

تقييم بعض الصخور ومعدن طيني في امتزاز الكاديوم من المياه العادمة للمجمع الكيميائي للفوسفات في العراق

أكرم عبد اللطيف أهديثي , فوزي محسن الغريبي و احمد مرزوق الزاوي
كلية الزراعة/ جامعة الانبار

الخلاصة

وجود تراكيز عالية من الكاديوم في المياه العادمة المنتجة كنتاج عرضي عند إنتاج الأسمدة في مجمع الأسمدة في غرب العراق سيسبب تلوث بالعناصر الثقيلة للتربة والمياه وبالتالي المحاصيل المزروعة في تلك المنطقة. لذا فان هدف هذه الدراسة هو تقييم الطريقة المؤثرة لتقليل تركيز الكاديوم في المياه العادمة. استخدمت أربعة مواد هي الصخور الفوسفاتية ومعدن طين البنتونايت والصخور الكلسية والصخور السيليسية لتقييم قدرتها في امتزاز الكاديوم. درس تأثير حجم الدقائق والوزن في سعة الامتزاز للمواد الأربعة. أظهرت النتائج إن سعة الامتزاز للمواد تحت الاختبار كانت بالترتيب الآتي: الصخور الفوسفاتية < طين البنتونايت < الصخور الكلسية < الصخور السيليسية. كما بينت النتائج أن الامتزاز انخفض بزيادة حجم الدقائق, إذ كان أعلى امتزاز عند الحجم اقل من 0.1 ملم ولجميع المواد يليه الحجم 0.1-0.5 ملم ثم الحجم 0.5-1.0 ملم. على العكس من ذلك أظهرت النتائج أيضا أن كمية الكاديوم الممتز ازداد بزيادة وزن المادة لكل وحدة من المياه العادمة وكانت بالترتيب التالي 0.5 gm < 0.25 gm < 0.1 gm . كما وأوضحت نتائج العديد من المعادلات الحركية إن تفاعل امتزاز الكاديوم لجميع المواد المستخدمة وللحجوم الثلاثة والأوزان المستخدمة يمكن وصفه طبقا لمعادلة الرتبة الأولى (First order equation).

Evaluation of some Rocks and Clay Mineral in Adsorption of Cadmium from Wastewater of Chemical Complex of Phosphate in Iraq

Akram A. Al-Hadethi , F. M. Al-Greary and A. M. Al-Zawi
College of Agriculture/ University of Al-Anbar

Abstract

The presence of high concentration of cadmium (Cd) in the by-product treated wastewater of phosphate industry in west of IRAQ caused real heavy metal pollution for soil, water resources, and crops in the area. Accordingly, the aim of this study is to evaluate the effective method to reduce cadmium concentration of treated wastewater. Four locally available materials namely rock phosphate, bentonite clay, lime and silicate rocks were evaluated as cadmium adsorbing agents. Effect of weight and piratical size in Cd adsorption capacity of each material were also evaluated.

Results showed that adsorption capacity of the tested materials in the following order: rock phosphate> bentonite clay> lime> silicate rocks. Results also showed that the that the best size making higher adsorbing is < 0.1 mm, then 0.1 – 0.5 mm and then 0.5 – 1.0 mm. Also, the amount of Cd adsorbed by each material increase with the increase of weight of adsorbing material added per unit of wastewater. Amount of Cd adsorbed in relation to weigh of material added is in the

following order: 0.5 gm > 0.25 gm > 0.1gm. While the adsorbing decrease with the increase of material particle size. Also First order equation was the best fit equation which is described the adsorption of cadmium in four tested materials, particles size and weights of materials added.

المقدمة

المياه العادمة هو مصطلح يطلق على المياه الملوثة والتي تعرف بأنها المياه الرديئة بسبب إضافة المواد الضارة فيها (مخلفات الصناعات، مياه المجاري) وبتركيز عالية في مكوناتها الطبيعية الأساسية الناتجة من تداخلات الإنسان مما يجعل هذه المياه غير صالحة للاستعمالات الزراعية (1، 2). يعتبر تلوث المياه من المشاكل العالمية الكبيرة، وتختلف طبيعة المياه العادمة من حالة إلى أخرى وهذا يعتمد على طبيعة المصدر الذي يطرح المياه العادمة، فمنها ما يؤثر إيجابياً على النبات لما يحويه من العناصر الغذائية الضرورية للنبات ومنها ما يؤثر سلبياً في النبات أو في صحة الإنسان (3، 4) وأشار تقرير منظمة الأغذية والزراعة الدولي (5) ، (إن المياه العادمة تحتوي على نسبة (99.9 % ماء) والباقي مواد عالقة تمثل المركبات العضوية والصناعية والعناصر الثقيلة مثل الزرنيخ والكاديوم والكروم والنحاس والزنك والرصاص. أديا تقدم الصناعة وزيادة الكثافة السكانية إلى زيادة الطلب على المياه. وأن غالبية دول العالم تستخدم المياه العادمة بعد معالجتها وبمختلف الطرق الشائعة في ري المزروعات وذلك لاحتوائها على عناصر مغذية وضرورية للنبات (6).

تعد عملية الامتزاز (Adsorption) أحد الطرق الكيميائية المستخدمة في معالجة المياه العادمة باستعمال مادة مازة (Adsorbent) لها القابلية على امتزاز بعض المواد المذابة غير المرغوب فيها والروائح والألوان من المياه، والامتزاز هو عملية ارتباط الجزيئات أو الذرات أو الأيونات من الحالة الغازية أو السائلة على الأسطح الصلبة (Sharma, 1986)، ومن أهم المواد المستخدمة في تنقية المياه هي مادة الفحم المنشط ولهذه المادة القابلية على امتزاز 98 % من المواد العضوية المذابة والروائح والألوان (8). يلعب تركيز المادة الممتزة دوراً مهماً إذ كلما زاد تركيز المادة في المحلول كلما زادت الكمية الممتزة على السطح حتى الوصول إلى حالة الاتزان، إذ أكد (Tarkik, 1973) بأن زيادة تركيز المادة الممتزة يؤدي إلى زيادة سعة الامتزاز. كما تلعب طبيعة السطح ألاماز دور مهم إذ إن لسطح المادة الذي يحصل عليه الامتزاز له أهمية بالغة في امتزاز الأيونات من خلال نوع الشحنة والمساحة السطحية للمادة وحجم المسامات وتوزيعها على السطح، فوجد أن امتزاز المركبات العضوية حصل بصورة أكبر على سطح الألومينا (Alumina) مقارنة بسطح معادن الكاؤولين والسليكا (10). وان خصائص المادة ألامازة تحدد قابلية امتزاز الأيونات أو الجزيئات على تلك المادة وهذه الخصائص تتمثل بالقطبية و الذوبانية و الوزن الجزيئي و الشكل و الحجم، إذ وجد (11) إن مبيد الباراكوت (Baraquat) له قابلية امتزاز عالية على الأطيان مقارنة مع المبيدات الأخرى وهذا يعود إلى إن قطبية هذا المبيد، وان انخفاض درجة تأين المادة الممتزة وارتفاع وزنها الجزيئي يزيد من قابلية امتزازها (12).

إن مجمع الأسمدة في القائم يقوم بطرح نفايات سائلة ذات طبيعة حامضية وقاعدية، ووحدة معاملة ال pH في هذه المجمع تقوم بترسيب بعض الملوثات الصلبة وهذا لا يعني التخلص من العناصر الثقيلة السمية الموجودة في تلك النفايات، إذ تحتوي على كمية لا يستهان بها من الكاديوم والرصاص والزنك والفلور وأملاح النترات (13). لذا هدف هذا البحث إلى دراسة قابلية بعض الصخور ومعدن طيني وجميعها متوفرة بالقرب من المجمع في امتزاز الكاديوم من المياه العادمة وذلك لان تركيزه الأعلى بين العناصر الثقيلة في هذه المياه.

