جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الموصل / كلية العلوم

قسم الكيمياء

ازالة بعض الملوثات العضوية وعنصري الكروم السداسي والرصاص من المياه الملوثة باستخدام متراكبات جديدة للطين مع الفحم الحيوي

أسماء ناطق عبدالقادر محمود الارحيم

أطروحة دكتوراه

الكيمياء / الكيمياء التحليلية

بإشراف

أ.د. نبيل صبيح عثمان خضر أ.د. عبد الرحمن باسل فاضل أمين

١٤٤٥هـ ٢٠٢٤ م

الخلاصة

تضمنت الدراسة الحالية تحضير عدد من المواد المازة الخضراء والقابلة لإعادة الاسترجاع باستخدام مواد أولية صديقة للبيئة مثل طين الكاؤولين ونوى التمر. تم تحضير نوعين من متراكبات (طين–فحم حيوي)، حُضّر الأول فيزيائياً بمزج طين الكاؤولين مع مسحوق نوى التمر بنسبة 3:1 وزناً، وتنشيطه عند 600 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة، بينما حُضّر الثاني كيميائياً من خلال مزج طين الكاؤولين مع مسحوق نوى التمر باستخدام كلوريد الخارصين كعامل منشط بنسبة 2:3:1 وزناً على التوالي، يليه التنشيط عند 500 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة.

لتشخيص المتراكبات المحضرة استخدمت تقنيات مختلفة، تضمنت قياس المساحة السطحية وتوزيع حجم المسام، والمجهر الإلكتروني الماسح المنبعث المجال والمجهر الإلكتروني النافذ والتحليل الطيفي للأشعة السينية، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء والتحليل الحراري الوزني. وبلغت المساحة السطحية للمتراكب الفيزيائي الناتج 59.88 متر^2/غرام، في حين بلغت المساحة السطحية للمتراكب المحضر كيميائياً 541.43 متر^2/غرام. تم اختبار قابلية المتراكبات المحضرة على إزالة بعض الملوثات العضوية مثل صبغة الميثيلين الزرقاء وصبغة الأيروكروم الأسود–T وكذلك عقار الريفامبيسين من أطوارها المائية. كما تناولت الدراسة إزالة أيونات الرصاص (II) وأيونات الكروم (VI) من محاليلهما المائية بوصفهما ملوثات معدنية لاعضوية. وبطريقة الوجبة تمت دراسة العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز باستخدام كلا المتراكبين ولكل ملوث وتحديد القيم المثلى لها، مثل تأثير الدالة الحامضية والتركيز الإبتدائي وكمية المادة المازة ودرجة الحرارة وزمن التماس. عند استخدام المتراكب الفيزيائي (طين الكاؤولين – فحم حيوي) بلغ الحد الأقصى للإزالة الامتزازية لصبغتي المثيلين الزرقاء والأيروكروم الأسود–T نسبة 99.43%، و95.20% على التوالي عند دالة حامضية 10.0 لصبغة المثيلين الزرقاء ودالة حامضية 2.0 لصبغة الأيروكروم الأسود–T وباستخدام 50 مللتر من محلول 100 ملغرام/لتر لكلا الصبغتين. والكمية المثلى للمتراكب 0.2 غرام وبزمن 120 دقيقة لصبغة المثيلين الزرقاء و0.25 غرام وبزمن 180 دقيقة لصبغة الأيروكروم الأسود-T. في حين كانت أعلى نسبة ازالة لعقار الريفامبيسين 93.43% عند دالة حامضية 2.0 باستخدام 20 مللتر من محلول 100 ملغرام/لتر من العقار، وكمية متراكب 0.2 غرام بزمن 30 دقيقة عند درجة حرارة 25 درجة مئوية. عملية امتزاز أيونات المعادن الثقيلة استغرقت 210 دقيقة عند درجة حرارة 35 درجة مئوية وبتركيز ابتدائي 100 ملغرام/لتر وحجم 50 مللتر لكلا الأيونين. وكانت اقصى نسبة ازالة لأيونات الرصاص الثنائي 95.62% عند دالة حامضية 5.0

