيز ٦,١ عند زمن تماس ١٨٠ دقيقة باستخدام ١غم CKD.

وأظهرت نتائج التحليل الاحصائي علاقة ارتباط قوية ($r=0.952^*$) بين نسبة ازالة الصبغة عند استخدام ١غم CKD ولم تظهر أية علاقة ارتباط بين نسبة ازالة الصبغة وزمن التماس عند استخدام ٨ غم CKD.



شكل(4-21) تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة ٦٠ ملغم/لتر و pH 7.5 و اوزان مختلفة من CKD .

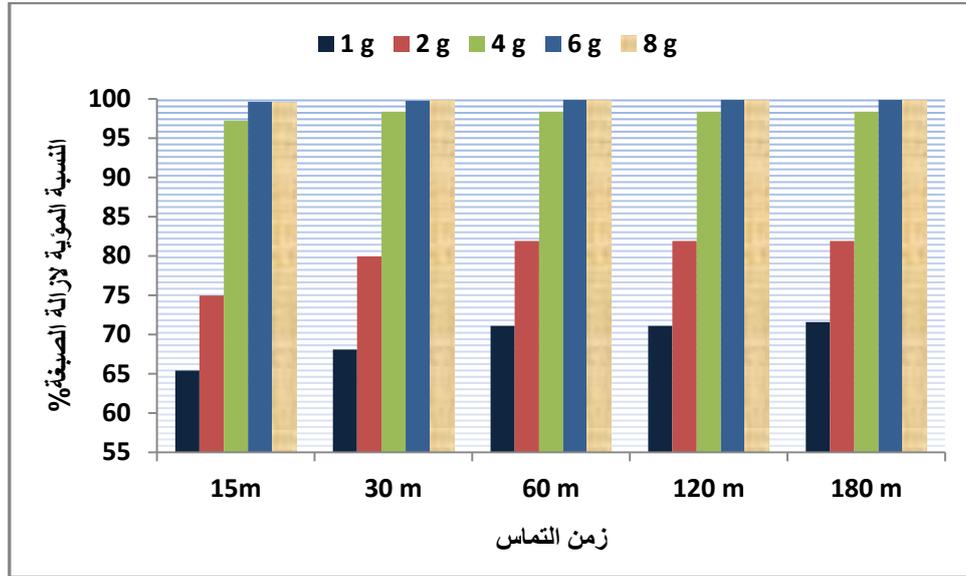


شكل(4-22) تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة ٦٠ ملغم/لتر و pH 7.5 و اوزان مختلفة من CKD .

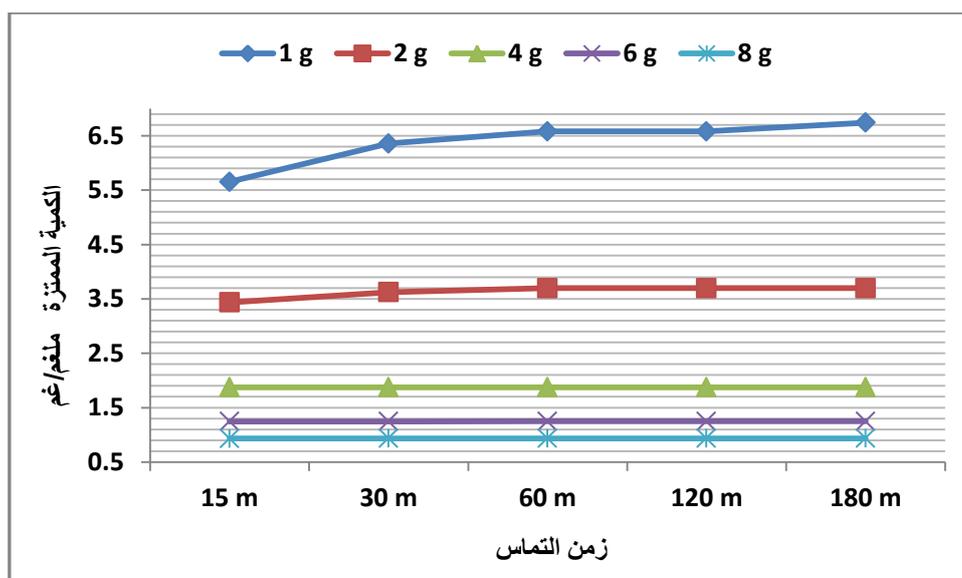
3: تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 9.5

يبين الشكلان (23-4) و (24-4) ان نسبة ازالة صبغة الميثيلين الزرقاء تراوحت بين اقل نسبة ٦٥,٤ % عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ١غم CKD وأعلى نسبة ازالة للصبغة ٩٩,٨ % عند زمن تماس ٣٠ دقيقة باستخدام ٨غم CKD. وان كمية الصبغة الممتزة (ملغم/غم) من قبل CKD تراوحت بين اقل تركيز ٠,٩٤ عند زمن تماس ٣٠ دقيقة باستخدام ٨غم CKD و اعلى تركيز ٦,٧ عند زمن تماس ١٨٠ دقيقة باستخدام ١غم CKD.

وأظهرت نتائج التحليل الاحصائي علاقة ارتباط قوية ($r=0.796$) بين نسبة ازالة الصبغة عند استخدام 1غم CKD علاقة ارتباط متوسطة ($r=0.539$) بين نسبة ازالة الصبغة وزمن التماس عند استخدام ٤ و ٨غم CKD.



شكل(4-23) تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة ٦٠ ملغم/لتر و pH 9.5 و كميات مختلفة من CKD .



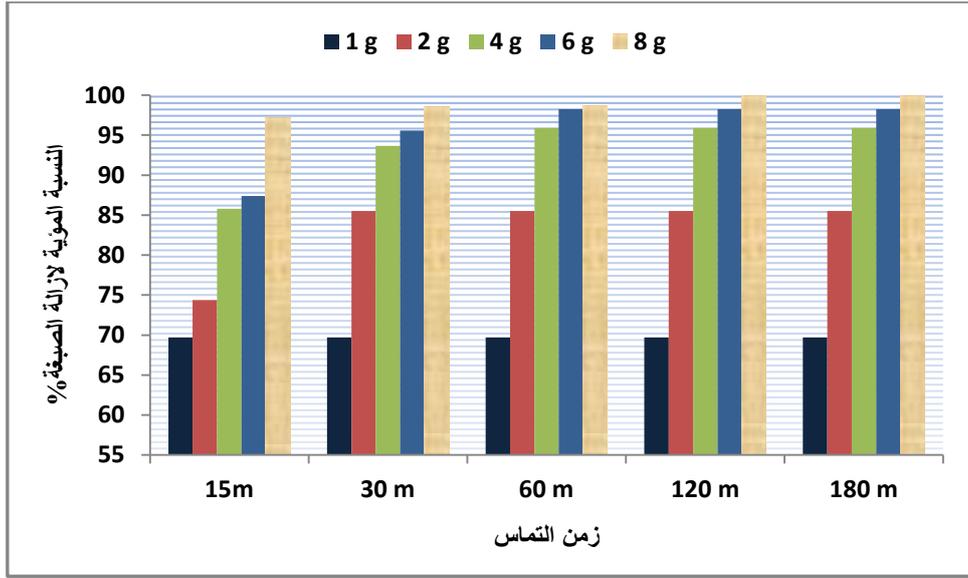
شكل (4-24) تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة ٦٠ ملغم/لتر و pH 9.5 و اوزان مختلفة من CKD .

5:1:1:4 تركيز الصبغة (٨٠) ملغم/كغم

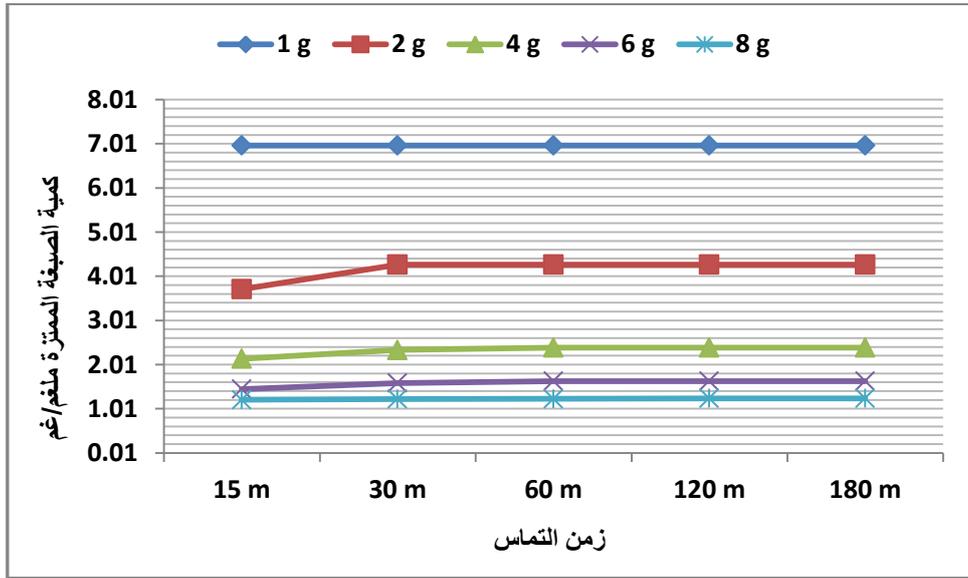
1:5:1:1:4 تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 3.1

يبين الشكلان (4-25) و (4-26) ان نسبة ازالة صبغة المثلين الزرقاء تراوحت بين اقل نسبة ٦٩,٧ % عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ١ غم CKD وأعلى نسبة ازالة للصبغة ٩٩,٩ % عند زمن تماس ١٢٠ دقيقة باستخدام ٨ غم CKD وان كمية الصبغة الممتزة (ملغم/غم) من قبل CKD تراوحت بين اقل تركيز ١,٢٥ عند زمن تماس ١٢٠ دقيقة باستخدام ٨ غم CKD و اعلى تركيز ٦,٩٧ عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ١ غم CKD.

وأظهرت نتائج التحليل الاحصائي علاقة ارتباط قوية ($r=0.886^*$) بين نسبة ازالة الصبغة عند استخدام ١ غم CKD ولم تظهر أية علاقة ارتباط بين نسبة ازالة الصبغة وزمن التماس عند استخدام ١ غم CKD.



شكل (4-25) تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة ٨٠ ملغم/لتر و pH 3.1 و اوزان مختلفة من CKD.