المواد وطرائق العمل

المياه العادمة ومواد المعالجة

جلبت كميات من المياه العادمة وهي مياه حامضية وقاعدية ومتعادلة من موقع الشركة العامة للفوسفات في القائم غرب العراق إلى موقع الدراسة في وزارة العلوم والتكنولوجيا، بعد التحليل الكيميائي لها ومعرفة تركيز العناصر الثقيلة فيها ركزت الدراسة على استخدام المياه المتعادلة (المخلوطة) في هذه الدراسة. يبين جدول 1 أهم الخصائص الكيميائية لهذه المياه. أما المواد التي استخدمت في الدراسة وهي صخر فوسفاتي غير معامل و معدن طين البنتونايت و صخور كلسية و صخور سيليسية وجميعها جلبت من الصحراء الغربية في محافظة الأنبار والقريبة من مجمع الأسمدة في القائم، ويبين جدول 2 بعض الخصائص الكيميائية لهذه المواد.

حجم الدقائق

بهدف دراسة تأثير حجم الدقائق في امتزاز الكاديوم فقد اختيرت ثلاثة أحجام (اقل من 0.1 ملم ، 0.1 – 0.5 ملم ، 0.5 – 1 ملم) من المواد المستخدمة في المعالجة وهي الصخور الفوسفاتية و معدن البنتونايت و الصخور الكلسية و الصخور السيليسية. اخذ وزن 1 غم من المواد الثلاثة (بنتونايت، صخور كلسية، صخور سيليسية) وثلاثة حجوم وبمكررين (3 حجم ، 3 مادة ، 2 مكرر =18) ووضعت في حاوية بولي اثيلين سعة 100 سم³ وتم معاملتها مع 50 سم³ من المياه العادمة المتعادلة والتي اضيف إليها الكاديوم بتركيز 50 ملغم لتر⁻¹ بهيئة (CdSO₄ 8/3 H₂O) في حين اخذ 0.25 غم من مادة الصخر الفوسفاتي وثلاثة حجوم أيضاً وبمكررين (3 حجم ، 1 مادة ، 2 مكرر = 6) وتم مفاعلتها مع 50 سم³ من المياه العادمة المتعادلة المضاف إليها الكاديوم بتركيز 400 ملغم لتر⁻¹ . وضعت الحاويات في حمام مائي . هزاز (water bath – shaker) عند درجة حرارة 298 كلفن (25 م°) ، واستخدمت ست أوقات رج وهي 30، 60، 120، 180، 240، 300 دقيقة أي بعدد كلي 144 حاوية، بعد انتهاء كل فترة رج ترفع 24 حاوية وترشح باستخدام ورق الترشيح نوع 42 whatman ويقدر الكاديوم بواسطة جهاز الامتصاص الذري (Atomic absorption Shimadzu 670) وتحسب الكمية الممتزة على كل مادة.

وزن المادة

لدراسة تأثير الوزن في امتزاز الكاديوم اختيرت ثلاثة أوزان لكل مادة من المواد المستخدمة في الدراسة و الأوزان هي 0.1 غم و 0.5 غم و 1.0 غم بحجم اقل من 0.1 ملم (الحجم الأكثر فعالية في امتزاز الكاديوم)، اخذ كل وزن من الأوزان للمواد الثلاثة (البنتونايت، صخور كلسية، صخور سيليسية) وأضيف لها 50 سم³ من المياه العادمة التي رفع تركيز الكاديوم فيها إلى 50 ملغم لتر⁻¹ أي بعدد (3 وزن × 3 مادة × 2 مكرر = 18) في حين أخذت الأوزان 0.1 غم و 0.5 غم و 1.0 غم من مادة الصخر الفوسفاتي وأضيف لها 50 سم³ من المياه العادمة التي رفع تركيز الكاديوم فيها إلى 400 ملغم لتر⁻¹ أي بعدد (3 وزن × 1 مادة × 2 مكرر = 6) ثم وضعت في حمام مائي هزاز (water bath shaker) عند درجة حرارة 298 كلفن واستخدمت ست أوقات رج وهي 30، 60، 120، 180، 240، 300 دقيقة ليصبح العدد الكلي 144 حاوية وبعد انتهاء كل فترة رج ترفع 24 حاوية وترشح باستخدام ورق الترشيح نوع (42 whatman) وبعدها قدر تركيز الكاديوم في المحلول بجهاز الامتصاص الذري وحسبت الكمية الممتزة على كل مادة.

جدول (1) بعض الخصائص الكيميائية ومحتوى بعض العناصر الثقيلة للمياه العادمة ذات درجة التفاعل المختلفة

المياه قاعدية	المياه مخلوطة (معادلة)	المياه حامضية	الخواص
12.5	6.5	2.0	pH
9.0	6.0	9.6	EC دسيسيمتر. م ¹⁻
390.0	370.0	450.0	($\mu\text{g L}^{-1}$) Cd
619.0	22.0	1125.0	($\mu\text{g L}^{-1}$) Cr
57.5	5.0	65.0	($\mu\text{g L}^{-1}$) Pb
30.0	19.5	31.5	($\mu\text{g L}^{-1}$)Co
29.0	26.5	650.0	($\mu\text{g L}^{-1}$) Ni
2.0	16.0	184.0	($\mu\text{g L}^{-1}$) Cu
ND	17.5	169.5	($\mu\text{g L}^{-1}$) Mn
ND	24.0	3025.0	($\mu\text{g L}^{-1}$)Fe

جدول (2) بعض الخصائص والمكونات الكيميائية لمواد المعالجة

صخور سيليسية	صخور كلسية	البنطونايت	صخور فوسفاتية	الخواص
66.7	0.36	0.57	2.4	SiO ₂ %
1.93	0.64	0.16	-	Al ₂ O ₃ %
0.6	0.05	5.5	-	Fe ₂ O ₃ %
8.4	3.55	4.0	51.5	% CaO
6.4	0.3	4.0	0.6	% MgO
0.6	-	2.0	-	Na ₂ O %
-	-	-	24.0	P ₂ O ₅ %
5.1	3.9	20.3	4.1	السعة التبادلية الكاتيونية (CEC) سنتيمول/ 100 غم مادة

حركيات امتزاز الكاديوم (Kinetic of cadmium adsorption)

استخدمت عدة معادلات رياضية (أسس الكيمياء الحركية Chemical kinetics) تصف امتزاز

الكاديوم في مجموعة من مواد المعالجة، وهذه المعادلات:

$$q_t = q_0 - K \quad \text{Zero order equation} \quad \text{1) معادلة الرتبة صفر}$$

$$\ln q_t = \ln q_0 - Kt \quad \text{First order equation} \quad \text{2) معادلة الرتبة الأولى}$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_0} + Kt \quad \text{Second order equation} \quad \text{3) معادلة الرتبة الثانية}$$

$$q_t = q_0 Kt^{1/2} \quad \text{Parabolic diffusion} \quad \text{4) معادلة الانتشار}$$

$$\ln q_t = \ln k - 1/n \ln t \quad \text{Two constant rate} \quad \text{5) معادلة الدالة الأسية}$$

$$q_t = q_0 - k \ln t \quad \text{Elovich equation} \quad \text{6) معادلة ايلوفج}$$

إذ إن:

q_0 : كمية الكاديوم الممتزة عند الزمن = صفر
 q_t : كمية الكاديوم الممتزة عند الزمن لا يساوي صفر
 K : معامل الامتزاز
 n, k : ثوابت

لتحديد انسب معادلة يحصل فيها أعلى امتزاز للكاديوم تم اعتماد مؤشرين هما معامل التحديد r^2 والخطأ القياسي التقديري SE. e (Standard error of estimate).