باستخدام 0.3 غرام من المتراكب. في حين كانت أعلى نسبة ازالة لأيونات الكروم (VI) 21.97% عند دالة حامضية 2.0 وباستخدام 0.1 غرام من المتراكب. أظهر المتراكب الكيميائي (طين الكاؤولين–فحم حيوي–كلوريد الخارصين) فعالية أعلى من المتراكب الفيزيائي (طين الكاؤولين– فحم حيوي) عند استخدامه في ازالة الملوثات العضوية واللاعضوية من محاليلهما المائية. أعلى نسبة للازالة الامتزازية لصبغتي المثيلين الزرقاء عند دالة حامضية 10.0 والأيروكروم الأسود–T عند دالة حامضية 2.0 بلغت 99.75% و 95.73%على التوالي باستخدام محلول 300 ملغرام/لتر بحجم 100 مللتر وكمية متراكب 0.15 غرام وزمن 120 دقيقة عند درجة حرارة 25 درجة مئوية لكل منهما. وبلغت اعلى نسبة ازالة لعقار الريفامبيسين 98.30% في وسط حامضي (pH=2.0) وباستخدام 20 مللتر من محلول 100 ملغرام/لتر من العقار و0.1 غرام من المتراكب بزمن 60 دقيقة عند 25 درجة مئوية. وتم الحصول على اعلى نسبة ازالة لأيونات الرصاص (II) والكروم (VI) 97.65% و95.65% على التوالي وبنفس ظروف ازالتها من المتراكب الفيزيائي وبزمن 180 دقيقة.

تمت دراسة عملية ازالة الملوثات المذكورة باستخدام كلا المتراكبين بعمود الفصل (الطريقة المستمرة) وكانت ازالة الملوثات بنظام الوجبة اكثر فاعلية من النظام المستمر بسبب اختلاف ظروف العملية التطبيقية اثناء عملية الازالة. كما استُخدم كلا المتراكبين في التطبيق العملي لإزالة الملوثات قيد الدراسة من مياه النهر ومياه البئر المستخدمة في تحضيرها، واشارت النتائج إلى امكانية ازالة الصبغات والريفامبيسين وأيونات الكروم (VI) من مياه النهر والبئر وبنسب ازالة مقاربة للنماذج المختبرية باستخدام الماء المقطر.

وتضمنت الدراسة أيضا دراسة حركيات وايزوثرمات امتزاز الملوثات العضوية وغير العضوية باستخدام كلا المتراكبين ولوحظ ان نتائج امتزاز الملوثات باستخدام المتراكبين كانت اكثر توافقا مع ايزوثرم لانكماير للامتزاز وحركية الرتبة الثانية الزائفة.

تم اعادة تنشيط المتراكبان المستخدمان بطرائق متعددة وأظهرا قابلية جيدة على اعادة الاستخدام لأكثر من مرة مع وجود فرق في عدد مرات امكانية اعادة التنشيط اعتمادا على فعالية المتراكب المحضر. وبهذا تكون الطريقة تطبيقية واقتصادية وصديقة للبيئة.