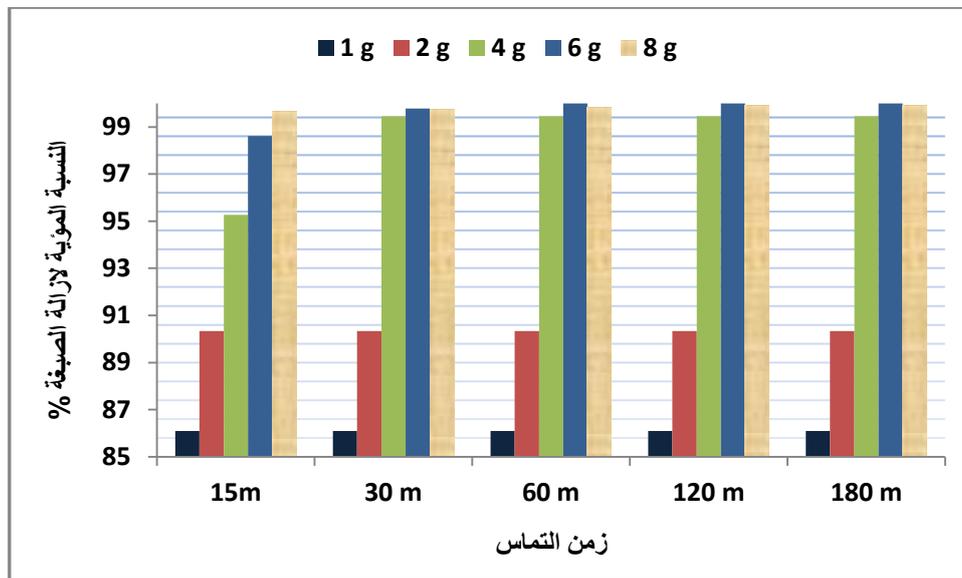


شكل (4-26) تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة ٨٠ ملغم/لتر و pH 3.1 و اوزان مختلفة من CKD.

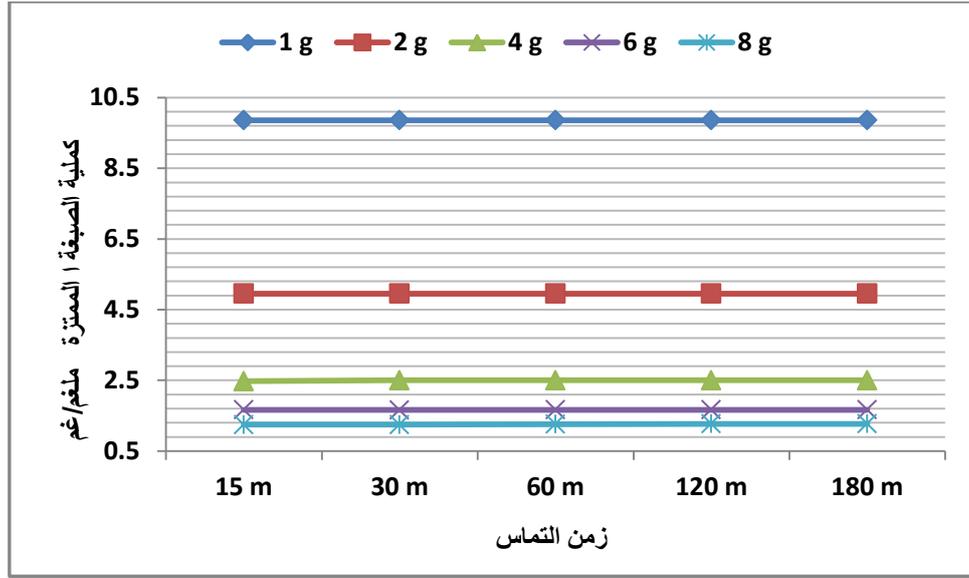
2:تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 7.5

يبين الشكلان (27-4) و (28-4) ان نسبة ازالة صبغة المثلين الزرقاء تراوحت بين اقل نسبة ٨٦,١ % عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ١غم CKD وأعلى نسبة ازالة للصبغة ٩٩,٩١% عند زمن تماس ١٢٠ دقيقة باستخدام ٨ غم CKD وان كمية الصبغة الممتزة (ملغم/غم) من قبل CKD تراوحت بين اقل تركيز ١,٢٥ عند زمن تماس ١٢٠ دقيقة باستخدام ٨ غم CKD و اعلى تركيز ٩,٨٦ عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ١غم CKD.

وأظهرت نتائج التحليل الاحصائي علاقة ارتباط قوية ($r=0.775$) بين نسبة ازالة الصبغة عند استخدام ٨غم CKD ولم تظهر أية علاقة ارتباط بين نسبة ازالة الصبغة وزمن التماس عند استخدام ١ و ٢ غم CKD .



شكل(4-27) تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة ٨٠ ملغم/لتر و pH 7.5 واوزان مختلفة من CKD .

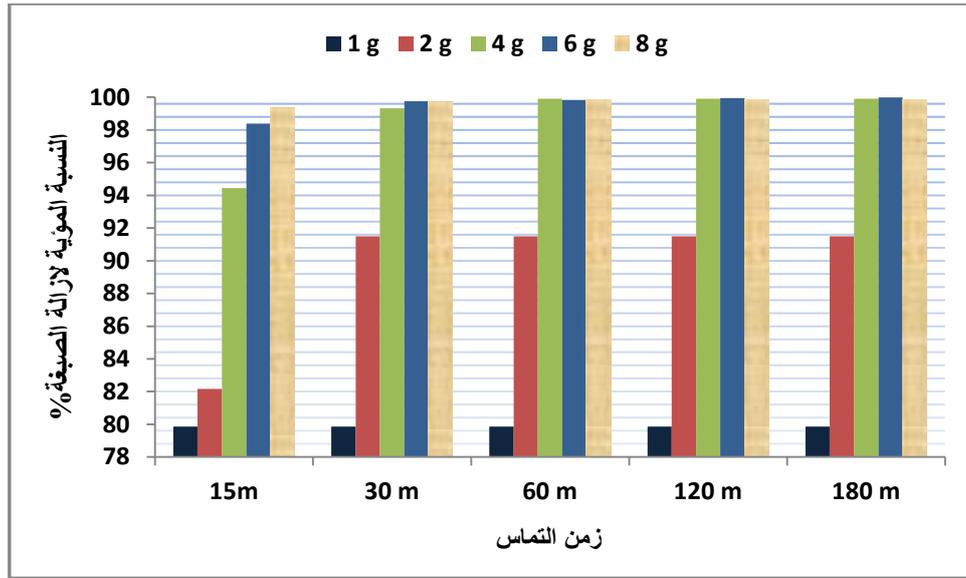


شكل (4-28) تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة ٨٠ ملغم/لتر و pH 7.5 و اوزان مختلفة من CKD.

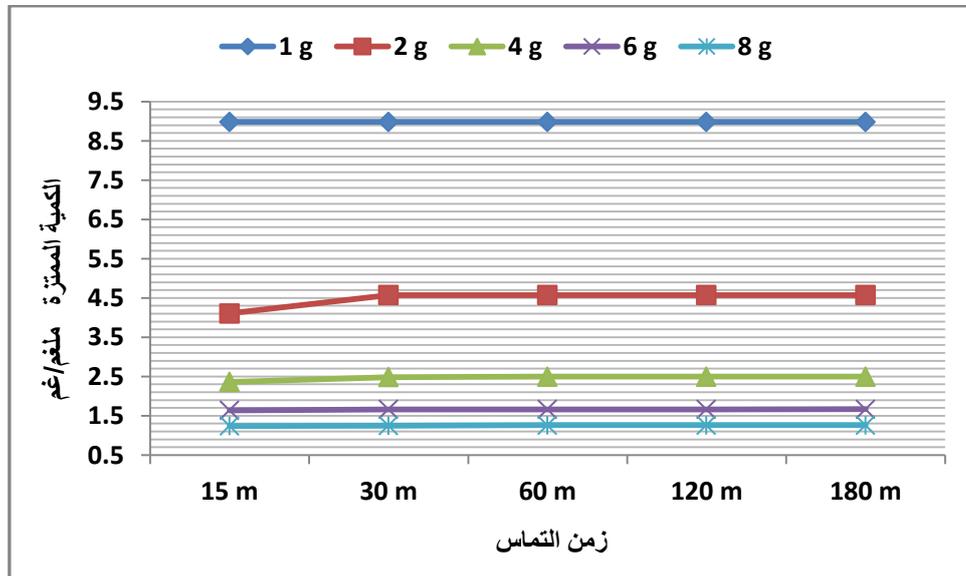
3: تأثير زمن التماس في ازالة الصبغة عند pH 9.5

يبين الشكل (4-29) و (4-30) ان نسبة ازالة صبغة المثلين الزرقاء تراوحت بين اقل نسبة 79.86% عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ١غم CKD وأعلى نسبة ازالة للصبغة ٩٩,٧٧% عند زمن اتزان ٦٠ دقيقة باستخدام ٨غم CKD. وان كمية الصبغة الممتزة (ملغم/غم) من قبل CKD تراوحت بين اقل تركيز ١,٢٥ عند زمن تماس ٦٠ دقيقة باستخدام ٨غم CKD و اعلى تركيز ٨,٩٩ عند زمن تماس ١٥ دقيقة باستخدام ١غم CKD.

وأظهرت نتائج التحليل الاحصائي علاقة ارتباط متوسطة ($r=0.658$) بين نسبة ازالة الصبغة عند استخدام 6غم CKD ولم تظهر أية علاقة ارتباط بين نسبة ازالة الصبغة وزمن التماس عند استخدام ١غم CKD.



شكل (4-29) تأثير زمن التماس على نسبة ازالة الصبغة عند تركيز صبغة ٨٠ ملغم/لتر و pH 9.5 و اوزان مختلفة من CKD.

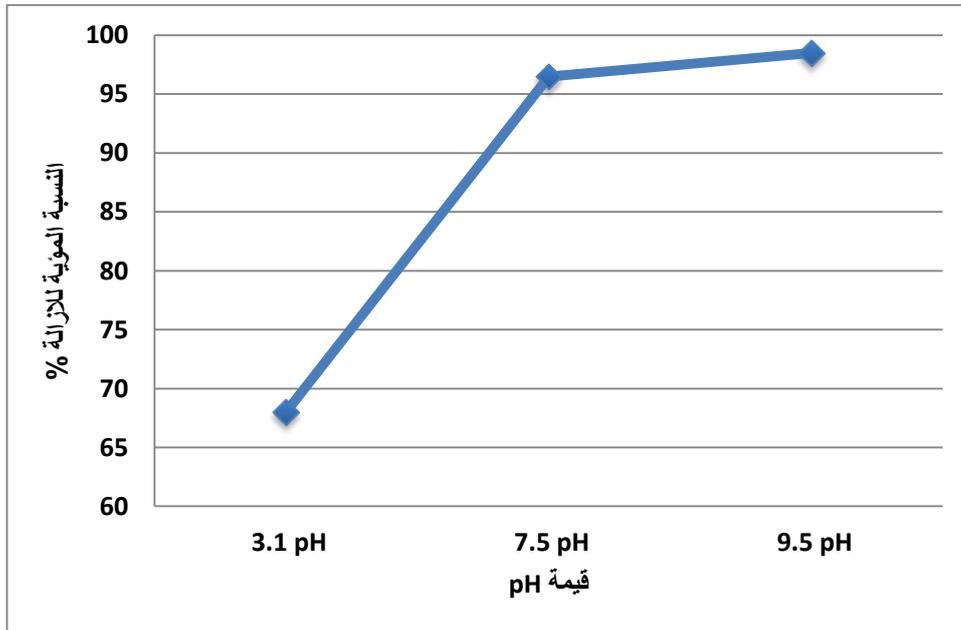


شكل (4-30) تأثير زمن التماس على كمية الصبغة الممتزة عند تركيز صبغة ٨٠ ملغم/لتر و pH 9.5 و اوزان مختلفة من CKD.

