*ازالة صبغة المثيلين الزرقاء(MB) من محاليلها المائية باستخدام غبار افران السمنت(CKD)

حازم عزيز الربيعي **خالد علي صالح**

كلية علوم البيئة–جامعة القاسم الخضراء **كلية التربية–جامعة القادسية**

الخلاصة :*Abstract*

في هذه الدراسة اختبرت كفاءة غبار افران السمنت (CKD) في ازالة صبغة المثلين الزرقاء (MB) من محاليلها المائية ولأجل تحقيق ذلك اجريت سلسلة من تجارب الامدصاص مختبريا لتفاعلات الاتزان لدراسة تاثير معايير مهمة لازالة الصبغة منها كمية المادة المازة (غبار افران السمنت) وتركيز المادة الممدصة (صبغة المثيلين الزرقاء) وقيمة الاس الهيدروجيني (pH) ووقت التماس.

من نتائج تجارب الامدصاص عند تفاعلات الاتزان يتضح ان نسبة ازالة الصبغة من محاليلها المائية كانت منخفضة نسبيا عند الظروف الحامضية قد يكون بسبب وجود وفرة من ايونات الهيدروجين H^+ المكتسبة من حامض الهيدروكلوريك . وعند زيادة قيمة الاس الهيدروجيني الى ٧,٥ و ٩,٥ قد لوحظت زيادة كبيرة في نسبة الازالة.

وفيما يخص تاثير تركيز الصبغة قد لوحظ من النتائج وجود زيادة في نسبة ازالة الصبغة من محاليلها المائية عند نقطة او زمن الاتزان عند زيادة تركيز الصبغة.وعند زيادة جرعة المادة المازة قد لوحظت زيادة كبيرة في نسبة الازالة قد يعود إلى تآزر تأثير كُلٍّ منِ قيمة الاس الهيدروجيني للوسط وتأثير القاعدية المضافة .

المقدمة:*Introduction*

تعد الصبغات من بين الملوثات المؤثرة في النظام البيئي المائي كونها تتألف من مجموعة كبيرة من الكيميائيات الضارة (Khattri and Singh,١٩٩٨; Attia *et al*., ٢٠٠٨). وما يزيد المشكلة البيئية ان كثير من الصناعات كصناعة النسيج تستنفذ كميات كبيرة من المياه ،اذ تقدر كمية الماء المستهلكة لإنتاج ١ كغم من المنسوجات بحدود ٢٠٠ لتر وبالتالي تنتج 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 (Choy *et al.*,2000).

ان تعرض الانسان لصبغات صناعة النسيج قد يسبب مشاكل صحية كبيرة على صحته تتراوح مابين التاثيرات البسيطة الى التاثيرات 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 على 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).

المواد وطرائق العمل: *Materials and Methods*

أجريت سلسلة من تجارب الامدصاص مختبرياً وفق متغيرات متعددة (SARİOGLU and ATAY,2006 ; Soni *et al*.,2012 ;ÖDEN and ÖZDEMİR, 2013;)لغرض معرفة كفاءة استخدام غبار افران السمنت في ازالة صبغة المثلين الزرقاء.

تهيئة المحاليل المائية الملوثة بصبغة المثيلين الزرقاء: *Preparation of aqueous solution polluted with methylen dye*

محاليل صبغة المثلين الزرقاء الاساسية (stock solutions) المستخدمة (١٠٠٠ملغم/لتر) حضرت مختبرياً بإذابة الكمية المطلوبة من الصبغة في الماء المقطر. وحُضّرت محاليل التجارب العملية المطلوبة بتخفيف محاليل الصبغة الاساسية بالماء المقطر لتعطي تراكيز الصبغة المطلوبة لإجراء تجارب الامدصاص.

الاجهزة:Equipments

استخدمت في هذه الدراسة اجهزة مختبرية هي : جهاز سبكتروفوتوميتر نوع اوبتما ٣٠٠٠nano ياباني الصنع وجهاز رج ميكانيكي نوع Biotech كوري الصنع وجهاز قياس الاس الهيدروجيني نوع wtw وميزان حساس اربعة مراتب كيرن ياباني الصنع وجهاز تقطير كوري الصنع وفرن تجفيف الماني الصنع .