Summary

The current study included the preparation of a number of green and retrievable adsorbents using eco- friendly raw materials like kaolin clay(KC) and date seed (DS). Two types of composites (clay-biochar) were prepared, the first was physically prepared, by mixing KC with DS powder at a ratio of 3:1 by weight, followed by activation at 600 °C for 1h while the second was prepared chemically, through mixing the KC with DS using zinc chloride as an activating agent at a ratio of 1:3:2 by weight, followed by activation at 500 °C for 1h. To identify the prepared composites, various techniques were used, including Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area and pore size distribution, field-emission scanning electron microscope (FESEM), emission electron microscopy (TEM), X-ray spectroscopy (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and thermogravimetric analysis (TGA). The surface area of the resulting composite was 59.88 m^2/g, compared to 541.43 m^2/g for the chemically prepared composite. The ability of the prepared composites to remove some organic pollutants was tested by testing the possibility of removing methylene blue dye and Eriochrome black-T dye, as well as, rifampicin drug from their aqueous phases using the as-prepared adsorbents. The study also tackled the removal of lead (II) ions and chromium (VI) ions from their aqueous solutions, as they are considered inorganic pollutants. Using both composites, factors affecting the adsorption process of each pollutant were also studied by batch method, and the optimal values for them were determined, such as the effect of the solution's pH, initial concentration of the pollutant, amount of the composite used, temperature, and contact time. By utilizing the physical composite (KC-BC), the maximum adsorption removal of methylene blue and Eriochrome black-T reached 99.43% and 95.20%, respectively, at pH 10.0 for methylene blue and pH 2.0 for Eriochrome black-T using 50 ml of a 100 mg/L solution for both dyes. The optimal amount of composite is 0.2 g in a time of 120 min for the methylene blue dye and 0.25 g and a time of 180 min for the

Eriochrome Black-T dye. While the highest removal percentage for rifampicin was 93.43% at pH 2.0, using 20 ml of a 100 mg/L solution of the drug, and an amount of 0.2 g was applied over a period of 30 min at a temperature of 25 °C. As for the adsorption process of heavy metal ions, it took 210 min at a temperature of 35 °C, and initial concentration of 100 mg/L and volume of 50 ml for both ions. The maximum removal percentage of lead (II) ions was 95.62% at an acidic pH 5.0 using 0.3 g of the composite. While the highest percentage of removal of chromium(VI) ions was 21.97% at acid pH 2.0 and using 0.1 g of the composite. However, the chemical composite (KC−DS−$ZnCl_2$) showed higher effectiveness than the physical composite (KC−DS) in removing organic and inorganic pollutants from their aqueous solutions. The highest percentage of adsorptive removal of methylene blue dye at pH 10.0 and Eriochrome black-T at pH 2.0 reached 99.75% and 95.73%, respectively, using a solution of 300 mg/L with a volume of 100 ml, the amount of the composite was 0.15 g, and a time of 120 min at 25 °C for each. The highest removal rate of rifampicin was 98.30% in an acidic medium (pH-2.0) using 20 ml of a 100 mg/L solution of the drug and 0.1 g of the compound over a period of 60 min at 25 °C. The highest percentage of adsorption removal of lead(II) and chromium(VI) ions reached 97.65% and 95.65%, respectively, under the same conditions as their removal from the physical composite, with a time of 180 min.

The process of removing the mentioned pollutants was also studied using the two composites in the separation column (continuous method), and the removal of pollutants with the batch system was more effective than the continuous system due to the differences in the conditions of the applied process during the removal process.

Both composites were used in practical application to remove the contaminants under study from the river and well water used in their preparation. The results indicated the possibility of removing dyes, rifampicin,

and chromium(VI) ions from river and well water, with removal rates close to laboratory models which used distilled water.

The study also included a study of the kinetics and isotherms of adsorption of the organic and inorganic pollutants using both composites. It was noted that the results of the adsorption of these pollutants using both composites were more consistent with the Langmuir adsorption isotherm and pseudo-second order kinetics.

The two used composites were reactivated in multiple ways and showed good ability to be reused more than once, with a difference in the number of times the possibility of reactivation as it depends on the effectiveness of the prepared composite. Thus, this method is practical, economical and environmentally friendly.

The Republic of Iraq

Ministry of Higher Education

and Scientific Research

University of Mosul / College of Science

Department of Chemistry

Removal of some organic pollutants and Cr(VI) and lead metals from contaminated water using novel caly-biochar composities

Asmaa Natiq Abdulkader Mahmood Al-Irhayim

Ph.D Thesis

Chemistry / Analytical Chemisty

Supervised by

Prof. Dr. Nabeel Sabeeh Othman **Prof. Dr. Abdelrhman Basil Fadhil**

1445 A.H. **2024 A.D.**