4:1:2: ثانياً: تفاعلات الاتزان

4:1:2: تأثير قيمة pH

لمعرفة تأثير قيمة الاس الهيدروجيني في نسبة ازالة الصبغة من محاليلها المائية ،اجريت تجارب مختبرية باستخدام قيم مختلفة من pH (٣,١ و ٧,٥ و ٩,٥) عند تركيز صبغة (١٠) ملغم.لتر^{-١} و (١) غم من المادة المازة CKD عند زمن الاتزان .
يبين الشكل (4-31) ان نسبة ازالة صبغة المثيلين الزرقاء تراوحت بين اقل نسبة ٦٨% وأعلى نسبة ازالة للصبغة ٩٨,٥% عند pH9.5 .
وأظهرت نتائج التحليل الاحصائي علاقة ارتباط قوية ($r=0.968^*$) بين نسبة ازالة الصبغة وقيمة الاس الهيدروجيني .



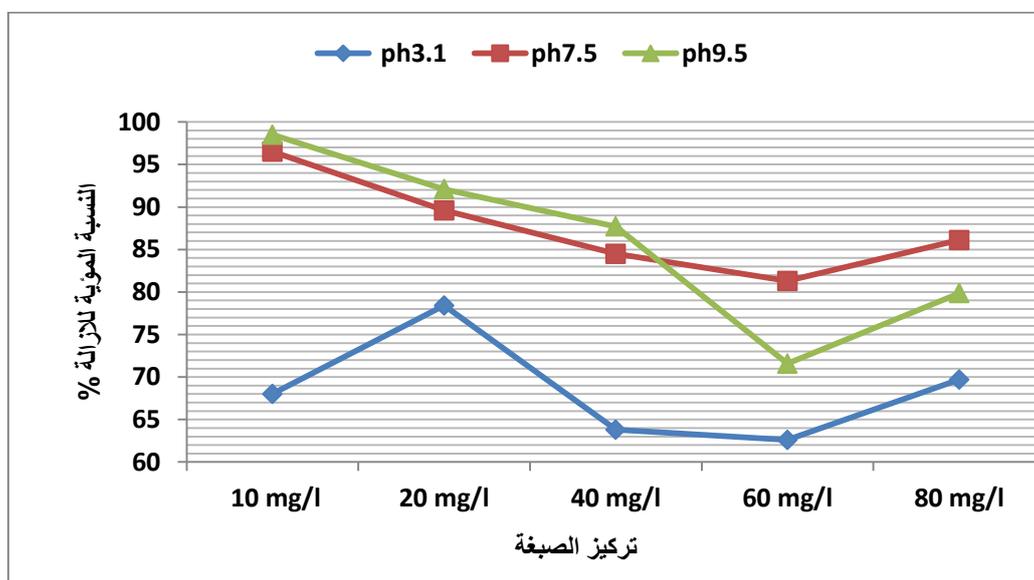
شكل (4-31) تأثير قيمة pH على نسبة ازالة الصبغة عند زمن الاتزان وتركيز ١٠ ملغم/لتر من الصبغة و ١ غم من CKD.

4:1:2:2: تأثير تركيز الصبغة

لمعرفة تأثير تركيز الصبغة على نسبة الازالة من محاليلها المائية عند قيم مختلفة من pH، اجريت تجارب مختبريه باستخدام تراكيز مختلفة من الصبغة (١٠ و ٢٠ و ٤٠ و ٦٠ و ٨٠) ملغم.لتر⁻ عند قيمة (٣,١ و ٧,٥ و ٩,٥) pH و اغم من المادة المازة عند زمن الاتزان.

يبين الشكل (4-32) ان نسبة ازالة صبغة المثلين الزرقاء باستخدام تراكيز مختلفة من الصبغة و pH تراوحت بين اقل نسبة ٦٢,٦% عند تركيز ٦٠ ملغم/لتر من الصبغة و قيمة pH 3.1 وأعلى نسبة ٩٨,٥% عند تركيز ١٠ ملغم/لتر من الصبغة و قيمة pH 9.5.

وأظهرت نتائج التحليل الاحصائي علاقة ارتباط سالبة ($r=-0.357$) و ($r=-$) و (0.724) و ($r=-0.855$) بين نسبة الازالة عند تراكيز مختلفة من الصبغة (١٠ و ٢٠ و ٤٠ و ٦٠ و ٨٠) ملغم.لتر⁻ و قيم (٣,١ و ٧,٥ و ٩,٥) pH.



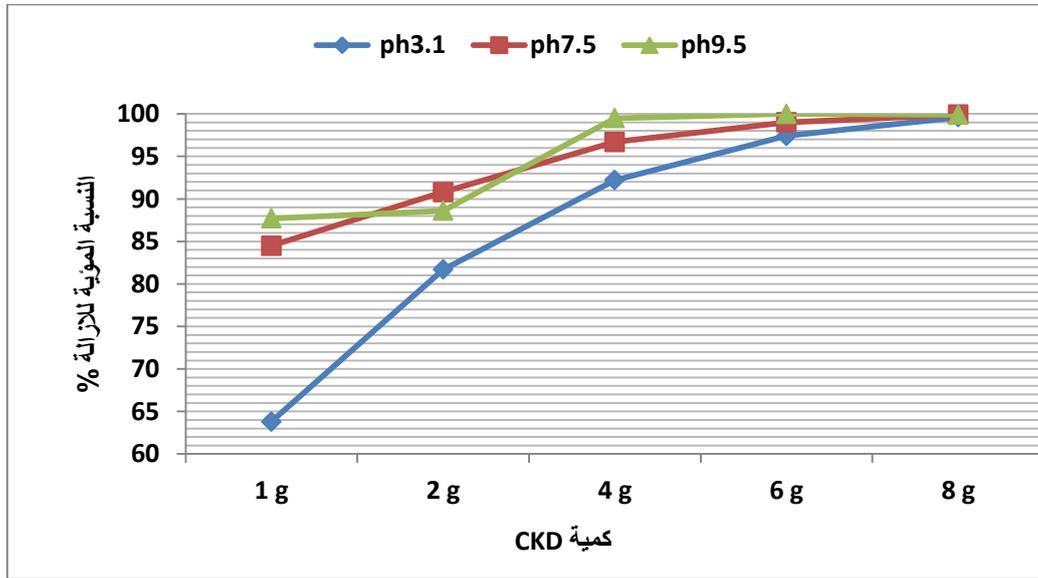
شكل (4-32) تأثير تركيز الصبغة على نسبة ازالة الصبغة عند زمن الاتزان وقيم مختلفة من pH و اغم من CKD.

4:1:2:3: تأثير كمية المادة المازة

ان تأثير جرعة المادة المازة على ازالة صبغة المثيلين الزرقاء لوحظ من خلال جراب تجارب عديدة استخدمت فيها كميات مختلفة من المادة المازة (١ و ٢ و ٤ و ٦ و ٨غم) عند تركيز صبغة ٤٠ ملغم لتر⁻ وقيم اس هيدروجيني (٣,١ و ٧,٥ و ٩,٥) عند زمن الاتزان.

يبين الشكل (4-33) ان نسبة ازالة صبغة المثيلين الزرقاء باستخدام كميات مختلفة من المادة المازة و قيم مختلفة من pH تراوحت بين اقل نسبة ٦٣,٨% عند تركيز ١غم من المادة المازة و قيمة pH 3.1 واعلى نسبة ١٠٠% عند ٦ غم من المادة المازة قيمة pH 9.5.

واظهرت نتائج التحليل الاحصائي علاقة ارتباط قوية (r=0.983) و (r=0.850) و (r=0.997) و (r=0.997), (r=0.952) بين نسبة الازالة عند كميات مختلفة من المادة المازة (١ و ٢ و ٤ و ٦ و ٨غم) وقيم pH (٩,٥ و ٧,٥ و ٣,١) على التوالي.



شكل (4-33) كمية المادة المازة على نسبة ازالة الصبغة عند زمن الاتزان وقيم مختلفة من pH وتركيز ٤٠ ملغم/لتر من الصبغة .

2:4 المناقشة:-

1:2:4 اولا / زمن التماس

ان لتركيز المادة المازة وزمن التماس دوراً مهماً في عملية ازالة الصبغة من المياه والمياه العادمة من خلال عملية الامتزاز عند درجة حرارة وسرعة رج و قيمة اس هيدروجيني معينة (Öden and Özdem Zdem, 2014; Wang, 2005) من زمن التماس يعد من المقاييس المهمة لمعرفة زمن اتزان الامتزاز الاعظم للصبغة (Rauf et al., 2009; Iscenet al., 2007).

من خلال النتائج يتبين ان لزمن التماس عند تركيز معين من صبغة المثيلين الزرقاء واوزان مختلفة من CKD دوراً واضحاً في عملية ازالة الصبغة من محاليلها المائية. اذ اتضح ان اقل نسبة ازالة للصبغة كانت عند استخدام تركيز صبغة (١ و ٢٠ و ٤٠ و ٦٠ و ٨٠) ملغم/لتر و ١ غم من CKD وزمن تماس بين ١٥ - ١٨٠ دقيقة عند قيمة اس هيدروجيني ٣,١ وبشكل نسبي عند قيمة اس هيدروجيني ٩,٥ الا ان الامر لم يكن كذلك عند قيمة اس هيدروجيني ٧,٥ اذ لوحظ ارتفاع نسبي في نسبة الازالة. وان زيادة كبيرة في نسب ازالة الصبغة قد حصلت عند زيادة كمية المادة المازة وتركيز الصبغة عند زمن التماس اعلاه.

وبشكل عام يلاحظ ان نسب ازالة الصبغة على اختلاف قيمها عند كميات المادة المازة وتركيز الصبغة المختلفة كانت عالية في المراحل الاولى من زمن التماس وهذا يتفق مع (Gong et al., 2013; Shahryari et al., 2010).

وتبين ان بعض نسب ازالة الصبغة قد وصلت الى الحالة القصوى عند زمن تماس ١٥ دقيقة وبعضها الاخر قد وصلت الى نسب عالية و عالية نسبيا في المراحل الاولى من زمن التماس ثم تبعها انخفاض تدريجي واضح وصولا الى نسب ازالة الصبغة القصوى.

وما لوحظ من النتائج ان اعلى قيم ازالة للصبغة بنسبة ١٠٠% قد تحقق عند قيمة اس هيدروجيني ٧,٥ باستخدام ٨ غم من المادة المازة وتركيز صبغة ١٠ ملغم/لتر وزمن اتزان ١٥ دقيقة ، وعند قيمة اس هيدروجيني ٩,٥ باستخدام ٨ غم من المادة المازة وتركيز صبغة ١٠ و ٤٠ ملغم/لتر عند زمن ١٢٠ دقيقة .

واتضح أيضاً ان قيمة الالاس الهيدروجيني كان لها دور واضح وكبير في نسب ازالة الصبغة من محاليلها المائية اذ اوضحت النتائج ايضا ان اقل نسب ازالة كانت عند قيم اس هيدروجيني ٣,١ عند استخدام ١ و ٢ غم من المادة المازة.