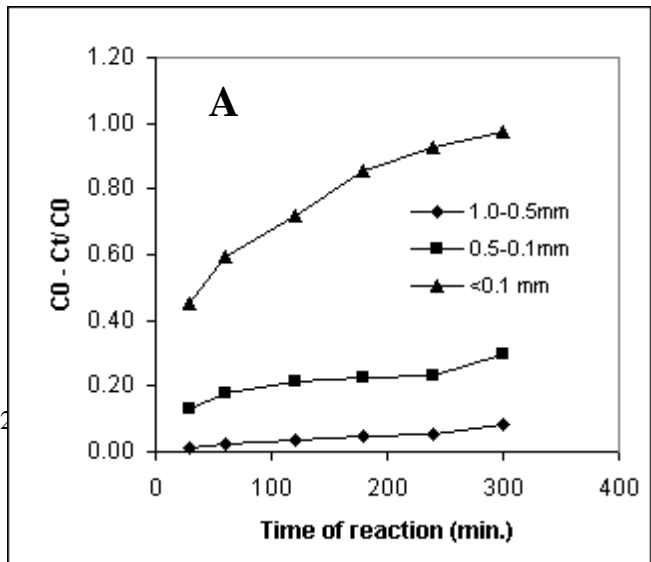
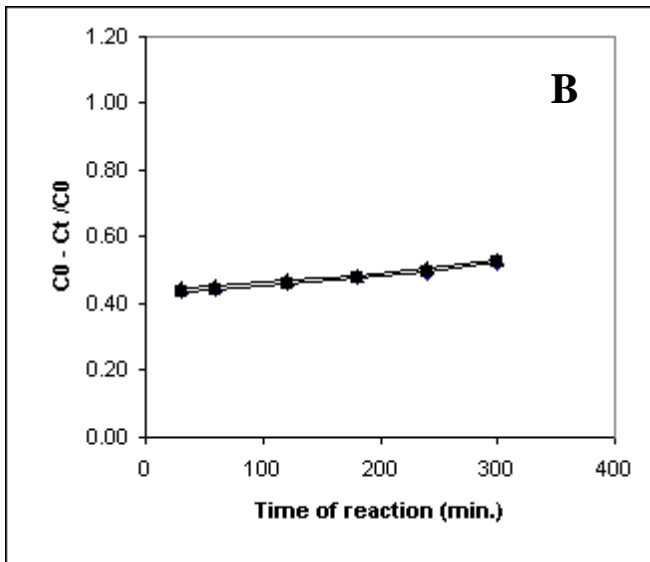
النتائج والمناقشة

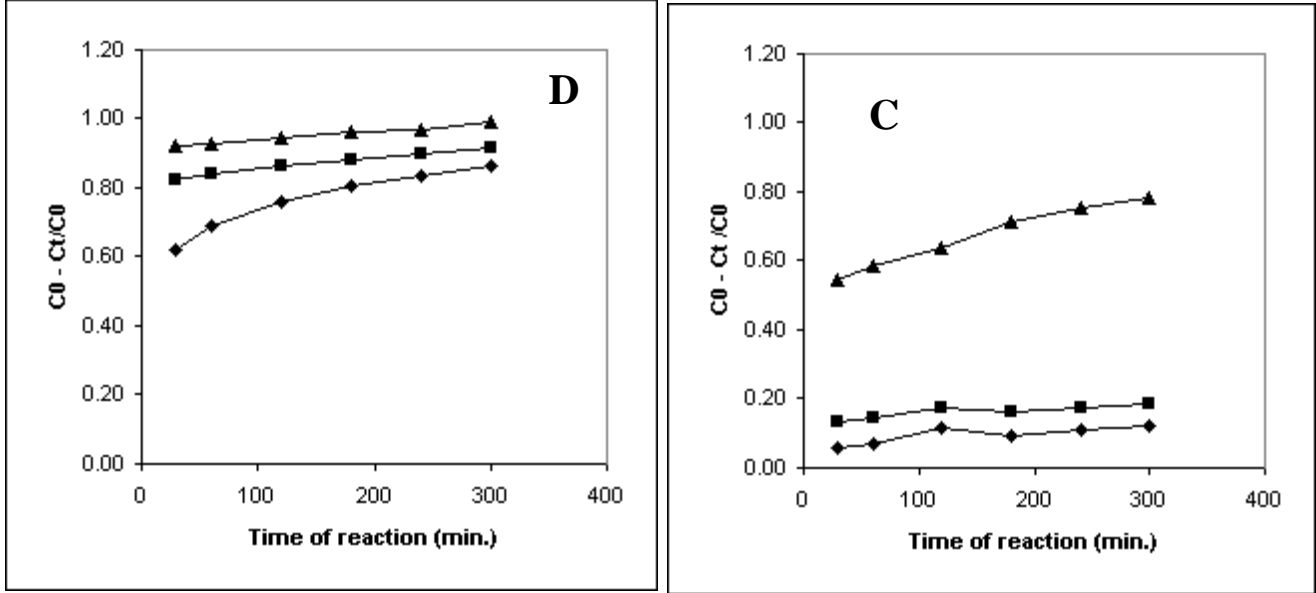
المياه العادمة والمواد المستخدمة في الامتزاز

تبين جدول 1 بعض خصائص المياه العادمة (حامضية, قاعدية, متعادلة) الناتجة من عمليات تصنيع الاسمدة الفوسفاتية. إذ يلاحظ ان عمليات التعادل المتبعة في المجمع تقلل الى حد كبير من تراكيز العناصر الثقيلة, الا انه تبقى تراكيز عالية من العناصر الثقيلة في المياه المتعادلة الناتجة من عملية الخلط للمياه الحامضية والقاعدية. لذلك استخدمت هذه المياه في دراسة امتزاز الكاديوم لان تركيزه كان الاعلى. اما جدول 2 فيوضح بعض الخصائص الكيميائية لأربع مواد متوفرة وقريبة من المجمع الكيميائي للفوسفات لاستخدامها في تجارب الامتزاز، وهي الصخر الفوسفاتي غير المعامل وهو احد المواد التي أثبتت بان لها القابلية في امتسك بعض المواد المشعة الموجودة في النفايات السائلة الناتجة من عملية تصنيع الأسمدة الفوسفاتية وكما ذكرها (14)، والصخور السيليسية والتي وجد بان لها كفاءة عالية في امتزاز بعض المركبات العضوية من المياه الصناعية، ومعدن طين البنتونايت المتوفر بالقرب من المجمع وهو ذو سعة تبادلية عالية ويمتاز بالمساحة السطحية العالية وذات مواقع شحنات فعالة (15) قد يكون له دور كبير في امتزاز الكاديوم من المياه العادمة فضلاً عن استخدام الصخور الكلسية المطحونة والمتوفرة محلياً في عملية الامتزاز.

تأثير حجم دقائق المادة المازة

يوضح شكل 1 تأثير حجم كل مادة من هذه المواد في الكمية الممتزة من الكاديوم المضاف إلى المياه العادمة. إذ يلاحظ من الشكل 1. A بأن كمية الكاديوم الممتز من المياه العادمة على الصخور الفوسفاتية تقل مع زيادة حجم دقائق المادة.