تجارب الامدصاص: *Adsorption Experiments*

اجريت تجارب الامدصاص عند درجة حرارة المختبر(٢٥) م لدراسة تاثيرات مقاييس مهمة : كمية المادة المازة(غبار افران السمنت) وتركيز المادة الممتزة (صبغة المثيلين الزرقاء MB) وقيمة الاس الهيدروجيني ووقت التماس(الرج). أضيفتْ كميات محددة من غبار افران السمنت(المادة المازة)(١ و٢ 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) بتراكيز مختلفة من الصبغة (١٠ و ٢٠ و ٤٠ و ٦٠ و ٨٠ ملغم/لتر) وقيم اس هيدروجيني (٣,١ و ٧,٥ و٩,٥) .وضعت العبوات الحاوية على كميات محددة من المادة المازة وتراكيز مختلفة من المادة الممتزة وبقييم اس هيدروجيني مختلفة على جهاز الرج 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 ورشّحِت باستخدام ورق ترشيح نوع Whatman No:42 لتصبح العينات جاهزة للقياس(ÖDEN and ÖZDEMİR, 2013).

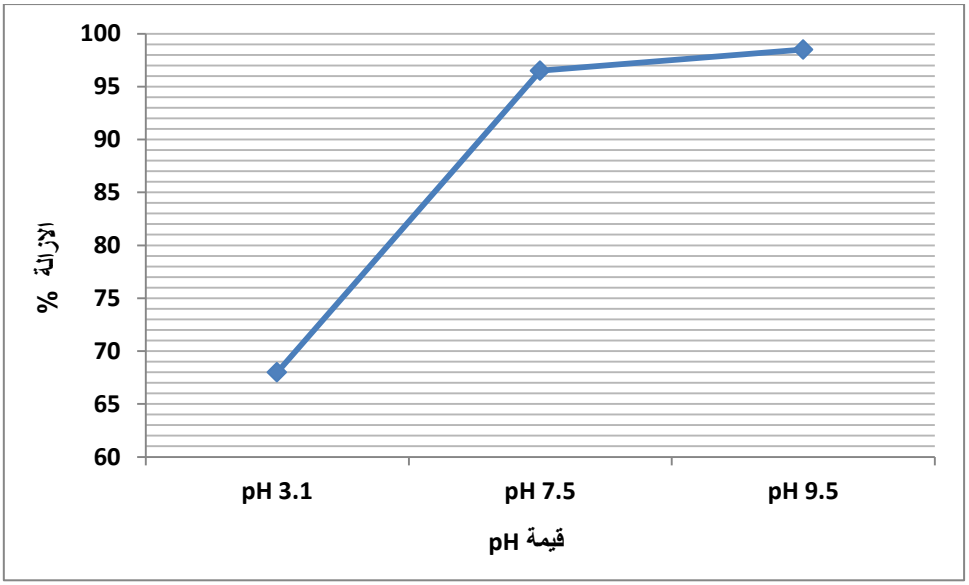
النتائج والمناقشة: *Results and Discussion*

تأثير قيمة الاس الهيدروجيني: *Effect of pH*

ان قيمة الاس الهيدروجيني تقوم بدور مهم في كامل عملية الامدصاص خاصة على سعة الامدصاص بسبب تاثيرها في توفير تراكيز من ايونات الهيدروجين H^+ والهيدروكسيل OH^- في اي نظام تفاعل (Jain and (Shrivastava, 2008.يتبين من نتائج تجارب الامدصاص شكل (١) ان نسبة ازالة الصبغة (٦٨%) من محاليلها المائية كانت منخفضة نسبيا عند قيمة اس هيدروجيني ٣,١ وزمن اتزان ١٢٠ دقيقة عند استخدام تركيز ١٠ ملغم /لتر من الصبغة و ١غم 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.