وفقا لما نعتقد فان سبب حصول نسبة ازالة منخفضة نسبيا للصبغة في المراحل الاولى لزمن التماس عند قيمة اس هيدروجيني ٣,١ باستخدام ١ غم من المادة المازة وقيم مختلفة من تراكيز الصبغة قد يكون نتيجة توافر المجاميع الوظيفية على سطوح ١غم من المادة المازة التي تحمل شحنات سالبة محدودة لها القابلية على جذب جزء من الشحنات الموجبة للصبغة الموجودة في المحلول نتيجة لحصول تنافس بين ايونات الهيدروجين الناتجة من اضافة حامض الهيدروكلوريك خلال التجارب وذرات الكبريت التي تحمل شحنات موجبة ضمن جزيئة الصبغة في المحلول على التجاذب الاليكتروستاتيكي مع شحنات سطوح دقائق المادة المازة ، فضلاً عنتاثير ايونات الهيدروكسيل الناتجة من اذابة جزء من المادة المازة في المحلول، مما يتسبب في بقاء قسم من جزيئات الصبغة في المحلول.

وفيما يخص سبب زيادة نسبة ازالة الصبغة عند زيادة كمية المادة المازة تحت الظروف المختبرية فقد يعزى الى حصول وفرة اضافية من الشحنات السالبة على سطوح دقائق المادة المازة وكذلك الشحنات السالبة المتواجدة على ايونات الهيدروكسيل في المحلول التي تعمل على زيادة نسبة الازالة تبعا لزيادة كمية المادة المازة وتركيز الصبغة وفيما يتعلق بحصول نسب ازالة عالية للصبغة عند المراحل الاولى من زمن التماس في جميع الحالات فقد يعزى الى تيسر مواقع تبادل على سطوح المادة المازة الخارجية مما يوفر ظروفاً مناسبة لحصول هجرة جزيئات الصبغة الكاتيونية من محاليلها المائية باتجاه الشحنات السالبة المتواجدة في تلك المواقع (Gong et al., 2013).

فضلاً عنان بقاء المحاليل المائية للصبغة في حالة تماس مع سطوح المادة المازة باستمرار الرج لفترات مختلفة من الزمن قد ادى الى حصول تداخلات فيزيوكيميائية بين الطور السائل والطور الصلب تسهل حصول ازالة الصبغة باتجاه المادة المازة (Vasanth,2006) .

وبخصوص حصول حالة تباطؤ تدريجي لإزالة الصبغة مع زيادة زمن التماس فقد يكون نتيجة حصول استحواذ ذرات الصبغة الموجبة لمواقع التبادل على السطوح الخارجية للمادة المازة يتبعه نتيجةً لزيادة زمن التماس من جانب وزيادة تركيز الصبغة من جانب

آخر حصول حالة من التصادم الفيزيائي لقسم من جزيئات الصبغة يؤدي الى زحف هذه الجزيئات باتجاه السطوح الداخلية بفعل قوى الانتشار المسامي في داخل جسم المادة المازة لتتحق اتزاناً سريعاً من خلال الوصول الى المواقع المتيسرة الاخيرة (Ben Hamissa *et al.*,2008;Shahryari *et al.*,2010).

2:2:4 ثانياً: تفاعلات الاتزان

1:2:2:4 تأثير قيمة pH

يتبين من نتائج تجارب الامتزاز شكل (4-31) و (4-32) ان نسبة ازالة الصبغة (٦٨%) من محاليلها المائية كانت منخفضة نسبياً عند قيمة اس هيدروجيني ٣,١ وزمن اتزان ١٢٠ دقيقة عند استخدام تركيز ١٠ ملغم لتر⁻ من الصبغة و اغم من المادة المازة وعند زيادة قيمة الاس الهيدروجيني الى ٧,٥ و ٩,٥ قد لوحظت زيادة كبيرة في نسبة الازالة وصلت الى ٩٨,٥% عند زمن اتزان ٦٠ دقيقة.وان انخفاضاً غير منتظم قد حصل عند زيادة تركيز الصبغة(٢٠ و ٤٠ و ٦٠ و ٨٠) ملغم/ لتر.

وضحت العلاقة بين قيمة الاس الهيدروجيني وعملية الادمصاص في العديد من الدراسات المختبرية اذ بين Jain and Shrivastava (2008) ان قيمة الاس الهيدروجيني تقوم بدور مهم في كامل عملية الادمصاص خاصة على سعة الادمصاص بسبب تاثيرها في توفير تراكيز معينة من ايونات الهيدروجين H^+ والهيدروكسيل OH^- في اي نظام تفاعل. و اوضح Garcia-Miraga and Page (١٩٧٨) ان العلاقة ممكن ان تكون نتيجة اولاً: تنافس ايونات الهيدروجين والالمنيوم مع الايونات الموجودة في النظام على مواقع الادمصاص عند القيم الواطئة للاس الهيدروجيني وثانياً:التحلل المائي Hydrolysis للايون عند مستويات عالية لقيمة الاس الهيدروجيني ثم يتبعه امتزاز تقضيلى للايون.

2:2:2:4 اليات امتزاز الصبغة:

ان التداخل بين جزيئات الصبغة (المادة الممتزة) والمادة المازة هو بشكل اساسي مرتبط بالتغيرات الحاصلة على جزيئة الصبغة و سطح المادة المازة (Maurya *et al.*, 2006).

يظهر تركيب صبغة المثلين الزرقاء (المادة الممتزة adsorbate) حلقة الفينوثايزين تحمل شحنة موجبة على ذرة الكبريت شكل (2-2) و هذا يعني إمكان حصول عمليات تبادل ايوني او حصول عمليات ادمصاص كيميائي فضلاً عن الادمصاص الفيزيائي في النظام.

اما غبار افران السممت CKD (المادة المازة Adsorbent) فهو عبارة عن حبيبات قاعدية ناعمة صلبة ناتجة عَرَضاً لعملية انتاج السممت (UKEA,2001) والتي تتكون بالدرجة الاساس من اوكسيد الكالسيوم CaO (٤١,٩%) و اوكسيد السليكون SiO₂ (١٣,١%) و اوكسيد الالمنيوم Al₂O₃ (٤,٦%) (Al-Samawi *et al.*,2010) و اوكسيد التي تعتمد صفاتها الكيميائية والفيزيائية على نوع المواد الخام والوقود المستخدم.

يتضح من معطيات تجارب الادمصاص في هذه الدراسة ان لقيمة الاس الهيدروجيني تأثيراً واضحاً وكبيراً في نسب ازالة الصبغة من محاليلها المائية وفق الاليات الاتية:

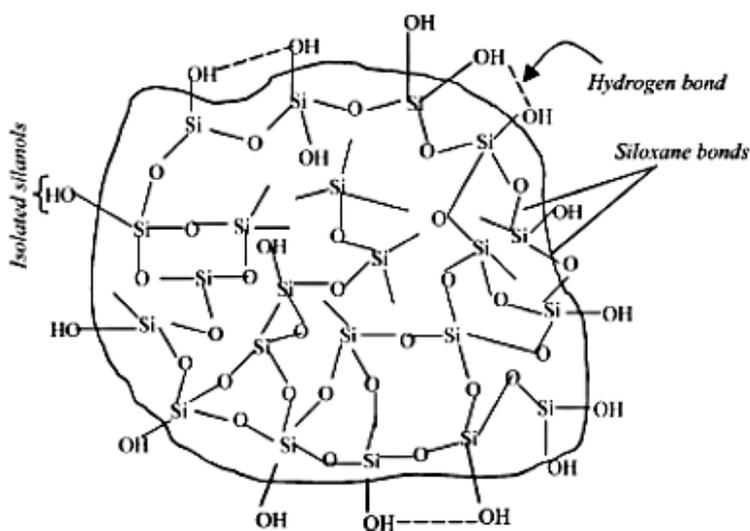
4:2:2:1 اولا: عند قيم الاس الهيدروجيني الواطئة (الحامضية):

ان انخفاض نسبة ازالة الصبغة من محاليلها المائية عند استخدام قيمة اس هيدروجيني ٣,١ (ظروف حامضية) قد يكون بسبب وفرة من ايونات الهيدروجين H⁺ المكتسبة من حامض الهيدروكلوريك المستخدم في تعديل قيمة الاس الهيدروجيني لمحاليل الصبغة المائية. الامر الذي يعمل على تنافس بين البروتونات H⁺ وجزيئات الصبغة الكاتيونية (MB) على مواقع التبادل المتيسرة على سطوح المادة المازة ثم تجاذب اليكتروستاتيكي بين البروتونات المتوفرة بشكل كبير في النظام و سطوح المادة المازة رافقه تنافر بين جزيئات الصبغة الكاتيونية والشحنات الموجبة المتولدة على سطوح التبادل الامر الذي يفسر انخفاض نسبة ازالة الصبغة في النظام. (Vadivelan and Kumar, 2005;

ان ارتفاع قيمة الـاس الهيدروجيني للنظام معناه وفرة من ايونات الهيدروكسيل (OH^-) في النظام التي يمكنها ان تعمل وفق اليتين اقترحتهما هذه الدراسة:

1:2:2:2:2:4 الالية الاولى:

ان اكاسيد السليكون SiO_2 كونها إحدى مكونات المادة المازة (CKD) المستخدمة في تجارب هذه الدراسة والتي تقدر كميتها بحدود ١٣,١% وفقاً لـ (Al-Samawietal.,2010) لسطوحها مجاميع من السيلانول التي تنتشر على تلك السطوح والتي لها الفة قوية للتفاعل مع المركبات العضوية القطبية والعديد من المجاميع الوظيفية. وبوجود الماء فان سطوح الاكاسيد المعدنية كالسليكا والالمنيوم والحديد تغطي بمجاميع الهيدروكسيل وحالما تتحلل هذه المجاميع الوظيفية مائياً فان شحنات السطوح تصبح معتمدة على قيمة الـاس الهيدروجيني وبالتالي فان كثافة شحنات السطوح تكون في هذه الحالة معتمدة على درجة التآين وقيم الـاس الهيدروجيني. وفي هذا الخصوص ذكر Öden , and Özdem (٢٠١٤) ان قيمة الـاس الهيدروجيني تؤثر في كيميائية المحلول من خلال تأثيرها في انحلال المجاميع الوظيفية الموجودة على المواقع الفعالة على سطوح المادة المازة وهذا يؤدي بالتالي الى تغييرات في خصائص تفاعلات الحركيات والاتزان.



