

التخلص من مياه عصر الزيتون (OMWW) بتحويلها (مع تكاثف المكونات الفينولية على السطح ودونه) إلى مبادل شاردي مشترك متعدد الوظائف لمعالجة المياه المستخدمة في الصناعة

II - الامتزاز النوعي لشاردة النترات (NO_3^-)

وريف اليازجي و يحيى وليد البزرة و عدنان ديب

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإيداع 2010/01/13

قبل للنشر في 2010/05/10

الملخص

جرى تحضير المواد المازة BW-PC, BG-PC, BG, BS، وحضر في بحث سابق [12] المبادلات (OMWBZ, OMWBZ-PC, BZ) بغرض التخلص من شوارد النترات من المياه الحاوية عليها وجعلها صالحة للشرب وللاستخدام البشري.

فقد درس امتزاز شاردة النترات على عدد من المواد المازة المستحدثة، وتبين أن المادة المازة الفضلى هي (BS) التي تنتج عن تحميل OMWW على الخفان البازلتي المطحون (دون إجراء عملية البلورة) وقد أزلت النترات بالطريقة الراكدة بنسبة 67.09% خلال 48 ساعة عند تطبيق المادة على مياه الآبار، وبنسبة 75% عند تطبيقها على المحاليل المحضرة مخبرياً.

تبين أن امتزاز النترات على الخفان البازلتي المحمل بـ OMWW (BS) يتبع معادلة لانغميور وحسبنا الثوابت العائدة لها. ولتفسير العمليات الجارية على السطح درس امتزاز النتروجين 196-م الذي دل على وجود مسامات كبيرة الحجم هي التي أدت إلى زيادة امتزاز شوارد النترات في المواد المماثلة ذات المسامات الأصغر.

أجريت دراسة مفصلة لطبوف IR للسطوح المحدثّة، دلت على ترابط قوي بين المراكز الفعالة وشاردة النترات في المواد التي أعطت أفضل النتائج.

الكلمات المفتاحية: ماء الجفت OMWW، المادة المازة، شاردة النترات، الخفان البازلتي، الصوف البازلتي.

Removal of Olive Mill Water Waste (OMWW) by Turning it (Either with Surface Polycondensation of the Phenol Components or without it) into New Multifunctional Co-ion exchangers for Industrial Water Treatment

II- Specific Adsorption for Nitrate Ions.

W. Al-Yazjy ; Y. W. Al- Bizreh and A. Deeb

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria

Received 22/09/2008

Accepted 03/11/2009

ABSTRACT

The ion exchangers (OMWBZ, OMWBZ-PC and BZ) prepared by us as mentioned in [12], and the adsorbents BW-PC, BG-PC, BG, BS have been prepared for nitrate ions removal from polluted water and making it suitable for human use and drinking.

Among the several prepared by our adsorbents, it was found out that the best adsorbent was that resulting from carrying OMWW on the crushed pumice (BS) (no polycondensation took place), 67% of the nitrate ions were removed within 48 hours when the well water of high nitrate ions content were statically treated with the BS adsorbent, whereas 75% of the same ions of the laboratory prepared polluted with NO_3^- water were removed upon treatment with BS in the same conditions.

On the other side, Experimental results for NO_3^- adsorption on the BS adsorbent are in accord with the Langmuir equation.

In order to interpret the surface proceeding process, adsorption of N_2 was conducted at -196°C : Relatively large diameter pores are responsible for the adsorption of the relatively large size NO_3^- ions rather than the small diameter pores.

IR spectra studies as for the surfaces of the most active adsorbents indicated good links between NO_3^- ions and the active sites of adsorption on the surface.

Key words: Olive Mill Wastewater (OMWW), Adsorbent, Nitrate ion, Pumice, Basaltic wool.

مقدمة مرجعية

تعدُّ شاردة النترات أحد مركبات الأزوت الملوثة للمياه السطحية والجوفية، إذ يرتفع تركيزها نتيجة تفسخ المواد العضوية الناجمة عن مخلفات بشرية من جهة واستخدام الأسمدة من جهة أخرى [1]، إذ تتميز هذه الشاردة بقدرة عالية على الارتشاح والتحرك بسهولة خلال طبقات التربة لتصل إلى المياه الجوفية. وتشير تراكيزها المرتفعة في المياه الجوفية إلى حدوث تلوث قديم للمياه لأن هذه الشاردة هي المرحلة الأخيرة في الأكسدة الحيوية لمركبات الأزوت [2,3].

وقد تنبه الباحثون على الآثار السلبية لزيادة تركيز شاردة النترات على الحد المسموح به إن كانت في مياه الشرب 10 ملغ/ل على شكل $N-NO_3$ [4] أوفي مياه الصرف الصحي المعالجة لأغراض الري 20-25 ملغ/ل على شكل $N-NO_3$ [5]، إذ يسبب تراكمها في المياه مشكلات عديدة منها [2]:

- تكوين مواد Nitrosamides, Nitrosamines المسببة للسرطان.
- تكوين مادة Methemoglobinemia السامة وبصورة خاصة للأطفال والرضع والحيوانات المجتررة.
- تكوين مادة الهيدروكسيل أمين المسببة للطفرات الوراثية.
- الإسهام في ظاهرة الإثراء الغذائي للمياه (Eutrophication) التي تزيد معدل نمو الطحالب والنباتات المائية فتستهلك بدورها الأكسجين المنحل في المياه مما يقضي على الحياة المائية.

ونظراً إلى خطورة وجود هذه الشاردة في المياه فقد تعددت التقانات المستخدمة في إزالتها أو إنقاصها بما يتلاءم والمواصفات العالمية [6]، فاستخدمت الطرائق الحيوية وطريقة التحال الكهربائي وكذلك التناضح العكسي، كما أخذت طرائق التبادل الشاردي مزيداً من الاهتمام فاستخدم بعض الباحثين مبادلين شارديين (أساس قوي) من البولي ستيرين محملاً على أحدهما تري ميثيل (HP-441) والثاني تري إيتيل (HP- [7] (HP-555)، ثم عولج 300 مل من محلول نترات الصوديوم تركيزه 102.37 ملغ/ل بـ 0.1 غ من هذين المبادلين بعد تنشيطهما مرة بمحلول كلوريد الصوديوم 10% ومرة أخرى بمحلول بيكربونات الصوديوم 5% وجرت العملية خلال 20 ساعة ف لوحظ أن النسبة المئوية للإزالة بالنسبة إلى المبادل الأول (HP-441) كانت 51.74% عند التنشيط بمحلول كلوريد الصوديوم و62.88% عند التنشيط بمحلول بيكربونات الصوديوم. أمّا المبادل الثاني (HP-555) فإن النسبة المئوية للإزالة كانت 47.25% عند التنشيط بمحلول كلوريد الصوديوم و58.97% عند التنشيط بمحلول بيكربونات الصوديوم. وطبق فريق آخر من الباحثين تجاربهم على بوليمير مشترك Polypropylene-g-N, N-

لشاردة النترات كانت كمية الشاردة الممتازة 12.5 ملغ/غ خلال 10 ساعات على 0.1 غ من المبادل. وأسهم فريق آخر من الباحثين في إنشاء محطة صغيرة لمعالجة النترات في المياه الجوفية باستخدام المبادل Sybron SR-7 [9] إذ تحوي وحدة المعالجة على 2.5 (قدم مكعب)³ من هذا المبادل وكان المردود 80%. كما استخدم الباحثون الزيوليت (Clinoptilolite) أيضاً في المعالجة [10]، حيث وضع 5 غ منه في 500 مل من المياه الحاوية على شاردة النترات بتركيز 74-288 ملغ/ل مدة نصف ساعة، ولكن كانت النتائج غير مرضية إذ بلغ المردود 5% فقط.

هدف البحث

هدف هذا البحث إلى الإسهام في الجهود المبذولة للتخلص من شاردة النترات الموجودة في المياه والاستفادة من ناتج العملية في أغراض بيئية مفيدة.

مواد البحث وطرائقه

- المبادلات (OMWBZ, OMWBZ-PC, BZ) التي ورد ذكرها في مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية - المجلد 25 العدد الأول، 2009.
- خفان بازلتي: بينت التحاليل المختلفة أن تركيبه يختلف من منطقة إلى أخرى بحيث يتلخص في الجدول (1).