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 حصول 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 وسطوح المادة المازة رافقه تنافر بين جزيئات الصبغة الكاتيونية والشحنات الموجبة المتولدة على سطوح التبادل الامر الذي يسبب انخفاض نسبة ازالة الصبغة في النظام.(Vadivelan and) .Kumar, 2005

قيست تراكيز صبغة المثيلين الزرقاء (MB) في العينات عند طول موجي ٦٦٥nm باستعمال جهاز سبكترو فوتوميتر اوبتما نانو ٣٠٠٠ ياباني الصنع في كلية علوم البيئة–جامعة القاسم الخضراء.



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

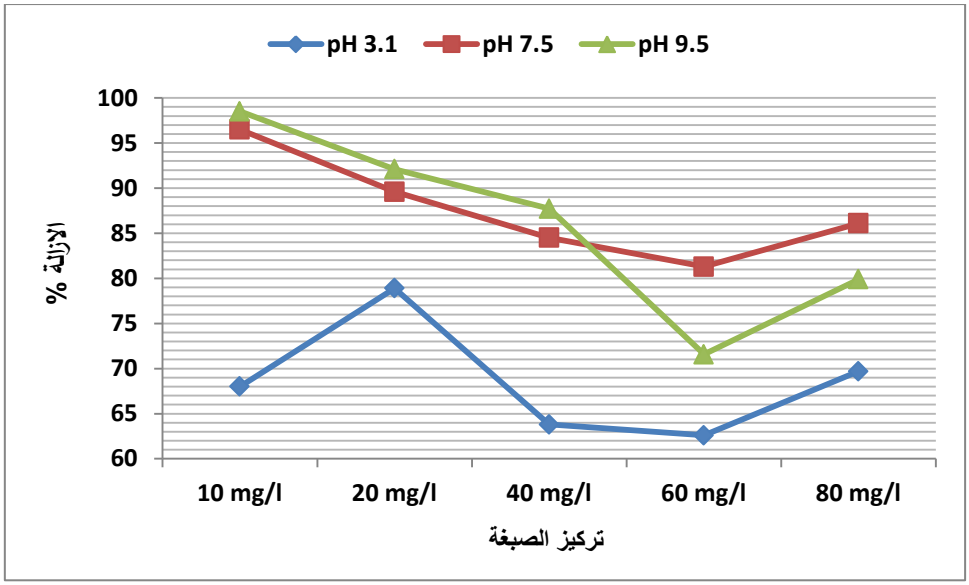
وعند الظروف القاعدية عند pH ٧,٥ و ٩,٥ فان وجود وفرة من ايونات الهيدروكسيل في النظام(المحلول المائي للصبغة والمادة المازة) يمكنها من الارتباط مع الشحنات الموجبة لصبغة المثيلين الزرقاء في محاليلها المائية ممّا يمكنها ان تترك الوسط لتترسب في ظروف قاعدية وفق المعادلة الاتية :

$$MB\text{-}S^{x+} + xOH \longrightarrow MB\text{-}S^{x+}(OH)_x\ (s)$$

تأثير تركيز الصبغة *: Effect of dye concentration*

ان نسبة ازالة صبغة المثيلين الزرقاء عند زمن الاتزان باستخدام ١ غم من CKD و تراكيز مختلفة من الصبغة 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 الشكل(٢).

ان تركيز الصبغة له دور مهم في سعة الامدصاص (Wang S, 2005) من الواضح ان امدصاص الصبغة يزداد بشكل متوافق مع زيادة قيمة الاس الهيدروجيني .لوحظ من نتائج الدراسة زيادة في نسبة ازالة الصبغة من محاليلها المائية عند زمن الاتزان و تراكيز ١٠ و ٢٠ و ٤٠ ملغم لتر¯ من الصبغة كل على انفراد عند زيادة قيم الاس الهيدروجيني من ٣,١ صعودا الى ٧,٥ و٩,٥ 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 ;Iscen *et al.*, 2007).