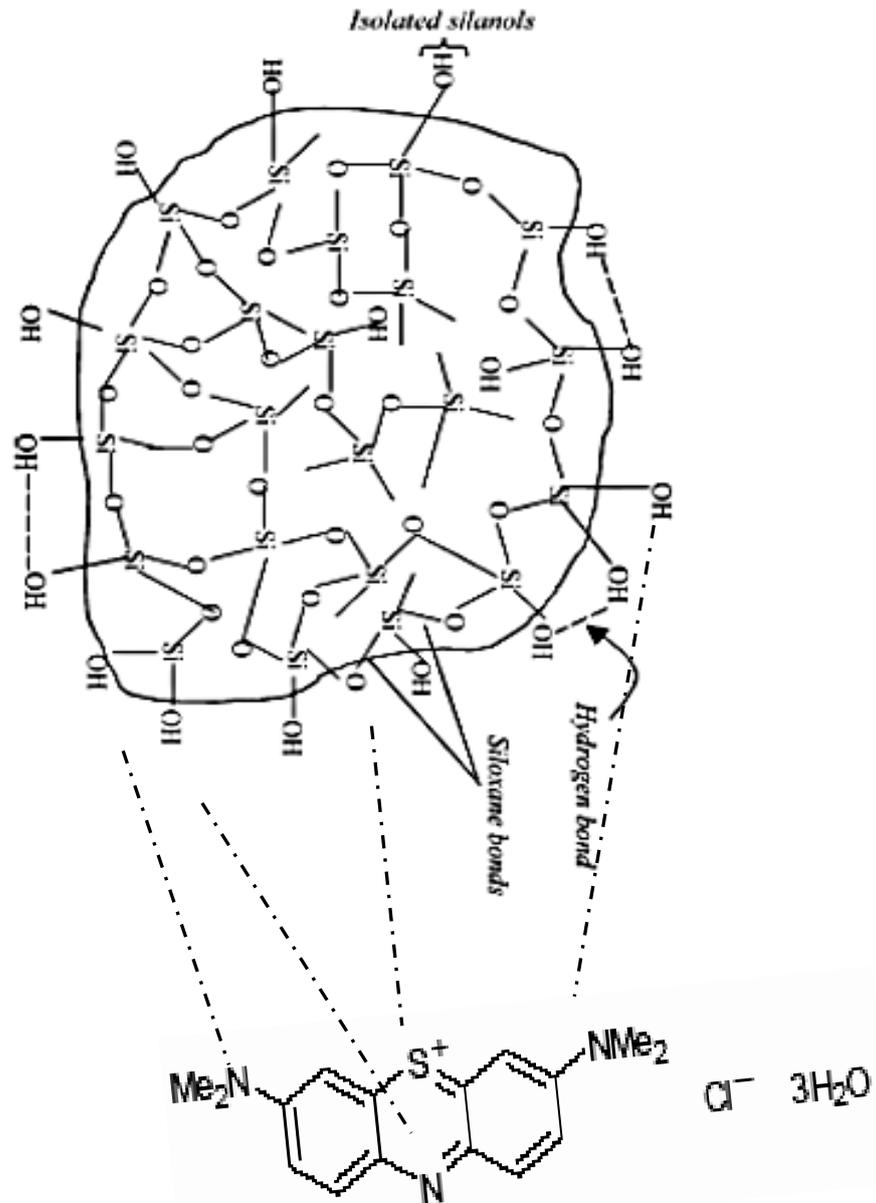
شكل (4-34) تركيب اكاسيد السليكون موضحا فيه الاواصر الكيميائية والمجاميع الوظيفية عن (Adamu,2008)

تحت ظروف قاعدية فان وجود وفرة من ايونات الهيدروكسيل (OH^-) بفعل ارتفاع قيمة الـ اس الهيدروجيني للنظام يسهل عملية نزع البروتونات (deprotonation) من مجاميع الهيدروكسيل المرتبطة باكاسيد السليكون والالمنيوم والحديد (Al-OH و Si-OH و Fe-OH) المتواجدة على سطوح المادة المازة مما يعني زيادة في عدد الشحنات السالبة على سطوح هذه الاكاسيد الامر الذي يوفر ظروف مناسبة لارتباط الشحنات الموجبة لصبغة المثلين الزرقاء المتوفرة في الوسط بسطوح المادة المازة (Momcilovic *et al.*, 2012). وإزالتها من محاليلها المائية وفق المعادلات الآتية:



ويمكن ان تكون الية ارتباط الصبغة للمادة المازة بفعل حصول تجاذب الكترولستاتيكي بين ذرات الاوكسجين السالبة المتواجدة على سطوح الاكاسيد وذرات

النتروجين للصبغة او ربما يكون بسبب تكوين اواصر هيدروجينية بين مجاميع الهيدروكسيل المتواجدة على سطوح الاكاسيد وذرات النتروجين للصبغة وفقا لـ (Al-Ghoutiet *al.*,2003) شكل (4-35).



شكل (4-35) اليات امتزاز صبغة المثلين الزرقاء بـ CKD المقترحة من قبل الدراسة الحالية

2:2:2:2:4 الالية الثانية:

ان وجود وفرة من ايونات الهيدروكسيل في النظام (المحلول المائي للصبغة والمادة المازة) يمكنها من الارتباط مع الشحنات الموجبة لصبغة المثيلين الزرقاء في محاليلها المائية مما يمكنها ان تترك الوسط لتترسب في ظروف قاعدية وفق المعادلة الاتية .



2:2:2:4 تأثير تركيز الصبغة:

ان تركيز الصبغة له دور مهم في سعة الادمصاص (Wang S, 2005) من الواضح ان ادمصاص الصبغة يزداد بشكل متوافق مع زيادة قيمة الاس الهيدروجيني . لوحظ من نتائج الدراسة زيادة في نسبة ازالة الصبغة من محاليلها المائية عند نقطة الاتزان أو زمنه وتراكيز صبغة (١٠ و ٢٠ و ٤٠) ملغم لتر⁻ كل على انفراد عند زيادة قيم الاس الهيدروجيني من ٣,١ صعودا الى ٧,٥ و ٩,٥ كون التركيز الاولي للصبغة يوفر قوة سائقة مهمة للتغلب على المقاومة التي تواجه جزيئات الصبغة عند انتقالها بين الطور السائل والطور الصلب (Reddy et al., 2006 ; Iscenet al., 2007)

وقد يكون السبب في ذلك كثافة الشحنات السالبة المتوافرة على سطوح اكاسيد الالمنيوم والسليكون المتواجدة على دقائق غبار افران السمنت التي تعتمد على قيمة الاس الهيدروجيني للوسط المائي، هذا إلى جانب توافر ايونات الهيدروكسيل السالبة في المحلول المائي للصبغة التي تزداد تراكيزها مع زيادة قيمة الاس الهيدروجيني . ولوحظ أيضاً ارتفاع في ازالة الصبغة عند قيمة اس هيدروجيني ٧,٥ ثم انخفاض في نسبة الازالة عند قيمة

اس هيدروجيني ٩,٥ قد يكون سببه اشباعاً لمواقع التبادل المتواجدة على سطوح المادة المازة، الا ان الامر لم يكن كذلك للتركيز المختلفة للصبغة عند قيمة الاس الهيدروجيني الواحدة، اذ لوحظ عند تثبيت كمية المازة عند ٨غم انخفاض نسبي في نسبة ازالة الصبغة عند زيادة تركيزها في النظام قد يكون السبب فيه تشبع مواقع التبادل لـ ٨غم من المادة المازة بجزئيات الصبغة الكاتيونية عند زمن الاتزان تبعا لتركيزها المستخدمة وفي هذا الخصوص بين pearce وجماعته (2003) ان مواقع الامتزاز المتيسرة تكون عالية نسبيا عند التركيز الواطئة للصبغة الامر الذي يسهل ارتباط شحنات الصبغة بمواقع التبادل، وعند التركيز العالية للصبغة تكون المواقع المتيسرة للتبادل قليلة وبالتالي فان ايونات الصبغة تحتاج وقتاً اطول لتصل الى مواقع التبادل المتبقية (Ben Hamissa et al 2007), مما يتيح حصول حالة تنافر بين شحنات جزئيات الصبغة نفسها لتبقى في المحلول بعيدا عن سطوح المادة المازة الامر الذي يفسر انخفاض نسبة الازالة.

4:2:2:3 تأثير كمية المادة المازة

ان كمية المادة المازة تمثل مقياساً مهماً بسبب تاثيرها الكبير على سعة الامتزاز عند تراكيز مختلفة من المادة المراد ازلتها (Soniet al ., 2012).

ان تأثير كمية المادة المازة على ازالة صبغة المثيلين الزرقاء لوحظ من خلال إجراء تجارب عديدة استخدمت جرعات مختلفة من المادة المازة (١ و ٢ و ٤ و ٦ و ٨غم) عند تركيز صبغة ٤٠ ملغم لتر⁻ وقيم اس هيدروجيني (١,٣ و ٥,٧ و ٥,٩)

يتضح من نتائج التجارب المختبرية ان نسبة ازالة الصبغة من محاليلها المائية (٦٣,٨%) كانت منخفضة نسبيا عند قيمة pH 3.1 عند استخدام كمية ٨غم من المادة المازة (CKD) وعند زيادة كمية المادة المازة الى ٨غم لوحظت زيادة كبيرة في نسبة الازالة وصلت الى ٩٩,٦%. ان سبب الزيادة الكبيرة رغم استخدام ظروف حامضية قد تكون بسبب استخدام زيادة من كمية غبار افران السمنت القاعدية (pH 12.4) وعند ذوبانها في المحاليل المائية للصبغة وبمساعدة عمليات الرج (٢٢٥rpm) توفر ايونات الهيدروكسيل السالبة التي قد تجعل الوسط متعادلاً مائلاً الى القاعدية الامر الذي يوفر ظروفاً مناسبة لإزالة الصبغة من محاليلها المائية، اضافة الى ذلك أن زيادة كمية المادة

المازة تعني زيادة في المساحة السطحية لمواقع الادمصاص التي تعمل على زيادة نسبة ازالة الصبغة(Gong et al.,2013).

اما عند استخدام قيمة اس هيدروجيني ٧,٥ و٩,٥ فنسبة الازالة كانت كبيرة نسبيا ٨٤,٥ و ٨٧,٧% عند ١ غم من المادة المازة لنتزايد مع تزايد كمية المادة المازة وتصل الى ٩٩,٩% والسبب في ذلك يعود الى تاثر كلتا قيمة الاس الهيدروجيني للوسط وتأثير القاعدة المضافة من ذوبان المادة المازة في الوسط فضلاً عن وجود مواقع تبادل اضافية كلما زادت كمية المادة المازة التي هيأت ظروفًا مناسبة تساعد في عملية ازالة الصبغة من محاليلها المائية من خلال زيادة كثافة الشحنات السالبة على السطوح وكذلك توفير تراكيز كبيرة من ايونات الهيدروكسيل في الوسط .

• الربيعي،حازم عزيز حمزة.٢٠١١.تأثير التلوث الناتج عن الغبار المنبعث من معمل اسمنت الكوفة والنجف على التربة والنبات.اطروحة دكتوراه، كلية العلوم-جامعة بابل.

- Abdul Hussein. H.K; Khudhaier. H.N; Al- Khafaji. N.R ;Hadi .H.H; Ali.H . (2007) .Study of the Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution : Comparison between Iraqi & English Bentonite Activity as Adsorbents.Jornal of Kerbala University , Vol. 5 No.2 Scientific .June 2007
- Abrahart EN (1977). *Dyes and their Intermediates*. New York: Chemical Publishing. pp. 1–12.
- Adsorption of textile dyes using *Agave americana* (L.) fibres; Equilibrium and kinetic modeling, *Adsorption Science* (2007), Tech.,25: issue 5, 311-325.
- Adamu, Admasu(2008). Adsorptive Removal of Reactive Azo Dyes using Industrial Residue. Master Thesis Environmental Science, Addis Ababa University.
- AL-Asadi.Z.A.K.(2013).Effect of zinc oxid on the bentonite ability for removing Methylene blue from solution.Baghdad Science Journal Vol.10(2)2013.