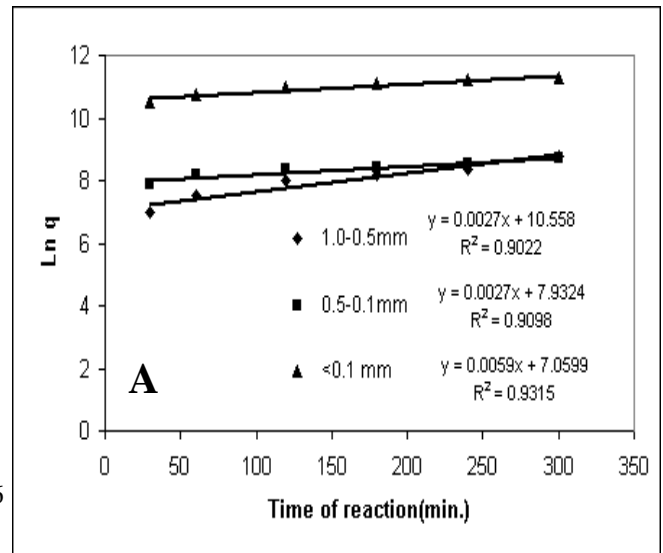
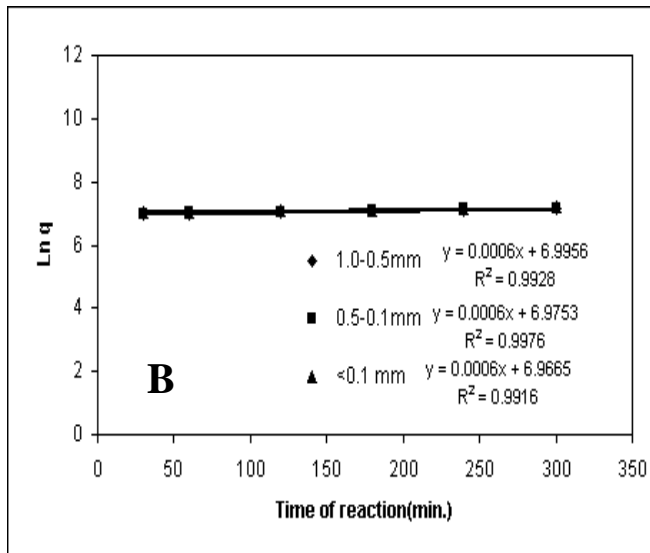


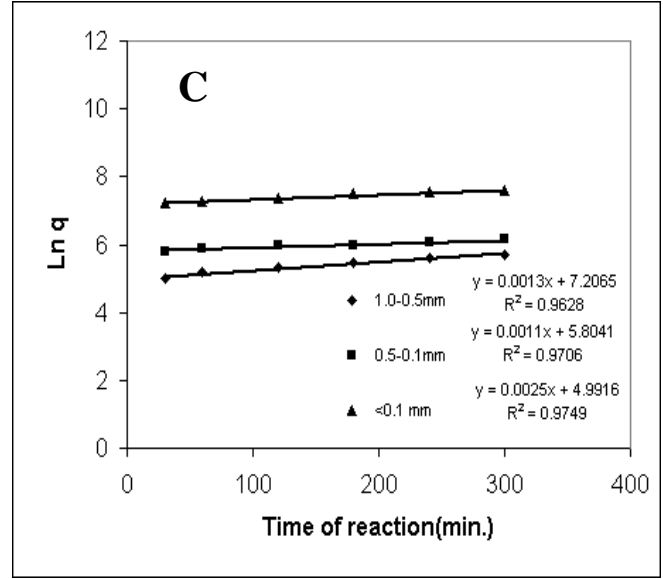
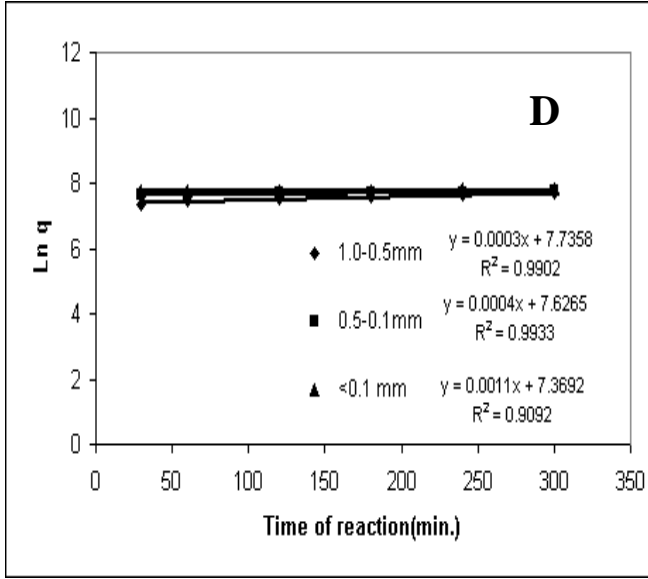
شكل (1) تأثير حجم الدقائق في كمية الكاديوم الممتازة مع الزمن
A: الصخور الفوسفاتية B: طين البنتونايت C: الصخور الكلسية D: الصخور السيليسية
C0: التركيز الابتدائي X الكمية المضافة (ملغم. 50 مل⁻¹)

ويلاحظ بأن هناك زيادة في كمية الكاديوم الممتاز بدرجة كبيرة عند الحجم اقل من 0.1 ملم مقارنة مع الحجمين 0.1 – 0.5 و 0.5 – 1.0 ملم، ويبين الشكل أيضاً بأن كمية الكاديوم الممتاز تزداد مع الزمن ويبدو ذلك واضحاً عند الحجم اقل من 0.1 ملم إذ يزداد الكاديوم الممتاز مع الزمن في حين كانت كمية الكاديوم الممتاز في الحجمين 0.1 – 0.5 و 0.5 – 1.0 ملم متقاربة وقليلة بالمقارنة مع الحجم اقل من 0.1 ملم، ومن المنحنيات الموجودة في الشكل يتضح بأن الزمن اللازم للامتزاز للوصول إلى حالة الاتزان عند الزمن 180 دقيقة. أما حجوم معدن البنتونايت فنلاحظ من شكل 1. B بأن كمية الكاديوم الممتازة مع الزمن متقاربة في الحجمين الثلاثة المستخدمة، إذ يلاحظ بأن منحنيات الامتزاز على الحجمين اقل من 0.1 و 0.5 – 1.0 و 0.5 – 1.0 ملم متطابقة تقريباً وتمثل خطوط مستقيمة تقريباً مع الزمن، بينما كان لحجم الدقائق في الصخور الكلسية تأثير واضح في الامتزاز، إذ يبين شكل 1 C تأثير حجم الدقائق للصخور الكلسية في كمية الكاديوم الممتاز إذ تقل كمية الكاديوم الممتاز مع زيادة حجم دقائق الصخور الكلسية، كما يلاحظ بأن كمية الكاديوم الممتاز عند الحجم اقل من 0.1 ملم ازدادت مع الزمن وبدرجة واضحة في حين كانت الزيادة في الكمية الممتازة من الكاديوم عند الحجمين 0.1 – 0.5 و 0.5 – 1.0 ملم متقاربة إلى حد ما واقل بكثير عند الحجم اقل من 0.1 ملم. يوضح الشكل 1 D تأثير حجم الدقائق للصخور السيليسية في الكمية الممتازة وأن الزيادة في حجم الدقائق يؤثر على كمية الامتزاز، إذ يلاحظ إن حجم الدقائق التي قطرها اقل من 0.1 ملم أعطى أعلى امتزاز يليه الحجم 0.1 – 0.5 ثم الحجم 0.5 – 1.0 ملم. بصورة عامة يوضح شكل 1 إن كمية الكاديوم الممتازة على