شكل(٢) تأثير تركيز الصبغة على نسبة ازالة الصبغة عند زمن الاتزان وقيم مختلفة من pH و ١ غم من CKD

اذ لوحظ عند ١غم من المادة المازة حصول انخفاض نسبي في نسبة ازالة الصبغة عند زيادة تراكيزها في النظام قد يكون السبب فيه تشبع مواقع التبادل لـ ١غم من المادة المازة بجزيئات الصبغة الكاتيونية عند زمن الاتزان تبعا لتراكيزها المستخدمة وفي هذا الخصوص بين Pearce *et al* .,(2003) ان مواقع الامدصاص المتيسرة تكون عالية نسبيا عند التراكيز الواطئة للصبغة الامر الذي يسهل ارتباط شحنات الصبغة بمواقع التبادل،وعند التراكيز 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 فرصة لحصول حالة تنافر بين شحنات جزيئات الصبغة نفسها لتبقى في المحلول بعيدا عن سطوح المادة المازة الامر الذي يفسر انخفاض نسبة الازالة.

تاثير كمية المادة المازة: *Effect of adsorbent dose*

يبين الشكل(٣) ان نسبة ازالة صبغة المثيلين الزرقاء عند زمن الاتزان 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.

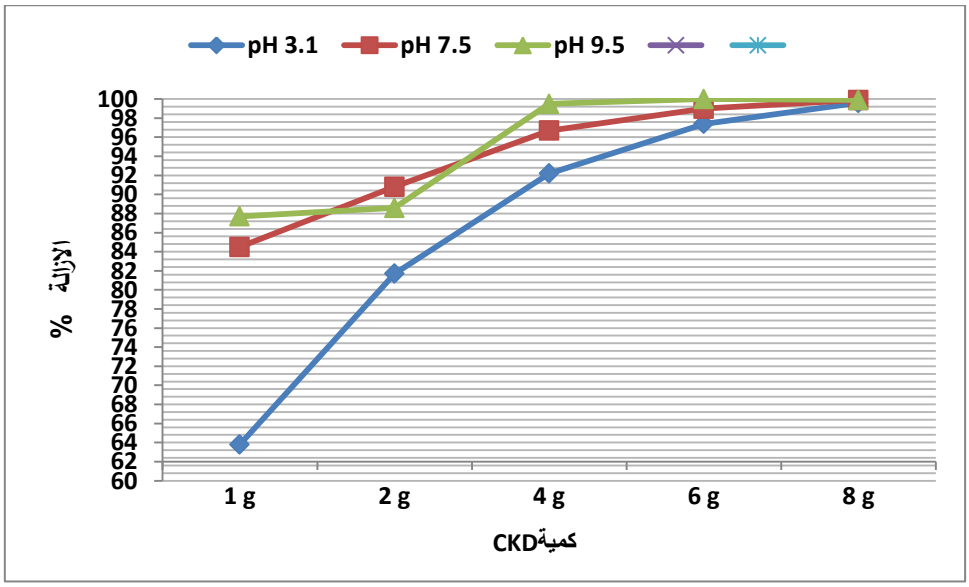
ان تاثير كمية المادة المازة على ازالة صبغة المثيلين الزرقاء لوحظ من خلال إجراء تجارب عديدة استخدمت جرعات مختلفة من المادة المازة(١ و ٢ و ٤ و ٦ و ٨غم) عند تركيز صبغة ٤٠ ملغم لتر⁻ وقيم اس هيدروجيني (٣,١ و ٧,٥ و ٩,٥) .يتضح من نتائج التجارب المختبرية ان نسبة ازالة الصبغة من محاليلها المائية (٦٣,٨%) كانت منخفضة نسبيا عند قيمة pH3.1 عند استخدام كمية ١غم من المادة المازة (CKD) وعند زيادة كمية المادة المازة الى ٨ غم 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 التي تمتلك قيمة (pH 12.4) وعند ذوبانها في المحاليل المائية للصبغة وبمساعدة عمليات الرج (rpm٢٢٥) توفر ايونات الهيدروكسيل السالبة التي قد تجعل الوسط متعادلاً مائلاً الى القاعدية الامر الذي يوفر ظروفاً مناسبة لإزالة الصبغة من محاليلها المائية،اضف الى ذلك أن زيادة كمية المادة المازة تعني زيادة في المساحة السطحية لمواقع الامدصاص التي تعمل على زيادة نسبة ازالة الصبغة