- Al-Degs, Y.S.; El-Barghouthi, M.I.; El-Sheikh, A.H.; Walker, G.M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dye. Pigment.* 2008, 77, 16–23.
- Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. and Ahmad, M.N. (2003) The Removal of Dyes from Textile Wastewater: A Study of the Physical Characteristics and Adsorption Mechanisms of Diatomaceous Earth. *Journal of Environmental Management*, 69, 229-238.
- Allègre, C.; Moulin, P.; Maisseu, M.; Charbit, F. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *J. Membr. Sci.* 2006, 269, 15–34.
- Al-Meshragi.M; Hesham G. Ibrahim; and Mohamed M. Aboabboud.(2008). Equilibrium and Kinetics of Chromium Adsorption on Cement Kiln Dust.Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2008 WCECS 2008, October 22 - 24, 2008, San Francisco, USA.
- Al-Samawi. Adnan A, Mohammed Ali, I. Al-Hashimi and Sabah Obaid Hamad Al-Shadeed (2010).Cement Kiln Dust management In Iraq. *University of Technology ,Eng. & Tech. journal*, Vol.28, No.6.
- Annadurai, G. Design of optimum response surface experiments for adsorption of direct dye on chitosan. *Bioprocess. Eng.* 2000, 23, 451–455.
- Annadurai, G.; Lee, D.J.; Juang, R.S. Box-Behnken studies on dye removal from water using chitosan and activated carbon adsorbents. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* 2000, 31, 609–615.
- Attia, A.A.; Girgis, B.S.; Fathy, N.A. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies. *Dye. Pigment.* 2008, 76, 282–289.

- A.Rauf.M;I.Shehadeh;Ahmed,A;Al-Zamly.A.(2009).Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Using Gypsum as a low cost Adsorbent. World Academy of Science, Engineering and Technology 31 2009
- Babel, S.; Kurniawan, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *J. Hazard. Mater.* 2003, 97, 219–243.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R. Microbial decolorization of textile- dye containing effluents: a review. *J. Bioreso. Technol.* 58(1996), 217-277.
- Ben Hamissa, A.M., Brouers F.,MahjoulB.andSeffen M.,Bestani B, Benderdouche N, Benstaali B, Belhakem M, Addou A (2008). Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresour. Technol.* 99: 8441–8444.
- Bestani B, Benderdouche N, Benstaali B, Belhakem M, Addou A (2008). Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresour. Technol.* 99: 8441–8444.
- Bhattya, J.I. (1995). Alternative Uses of Cement Kiln Dust. Portland Cement Association,Research and Development Bulletin RP327, Skokie, IL.
- Blackburn, R.S. Natural polysaccharides and their interactions with dye molecules: Applications in effluent treatment. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4905–4909.
- Brooks, C.S. Mechanism of methylene blue dye adsorption on siliceous minerals. *Kolloid Z. Z. Polym.* 1964, 199, 31–36.
- Chapman, A.C.; Siebold, A. On the application of adsorption to the detection and separation of certain dyes. *Analyst* 1912, 37, 339–345.

- Cheung, W.H.; Szeto, Y.S.; McKay, G. Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. *Bioresour. Technol.* 2009, *100*, 1143–1148.
- Choy, K.K.H.; Porter, J.F.; McKay, G. Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon. *J. Chem. Eng. Data* 2000, *45*, 575–584.
- Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* 2006, *97*, 1061–1085.
- Crini, G.; Martel, B.; Torri, G. Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on chitosan-based materials. *Int. J. Environ. Pollut.* 2008, *34*, 451–465.
- Darley, G.D.E.F.; W.M. Drugger, J.B.; Mudd, L.; Ordin, O.C. Taylor and E.R. Steph.(1966). Plant damage by pollution derived from auto mobiles. *Arch. Environ. Health*, 6: 700-761. In Ade-Ademilua, O.E. and Obalola, D.A. (2008). The Effect of Cement Dust Pollution on *Celosia Argentea* .*Sci. Technol*, 1: 47- 55.
- Davis, P.P.; France, W.G. Adsorption at crystal-solution interfaces. VIII. Influence of dyes and other organic compounds on the crystal habit of barium and lead nitrates. *J. Phys. Chem.* 1936, *40*, 81–87.
- Deng, J.H.; Zhang, X.R.; Zeng, G.M.; Gong, J.L.; Niu, Q.Y.; Liang, J. Simultaneous removal of Cd(II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent. *Chem. Eng. J.* 2013, *226*, 189–200.
- Dutta, Pradip Kumar., Joydeep Dutta and V S Tripathi(2004) Chitin and chitosan : Chemistry, properties and applications, *Journal of Scientific and Industrial Research*, Vol.63, January 2004, pp 20-31.

- E.; Cserhádi, T.; Oros, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environ. Int.* 2004, 30, 953–971.
- El- Dakroury, M.S. Sayed and E.EL- Sherif(2011) . Mechanism and Modelling for Sorption of Toxic Ion on Cement Kiln Dust. *Nature and Science*, 2011;9(5).
- ELASS, K.1;LAACHACH, A.1;ALAOUI, A.1AZZI, M.2.2010.REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTION USING GHASSOUL,ALOW-COST ADSORBENT..uni-corvinus.hu _ ISSN 1589 1623 (Print)-_ ISSN 1785 0037-2010, ALÖKI Kft., Budapest, Hungary.
- EPA (Environmental Protection Agency).(1993). Report to Congress on Cement Kiln Dust. Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA-530-R-94-001.
- EPA(Environmental Protection Agency) .(2002).Third external review draft of air quality criteria for particulate matter, Vol.I and II.
- European Commission. (2007). Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques (BREF) in the Cement and Lime Manufacturing Industries. Available at <http://eippcb.jrc.es>.
- Ewing, W.W.; Liu, F.W.J. Adsorption of dyes from aqueous solutions on pigments. *J. Colloid Sci.* 1953, 8, 204–213.
- Fan, L.; Luo, C.; Sun, M.; Qiu, H.; Li, X. Synthesis of magnetic β -cyclodextrin-chitosan/graphene oxide as nanoadsorbent and its application in dye adsorption and removal. *Colloids Surface B Biointerfaces*2013, 103, 601–607.
- Forgacs, E.; Cserhádi, T.; Oros, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environ. Int.* **2004**, 30, 953–971

- Franca, A.S.; Oliveira, L.S.; Ferreira, M.E. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination* 2009, 249, 267–272.
- Fu, Y.; Viraraghavan, T. Fungal decolorization of dye wastewaters: A review. *Bioresour. Technol.* 2001, 79, 251–262.^(A)
- Fu, Y.; Viraraghavan, T. Removal of CI Acid Blue 29 from an aqueous solution by *Aspergillus niger*. *Aatcc Rev.* 2001, 1, 36–40.^(B)
- Garcia-Miragaya, J. and Page, A. L. 1978. Sorption of trace quantities of Cd by soils with different chemical and mineralogical composition. *Water, Air and Soil Pollution*, 9, 289–299.
- George Z. Kyzas 1,2, , Jie Fu 3 and Kostas A. Matis (2013) The Change from Past to Future for Adsorbent Materials in Treatment of Dyeing Wastewaters. *Materials* 2013, 6, 5131–5158; doi:10.3390/ma6115131
- George Z. Kyzas 1,2, , Jie Fu 3 and Kostas A. Matis (2013) The Change from Past to Future for Adsorbent Materials in Treatment of Dyeing Wastewaters. *Materials* 2013, 6, 5131–5158; doi:10.3390/ma6115131 .
- George Z. Kyzas 1,2, , Jie Fu 3 and Kostas A. Matis (2013) The Change from Past to Future for Adsorbent Materials in Treatment of Dyeing Wastewaters. *Materials* 2013, 6, 5131–5158; doi:10.3390/ma6115131.
- Gibbs, G.; Tobin, J.M.; Guibal, E. Sorption of Acid Green 25 on chitosan: Influence of experimental parameters on uptake kinetics and sorption isotherms. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 90, 1073–1080.
- Gong ,Lei, Wei Sun and Lingying Kong(2013) Adsorption of Methylene Blue by NaOH-modified Dead Leaves of Plane Trees. *Computational Water, Energy, and Environmental Engineering*, 2013, 2, 13–19 doi:10.4236/cweee.2013.22B003
Published Online April 2013
(<http://www.scirp.org/journal/cweee>)

- Gong, J.L.; Wang, B.; Zeng, G.M.; Yang, C.P.; Niu, C.G.; Niu, Q.Y.; Zhou, W.J.; Liang, Y. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 2009, 164, 1517–1522.
- Goudjil , Tahar., Aouimeur ,Meriem and Hamiri, Manel .(2009) . Chemical Characterization of the Atmospheric Dismissals of Cement Factory and Survey of Their Impact on Quality of Soil-Case of the cement Factory of EI MA EI-Abiod,Algeria. *American-Eurasian Journal of Toxicological Science*, 1(2):37-42.
- Grantz, D.A.;Garner, J.H.B. and Johnson, D.w.(2003). Ecological effects of particulate matter, *Enviro.Int* ,29:213-239.
- Guibal, E.; Touraud, E.; Roussy, J. Chitosan interactions with metal ions and dyes: Dissolved-state vs. solid-state application. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2005, 21, 913–920.
- Gupta VK, Suhas AI, Saini, V.K., (2004). Removal of rhodamine B, fast green, and methylene blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43: 1740–1747.
- Gupta VK, Suhas AI, Saini, V.K., (2004). Removal of rhodamine B, fast green, and methylene blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43: 1740–1747.
- Gupta,V. K., Suhas, A. I., & Saini, V. K.,(2004), Removal of rhodamine B, fast green, and methylene blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste.*Industrial and Engg.Chemistry Research*,43: 1740–1747.

Haldeman, R.G.; Emmett, P.H. Specific adsorption of alkyl orange dyes on silica gel. *J. Phys. Chem.* 1955, 59, 1039–1043.

- Hamud.W.M.(2013).Adsorption and Kinetic Study of Methylene Blue dye on New Surface Derived from Copolymer (Melamine – Formaldehyde – Para- methyl Anisole.Baghdad Science Journal Vol.12(1)2015.
- Harris R.G., Wells, J.D., Johnson, B.B. selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces . Col. And Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 180 (2013),132.
- Hawkins, G.J., Bhatta, J. I., and O’Hare, A.T.(2004). Cement Kiln Dust Generation and Management. Innovations in Portland Cement Manufacturing, Bhatta J. I., Miller, F. M., and Kosmatka, S.H. (editors), Portland Cement Association, 5420 Old Orchard Road, Skokie, IL, 60077: 735-779.
- Iscen, C.F., Kiran, I., Ilhan, S. (2007)Biosorption of Reactive Black 5 dye by *Penicilliumrestrictum*:The Kinetic study. *J.Hazard.Mater.* 143, 335-338.
- Ismael.H.A.(2015) Photocatalytic removal of methylene blue dye from simulated industrial wastewater Over near and . methyl orange sensitized zinc oxide.Journal of Babylon University/Pure and Applied Sciences/No.(2)/ Vol.(23):2015.
- Iyer, S.R.S.; Chanekar, A.S.; Srinivasan, G. Adsorption of dyes on water-swollen and non-swelling solid substrates. *ACS Symp. Ser.* 1974, 79–95.
- Jain R, Shrivastava M (2008). Adsorptive studies of hazardous dyeTropaeoline 000 from an aqueous phase onto coconut-husk. *J. Hazard. Mater.* 158:549–556.
- Janos, P., (2003), Sorption of basic dyes onto iron humate. *Environmental Science and Technology, Environmental Science and Technology*, 37: 5792–5798
- Vasanth. K. Kumar,S. S.(2006) Pseudo second order kinetic models for safanin on to rice husk. *Process Biochemistry* 41.