المادة ولجميع المواد المستخدمة في عمليات الأمتزاز تقل مع زيادة حجم المادة ويعزى سبب ذلك إلى إن صغر حجم الدقائق يزيد المساحة السطحية لها وهذا يتفق مع ما جاء به (16). كما يلاحظ إن كمية الكاديوم الممتز على الصخور الفوسفاتية عند استخدام الحجم أقل من 0.1 ملم تزيد عنه في طين البنتونايت و الصخور الكلسية و الصخور السيليسية بنحو 56.4 , 38.23 , 28.5 مرة على التوالي ، إذ يتضح من النتائج إن أعلى امتزاز للكاديوم وبغض النظر عن حجم الدقائق كان في الصخور الفوسفاتية ويرجع السبب في ذلك إلى الألفة الكيميائية (Chemical Affinity) العالية بين الكاديوم والصخور الفوسفاتية (14) ، و يليه امتزاز الكاديوم في الصخور السيليسية التي لها القابلية العالية في امتزاز المواد العضوية ثم يليه معدن طين البنتونايت على الرغم من السعة التبادلية الكاتيونية العالية له، بينما كان أقل امتزاز في الصخور الكلسية وذلك لأنها صخور غير فعالة وتقل فيها مواقع الامتزاز (18) ، لذا يمكن ترتيب المواد الأربعة المستخدمة في المعالجة وقدرتها على الامتزاز وبغض النظر عن حجم الدقائق المستخدم بالترتيب التالي: الصخور الفوسفاتية < الصخور السيليسية < طين البنتونايت < الصخور الكلسية. كذلك تبين النتائج إن أفضل حجم يحصل عنده أعلى امتزاز هو أقل من 0.1 ملم لذا يمكن ترتيب الكمية الممتزة من الكاديوم اعتماداً على الحجم وبغض النظر عن المواد المستخدمة إلى ما يلي : الحجم أقل من 0.1 ملم < 0.1 – 0.5 ملم < 0.5 – 1.0 ملم.

أخضعت النتائج إلى المعادلات الرياضية والتي تعتمد على أسس الكيمياء الحركية وذلك لمعرفة أفضل معادلة. يبين جدول 3 المتغيرات الإحصائية للمواد الأربعة المستخدمة في المعالجة باستخدام ست معادلات. وأوضحت النتائج بأن أقل خطأ قياسي وأعلى معامل تحديد لجميع المواد المستخدمة وللحجوم الثلاثة كان في معادلة الرتبة الأولى (First order equation)، إذ يتضح من النتائج المبينة في شكل 2 العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لكمية الكاديوم الممتزة على المادة و زمن التفاعل عند مختلف الحجوم، إذ يتضح بأن كمية الكاديوم الممتزة على المادة تقل مع زيادة الحجوم في الصخور الفوسفاتية و الصخور الكلسية و الصخور السيليسية. بينما في طين البنتونايت يكون الامتزاز متطابق تقريباً لجميع الحجوم وذلك لأنه على الرغم من حصولنا على الحجوم الثلاثة في عملية النخل إلا أنه بمجرد وضع أي حجم في المحلول سيتحلل ويصل إلى أصغر حجم وهو أقل من 0.10 ملم لذا كانت نتائج تأثير الحجم متطابقة تقريباً.





شكل (2) العلاقة بين كمية الكاديوم الممتزة مع الزمن بتأثير حجم الدقائق حسب معادلة الرتبة الأولى

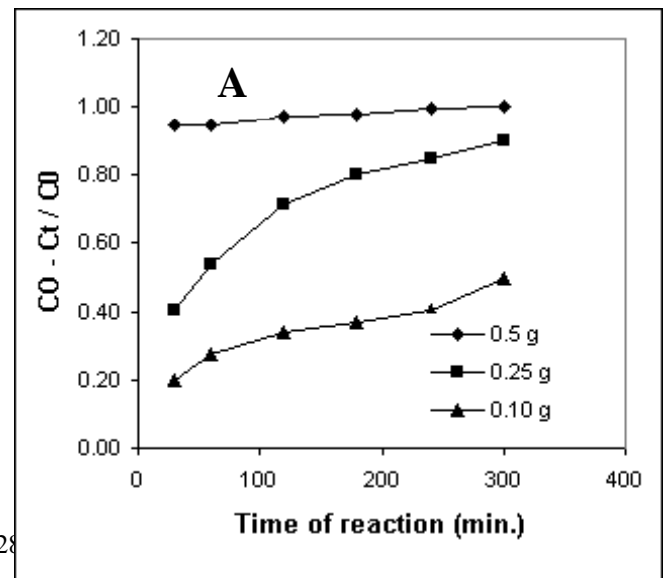
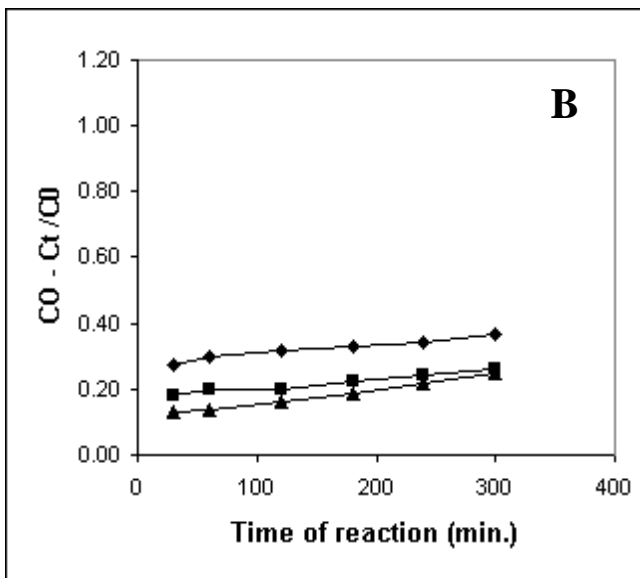
A: الصخور الفوسفاتية B: طين البنتونايت C: الصخور الكلسية D: الصخور السيليسية