(Gong *et al.*,2013). اما عند استخدام قيمة اس هيدروجيني ٧,٥ و ٩,٥ فنسبة الازالة كانت كبيرة نسبيا المادة المازة لتتزايد مع تزايد كمية المادة المازة وتصل الى ٩٩,٩% والسبب في ذلك وفق ما نعتقد قد يعود الى تآزر تاثير قيمة الاس الهيدروجيني للوسط وتأثير القاعدية المضافة من ذوبان المادة المازة في الوسط فضلاً عن وجود مواقع تبادل اضافية كلما زادت

.

٨٤,٥ و ٨٧,٧% عند كمية ١ غم من

كمية المادة المازة التي هيأت ظروفاً 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



شكل(٣) كمية المادة المازة على نسبة ازالة الصبغة عند زمن الاتزان وقيم مختلفة من pH وتركيز ٤٠ ملغم/لتر من الصبغة .

References

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.

Ben Hamissa, A.M., Brouers F.,Mahjouls B.and Seffen 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.

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.

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

Sabio, .; Gonz lez, .; Gonz lez, . .; Gonz lez-Garc a, C.M.; Ramiro, A.; Gañan, J. Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol. Carbon 2004, 42, 2285–2293.

SARİOGLU ,M. and ATAY ,U.A. (2006) REMOVAL OF METHYLENE BLUE BY USING BIOSOLID. Global NEST Journal, Vol 8, No 2, pp 113-120, 2006

Soni,Meena, Ashok K.Sharma, Jitendra K.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.

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.

Wang S, Boyjoo Y, Choueib A (2005). A comparative study of dyeremoval using fly ash treated by different methods.Chemosphere 60:1401–1407.

Iscen, C.F., Kiran, I., Ilhan, S. (2007)Biosorprion of Reactive Black 5 dye by Penicillium restrictum:The Kinetic study. J.Hazard.Mater. 143, 335-338.

Jain R, Shrivastava M (2008). Adsorptive studies of hazardous dye Tropaeoline 000 from an aqueous phase onto coconut-husk. J. Hazard. Mater. 158:549–556.

Khattri, S.D.; Singh, M.K. Colour removal from aqueous solutions by adsorption. Indian J. Chem. Technol. 1998, 5, 230–234.

Martin, R.J.; Ng, W.J. The repeated exhaustion and chemical regeneration of activated carbon. Water Res. 1987, 21, 961–965.

ÖDEN, Muhammed Kamil and ÖZDEMİR, Celalettin(2013) Effect Of Temperature And pH By Adsorption Of Methylene Blue Onto Natural Boron Ore, Nevsehir, Turkey, June 18 – 21.

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.

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.

Removing of methylene blue dye from it aqueous solutions by using cement kiln dust(ckd)

Hazim.A.H.Al Robai **Khalid.S.Ali**

Alqasim Green University **Al qadisia University**

Environmental Sciences College **College of Education**

Abstract

In this study, the efficiency of the use of cement kilns dust (CKD investigated to remove the methylene blue dye (MB) from its aqueous solutions, in order to achieve it, a series of adsorption experiments conducted in lab for equilibrium reactions to test the effect of important parameters, the dose of adsorbent (CKD) , concentration of the adsorbate (methylene blue dye) , pH value and contact time.

The results of adsorption experiments of the equilibrium reactions showed that, it is clear the removal of the dye from its aqueous solutions was relatively low at acidic conditions 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 of dye. It may be due to the basic conditions that lead to an abundance of hydroxyl ions (OH^-).

- البحث مستل من رسالة الباحث الثاني

It was observed from the results an increase in the rate of removal of dye at the point or equilibrium time when increasing the concentration of the dye. When increase the dose of adsorbent has observed a significant increase in the rate of removal.

The reason for this may be due to synergy effect of both pH value of the media and 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.