الجدول (1) التركيب الكيميائي للخفان البازلتي [11]

التركيب الكيميائي			
(41.82-47.09)%	SiO ₂	(4.50-8.99)%	MgO
(12.42-18.8)%	Al ₂ O ₃	(2.05-4.83)%	Na ₂ O
(1.050-3.37)%	TiO ₂	(0.88-1.90)%	K ₂ O
(4.03-15.35)%	Fe ₂ O ₃	(8.41-11.93)%	CaO
		(3.40-10.34)%	FeO

- النفاية المائية المتخلفة عن عصارات الزيتون ذات التركيب الكيميائي الوارد في مجلة دمشق للعلوم الأساسية - المجلد 25 العدد 1 [12]
- NaCl نقي كيميائياً (Merk).
- (M&B, BDH), NH₄OH.
- فورم ألدهيد (BDH).
- كاشف النترات (HACH).
- نترات الأمونيوم (Merk).

الأجهزة و الأدوات المستخدمة:

جهاز سبيكتروفوتومتر (Spectrophotometer Dr-5000)، جهاز سبيكتروفوتومتر (Spectrophotometer Jasco -7800 UV/VIS)، فرن ترميد، جهاز قياس pH، جهاز IR (JascomFT/IR-300E) جهاز قياس السطح النوعي (Micromeritics Gemini)، ماصات معايرة، بواتق مع غطاء، منخل قياسه 0.1-0.5 ملم.

أولاً - طريقة العمل:

1- تحضير المادة المازة BW-PC

أضيف 300 مل OMWW إلى 18 غ من الصوف البازلتي، وتركت الكتلة لتجف فكان وزن الناتج 37 غ. قيست درجة حرارة الكتلة الجافة فكانت 34م، أضيف إليها 12 مل من الأمونيا المركزة 36% و 6 مل من الفورم ألدهيد، ومُزجت المجموعة الناتجة حتى التجانس حيث لوحظ ارتفاع في درجة حرارة الكتلة حتى 38م مما يدل على حصول تفاعل ناشر للحرارة، ثم جرى بعد ذلك تجفيف الكتلة في الهواء العادي فكان وزنها 37.8 غ، ووضعت في الفرن في درجة الحرارة 400 م مدة 4 ساعات، فكان وزن الناتج بعد التبريد 25.6 غ.

2- تحضير المادة المازة BG-PC

مزج 18 غ من خفان بازلتي حبيبي مع 27 غ مادة مكثفة ناتجة عن تكثيف OMWW في درجة حرارة الغرفة، ثم أضيف 20 مل أمونيا مركزة 36% و 10 مل فورم ألدهيد إلى المزيج السابق الذي كانت درجة حرارته 31.2م فارتفعت إلى 33.8 م بعد الإضافة السابقة والمزج الجيد. جرى بعد ذلك تجفيف المزيج في الهواء العادي فحصلنا على كتلة وزنها 44.26 غ، ثم وضعت في فرن درجة حرارته 400 م مدة 4 ساعات فكان وزن الناتج بعد التبريد 21.77 غ.

3- تحضير المادة المازة BG

مزج 18 غ من بازلت حبيبي مع 27 غ من المادة المكثفة ل OMWW. أخذ 35 غ من المزيج السابق ووضع في أسطوانة مغلقة في فرن درجة حرارته 400 م مدة 4 ساعات فكان وزن الناتج 19.9 غ.

4- تحضير المادة المازة BS

أضيف إلى 18 غ من خفان بازلتي مطحون نصف قطر حبيباته 0.1-0.5 ملم 27 غ من المادة المكثفة الناتجة عن تجفيف OMWW في الهواء العادي. وضع 30 غ من المزيج السابق في أسطوانة مغلقة في فرن درجة حرارته 400م مدة 4 ساعات، فكان وزن الناتج بعد تبريده 14 غ.

5- تحضير المبادلات (OMWBZ,OMWBZ-PC,BZ):

أوردنا في العدد الأول، المجلد 25 من مجلة العلوم الأساسية [12] طرائق تحضير هذه المبادلات بالتفصيل.

6- حضرت سلسلة عيارية من محلول نترات الأمونيوم وفق التراكيز الآتية:
(10,20,50,100,200,250,300,350)ملغ/ل

ثانياً- طريقة القياس

1- وضع 1غ من المبادلات (OMWBZ,OMWBZ-PC,BZ) في 25 مل من محاليل نترات الأمونيوم السابقة بعد تنشيط المبادلات بوضع 1غ من كل منها في 20 مل (3N NaCl) مدة 24 ساعة بالطريقة الراكدة.

2- أعيد تنشيط المبادلات بعد استخدامها في إزالة النترات بوضع 1غ من كل منها في 20 مل (3N NaCl) مدة 24 ساعة ثم عولجت بها المياه باستخدام 1غ من المبادل إلى 25 مل من محاليل النترات المحضرة.

3- أجريت التجربة السابقة على المياه الناتجة عن محطة المعالجة في مدينة دمشق في منطقة عدرا.

4- اختبر أداء المواد المحضرة BW-PC,BG-PC,BG,BS في إزالة النترات من مياه بئر معدة للشرب في منطقة الريحان بدوما باستخدام الطريقة الراكدة باستخدام 1غ/50 مل، وقيس تركيز الشاردة عند طول موجة 500nm.

5- أجريت الدراسة الحركية و رسمت منحنيات الامتزاز للمحضر الذي أعطى أفضل النتائج بأقل تكلفة اقتصادية.

6- أجريت الدراسة الطيفية (IR) [13] وقياس السطح النوعي للمبادلات والمواد المحضرة جميعها.

النتائج

1- اختبر أداء المبادلات في إزالة النترات من سلسلة المحاليل العيارية المحضرة من نترات الأمونيوم (فقرة مواد العمل - البند 6). وكانت النتائج على النحو التالي الجداول (2,3,4) [14,15]:

الجدول (2) قياس تركيز النترات بعد استخدام المبادل OMWBZ

50	71	82	97	328	528	560	تركيز شاردة NO_3^- المقروءة في المحاليل المحضرة (ملغ/ل)
1.25	1.78	2.05	2.43	8.20	13.20	14.00	عدد ملغرامات شاردة NO_3^- الابتدائية المقروءة في 25 مل
المبادل منشط للمرة الأولى 20/غ1 مل (3 N) NaCl							
0.00	0.00	0.00	0.00	2.80	7.00	6.50	عدد ملغرامات شاردة NO_3^- الباقية في 25 مل
1.25	1.78	2.05	2.43	5.40	6.20	7.50	عدد الملغرامات المزالة من شاردة NO_3^- بواسطة 1 غ من المبادل
100.00	100.00	100.00	100.00	65.85	46.97	53.57	النسبة المئوية لإزالة شاردة NO_3^- ب 1 غ مبادل
المبادل منشط للمرة الثانية 20/غ1 مل (3 N) NaCl							
0.00	0.00	0.00	0.00	3.30	8.60	9.00	عدد ملغرامات شاردة NO_3^- الباقية في 25 مل
1.25	1.78	2.05	2.43	4.90	4.60	5.00	عدد الملغرامات المزالة من شاردة NO_3^- بواسطة 1 غ من المبادل
100.00	100.00	100.00	100.00	59.76	34.85	35.71	النسبة المئوية لإزالة شاردة NO_3^- ب 1 غ مبادل

يلاحظ من الجدول (2)

- أن مردود إزالة النترات باستخدام المبادل المنشط للمرة الأولى والثانية بلغ 100% في تركيز شاردة النترات الأدنى من 100 ملغ/ل في المحاليل المحضرة مخبرياً.
- ينخفض مردود الإزالة بنسبة 10-34% عند استخدام المبادل المنشط للمرة الثانية لمعالجة المحاليل الحاوية على تراكيز مرتفعة جداً من شاردة النترات، ويتقارب الأداء في التراكيز الأدنى من 328 ملغ/ل.
- يجري الامتزاز بشكل أكبر عندما تكون نسبة المادة المازة إلى الشوارد الموجودة أكبر، ويتوافق ذلك مع النتائج الواردة من أجل التراكيز الأصغر.