- Kannan, N.; Sundaram, M.M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—A comparative study. *Dye. Pigment.* 2001, 51, 25–40.
- Karadag, D.; Akgul, E.; Tok, S.; Erturk, F.; Kaya, M.A.; Turan, M. Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites. *J. Chem. Eng. Data* 2007, 52, 2436–2441
- Karanfil, T.; Dastgheib, S.A.; Mauldin, D. Exploring molecular sieve capabilities of activated carbon fibers to reduce the impact of NOM preloading on trichloroethylene adsorption. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 1321–1327.
- Kaushik, C.P.; Tuteja, R.; Kaushik, N.; Sharma, J.K. Minimization of organic chemical load in direct dyes effluent using low cost adsorbents. *Chem. Eng. J.* 2009, 155, 234–240.
- Kaushik, P.; Malik, A. Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential. *Environ. Int.* 2009, 35, 127–141.
- Khan, M.S.; Ahmad, A.; Bangash, F.U.K.; Shah, S.S.; Khan, P. Removal of basic dye from aqueous solutions using nano scale zero valent iron (NZVI) as adsorbent. *J. Chem. Soc. Pak.* 2013, 35, 744–748.
- KHAN.A.R;TAHIR.H;UDDIN.F;UDDIN.U.(2005).Adsorption of Methylene Blue from aqueous Solution on the Surface of Wool Fiber and Cotton Fiber.*J. Appl. Sci. Environ. Mgt.* 2005 Vol. 9 (2) 29 – 35.
- Khanna , Om.Shervan.(2009). Characterization and Utilization of Cement Kiln Dusts (CKDs) as Partial Replacements of Portland Cement. PhD. thesis .Department of Civil Engineering. University of Toronto.
- Khattri, S.D.; Singh, M.K. Colour removal from aqueous solutions by adsorption. *Indian J. Chem. Technol.* 1998, 5, 230–234.

- Khattri, S.D.; Singh, M.K. Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. *Water Air Soil Poll.* 2000, *120*, 283–294.
- Klimantavièiûtë.M.G.;Virbalytë.D ;Pakðtas.V.; Juðkënas. R.;andPigaga.A.(2005).Interaction of heavy metal ions with cement kiln dust.EKOLOGIJA. 2005. Nr. 1. P. 31–36.
- Kolthoff, I.M.; von Fischer, W.; Rosenblum, C. The adsorption of wool violet (4BN) by lead sulfate and the influence of the adsorbed dye on the speed of kinetic exchange. *J. Am. Chem. Soc.* 1934, *56*, 832–836.
- Konaganti, V.K.; Kota, R.; Patil, S.; Madras, G. Adsorption of anionic dyes on chitosan grafted poly(alkyl methacrylate)s. *Eng. J.* 2010, *158*, 393–401.
- Kumar, M.N.V.R.; Sridhari, T.R.; Bhavani, K.D.; Dutta, P.K. Trends in color removal from textile mill effluents. *Colourage*1998, *45*, 25–34.
- Kyzas, G.Z.; Kostoglou, M.; Vassiliou, A.A.; Lazaridis, N.K. Treatment of real effluents from dyeing reactor: Experimental and modeling approach by adsorption onto chitosan. *Chem. Eng. J.* 2011, *168*, 577–585.
- Kyzas, G.Z.; Lazaridis, N.K.; Mitropoulos, A.C. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chem. Eng. J.* 2012, *189–190*, 148–159.
- Liu, P.; Zhang, L. Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents. *Sep. Purif. Technol.* 2007, *58*, 32–39.

- M. SARIOGLU¹;U.A. ATAY².(2006).REMOVAL OF METHYLENE BLUE BY USINGBIOSOLID.Global NEST Journal, Vol 8, No 2, pp 113-120, 2006.
- Mackie A,M. E, Walsh C.B. Lake (2010) Investigation into the use of cement kiln dust (CKD) for wastewater treatment . Portland cement association. PCA R&D Serial No.SN3038.
- Malik,P.K., (2003), Use of activated carbon prepared from saw dust and rice husk for adsorption of acid dyes:A case study of acid yellow 36, *Dyes and pigments*,56: 239-349.
- Mandre, M., and Ots, K. (1999). Growth and biomass partitioning of 6-year-old spruces under alkaline dust impact. *Water, Air, and Soil Pollution*, 114(1–2):13–25.
- Mandre, Malle., Bogdanov, Vрге. and Rahi, Mart. (2002).Impact of alkaline air pollution and alkalization of the environment on the structure and quantity of epicuticular waxes on needles of *Piceaabies*.
- Martin, R.J.; Ng, W.J. The repeated exhaustion and chemical regeneration of activated carbon. *Water Res.* 1987, 21, 961–965.
- Maurya, N. S., Mittal, A. K., Cornel, P., and Rother, E., (2006), Biosorption of dyes using dead macro fungi: Effect of dye structure,ionic strength and pH,*Bioresource Technology*,97: 512–521.
- McConvey, I.F.; McKay, G. Mass transfer model for the adsorption of basic dyes on woodmeal in agitated batch adsorbers. *Chem. Eng. Process.* 1985, 19, 267–275.
- McKay, G.; Allen, S.J.; McConvey, I.F. The adsorption of dyes from solution—Equilibrium and column studies. *Water Air Soil Poll.* 1984, 21, 127–139.

- McKenna ,John D.; James, H. Turner. and James, P. McKenn.(2008).Fine Particulate (2.5 microns) Emissions Regulation, Measurement, and Control Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- McMullan, G.; Meehan, C.; Conneely, A.; Kirby, N.; Robinson, T.; Nigam, P.; Banat, I.M.; Marchant, R.; Smyth, W.F. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2001, 56, 81–87.
- MEFGI (Ministry of Environment and Forests Government of India) .(2009). Technical EIA guidance manual for Cement Industry .IL&FS Ecosmart Limited Hyderabad.
- Ming-Ho, Yu.(2004).Environmental Toxicology :Biological and Health Effects of Pollutants SecondEd.
- Mitchell, M.; Ernst, W.R.; Lightsey, G.R.; Rasmussen, E.T.; Bagherzadeh, P. Adsorption of textile dyes by activated carbon produced from agricultural, municipal and industrial wastes. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1978, 19, 307–311.
- Mohamed El-Shahate Ismaiel Saraya1, Mahmoud El-Saied Aboul-Fetouh1, Hashaim Saied Nassar1 and ArefMohamed Abd-El-Rahman2.,Removal of Direct Dyes with Cement Kiln Dust, *Journal of Materials Science and Engineering B 1* (2011) 97-105 Formerly part of *Journal of Materials Science and Engineering*, ISSN 1934-8959.
- MOMČILOVIĆ1, MILAN Z, ANTONIJE E. ONJIA1, MILOVAN M. PURENOVIĆ2, ALEKSANDRA R. ZARUBICA2 and MARJAN S. RANĐELOVIĆ2(0)*J. Serb. Chem.* 2012, Soc. 77 (6) 761–774
- Mourchid.G; Maghri .I;Elkouali.M; Kenz.A; Talbi.M;,. and Amougay. A.(2013) Removal of Cationic DyeMethylene Blue onto

Moroccan Clay.Publisher: Global Journals Inc. (USA).Online ISSN: 2249-4626 & Print ISSN: 0975-5896.

- Nassar, M.M.; Magdy, Y.H. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. *Chem. Eng. J.* 1997, 66, 223–226.
- O’Neill, C.; Hawkes, F.R.; Hawkes, D.L.; Lourenço, N.D.; Pinheiro, H.M.; Delée, W. Colour in textile effluents—Sources, measurement, discharge consents and simulation: A review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1999, 74, 1009–1018.
- Oda.A.M.Salih.A;Hadi.S;Jawad.A;Sadoon.A;Fahim.Y.;Fadhil.A.(2014).Photocatalytic decolorization of methylene blue dye zinc oxide powder. *Journal of Babylon University /Pure and Applied Sciences/ No.(9)/ Vol.(22): 2014.*
- ÖDEN , Muhammed Kamil and Celalettin ÖZDEMİR(2014) Removal of Methylene Blue Dye From Aqueous Solution Using Natural Boron Ore And Leach Waste Material: Adsorption Optimization Criteria .*Int.J.Curr.Res.Aca.Rev.* ISSN: 2347-3215 Special Issue-1 (October-2014) pp. 66-71
- ÖDEN, Muhammed Kamil and ÖZDEMİR, Celalettin(2013) Effect Of Temperature And pH By Adsorption Of Methylene Blue Onto Natural Boron Ore, Nevşehir, Turkey, June 18 – 21.
- Özer, A.; Akkaya, G.; Turabik, M. The removal of Acid Red 274 from wastewater: Combined biosorption and biocoagulation with *Spirogyra rhizopus*. *Dye. Pigment.* 2006, 71, 83–89.
- Pearce, C.I.; Lloyd, J.R.; Guthrie, J.T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: A review. *Dye. Pigment.* 2003, 58, 179–196.
- Pereira, M.F.R.; Soares, S.F.; Órfão, J.J.M.; Figueiredo, J.L. Adsorption of dyes on activated carbons: Influence of surface chemical groups. *Carbon* 2003, 41, 811–821.

- Prasad, R.; Dey, A.K. Adsorption of dyestuffs by hydrous thorium oxide: Heat of adsorption of the dyes by various samples of the hydroxide. *Kolloid Z. Z. Polym.* 1962, 183, 153–155.
- Purkait, M.K.; DasGupta, S.; De, S. Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. *J. Environ. Manag.* 2005, 76, 135–142.
- Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Ahmad, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.* 2010, 177, 70–80.
- Raghukumar, C.; Chandramohan, D.; Michel, F.C., Jr.; Reddy, C.A. Degradation of lignin and decolorization of paper mill bleach plant effluent (BPE) by marine fungi. *Biotechnol. Lett.* 1996, 18, 105–106.
- Rahman.M.A; S. M. Ruhul Amin; and A. M. ShafiqulAlam.(2012).Removal of Methylene Blue from Waste Water Using Activated Carbon Prepared from Rice Husk . Dhaka Univ. J. Sci. 60(2): 185-189, 2012 (July).
- Ramakrishna, K.R.; Viraraghavan, T. Dye removal using low cost adsorbents. *Water Sci. Technol.* 1997, 36, 189–196.
- Rauf, Muhammad A, I.Shehadeh, Amal Ahmed, and Ahmed Al-Zamly(2009) Removal of Methylene Blue from AqueousSolution by Using Gypsum as a Low CostAdsorbent, World Academy of Science, Engineering and Technology 31 2009
- Reddy, S.S., Kotaiah, B., Reddy, N.S.P., Velu, M. The removal of composite reactive dye from dyeing unit effluent using sewage sludge derived from activated carbon. *Turkish J.Eng. Env. Science.* 30 (2006), 370.
- Removal of a cationic dye from water by activated pinecones MILAN Z . MOMČILOVIĆ1*, ANTONIJE E. ONJIA1, MILOVAN

M. PURENOVIĆ², ALEKSANDRA R. ZARUBICA² and
MARJAN S. RANĐELOVIĆ² J. Serb. Chem. Soc. 77 (6)
761–774 (2012) JSCS–4307 .

- Robinson, T.; Chandran, B.; Nigam, P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water Res.* 2002, 36, 2824–2830.
- Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 2001, 77, 247–255
- Rock, S.L.; Stevens, B.W. Polymeric adsorption ion exchange process for decolorizing dye waste streams. *Text. Chem. Color.* 1975, 7, 57–59.
- Sabio, .; Gonzalez, .; Gonzalez, . .; Gonzalez-Garc a, C.M.; Ramiro, A.; Gañan, J. Thermal regeneration of activated carbon saturated with *p*-nitrophenol. *Carbon* 2004, 42, 2285–2293.
- Saed.U.A;Nahrain.M.H;Atshan.A.(2014).Adsorption of Methylene Blue Dye From Aqueous Solution Using Can Papyrus .Journal of Babylon University/Engineering Sciences/ No.(1)/ Vol.(22): 2014.
- SARIÖGLU ,M. and ATAY ,U.A. (2006) REMOVAL OF METHYLENE BLUE BY USING BIOSOLID. *Global NEST Journal*, Vol 8, No 2, pp 113-120, 2006
- Şatiroğlu, N.; Yalçinkaya, Y.; Denizli, A.; Arica, M.Y.; Bektaş, S.; Genç, Ö. Application of NaOH treated *Polyporus versicolor* for removal of divalent ions of Group IIB elements from synthetic wastewater. *Process Biochem.* 2002, 38, 65–72.
- Sethuraman, V.V.; Raymahashay, B.C. Color removal by clays. Kinetic study of adsorption of cationic and anionic dyes. *Environ. Sci. Technol.* 1975, 9, 1139–1140.