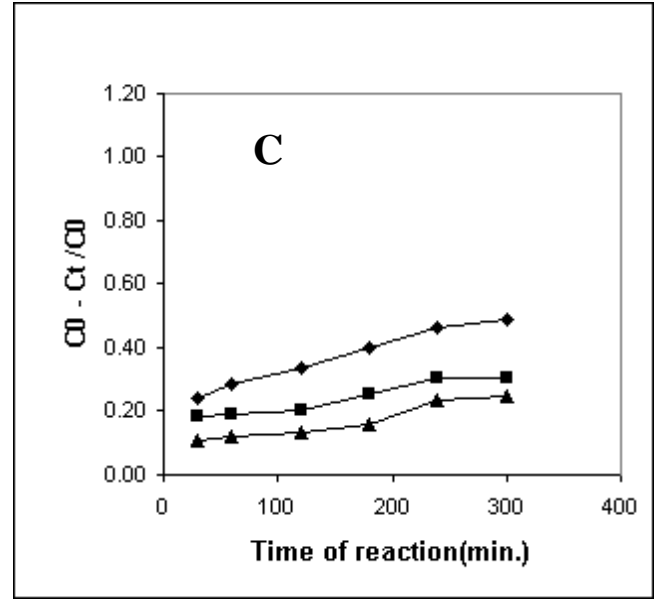
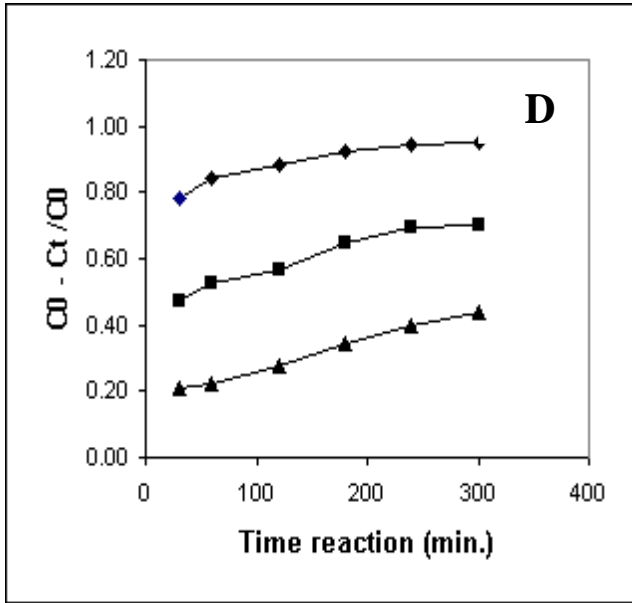
Lnq: لوغاريتم الكمية الممتزة من الكاديوم عند الزمن t

تأثير وزن المادة المازة

لدراسة تأثير وزن المادة المستخدم في امتزاز الكاديوم، فقد استخدمت ثلاثة أوزان هي 0.25 و 0.50 و 0.10 غم وللمواد الأربعة (الصخور الفوسفاتية، طين البنتونايت، الصخور الكلسية، الصخور السيليسية) ، ويبين شكل 3 تأثير وزن كل مادة في كمية الكاديوم الممتز والمضاف إلى المياه العادمة. إذ يلاحظ من شكل 3 إن كمية الكاديوم الممتز على الصخور الفوسفاتية تزداد مع زيادة وزن الصخور المستخدمة، كما يوضح الشكل إن كمية الكاديوم الممتزة تزداد مع زيادة زمن التفاعل للأوزان 0.10 , 0.25 غم بشكل واضح في حين كانت الزيادة في كمية الكاديوم الممتزة عند استخدام الوزن 0.50 غم زيادة قليلة جداً مع الزمن. كذلك بين الشكل 3 إن كمية الكاديوم الممتز على البنتونايت تزداد مع زيادة وزن البنتونايت المستخدم (0.50 و 0.25 و 0.10 غم) ويوضح الشكل أيضاً إن كمية الكاديوم الممتز تزداد مع زيادة زمن التفاعل للأوزان الثلاثة، إذ لوحظ إن الكمية الممتزة تزداد بنسبة قليلة مع الزمن. وينفس صيغة التفاعل فأن كمية الكاديوم الممتز على الصخور الكلسية تزداد مع زيادة وزن المادة ، إذ يبين الشكل 3 بأن كمية الكاديوم الممتز تزداد مع زيادة زمن التفاعل للأوزان الثلاثة ويلاحظ إن الكمية الممتزة من الكاديوم عند الوزن 0.50 غم تزداد مع الزمن وهذا يبدو واضحاً أيضاً للأوزان 0.10 و 0.25 غم، إذ يزداد امتزاز الكاديوم بكمية قليلة مع الزمن. ويبين شكل 3 نفس سلوك المواد السابقة إذ تزداد كمية الكاديوم الممتز على الصخور السيليسية مع زيادة وزن المادة المازة كما يوضح الشكل بأن كمية الكاديوم الممتز ازدادت مع زيادة زمن التفاعل وبشكل واضح لجميع الأوزان. وبصورة عامة يتضح من شكل 3 بأن كمية الكاديوم الممتزة على المادة ولجميع المواد المستخدمة في عمليات الامتزاز تزداد مع زيادة وزن المادة وربما يعود سبب ذلك هو انه بزيادة وزن المادة تزداد مواقع الامتزاز وهذا يتفق مع

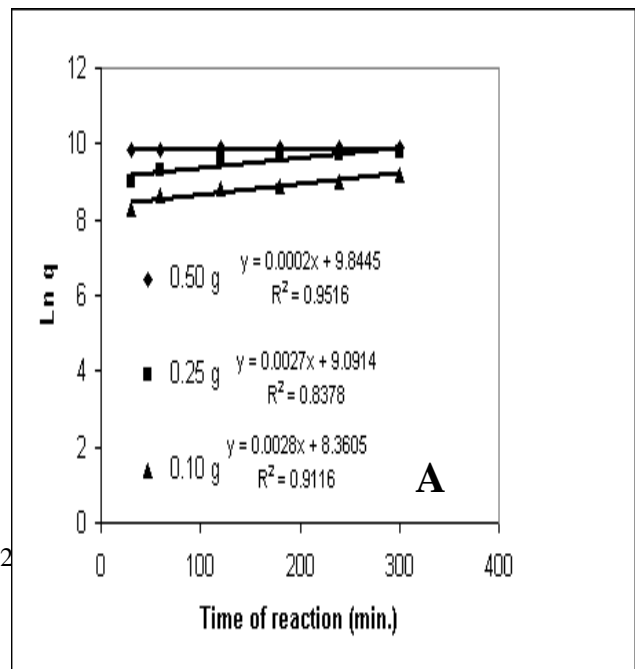
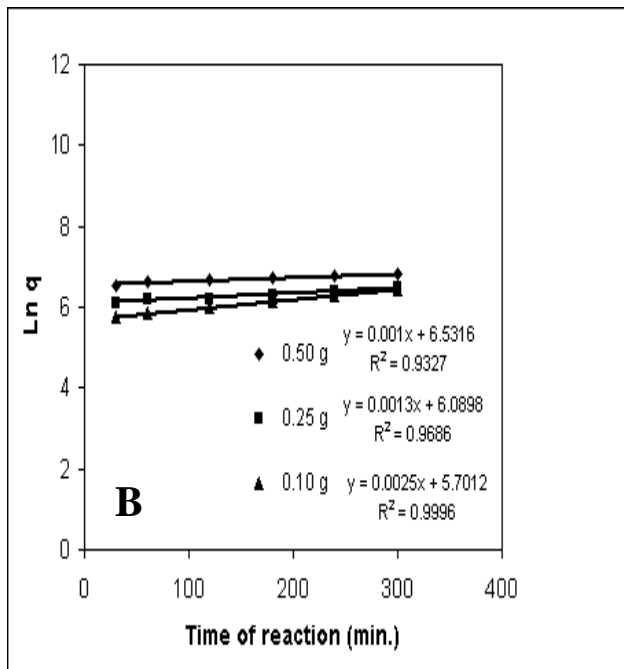
(19) الذين درسوا حركية امتزاز بعض المواد الفينولية على سطح مسحوق الفحم المتطاير من المحاليل المائية ويدرجات حرارة مختلفة ووجدوا إن زيادة وزن المادة المازة يؤثر في زيادة سعة الامتزاز، وأيضاً تبيين الأشكال نفسها بأن الزمن اللازم لامتزاز الكادميوم المضاف إلى المياه العادمة المخلوطة وللوصول إلى حالة الاتزان للمواد الأربعة المستخدمة في عمليات الامتزاز ولكافة الأوزان كان عند الزمن 180 دقيقة (3 ساعات) وهذا يتفق مع ما جاء به (20) الذي استخدم الفحم المتطاير (Fly ash) في إزالة الكروم من المياه العادمة في زمن ثلاث ساعات. إن كمية الكادميوم الممتز على الصخور الفوسفاتية عند الزمن 180 دقيقة عالية بالمقارنة مع الكمية الممتزة من الكادميوم عند الزمن نفسه في المواد الأخرى (البنتونايت ، الصخور الكلسية ، الصخور السيليسية) إذ أنها عالية إذ يلاحظ من النتائج بأن كمية الكادميوم الممتز على الصخور الفوسفاتية عند الزمن 180 دقيقة وللوزن 0.50 غم يزيد عن الكمية الممتزة على البنتونايت والصخور الكلسية والصخور السيليسية وللوزن نفسه بمقدار 8.45 , 19.42 , 23.61 مرة على التوالي وهذا ربما يعود إلى اختلاف في طبيعة المواد المستخدمة إذ إن الامتزاز يتأثر بعوامل عديدة منها درجة التفاعل والمساحة السطحية ونوع المعدن الطيني وحجم الدقائق (16، 21). كما يتضح من النتائج إن أعلى امتزاز للكادميوم وبغض النظر عن وزن الدقائق كان في الصخور الفوسفاتية ويرجع السبب في ذلك إلى الألفة الكيميائية (Chemical Affinity) العالية بين الكادميوم والصخور الفوسفاتية (14) ويليه امتزاز الكادميوم على الصخور السيليسية والذي له القابلية العالية على امتزاز المواد العضوية وكما وجدها (17) ثم يليها معدن طين البنتونايت على الرغم من أنه يمتاز بالسعة التبادلية الكاتيونية العالية بالمقارنة مع المواد الأخرى، بينما كان أقل امتزاز على الصخور الكلسية وذلك لأنها صخور غير فعالة وتقل فيها مواقع الامتزاز (18)، لذا يمكن ترتيب المواد الأربعة المستخدمة في المعالجة ومدى قدرتها على الامتزاز وبغض النظر عن الوزن المستخدم بالترتيب التالي : الصخور الفوسفاتية < الصخور السيليسية < طين البنتونايت < الصخور الكلسية . وتبين النتائج بأن أفضل وزن يحصل عنده أعلى امتزاز هو 0.50 غم لذا يمكن ترتيب الكمية الممتزة من الكادميوم اعتماداً على الوزن وبغض النظر عن المواد المستخدمة إلى ما يلي :
الوزن 0.50 غم < 0.25 غم < 0.10 غم.