الجدول (3) قياس تركيز النترات بعد استخدام المبادل OMWBZ-PC

50	71	82	97	328	528	560	تركيز شاردة NO_3^- المقروءة في المحاليل المحضرة (ملغ/ل)
المبادل منشط للمرة الأولى بوضع 20/غ1 مل (3N) NaCl							
0.00	0.00	0.00	0.00	3.20	9.13	6.70	عدد ملغرامات شاردة NO_3^- الباقية في 25 مل
1.25	1.78	2.05	2.43	5.00	4.08	7.30	عدد الملغرامات المزالة من شاردة NO_3^- بواسطة 1 غ من المبادل
100.00	100.00	100.00	100.00	60.98	30.87	52.14	النسبة المئوية لإزالة شاردة NO_3^- ب 1 غ مبادل %
المبادل منشط للمرة الثانية بوضع 20/غ1 مل (3N) NaCl							
0.00	0.00	0.00	0.00	3.50	9.00	9.40	عدد ملغرامات شاردة NO_3^- الباقية في 25 مل
1.25	1.78	2.05	2.43	4.70	4.20	4.60	عدد الملغرامات المزالة من شاردة NO_3^- بواسطة 1 غ من المبادل
100.00	100.00	100.00	100.00	57.32	31.82	32.86	النسبة المئوية لإزالة شاردة NO_3^- ب 1 غ مبادل %

يبين الجدول (3) تقارب الأداء بين المبادلين OMWBZ,OMWBZ-PC عند التراكيز الأعلى والأدنى من 100 ملغ/ل لشاردة النترات في المحاليل المحضرة.

الجدول (4) قياس تركيز النترات بعد استخدام المبادل BZ

50	71	82	97	328	528	560	تركيز شاردة NO ₃ ⁻ المقروءة في المحاليل المحضرة (ملغ/ل)
المبادل منشط للمرة الأولى بوضع 1غ/20 مل (3N) NaCl							
0.00	0.00	0.00	0.00	4.00	6.56	7.40	عدد ملغرامات شاردة NO ₃ ⁻ الباقية في 25 مل
1.25	1.78	2.05	2.43	4.20	6.64	6.60	عدد الملغرامات المزالة من شاردة NO ₃ ⁻ بواسطة 1غ من المبادل
100.00	100.00	100.00	100.00	51.22	50.28	47.14	النسبة المئوية لإزالة شاردة NO ₃ ⁻ ب 1غ مبادل %
المبادل منشط للمرة الثانية بوضع 1غ/20 مل (3N) NaCl							
0.00	0.00	0.00	0.00	4.30	10.20	10.40	عدد ملغرامات شاردة NO ₃ ⁻ الباقية بعد التنشيط في 25 مل
1.25	1.78	2.05	2.43	3.90	3.00	3.60	عدد الملغرامات المزالة من شاردة NO ₃ ⁻ بواسطة 1غ من المبادل
100.00	100.00	100.00	100.00	47.56	22.73	25.71	النسبة المئوية لإزالة شاردة NO ₃ ⁻ ب 1غ مبادل %

يظهر الجدول (4) الانخفاض البسيط في أداء المبادل BZ عن المبادلين السابقين OMWBZ,OMWBZ-PC عند التراكيز المرتفعة فقط.

2- اختبار أداء المبادلات في إزالة شاردة النترات من مياه محطة المعالجة في منطقة عدرا في محافظة دمشق

وضع 1غ من كل من المبادلات (OMWBZ,OMWBZ-PC,BZ) في 25 مل من المياه الناتجة عن المعالجة في محطة عدرا في محافظة دمشق و كانت النتائج كما في الجدول(5)

الجدول (5) قياس تركيز النترات في مياه محطة المعالجة في دمشق قبل المعالجة وبعدها

224			تركيز شاردة NO ₃ ⁻ المقروءة في المحاليل المحضرة (ملغ/ل)
BZ	OMBZ-CP	OMWBZ	المبادلات المستخدمة
5.60			عدد ملغرامات شاردة NO ₃ ⁻ الابتدائية المقروءة في 25 مل
المبادل منشط للمرة الأولى بوضع 1غ/20 مل (3N) NaCl			
0.48	0.55	0.55	عدد ملغرامات شاردة NO ₃ ⁻ الباقية في 25 مل
5.13	5.05	5.05	عدد الملغرامات المزالة من شاردة NO ₃ ⁻ بواسطة 1غ من المبادل
91.52	90.18	90.18	النسبة المئوية لإزالة شاردة NO ₃ ⁻ ب 1غ مبادل%
المبادل منشط للمرة الثانية بوضع 1غ/20 مل (3 N) NaCl			
4.30	3.40	3.80	عدد ملغرامات شاردة NO ₃ ⁻ الباقية في 25 مل
1.30	2.20	1.80	عدد الملغرامات المزالة من شاردة NO ₃ ⁻ بواسطة 1غ من المبادل
23.21	39.29	32.14	النسبة المئوية لإزالة شاردة NO ₃ ⁻ ب 1غ مبادل%

يلاحظ من الجدول (5) أن النسبة المئوية للإزالة كانت متقاربة بين المبادلات المستخدمة في الاختبار، ولم تتأثر بوجود الشوارد الأخرى، حيث بلغت قيمة مرتفعة عند استخدام المبادل المنشط بمحلول كلوريد الصوديوم 3 نظامي للمرة الأولى، في حين انخفض أدائها عند التنشيط للمرة الثانية.

3-وضع 1غ من المواد المازة (BG-PC ,BW-PC, BG, BS) في 50 مل من مياه بئر في منطقة الريحان بدوما، وقيس تركيز كل من شاردة النترات وال pH (الجدول (6) [17,16].

الجدول (6) مقارنة أداء المواد المازة المحضرة في إزالة النترات من عينة مياه منطقة دوما عند درجة حرارة 29.7م

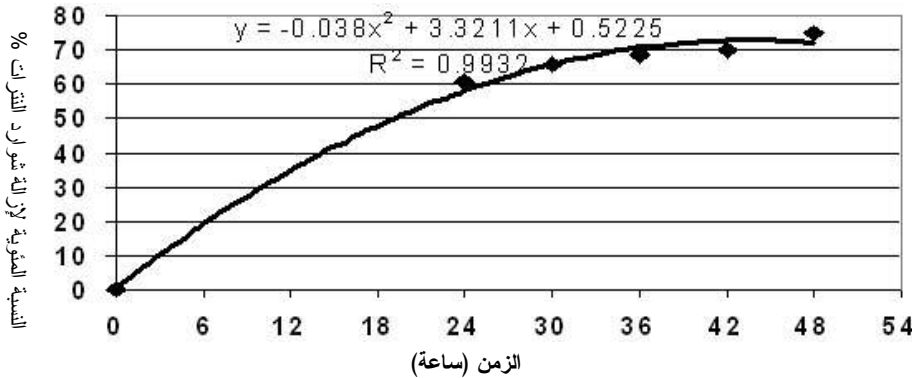
0338.12				تركيز شاردة NO_3^- الابتدائية
16.906				تركيز شاردة NO_3^- الابتدائية في 50 مل
08.13				pH الابتدائي
BS	BG	BW-PC	BG-PC	المواد المستخدمة في المعالجة
5.564	8.667	6.313	11.663	عدد ملغرامات شاردة NO_3^- الباقية في 50 مل
11.342	8.239	10.593	5.243	عدد الملغرامات المزالة من شاردة NO_3^- بواسطة 1 غ من المادة
67.089	48.734	62.658	31.013	النسبة المئوية لإزالة شاردة NO_3^- ب 1 غ من المادة %
10.53	10.02	10.27	9.96	pH عينة المياه بعد المعالجة

أظهرت النتائج الواردة في الجدول (6) أن أداء المواد المازة وفقاً للنسبة المئوية لإزالة شاردة النترات مرتبة على الشكل التالي $\text{BG-PC} < \text{BG} < \text{BW-PC} < \text{BS}$ وهذا يتناسب مع ارتفاع تراكيز الشوارد المرافقة المختبرة في المياه.

4- أجريت الدراسة الحركية على المحضر BS نظراً إلى أدائه الجيد في إزالة النترات وتكلفتها الاقتصادية المنخفضة مقارنة ببقية المحضرات حيث وضع 1 غ من BS في 50 مل من عينة المياه المختبرة، وقيس تركيز شاردة NO_3^- في أزمنة مختلفة علمياً بأن التركيز الابتدائي لهذه الشاردة 308.57 ملغ/ل، وكانت النتائج كما هي واردة في الجدول (7) الذي يعبر عنه الشكل (1).