- Shahryari Zohre . Ataallah Soltani Goharrizi and Mehdi Azadi(2010)Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes. International Journal of Water Resources and Environmental Engineering Vol.2 (2), pp. 016-028.
- Sharma, Rajnikant. and Pervez, Sharma.(2004). Respiratory tract contamination with selected toxic elements in a slag based cement plant environment in central India-A need of global concern. Indian Journal of Science& Industrial Research, 63 : 462-465.
- Singh KP, Mohan D, Sinha S, Tondon GS, Gosh D (2003). Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material. Ind. Eng. Chem. Res., 42, 1965– 1976.
- Singh, H. *Mycoremediation: Fungal Bioremediation*; John Wiley & Sons Inc: Hoboken, NJ, USA, 2006.
- Singh,K.P., Mohan, D., Sinha, S., Tondon, G. S., and Gosh, D.,(2003), Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material ,Industrial and Engg. Chemistry Research, 42: 1965–1976.
- Soni,Meena, Ashok K.Sharma, JitendraK.Srivastava and Jagjeet. S. Yadav(2012) ADSORPTIVE REMOVAL OF METHYLENE BLUE DYE FROM AN AQUEOUS SOLUTION USING WATER HYACINTH ROOT POWDER AS A LOW COST ADSORBENT.International Journal of Chemical Sciences and Applications Vol 3, Issue 3, 2012, pp 338-345.
- Soni1, Meena, Ashok K.Sharma2, Jitendra K.Srivastava2, Jagjeet. S. Yadav3.(2012).AdsorptiveRemoval Of Methylene Blue Dye From An Aqueous Solution Using Water Hyacinth Root Powder.

- Sun, Q.; Yang, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. *Water Res.* 2003, 37, 1535–1544.
- Taha A. Waly 1, A. M. Dakrouy 2, G. E. Sayed 3 and S. A. El-Salam 1.(2007).ASSESSMENT REMOVAL OF HEAVY METALS IONS FROM WASTEWATER BY CEMENT KILN DUST (CKD).(2007).Eleventh International Water Technology Conference, IWTC11 2007 Sharm El-Sheikh, Egypt 879.
- UKEA, 2001, "Guidance for the Cement and Lime Sector",IPPC,Version1,www.sepa.org.uk/pdf/ppc/uktech/ippc_s3_01.pdf.
- USDOT (U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration: Turner Fairbanks Highway Research Center. (1998). User guidelines for waste and byproduct materials in pavement construction: FHWA.RD.97.148.
- Uzun, I. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. *Dye. Pigment.* 2006, 70, 76 –83.
- Uzun, I.; Güzel, F. Rate studies on the adsorption of some dyestuffs and *p*-nitrophenol by chitosan and monocarboxymethylated(mcm)-chitosan from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 2005, 118, 141–154.
- Vadivelan V, Kumar KV (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 90–100.
- Vandevivere, P.C.; Bianchi, R.; Verstraete, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1998, 72, 289–302.

- Waly, Taha A. 1, A. M. Dakroury 2, G. E. Sayed 3 and S. A. El-Salam 1.(2007).ASSESSMENT REMOVAL OF HEAVY METALS IONS FROM WASTEWATER BY CEMENT KILN DUST (CKD). Eleventh International Water Technology Conference, IWTC11 2007 Sharm El-Sheikh, Egypt 879.
- Wang ,G. , G.F. Koopmans, , J. Song , ,E.J.M., Temminghoff . Y. Luo, Q.Zhao, J. Japenga . 2007.Mobilization of heavy metals from contaminated paddy soil by EDDS.EDTA,and elemental sulfur .Environmental Geochemistry and Health 29,221-235.
- Wang S, Boyjoo Y, Choueib A (2005a). A comparative study of dyeremoval using fly ash treated by different methods.Chemosphere 60:1401–1407.
- Wang S, Boyjoo Y, Choueib A (2005a). A comparative study of dyeremoval using flyash treated by different methods. Chemosphere 60:1401–1407.
- Wang, S.; Zhu, Z.H. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dye. Pigment.* 2007, 75, 306–314.
- Wang, X.S., Zhou,Y., Jiang, Y. and C.Sun, (2008), The removal of basic dyes from aqueous solution using agricultural by products, *Journal of Hazardous Materials*,157: 374-385.
- WeinlandSr, L.A.; France, W.G. Adsorption at crystal solution interfaces. VI. Macroscopic sodium nitrate crystals grown in the presence of dyes and other foreign materials. *J. Phys. Chem.* 1932, 36, 2832–2839.
- Welham, A. (2000) The theory of dyeing (and the secret of life). *J. Soc.Dyers Colour.*, 116: 140-143.
- Williams, Rucker. (2005). Effects of Cement Kiln Dust(CKD) Chemistry and Content on Properties of Controlled Low-

Strength Material (CLSM).Portland Cement Association (PCA)& D Serial No.2816.

- Wu, F.C.; Tseng, R.L.; Juang, R.S. Comparative adsorption of metal and dye on flake-and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. *J. Hazard. Mater.* 2000, 73, 63–75.
- Wu, F.C.; Tseng, R.L.; Juang, R.S. Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization. *J. Hazard. Mater.* 2001, 81, 167–177.
- Wu, F.C.; Tseng, R.L.; Juang, R.S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Res.* 2001, 35, 613–618.
- Wu, G.; Koliadima, A.; Her, Y.S.; Matijević, . Adsorption of dyes on nanosize modified silica particles. *J. Colloid Interface Sci.* 1997, 195, 222–228.
- Zarezadeh-Mehrizi, M.; Badiei, A.; Mehrabadi, A.R. Ionic liquid functionalized nanoporous silica for removal of anionic dye. *J. Mol. Liq.* 2013, 180, 95–100.
- Zerrouqi , Z.; Sbaa, M.; Oujidi, M.; Elkharmouz, M.; Bengamra,S. and Zerrouqi, A.(2008). Assessment of cement’s dust impact on the soil using principal component analysis and GIS. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 5(1): 125–134.
- Zohre. Ataallah Soltani Goharrizi and Mehdi Azadi(2010)Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering* Vol.2 (2), pp. 016-028,
- Zollinger, H. *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*; VCH: Weinheim, Germany, 1987.

- ***Abstract***

- In this study, laboratory test was conducting to chose efficiency of natural adsorbents :montmorilonite, bentonite and cement kilns dust to remove the methylene blue dye (MB) from its aqueous solutions. The results showed that the dust had high efficiency for removal the dye , in order to achieve it, a series of adsorption experiments conducted in lab for kinetic and equilibrium reactions to study the effect of important parameters to removing the dye , the dose of adsorbent (dust cement kilns) and the concentration of the adsorbate (methylene blue dye) and pH value of the aqueous solutions of dye and contact time.
- The parameters used in adsorption experiments at a laboratory temperature, include a dose of adsorbent(CKD) 1, 2, 4, 6, 8 g and the concentrations of the adsorbate(MB) 10, 20, 40, 60 and 80 mg / L and the values of pH 3.1, 7.5 and 9.5 and the contact time 15, 30 , 60 , 120 and 180minute.
- The results of kinematic reactions showed that contact time at different concentrations of dye and the dose of CKD a clear role in the removal of the dye from its aqueous solutions
- The less percentage of the removal of dye was when use a concentration 10, 20, 40, 60 and 80 mg / l and 1 g of CKD and the contact time between 15-180 minutes at pH value of 3.1 and a relatively, when the value of pH 9.5, but it was not the same at pH value of 7.5 .And it observed from the results that the highest removing values (100%) have been achieved when the value of pH 7.5 and 9.5 using 8 g of adsorbent and dye concentration 10 mg / L and contact time 15 minutes and using 8 g of adsorbent and dye concentration 10 to 40 mg / l at the time of 120 minutes, respectively
- The reason for the relatively low removal of the dye in the early stages of contact time when the value of pH 3.1 using 1 g of CKD and different concentrations of the dye, may be a result of the availability of functional groups on the surfaces of adsorbent (CKD) which carry negative charges that had ability to attract part of the positive charges of dye .With regard to the reason for increasing the proportion of dye at increasing the dose of adsorbent under the same laboratory conditions may be due to get an extra abundance of negative charges on the

- surfaces of particles of adsorbent as well as the growing negative charges located on the hydroxyl ions in the solution.
- From the result of adsorption experiments of the equilibrium reactions is clear that the removal of the dye from its aqueous solutions was relatively low at acidic conditions and contact time 120 minutes and a concentration 10 mg /L of dye and 1 g of adsorbent may be due to the presence of an abundance of hydrogen ions H^+ gained from hydrochloric acid. An increase the value of pH to 7.5 and 9.5 have been observed a significant increase in the rate of removal amounted to 98.5%. It may be due to the basic conditions that lead to an abundance of hydroxyl ions (OH^-)
 - With regard to the effect of the dye concentration, it was observed from the results of the study an increase in the rate of removal of dye from its aqueous solutions at the point or equilibrium time when increasing the concentration of the dye. It observed , when fixed the dose of adsorbent at 1 g having a relative decline in the rate of removal of the dye may be a reason for it to saturation exchange sites of the adsorbent with molecules of cationic dye at equilibrium time depending on the increased concentrations and then get the case of repulsion between the dye molecules shipments themselves to remain in the solution away from the surfaces of adsorbent, which explains the low percentage of the removal. When increase the dose of adsorbent has observed a significant increase in the rate of removal to reach 99.9% .The reason for this is due synergy effect of both pH value of the media the basic effect

from the melting of the added adsorbent material in the media

in addition to the presence of additional exchange sites when increase the dose of adsorbent.

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education and
Scientific Research
University Of Al-Qadisiya - College Of Education



Using of Cement Kiln Dust and some clays for Removing Methylene Blue Dye from it's Aqueous Solutions

Submitted To the Council of the College of Education- of
Al-Qadisiya university in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master in Biology - Environment and pollution

By

KhaledSaleh Ali

B.SC. Biology

2007-2008

Supervised by

Assis.Prof.Dr.

Hazim Aziz Hamza AL-Robai

AD 2016

AH 1437