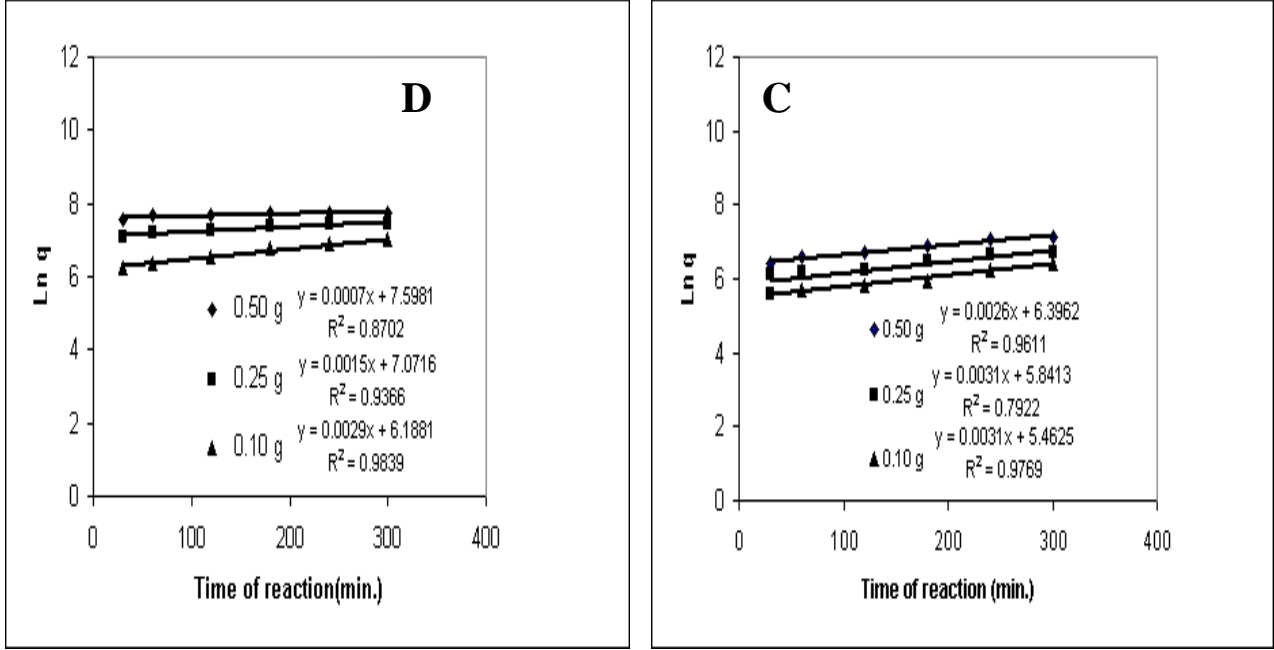




شكل (3) تأثير وزن المادة في كمية الكاديوم الممتزة مع الزمن
A: الصخور الفوسفاتية B: طين البنتونايت C: الصخور الكلسية D: الصخور السيليسية
C0: التركيز الابتدائي X كمية المضافة (ملغم . 50 مل⁻¹)

أخضعت النتائج السابقة إلى معادلات تعتمد على أسس الكيمياء الحركية، ولاستخدام تلك المعادلات اعتمدنا على مؤشرين إحصائيين هما الخطأ القياسي التقديري (SE.e) ومعامل التحديد (r^2) لوصف المعادلة الأفضل. و يبين الجدول 4 المتغيرات الإحصائية للمواد الأربعة المستخدمة في عمليات الامتزاز باستخدام ست معادلات، وأوضحت النتائج بأن اقل خطأ قياسي (SE.e) وأعلى معامل تحديد (r^2) لجميع المواد المستخدمة ولكافة الأوزان كانت عند استخدام معادلة الرتبة الأولى (First order equation)، إذ يوضح الشكل 4 العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لكمية الكاديوم الممتز مع الزمن حسب معادلة الرتبة الأولى، إذ يلاحظ بأن كمية الكاديوم الممتز في الصخور الفوسفاتية والبنتونايت والصخور الكلسية والصخور السيليسية تزداد مع الزمن ومع زيادة وزن المادة.





شكل (4) العلاقة بين كمية الكاديوم الممتزة مع الزمن بتأثير وزن المادة حسب معادلة الرتبة الأولى
A: الصخور الفوسفاتية B: طين البنتونايت C: الصخور الكلسية D: الصخور السيليسية
Lnq: لوغاريتم الكمية الممتزة من الكاديوم عند الزمن t

المصادر

- 1- الجليل، حكمت صافي. 2000 . تأثير تسرب المياه الصناعية من المجمع الكيماوي في القائم في تلوث المياه الجوفية والسطحية. رسالة دكتوراه كلية العلوم جامعة بغداد.
- 2- الدليمي، احمد خلف. 2002 استخدام المياه العادمة من معمل الفوسفات في القائم للري وتأثيرها في تلوث التربة والنبات. أطروحة ماجستير كلية الزراعة _ جامعة الانبار.
- 3- الجلعوط، احمد بن محمد عبد القادر. 2003. اقتصاديات استخدام مياه الصرف الصحي المعالجة في الزراعة بالمملكة العربية السعودية - مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية- المملكة العربية السعودية.
- 4- الخطيب، السيد احمد. 2006. تلوث المياه. جامعة القاهرة. جمهورية مصر العربية.
- 5- FAO . 1992 . Waste water treatment and use in agriculture . M . B . Pescod . FAO . Irrigation and drainage paper 47 .
- 6- EL – Shabassy , A . L . , B . S . Zikrie , F . I . Nairooz , S . H . Abdel – Malik , A . I . Mitkees and Abd – Elnaim E . M . . 1971 . Effect of sewage water on the properties of sandy soil ., Agri . Res . Rev . Cairo 49 : 97 – 116 .
- 7- Sharma , K . K . ; Sharma , L . K . 1986 . A text book of physical chemistry , 8 th^{ed} , Vina Educational book India .