الجدول (7) الدراسة الحركية للمادة المازة BS

النسبة المئوية لإزالة شوارد NO_3^- %	الكمية المزالة ملغ/ل	تركيز شاردة NO_3^- الباقية ملغ/ل	الزمن (ساعة)	تركيز شاردة NO_3^- الابتدائي ملغ/ل
61.11	188.57	120.00	24.00	308.57
65.97	203.57	105.00	30.00	
68.75	212.14	96.43	36.00	
70.14	216.43	92.14	42.00	
75.00	231.43	77.14	48.00	



الشكل (1) الدراسة الحركية للمادة المازة BS

يبين الجدول (7) والشكل (1) أن فعالية المادة المازة بلغت 61.11% بعد 24 ساعة، ومن ثم ارتفعت إلى 75% بعد 48 ساعة، وهذا يعطينا فكرة عن الزمن اللازم لتخفيض تركيز شاردة النترات إلى المستويات المطلوبة وذلك بعد معرفة التركيز الابتدائي لشاردة النترات مما يسهم في توفير ساعات العمل الذي يؤثر في الناحية الاقتصادية الخاصة بظروف التشغيل.

4- أجريت الدراسة الامتزازية على المادة المازة BS الأكبر فعالية وذلك بتحضير سلسلة من التراكيز مأخوذة من العينة الأصلية، ووضع 1 غ من BS في 50 مل من العينات المائية المختلفة التركيز، وحسبت النتائج وفق الجدول (8).

الجدول (8) العلاقة بين امتزاز شاردة النترات و تغير تركيز المحلول باستخدام المادة المازة BS

a/a_m	$1/\alpha$ (ملي مول/غ)	$1/C$ (ملي مول/ل)	α كمية المادة الممتزة على 1 غ (ملي مول/غ)	c التركيز التوازني ميلي مول/ل	التركيز الابتدائي ميلي مول/ل	تركيز شاردة النترات بعد الامتزاز ملغ/ل	التركيز الابتدائي لشاردة النترات ملغ/ل
0.660	5.758	0.585	0.174	1.711	5.184	106.071	321.429
0.683	5.564	0.689	0.180	1.452	5.046	90.000	312.857
0.644	5.905	0.723	0.169	1.382	4.770	85.714	295.714
0.611	6.222	1.929	0.161	0.518	3.733	32.143	231.429
0.502	7.564	2.315	0.132	0.432	3.076	26.786	190.714
0.433	8.768	2.893	0.114	0.346	2.627	21.429	162.857
0.345	11.022	3.404	0.091	0.294	2.108	18.214	130.714
0.263	14.467	3.215	0.069	0.311	1.694	19.286	105.000

وقد تبين أن هذه النتائج تتبع معادلة لانغميور في الامتزاز

$$(1) \quad \theta = \frac{a}{a_m} = \frac{KC}{1 + KC}$$

إذ θ = درجة امتلاء السطح الماز بالمادة الممتزة.

a = كمية المادة الممتزة على 1 غ من المادة المازة.

a_m = كمية المادة الممتزة في الطبقة الممتزة أحادية الجزيء على 1 غ من المادة المازة.

K = ثابت التوازن الامتزازي.

C = التركيز التوازني للمادة الممتزة.

وتم استنتاج قيمة a_m من رسم تابعة $f\left(\frac{1}{C}\right) = \frac{1}{\alpha}$ وبتحديد مقلوب نقطة تقاطع الخط

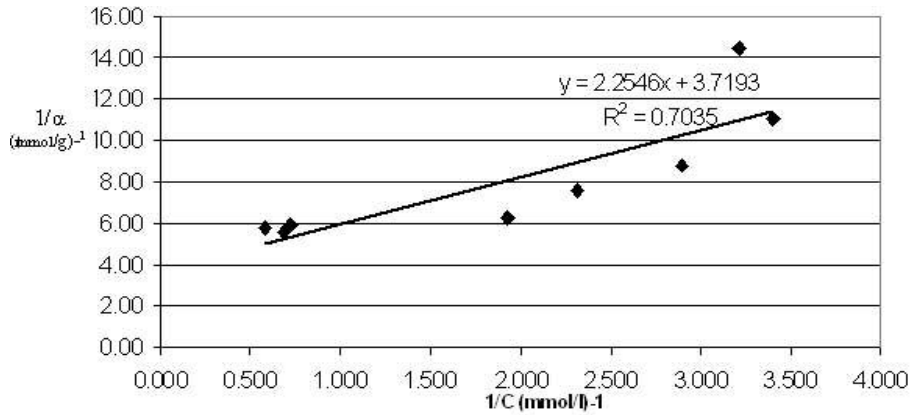
$$a_m = 1/3.6 = 0.277 \text{ (mmol/g) العينات}$$

ولحساب ثابت التوازن الامتزازي نحسب ميل المستقيم القاطع لمحور العينات في

الشكل (2)

$$K = \frac{1}{\alpha_m \cdot \text{tng} \alpha} \quad \text{ومنه} \quad \text{tng} \alpha = \frac{1}{\alpha_m K}$$

$$\text{tng} \alpha = \frac{6.4 - 3.6}{1.2 - 0} = 2.33 \rightarrow K = \frac{1}{2.33 * 0.277} = 1.547$$

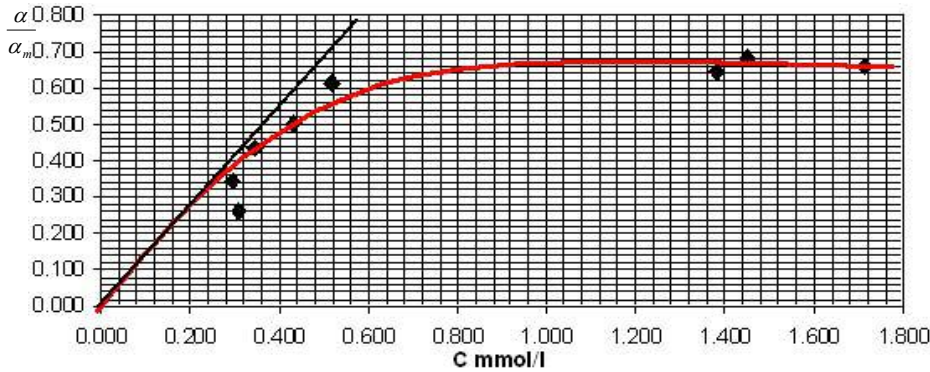


الشكل (2) تابعة $1/\alpha$ لـ $1/C$ للمستحضر BS

وعند تعيين ثابت التوازن في مجال التراكيز الصغيرة (مجال هنري) (أي عندما تكون $KC \gg 1$ في علاقة لانغميور) إذ $\theta = KC$ نحسب ميل المماس للمنحنى في الشكل (3) فهذا يعطي:

$$K = \text{tng} \alpha = \frac{0.28 - 0}{0 - 0.20} = 1.4 (\text{mmol}^{-1})$$

أي أن قيم K تراوحت بين 1.4 و 1.547 (mmol^{-1})



الشكل (3) تابعة α/α_m للتركيز التوازني C للمستحضر BS

مناقشة النتائج

لتفسير النتائج التجريبية أجريت قياسات طيفية على جهاز IR- (Jascom FT/IR- 300E) للمواد المازة والمبادلات المستخدمة الأشكال (4-21) وذلك بطحن 0.2-0.3 غ من المركب المدروس مع 0.1 غ من بروميد البوتاسيوم الجاف، ثم وضعت كمية من المزيج المطحون بين قرصين معدنيين و نتيجة الضغط تحولت المادة إلى قرص شفاف متماسك ضمن ماسك خاص، ووضع بعد ذلك في مطياف الأشعة تحت الحمراء. كما درس السطح النوعي للمواد المصنعة بجهاز (Micromeritics-Gemini)، فضلاً عن دراسة امتزاز النترات التي يلخصها الجدول (7) والشكلان (1 و2):

1- تبين نتائج معالجة المياه الحاوية على شاردة النترات (الجدول 2,3,4,5) ارتفاع مردود الإزالة عند استخدام المبادلين OMWBZ,OMWBZ-PC مقارنة بالمبادل BZ عند التنشيط للمرة الأولى والثانية، وهذا يعود إلى الدور الذي أحدثته نواتج تكليس المادة الجافة OMWW فأدى إلى وجود مسامات كبيرة الحجم، ومن ثم زيادة فعالية السطح لامتزاز النترات بسبب الكبر النسبي لقياس شاردة النترات، وهذه المسامات الكبيرة هي السبب في نقصان السطح النوعي بالنسبة إلى النتروجين بسبب قياس جزيء N₂ وصعوبة حدوث التكاثر الشعري للنتروجين في المسامات الواسعة. وهذا ما يفسر عدم التوافق بين زيادة المردود والسطح النوعي بالنسبة إلى النتروجين للمبادلات المدروسة (الجدول 8).

الجدول (8) الأبعاد السطحية للمواد المدروسة

المادة	المساحة السطحية حسب BET م ² /غ السطح النوعي	المساحة السطحية حسب لانغميور م ² /غ السطح النوعي	مساحة المسامات المجهرية م ² /غ	المساحة السطحية الخارجية م ² /غ	حجم المسام المجهرية سم ³ /غ	مجال القيم الوسطية لأقطار المسامات A ⁰
BZ منشط ب NaCl 3N	28.6582	44.6068	5.5115	23.1467	0.002740	47.7070
OMWBZ منشط ب NaCl 3N	19.5638	30.3986	3.9445	15.6193	0.001979	54.0436
OMWBZ-PC منشط ب NaCl 3N	20.0460	31.4261	2.6598	17.3861	0.001204	56.7046
BW-PC	0.3626	0.4126	-	-	-	123.5711
BG-PC	-	-	-	-	-	-
BG	-	-	-	-	-	-
BS	-	-	-	-	-	-

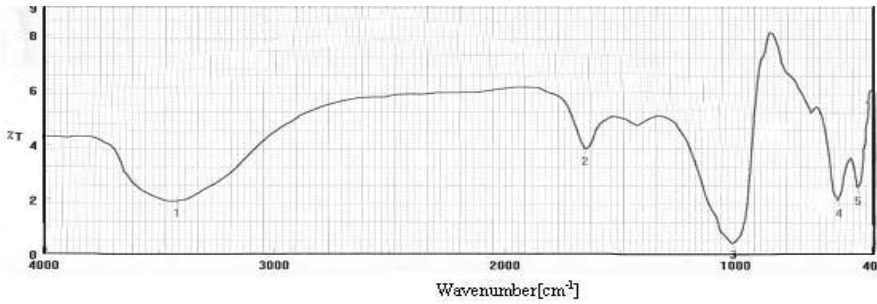
2- يمكن أن يعزى انخفاض المردود عند تنشيط المبادلات للمرة الثانية إلى زوال بعض المراكز الامتزازية الفعالة في أثناء عمل المبادلات في المعالجة الأولى لتحل محلها

شاردة النترات، وهذه المراكز مصدرها نواتج تكليس المادة OMWW.

3- لم تسهم عملية البلورة في إحداث مراكز امتزازية جديدة بل أخفت بعض المراكز في المادة الأصلية، وربما يعود ذلك إلى غياب بعض الزمر المشكلة نتيجة لعملية البلورة لذلك لم يعط المبادل الذي أخضعت فيه المادة OMWW للبلورة فعالية أكبر من باقي المبادلات.

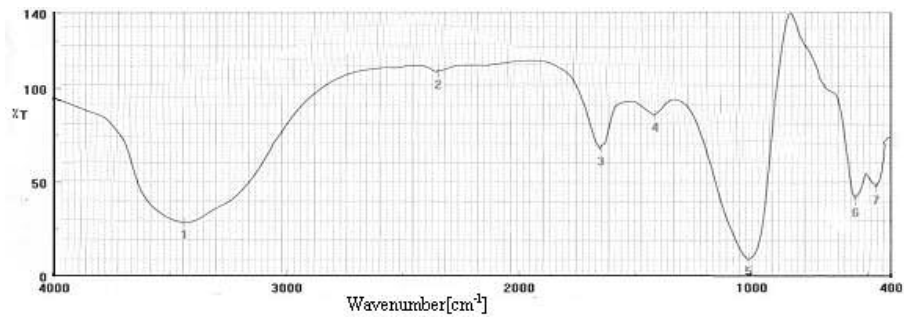
4- تتسلسل المواد المازة المدروسة وفقاً لفعاليتها في التخلص من شاردة النترات على الشكل التالي $BS < BW-PC < BG < BG-PC$ ، ويفسر تغير هذه الفعالية من خلال دراسة مخططات IR للمواد المازة المدروسة (التي تعدّ مميزة لسطح كل مادة) ثم مقارنتها بطيف الأشعة للحامل الأساسي (الخفان البازلتي) وللمادة المازة قبل الامتزاز وبعده الأشكال (10-21)، وكذلك من حساب ثابت التوازن الامتزازي K :

فقد لوحظ تشكل عصابات امتصاص واضحة وجديدة بعد توضع نواتج تكليس المادة OMWW على الحامل (خفان بازلتي مطحون-صوف بازلتي) بالنسبة إلى المادتين المازتين BS و BW-PC الشكل (11,14) وغياب معظم هذه العصابات بعد حدوث الامتزاز على هاتين المادتين نتيجة للمعالجة الشكل (12,15)، ويفسر ذلك بحدوث ارتباط قوي بين المراكز الفعالة في المادة الممتزة المُحدثة وبين شاردة النترات أدى إلى تغيير عصابة الامتصاص في المادة المازة قبل الامتزاز، ومن ثم زادت الفعالية الامتزازية، ويتوافق ذلك مع قيم ثابت التوازن الامتزازي في المادة المازة التي أعطت أفضل النتائج فلوحظ أن $K > 1$ إذ تدل K على قيم الكمون الامتزازي أي على الفعل المتبادل بين جزيئات المادة الممتزة والمراكز الفعالة على السطح استناداً إلى قوانين الترموديناميك الإحصائي للطبقة السطحية [18].

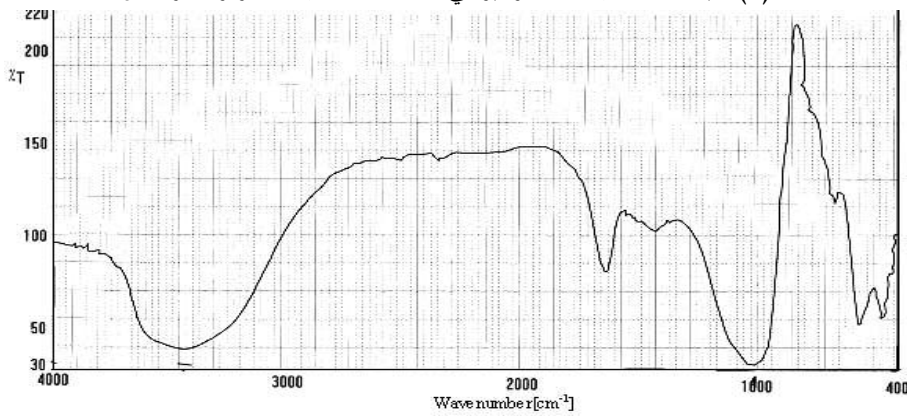


الشكل (4) طيف IR للمبادل الصوديومي OMWBZ

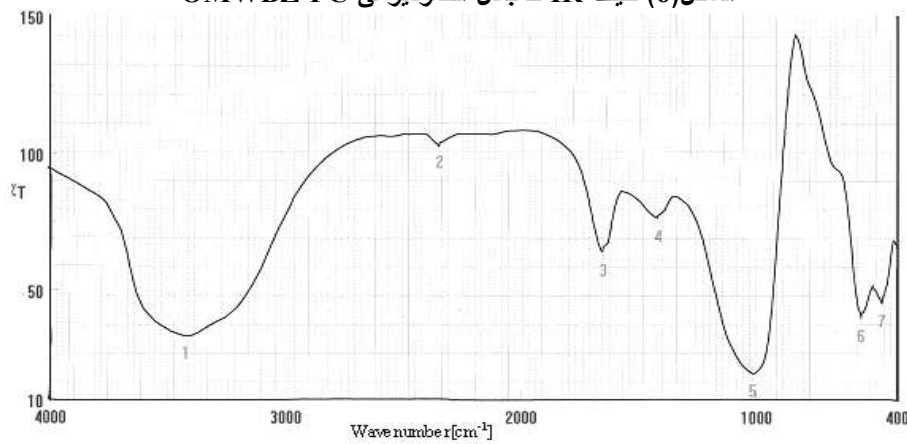
2- يلاحظ من الشكلين (1 و2) انطباقاً مقبولاً للمعطيات على معادلة لانغميور مما يدل على تجانس سطح المستحضر BS وهو الأكبر فعالية بالنسبة إلى امتزاز النترات، وعلى عدم حصول تراكم للجزيئات الممتزة. في حين يعود عدم انطباق معادلات التبادل الشاردي الامتزازي بالنسبة إلى المبادلات (OMWBZ, OMWBZ-PC, BZ) إلى عدم تجانس السطح بالنسبة إلى امتزاز النترات الذي نتج عن وجود مراكز مختلفة باختلاف المواد المكونة لجسم المادة المازة.