- 8- McCollum , R ; Roddick , F ; Hobday , M . 2002 . Adsorption of MIB by activated carbons produced using several activation techniques , Vol 2 No 5 – 6pp 265 – 270 © IWA Publishing 2002
- 9- Tarkik , H . I . 1973 . Liquid – Solid adsorption studies on experimental study and A mathematical mulation of multistage adsorption apparotus , Victoria University of Manchester .
- 10- Sporkman , W . 1997 . Australian Journal of soil research , 35 ,103.
- 11- Kawaguchi , M . and Takahash , A . 1984 . Macromolecules (17), 1666 .
- 12- Thumas , M . ; R obert , P . ; Agar . J . 1965 . Food chem. , 13 , 334 .
- 13- الكبيسي، سامي عوض محمد. 1996. دراسة تأثير النفايات السائلة الناتجة من المجمع الكيميائي لمعمل الفوسفات في القائم على بعض مظاهر النمو والتكاثر والبروتينات والأنزيمات في الفئران المختبرية، أطروحة ماجستير – كلية العلوم – جامعة الأنبار.
- 14- العاني، سعود رشيد عبد الله. 2001. بعض الطرق البسيطة والاقتصادية للتخلص من المخلفات النووية والعناصر الثقيلة، نشرة الذرة والتنمية – مجلد 13 – عدد 1 / 2001
- 15- Grim , R . E . and Guven , N . 1978 . Bentonites , Elsevien scientific pub . co . Neth erland pp z45 .
- 16- Danamark © Copy riight 1998 . Web Design , Read communi cations .
- 17- حمادي، علي صالح . 2002 . دراسة حركية امتزاز بعض المركبات الالديهيدية والكتيونية على سطح من مسحوق الصخور السيليسية ، رسالة ماجستير – كلية التربية – جامعة بغداد.
- 18- مشحوت، كاظم. 1986. مبادئ كيمياء التربة، جامعة البصرة، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي.
- 19- Swamy , I . M. Mahedevw and I . M . Mishra . , pollut . Res . 16 . 170 , 1997 .
- 20- Viraraghavan , T . ; Rao , G . A . K .1991 . Adsorption of Cadmium and Chromium from waste water by flyash . Journal of environmental science and Health , part A: Environmental science and Engineering ; Vo 1 / ISSue : A 26 : 5
- 21- Shuman , L . M . 1979 . Zinc , manganese and Copper in soil fraction soil sci 127 . 140 : 11 – 22.

جدول (5) المتغيرات الإحصائية للحجوم الناتجة عن امتزاز الكاديوم باستخدام عدة معادلات رياضية أُسس لكيمياء الحركية

Elovish equation		Tow constant rate		Parabolic diffusion		Second order equation		First order equation		Zero order equation		الحجوم	مواد المعالجة
SE.e	r ²	SE.e	r ²	SE.e	r ²	SE.e	r ²	SE.e	r ²	SE.e	r ²		
870.0	0.84	0.1102	0.97	647.5	0.91	0.0001	0.77	0.1872	0.93	495.2	0.95	1.0	صخور فوسفاتية
285.4	0.95	0.0471	0.98	215.2	0.97	0.000	0.80	0.0986	0.91	270.7	0.96	0.5	
1906.8	0.99	0.0188	0.99	1530.1	0.99	0.000	0.83	0.1043	0.90	3913.7	0.95	0.1	
34.5	0.85	0.0274	0.87	21.8	0.94	0.0000	0.99	0.0070	0.99	10.3	0.99	1.0	البنطونايت
18.6	0.95	0.0138	0.96	18.6	0.95	0.000	0.99	0.0037	0.99	6.4	0.99	0.5	
33.2	0.86	0.0257	0.87	20.9	0.94	0.000	0.97	0.0062	0.99	9.7	0.98	0.1	
15.9	0.94	0.0458	0.97	7.3	0.98	0.0004	0.93	0.0466	0.97	4.7	0.99	1.0	صخور كلسية
15.0	0.91	0.0318	0.94	9.7	0.96	0.0001	0.95	0.0380	0.91	8.0	0.97	0.5	
51.3	0.96	0.0248	0.97	23.1	0.99	0.000	0.95	0.0338	0.96	41.0	0.97	0.1	
9.5	0.99	0.0020	0.99	31.1	0.98	0.0000	0.88	0.0422	0.91	66.9	0.93	1.0	صخور سيليسية
22.2	0.95	0.0096	0.95	7.8	0.99	0.000	0.99	0.0036	0.99	6.6	0.99	0.5	
18.9	0.93	0.0077	0.93	9.7	0.98	0.00	0.99	0.0030	0.99	7.1	0.99	0.1	

جدول (4) المتغيرات الإحصائية للأوزان الناتجة عن امتزاز الكاديوم باستخدام عدة معادلات رياضية أُسس لكيمياء الحركية

Elovish equation		Tow constant rate		Parabolic diffusion		Second order equation		First order equation		Zero order equation		الأوزان	مواد المعالجة
SE.e	r ²	SE.e	r ²	SE.e	r ²	SE.e	r ²	SE.e	r ²	SE.e	r ²		
129.1	0.93	0.0065	0.93	90.9	0.96	0.0000	0.95	0.0055	0.95	105.2	0.95	0.50	صخور فوسفاتية
232.6	0.99	0.0415	0.98	746.7	0.97	0.0000	0.77	0.1178	0.84	1337.6	0.90	0.25	
588.5	0.93	0.0619	0.97	1242.7	0.86	0.0000	0.82	0.1099	0.90	518.5	0.94	0.10	
16.3	0.97	0.0170	0.98	14.5	0.98	0.0000	0.91	0.0308	0.93	20.9	0.95	0.50	البنطونايت
34.1	0.84	0.0563	0.86	24.0	0.92	0.0001	0.97	0.0274	0.97	15.7	0.96	0.25	
49.2	0.86	0.0850	0.92	30.1	0.95	0.0001	0.99	0.0060	0.99	11.6	0.99	0.10	
62.5	0.95	0.0435	0.98	28.3	0.99	0.0001	0.92	0.0614	0.96	34.9	0.98	0.50	صخور كلسية
77.1	0.80	0.1137	0.84	54.1	0.90	0.0001	0.96	0.0522	0.97	34.9	0.96	0.25	
71.6	0.77	0.1400	0.84	52.2	0.88	0.0001	0.99	0.0481	0.98	33.1	0.95	0.10	
15.1	0.99	0.0080	0.99	37.1	0.96	0.0000	0.85	0.0302	0.87	61.2	0.88	0.50	صخور سيليسية
54.9	0.96	0.0305	0.97	40.2	0.97	0.0000	0.92	0.0458	0.94	59.3	0.95	0.25	
83.9	0.90	0.0860	0.93	46.4	0.97	0.0001	0.96	0.0428	0.98	23.7	0.99	0.10	