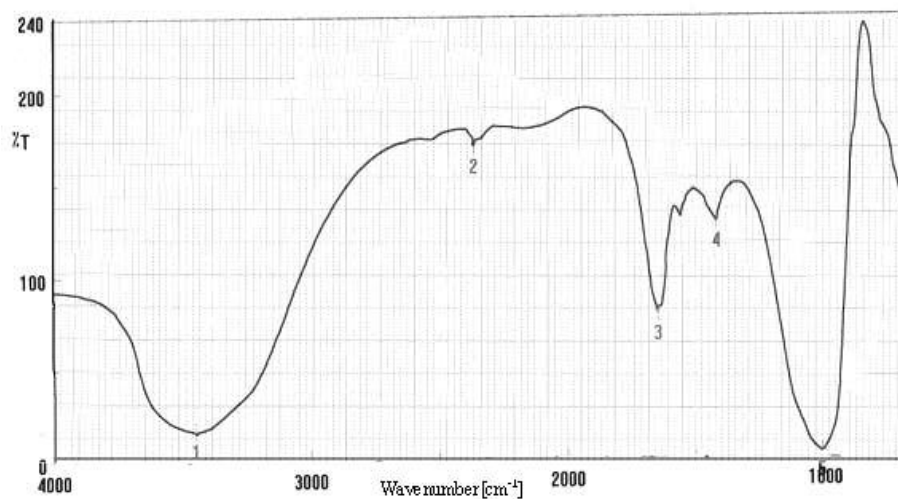
الشكل (5) طيف IR للمبادل الصوديومي OMWBZ بعد امتزاز شاردة NO₃⁻



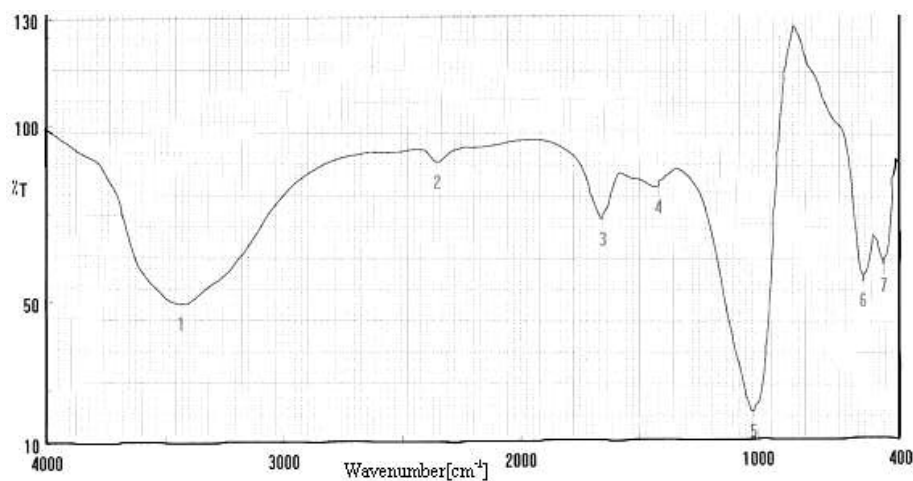
الشكل (6) طيف IR للمبادل الصوديومي OMWBZ-PC



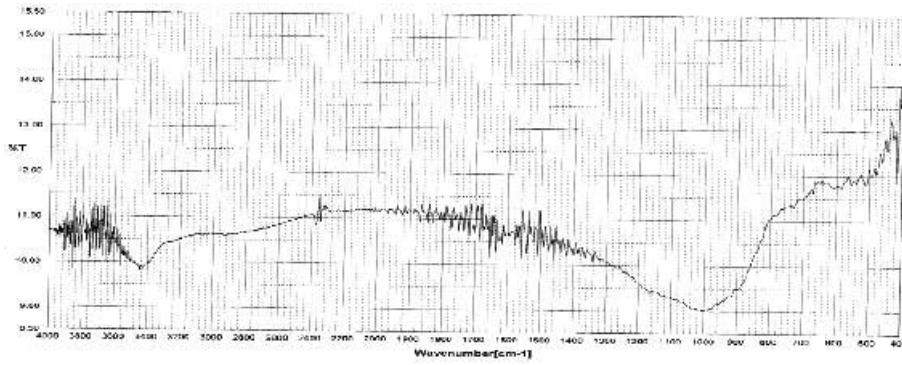
الشكل (7) IR للمبادل الصوديومي OMWBZ-PC بعد امتزاز شاردة NO₃⁻



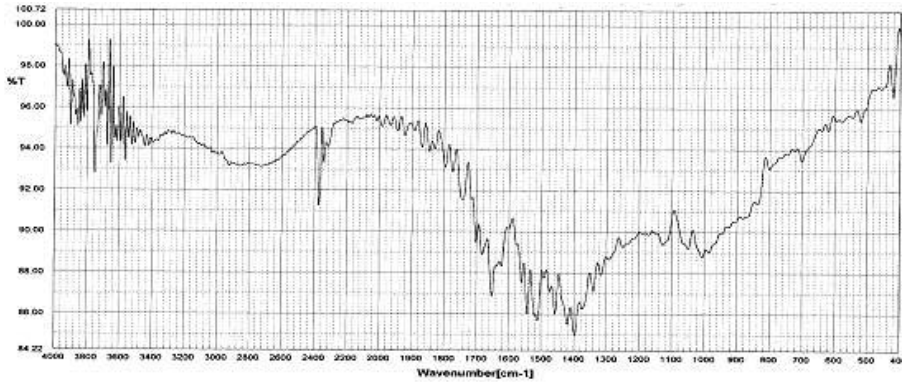
الشكل (8) طيف IR للمبادل الصوديومي BZ



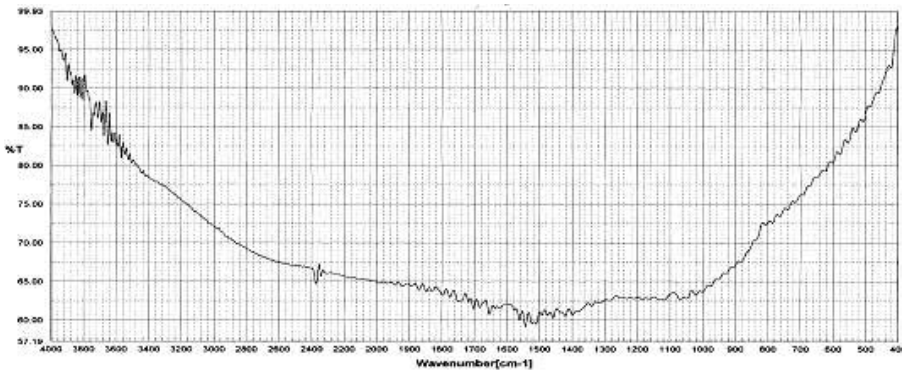
الشكل (9) طيف IR للمبادل الصوديومي BZ بعد امتزاز شاردة NO_3^-



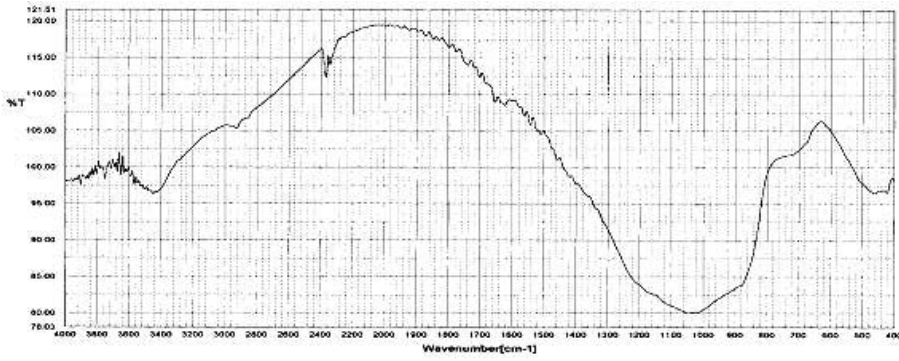
الشكل (10) طيف IR للخفان البازلتي المطحون



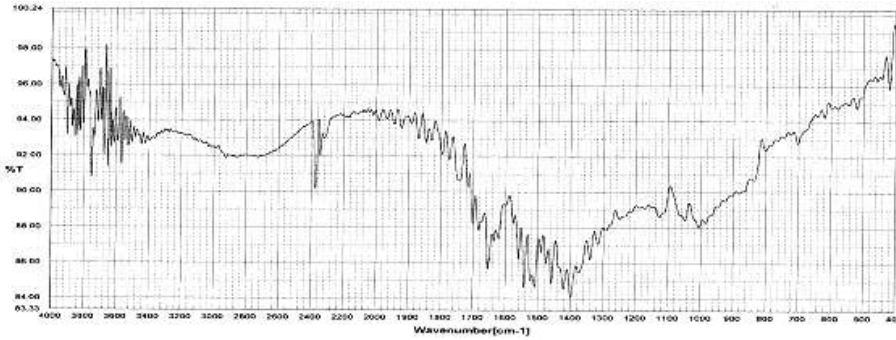
الشكل (11) طيف IR لـ BS قبل الامتزاز



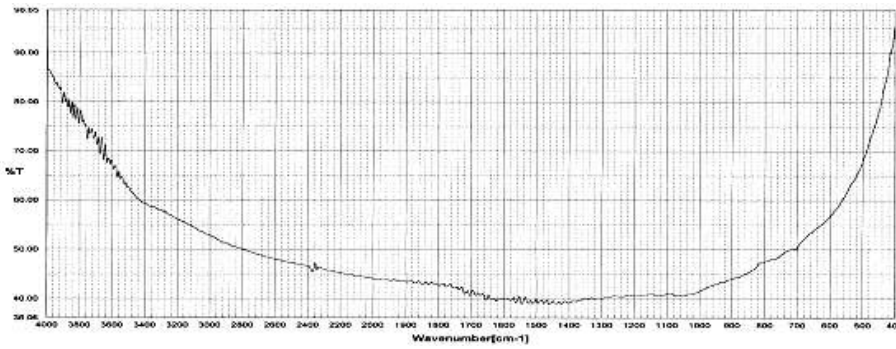
الشكل (12) طيف IR لـ BS بعد امتزاز شاردة NO_3^-



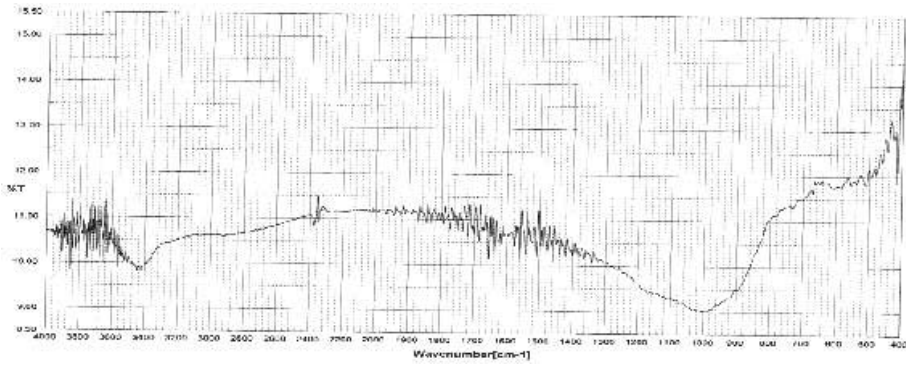
الشكل (13) طيف IR للصوف البازلتي



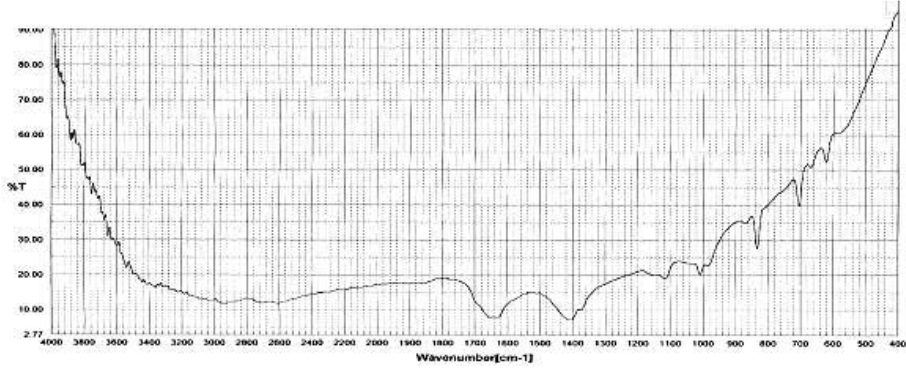
الشكل (14) طيف IR لـ BW-PC قبل الامتزاز



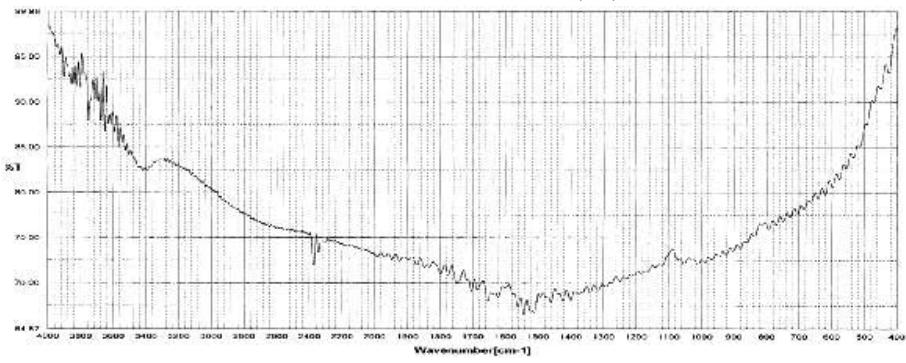
الشكل (15) طيف IR لـ BW-PC بعد امتزاز شاردة NO_3^-



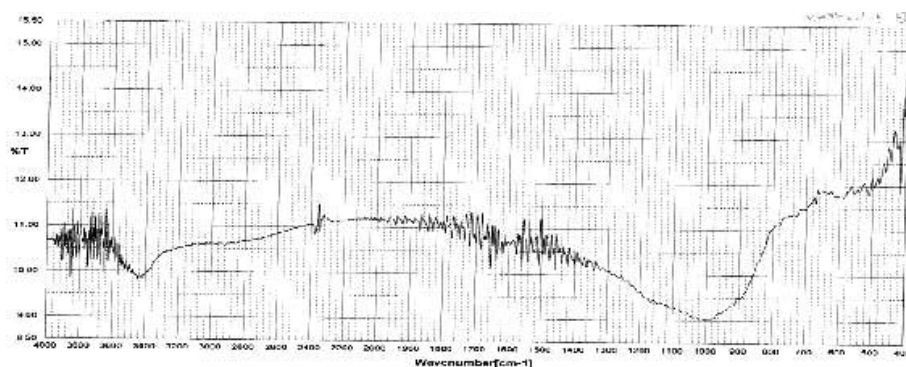
الشكل (16) طيف IR للرخام البازلتي المطحون



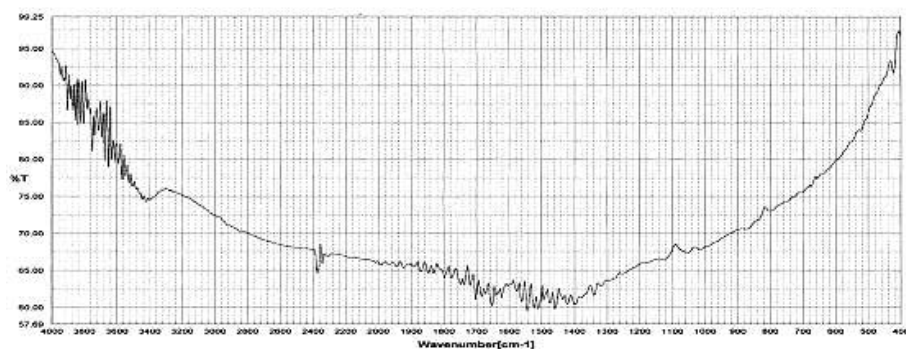
الشكل (17) طيف IR لـ BG-PC قبل الامتزاز



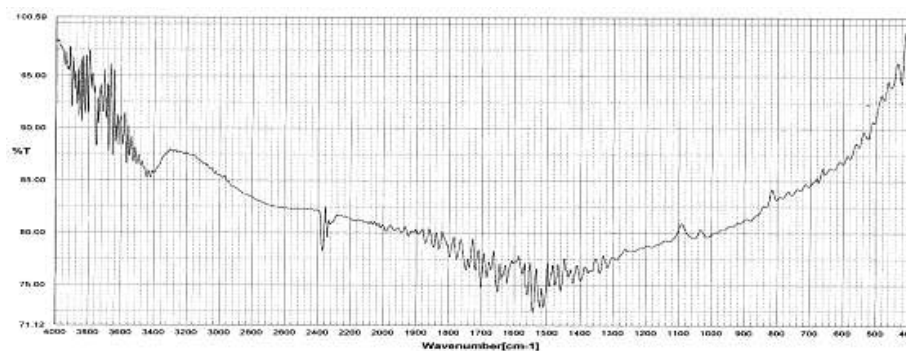
الشكل (18) طيف IR لـ BG-PC بعد امتزاز شاردة NO_3^-



الشكل (19) طيف IR للخفان البازلتي المطحون



الشكل (20) طيف IR لـ BG قبل الامتزاز



الشكل (21) طيف IR لـ BG بعد امتزاز شاردة NO_3^-

الاستنتاجات

- حضرنا مبادلات جديدة (OMWBZ,OMWBZ-PC,BZ) من البنثونيت السوري والزيوليت العماني A وماء الجفت OMWW كما هو وارد في مجلة دمشق للعلوم الأساسية المجلد 25 العدد 1 [12].
- قمنا باصطناع مواد مازة من OMWW والصوف البازلتي (BW-PC) ومن OMWW والبازلت الحبيبي (BG-PC) وذلك بإجراء البلمرة (التكاثف الفيولي على السطح).
- اصطنعنا المادة المازة (BG) من OMWW والبازلت الحبيبي فقط، وكذلك المادة المازة (BS) من OMWW والخفان البازلتي المسحوق قياس قطر الحبيبة (0.1-0.5) ملم فقط.
- اختبرنا أداء المبادلات (OMWBZ,OMWBZ-PC,BZ) في إزالة شوارد النترات من المياه الناتجة عن محطة المعالجة، وكانت نسبة الإزالة عند التنشيط للمرة الأولى 91.52% و 90.18% و 90.18% على التوالي، في حين انخفضت إلى الثلث تقريباً عند التنشيط للمرة الثانية.
- أعطت المبادلات نتائج جيدة في إزالة النترات نهائياً عند التراكيز الأدنى من 100ملغ/ل.
- لم تخضع النتائج التي حصلنا عليها عند معالجة المياه من شاردة النترات بالمبادلات OMWBZ,OMWBZ-PC,BZ لقوانين الامتزاز، وعللنا ذلك بعدم تجانس السطوح المازة.
- أجرينا اختبار إزالة النترات من مياه بئر معدة للشرب على المواد المازة المحدثة BG-PC, BW-PC, BG, BS فكانت نسبة الإزالة 48.73%، 62.66%، 31.01%، 67.09% على الترتيب عند التركيز الأعلى من 100ملغ/ل.
- حصلنا على نتائج جيدة في التخلص من شاردة النترات بنسبة 100% باستعمال المواد المازة BG-PC, BW-PC, BG, BS عند التراكيز الأقل من 100ملغ/ل.
- ابتكرنا مواد قليلة الكلفة لإزالة شوارد النترات وأعطت المادة المازة BS أفضل النتائج بأقل تكلفة اقتصادية؛ لذلك أجرينا عليه الدراسة الحركية والامتزازية فضلاً عن الطيفية IR.
- هذه المواد يمكن استخدامها كإضافة إلى التربة الزراعية بعد امتزازها للنترات.
- انطبقت نتائج امتزاز النترات على سطح المادة المازة BS على معادلة لانغميور، وهذا يدل على تجانس السطح بالنسبة إلى امتزاز النترات، وعلى عدم حصول تراكم للجزيئات الممتزة.
- دلت قيم ثابت التوازن الامتزازي على وجود فعل متبادل واضح بين شوارد النترات والمراكز الفعالة المتوضعة على سطح المادة المازة.
- أجرينا الدراسة الحركية للمادة المازة BS، وحددنا بذلك الزمن اللازم للتخلص من شاردة النترات بمعرفة التركيز الابتدائي لها.

المراجع REFERENCES

- 1- P.K.GOEL, Water Pollution-Causes, Effects and control, P(197-198). New Delhi.1997.
- 2- Yazjy, Wareef, M.Sc. Thesis P(10-11) Damascus University, Faculty of sciences, (2004).
- 3- T.M. Addiscott, NITRATE, AGRICULTURE AND THE ENVIRONMENT, UK, P (27-28,30-40) , 2005
- 4- هيئة المواصفات والمقاييس العربية السورية، مياه الشرب المراجعة الأولى. رقم 45، وزارة الصناعة، 1994.
- 5- هيئة المواصفات والمقاييس العربية السورية، مياه الصرف الصحي المعالجة لأغراض الري، رقم 2752. وزارة الصناعة، 2003.
- 6- د. علي نظام، عدنان، ميكروبيولوجيا المياه- الجزء النظري ، قسم علم الأحياء النباتية، كلية العلوم، جامعة دمشق، 2003-2004.
- 7- M. Matosic, I. Mijatouic, and E. Hodzic, Nitrate Removal from Drinking Water Using Ion Exchange – Comparison of Chloride and Bicarbonate Form of the Resins, Chem.Biochem. Eng, P(141-146),2000.
- 8- Manal F. Abou Taleba, Ghada A. Mahmouda, Samia M. Elsigenyb, El-Sayed A. Hegazya., Adsorption and desorption of phosphate and nitrate ions using quaternary (polypropylene-g-N, N-dimethylamino ethylmethacrylate) graft copolymer, Journal of Hazardous Materials, P(372-379), 2008.www.elsevier.com/locate/jhazmat
- 9- Stephany Burge,Rolf Halden, Nitrat and Perchlorate Removal from Ground water by Ion exchange, University of Idaho Moscow,1999.
- 10-Aušra Mažeikienė1, Marina Valentukevičienė, Mindaugas Rimeika, Algirdas Bronislovas Matuzevičius, Regimantas Dauknys, Removal Of Nitrates and Ammonium Ions from water using natural sorbent Zeolite (Clinoptilolite), Dept of Water Management, Vilnius Gediminas Technical University, P(38-44),2008.
- 11-العمادي. فاروق، التركماني. عبد السلام، الآفاق الاقتصادية لنواتج البركنة في سورية (الصخور التراكيبية-الصخور البازلتية سكوريا والطف) ،تقرير منشور داخل المؤسسة العامة للجيولوجيا والثروة المعدنية، دمشق، 2004.
- 12-يحيى وليد البزرة، عدنان ديب، وريف البازجي، التخلص من مياه عصر الزيتون (OMWW) بتحويله (مع تكاتف المكونات الفينولية على السطح ومن دونه) إلى مبادل شاردي مشترك متعدد الوظائف لمعالجة المياه المستخدمة في الصناعة I- الاصطناع ومعالجة المياه الحاوية على الشوارد ذات الأقطار الصغيرة، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية -المجلد 25 العدد الأول، 2009.
- 13-Francis Rouessac, Annich Rouessac, Chemical Analysis-Second Edition, University of Lemans, France. 2007.
- 14-Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20 th Edition, American Public Health Association, American Water Works association, Water Environment Federation, 1999.

- 15- دليل طرائق التحاليل المخبرية لمراقبة جودة مياه الشرب، وزارة الإسكان والمرافق بالتعاون مع منظمة الأمم المتحدة للطفولة يونسيف، دمشق، 2001.
- 16- أ.د. الشعار، محمد علي، معالجة المياه ونفايات المصانع - القسم العملي، قسم الهندسة الغذائية، كلية الهندسة الكيميائية والبترونية، جامعة دمشق. 2007-2008.
- 17- LEO M. L. NOLLET, Handbook of water analysis- Second edition, Boca Raton London New York, P(201-217), 2007.
- 18- YA. GIRASIMOV and others, Physical Chemistry, Vol 1, P(487), Mir Publishers, Mosco, 1974.